

金属片加热区熔法单晶生长及应用*

倪代秦 宋有庭 张树玉 吴星 陆坤权

(中国科学院物理研究所 凝聚态物理中心 北京 100080)

摘要 在比较现有的各种熔体生长方法的基础上,针对氧化物晶体生长的特点,提出了适合均匀生长非固液同成份氧化物晶体的金属片加热区熔法.对该方法的装置、优缺点以及国内外研究现状作了详细的介绍.报道并讨论了应用铂片加热区熔法生长化学计量比铌酸锂晶体的试验及结果.

关键词 晶体生长,金属片加热区熔法,氧化物晶体,化学计量比铌酸锂

CRYSTAL GROWTH BY METAL STRIP HEATED ZONE MELTING
AND ITS APPLICATIONS

NI Dai-Qin SONG You-Ting ZHANG Shu-Yu WU Xing LU Kun-Quan

(Center for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Through comparison of the various kinds of crystal growth from the melt, a metal strip heated zone melting (MSHZM) method has been devised which is particularly suitable for growing off-congruent oxide crystals homogeneously. The equipment, advantages and disadvantages, and present research status in China and abroad are described in detail. Our experiments on stoichiometric lithium niobate crystal growth by means of MSHZM are reported and discussed.

Key words crystal growth, metal strip heated zone melting method, oxide crystals, stoichiometric lithium niobate

1 引言

从熔体中生长晶体的方法大致可以分为正常凝固法(以提拉法为代表,还包括泡生法、坩埚下降法、冷坩埚法等)和逐区熔化法(以区熔法为代表,还包括焰熔法、基座法等)两大类.用这两类方法生长的晶体中溶质浓度分布曲线如图1所示.图中, C_L^0 为初始熔体中的溶质浓度; k_0 是平衡分凝系数,为固-液两相平衡时固相(晶体)中的溶质浓度 C_S 与液相(熔体)中的溶质浓度 C_L 之比: $k_0 = C_S/C_L$.图中以常见的 $k_0 < 1$ 为例.

正常凝固法对于生长固液同成份($k_0 = 1$)的晶体来说是很有效、也很成功的;但是对于掺杂晶体、固溶体系以及其他非固液同成份($k_0 \neq 1$)的晶体生长来说,正常凝固时由于溶质分凝作用,晶体的成份将沿生长轴向不断变化,见图1.成份分布不均将使

晶体的性能和可用性受到损害.因此,固溶体系和分凝系数较小的掺杂晶体等非固液同成份的晶体生长一直是正常凝固法难以解决的问题.

与正常凝固法相比,区熔法可以较好地利用溶质分凝效应,很容易生长出成份分布均匀的晶体,见图1.

区熔法获得熔区的传统方式主要有感应加热和电子轰击等.由于氧化物材料的电导率和热导率都比较大,因此无法像生长金属及半导体单晶那样用电子轰击或感应加热等方法来获得高温熔区.长期以来,氧化物晶体生长主要还是依赖提拉法和熔盐法.

1980年前后,科学家利用椭球反射聚焦的原理,将卤钨灯或氙灯的光能会聚到椭球的焦点,得到

* 国家自然科学基金(批准号:50002013)资助项目

2000-08-01 收到初稿 2000-08-29 修回



图 1 正常凝固法与区熔法生长的晶体中溶质浓度分布对比

能够熔化料棒的高温区,制成了光聚焦加热浮区区熔法晶体生长设备,成功地长出了如 $Y_3Fe_5O_{12}$ 、 $SrTiO_3$ 等用其他方法难以生长的氧化物晶体^[1]。但是,这种方法也有一些先天不足之处(1)由于是利用聚焦加热,焦点不可能很大,因此无法生长大直径单晶(一般仅限于 $\phi 5-8\text{mm}$)(2)所形成高温区的温度分布对晶体生长来说很不理想:光斑内外温差太大,高温区横-纵向比值太小,不利于熔区稳定;(3)温场分布调节不便,这些固有缺陷,严重地限制了光聚焦加热浮区法的使用范围,使它只能生长供研究用的小样品。

金属片加热区熔法利用贵金属薄片通电加热产生高温区,是一种适于区熔生长氧化物晶体的方法。

2 金属片加热区熔法

金属片加热区熔法实验装置如图 2 所示,由水平地夹持在水冷电极之间、中心打孔的贵金属加热片通电产生高温,熔化同轴、垂直地分列在加热片上下两侧的料棒和籽晶的端部,形成稳定的熔区,分别控制料棒和籽晶一边自转一边朝籽晶一侧同向运动,从而逐渐熔化料棒,并使籽晶长成晶体。为了调整生长区的温场,并为长成的晶体退火,可以在晶体外围加一个独立控制的后热器。

与其他熔体生长方法相比,金属片加热区熔法具有下列独特的优点:

(1)继承了区熔法有效利用溶质分凝的优点,而且熔区可以控制得很薄,更有利于长出成份分布均匀的非固液同成份晶体。

(2)可以通过改变加热片形状以及打孔等方式来调整横向温场,通过后热器来调整纵向温场,调节方便、灵活,而且幅度可以很大,有利于提高晶体质



图 2 金属片加热区熔法晶体生长装置示意图

量。

(3)加热片的尺寸没有原则上的限制,有可能生长大尺寸的晶体。

(4)熔区高径比小,而且有加热片支撑熔体,因此熔区稳定性比浮区法高得多。

(5)晶体可以从加热片向上提拉生长,也可以向下提拉生长,后者有助于避免熔体组份挥发产生的气泡长入晶体内部。

(6)提拉法生长晶体时,坩埚中的全部原料自始至终都处于熔融状态,而且为了确保结晶界面的温度(即材料的熔点)以及结晶所必需的温度梯度,坩埚本身的温度必须比结晶点温度高很多(对于感应加热提拉法,通常要高 $150-250^\circ\text{C}$)。这样,对某些在高温熔融状态下容易挥发、变价或相变的材料就会带来严重的问题,难以长成高质量的晶体。而用金属片加热区熔法生长时,绝大部分原料绝大多数时间里均处于固体状态,材料从熔化到结晶处于熔融状态的时间比提拉法短得多;而且由于加热片处在熔区中心,直接发热传给熔体,因此,加热片的工作温度仅需略高于原料熔点,不用过热很多。这样,原料的挥发、变价及相变等问题相应要小得多,有利于长出高质量的这类“难长的晶体”。

(7)加热片比坩埚要少用很多贵金属,由于加热片处在熔区中心,直接发热传给熔体,因此热效率很高,有利于节能降耗,原料棒除靠近夹持端的最后一小段之外,绝大部分都可用于生长晶体,因此原料利用率很高。总之,本方法装备及运行成本低廉。

金属片加热区熔法的缺点主要有：

(1) 最高工作温度受加热片材料熔点的限制(例如, 铂金 1769℃, 铂铑合金 1970℃, 铱 2454℃, 钨 3410℃等)。

(2) 尽管贵金属的惰性相当强, 但是加热片毕竟直接与熔体接触, 因此不如无坩埚的浮区法那样纯净。然而金属片加热区熔法对熔体的污染并不比提拉法更严重。

迄今为止, 国内尚未见到或听说有使用金属片加热区熔法生长晶体的报道或消息。

国外的有关文献也不多, 大致情况如下：

1965年, 英国的 D. Gassor^[2]首次报道用 $50 \times 10 \times 1$ (单位: mm, 下同) 的铱片加热区熔生长 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 晶体(熔点 1620℃)。他希望能用这种方法精确控制生长界面的形状, 从而确保长成晶体的光学均匀性和一致性。结果长出了 $\phi 6 \times 120$ 的 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 晶体。晶体直径均匀、光学质量和激光性能均不亚于提拉法生长的同种晶体。1969年, 日本的 K. Muto 等人用与 D. Gasson 相同的方法生长了 YVO_4 晶体^[3]。70年代, 法国的 J. Brissot 和 C. Belin 等人^[4]在用 Li_2CO_3 做助熔剂生长 CaCO_3 (方解石)晶体时, 为了解决晶体与助熔剂的分离问题, 以铂金作加热片, 采用移动熔剂区熔法在 1—2 atm 的 CO_2 气氛中长出了 $\phi 20 \times 60$ 的 CaCO_3 晶体。与天然方解石相比, 除锂含量略高之外, 其他杂质含量都更低, 透光曲线一致, 但前者的透光起始波长更短。80年代, 印度的 M. Palaniswamy 等人^[5]用铂片加热区熔法生长了 Li_2CO_3 和 NdBO_3 等晶体。90年代初, 德国的 R. Oude Hengel 等人用铂片加热移动熔剂区熔法生长出了 $\phi 10 \times 16$ 的 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)^[6] 和 $\phi 12 \times 14$ 的 $\text{Pb}:\text{CaCO}_3$ 晶体。

总之, 上述作者们都用金属片加热区熔法先后长出过质量还不错的晶体。这说明用这种方法生长晶体是可行的。

3 金属片加热区熔法的应用

从前面的分析中可以看出: 金属片加热区熔法最显著的特点就是熔区可以控制得很薄, 这对于生长成份分布均匀的非固液同成份晶体是非常有利的。利用这个特点, 我们进行了化学计量比铌酸锂晶体生长试验。

铌酸锂(LiNbO_3 , 简称 LN)是一种重要的压电、铁电和电光晶体, 广泛应用于声表面波、滤波器、光

波导、Q 开关、电光调制、激光倍频、光参量振荡等方面^[7]。

LiNbO_3 的部分相图^[8]如图 3 所示。其固液同成份点在 $\text{Li}_2\text{O} \text{ mol} = 48.6\%$ 处, 而不是化学计量比的 50% mol。



图 3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系部分相图^[8]

在 LN 晶体中, Li^+ 和 Nb^{5+} 具有类似的离子半径和晶格环境(都处在畸变的氧八面体中), 但 $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ 键要比 $\text{Li}^+-\text{O}^{2-}$ 键强得多, 因此, LN 晶体有缺锂的倾向。目前用提拉法大量生长并广泛应用的固液同成份 LN 晶体中锂铌摩尔比 $[\text{Li}]:[\text{Nb}] = 48.6:51.4$ 。由于严重缺锂, 晶体中形成大量的本征缺陷以平衡电荷。这样, 对晶体的很多性能造成不良影响, 例如: 抗光损伤阈值、居里温度、相位匹配角及温度、光折变灵敏度等等。如果能够生长出高锂含量, 最好是化学计量比的 LN(即 $[\text{Li}]:[\text{Nb}] = 1:1$, 简称 1:1LN)晶体, 就能够大大减少、以至彻底消除上述本征缺陷, 从而改善晶体的性能。

从 LN 相图上看, 1:1LN 是典型的固溶体系氧化物晶体, 其熔点约 1240℃, 非常适合用铂片加热区熔法在空气中生长。

我们用 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 高纯试剂作原料, 按化学计量比配料, 混匀之后于 1100℃ 预烧 10h, 反应生成 LiNbO_3 , 将反应产物球磨、烘干之后装入 $\phi 15 \times 200$ 的乳胶袋中, 以 200MPa 等静压成型, 将压好的料棒以 1150℃ $\times 10\text{h}$ 烧结, 即成结实的料棒。

铂金加热片和后热器的温度分别设定为 1280℃ 和 1150℃, 料棒进给速度为 0.4mm/h, c 轴定向籽晶提拉速度为 1.5mm/h, 料棒和籽晶分别以 30rpm 的速度反向自转。熔区厚度约 1—2mm, 晶体直径约 13mm。生长结束后, 先把晶体拉离加热片, 然后拉脱料棒。长成的晶体在后热器中 12 个小时降

到室温.



相应地, 结晶固相中的[Li]也将沿固相线逐渐靠近 50% mol. 由于供给的原料中[Li]始终为 50% mol, 因此熔体的[Li]不可能无限制地升高. 当进入熔体(料棒熔化)和离开熔体(结晶及挥发)的锂数量相等时, 熔体的成份就不再变化. 这时, 生长出来的晶体成份也就趋于稳定. 这就是我们在图 5 中看到的情形.

如果没有挥发损失, 晶体趋于稳定的成份应该就等于料棒的成份(1:1LN). 但是, Li_2O 组份的挥发温度约 1000°C , 而 LiNbO_3 晶体生长温度约 1240°C , 因此, 晶体生长时锂有挥发损失. 所以, 虽然我们用的原料成份是化学计量比的, 但是, 图 5 中曲线 1 和曲线 2 最终趋于稳定的成份都是[Li]=49.5% mol. 由此可以估算, 如果要生长出[Li]占 50% mol 的化学计量比 LiNbO_3 晶体, 配料时应使[Li]占 50.5% mol.

比较图 5 中的两条曲线可以看出: 同样的籽晶、同样的料棒本体成份, 预加富锂的熔剂层生长出来的晶体中成份分布(曲线 2)要比不加熔剂层直接生长的(曲线 1)均匀得多, 而且更快地达到稳定值. 预加富锂熔剂层的作用实际上就是提高了开始结晶时液相中的[Li], 从而使最初结晶的固相中[Li]更接近稳定值, 并缩短了趋稳时间.

致谢 作者感谢中国科学院物理研究所王昌庆、李金成、殷岫君、王喜红、吴祖安等同志在实验过程中所给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] Balbashov A M *et al.* J. Cryst. Growth, 1981, 52: 498
- [2] Gasson D B. J. Sci. Instrum., 1965, 42: 114
- [3] Muto K *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1969, 8: 1360
- [4] Brissot J, Belin C. J. Cryst. Growth, 1971, 8: 213
- [5] Palaniswamy M *et al.* Cryst. Res. Technol., 1982, 17: 911
- [6] Hengel R O *et al.* J. Cryst. Growth, 1991, 114: 656
- [7] 张克从等. 非线性光学晶体材料科学. 北京: 科学出版社, 1996. 203 [ZHANG Ke-Cong *et al.* Nonlinear Optical Crystal Material Science. Beijing: Science Press, 1996. 203 (in Chinese)]
- [8] Tiller W *et al.* J. Cryst. Growth, 1993, 129: 328

图 4 金属片加热区熔法生长的 LiNbO_3 晶体照片

图 4 是我们用金属片加热区熔法生长的一块 LiNbO_3 晶体的照片. 晶体尺寸为 $\phi 13 \times 53$, 呈淡黄色透明, 没有宏观缺陷.

图 5 是化学计量比 LiNbO_3 原料棒第一次(曲线 1)和第二次(曲线 2)生长的晶体中轴向成份分布曲线. 第一次生长时, 料棒从头至尾整体成份都是 1:1LN; 第二次生长时, 虽然上次没有熔化的料棒本体成份仍然是 1:1LN, 但是, 上次用过之后凝固的料棒端部由于晶体生长的排杂作用, 锂浓度[Li] > 50% mol, 相当于预加了一层富锂的熔剂层.



图 5 金属片加热区熔法生长的 LiNbO_3 晶体成份分布曲线

(料棒成份 1:1LN, 籽晶成份 Li48% mol LN)

1 不加熔剂层直接生长 2 预加富锂熔剂层生长

从图 3 的 LiNbO_3 相图中可以看出, 用化学计量比的原料生长 LiNbO_3 晶体时, 平衡分凝系数 $k_0 = C_S/C_L < 1$, 熔体结晶时将排拒多余的锂, 因此, 熔体中的锂浓度[Li]将逐渐升高(沿液相线右移),