

应用水冷籽晶法从熔盐中生长 掺钕钇铝石榴石大晶体*

晶体材料研究室二组

(中国科学院福建物质结构研究所)

一、引言

掺钕钇铝石榴石(简称 Nd:YAG)晶体是目前最好的固体激光工作物质之一,并已得到了广泛的应用。生长 Nd:YAG 晶体的方法很多,其中熔盐法是一种比较古老的方法。早在 1961 年,利菲弗(Letever)等人^[1]首先从 PbO-PbF₂ 助熔体系中生长出了小的钇铝石榴石晶体。熔盐法生长出来的晶体具有应力较小等优点,所以曾引起了国内外许多科技工作者的兴趣,使这种方法得到了较大的改进。先后采用了坩埚底部局部气冷^[2]和水冷等方法,使晶核个数有了显著的减少,但仍无法稳定地控制在二、三个以下。同时,晶体中很容易产生严重的母液包裹,这就使我们难于获得较大尺寸的有用晶体。因此,近几年来它逐渐被引上法所取代。毛主席说:“**在生产斗争和科学实验范围内,人类总是不断发展的,自然界也总是不断发展的,永远不会停止在一个水平上。**”^[3]根据毛主席的教导,我们分析了造成上述问题的原因,觉得主要问题在于晶体在密闭的铂坩埚中生长,加上高温和氟化铅有毒烟雾,难于实地观测晶体的生长过程,因而给工作带来了很大的盲目性。为了克服这种盲目性,弄清晶体生长的规律,借以改进生长工艺、提高晶体质量,我们曾在局部水冷和

PbO-Pb₂F₂-B₂O₃ 助熔剂条件下对 Nd:YAG 晶体的生长速度进行了测量。初步探索出造成晶体严重母液包裹的主要原因;同时,采用了合理的降温程序来控制晶体的生长速度,使这种严重的母液包裹得到了相当显著的克服,我们还发现,水冷造成了溶液中的很大温度梯度,特别是主要集中在坩埚底部水冷中心附近的几毫米范围内,这就促使晶核首先在该处生长和发育。本文主要报导,根据晶体在水冷条件下生长的某些特点和规律进行下籽晶生长 Nd:YAG 大晶体(重达 400 克左右)的实验结果。

二、在局部水冷条件下熔液内温度场分布及其对晶体成核和生长的影响

在应用局部水冷的方法从熔盐中培养 Nd:YAG 晶体时,通常是采用在坩埚底部导入一根水冷管与坩埚底部中心保持良好的接触,以造成一个局部的冷区,促使晶核首先在该区域形成。图 1 表示实际测出的熔液内中心纵向温度分布。

从图 1 可以看出,水冷所造成的很大温度梯度主要集中在坩埚底部水冷中心附近的几毫米范围内。这就使得晶核必然首先在水冷中心处生成。但这时它周围的过饱和区十分小,难于得到发育。随着熔液的冷却和助熔剂的蒸发,这个局部过饱和区必将逐渐扩大。但是由于熔液内集中的温度梯度,这种扩大不可能是一个渐变过程。在开始阶段,这种扩大是缓慢的,所以晶体生长初期自然十分缓慢。但当离坩埚底部约 1 厘米处的熔液达到饱和时,熔液整体也同时达到了饱和,这时,如果继续降低温度,加上熔液的蒸发,就不能不使熔液出现较大的过饱和度,随之晶体的生长速度也迅速增大。这种过快的生长速度造成了晶体中严重的母液包裹。熔料配比为 Y₂O₃ 345 克(式量比 5.30%), Al₂O₃ 332 克(11.50%), Nd₂O₃ 69.5 克(0.75%),

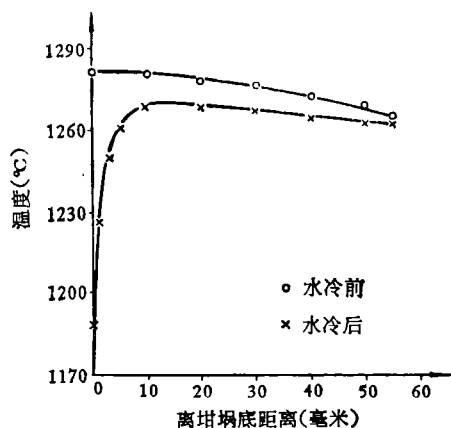


图 1 在 1300°C 时水冷前后熔液中心的纵向温度分布

* 1974 年 11 月 12 日收到。

1) 转载自《周恩来总理在第三届全国人民代表大会第一次会议上的政府工作报告》,1964 年 12 月 31 日《人民日报》。

PbO 2,300 克 (36.10%), PbF₂ 2,800 克 (38.70%), B₂O₃ 152 克 (7.65%), 降温程序具体如下: 1,300°C 恒温 25 小时 $\xrightarrow{\text{上水冷管, 继}}$ 1,300°C $\xrightarrow{\frac{1}{2}(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,240°C $\xrightarrow{\frac{1}{2}(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,200°C $\xrightarrow{\frac{1}{2}(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,140°C $\xrightarrow{1(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,080°C $\xrightarrow{2(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,000°C $\xrightarrow{3(\text{°C})/\text{小时}}$ 950°C, 图 2 表示在这样实验条件下晶体生长速度的测量结果。从中可以明显地看到这一点。图 3 为生长获得的带有严重母液包裹的晶体通过成核中心的纵向剖面照片。

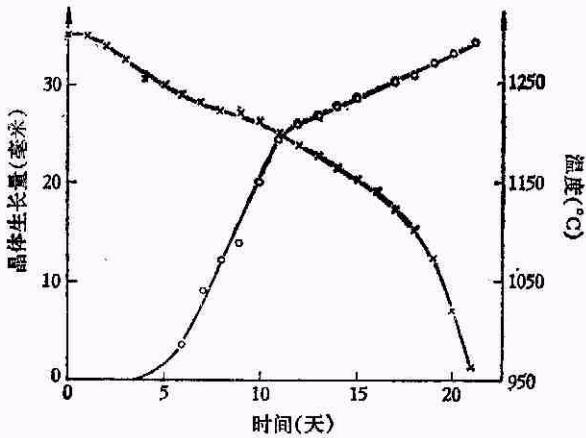


图 2 晶体生长速度测量结果
× 表示降温曲线; ○ 表示晶体生长速度曲线



图 3 带有严重母液包裹的晶体纵向剖面照片

由此造成的晶体中母液的严重包裹可以通过适当的降温速度防止过快的生长速度而加以克服。在晶体生长初期采取较快的降温速度以尽量减少蒸发因素的影响;在熔液整体达到饱和后的那一段时间内,采用恒温或慢速降温以保持熔液的一定过饱和度;然后再逐渐加快降温速度。降温程序具体如下: 1,300°C 恒温 25 小时 $\xrightarrow{\text{上水冷管, 继}}$ 1,300°C $\xrightarrow{3(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,260°C $\xrightarrow{1(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,200°C $\xrightarrow{\frac{1}{2}(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,190°C 恒温 24 小时

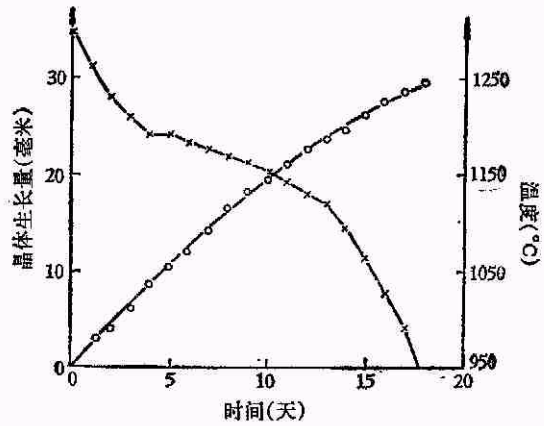


图 4 在适当降温速度下晶体生长速度测量结果
× 表示降温曲线; ○ 表示晶体生长速度曲线

1,190°C $\xrightarrow{\frac{1}{2}(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,150°C $\xrightarrow{\frac{1}{2}(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,120°C $\xrightarrow{1(\text{°C})/\text{小时}}$ 1,095°C $\xrightarrow{1\frac{1}{2}(\text{°C})/\text{小时}}$ 990°C $\xrightarrow{2(\text{°C})/\text{小时}}$ 950°C. 图 4 表示在这样实验条件下晶体生长速度测量的结果。图 5 表示采用上述降温程序之后所得到的晶体,在它的纵向剖面上未见严重母液包裹。

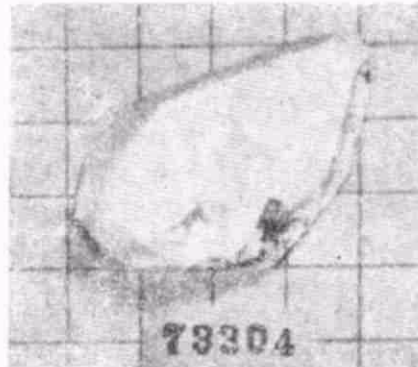


图 5 克服了严重母液包裹的晶体纵向剖面照片

三、在局部水冷下下籽晶生长的初步实验

上面已经谈到,虽然采用了水冷法以后,在成核数上有了显著的减少,但仍无法得到完全的控制。因此,国内外曾有人^[3]想通过下籽晶生长的办法来解决这个问题。我们也曾进行过不少实验。可是在这样体系中熔质的比重比熔剂小,造成熔液内浓度分布不均匀,加上表面熔液的蒸发,因而熔液表层的过饱和度和要比内部高。这就导致了在熔液表面首先生成许多晶核,从而阻碍了籽晶的发育,使实验没有能够获得理想的结果。最近,我们根据上述局部水冷条件下晶体成核与生长的特点,进行了在水冷条件下下籽晶生长 Nd:YAG 大晶体的尝试。

实验选取一块质量良好并具有较大(110)自然面的单晶体作为籽晶,籽晶的底面与(110)自然面平行,大小为:底面积 16×16 平方毫米,高8毫米。然后用铂丝将这籽晶固定在铂棒下端,并悬挂在溶液表面上的空间。熔料配比同上。铂坩埚容积为2.5升。熔液在 1300°C 恒温25小时后,以 $3^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速率降温至 $1,260^\circ\text{C}$ 。这时在下部引入一根水冷管使与坩埚底部中心保持良好接触;同时将下端挂有籽晶的铂棒下移,使籽晶的底面与坩埚底部接触,并位于水冷中心处。接着按下述程序降温: $1,260^\circ\text{C} \xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{小时}} 1,240^\circ\text{C} \xrightarrow{\frac{1}{2}^\circ\text{C}/\text{小时}} 1,225^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{恒温 12 小时}} 1,225^\circ\text{C} \xrightarrow{\frac{1}{2}^\circ\text{C}/\text{小时}} 1,215^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{恒温 12 小时}} 1,215^\circ\text{C} \xrightarrow{\frac{1}{2}^\circ\text{C}/\text{小时}} 1,200^\circ\text{C} \xrightarrow{\frac{1}{2}^\circ\text{C}/\text{小时}} 1,150^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{小时}} 1,050^\circ\text{C} \xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{小时}} 950^\circ\text{C}$ 。培养结束将晶体提离熔液面,并降至室温。图6为实验装置示意图。

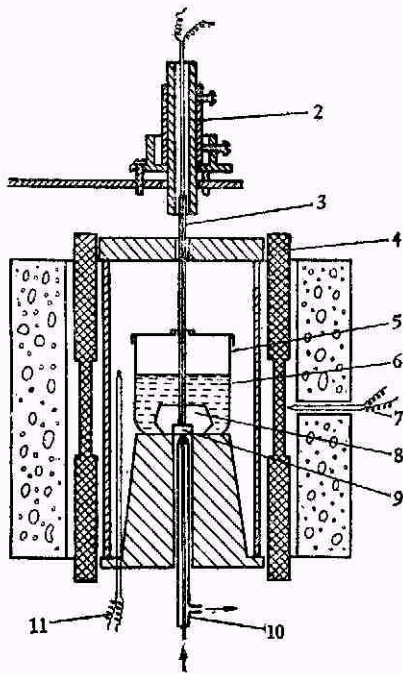


图6 实验装置示意图

1. 籽晶面测温热电偶; 2. 籽晶棒导向装置;
3. 籽晶棒; 4. 硅碳棒; 5. 铂坩埚; 6. 熔料;
7. 控温热电偶; 8. 生长中的晶体; 9. 籽晶;
10. 水冷管; 11. 测温热电偶

实验结果,在原籽晶上生长出了重达400克左右、基本单一而又大部分透明的大晶体。晶体外形与籽晶相似。熔液的其他部位无杂晶产生,图7是所得晶体中较好的一块。晶体可切出长达40毫米以上的激光棒5根,最长的可达52毫米。实验结果表明,采用水冷籽晶法,由于水冷中心处具有很大而又集中的温度梯度,保证了籽晶的优先生长,从而也抑制了晶核在熔液

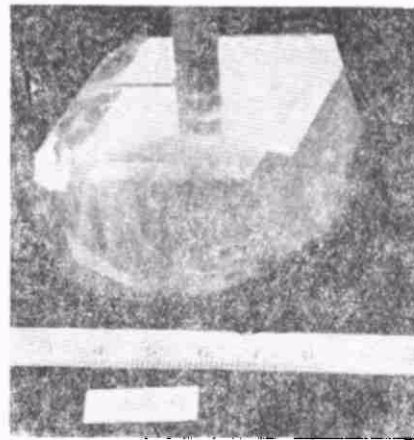


图7 水冷籽晶法培养出来的Nd:YAG大晶体

表面和其它部位的生成和发育。

应该指出,局部水冷所造成的很小的冷区,这对自发成核的情况下减少成核数是比较有利的。但对所下籽晶来说由于它的一部分处在饱和区,因此容易引起晶种的严重熔化,以至当籽晶稍微偏离水冷中心时全部熔掉。在我们已进行的六次实验中,有三次是成功的;另外,除一次原因尚未查明外,有两次就因籽晶偏离水冷中心4—5毫米而全部熔掉,造成实验的失败。同时,在我们所获得的晶体中尚存在着较严重的丝状包裹物(图8)。另外,在晶体的一对角线方向仍然出现严重的母液包裹。

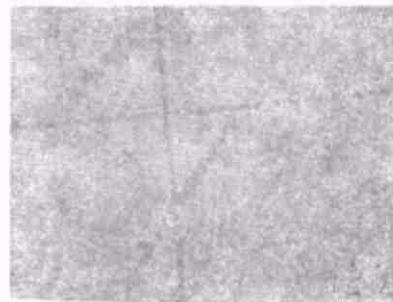


图8 晶体中丝状包裹物的显微照片(×400)

今后,我们将进一步完善下籽晶的工艺并探明产生丝状包裹物和对角线方向上严重母液包裹的原因,以便更好地保存晶种,培养出高质量的大晶体。

参 考 文 献

- [1] Lefever, R. A., Torpy, J. W., and Chase, A. B., *J. Appl. Phys.* **32** (1961), 962.
- [2] Grodkiewicz, W. H., Dearborn, E. F. and Van Uitert, L. G., *J. Phys. Chem. Solids Suppl.* **1** (1967), 441.
- [3] Тимофеева, В. А., и Квапил, И., *Кристаллография.* **11** (1966), 289.