

- [5] H. Hirakawa et al., *Phys. Rev. D*, 17 (1978), 1919.
 [6] 郑庆璋、崔世治, *物理学报*, 29(1980); 1204.
 [7] 郑庆璋、崔世治, *中山大学学报 (自然科学版)*, 2

- (1980), 52.
 [8] C. W. Misner et al., *Gravitation* (Freeman, San Francisco, 1973), Chap. 36, 37.

提拉法和导模法生长钛酸镧 ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) 晶体

姜彦岛 张蕴芝 李津洲¹⁾

(中国科学院物理研究所)

1981年6月16日收到

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体是一种焦铌酸钙型层状结构的高温铁电体。在铁电体中,该晶体的居里温度最高(约 1500°C)。1972年 Kimura 等人用红外加热的浮区生长装置首先生长出直径为 6 毫米、长度为 50 毫米的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体^[1]。该晶体具有优良的压电、电光和非线性光学特性^[2-4]。

我们用高频感应加热的提拉法生长了该晶体,研究了热场条件、籽晶取向和生长气氛等参数对晶体生长的影响,得到了 $\phi 17 \times 50$ 毫米的宏观完整的晶体(图1)。另外,还用导模法生长了直径 11 毫米的圆柱形晶体(图2)。并根据晶体的宏观完整性和镶嵌结构,对这两种方法所生长的晶体进行了比较。

一、实 验

采用纯度为 99.95% 的 La_2O_3 和 TiO_2 试剂,按照晶体的化学配比合成了原料。直径 50 毫米的铌坩埚既作为高频感应加热的发热体,又作为盛装原料的容器。炉内抽真空到 5×10^{-4} 托以上,然后充高纯氮气至 1.2 大气压(绝对压力)。原料在 1800°C 熔化以后,分别用提拉法和导模法生长晶体。所用的生长装置及有关生长参数如图 3 所示。这种装置曾成功地用于生长 Nd:YAG 晶体^[5]。炉温由控制系统自行调节,控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ^[6]。晶体直径由人工控制。

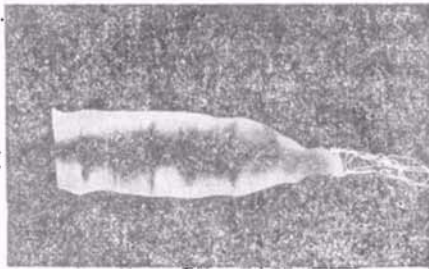


图1 提拉法生长的 $\langle 100 \rangle$ 取向的晶体

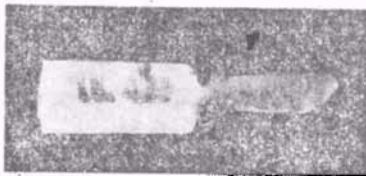


图2 导模法生长的 $\langle 100 \rangle$ 取向的晶体

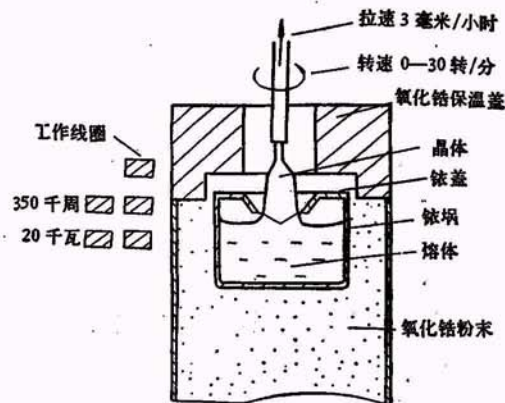


图3 生长装置及有关实验参数

1) 舒启茂、夏鸿昶、吴星参加过部分工作。

二、结果和讨论

1. $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体属于单斜晶系，空间群为 $P2_1$ 。晶体的点阵参数¹⁾、密度和解理面等也与文献[4]所报道的结果相符。

2. 正在生长的晶体是黑色的，快速降温可以使晶体保持黑色。但是，生长的晶体如果在炉内缓慢冷却到室温，晶体就变成淡黄色。经测定，淡黄色晶体的透光范围是 $\lambda = 0.33-6$ 微米，而黑色晶体在这一波段是不透明的。因此，生长着的晶体将吸收来自坩埚壁的热辐射，而晶体的热导率又很低，于是生长时释放的结晶潜热不容易由晶体散发出去，这就使提拉法生长的晶体容易出现较大的直径变化。一旦晶体直径变细，由于导热更加困难而使直径迅速变细；反之，一旦晶体直径变粗，由于扩粗的部分容易向上方辐射散热而使晶体直径迅速变粗。采用隔热良好的保温罩，尽量减少熔体表面向上的热辐射损耗，能够比较容易地控制晶体的直径，晶体的界面形状也由平面变为凸面。另外，如果减少生长着的晶体所接受的辐射热（例如采用漏斗形坩埚盖）也能使生长容易控制，只是界面形状没有明显的变化。

与提拉法相比，用导模法生长圆柱形晶体时，由于模具提高了固-液界面的位置，晶体从坩埚壁吸收的辐射热明显减小，因此，晶体容易正常生长。另外，晶体的直径受到模具的限制，因此，直径容易保持恒定。但是，界面位置的提高又使晶体处于较陡的热场之中，因此导模法生长的晶体在降温时往往开裂。

3. 籽晶的取向对晶体的宏观完整性有明显影响。在我们的实验中，只有使用 $\langle 100 \rangle$ 方向的籽晶才能得到不开裂的晶体。或者说，只有当解理面 (100) 大体处于水平位置时，晶体才不容易开裂（表 1）。晶体的开裂方向一般无明显规律，但最容易沿解理面开裂。宏观完整的晶体在切割过程中也往往出现裂隙，特别在晶体的表层。虽然文献[7]曾指出，在加工调制元件时 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的畸变很小，因而加工特性优于

LiTaO_3 晶体，但从晶体的解理特性看，我们认为 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体的加工特性并不令人满意。

表 1 籽晶取向对晶体宏观完整性的影响

籽晶取向	b 轴	c 轴	$\langle 100 \rangle$	偏离 $\langle 100 \rangle$ 的未知取向
解理面法线的方位	大致水平	大致水平	铅直	倾斜
晶体的宏观完整性	开裂	开裂	无裂隙	有裂隙

4. 生长气氛不同，晶体的生长情况也有明显的差别。当使用氮气时，必须有合适的热场，晶体才能正常生长。当使用二氧化碳气时，不需要特殊的热场，晶体也能顺利生长。这时生长着的晶体不是黑色的而是深琥珀色的，缓冷后的晶体是淡琥珀色的。琥珀色的晶体对热辐射是透明的，这可能是晶体容易正常生长的原因。不过，在生长初期，液面上有少量铌漂浮物，它们往往干扰晶体初期的生长。

5. 提拉法生长的晶体中普遍存在着镶嵌结构，相邻镶嵌块之间的取向差为 $3-4^\circ$ 。用导模法生长的晶体，其镶嵌结构得到明显的改善，晶体中有厘米级大小的区域是无镶嵌的。我们认为用导模法生长晶体时，熔体中猛烈的对流不会直接波及界面附近的液层，从而减小了界面附近温度的波动。我们使用的是中间有多层狭缝的圆柱形模具，旋转晶体可以改善界面附近液层的温度均匀性，因此晶体旋转比不转更有利于抑制镶嵌结构的出现。不过，晶体旋转后，直径的控制要比不转时困难些。我们认为使用导模法生长 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 是有其优越性的，虽然目前存在着开裂问题，但是如果改善模具的结构并附加一个后热器，上述问题是能够克服的。

表 2 提拉法和导模法生长晶体的主要差别

生长方法	籽晶取向	晶体转速 (转/分)	镶嵌结构	生长和直径控制	晶体开裂
提拉法	$\langle 100 \rangle$	30	存在	不容易	不容易
导模法	$\langle 100 \rangle$	0	受到抑制	容易	容易
	$\langle 100 \rangle$	30	局部无镶嵌	容易	容易

(下转 541 页)

1) 晶体的空间群和点阵参数是由中国科学院生物物理研究所郑启泰测定。