

# 提拉生长铌酸锶钠锂晶体的组分过冷 及提高晶体品质的研究

肖超亮 陆坤权 诸伯连 王昌庆

(中国科学院物理研究所)

1980年1月29日收到; 1981年7月31日收到修改稿

## 提 要

本文采用厚晶体抛光、腐蚀、显微观察的方法研究提拉生长晶体的组分过冷。在高温偏光下研究了铌酸锶钠锂晶体的结构转变温度。采用最佳的生长和工艺条件克服了铌酸锶钠锂晶体的组分过冷和内部生长条纹,提高了晶体的光学均匀性。

铌酸锶钠锂晶体(以下简称 SNLN) 具有优良的电光性能<sup>[1]</sup>。但提拉生长 SNLN 单晶中存在色晶反应<sup>[2]</sup>, 分凝系数  $k_{Li} < 1$ ,  $k_{Na} \leq 1$ ,  $k_{Sr} > 1$ , 存在较重的组分过冷。在固相的单相区中存在共析分解<sup>[2,3]</sup>, 四方 $\rightarrow$ 正交相变<sup>[2,4]</sup>。生长品质优良的单晶较为困难<sup>[4]</sup>。为了提高 SNLN 单晶品质,我们进行了提拉生长晶体的组分过冷、相分解、相变的研究。

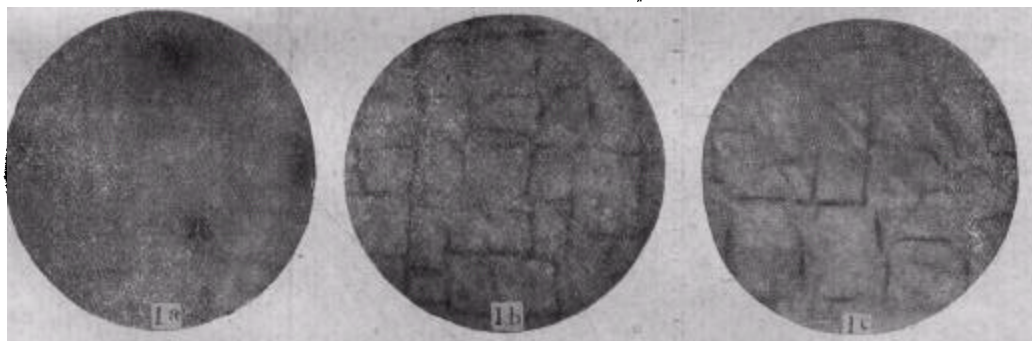
由于 SNLN 晶体生长中存在如上所述的相分解现象。实验中晶体生长基本采用文献[4]中的提拉单晶炉,用 WZT-761 程序精密温度控制仪控制温度,并在倒圆台状反射屏上安置伞状 Pt 后热器及后加热炉,使晶体在提拉生长的整个过程均处在高于 SNLN 晶体分解温度的区域。后加热炉采用双螺纹 SiC 管,得到 1200°C、长 4cm 的恒温区,能长期稳定地在生长中使用。调节 Pt 后热器与坩埚的相对位置及周围的保温情况,得到生长中所需的无分解温度的温场。拉晶结束把晶体提入后加热炉恒温区内。用 CGQ-02 型任意程序控制仪及 DWK702 精密温度控制仪按程序控制降温。

## 提拉生长晶体的组分过冷

我们采用垂直生长方向的厚晶体横切抛光、腐蚀、显微观察的方法,用 HF 酸作腐蚀剂,腐蚀时间一般为 35 分钟,如特别需要时可进行一小时深腐蚀。在比较高倍的显微镜下,能清楚地观察到腐蚀表面线度为几个微米的组分过冷网络的腐蚀条纹,还会看到由于抛光引起的大量直线交叉条纹及急降温和组分过冷严重带入的开裂条纹。腐蚀前、后的晶体在透射和反射显微镜下观察,能清楚地区分哪些是裂隙沟,哪些是晶体腐蚀条纹,并能准确地看到组分过冷现象,尤其是在组分过冷现象不十分严重时看得更清楚。

供组分过冷实验用晶体,是固定转速 19rpm,温度梯度  $G$  选取在 61—445°C/cm 范围、拉速  $R$  选取在 1.8—22mm/hr 的范围生长的。在不同梯度拉速比值  $G/R$  条件下生长的晶体,观察了组分过冷变化。由于 SNLN 晶体是正交超结构晶体,空间群为  $Bb_{\bar{2}}^{21}$ <sup>[5]</sup>, 这种

对称性引起了生长速率的各向异性, 所以它的组分过冷网络呈四方形。提拉法生长的晶体中组分过冷形成的动态过程是有其规律性的。我们观察到, 在提拉生长的扩肩阶段, 由于降温使温度梯度减小, 生长速率加快, 形成了组分过冷的条件, 因此总会出现部分的组分过冷条纹。在生长到一定直径的大晶体中, 在  $G/R = 3.66 \times 10^{-1} \text{C} \cdot \text{hr}/\text{mm}^2$  的组分过冷严重的条件下, 网络是较细的四方形网络[如图 1(a)]。随着晶体生长的继续, 完整的四方形网络增大[如图 1(b)]。再继续生长, 四方形网络变得稀疏[如图 1(c)]。另外, 在提拉生长的晶体中, 由于改变  $G/R$  比值, 组分过冷的发展有不同的形态。增大  $G/R$  比值时, 观察到如图 2 所示的平行的腐蚀条纹。这种断续的平行条纹是由于组分过冷形成的所谓的长胞形态<sup>[5]</sup>发展而成的。提拉生长时, 由于生长速率的各向异性而把平行的长胞分割成许多断续的平行条纹, 这是一种特殊形态。再增大  $G/R$  比值, 就只出现短而弯曲的条纹(如图 3)。这是提拉生长晶体的结果, 是由一些局部的所谓“小胞”<sup>[6]</sup>随着生长速率的变化所形成的。继续增大  $G/R$  比值, 就到达没有组分过冷的区域。由上述同一比值条件下提拉生长晶体组分过冷的动态过程, 在没有组分过冷的  $G/R$  比值生长条件下, 在扩肩阶段降低温度使温度梯度减小等原因, 我们观察到仍出现组分过冷条纹, 但在继续稳定生长到一定直径大晶体内部则看不到什么组分过冷的腐蚀条纹(见图 4)。利用这种方法, 在不同  $G/R$  比值条件下, 作出  $G-R$  网络曲线。我们对 SNLN 晶体所作的结果如表 1 和图 5 所示。通过出现轻微的短而弯曲的腐蚀条纹和无组分过冷腐蚀条纹之间的临界线分析, 如图 5 的梯度、拉速曲线, 用这种研磨、抛光、腐蚀、显微观察的方法在温度变化 3—



(a) 提拉生长晶体开始阶段形成四方的组分过冷网络

(b) 肩下约 1mm 组分过冷四方形网络条纹在发展

(c) 肩下约 3.5mm 组分过冷四方形网络变得稀疏

图 1 1号晶体放大倍数  $\times 225$

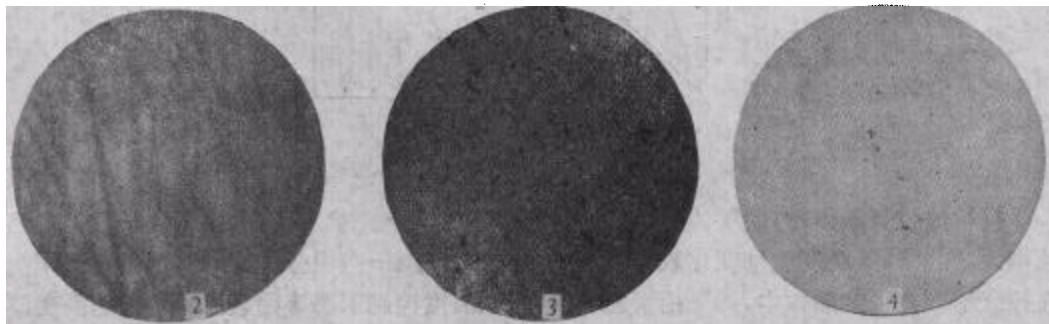


图 2 5号晶体 放大倍数  $\times 225$

图 3 6号晶体 放大倍数  $\times 225$

图 4 12号晶体 放大倍数  $\times 225$

5°C,  $G/R$  比值和临界值的差小于  $\pm 0.60 \times 10^{-1} \text{°C} \cdot \text{hr}/\text{mm}^2$  时, 即观察到组分过冷现象, 提高了观察有无组分过冷的精确度<sup>[5]</sup>.

表1 梯度拉速比值 ( $G/R$ ) 与组分过冷形态

晶体号数	$G(\text{°C}/\text{cm})$	$R(\text{mm}/\text{hr})$	$V_r(\text{rpm})$	$G/R(\text{°C} \cdot \text{hr}/\text{mm}^2)$	组分过冷形态 <sup>1)</sup>
1	77.0	21.2	19.0	$3.66 \times 10^{-1}$	■
2	61.0	15.0	19.0	$4.06 \times 10^{-1}$	□
3	95.0	22.2		$4.27 \times 10^{-1}$	□
4	140	18.7	19.0	$7.48 \times 10^{-1}$	□
5	208	18.8	19.0	1.11	■
6	222	9.00	19.0	2.47	△
7	200	7.80	18.5	2.56	△
8	391	14.6	19.0	2.68	○
9	154	3.00	19.0	5.13	○
10	205	2.85	19.0	7.19	○
11	200	2.00	18.5	$1.00 \times 10^1$	○
12	230	1.80	19.0	$1.28 \times 10^1$	○

1) ■表示密集的四方形网络结构; □表示四方形网络结构; ■表示断续的平行条纹; △表示短而弯曲的条纹; ○表示看不到组分过冷条纹

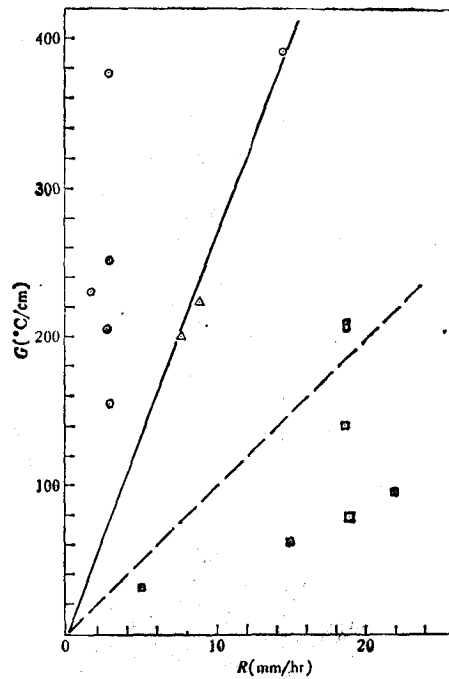


图5 提拉法生长 SNLN 晶体的组分过冷梯度、拉速网络曲线

提拉法生长晶体时, 温度波动对组分过冷有明显影响. 扩肩阶段, 由于生长速率在迅速增大, 同时伴随温度波动变化较大, 在扩肩时总会出现一些组分过冷的腐蚀条纹. 即使在拉成不同直径的晶体中, 如果由于温场不对称、温度控制不稳等因素出现较大的温度波动时, 将造成组分过冷的条件继续出现类似图3的组分过冷条纹. 这是由于温度波动生

长界面的局部区域,在某一时间处于低于临界梯度拉速比值之下,以致形成较严重的组分过冷. 并因此形成或加重该区域的内部分层, 这从 Buton<sup>[6]</sup> 的  $k_{\text{eff}}$  方程的关系亦可清楚地看出. 这种情况给生长没有组分过冷的晶体造成了不少困难. 但是如果注意掌握这种规律,采取有效的稳定措施,克服温度波动造成组分过冷现象,就能有效地克服提拉晶体中形成的内部分层.

## 提高提拉生长 SNLN 晶体的品质

在我们以前的光学显微镜的锥光观察中<sup>[4]</sup>及相分析<sup>[2]</sup>中看到了 SNLN 晶体,由高温为四方结构降至室温为正交超结构的结构转变. 为了减小生长后降温过程中晶体经历这种结构转变形成的结构应力,我们利用正交偏光下四方晶系 $\rightarrow$ 正交晶系的单、双轴晶体的垂直锐角平分线切面(SNLN 晶体中为  $c$  面)<sup>[7]</sup>的消光变化,观察其结构转变温度. 用正交偏光,在 Pt 微型炉中,看到 SNLN 晶体从室温升至 970°C 时,原来  $c$  面双光轴的不消光位置变成单光轴的消光位置. 因此在晶体生长后的降温过程中,需注意在 970°C 的相变温度以缓慢速度降温.

为提高生长 SNLN 晶体的品质,在实验中我们按所作的组分过冷网络曲线(如图5),选择偏离临界  $G/R$  比值稍远的最佳生长条件生长晶体.(如表 1 的 11 号晶体等条件)为了克服生长过程中温度波动形成组分过冷,我们采用直径大、高度小的 Pt 坩埚,以减少熔体的温度波动. 为了减少生长的各向异性,我们选择  $c$  轴籽晶生长,籽晶用文献 [7] 的方法光学定向. 定向准确度均小于  $0.5^\circ$ . 为了克服组分过冷,采用如下有效的维持稳定的  $G/R$  比值的生长工艺. 生长下种后,控制在较高温度下拉出较小的细颈约一毫米左右,再以半小时至一小时的较慢速度一次扩肩达到所需的直径. 立起后稳定微收或拉直,再逐渐均匀稳定地收小直至拉尖收齐. 晶体一般为陀螺状(如图 6). 晶体扩肩的花纹以四条对称的自然稜清晰突出,而四面宽的自然稜平滑清楚为宜. 我们根据结构转变温度测定结



图 6 11 号晶体即提拉法生长 SNLN 无组分过冷的淡黄色透明不裂的晶体

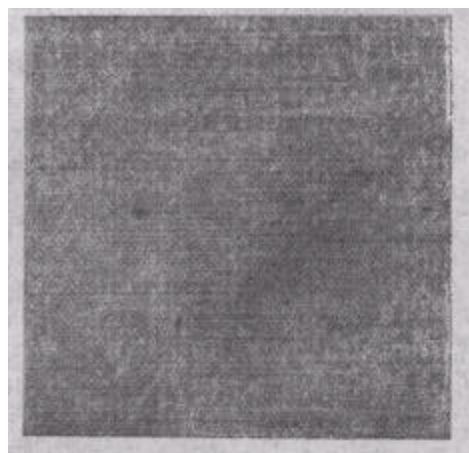


图 7  $G = 380^\circ\text{C}/\text{cm}$   $R = 2.2\text{mm}/\text{hr}$   $G/R = 1.72 \times 10^1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{hr}/\text{mm}^2(76-46)$  平行生长方向的面,抛光后,偏振光下观察,出现内部生长条纹

果,在晶体拉出液面后,把晶体提入后加热炉恒温区,于 970°C 的相变温度以 75°C/hr 的较慢速度降温. 这样能重复得到整体无任何分解现象,内部无组分过冷的淡黄色透明不裂的晶体. 在偏光下观察这种晶体侧面无内部生长条纹. 对以前存在分解温度的温场下提拉晶体用上述方法观察,看到内部仍出现组分过冷,在偏光下观察到晶体内有明显生长条纹(如图 7). 我们对多数晶体进行光学均匀性的测量<sup>1)</sup>,在有轻微组分过冷部分,双折射率的变化为  $1.96 \times 10^{-4}$  的量级,而晶体无组分过冷区域,均达到  $10^{-5}$  的量级,最好的为  $3.07 \times 10^{-5}/2\text{mm}$ . 这说明随着组分过冷的克服,晶体内部组分分布较均匀,从而使晶体光学均匀性等得到提高. 由于 SNLN 晶体组分较复杂,生长大的无组分过冷的晶体可能较困难.

本工作进行中得到吴乾章、张乐德先生、许政一、陈立泉、薛荣坚、胡伯清、易孙圣等同志的大力指导和帮助,表示感谢.

### 参 考 文 献

- [1] Tsutomu Yano, Takeo Ohta, Akinori Watanabe, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 1008; Takeo Ohta, Akinari Watanabe, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**(1970), 721; 朱镛、张道范, *物理学报*, **28** (1979), 234.
- [2] 唐棣生等, *物理学报*, **28**(1979), 62.
- [3] Appendino *et al.*, *La Chimica E L'industria*, **57**(1975), 233.
- [4] 中国科学院物理研究所晶体学室铌酸盐晶体研究组, *物理学报*, **28**(1979), 229.
- [5] J. J. Gilman, *The Art and Science of Growth Crystals*, (1963), 277; D. T. J. Hurle, *Crystal Growth; an Introduction*, (1973) 233; Susumu Kondo, Shinmaro Miyazama, *J. Crys. Grow* **36** (1974), 323.
- [6] B. Chalmere, *Principles of Solidification*, (1964), 142; B. R. Pamplin, *Crystal Growth*, (1975), 110.
- [7] 肖超亮, *物理学报*, **29**(1980), 270.

## INVESTIGATION OF CONSTITUTIONAL SUPERCOOLING IN LITHIUM SODIUM STRONTIUM NIOBATE CRYSTALS GROWN BY CZOCHRALSKI METHOD AND IMPROVEMENT OF CRYSTAL QUALITY

XIAO CHAO-LIANG LU KUN-QUAN ZHU BO-LIAN WANG CHANG-QING

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The constitutional supercooling in single crystal grown by Czochralski method has been studied by observing grind and polished and etched specimen with microscopy method. Structure transition temperature of the SNLN crystals has been studied under high temperature utilizing polarization light microscope. The constitutional supercooling and internal growth striation in the SNLN crystals have been overcome and the optical homogeneity of the crystals have been improved by employing optimum growth condition and technique.

1) 光学均匀性的测试是朱镛、张道范同志完成的.