

铌酸锶钠锂单晶的生长^{* 1)}

中国科学院物理研究所晶体学室铌酸盐晶体研究组

提 要

铌酸锶钠锂单晶具有优良的电光性能,但它在室温下为亚稳相,生长的晶体降温至1200℃以下要通过共析反应区。我们用提拉法采取大温度梯度生长,在共析反应区较快速降温避免分解等措施,获得最大尺寸为直径10mm,长15mm的单晶。文中讨论了引起开裂的原因及生长过程中遇到的主要问题。

引 言

1967年以来,许多作者^[1-3]提出了一类具有四方钨青铜型结构的铌酸盐新材料。它们在电光及非线性光学方面的应用引人注目。铌酸锶钠锂单晶(以下简称SNLN)就属于这类材料。

1970年Yano^[4], Ohta^[5]等首先报道了用提拉法从 $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$ 的熔体中生长了晶体;并报道了晶体的电光性能和超点阵结构,指出SNLN在室温下具有优良的电光性能。晶体在室温下为正交晶系,空间群 $Bbm2$ 。但作者对该晶体的生长没有详细报道,更没有提到过SNLN的相图和共析转变等特性。

我们研究了用提拉法生长SNLN单晶的条件,可以重复得到一段不裂的单晶,提供样品进行了电光、热电、铁电、压电等性能的测试和研究^[7]。

一、晶 体 生 长

使用国产的纯度为99.99%的碳酸锶、碳酸钠、碳酸锂和五氧化二铌按表1所列的克分子百分数烧结配制原料,采用TDK-36AZ型单晶炉,20kW·481·02型高频感应加热设备,DWT-702自动控温仪生长晶体。使用铂坩埚和锥形反射屏,通过调节坩埚与感应

表1 原料烧结前后的成分

条 件 \ 成分 mol%	SrNb_2O_6	NaNbO_3	LiNbO_3
烧 结 前	66.7	16.7	16.7
烧 结 后	66.6	16.7	16.6

* 1978年4月25日收到。

1) 本文初稿曾于1974年11月全国晶体生长会议上报告过。

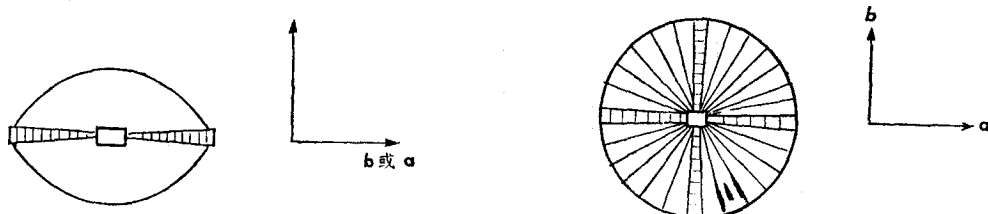
圈的相对位置来实现所需的温度分布。一般液面与液面上 1mm 处温度差为 100°C ，再向上 1cm 温度差为 300°C 左右。

SNLN 单晶在空气中生长，用差热分析测得组分为 $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$ 的原料，开始熔化温度为 1375°C ，全熔化温度为 1450°C 左右。拉晶速率为每小时 2—4mm，子晶杆转速每分钟 10—40 转，采用 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 或 $\langle 001 \rangle$ 方向子晶生长，也作过 $\langle 111 \rangle$ 方向生长实验。子晶用 X 光或光学方法定向。

由于 SNLN 单晶在 1200°C 以下要发生共析转变，且在温度为 1000 — 1100°C 范围内共析转变速率最快，为了避免子晶在进入熔体引晶之前产生相分解，因此，在升温熔料过程中，子晶只在低温 (600°C 以下) 预热。当熔体的温度达到平衡之后，较快地将子晶下到离熔体表面 2—3mm 位置预热几分钟后，即可下种缩颈慢放肩生长，当扩到所需之尺寸 (一般直径为 8—10mm) 后，控制晶体直径微收，直到拉晶结束，然后降低晶体转速在 10 转/分以下，手摇提脱让晶体停留于离液面 2mm 之上，以大约 300°C /小时的速率降至料面完全凝固，再以约 40°C /小时的速率降至室温。可得到中间一部分是淡黄色的透明不裂单晶 (图 1)，最大尺寸可达直径 10mm，长 15mm。提供样品 (图 2) 进行了电光、热电、铁电和压电性能的测试和研究。晶体扩肩处及上半部开裂严重，靠近子晶部位多数已变成乳白色的“陶瓷状”，底部有一层 0.5—1mm 厚粘上来的原料。(图 1, 2, 4—6 见图版 I, II)

晶体的取向与自然外形

在生长中观察到，SNLN 单晶 a 轴和 b 轴子晶生长的晶体其外形完全相似，这可能是因为在高温时晶体属四方晶系， a 轴与 b 轴等效。垂直生长方向的投影为近似的椭圆形，而其椭圆长轴的方向有较明显的突出的自然生长棱，光学定向确定为 a 轴或 b 轴，垂直于自然棱连线的方向为 c 轴 (图 3(a))。 c 轴子晶生长的晶体，下种后大多采取扩大成伞盖状然后等径 (或微收) 提拉生长，垂直生长方向的投影一般近似为圆形，其侧面光滑无自然生长棱。而晶盖上有较明显的自然生长棱，同样用光学定向方法显微观察到，其中有二条互相垂直的较粗自然生长棱的方向为 a 轴和 b 轴 (图 3(b))。在生长出的整个厚晶体上用光学定向方法多次直接观察到原来用 a 轴子晶生长的晶体降温下来后，其生长方向可以发生变化，有时变为 b 轴。反之用 b 轴子晶生长的晶体可变为 a 轴。这可能是因为 SNLN 晶体高温为四方结构，室温为正交结构。室温正交结构的晶体在高温时 a 轴与 b 轴等效，在冷却过程中发生四方向正交相变时，阳离子受各方向不对称温度的影响，而在某种方向上择优位移而造成的。



(a) a 轴生长的晶体沿生长方向看到的外形与取向

(b) c 轴生长的晶体沿生长方向看到的晶盖外形与取向

图 3

晶体的开裂

不同取向生长的晶体,开裂的形态不同. 我们在光学显微镜下观察到 SNLN 单晶的裂隙几乎均为解理性开裂. 依据解理纹的连续情况以及解理面的平整光滑情况,看到 a 面是较完全的解理面, b 面是不完全的解理面,但很接近 a 面的情况, c 面是最不完全的解理面,其解理程度表示如下:

$$a \text{ 面} \geq b \text{ 面} > c \text{ 面, 或 } (100) \geq (010) > (001).$$

因此 c 轴生长的晶体中,绝大部分有密集的平行于 c 方向的裂纹,称为“丝裂”. 把垂直生长方向的 c 切面抛光或适当的浸蚀后,光学显微镜观察到平行 a 面的较连续的解理纹以及平行于 b 面的较不连续的解理纹垂直相交(图 4). 在平行于 c 轴的侧面观察到丝裂分别是许多相互垂直的小的 a 面和 b 面解理组成的裂隙(图 5(a)).

因此,丝裂的结果是 a , b 面解理形成的方形或矩形的小条柱(图 5(b)). 光学显微镜观察到,在 c 面上裂隙宽度大的为 $40-50\mu\text{m}$,小的为几个 μm . 在 a 轴和 b 轴生长的晶体中也出现解理裂的情况,裂缝大多平行于 a 面或 b 面. 肩部开裂为更小的由 a 面和 b 面解理组成的长方块,在 c 面上同样可以观察到这些互相垂直的 a 面和 b 面解理裂纹的交线(图 6). 而在中下部结晶较好时基本上只有很少单一的 a 或 b 解理面,其面较光滑、平整. 由于 c 轴生长晶体丝裂严重, a 轴或 b 轴生长晶体丝裂较轻,因此我们多用 a 轴或 b 轴子晶生长晶体.

在 c 轴生长的晶体中,较快速降温所得晶体用垂直于 c 轴的厚切片在光学显微镜下的锥光图中(图 7),观察到晶体直径中心仍然保持近似为高温四方结构的单光轴图,由中心向外逐渐变化到室温下正交超结构的双光轴图,其光轴角也逐渐增大,还明显看到在距中心的一侧 I, III 象限内 x 方向为 a 方向,而在 II 或 IV 象限内 x 方向变为 b 方向. 这种情况和上面说的 a 轴子晶生长的晶体降至室温可为 a 轴,也可变为 b 轴的转变情况也许是一致的.

高温下得到的 SNLN 晶体,在冷却过程中要发生共析转变,分解成含少量 Li 的 $\text{SrNa}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 和 SrNb_2O_6 固相. 实验中观察到,凡是分解明显的地方都严重开裂. 反之,有裂隙的地方,裂隙周围和内部往往呈现乳白色,使晶体变得不透明. 这都说明分解与开裂是密切相关的.

晶体的底部由于粘料也容易分解,我们曾对晶体的底部粘料进行 X 光物相分析,发现除了 SNLN 相外,还有它的分解产物,分解产物就像晶种一样诱导分解. 因此,在降温过程中,明显地观察到分解由晶体的底部逐渐向上延伸. 由裂缝的周围向内渗透.

我们曾在较小的温度梯度下进行过多次生长实验,所得晶体均严重开裂. 只有当温度梯度增大到 $100^\circ\text{C}/\text{mm}$, $300^\circ\text{C}/\text{cm}$ 左右时,才能得到一段透明不裂的单晶. 由原料配比和生长晶体成分的差异(表 2)及 SNLN 的平衡相图^[6]可以看出, SNLN 晶体中 Sr, Na, Li 的分凝系数 $K_{\text{Sr}} > 1$, $K_{\text{Na}} \leq 1$ ¹⁾, $K_{\text{Li}} < 1$. 这样复杂的组分,生长时组分过冷是严重的问

1) 我们也得到过 $K_{\text{Na}} \simeq 1$ 的晶体(表中未列).

表 2 原料配比和生长晶体的成分

晶体 成分 编号 mol%	配 料 成 分			晶 体 成 分		
	SrNb ₂ O ₆	NaNbO ₃	LiNbO ₃	SrNb ₂ O ₆	NaNbO ₃	LiNbO ₃
53	66.7	16.7	16.7	81	14.6	4.5
54	66.7	16.7	16.7	81	14.8	4.4
7-16(上)	66.7	16.7	16.7	81.7	14.7	3.7
7-16(下)	66.7	16.7	16.7	80	15.6	4.4
8-1	59	31	10	77	21.6	1.49
2-7	59	31	10	76	22.8	1.32

题. 采取大梯度有利于克服组分过冷^[9].

晶体的共析相转变

我们把所得的小晶块抛光, 放在石英管内, 置于硅碳管炉中 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300℃ 的位置上, 进行恒温淬火热处理实验, 观察其宏观变化, 与相图^[6]的结果进行对比.

空气中恒温两小时后, 淬火实验证明 900—1200℃ SNLN 晶体发生共析分解, 其中 1000℃ 处理的样品完全变成乳白色的“陶瓷状”, 而且裂得很碎, 这是分解速率最快的温度. 900℃ 以下, 处理前后的样品看不出任何宏观的变化.

在 1200℃ 相分解温度以下, 进行 10 分钟恒温的淬火实验, 结果样品均未分解, 这说明快速冷却可以使晶体来不及分解而获得室温的亚稳相. 为了证明相分解和气氛的关系, 我们还分别在通氧和抽真空 (10^{-2} mmHg) 的条件下, 在 900—1200℃ 的范围作相同的热处理实验, 没有看到明显的差别.

在热处理实验中, 我们还发现在 10^{-2} mmHg 真空的条件下, 加热到 700℃ 以上晶体冷却后呈黑色, 而在 1250℃ 以上空气中恒温后急降温下来的样品也变成黑色, 这与其他铌酸盐^[11]有类似的情况. 变成黑色是缺氧而形成的色心. 把变黑的晶体在空气中加热到 700—800℃, 恒温两小时后冷却到室温, 黑色就全部退掉.

以上实验证明, SNLN 在 900—1200℃ 范围内容易发生共析转变, 这与文献 [6] 的结果一致. 对于不含锂的铌酸锶钠也有同样的共析分解现象存在. Appendino 等人^[10]的赓二元相图指出, Sr₄NaNb₅O₂₇ 的分解温度为 1120℃. 我们实验用的晶体样品是 Sr_{4.47}Na_{0.84}Li_{0.25}Nb₁₀O₃₀, 由于成分不同, 分解温度也有差异. 共析分解的存在给熔态提拉法生长晶体造成很大的困难. 特别是要进一步改善晶体的光学质量, 就更加不易.

结 束 语

SNLN 单晶确实有某些优良的电光、压电、热电^[7]性能, 但是该晶体在室温下是亚稳相, 降温过程中会发生共析反应. 虽采用大温度梯度生长, 在共析反应区较快速降温避免

发生分解等措施可以生长出单晶。但这些条件使得晶体缺陷增加^[8], 热应力较大, 难以得到高光学质量的单晶。关于生长过程中组分的分凝及晶体的相变等问题尚须进一步研究。改善晶体质量的其他生长方法也有待探索。

参 考 文 献

- [1] J. J. Rubin *et al.*, *J. Crystal Growth*, **1** (1967), 315.
- [2] L. G. Van Uitert *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **3** (1968), 47.
- [3] R. R. Zupp *et al.*, *J. Crystal Growth*, **5** (1969), 269.
- [4] T. Yano *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9** (1970), 1008.
- [5] T. Ohta *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9** (1970), 721.
- [6] 唐棣生等, 物理学报, **28** (1979), 62.
- [7] 朱镛、张道范, 物理学报, 本期.
- [8] 津屋英树、藤野芳男, 应用物理, **45** (1976), 1112(2).
- [9] J. C. Brice, *Crystal Growth from the Melt* (1965), p. 60—63; p. 139.
- [10] Appendino *et al.*, *La Chimica E L'industria*, **57** (1975), 233.
- [11] E. Q. Giess *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1970), 14.

SINGLE CRYSTAL GROWTH OF STRONTIUM SODIUM LITHIUM NIOBATE

NIOBATES RESEARCH GROUP

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Strontium sodium lithium niobate (SNLN) single crystal possesses good electro-optical properties, but at room temperature only its metastable phase can be obtained. An eutectoidal decomposition will take place when the grown crystal is cooled slowly across the eutectoid horizontal which is about 1200°C. Single crystal up to 10 mm diameter and 15 mm in length were grown by the Czochralski method. Large temperature gradient is adopted during the growth period. The grown crystal is cooled at a higher cooling rate across the eutectoid horizontal to avoid decomposition. The major problems in the process of growth and cause of crystal cracking are discussed.