

GGG 单晶的助熔生长与成核温度的确定*

刘寄浙 金通政 刘公强
(南京大学固体物理研究所)

提 要

我们研究了 GGG 单晶的助熔生长,实验证明在 PbO-PbF_2 系助熔剂中 GGG 结晶的组分范围相当宽,生长相当稳定,而且位错密度较低。用感生条纹技术确定了 GGG 晶体生长的成核温度。

对晶体中生长条纹的研究表明^[1-6],应用所谓感生条纹法可以得到诸如成核温度、生长速率及晶体习性变化等有关晶体生长历史的资料。Damen^[1,2]利用感生非周期性条纹确定了助熔生长的 YbFeO_3 晶体的成核温度及结晶速率 Görnert 与 Hergt^[3]则详细研究了 YIG 单晶体中的感生条纹。

本文从助熔法生长工艺的角度,研究了在 $\text{PbO-PbF}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系中 GGG 晶体的生长,并采用感生条纹技术确定了晶体生长的成核温度与习性。

GGG 晶体生长的组成的研究

我们采用 PbO-PbF_2 系作为助熔剂,按表 1 所列的组成进行了若干炉次的实验。所用原料的纯度除 Gd_2O_3 为 99.5% 外, PbO , PbF_2 及 Ga_2O_3 均为 99.99%。原料经烘干、称料及均匀混和后,在 950°C 的高温下加入铂坩锅中。为了减少助熔剂的挥发,采用了带有内折边的盖子。把铂坩锅放入顶部加热的碳化硅炉中。使用了 DWT-702 控温仪,并用一配有高稳定度电源的 UJ31 型电位差计取代 DWT-702 控温仪中原有的毫伏定值器,以慢速电动机带动电位差计的度盘来实现炉温程序的半自动控制,其精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。炉

表 1 晶体生长的配方及结果

No.	原料配方 mol%				铂坩锅 容量 c.c.	装料量 g	挥发百 分比 (%)	产量百 分比 (%)	最大晶 体重 g	晶体颜色	备 注
	Ga_2O_3	Gd_2O_3	PbO	PbF_2							
I	15	5	26.7	53.3	30	141.9	34.1	59.7	1.99	棕	有 4 颗 3 克以上的晶体 晶粒破碎
II	15	5	37	43	30	140.5	14.2	41	1.40	棕	
IIIa	14	5.8	39.4	40.8	40	176.4	12.7	43.6	2.40	无色	
IIIb	14	5.8	39.4	40.8	40	176.4	8.1	38.5	2.59	无色	
IV	13.6	6.4	39.4	40.6	30	141.7	16.7	73.6	4.37	淡黄	
V	13.2	6.8	39.4	40.6	30	142.1	23.5	77.7	0.70	淡黄	

* 1977 年 9 月 6 日收到; 1978 年 9 月 7 日收到第一次修改稿; 1979 年 1 月 23 日收到第二次修改稿。

腔温度梯度在 1240°C 时约为 $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。晶体生长的温度程序为：以 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的速度升温至 1240°C ，在此温度下保温 6—8 小时后，以 $2^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的速度降温至 950°C ，再随炉自然冷却至室温。将取出的铂坩埚进行称重以确定助熔剂的挥发损耗。最后用稀的热硝酸将晶体分离出来。

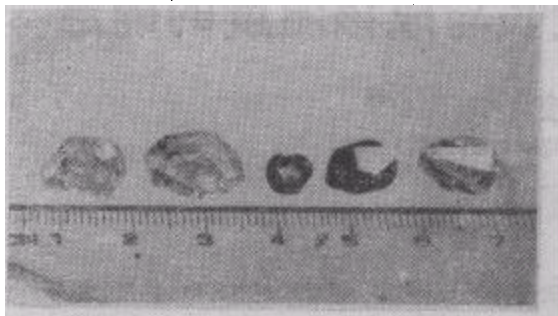


图 1 GGG 单晶体的实物照片

由表 1 可知，全部五种组成均可生长出单一相的 GGG 晶体，这一点已为 X 射线物相分析所证实。图 1 为晶体的实物照片。

表 1 中 No. I 重复了 Schieber^[7] 的实验。结果表明，采用这种配方生长的晶体呈棕色，透明度差，且有严重的杂质污染。

从 No. III 中生长出来的晶体为无色透明。而从 No. IV 和 V 中生成的晶体则呈淡黄色。这说明不同的配方可直接影响到晶体的颜色。Chase 等人^[8] 在助熔生长 YAG 晶体中也发现所得的晶体颜色随配方而变。在表 1 中， $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的比例从 3 变至 1.95，这说明 GGG 结晶的成分范围是相当宽广的。而且，当 PbO/PbF_2 的比例从 0.5 变至近乎 1 时，并没有出现文献 [9] 所报道的那样，在应用 $\text{PbO}/\text{PbF}_2 = 1$ 的助熔剂生长 $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体时会伴随出现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结晶。此外，在助熔剂挥发高达 34.1% 时仍有 GGG 结晶，这也说明它在 PbO-PbF_2 系中的结晶是相当稳定的。

光谱分析表明，各晶体均程度不同地被 Pb 与 Pt 离子所沾污。从 X 射线粉末相测定了样品的点阵常数为 $12.39 \text{ \AA}$ 。对晶体的 $\{211\}$ 面应用正磷酸腐蚀的工艺来显露位错。结果表明有些晶面呈现无位错结构，有些晶体位错密度低于 10 cm^{-2} 。这与文献 [3] 的结论是一致的，图 2 为位错蚀斑图例。

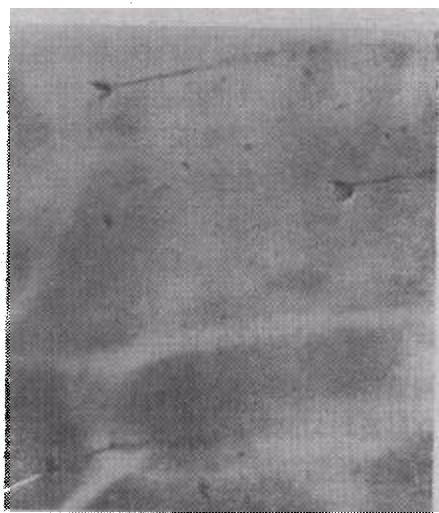


图 2 在 $\{211\}$ 面上所观察到的位错蚀斑

成核温度的测定

为了确定晶体的成核温度，我们采用了感生条纹工艺。在晶体生长的过程中由于温度的涨落可以产生生长条纹，因而人为地在生长过程中的某些特定时刻施加温度脉动，有意地在晶体内部引入粗条纹以区别于温度自然涨落引起的细条纹，此即所谓感生条纹。依据感生条纹的特征能够可靠地追溯晶体生长的历史。研究表明，采用化学浸蚀法^[10]、X 射线形貌法^[11]等技术可揭示出晶体中的生长条纹。

我们选择了配方 No. III 按图 3 所示的温度程序进行感生条纹的实验。在结晶过程

中人为地施加周期为 24 小时的温度脉动,其大小约为 $5-7^{\circ}\text{C}$,从而引入感生条纹.对所得的 GGG 单晶采用了化学浸蚀法来研究它的内部感生条纹的分布.试样的制备过程如下:为了保证试样能包含所有引进的条纹,并使固液分界面垂直于试样平面,因此在晶体上垂直于某一晶稜且通过生长中心的方向切割晶片.先将此晶片依次用各号金相砂纸进行机械研磨抛光;然后放入 280°C 的正磷酸中化学抛光 15 分钟左右,便得到无损伤层的光滑表面;最后再将试样置于 150°C 的正磷酸中化学腐蚀 2—3 小时.这样制备的试样腐蚀面在金相显微镜下就能清楚地显示出生长条纹.

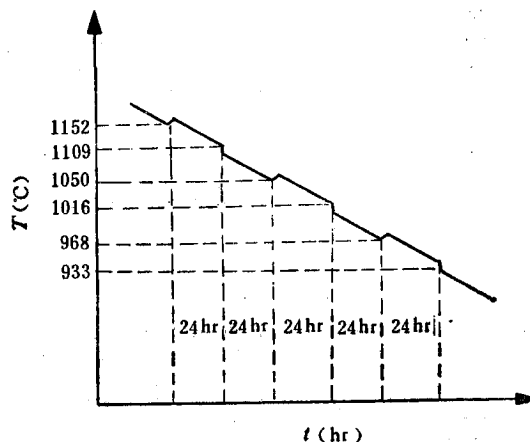


图 3 感生温度程序图例 温度起伏为 $5-7^{\circ}\text{C}$

图 4 表明了所引入的感生条纹的示例.由于已知对应各感生条纹的形成温度脉动的时间与温度范围,因此只要测出各感生条纹至成核中心的垂直距离 s ,并把它表示成温度 T 的函数,再应用外推法就可得出成核温度.图 5 即为所测得的 $s-T$ 曲线图,由图 5 可得出成核温度为 $1170 \pm 10^{\circ}\text{C}$.我们共进行了两个炉次的实验,所得的结果符合较好.在第二炉的实验中,我们将熔体的最高温度提高至 1260°C 以使原料充分熔融,减少成核数.结果第二炉中所得的晶体要比第一炉中的平均尺寸大,而且透明度也好.

在第二炉的实验中,我们在熔液表面中心部位得到了一块悬浮在表面的 GGG 单晶

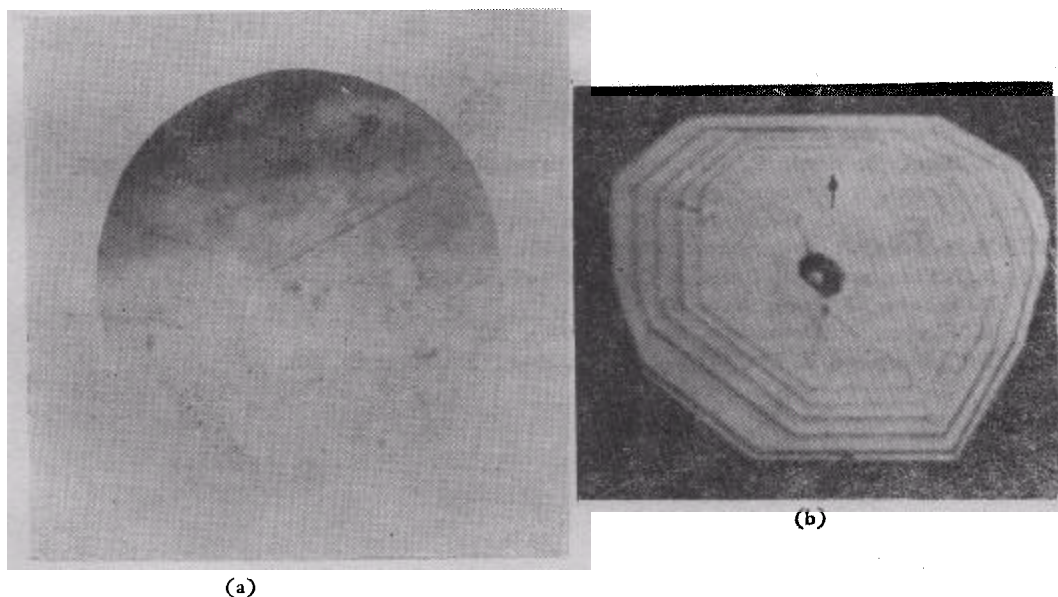


图 4 感生条纹图例

(a) 为由坩埚底部的晶体切割的试样上所拍摄的($\times 40$)

(b) 为由浮在熔液表面上生长的晶体的底面所直接观察到的($\times 10$)

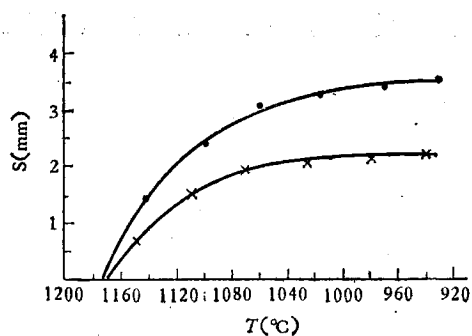


图5 所测得的 $s-T$ 曲线图 ●表示由坩埚底部的晶体试样所得的一组数据；×表示图4(b)上箭头所示的一组数据

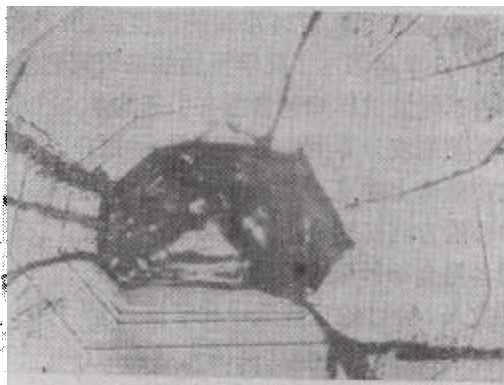


图6 图4(b)成核中心附近的放大图($\times 70$)

体,在平行于液面的底面上可清楚地直接观察到蜿蜒状的感生条纹(见图4(b)),其中心成核处呈现漏斗状的凹陷,图6即为图4(b)晶体成核中心附近的放大图。由图4(b)测定的顶部晶体的成核温度与底部晶体的数值相近。这一点说明,虽然在坩埚内各部位的温度分布不同,各晶体的生长速率也并不相同,但成核温度却是相近的。

对生长条纹的研究还可判断出有关晶体在生长过程中的习性变化^[3]。在本文的条件下,晶体是以纯的 $\{211\}$ 惯态面生长的。

张宏才、陈延安等同志参加了本文的工作。王桂琴老师协助进行样品的金相分析,在写作中闵乃本同志提供了宝贵意见,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] J. P. M. Damen and J. M. Robertson, *J. Crystal Growth*, **16**(1972), 50.
- [2] J. P. M. Damen, *J. Crystal Growth*, **33**(1976), 266.
- [3] P. Görnert and R. Hergt, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **20**(1973), 577; **21**(1974), 77.
- [4] R. Hergt, M. Wendt, P. Görnert and S. Bornmann, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **35**(1976), 347.
- [5] P. Görnert, S. Bornmann and R. Hergt, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **35**(1976), 583.
- [6] P. Görnert and G. Wende, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **37**(1976), 505.
- [7] M. Schieber, *J. Amer. Ceram.*, **47**(1964), 537.
- [8] A. B. Chase and J. A. Osmer, *J. Crystal Growth*, **5**(1969), 239.
- [9] M. Schieber, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**(1965), 553.
- [10] M. Kämper, *J. Electrochem. Soc.*, **117**(1970), 261.
- [11] W. T. Stacy and U.ENZ, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-8**(1972), 268.

FLUX GROWTH OF GGG CRYSTALS AND DETERMINATION OF THE NUCLEATION TEMPERATURE

LIU JI-ZHE JIN TONG-ZHENG LIU GONG-JIANG

(Institute of Solid State Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

Flux-growth of the GGG crystal has been investigated. Experiments showed that in $\text{PbO} - \text{PbF}_2$ flux system the composition range of the solution for the crystallization of GGG is quite wide, the growth is quite stable, and the density of dislocations is relatively low. The nucleation temperature of crystallization was determined by the technique of induced striations.