

熔盐生长 KTiOPO_4 晶体的层绵 成因与克服方法

肖超亮 刘玉洁 王奇伟 李文秀
许燕萍 谭进阁 贾寿泉

中国科学院物理研究所, 北京, 100089

1990年2月10日收到

本文用光学显微术观察了在多磷酸钾盐熔盐中生长的 KTiOPO_4 (KTP) 晶体的表面形态和内部疵病, 并借助扫描电子显微镜和能谱分析得到了横贯层绵结构的体过饱和度变化规律. 基于上述结果, 阐明了在不适当的生长条件下, 由于晶面上熔质分布高度不均匀而形成宏观包藏——层绵的原因与过程. 当熔液浓度位于稳定生长所需的临界过饱和度区域内, 即各处 σ 均大于该区的下限 (~ 1.3) 时, 重复长出了无层绵透明的 KTP 晶体.

PACC: 6150C; 6150J

一、引 言

KTP 晶体是迄今最优良的激光倍频晶体之一. 它同时兼备非线性光学系数大和光谱、温度、角度带宽较广的优点, 能够实现 I 类或 II 类临界相匹配. 并且其化学、热学稳定性和损伤阈值均较高, 机械性能良好, 满足对激光倍频 (SHG) 材料所要求的大多数条件^[1,2]; 对 Nd:YAG 1.064 μm 辐射的倍频来说, 更是首选的晶体品种. 最近它又成功地用于和频 (SF) 发生红、黄、蓝色的可见辐射^[3,4]和光参量振荡 (OPO)^[5]. 此外, 由于其线性电光系数大和介电常数小而在电光应用诸如调制器与 Q 开关等方面有很大吸引力^[6], 并已做成平面与隧道式两种光波导器件^[7]. 随着应用范围的扩大, 对晶体品质和性能的要求也越来越高. 然而, 在采用下晶种的慢降温熔盐法生长 KTP 时, 如果溶液体系、温场、温程和对流状态等配合不当, 晶体的内部往往会出现宏观包裹物——层绵, 严重影响晶体的质量和利用率. 我们观察分析了不同条件下生长的熔盐 KTP 单晶的表面形态和晶体内部层绵的形态与分布及其能谱情况, 从而找到层绵的形成原因, 并研究解决了这个问题. 我们认为此结果对熔盐生长具有一定的普遍意义.

二、实 验

观察分析的 KTP 晶体是采用下晶种的熔盐降温方法在 $\phi 70\text{mm}$ 铂坩锅中生长的. 助熔剂为 $\text{K}_3\text{PO}_4 + n\text{KPO}_3$ ($n=1-5$) 和适当的改性剂. 晶种切型经快速光学定向方法^[8]

定向验证。试温下种后先经过适当的回熔,再从饱和温度缓慢降温,同时旋转晶体。生长实验的条件范围是:生长温区为 $780\text{--}1000^\circ\text{C}$,降温幅度为 $40\text{--}150^\circ\text{C}$,降温速率为 $0.5\text{--}26^\circ\text{C}/\text{d}$,晶体转速为 $10\text{--}70\text{rpm}$ (根据不同生长阶段晶体的大小和线性生长率的要求,按特定体系的溶解度曲线设计变化程序)。

对于用各种不同生长条件和工艺长出的晶体,我们采用 NU-2 大型研究光学显微镜和扫描电镜,各个晶面及其内部进行了观察和对比。用反射法观察生长晶面的表面微形态,用显微聚焦法测定了生长台阶的高度与间距变化,用透射法观察晶体内部层绵的形态和结构并测量其线度变化。另外还用 KYKY-1000B 扫描电子显微镜观察了绵内部的微区分布和变化,并作了电子能谱分析。

三、结 果

熔盐 KTP 单晶沿三个主晶轴 (a, b, c) 方向的生长率顺序一般为 $R_c \approx R_b \gg R_a$ 。生长过程中 (001) 与 (010) 面先后消失,晶体外型仅保留下生长率较小的 (100), (201), (011) 面和生长率稍大的 (110) 面,如图 1。各晶面的发育程度随晶种切型与尺寸、溶剂组分和生长条件的不同而变化。

显微镜观察表明,发育最大的 (100) 面上通常出现平行于 b 方向的生长直台阶,并呈统计相间的凹凸分布,随晶面生长率的不同,台阶高度为 $0.5\text{--}10\mu\text{m}$ 数量级,台阶距离为 $0.1\text{--}5\text{mm}$ 数量级[图 2(a) 见图版 1]。放大 1600 倍观察时,平行于 b 方向的直台阶上还有很稀的平行于 (100) 与 (011) 边棱的小台阶,其高度在 $0.3\mu\text{m}$ 以下。当晶种 [100] 方向铅垂悬挂生长时,朝上的 (100) 面直台阶总比朝下的 ($\bar{1}00$) 晶面台阶高且密。如果晶种偏离坩埚中心,而其 b 或 c 轴处于铅垂位置生长时,则向内的 (100) 面上的直台阶总比向外的 (100) 面台阶高且密。

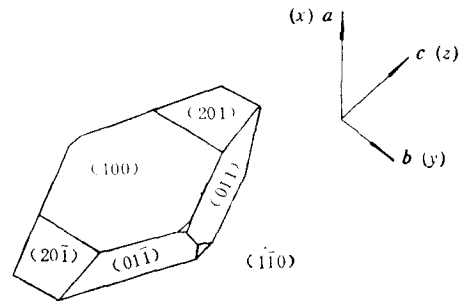


图 1 熔盐 KTP 晶体外形

较大的 (201) 面上也有平行于 b 方向的贯通条纹。不同的是直台阶的高度较小,为 $5\mu\text{m}$ 以下数量级,距离为 $5\text{--}10\mu\text{m}$ 数量级。(201) 面上台阶的高度沿 (201) 与 ($\bar{2}01$) 边棱向内由较大逐渐统计地变得较小,甚至只有 $0.3\text{--}0.5\mu\text{m}$; 而台阶的距离则越来越大,如图 2(b)(见图版 1)所示。

另一较大的 (011) 面上的生长图形为由若干个与该面边棱相平行的条纹所围成的漏斗状多边形台阶群。各边台阶的高度和间距常有较大的变化[如图 2(c) (见图版 1) 所示]: 近边棱处高度为 $1.5\text{--}70\mu\text{m}$,大者可达 $1\text{--}2\text{mm}$,向晶面内逐渐变小。在较佳工艺条件下生长的无层绵晶体其台阶群程度较轻,高度变化较小,只有 $0.3\text{--}0.5\mu\text{m}$,距离也较稀。有时局部可观察到螺位错生长丘,还有直台阶与螺旋形台阶相互作用而形成的弯曲台阶。

较小的 (110) 面上,出现平行于其棱边的三角形台阶群,台阶高度和间距常有较大变

化,如图 2(d) (见图版 I)。高度约为 $0.1\text{--}20\mu\text{m}$, 大者可达 1mm , 向晶面中部逐渐变小。生长条件好时台阶群不明显。

在不良溶液体系与生长条件下生长的晶体总是或多或少存在着絮绵状宏观包藏物。一般在熔盐 KTP 中出现的往往是与(011)面基本平行、数目不等的多边形层绵。层绵的面积总是比形成时的(011)生长面要小一些。随着晶体的长大, 绵层也从内向外一层比一层大 [图 3(a) (见图版 II) 与图 12]。它们的厚度一般为 $0.1\text{--}1\text{mm}$, 严重的可达 2.5mm , 而层绵的周边较薄, 呈楔状, 如图 3(a) 所示。放大 33 倍观察, 层绵正面多数为不规则的白色网络 [图 3(b), 3(c), 3(d) (见图版 II)], 有时还会出现三角形“负晶”^[9]。层绵的侧面则是由若干薄层参差叠加而成的楔形, 如图 3(e) (见图版 II)。图 4(a) 与 4(b) (见图版 III) 为扫描电子显微镜观察层绵内部的图像, 包藏物各呈山脉、峡谷和峭壁等不规则形状。

晶体还会出现平行于(110)面的内部层绵, 多为三角形, 如图 3(a)。(110)层绵靠近(100)的一边呈穗状, 如图 5 (见图版 III)。靠近(011)的两个斜边较为整齐。(110)层绵的面积亦较相应的生长三角区截面为小。(110)后期层绵的扫描电子显微镜象如图 6 (见图版 IV) 所示, 有断续凹凸的条纹。

晶体有时也会出现阶梯状的(201)层绵, 如图 7 (见图版 IV)。但存在几个(201)层绵的现象较少。

扫描电子显微镜能谱分析¹⁾表明 [图 8 (见图版 IV)], 晶体内部层绵是一种浓度较高的高温溶液混合物, 其主要成分是 K, P, Ti 的氧化物。分别对用几种多磷酸盐溶剂生

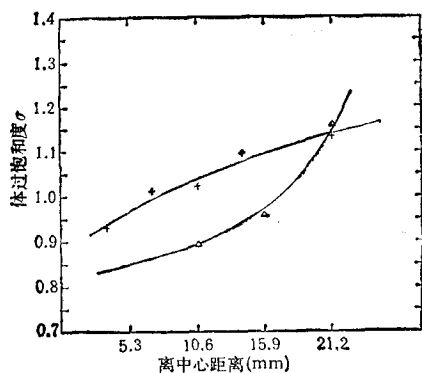


图 9 (011)层绵的体过饱和度 σ 变化及其与(110)层绵 σ 的差别

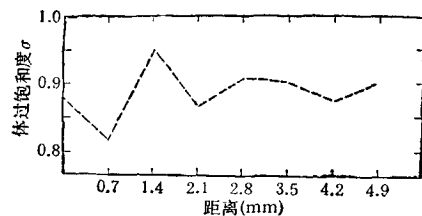


图 10 同一(011)层绵的体过饱和度 σ 分布高度不均匀变化

长的 KTP 晶体的 KTP 含量不同的三种层绵, 即(011), (110), (201)层绵做了数十个样品的能谱分析。对层绵的 KTP 与高温溶液成分的浓度比以及层绵区域的体过饱和度 (σ) 进行计算机分析的结果表明, 随着层绵的位置从子晶附近沿生长扇形区向外排列时, 其 σ 逐渐增高, 如(011)层绵由生长初期的 $0.845^{2)}$ 加大到后期的 1.120 。典型的 σ 变化曲

1) 扫描电子显微镜的观察和能谱分析得到中关村联合分析中心的赞助。
2) 体过饱和度是以饱和度继续计算的结果。

线如图 9 所示。可以看出, (011) 层绵的 σ 变化比 (110) 层绵的大, 然而 (201) 层绵的 σ 变化可由中期的 0.280 到后期的 1.030, (110) 层绵的变化则较小, 生长后期的 σ 基本上为 1.050 左右, 变化差 $\Delta\sigma(011) - \Delta\sigma(110) \approx 0.14$ 。即使从同一个 (011) 层绵不同区域的分析情况看, 溶液的 σ 分布也是极不均匀的(图 10), 最大的差异可达 0.4 左右。

四、讨 论

生长实践表明, 在正常的稳定生长中, 不仅存在一个临界过饱和度^[10], 而且从上述表面形态和内部层绵来看, 在生长晶面附近还存在一个使晶面各处生长比较均匀的临界 σ 区域。一般来说, 从溶液中生长时, 晶体周围溶液的浓度等高线表明, 顶角处的浓度最大, 面中心的最小, 边棱上则居中。而某种不合适的降温程序和对流状态, 或者温度的波动, 又会加剧这种差异。在生长的一段时间内, 可以造成某些晶面, 例如本文所述的 (011) 面附近溶质分布的高度不均匀 (这从图 4 的照片和图 10 的 σ 分布可清楚地看出), 从而使 (011) 面的某些部分 (尤其中部) 处在低于临界 σ 下限的状态下。层绵的能谱分析给出, 生长初期该处的 σ 仅为 0.845 ± 0.025 (标准误差) (图 9)。然而同一 (011) 层绵上的 σ 就有 0.4 的变化, 这样, (011) 面上靠近边棱的由二维成核^[11]形成的直台阶, 在生长的过程中接近晶面上溶液 σ 较低的区域时 (如中部), 台阶的推移速度减慢, 而为后面推移较快的台阶赶上, 增加了台阶的高度。当台阶的高度逐渐增大, 台阶前沿上部和底部附近的溶液 σ 出现差别, 并达到某一定值时^[12], 台阶上部继续向前推移而成为外伸台阶。这时, 由于外伸台阶前端较之下面滞后部分更易得到溶质供应而处在 σ 较大的状态, 又促使外伸台阶更迅速地向前推进。最后, 从该晶面各边棱通过上述相似过程发展的外伸台阶在晶面中部汇合并拢, 并暂时连续地生长出一层晶体, 如图 11 所示。这样, 大片溶液包藏入晶体内部, 形成了宏观层绵, 正如可从图 3(a) 和 (e) 等所看到的比当时生长截面略小的多边楔形。由于不适合的生长条件依然存在, 新品层上仍处于溶质分布高度不均匀的状态, 而且随着

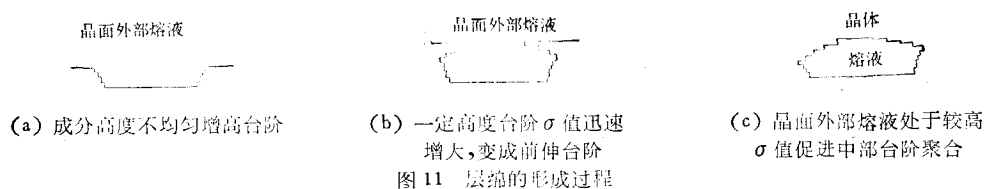


图 11 层绵的形成过程

晶面的增大, σ 的差别越来越大, 上述溶液包藏过程将会再度出现。如此往复继续下去, 便形成了一层大过一层的层绵列, 如图 12 所示。显然 (110) 面的情况是类似的。按照几十种层绵的能谱图和 σ 的分析, KTP 单晶在我们选定的多磷酸盐溶剂中稳定生长的临界 σ 值下限必须大于 1.3。

反之, 当 σ 值高于上述临界区域的上限时, 晶面生长又会处于不稳定的状态, 从而造成类枝蔓生长的情况^[13]。

无论处于什么生长条件和工艺, (100) 面的表面总是由凹凸的直台阶构成。深入观察表明, 工艺条件不当时长出的晶体, 只是其平行于 b 轴的直台阶高度较大, 间距密, 还有

垂直于 $[011]$ 与 $[100]$ 的小台阶的发展;另外由于 (100) 面生长率太小,故一般不易形成宏观层绵。

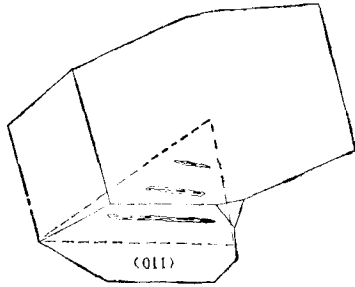


图 12 (011) 内部层绵的分布情况

内部无层绵的晶体其表面直台阶高度低,间距小。在 (011) 和 (110) 面上甚至看不到直台阶条纹。各晶面条纹的高度和间距列于表 1。

采用这种晶体表面形态和内部层绵的观察基本可以作为鉴别生长条件和生长工艺是否恰当的方法。

表 1 熔盐 KTP 晶体表面形态、内部层绵对比

生长条件和工艺	晶 面 形 态				层绵的情况	晶体情况
	晶面	台阶等分布	台阶高度 (μm)	台阶间距 (mm)		
不适合的生长 条件和工艺	$\{100\}$	较多凹凸直台阶	5—10	0.1—1	无层绵	晶体透明区少,甚 至不透明
	$\{201\}$	稍多直台阶	4—5	1—5	有层绵极严重	
	$\{011\}$	2—7 边直台阶 群,偶尔有螺位错 生长丘,及直台阶 与生长丘相互作 用的弯曲台阶	30—70 最大有 0.1— 0.2mm	0.1—0.5	层绵一至多个	
	$\{110\}$	2—3 边直台阶群	10—20	0.2—0.8	层绵一至多个	
好的生长条 件和工艺	$\{100\}$	较少,甚至只有 一个浅凹直台阶分布	0.5—1	1—5	无层绵	晶体无色透明, 不裂
	$\{201\}$	很少直台阶	0.3—0.5	5—15	无层绵	
	$\{011\}$	只有一种直台阶, 甚至看不见条纹	0—1.5	0—10	无层绵	
	$\{110\}$	只有一种直台阶, 甚至看不见条纹	0—1	0—3	无层绵	

- [1] Y. S. Liu, L. Drafall, D. Dentz and R. Bett, General Electric Techn. Rept., No. 82, CRD 018 (Feb. 1982).
 [2] R. F. Beet, G. Gashurov and Y. S. Liu, *Laser Focus*, 21(1985), 110;
 F. C. Zumsteg *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 4980.
 [3] R. A. Stobenberger, Philips Laboratories/Briarcliff, (1988).
 [4] J. C. Baumert, F. M. Schellenberg, W. Lenth, W. P. Risk and G. C. Bjorklund, *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987), 2192.
 [5] C. Fabre, E. Giacobino, S. Reynaud and T. Debuisschert, Proc. SPIE-int. Soc. Opt. Eng., 701 (Eur. conf. Opt., Opt. Syst. Appl., 1986), p. 488.
 [6] J. D. Bierlein and C. B. Arweiler, *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986), 917.
 [7] J. D. Bierlein, A. Ferretti, L. H. Brixner and W. Y. Hsu, *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987), 12.
 [8] 肖超亮, *光学学报*, 4(1984), 1035; 肖超亮, *物理学报*, 29(1980), 270.
 [9] I. Shindo *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 51(1981), 573.

- [10] A. E. Carlson, (1958), Ph. D. Thesis, Univ. of Utah, Ed. Doremus *et al.*, Growth and Perfection of Crystal, (1959), Carlson, p. 421; D. Elwell *et al.*, *J. Mater. Science*, 6(1971), 1499.
- [11] R. A. Lefever, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(1961), 141; W. K. Burton, N. Cabrera, Crystal Growth and Surface Structure, in Crystal growth, Discussion of Faraday Society, No. 5, (1949).
- [12] A. A. Chernov *et al.*, *Soviet Phys. Crystall.*, 9(1965), 388.
- [13] E. A. D. White *et al.*, *Tech. Inorg. Chem.*, 4(1965), 31.

FORMATION AND ELIMINATION OF LAYER-LIKE FLOSS IN THE FLUX KTiOPO_4 CRYSTALS

XIAO CHAO-LIANG LIU YU-JIE WANG QI-WEI LI WEN-XIU

XU YAN-PING TAN JIN-GE JIA SHOU-QIAN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 10 February 1990)

ABSTRACT

The surface morphology and interior flaws of KTiOPO_4 (KTP) crystals grown in potassium polyphosphates flux solution were observed with optical microscopy. The fluctuation pattern of bulk supersaturations across the layer-like floss in the crystals was obtained with scanning electron microscope and energy spectrum analysis. Based on the above results, the causes and process for the formation of macro inclusion-layer-like floss due to the high inhomogeneity of solute distribution on the grown face under some inappropriate growth conditions were elucidated. The flossless and transparent KTP crystals have been grown repeatedly when the concentrations of solution were located in the region of critical bulk supersaturation for steady growth, namely the σ was everywhere larger than the lower limit (~ 1.3) of the region.

PACC: 6150C; 6150J