

感应加热引上法中熔体对流状态 对生长 Nd:YAG 晶体的影响

中国科学院上海光机所 801 组

一、引言

引上法生长晶体时, 熔体对流对晶体生长的影响, 早就引起了人们的注意^[1,12]。但是, 关于熔体内对流的实验与理论研究, 大多针对低熔点晶体, 往往不适用于高温氧化物晶体生长情况。

晶体转动产生了熔体的机械对流, 坩埚壁及底部加热产生了热对流, 二者复合形成了较复杂的熔体对流状态。既影响熔体内热量传输, 也影响着熔体内质量传输, 因而对晶体生长必然会有较大影响。文中将分别针对两种不同类型的炉体, 从大量晶体生长实验结果出发, 探讨熔体对流对生长 Nd:YAG 晶体的影响。

二、熔体对流状态对组分过冷的影响与凸界面晶体的生长

采用感应加热引上法生长 Nd:YAG 晶体时, 坩埚既是盛料的容器, 又是发热体, 在晶体生长中占有重要地位。坩埚的形状与尺寸直接影响熔体内的热对流。热对流与机械对流在一定程度上左右了 Nd:YAG 晶体中由于组分过冷所产生的缺陷。

实验中采用五种规格的坩埚。实验装置密封在 $\phi 360 \times 520$ 毫米的水冷不锈钢炉腔内。每次实验预抽真空度 6×10^{-4} 托, 充入 99.99% 氮气 1.35 公斤/厘米²。从下种到放

肩阶段引上速度为 1.3 毫米/小时, 等径生长阶段为 1 毫米/小时。

实验发现, 对各种坩埚, 在不同转速下生长晶体, 当生长到一定长度之后, 出现丝状包裹物、云层乃至失透等缺陷, 一般认为是组分过冷所引起的。

五种尺寸不同的坩埚配合三种晶体转速范围所做实验的统计结果 (发生组分过冷时晶体平均长度) 列于表 1 中。

表 1

坩埚 编 号	坩 埚 尺 寸 (毫米)	装 料 (克)	晶体完全透明部分的平均 长度(毫米)		
			低 转 速 <20 转/分	中 等 转 速 60~80 转/分	高 转 速 >120 转/分
1	$\phi 50 \times 25$	160	30~40	10~20	50~60
2	$\phi 50 \times 35$	230	50~60	—	—
3	$\phi 50 \times 45$	250	110~120	30~40	80~90
4	$\phi 50 \times 65$	385	110~120	—	—
5	$\phi 66 \times 40$	470	20~30	20~30	90~100

从表 1 可以看出:

1. 低转速生长时 (<20 转/分), 若坩埚直径相同 (如表 1 中的 1#~4# 坩埚), 则坩埚越深越不易发生组分过冷。但当坩埚深度达到一定值后 (本实验条件下, 坩埚深度与坩埚直径的比值约为 1 时), 坩埚深度再增大, 作用不明显; 坩埚深度相同 (如表 1 中 2# 或 3# 坩埚与 5# 坩埚相比较), 直径越小越不容易发生组分过冷。

收稿日期: 1977 年 9 月 1 日。

2. 在中等转速时(60~80 转/分), 无论何种坩埚均易发生组分过冷。

3. 在高转速时(>120 转/分), 无论何种坩埚均不易发生组分过冷。

众所周知, 早在 1961 年, Hurle^[6] 就发展了搅拌熔体的理论。他认为: 当

$$G_l \geq - \frac{mfC_l(1-k_0)}{D \left\{ k_0 + (1-k_0) \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right) \right\}} \quad (1)$$

时, 不发生组分过冷。式中 G_l ——熔体内实际的温度梯度, m ——液相线斜率(当 $k_0 < 1$ 时, m 为负值), f ——晶体生长速度, C_l ——熔体内杂质浓度, k_0 ——平衡分配系数, D ——杂质在熔体内的扩散系数, δ ——杂质扩散层厚度。

按(1)式, 生长速度 f 固定时, 组分过冷的出现与 G_l 、 C_l 及 δ 有关。由表 1 的结果可做如下分析:

1) 因为在生长晶体时, 测定 G_l 值在工艺上有一定困难, 我们只测定了不长晶体时的纵向温度分布。对 1#、3#、4# 和 5# 坩埚测试结果表明: 液面上 5 毫米内温度梯度 G_l 为 50~60°C/毫米, 液面下 5 毫米内 G_l 为 14~20°C/毫米。可见 G_s 与 G_l 均很大。且 G_s 之大小顺序与组分过冷发生之迟早又不一致。此外, 从同一坩埚不同转速的实验结果, 无论晶体转速增加使 G_l 增大^[4] 还是减小^[13], 都无法解释中等转速时组分过冷最容易发生这一客观事实。所以, 表 1 中结果说明, 在该条件下组分过冷出现与否不是 G_l 起了主要作用。

2) 对于 1#、3# 和 5# 坩埚, 低转速时, 发生组分过冷时晶体的平均重量分别为 30 克、120 克和 20 克。由正常分凝关系式:

$$C_l = C_0(1-g)^{k_0-1} \quad (2)$$

式中 C_l 是熔体凝固比分为 g 时的杂质平均浓度, C_0 为熔体内杂质的初始浓度, 本实验中 $C_0=3\%$ 重量比。计算结果, 1#、3# 和 5# 坩埚内发生组分过冷时 Nd 含量分别为

3.74%、5.16% 和 3.09%。显然用 C_l 的不同也无法说明 1#、5# 坩埚的实验中组分过冷发生过早这一事实。

3) 我们认为上述实验结果, 主要是扩散层厚度 δ 起了主要作用。 δ 的大小与搅拌情况有关。考虑到晶体旋转, Burton^[14] 等人给出:

$$\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (3)$$

式中 ν ——运动粘滞系数, ω ——晶体旋转角速度。

据式(3), ω 越小, δ 越大, 组分过冷易于发生。这与我们的实验结果不符。这是因为在导出(3)式时, 只考虑到熔体内的机械对流, 未考虑热对流。但是, 在低转速时, 熔体流动以热对流为主, 从而(3)式必然不适用低转速生长的情况。晶体转速很高时, 熔体对流则以机械对流为主, 随 ω 增大, δ 减小, (3)式定性地成立。这已为高转速生长实验所证实。

4) 在本实验条件下, 只有弄清楚热搅拌和机械搅拌引起的热对流和机械对流的简单模型和它们之间的相互作用, 才能解释表 1 中的实验结果。

由于坩埚壁和底部加热, 较热的熔体从坩埚壁附近由于浮力而上升, 在熔体上方横向流至坩埚中心的过程中逐渐被冷却而下沉(图 1(a)), 这样就造成熔体的热对流。晶体

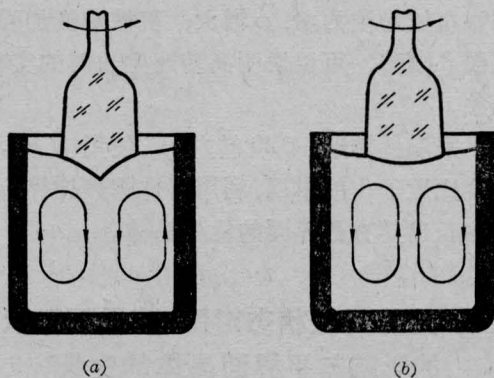


图 1 坩埚内熔体流动的简单模型
(a) 自然对流 (b) 机械对流

旋转作用象一离心风扇，牵动晶体下方的熔体上升并从晶体四周被甩出去，形成了熔体的机械对流(图1(b))。不论何种对流方式， δ 大小均与界面处熔体切向流动速度有关，流速越大， δ 愈小。

在低转速生长时，熔体内以热对流为主，由于热对流作用使 δ 变薄，这可以说明同一坩埚内低转速生长时，组分过冷不易发生这一实验现象。而热对流的强弱与熔体高度有关，坩埚深度增加，热对流将加强， δ 变小，这正好与1#~4#坩埚低转速生长时的情况相吻合。增大坩埚直径，似乎不能增强熔体内的热对流。相反，由于从坩埚壁附近上升的较热熔体在流向坩埚中心过程中，由于所经路程较长，在未到达固液界面之前就被冷却而部分下沉，使晶体界面附近的热对流反而变弱，这似乎可以用来解释5#坩埚低转速生长时的实验结果。从图1可以看出，热对流与机械对流方向相反。随晶体转速增加，热对流将被晶体旋转引起的机械对流所削弱，而机械对流尚未占主导地位。从而固-液界面附近熔体切向流速小， δ 明显变大，组分过冷现象很容易产生。本实验条件下，当晶体直径为 $\phi 16\sim 18$ 毫米时，这一“危险”转速区为60~80转/分。在不同的实验装置或不同的实验条件下，可能不存在这一“危险”转速区或者这一“危险”转速区具有不同的转速值。随着晶体转速进一步提高，熔体对流则以机械对流为主， ω 增大，机械对流加强，从而 δ 变薄，可以说明高转速生长时的实验现象。

采取低转速(<20转/分)，使用直径与深度比近于1的坩埚，利用熔体的热搅拌，可以生长出具有凸界面的优质晶体。

三、熔体对流状态对固-液界面形状的影响与平界面晶体的生长

采用 $\phi 110\times 600$ 毫米石英管密封炉腔，

感应圈置于石英管外，保护气氛为氩气，生长时炉内气压为1.5公斤/厘米²。

实验中，经常发生晶体直径突变现象。当晶转为70转/分，若晶体直径 d 为14~15毫米时，直径突变发生在晶体长度 L 约为50~60毫米处； d 为20毫米时，则 L 为30毫米处，且有很好的重复性。开始晶体直径迅速增大，用升温操作往往也来不及抵消这一趋势。之后，晶体直径突然明显缩小，虽经大幅度降温，往往不能克服直径突然缩小这一现象的发生。

经多次实验观察发现：突变发生前后，熔体表面的流动花纹也发生了变化。突变发生前，熔体表面只见到一条暗线(图2(a))，突变发生后，晶体周围出现了环形暗线(图2(b))。这与生长GGG晶体^[15]时所观察到的现象基本一致。检查晶体固液界面形状，发现突变前为凸界面，突变后为平界面。

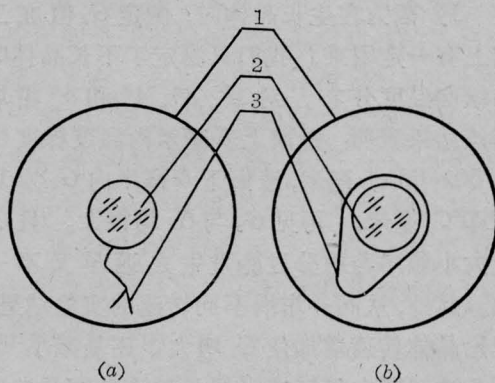


图2 液面花纹的变化示意图

(a) 突变前；(b) 突变后。

图中，1—坩埚；2—晶体；3—液面暗线

直径突变现象仍然可以用图1所示的简单模型加以解释。开始时，熔体流动以热对流为主，熔体表面花纹如图2(a)所示。随晶体加粗并拉长，熔体深度小，热对流逐渐减弱，达到某一临界值时，机械对流占主导地位，此时液面花纹如图2(b)所示。

依据关系式^[16]：

$$A = \frac{1}{f\rho}(Q_1 - Q_2) \quad (5)$$

(式中 A ——晶体截面积, ρ ——宽度, Q_1 ——晶体对系统散出的热量, Q_2 ——晶体从系统获得的热量) 就可以很容易理解突变现象的由来。

开始, 热对流担负着传热的主要作用, 随着晶体增长, 熔体下降, 热对流减弱, 传给晶体的热量也逐渐减少, 最后可减至一极小值。当机械对流占主导地位后, 晶体下方较热的熔体被迫流向固液界面, 又为晶体带来大量热量, 致使晶体直径突变缩小。

依据上述分析, 克服“突变”有两种办法。一是: 一开始就提高晶体转速, 促使晶体界面附近一开始就以机械对流为主, 并始终维持这一状态, 直至生长结束。其二是: 使晶体转速降低, 晶体直径细些, 始终维持熔体流动以热对流为主的状态。上述设想完全为实验所证实。

虽有不少作者研究过小晶面形成的机理^[17, 18], 并提出消除小晶面的办法^[19, 20], 但迄今为止, 感应加热引上法生长 Nd:YAG 晶体, 大多为凸界面晶体, 并避开小晶面切取激光棒。这是因为在整根晶体生长期间都保持一个平坦的固-液界面, 在工艺上十分困难^[21]。但是为了获得大直径光学均匀性好的激光棒, 有必要摸索平界面晶体生长的规律。

既然液面花纹由图 2(a) 转变为图 2(b) 所示的花样时, 固-液界面随之由凸变平, 那么只要在生长过程中以经验程序缓慢降低转速, 大致维持刚转变时液面花纹的形态, 就有可能实现大尺寸平界面晶体的生长。

我们采用如下操作流程: 下种时晶体转速为 60 转/分, 开始引上后以每小时 3 转/分的速率增加转速, 此时晶体直径慢慢放大。当晶体长度为 15~20 毫米, 直径为 $\phi 15\sim 18$ 毫米, 转速为 110~75 转/分时, 出现熔体对流状态的转变, 液面花纹也发生变化。此后, 根据晶体直径不同, 以每 2~4 小时 1 转/分

的速率降低转速(一般是晶体直径大, 降得快些), 直到生长结束。我们稳定地生长出大尺寸平界面晶体, 能获得光学均匀的激光棒。

参 考 文 献

- [1] D. S. Robertson; *Brit. J. Appl. Phys.*, **17** (1966) 1047.
- [2] J. R. Carruthers; *J. Electro-Chem. Soc.*, **114** (1967) 959.
- [3] J. R. Carruthers, K. Nassau; *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 5205.
- [4] N. Kobayashi, T. Arizumi; *Japan. J. Appl. Phys.*, **9** (1970) 361.
- [5] N. Kobayashi, T. Arizumi; *Japan. J. Appl. Phys.*, **9** (1970) 1225.
- [6] D. T. J. Hurle; *Solid State Electron.*, **3** (1961) 37.
- [7] W. Bardslev, J. M. Callan *et al.*; *Solid State Electron.*, **3** (1961) 142.
- [8] J. G. Grabmaier, R. D. Platter *et al.*; *J. Crystal Growth*, **20** (1973) 82.
- [9] P. A. C. Wiffin, J. C. Brice; *J. Crystal Growth*, **10** (1971), 91.
- [10] K. M. Kim, H. E. Temple; *J. Crystal Growth*, **34** (1976), 177.
- [11] K. M. Kim, A. F. Witt *et al.*; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, No. 9 (1972), 1218.
- [12] D. T. J. Hurle; *J. Crystal Growth*, **13/14** (1972), 39.
- [13] 激光晶体编辑组,《激光晶体》, p 86, 固体激光技术基础丛书之二, 1976 年出版。
- [14] J. A. Burtan, R. C. Prim *et al.*; *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1987~1991.
- [15] K. Takagi, T. Fukazawa *et al.*; *J. Crystal Growth*, **32** (1976), 89.
- [16] R. G. Rhodes; *Imperfection and Active Centers in Semiconductors*. Macmillan, New, York, 1964. pp. 125.
- [17] 武居文彦, 高须新一郎等; 《东芝レビュー》, **24**, No. 12 (1969), 1507~1515.
- [18] J. Basterfield, M. Prescott *et al.*; *J. Mater. Sci.*, **3** (1968), 33.
- [19] B. Cockayne; *J. Crystal Growth*, **3/4** (1968), 60.
- [20] W. R. Wilcox; *J. Crystal Growth*, **7** (1970), 203.
- [21] Ken-Ichi Hori *et al.*; *Fuji Tsu. Scient. AND. Tech. J. Dec.* (1973), 105.