

Nd:YAG 晶体的组分过冷和溶质偏聚

姚 广 涛*

(华北光电研究所)

提 要

在提拉法生长的 Nd:YAG 晶体中有很多缺陷,它与生长界面附近的溶质边界层中出现组分过冷和局部发生溶质偏聚有关。本文对此进行了分析,并提出克服组分过冷和消除引起溶质偏聚的条件。

Constitutional supercooling and segregation of solute in the growth of Nd:YAG crystals

Yao Guangtao

(North-China Research Institute of Electro-Optics)

Abstract

Many defects in Nd:YAG crystals grown with Czochralski method are caused by constitutional supercooling and segregation of local solute appearing in the boundary layer near the grown interface. These are analyzed and effective measures are proposed to eliminate conditions for constitutional supercooling and solute segregation.

一、组分过冷的形成

由于掺质 Nd 的分凝系数 $K < 1$, 所以由界面向熔体形成了一个溶质按下式分布的边界层:

$$C_L(x) = C_s + (C_L - C_s) \exp\left(\frac{V}{D} \delta - \frac{V}{D} x\right) \quad (1)$$

式中 C_s 为固相溶质 Nd 的浓度, V 为界面的实际生长速度, D 为溶质扩散系数, δ 为边界层厚度, C_L 为熔体中溶质的平均浓度。

溶质边界层中的凝固点(熔点)则按下式分布:

$$T_1(x) = T_m - m \left[C_s + (C_L - C_s) \exp\left(\frac{V}{D} \delta - \frac{V}{D} x\right) \right] \quad (2)$$

式中 T_m 为纯溶剂的凝固点(这里是纯 YAG 晶体的熔点), m 为液相线的斜率。

生长界面以外的熔体中的实际温度按下式分布:

收稿日期: 1979年9月24日。

* 参加本工作的还有何林芳, 张凤香, 惠建英, 林东辉同志。

$$T_2(x) = T_m - m \left[C_s + (C_L - C_s) \exp\left(\frac{V}{D} \delta\right) \right] + Gx \quad (3)$$

式中 G 为温度梯度(熔体中界面附近)。

根据(2)式和(3)式的函数曲线可以看出, 溶质边界层内不出现组份过冷生长的临界条件为:

$$\left. \frac{dT_2(x)}{dx} \right|_{x=0} \geq \left. \frac{dT_1(x)}{dx} \right|_{x=0}$$

即:

$$\frac{G}{V} \geq \frac{mC_L(1-k_0)}{D[k_0 + (1-k_0)\exp\left(\frac{V}{D} \delta\right)]} \quad (4)$$

式中 k_0 为平衡分凝系数

只要生长界面以外(向着熔体)的温度梯度 G 和界面的实际生长速度 V 满足(4)式就不会在溶质边界层中出现组份过冷生长。显然采用适当的大温度梯度和较低的拉晶速度是有利于克服组份过冷的。然而在实际拉晶过程中, 由于工艺上的原因常在整体或局部范围的溶质边界层中出现不满足(4)式的条件, 因而发生了胞状界面的组份过冷生长。由于胞谷不易排除溶质, 因此形成溶质浓度偏高的网络状边界(见图 1、2)。随着胞状界面

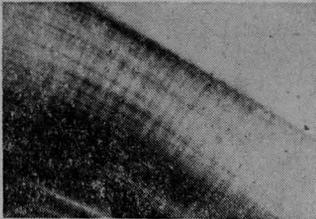


图 1 组份过冷生长所形成的胞状界面和纵向条纹(20×)

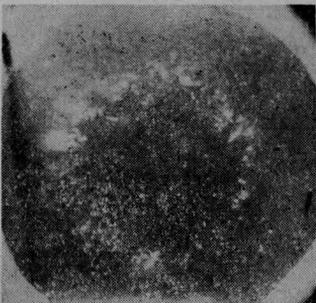


图 2 组份过冷生长形成的网络结构(30×)

的推移, 在三维分凝作用下胞谷的溶质浓度迅速增高, 凝固点明显降低, 终于形成低熔点的液滴, 这就是组份过冷生长所引起的溶质在胞谷偏聚的结果。Nd:YAG 晶体中很大一部分缺陷与这类低熔点液滴的出现及其结晶运动有关。

二、溶质偏聚、位错和“二次缺陷”

生成低熔点液滴的条件是溶质在边界层中发生局部偏聚。除了组份过冷生长以外, 诸如: 凹形生长界面(见图 3)、非均匀生长或非均匀熔蚀所造成的界面沟道以及露头于界面的位错都能引起溶质局部偏聚(见图 4)。

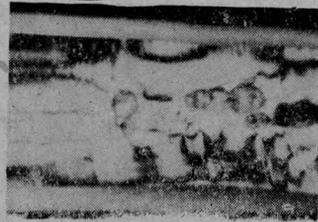


图 3 凹面生长晶体中心溶质偏聚所形成的胞状缺陷

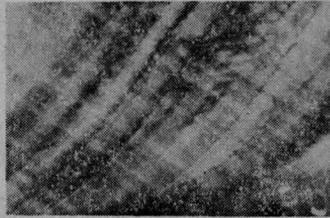


图 4 为溶质缀饰的大量位错大致垂直于生长界面延伸(30×)

低熔点液滴含有较高浓度的溶质, 因此结晶时与包围它的晶体基底会发生晶格不匹配, 由此产生应力和位错, 这种位错是围绕着熔滴形成的一组丛状位错, 南京大学在包裹物周围观察到位错呈丛状分布。当位错丛露头于生长界面, 则随着界面的推移大致垂直于界面延伸。如果低熔点液滴完全被封闭在晶体内部做区熔运动, 则形成的位错不能达及生长界面, 因此也就不能延伸。那些随着

界面推移而延伸的位错，在溶质的缀饰作用下又造成了新的溶质偏聚条件，随着界面生长，溶质在位错露头处不断富集，其结果是周期性地生成有限尺寸的低熔点液滴或者是附在位错丛上的管道(见图 5、6)。脱离位错丛的低熔点液滴完全重复爬行、区熔和向心结晶三个运动阶段，在晶体中形成一种独特的串状溶质尾迹和串状沉淀包裹物，包裹物周围同样常见到镶嵌的片状裂隙(见图 7)。



图 5 溶质缀饰位错丛形成串状溶质尾迹(50×)



图 6 溶质缀饰位错丛形成管道(50×)

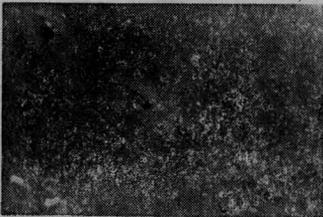


图 7 镶有片状裂隙的串状沉淀包裹物(150×)

这种串状或线(管)状缺陷在用比较凸或凹的界面生长的晶体中最容易观察到。只是前者位错由内向外倾斜延伸而后者则是由外



图 8 深凹界面位错由外向内延伸

(晶体表面)向内延伸(见图 8)并且汇聚于晶体中心。然而在比较接近于平界面生长的晶体中，由于位错丛的延伸方向，低熔点液滴的爬行和区熔运动方向都很相近，所以它们的运动痕迹常混在一起不易区分。从本质上分析这种串状缺陷与前面所谈及的溶质偏聚所产生的缺陷基本一样，但从生成的次序上来看串状缺陷显然是二次生成的缺陷，是由溶质偏聚所产生的位错诱导出来的缺陷。

三、消除溶质偏聚条件，生长优质单晶

从大量的观察中发现，溶质偏聚是造成一大类晶体缺陷的根源。为了消除溶质偏聚，首先应考虑采用适当的大温度梯度和较低的拉速生长晶体，避免组份过冷生长；与此同时必须提高控温精度，减少或消除温场突变，使界面上的最大温度起伏满足(5)式，以确保界面不被熔蚀，因为组份过冷生长常发生在界面被熔蚀以后。

$$\left| \frac{dT/dt}{G} \right|_{z=0} \leq V_0 \quad (5)$$

式中 $|dT/dt|_{z=0}$ 为生长界面上的温度起伏速率； $|G|_{z=0}$ 为由界面向熔体的温度梯度； V_0 为拉晶速度。

其次是根据对我所多年来生长的 Nd:YAG 晶体的观察认为采用凸界面(顶角 $\geq 80^\circ$ ； $\leq 100^\circ$) 生长有助于消除溶质偏聚，例如在同样控温精度条件下在整个界面上出现组份过冷生长的情况减少了；克服了在凹界面生长的晶体中常出现的较大胞状物和管

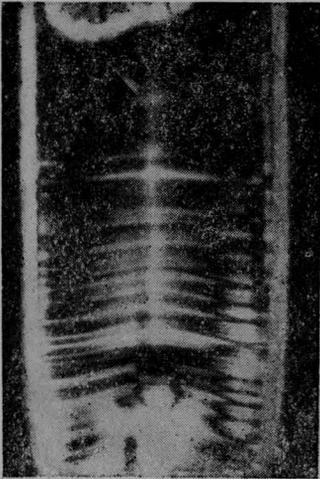


图9 凹面生长径向应力不均匀(3×)



图10 微凸面生长径向应力仍不均匀

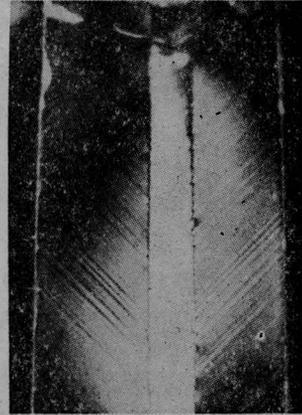


图11 凸面生长除核心外径向应力均匀(2×)



图12 凸面生长核心附近有溶质偏聚(2×)



图13 凸界面生长的晶体中的核心和边心(2×)

状物,并使整个界面溶质分布比较均匀(见图9~12)。不足的地方是晶体中有小晶面生长形成的内核、侧心和边心(见图13),影响选取较大尺寸的激光棒。其次是晶体核心(内核)附近有时出现局部溶质偏聚现象并能产生二次缺陷(见图12),其原因可能与小面和非小面交界区非均匀生长所形成的沟槽有

关。尽管如此,凸界面生长的晶体无论在有效地克服散射颗粒上还是在提高晶体的光学均匀性上都普遍优于凹界面生长的晶体或微凸界面生长的晶体。

四、结束语

多年来在寻求获得优质Nd:YAG晶体的研究工作中遇到两大困难:一个是散射颗粒,一个是光学不均匀,而散射颗粒最为有害。我们用偏光显微镜对大量散射颗粒进行了观察,分析了它们的生成规律,从而发现散射颗粒中以组分过冷生长和局部溶质偏聚所生成的缺陷为主,所以生长优质晶体首先必须消除组分过冷和局部溶质偏聚的条件。前人的实践经验是满足前面(4)式可以避免组分过冷生长,我们的经验是当采用了慢拉速(1.2毫米/小时(和较大温度梯度后,组分过冷生长常发生在界面被侵蚀以后。而局部溶质偏聚则多发生在凹界面生长的晶体中:我们认为前者是因为工艺条件不稳定,主要是温度起伏过大以至破坏了(4)式的条件造成暂时性的组分过冷生长。而后者则主要是因为凹界面不利于排杂所致。为此我们建议提高控温精度,保证满足(5)式并且采用凸界面生长工艺,这是目前获得优质高产的有效途径。