

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0451-02

# 晶体激光加热基座生长法的新进展\*

蒋毅坚

(北京工业大学国家产学研激光技术中心, 北京 100022)

R. Guo A. S. Bhalla

(Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, PA 16802, USA)

**提要** 介绍了晶体激光加热基座生长法的最新进展。具体表现在:所生长晶体的尺寸大幅度提高,直径可达2~3 mm;晶体以高速度生长,最高可达150 mm/h;成功地生长出了含有铅元素的晶体,开发出新型压电铁电材料;实现了共晶型晶体的生长,如微波介电材料 $MgTiO_3-CaTiO_3$ 。这些新进展使激光加热基座生长法成为一种实用化的晶体生长技术。

**关键词** 激光加热基座生长法, 晶体生长, 新进展

**中图分类号** O78 **文献标识码** A

## New Development of the Laser Heated Pedestal Growth Technique

JIANG Yi-jian

(National Center of Laser Technology, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

R. Guo A. S. Bhalla

(Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, PA 16802, USA)

**Abstract** In this paper, the new development of the laser heated pedestal growth (LHPG) technique is introduced. The diameter of the crystal grown by LHPG has been increased to 2~3 mm. The growth speed of LHPG has been increased to 150 mm/h. Lead-containing ferroelectric single crystals have been grown by LHPG successfully. Fiber crystals of eutectic composition  $MgTiO_3-CaTiO_3$  system have also been obtained.

**Key words** laser heated pedestal growth technique, single crystal growth, new development

## 1 引言

晶体的激光加热基座生长法(LHPG)是把激光聚焦在源材料棒(陶瓷棒)的顶部,使其熔化,并形成不与容器接触的微小熔区;然后把籽晶端部伸入熔区,待其熔化后,再向反方向以适当速度从源棒拉出籽晶,即可生长出晶体。这是一种快速、经济地生长小直径晶体的有力方法,在晶体光纤激光器、晶体光纤倍频器、高温超导线材、高温传感器等领域有重要应用前景<sup>[1~5]</sup>。该方法的优点是:(1)生长速度快,一般为每小时几十毫米;(2)不需要使用坩埚,因而污染少,生长温度范围宽,适用于各种熔点的晶体

生长(1000~3000℃);(3)生长区温度梯度大,可生长异成分熔化的多组元晶体;(4)直观性强,便于控制,可在晶体生长过程中及时调整生长温度、生长速率、气氛和压力;(5)通过改变陶瓷源棒的成分便于控制晶体的组分,特别适合于功能材料的掺杂改性。该方法的不足之处是所生长晶体的尺寸太小,一般为晶体纤维,直径为0.1~0.5 mm,限制了其应用。

本文着重介绍了近年来激光加热基座生长法在提高晶体尺寸、增大生长速度、生长含铅晶体、实现共晶生长等方面取得的新进展。

## 2 晶体生长的尺寸大幅度提高

LHPG的关键是激光要稳、准、匀,同时能量的

\*北京市自然科学基金(2002005)、教育部青年骨干教师基金资助课题。

输入与消耗要平衡。要想实现大尺寸晶体的生长,关键是使激光束均匀地辐照到陶瓷源棒上,形成一个平衡稳定的熔区;同时采用大功率、高光束质量的激光器。我们通过改进激光聚焦方式,使所生长的晶体的尺寸大幅度提高,横截面直径由 0.5 mm 左右提高到 2~3 mm,长度可达 80~100 mm。运用该技术,成功地进行了人工蓝宝石晶体的生长,并应用于装饰性人工宝石的生产。

对直径大于 1.0 mm 的铁电晶体,已可以系统测量其介电系数、压电系数、热释电系数、热膨胀系数随温度的变化以及电滞回线。由此可见,LHPG 技术已成功地应用于材料科学与工程。

### 3 高速生长莫来石晶体

采用 LHPG 技术生长晶体,速度通常为 20~50 mm/h;速度再快,将造成熔区不稳定,影响晶体生长的质量。通过改进激光聚焦方式、优化生长条件,一部分晶体可以超过 100 mm/h 的高速度生长。例如,莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )晶体经过适当掺杂可以作为激光晶体,其生长速度可达 120~150 mm/h,晶体均匀透明、无瑕疵。此外,经过特种掺杂的大尺寸的莫来石晶体,还可作为新型人工绿宝石。

### 4 含有铅元素的晶体的生长

含铅铁电晶体往往因具有大的介电、压电、电光和机电耦合系数而倍受青睐。由于 PbO 在高温下易挥发,破坏了正常的化学配比和成分的均匀性,使得这类晶体很难生长。近年来国内外在借助熔剂法和坩埚下降法生长 PZN-PT 和 PMN-PT 晶体方面有很大突破,但快速、高质量的生长含铅晶体的方法仍是各国学者追求的目标。

在对传统的 LHPG 装置进行改造的基础上,通过对陶瓷源棒组分的调整和对生长温度、提拉速率、生长气氛的控制以及选择合适的籽晶,成功地生长出了含有铅元素的晶体 PSKNN 和 PMN-PT 晶体<sup>[6]</sup>。晶体透明,呈淡棕色,绝大部分没有裂纹;X 射线衍射结果表明,所生长晶体均呈单一晶相;电子探针分析结果表明:晶体按化学计量比生长,在所生长晶体的横截面上,化学组分的均匀性是好的。

### 5 实现共晶型晶体的生长

微波通讯的发展迫切需要开发新型高介电常数、低介电损耗、低温度系数的微波介电材料。 $\text{MgTiO}_3$  在微波频率下介电常数为 16、损耗因子为  $4.5 \times 10^{-5}$ ,温度系数为  $-45 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ;而  $\text{CaTiO}_3$  则具有正的温度系数( $800 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ )。如果将这两种材料以  $(\text{Mg}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$  比例混合,则可得到零温度系数、低损耗的微波介电材料。

采用 LHPG 技术成功地生长出  $(\text{Mg}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$  晶体。该晶体不仅在介电性质上满足设计要求,而且具有独特的微观结构。扫描电镜、电子探针和显微拉曼光谱的分析结果表明:在  $(\text{Mg}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$  晶体中, $\text{CaTiO}_3$  并没有进入  $\text{MgTiO}_3$  的晶格,而是以针状或薄片状的形式平行生长于  $\text{MgTiO}_3$  晶体的基体中,实现了两种晶体共生于一体的共晶型晶体的生长。

### 6 结 论

LHPG 技术的成熟与发展使得它正从一种实验研究技术向工业生产技术转变,应用领域涉及材料科学与工程、信息、自动控制与国防。

#### 参 考 文 献

- 1 R. S. Feigelson, D. Gazit, D. K. Fork *et al.*. Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O fibers grown by the laser heated pedestal growth method. *Science*, 1988, **240**:1642~1645
- 2 Huo Yujing. *Crystal Fiber: Essentials of Advanced Materials for High Technology*. Beijing: Science Press, 1993. 726~731 (in Chinese)
- 3 Hou Jianguo, Tang Dingyuan, Chen Chuangtian *et al.*. Growth of bismuth-barium metaborate single crystal fibers along the phase matching direction. *Chin. Phys. Lett.*, 1990, **7** (12):568~571
- 4 Wu Shusheng, Wang Aihua, Wu Jingming *et al.*. Growth and laser properties of Ti:sapphire single crystal fibers. *Electron. Lett.*, 1995, **31**(14):1151~1152
- 5 Que Wenxiu, Huo Yujing, Yao Xi. Lithium niobate single crystal fiber with step refractive index cladding. *Chin. J. Laser* (中国激光), 1994, **A21** (12): 953~956 (in Chinese)
- 6 Jiang Yijian, R. Guo, A. S. Bhalla. PSKNN ferroelectric single crystals grown by laser heated pedestal growth technique. *Chin. J. Laser* (中国激光), 2000, **A27**(9):842~846 (in Chinese)