

# 三温区溶质传输助熔剂法生长 BaTiO<sub>3</sub> 晶体

徐军 吴光照 马笑山 张新民 邓佩珍

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** BaTiO<sub>3</sub> 晶体新的生长方法, 即感应加热三温区溶质传输熔剂法。其要点使高温熔体分为三个温区, 坩埚顶部为生长区(A区), 温度最低, 坩埚底部为溶解区(C区), 温度高于生长区, 营养料置于此区, 坩埚中部为高温区(B区), 在此区将杂晶溶解。还阐述了此法的机理, 调试创造了稳定适宜的三温区温场。用此法生长出了优质 BaTiO<sub>3</sub> 大单晶, 尺寸达 30×30×15 mm, 并初步观测了其畴结构形貌, 实验测定了晶格常数和居里点。

**关键词** 光折变晶体, 助熔剂法, 三温区。

## 1 引 言

光折变效应起初是作为非线性和电光晶体中有害的光损伤现象而被发现和研究的<sup>[1]</sup>, 正是这种光感应折射率的变化, 提供了光相互作用的许多新现象, 从而开拓了新的应用领域。二十多年来已经发现了许多优良的光折变晶体<sup>[2,3]</sup>。对光折变效应及其应用的研究, 预示着这类晶体为光电子技术的发展带来了新的推动力。在所有光折变晶体中, 由于四方相的 BaTiO<sub>3</sub> 晶体有着很大的电光系数  $r_{51} = r_{42} = 1640 \text{ Pm/V}$ , 特别引人注目。但是由于 BaTiO<sub>3</sub> 晶体结构和结晶习性等诸方面的原因, 生长极其困难, 晶体尺寸小, 质量差。十九世纪开始, 人们就试图通过火焰法、直拉法等制取 BaTiO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>, 但都没有取得成功。后来 Linz 等人发明了顶部籽晶溶液生长法(TSSG法)得到边长为 0.5 cm 的立方单畴单晶<sup>[5]</sup>。1988年, 美国的 Sanders Associate 和中国科学院北京物理所分别报道已获大尺寸的晶体毛坯, 但这一方法对设备和工艺上的要求极为苛刻, 例如需要温度精度  $\leq 0.3^\circ\text{C}$  控温装置<sup>[6~8]</sup>且性能指标无法保证。所以作者提出一种新型方法, 力图获得优质的 BaTiO<sub>3</sub> 晶体。

## 2 生长与温场

### 2.1 生长方法和原理

由相图可知, BaTiO<sub>3</sub> 晶体在熔点 1618°C 为六方相, 冷却到 1460°C 将发生相变, 成为立方相。六方相到立方相属破坏性相变, 为了得到立方相, 温度必须低于 1460°C 生长, 采用助熔剂法生长是适宜的。

通常使用的助熔剂法为渐冷法, 这样带来了许多缺点: 如高温溶液粘度随温度降低而有

较大变化,生长末期,溶液粘度往往过大而不利于晶体生长;结晶区间窄小,无足够溶质析出,难以得到大晶体;另外,降温速度直接影响生长速度,要求控温及降温精度高,增加了晶体生长的难度,本文提出的方法为恒温生长。

本方法的要点是使高温溶液分为三个温区,如图 1 所示,坩埚顶部为生长区(A 区)温度最低,坩埚底部为熔解区,由于溶质密度大于溶剂密度,因此过量的溶质沉积于此区(C 区),温度高于生长区。坩埚中部为高温区,温度最高(B 区),营养料在 C 区溶解,靠扩散到达 B 区,在此高温区将杂晶溶解,靠对流作用输送到 A 区,由于温度降低而呈过饱和态,使晶体稳定生长。温区的创造靠感应加热,调整线圈、保温装置及坩埚的尺寸与位置获得。

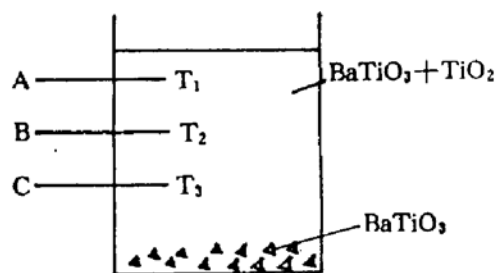


Fig. 1 Three-temperature-zone gradient transport technique,  $T_2 > T_3 > T_1$

## 2.2 温场测试

采用 WDT-702 型电位差计,把铂金管套在双铂铑热电偶上,测量了坩埚中熔体的轴向温度分布。表 1 是不同测量点的热电偶的毫伏数,图 2 是其对应的曲线。其中  $x$  为熔体至坩埚底的距离, $mV$  为双铂铑热电偶的电位差计读数。由表 1 和图 2 可知,确实成功地在熔体中得到三个温区,A 区温度最低,B 区温度最高,C 区温度高于 A 区。

Table 1 Temperature at the different points of crucible

$x$ (mm)	$mV$	$T$ ( $^{\circ}C$ )
0	8.624	1369
15	8.712	1377
32	8.716	1378
47	8.709	1377
62	8.692	1376
76	8.630	1370
84	8.525	1361
88	8.410	1350

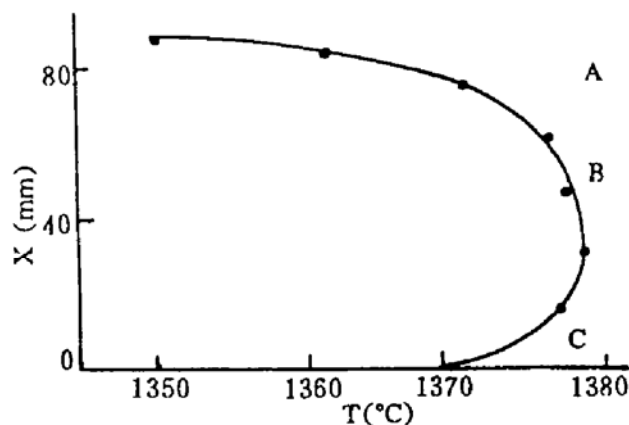


Fig. 2 Distribution of the temperature in the melt,  $x$  distance from bottom of the crucible

A 区温度梯度为  $1.2^{\circ}C/mm$ ,高出一般助熔剂法的温度梯度( $0.1^{\circ}C/mm$ )一个数量级,此区熔质传输方式为对流,有利于提高晶体生长速度。C 区至 B 区温场梯度为  $0.05^{\circ}C/mm$ ,由此可知,此区熔质传输主要方式是扩散。合适的温度梯度对于晶体生长是至关重要的,它在很大程度上取决于结晶装置的结构及晶体的类型,只有通过多次实验,才能确定最佳的温度梯度。

## 2.3 生长工艺

助熔剂法生长首先要考虑助熔剂和饱和点的选择,本文以过量  $TiO_2$  (34 mol%) 为助熔剂,饱和点温度对应  $1400^{\circ}C$ 。称取摩尔配比为 67 mol%  $TiO_2$  + 33 mol% BaO 放入  $\varnothing 70 \times 100$  mm 的铂金坩埚内,开始只装少量原料,待其完全熔化并将  $CO_2$  气体排放完毕之后,重新加入原料,每次静置一段时间,保证  $CO_2$  排放完毕,直至最后原料全部加入为主。这时直接从顶部熔体中投入  $BaTiO_3$ ,因密度差异,它将在熔体中下沉。同样每次只加少量原料,让它充

分溶解,同时略升温度,以保证中部和顶部原料维持熔融状态。原料添加完毕之后,即可进行生长。先将原料加温至熔点,在原料重新熔化之后维持数小时,使溶质趋于稳定分布,同时缓慢放下沿[001]方向切取的籽晶,使整个晶体达到热平衡,当籽晶下放到液面附近时,维持一段时间,然后略升高温度,同时让籽晶接触液面,并以一定角速度旋转。在观察到籽晶上有新的晶体析出后,就可以引上晶体,晶体生长的整个过程在恒温下进行。生长完毕之后,提起晶体,使之脱离液面,然后降温,以便减少晶体内部热力。通常在1~2天内冷却至室温,所得到的晶体都呈绿色,为单晶。

在生长工艺中,很重要的两点是拉速和转速的选择。

拉速对晶体生长及质量的影响是显而易见的,当提拉速度过快,甚至超过溶质从C至B的扩散速率时,固液界面处溶质的浓度降低得不到充足的溶质供应,这时易产生助熔剂包裹物缺陷,严重时会出现拉脱,通过实验发现1.5~2.5 mm/day的拉速较为合适。

晶体转速对于生长过程的影响也是至重要的。晶体转动的直接作用是搅拌熔体,并产生强制对流。晶体转动也可能影响到界面的形状、界面附近的温度梯度,增加温场径向对称性。按照边界层理论,增大转速可以提高生长速率,但在实验中发现,转速过快时,已长成的晶体会重新溶解,晶体出现不规则形状,显示出凹界面,较为满意的转速为5~30 RPM。

### 3 晶体检测

#### 3.1 畴结构形貌

电畴是指自发极化方向一致的区域,通过偏光显微镜拍摄了BaTiO<sub>3</sub>单晶的电畴结构,如图3(a)和图3(b)所示。从图中看到四方BaTiO<sub>3</sub>中只存在正交的90°畴壁和反平行的180°畴壁,且180°畴壁薄,而90°畴壁要厚得多,90°畴极易显露,180°畴不易显露。不同极化方向的相邻电畴的交界处称为畴界。

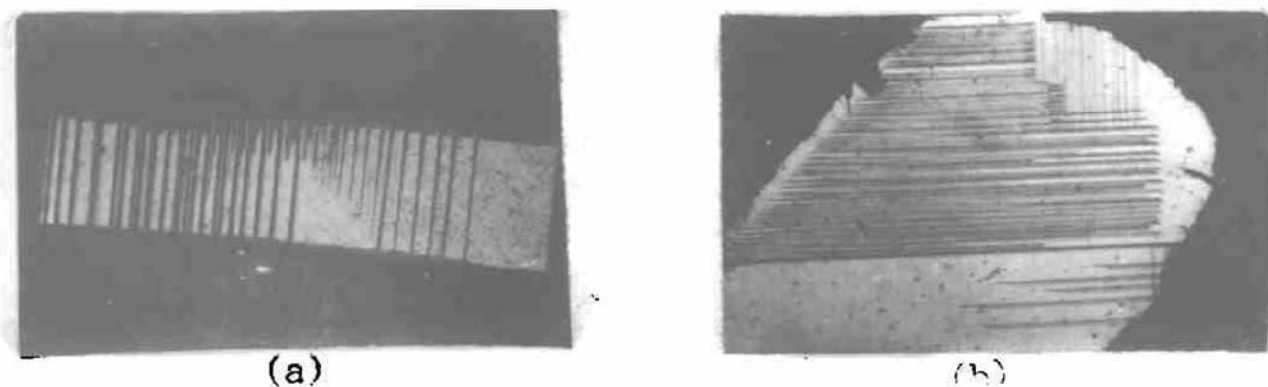


Fig. 3 (a) 90° walls between domains in BTO crystals ( $\times 60$ ) (b) 90° domains in BTO crystals ( $\times 60$ )

为了消除畴结构,进行单畴化处理:将沿(001)和(100)方向切割成12×10×10 mm大小的立方块进行抛光,然后在晶体两端加电极,升温至居里点( $\sim 120^\circ\text{C}$ )以上,约在135°C左右,加上1000~1600 V/cm的电场,维持6~8 hr。然后在保持电场情况下,缓慢冷却至室温,最后除去电场,经过极化处理的晶体消除了畴界,可获得透明单畴化的晶体,如图4所示。

#### 3.2 杂质物



在一些晶体中，显微镜下观察到一些形状不规则的杂质物，大小在 12~45 μm 之间，杂质物的存在将严重影响晶体质量，如图 5 所示。杂质物往往在晶体中形成一些尖劈形的新畴。新畴与旧畴的极化方向相差 90°。杂质物主要来自原料不纯，通过提纯原料来解决。



Fig. 4 Polished cube after mechanical and electropolishing

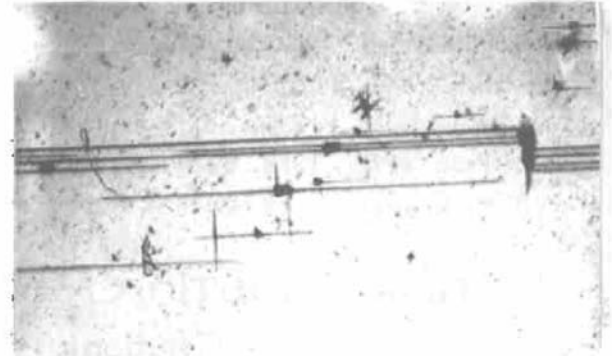


Fig. 5 A typical domain caused by the inclusions (×60)

## 4 性能测试

### 4.1 结构测试

BaTiO<sub>3</sub> 晶体从熔点开始随温度下降经几个不同的相，其中具光折变效应的是四方铁电相。实验采用荷兰 ENRAF-NONIUS 的 CAD4 四周单晶 X 光衍射仪测定晶体结构，测量结构见表 2，确定晶体结构为四方相，最大峰值对应于(101)面[或(110)面]与文献报告一致<sup>[8]</sup>。

Table 2 Determination of tetragonal BTO crystal

$a = (0.39767 \pm 0.00002) \text{ nm}$	$\alpha = (90.0284 \pm 0.0068)^\circ$	$V = 0.06333 \text{ (nm)}^3$
$b = (0.39770 \pm 0.00003) \text{ nm}$	$\beta = (90.0215 \pm 0.0059)^\circ$	
$c = (0.40004 \pm 0.00003) \text{ nm}$	$\nu = (90.0181 \pm 0.0056)^\circ$	

### 4.2 居里点测量

BaTiO<sub>3</sub> 单晶从四方相到立方相的相变中，自发极化强度在居里点发生突变，并在相变过程中有潜热产生，据此采用了差热分析的方法测定晶体居里点  $T_c$ ，DTA 曲线见图 6。采用光谱纯原料生长的晶体，居里点为 129°C。

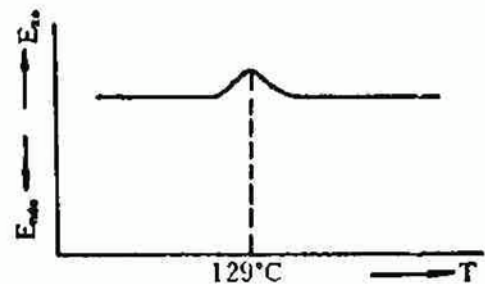


Fig. 6 DTA measurement of BTO crystals

**致 谢** 张顺兴、赵志伟、胡文革等同志参加了本论文中晶体生长工作；张强、王浩炳同志帮助分析样品，在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic *et al.*, Optically-induced refractive inhomogeneities in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, 1966( ) : 72~74
- [2] 姜彦岛, 光折变晶体的现状和发展. *硅酸盐学报*, 1992, 20(2) : 181~184
- [3] Staff Report, Crystalline modulator and Q-switch specification table. *Laser and Optonics*, 1987, 11 : 71

- [4] G. Godefroy, P. Lompre, C. Dumas *et al.*, Pure and doped barium titanate crystal growth and chemical composition. *Mater. Res. Bull.*, 1977, 12 : 165~170
- [5] V. Belruss, J. Kalnajs, A. Linz *et al.*, Top-seed solution growth of oxide crystals from non-stoichiometric melts. *Mater. Res. Bull.*, 1971, 6 : 899~906
- [6] S. Ducharme, J. Feinberg, After the photorefractive properties of BaTiO<sub>3</sub> by reduction and oxidation at 650°C. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, 3(2) : 283~292
- [7] P. G. Schunemann, T. M. Pollak *et al.*, Effects of feed material and annealing atmosphere on the properties of photorefractive barium titanate crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, 5(8) : 1702~1710
- [8] B. A. Wechsler, M. B. Klein, D. Rytz, Crystal growth, processing, and characterization of photorefractive BaTiO<sub>3</sub>. *Proc. SPIE*, 1986, 681 : 91~100
- [9] D. E. Rase, R. Roy, Phase equilibria in the system BaO-TiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1955, 38(3) : 102~113

## Growth of BaTiO<sub>3</sub> Crystal by a Three-Temperature-Zone Gradient Transport Technique

Xu Jun      Wu Guangzhao      Ma Xiaoshan      Zhang Xinmin      Deng Peizhen  
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 28 March 1994; revised 17 May 1994)

**Abstract** A three-temperature-zone gradient transport technique has been developed for growing qualified BaTiO<sub>3</sub> crystals. The lowest temperature zone (A zone) is the surface region, where seed is continuously lifted. The highest-temperature zone (C zone) lies on the middle of the crucible, where the temperature is the highest so as to dissolve the crystal embryos and clusters removed from the nutrient. The bottom of the crucible (B zone) is filled with nutrient, which is hotter than the surface region. Samples of commercial BaTiO<sub>3</sub> photorefractive crystals are routinely grown with dimensions of approximately 30×30×15 mm. Lattice constants and DTA of BTO measured.

**Key words** photorefractive crystal, flux method, three-temperature zones.