

# 铁酸钇磁光晶体生长的几个关键问题

申 慧<sup>1, 2, 3</sup> 徐家跃<sup>1, 3</sup> 赵景泰<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)  
<sup>3</sup> 上海应用技术学院材料工程系, 上海 200235)

**摘要** 采用光学浮区法生长了钙钛矿结构的 YFeO<sub>3</sub> 磁光晶体, 研究了影响晶体质量的关键工艺条件。结果表明, 原料棒的直径、均匀性和致密度直接影响晶体生长过程中熔体的稳定性, 从而影响晶体的质量。在适当温度下多次预烧结和反复混料, 并通过最后的烧结可获得纯相、均匀和致密的原料棒; 原料棒直径一般控制在 10 mm 以内; 3~5 mm/h 的生长速度适合晶体生长; 生长结束时缓慢降温和退火处理可抑制 YFeO<sub>3</sub> 晶体的开裂。在上述优化的工艺参数下, 成功地生长了  $\Phi 10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  的 YFeO<sub>3</sub> 晶体, 并测试了 YFeO<sub>3</sub> 晶体折射率和消光系数在可见光和近红外波段随波长的变化曲线。YFeO<sub>3</sub> 磁光晶体具有较高的折射率。

**关键词** 磁光材料; YFeO<sub>3</sub> 晶体; 光学浮区法; 折射率

中图分类号 O782<sup>+</sup>6

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS200929s1.0186

## Key Issues on the Growth of Magneto-Optical YFeO<sub>3</sub> Crystals

Shen Hui<sup>1, 2, 3</sup> Xu Jiayue<sup>1, 3</sup> Zhao Jingtai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

<sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

<sup>3</sup> School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China

**Abstract** Magneto-optical crystal YFeO<sub>3</sub> has been grown by optical floating zone method. Some key issues on crystal growth, such as feed rod, growth rate and annealing process, have been discussed. It was found that the stability of the melt was seriously affected by the diameter, the density and the homogeneity of the feed rod. The dense and uniform feed rods with pure phase were prepared by complete mixing and repeated sintering at a suitable temperature. YFeO<sub>3</sub> crystal up to  $\Phi 10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  was obtained by the optimizing growth conditions: the diameter of the rod was less than 10 mm, the growth rate was about 3~5 mm/h, and the furnace was slowly cooled down after the growth finished. The refractive indices and extinction coefficients of YFeO<sub>3</sub> crystal were measured by means of ellipsometric spectroscopy. YFeO<sub>3</sub> crystal shows high refractive indices.

**Key words** magneto-optical materials; YFeO<sub>3</sub> single crystal; floating zone method; refractive indices

## 1 引 言

近年来,光通信产业的迅猛发展带动了相关材料和器件的研究和发展。其中,光隔离器是现代光通信技术等领域中不可缺少的关键器件之一。磁光隔离器核心部件的法拉第转子,通常是由石榴石结构的 Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YIG)磁光晶体制作而成的。然而,传统磁光晶体 YIG 的法拉第旋转角较小,饱和磁化强度较高,难以满足新型器件对材料的要求<sup>[1,2]</sup>。钙钛矿结构 YFeO<sub>3</sub> 晶体以其优异的磁光性能引起了人们的关注。与传统的石榴石结构磁光晶体 YIG 相比, YFeO<sub>3</sub> 晶体在近红外波段有很高的磁光

优值和低的饱和磁化强度,矫顽力可控,可以从 0.01 变到几百 Oe,其磁畴比石榴石要宽得多,畴壁运动范围大,畴壁运动速度是磁性介质中最快的。因此, YFeO<sub>3</sub> 晶体有望在快响应磁光开关、高灵敏度磁光传感器等器件上获得应用<sup>[3~5]</sup>。

YFeO<sub>3</sub> 是一致熔融合合物,其熔点为 1680 ℃。多种方法被尝试用于 YFeO<sub>3</sub> 晶体的生长,如水热法、提拉法、助溶剂法和液相外延法等,但都很难获得高质量的 YFeO<sub>3</sub> 晶体,而且所得晶体的尺寸都比较小<sup>[6~9]</sup>。获得高质量、可用尺寸的晶体是 YFeO<sub>3</sub> 晶体走向实际应用的关键。本文采用光学浮区法生

**基金项目:** 国家 863 计划(2006AA03Z0419)资助课题。

**作者简介:** 申 慧 (1982—),女,博士研究生,主要从事晶体生长方面的研究。E-mail: hshen@mail.sic.ac.cn

**导师简介:** 徐家跃 (1965—),男,教授,博士,主要从事功能晶体方面的研究。E-mail: xujiaoyue@sit.edu.cn

长了  $\text{YFeO}_3$  晶体,探讨了影响晶体生长的一些关键问题,成功生长了  $\Phi 10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  的  $\text{YFeO}_3$  晶体,并测试了晶体的折射率和消光系数。

## 2 实 验

$\text{YFeO}_3$  晶体生长实验是在日本晶体系统有限公司(Crystal Systems, Inc., Japan)生产的光学浮区炉(FZ-T-10000-H-VI-P)中完成的。实验中原料棒的制备是非常重要的,采用了 99.99% 以上的高纯  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末为原料,按照  $\text{YFeO}_3$  化学计量比进行精确配料,以无水乙醇为介质球磨 24 h,烘干之后,研磨过筛,在  $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  预烧 5~10 h。再次将原料进行研磨,最后在 250 MPa 压力下等静压成圆柱形料棒。原料棒在  $1500 \sim 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结 10~14 h,使其充分反应得到多晶料棒。将料棒固定在夹具上,在光学浮区炉中生长晶体。四个椭球反射聚焦镜聚焦发射自卤素灯的激光加热原料棒底部和籽晶顶部,形成熔区。通过调整输入功率控制加热温度;通过调节籽晶杆和原料杆的升降速度调节晶体生长速度;籽晶杆和原料杆的旋转速率也可以分别调节。在晶体生长炉控制柜中央的是液晶屏,它和炉体的红外摄像头连接,可以观察晶体生长的整个过程。生长结束后,缓慢降温直至冷却到室温,取出晶体。

所得  $\text{YFeO}_3$  晶体在 X 射线精确定向后,切割

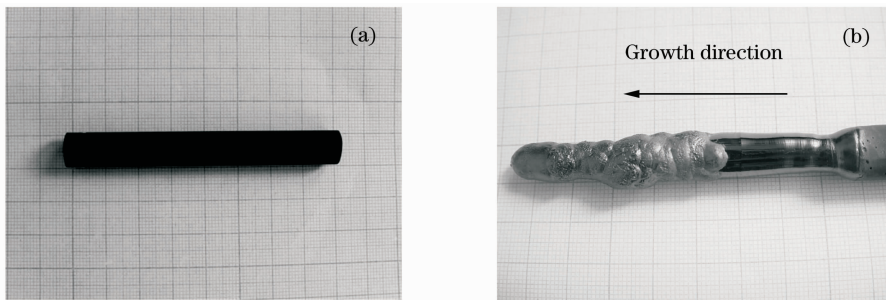


图 1 (a) 用于  $\text{YFeO}_3$  晶体生长的标准原料棒; (b) 具有胞状结构的  $\text{YFeO}_3$  晶体

Fig. 1 (a)  $\text{YFeO}_3$  feed rod used for single crystal growth; (b) grown  $\text{YFeO}_3$  crystal with cell structure

原料棒成分的均匀性也是至关重要的。不均匀的料棒在熔化时会出现局部先熔化,形成的熔区难以稳定,甚至会有液滴流下来,造成熔体塌陷和生长失败。图 1(b) 显示,晶体生长初期表面比较光亮,生长到中部出现了大面积的凹凸不平,这是生长过程中熔体不稳定造成的胞状结构,主要是原料棒成分不均匀引起的。在晶体生长过程中,不均匀料棒在熔化时会出现难熔颗粒下落,造成局部异相成核。熔区稳定性被破坏,包含有异相颗粒的熔滴会流下

成测试所需样品并对其表面进行严格的抛光处理。采用美国 J. A. Woollam 公司的变角度光谱椭圆偏振仪(W-VASE with Auto Retarder TM)测试了样品的折射率和消光系数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 原料合成

光学浮区法具有生长速度快、无需坩锅、无污染等优点,生长过程中原料熔化形成很窄的熔区,随着熔区向上移动,熔区下端逐渐结晶,从而实现晶体的快速生长。这个动态过程非常不稳定,而原料棒的直径和致密度、熔区移动速率、温场分布等因素都很容易影响到晶体的质量。其中,原料合成是最关键的因素。

首先试验了不同直径料棒对晶体生长的影响。结果发现,料棒直径超过 12 mm 很难生长出晶体,因为太粗的料棒在短时间内很难熔透,无法形成均匀、稳定的熔区;但料棒直径太细,虽然容易结晶,所得晶体也用处不大。经过多次实验,最终确定原料棒直径在 8~10 mm 比较合适。在生长过程中原料棒和籽晶棒要相对旋转,如果原料棒沿中心不对称,很容易破坏熔区的稳定性。考虑到烧结时料棒存在变形,采取后加工工序处理烧结好的原料棒,使其达到均匀、等径。图 1(a) 是加工好的  $\text{YFeO}_3$  原料棒,直径准确控制在 10 mm,可直接用于晶体生长。

并在晶体外表面凝固,从而形成胞状结构结晶。一旦出现这种现象,晶体生长的平衡被打破,就很难得到单结晶,如图 2 所示。更严重的时候,不均匀的原料将直接导致熔区塌陷,使原料棒和生长的晶体断开,导致晶体生长失败。图 3 是生长结束后剩余的原料棒,可以看出边缘有很多突出的颗粒,这是原料不均匀的表现。晶体生长过程中原料棒和籽晶棒反向旋转。原料棒在旋转过程中,熔区不断向外排杂,那些杂质成分被排到边缘,逐渐形成了这些难熔化

的颗粒。为了解决料棒不均匀的问题,改进  $\text{YFeO}_3$  原料的制备工艺,初始的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉料要尽可能的混合均匀,并采用预烧前后多次研磨混料的措施;另外,等静压之前将原料装入乳胶套的工艺也很讲究,为防止原料棒致密度不均匀,在将原料装入乳胶套时用力要始终保持一致,否则将直接造成最后的原料棒密度不一致,在生长过程中也会发生熔化不均匀的现象。

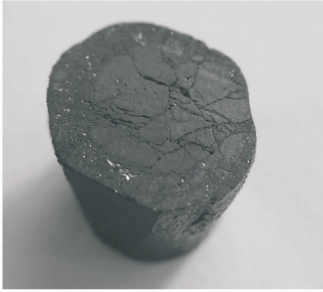


图 2 结晶质量差的  $\text{YFeO}_3$  晶体剖面图  
Fig. 2 The transverse photo of  $\text{YFeO}_3$  crystal with poor crystallization



图 3 剩余的原料棒

Fig. 3 The feed rod remained after crystal growth

原料棒的致密度和均匀程度是密切相关的。 $\text{YFeO}_3$  多晶棒是通过固相反应方法制备的。在  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  以下烧结时,通常反应不完全,容易出现  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相。而采用致密度比较低的原料棒(70%左右),所得晶体内部的气孔等缺陷非常多,这些缺陷将大大降低晶体的质量。将原料棒在  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结  $12\sim 15\text{ h}$ ,可得到钙钛矿结构的  $\text{YFeO}_3$  纯相,且多晶棒密度达到  $90\%\sim 95\%$ ,用于  $\text{YFeO}_3$  晶体生长比较理想。

### 3.2 开裂控制

晶体开裂是目前光学浮区法生长  $\text{YFeO}_3$  晶体经常遇到的一个难题。晶体开裂是由多种因素引起的,如热应力、包裹物和结构应力等。 $\text{YFeO}_3$  晶体开裂主要有两方面原因,一是由于初期生长缺乏籽晶,晶体生长是属于自发成核,多个晶核共同存在造成取向不同的多个晶体的共生,晶界之间应力最大,

容易造成晶体开裂。二是由于晶体生长速率较快,晶体内部存在热应力,特别是轴向温度梯度过大,容易引起晶体开裂。如果考虑热效应对晶体开裂的影响,这时允许的最大热应力  $\delta_{\max}$  为<sup>[10]</sup>

$$\delta_{\max} = 1/4 \alpha r^0 (hr^0)^{1/2} (1 - 1/2 hr^0)^{-1} G_s, \quad (1)$$

式中  $h$  为冷却系数,  $r^0$  为晶体设定半径,  $\alpha$  为膨胀系数,  $G_s$  为晶体中温度梯度。可见晶体所允许的最大热应力  $\delta_{\max}$  与晶体中的温度梯度  $G_s$  成正比,如果  $G_s$  过大,必然会引起晶体位错密度增加,导致晶体开裂。图 4 展示了  $\text{YFeO}_3$  晶体沿生长方向(轴向)的裂纹。

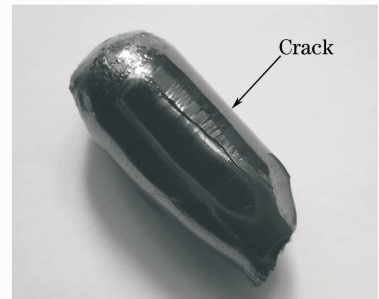


图 4 沿轴向开裂的  $\text{YFeO}_3$  晶体

Fig. 4  $\text{YFeO}_3$  crystal with cracking along growth direction

晶体生长过程的实时观察发现, $\text{YFeO}_3$  晶体开裂主要发生在生长结束后的降温过程中,这与过快冷却造成的热应力有关。J. C. Brice 曾总结半径为  $R$  的圆柱晶体在冷却过程中不致开裂所能容忍的最大冷却速率<sup>[11]</sup>为

$$[dT/dt]_{\max} = 8^{1/2} k \epsilon_b / (\alpha R^2), \quad (2)$$

式中  $\alpha$  为晶体的热膨胀系数,  $\epsilon_b$  为晶体的破裂应变,  $k = K/c$  即热导率与热容的比值。最大冷却速率与  $\alpha^{-1} R^{-2}$  成正比:晶体直径越大,热膨胀系数越大,越需要缓慢降温,以避免热应力过大引起开裂。 $1200\text{ }^\circ\text{C}$  退火  $24\text{ h}$  可有效降低  $\text{YFeO}_3$  晶体中的热应力。

钙钛矿结构  $\text{YFeO}_3$  磁光晶体生长难度较大,目前主要采用浮区法生长。料棒质量、生长速率和晶体内部热应力等是影响晶体质量的主要因素。关于生长速率的优化先前已经报道过<sup>[12,13]</sup>。通过优化工艺参数,我们成功生长了无开裂、结晶性好的  $\text{YFeO}_3$  晶体,尺寸达  $\Phi 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 。图 5 为沿垂直于该晶体生长轴方向进行切割得到的切片,晶体表面光滑平整,没有微裂纹和无任何肉眼可见的宏观包裹物。

### 3.3 折射率的测定

媒质中折射率  $n$  随入射光波长而变的现象称为

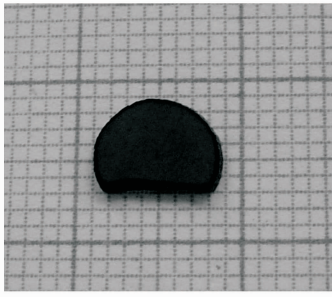


图5 无开裂晶体的切片照片

Fig. 5 Plane of YFeO<sub>3</sub> crystal without cracking

光的色散现象<sup>[14,15]</sup>。通常通过实验测定  $n$  随波长的变化关系,并作出色散曲线。YFeO<sub>3</sub> 晶体经过定向、切割和抛光处理,制备成 5 mm×5 mm×1 mm 的晶片,采用椭圆偏振仪测试了 YFeO<sub>3</sub> 晶体的折射率和消光系数随波长的变化。入射光在样品表面反射后相位  $\Delta$  和振幅  $\psi$  会发生变化,本实验入射光角度分别为 60°和 65°,测量出  $\Delta$  和  $\psi$  后,采用 Cauchy 模型进行拟合,并按照相应的公式计算出光学常数。图 6 是拟合得到的波长在 400~1600 nm 之间的折射率  $n$  和消光系数  $k$  的色散曲线。

在 400~1600 nm 波长范围内,YFeO<sub>3</sub> 晶体的折射率为 2.641~2.229,消光系数为 0.383~0.027。折射率和消光系数在可见光波段都随波长的增加而迅速减小,在近红外波段减小的趋势逐渐变缓慢。结果表明,YFeO<sub>3</sub> 晶体是一种高折射率材料。

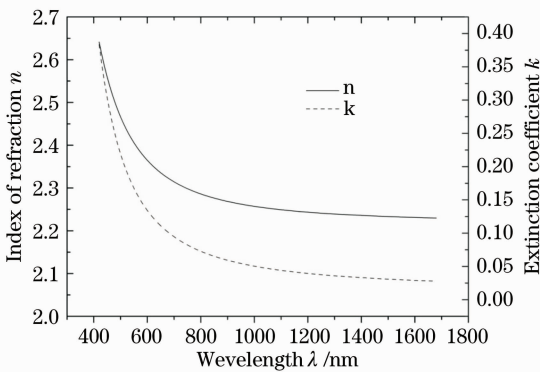


图6 折射率和消光系数的色散曲线

Fig. 6 Dispersion of refractive index and extinction coefficient

## 4 结 论

光学浮区法是生长高质量 YFeO<sub>3</sub> 磁光晶体的有效途径,影响晶体质量的关键工艺主要有原料棒的制备、生长速率的优化和晶体开裂的控制。针对浮区生长中经常出现的熔体波动和晶体开裂问题,改进原料棒制备工艺,获得纯相、均匀和致密的原料

棒,并准确控制料棒直径在 10 mm 以内。采用 3~5 mm/h 的生长速率和缓慢降温及后退火工艺,成功生长了  $\Phi 10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  的 YFeO<sub>3</sub> 晶体。采用椭圆偏振光谱法测试了 YFeO<sub>3</sub> 晶体的折射率和消光系数随波长的变化曲线,测试结果表明,YFeO<sub>3</sub> 晶体具有较高的折射率。

## 参 考 文 献

- 1 Tamaki T, Kaneda H, Kawamura N. Magneto-optical properties of (TbBi)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and its application to a 1.5 m wideband optical isolator[J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(8): 4581~4583
- 2 Zhang Xiwen, Liang Jun, Zhang Shouye. Mixed rare-earth iron garnet ReYbBiIG single crystals for high performance optical isolation [J]. *J. Inorganic Material*, 2003, **18**(4): 731~736  
张溪文,梁 军,张守业. 用于高性能光隔离器的复合稀土铁石榴石单晶材料研究[J]. *无机材料学报*, 2003, **18**(4): 731~736
- 3 Didosyan Y S, Hauser H, Nicolics J *et al.*. Application of orthoferrites for light spot position measurements [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87** (9): 7079~7081
- 4 Didosyan Y S, Hauser H, Fiala W *et al.*. Latching type optical switch [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91** (10): 7000~7002
- 5 Didosyan Y S, Hauser H. Magneto-optical current sensor by domain wall motion in orthoferrites [J]. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 2000, **49** (1): 14~18
- 6 Shick L K, Nielsen J W. Liquid-phase homoepitaxial growth of rare-earth orthoferrites [J]. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42** (4): 1554~1556
- 7 Quon. H H, Potvin A J. Effect of volatilization loss in flux crystallization of YFeO<sub>3</sub> or Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [J]. *J. Crystal Growth*, 1971, **10**: 124~126
- 8 Wanklyn Barbara M. The flux growth of single crystals of rare earth pervoskites (orthoferrites, orthochromites and aluminates) [J]. *J. Crystal Growth*, 1969, **5**: 323~328
- 9 Kolb. E. D., Wood, D. L., Laudise R. A.. The hydrothermal growth of rare earth orthoferrites [J]. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39** (2): 1362~1364
- 10 Zhang Kecong, Zhang Lehui. Sciences and Technology of Crystal Growth [M]. Beijing: Science Press, 1984. 464  
张克从,张乐惠. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 464
- 11 Brice J C. The cracking of czochralski-grown crystals [J]. *J. Crystal Growth*, 1977, **42**: 427~430
- 12 Shen Hui, Xu Jiayue, Wu Anhua *et al.*. Growth and characterization of magneto-optical YFeO<sub>3</sub> crystal [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2007, **42** (10): 943~947
- 13 Shen Hui, Xu Jiayue, Wu Anhua *et al.*. Floating zone growth of YFeO<sub>3</sub> single crystal [J]. *J. Inorganic Material*, 2007, **22** (6): 1099~1102  
申 慧,徐家跃,武安华等. 光学浮区法生长 YFeO<sub>3</sub> 晶体[J]. *无机材料学报*, 2007, **22**(6): 1099~1102
- 14 Zhao Shuang, Wu Fuquan, Wang Haifeng *et al.*. Accurate measurement of the main refractive indices and thermo-optical coefficient of the calcite crystal [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(4): 232~234
- 15 Wang Jiuling, Rao Yunjiang, Zhu Tao *et al.*. Refractive index characteristic for edge-written long-period fiber gratings induced by CO<sub>2</sub> laser pulses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27** (10): 1730~1734  
王久玲,饶云江,朱 涛等. 激光脉冲边缘写入的长周期光栅折射率特性研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(10): 1730~1734