

BBO 单晶生长过程中气相包裹体形成的实时观察研究^{*}

潘秀宏 金蔚青 洪 勇

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要 BBO 单晶生长过程中包裹体的出现是影响晶体质量及制约晶体尺寸的一个重要因素. 利用高温休伦微分干涉显微技术, 实时观察了 BBO 助溶剂法生长过程中出现的气相包裹体的形成过程. 结果表明, 包裹体产生于完美晶体内部, 并趋向于分布在界面附近, 单晶生长过程中台阶的发展将有助于制约气相包裹体的形成和分布.

关键词 BBO 单晶; 气相包裹体; 实时观察

中图法分类号 O77

In Situ Observation on Generation of Gaseous Inclusions in BBO Crystal

PAN Xiuhong JIN Weiqing HONG Yong

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract The inclusions in BBO single crystal can influence the ultimate crystal size as well as crystal properties. In this paper, the generation process of inclusions in BBO crystal by flux method is observed using Schlieren technique coupling with differential interference microscope. Results show that gaseous inclusions usually form at the inner part of perfect crystals and distribute near the interface. These inclusions over generated originally from some small hexagonal cells. The formation and distribution of inclusions are significantly influenced by the development of crystal steps. The steps height and width may strongly constrain the development of inclusions, which results in the formation of inclusion clusters on the steps. The possible mechanism of inclusion generation is also discussed. It is noted that the main reason caused inclusions is the volatilization of some elements at high temperature.

Key words BBO single crystal, Gaseous inclusions, In situ observation

^{*} 国家自然科学基金重点基金 (50331040) 和中国科学院创新工程 (KJ CXZ-SW-105-03) 共同资助
2005-01-15 收到原稿, 2005-06-01 收到修定稿

1 引言

低温相偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄, BBO) 是激光倍频、光参量放大和光参量振荡的理想材料, 它的最大特色是可以应用于波长短至 0.2 μ m 的紫外辐射. 作为一种性能优良的无机非线性光学材料, 在光电子领域已经得到了广泛的应用^{[1],[2]}. BaB₂O₄ 同成分熔化点在 1095°C, 为了避免生长高温相 (α -BaB₂O₄) 及 α - β 相变引起的问题, β 相晶体一般需要采用助熔剂方法生长, 即需要添加适当的助熔剂以使得其生长温度降低到相转变温度以下. 但是, 助熔剂法生长 BBO 单晶过程中的一个技术难点就是当单晶长大到一定尺寸后, 往往会有包裹体的出现及失透现象^{[3],[4]}. 这将直接影响到晶体生长的最终尺寸和晶体性能.

本实验通过高温晶体生长实时观察装置, 观察和记录了助熔剂法生长 BBO 单晶过程中气相包裹体的形成过程, 并对该类包裹体的形成条件和运动规律进行了研究和探讨.

2 实验部分

2.1 实验装置

本实验所用的高温熔体晶体生长实时观察装置分为晶体生长装置、实时观察装置和记录系统三个部分^[5]. 晶体生长装置是一个准二维生长坩埚, 坩埚是由铂金丝 (直径为 0.2 mm) 制成的一个内圈直径为 1.2 mm 的炉圈, 形状如图 1 所示. 坩埚既用来加热, 又起支撑熔体的作用. 在炉圈的一侧接有直径为 0.08 mm 的铂铑热电偶 (Pt-10%Rh), 用来测炉圈的温度, V 型的电极用于防止加热炉圈变形. 坩埚的温度由 YJ-69 直流稳流稳压电源和 ZK-50 可控硅电压调整器控制, 温度值通过 XMZ-101A 数显仪读取, 温度控制可达到 1100°C, 控温稳定度 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$.

该设备的实时观察部分是一个结合了休伦技术的 BH-2 Olympus 微分干涉显微镜, 这种装置能使熔体中的微小密度差转变成光强差, 可以直接观察晶体生长过程中界面的变化以及熔体或单晶体中的包裹体等异质颗粒的运动.

实时观察显微镜装置通过一个 CCD 摄像镜头与计算机中的一张 DC10-Plus, Pinnacle 视频转换卡接口相连, 晶体生长的整个过程可实时地保存在计算机中.

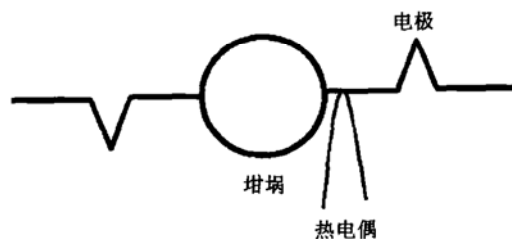


图 1 炉圈和热电偶示意图

Fig.1 Schematic diagram of crucible and thermocouple

2.2 实验过程

实验使用 BaB₂O₄ 晶体材料, Li₂B₄O₇ 作为助熔剂 (BBO:LBO mol%=2.5:1). 实验步骤是, 先将混合物放置在炉圈上加热熔化, 在炉圈上形成厚度约 0.2 mm 的熔体层, 适当调整熔体层厚度, 使显微镜光源的光可以透过, 整个熔体区域为透明; 接着施以一定的过冷度使得在熔体中心处有晶核形成, 反复调整后, 得到的籽晶比较完美, 从显微镜下看不到明显的缺陷和条纹, 晶体为六方形. 记录下此时的坩埚温度约为 840°C, 远低于 BBO 的相转变温度 (925°C), 由此可推断此时形成的籽晶应该为低温相的偏硼酸钡. 保持该温度约 2 min, 使得体系达到平衡态. 把坩埚温度调至 835°C, 给熔体一个小的过冷度, 并保持温度不变, BBO 籽晶会缓慢地长大, 当晶体半径达到一定尺寸后, 晶体内部会有类似气泡的包裹体出现, 观察并记录下气相包裹体的形成及运动过程.

3 结果与讨论

3.1 完美晶体形态中气相包裹体的形成

图 2 是一个完美的 BBO 单晶缓慢长大过程中包裹体的形成过程. 当单晶尺寸较小时, 晶体以较为完美的形态长大 (图 2(a)), 光学显微镜下看不到明显的条纹或缺陷; 但当单晶尺寸达到一定数值后, 随着生长速度越来越慢, 在完美的单晶内部首先出现一系列同样是六方形的胞状微观组织 (图 2(b)), 这些微观组织存在的时间较短, 平均寿命 < 20 s, 然后就会破裂; 胞状组织破裂后在其边界位置处就会形成一系列微小的气相包裹体 (图 2(c) 和 (d) 中的黑点). 这些包裹体在二维单晶体的表面上慢慢蠕动, 包裹体的分布是无序的, 其尺寸有长大的趋势. 温度降到室温使得晶体完全凝固后, 这些包裹体依然

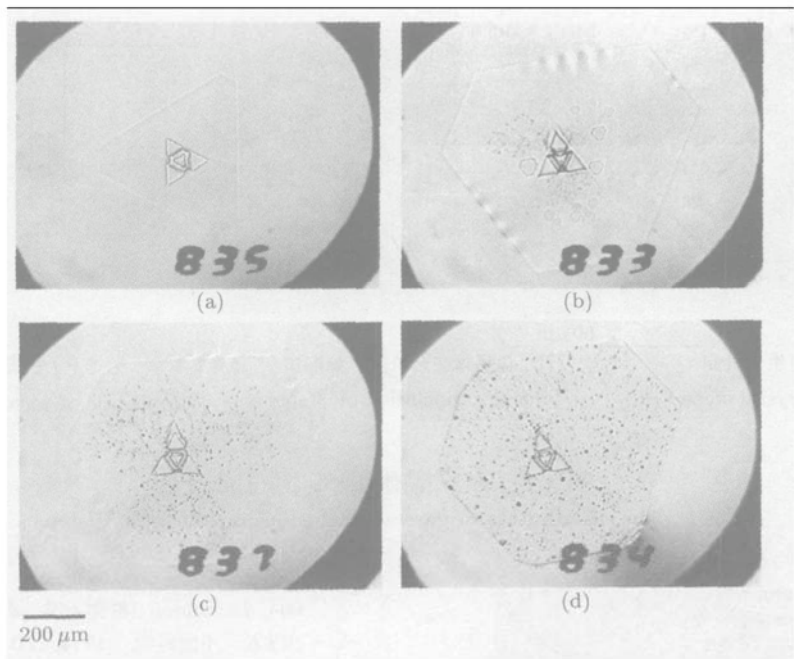


图 2 BBO 单晶中气相包裹体的形成与长大过程
Fig.2 The evolution of gaseous inclusions in a single BBO crystal

存在, 如图 3 中所示. 根据文献 [6] 中所叙述, 包裹体缺陷往往是由于生长界面在由凸向凹转变过程中产生的界面不稳定直至稳定性被破坏而造成的. 图 2 中所观察到的单晶体界面是平坦的, 包裹体产生于晶体内部, 应该与界面的稳定性无关, 而六方形胞状微观结构的出现可能是在一定的过冷度作用下, 固相内某些成分挥发后留下的空洞所致.

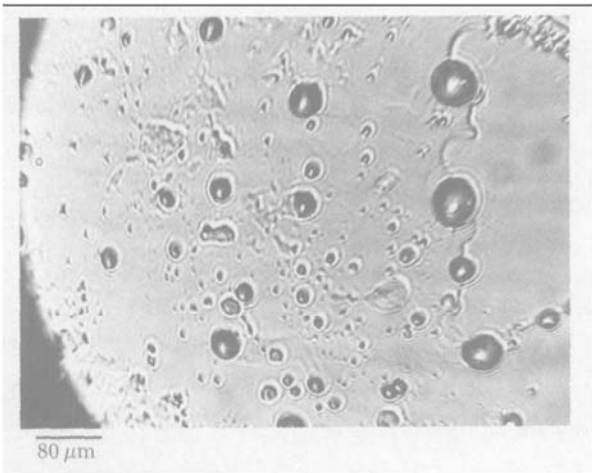


图 3 包裹体在完美单晶体内的无序分布
Fig.3 The distribution of gaseous inclusions in a perfect BBO crystal

3.2 单晶台阶形态生长过程中气相包裹体的抑制
根据晶体的台阶生长机制模型可知, 由于单晶生长的各向异性存在, 晶体生长往往以台阶发展的形式进行, 晶体的长大过程实际就是晶体原子在台阶面上的堆积过程. 我们在研究 BBO 单晶台阶发展过程时发现, 如果晶体生长是以较为明显的台阶形式发展的, 晶体中的台阶层能够抑制气相包裹体的生长和扩散. 图 4 是晶体台阶生长机制中气相包裹体的分布. 由图可见, 气相包裹体被限制在台阶交界位置处, 而且包裹体的尺寸和数量也明显地受到限制. 台阶宽度越小, 包裹体的尺寸也越小. 如果台阶列是交叉发展的, 则包裹体的形成有可能被完全抑制, 如图 5 所示.

4 结论

BBO 助熔剂法生长中气相包裹体的形成主要是在完美晶体的内部产生, 并在界面附近聚集. 包裹体的形成首先是以胞状的六边形微观结构组织开始的. 晶体的台阶生长机制有助于抑制包裹体的形成和长大.

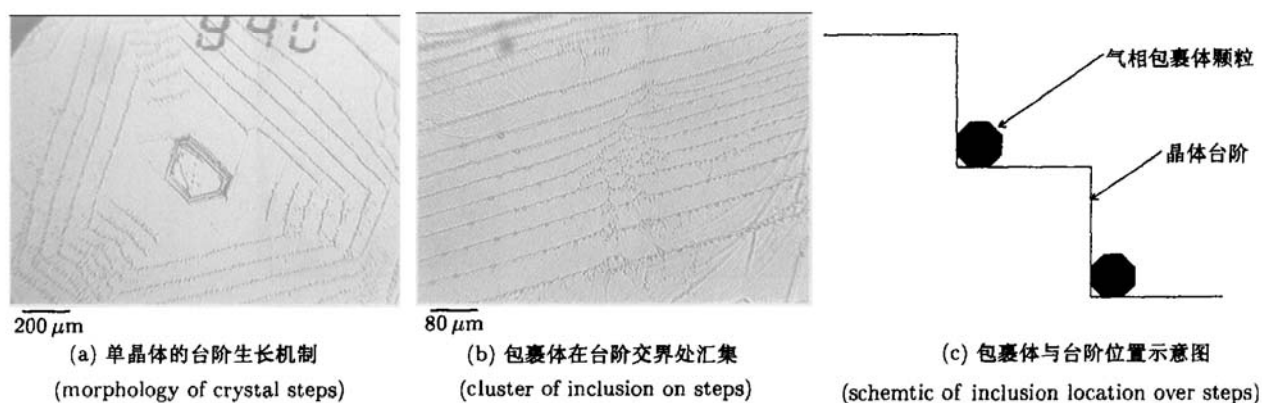


图4 包裹体在晶体台阶形态中的分布

Fig.4 The distribution of gaseous inclusions on the crystal steps

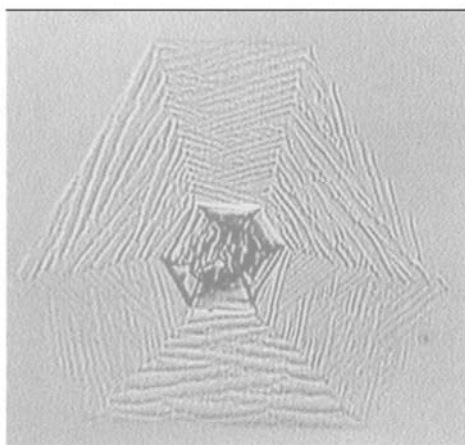


图5 台阶的交错生长抑制了包裹体的形成

Fig.5 Suppression of intergrowing steps on inclusions

参考文献

- [1] Chen Chuangtian *et al.* Optical properties and growth of novel NLO crystals. *Sci. China*, 1984, 7(B):598—604. in Chinese (陈创天等. 新型紫外倍频晶体的光学性能和生长. 中国科学, 1984, 7(B):598—604)
- [2] Nikogosyan D N. Beta Barium Borate (BBO)—A review of its properties and applications, *Appl. Phys.*, 1991, 52(A):359—368
- [3] Toshihide T, Tomoya O. Defects in flux and Czochralski grown β -BaB₂O₄ crystals observed by light scattering tomography. *J. Crystal Growth*, 2000, 216:352—358
- [4] Chen Wei, Jiang Aidong, Wang Guofu. Influence of growth conditions on the large-sized and high quality β -BBO crystal. *J. Syn. Crystals*, 2004, 33(2):227—230. in Chinese (陈伟, 江爱栋, 王国富. 影响晶体大尺寸和高质量 β -BBO 晶体的因素. 人工晶体学报, 2004, 33(2):227—230)
- [5] Jin W Q, Chen J Y, Li W S, Yan H P. Development of optical system for high temperature in situ observation of oxide crystal growth. *Ferroelectrics*, 1993, 142:13—18
- [6] Tang Dingyuan. Research process on growth of UV non-linear optical Borate crystals. *Chin. J. Struc. Chem.*, 1995, 14(5):454—462. in Chinese (唐鼎元. 紫外非线性光学材料硼酸盐晶体生长的研究进展. 结构化学, 1995, 14(5):454—462)