

文章编号: 1000-324X(2002)02-0353-04

在多工位炉上 $\text{CeO}_2\text{:Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 单晶生长的研究 (I)

— 地面生长实验部分

周燕飞, 唐连安, 朱骏雄

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 是一种优质的光折变晶体. 但在地面生长掺 Ce:BSO 晶体时遇到的主要问题是分凝系数远远 <1 , 导致晶体组分不均匀. 本文采用在空间生长掺 Ce:BSO 晶体的多工位炉进行地面晶体生长, 测试了 CeO_2 浓度分布和掺 Ce:BSO 晶体的透过率, 以便同空间生长掺 Ce:BSO 晶体进行比较.

关 键 词: 掺铈硅酸铋 (Ce:BSO); 晶体生长; 多工位炉

中图分类号: O 78 文献标识码: A

1 引言

BSO 晶体属立方晶系, 空间群为 $I23$, 是一种优质的光折变晶体^[1]. 它具有压电效应和声光效应, 其电光系数大, 光学性能 (吸收系数、发射系数) 优越, 在实时动态全息记录中, 它的灵敏度高, 响应速度快, 是一种很有潜力的全息记录材料. 但是 BSO 晶体在全息信息处理中, 通常需要加上几千伏的外加电压, 这给实际的应用带来了诸多不便, 也严重影响了它的应用范围. 为了克服这一缺点, 降低乃至取消外加电场, 可通过掺杂改善晶体光折变的性能^[2,3]. 在地面生长掺杂晶体如 Ce:BSO 时遇到的主要困难是分凝系数远远 <1 ^[4], 即 $K \ll 1$. 晶体中杂质浓度分布不均匀. 而在空间微重力环境下, CeO_2 有效分凝系数

$$K_{\text{ef}} = \frac{C_S}{C_L} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\exp(-\frac{v}{D}\delta)} \quad (1)$$

其中: v —晶体生长速率, D —杂质在熔体中的扩散系数, δ —边界层的厚度 (同熔体的自然对流有关). 由于熔体中没有浮力对流, 方程 (1) 中 $\delta \rightarrow \infty$, $K_{\text{ef}} = \frac{C_S}{C_L} \approx 1$, 即 $C_S \approx C_L$ 也就是说, 在空间微重力的条件下, 能生长出头尾浓度均匀的掺杂 BSO 晶体. 在晶体中的掺杂量也会大大提高, 从而有效提高光折变性能.

本文生长掺 Ce:BSO 晶体所用的多工位炉和生长装置, 是专为在空间进行晶体生长所设计的. 在空间进行单晶生长的实验机会少、成本高, 因此在地面进行充分的实验是十分必要的. 对在地面多工位炉生长的掺杂 BSO 晶体的性能进行了测试和分析.

收稿日期: 2001-02-16, 收到修改稿日期: 2001-03-21

作者简介: 周燕飞 (1965-), 女, 硕士, 副研究员

2 实验

2.1 样品制备

根据相图, 称取化学计量比 $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=6:1$ (mol 比) 的粉料配制 BSO 原料, 外加 0.01 重量百分比的 CeO_2 混合均匀, 装入 $\phi 10\text{mm}\times 65\text{mm}$ 铂坩锅中熔化制备成掺 Ce:BSO 的多晶料棒. 因掺杂量少选用 BSO 晶体作晶种.

2.2 晶体生长

晶体生长所用多工位炉的温场分布如图 1, 多工位炉的技术参数为炉膛尺寸 $\phi 23\text{mm}\times 215\text{mm}$ 、最高工作温度 950°C 、晶体移动速率 $4\sim 60\text{mm/h}$. 生长掺 Ce:BSO 晶体采用石英安瓿瓶结构. 安瓿在封接前需加热抽真空至 $<2\text{Pa}$, 防止加热过程中安瓿瓶炸裂. 安瓿瓶在进行晶体生长之前, 需要通过特殊环境力学试验, 以保证安瓿瓶在搭载飞行器发射及回收过程中完好. 在多工位炉上生长掺 Ce:BSO 晶体采用 Bridgman 法, 温度为 915°C , 晶体下降速率是 4mm/h , 晶体生长完毕后缓慢降温.

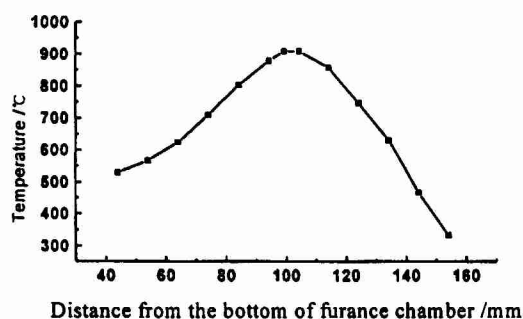


图 1 多工位炉温场分布图

Fig. 1 Temperature distribution of multi-position furnace

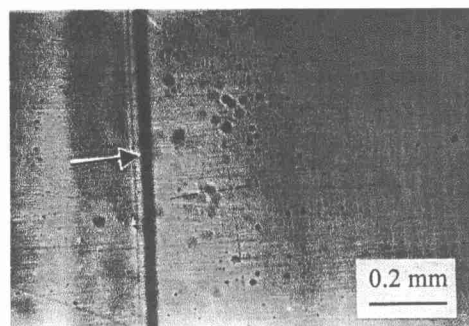


图 2 Ce:BSO 晶体起始生长位置和生长条纹 (箭头指向起始位置)

Fig. 2 Incipient solid-liquid interface and striations of Ce:BSO crystals (Arrow points at the incipient solid-liquid interface)

3 结果和讨论

3.1 晶体外观形貌

在多工位炉上生长晶体尺寸为 $\phi 10\text{mm}\times 45\text{mm}$, 其中籽晶长度 20mm , 晶体长 25mm , 在晶体生长后期, 晶体外表有浅的沟槽, 颜色略微偏深. 为了进一步观察晶体的内部质量, 在晶体的侧面研磨抛光出一对平行平面. 在显微镜下可观察到晶体的起始生长界面和生长条纹如图 2, 界面比较平坦, 略微凸向熔体一侧. 晶体中产生的生长条纹, 一方面由生长过程中温度波动引起, 另一方面掺杂易引起组分的不均匀.

3.2 晶体的组分均匀性测试

对在多工位炉中生长的掺杂晶体, 对开始接种晶体和晶体尾部分别进行了 Bi_2O_3 含量的化学分析, 分析结果分别为 $97.42\text{wt}\%$ 、 $97.45\text{wt}\%$. 沿生长方向等间距取三段样品, 用 ICP 法进行了 CeO_2 含量的测定见图 3. 实验结果表明: 随着晶体的生长, 晶体中 Bi_2O_3 的含量

基本不变, 而 CeO_2 含量迅速增大.

3.3 晶体的位错缺陷

对掺杂的晶体, 垂直于晶体生长方向, 在晶体中间切取厚度 1.0mm 的薄片, 光学抛光后放在 10M NaOH 溶液中, 于 120°C 下腐蚀约 10min, 在反光 500 倍显微镜下观察到 [110] 方向的位错 (如图 4), 位错密度约为 $5.5 \times 10^3/\text{cm}^2$, 同纯 BSO 晶体的位错密度相当 [5], 晶体中的位错并没有因 CeO_2 含量的增加而明显增加. 在晶体生长后期, 因组分过冷, 有明显的包裹体存在 (如图 5).

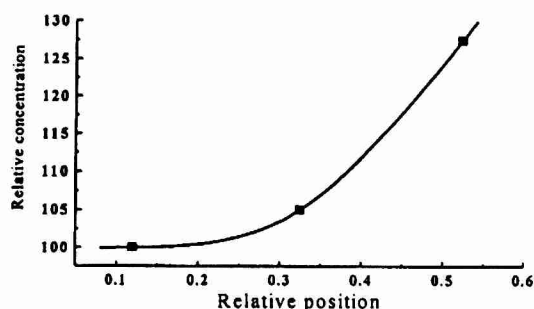


图 3 Ce 在晶体中的浓度分布

Fig. 3 Concentration distribution of Ce in the single crystal

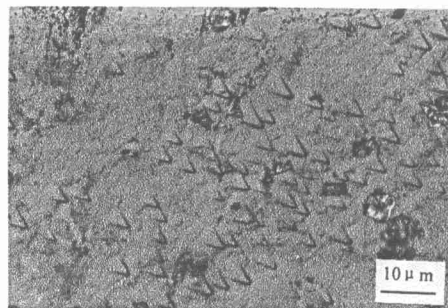


图 4 Ce:BSO 晶体的位错

Fig. 4 Dislocations of Ce:BSO single crystal

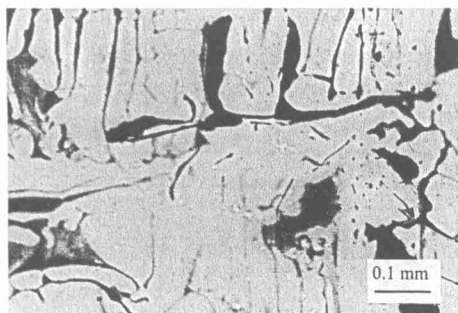


图 5 Ce:BSO 晶体生长后期的包裹体

Fig. 5 Inclusions in terminal part of Ce:BSO crystal

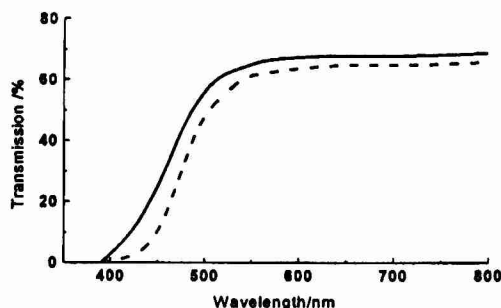


图 6 Ce:BSO 晶体的透过率 (实线为籽晶, 虚线为掺杂晶体)

Fig. 6 Transmission spectra of the Ce:BSO single crystal (solid line—seed, dashed line—doped crystal)

3.4 晶体的光学均匀性测试

对在多工位炉上生长的晶体, 平行于生长方向切出厚度 10mm 样品并光学抛光. 用 UV-2501(pc)s 分光光度计测试了籽晶和掺杂晶体的可见光波段 (300~800nm) 的透过率如图 6. 从透过率曲线上可以看出, 微量掺杂并没有改变 BSO 晶体的截止波长 (仍为 390nm), 说明微量掺杂对晶体的主组分的均匀性影响不大. 但在蓝-绿光段的吸收明显增加, 在其它波段的透过率略低于纯 BSO 晶体的透过率.

4 结论

从已测试掺 Ce:BSO 晶体的组分均匀性和结构完整性上可以得出: 在多工位炉上生长的 Ce:BSO 晶体的质量同实验室生长大尺寸 BSO 晶体的质量相当, 具备了在空间进行晶体生长试验的条件.

参考文献

- [1] Peltier M, Micheron F. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**: 3683-3687.
- [2] LU Jiancheng, XU Liangying. *Shanghai Ceramics*, 1995, **3**: 129-136.
- [3] LAO Hongbo, LU Jiancheng, XU Liangying. *Journal of Inorganic Materials*, 1994, **9** (3): 257-267.
- [4] FAN Ru. *Master Thesis, Shanghai Institute of Ceramics*, 1994.
- [5] ZHOU Yanfei, ZHU Junxiong, TANG Lianan, et al. *Guisuanyan Tongbao*, 1997. 160-163.

Growth of $\text{CeO}_2\text{:Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Crystals in the Multi-Position Furnace

ZHOU Yan-Fei, TANG Lian-An, ZHU Jun-Xiong

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

Abstract: $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals exhibit excellent photorefractive behavior. The main problem in growing doped Ce:BSO crystals on earth is low segregation coefficients that result in a poor chemical homogeneity of the crystals. In our experiments, Ce:BSO crystals were grown on earth in the multi-position furnace especially designed for growing single crystals in space. The dopant distribution and transmission spectra of Ce:BSO grown on earth were measured and compared with that of Ce:BSO crystals grown in space.

Key words doped cerium bismuth silicon oxides (Ce:BSO); crystal growth; multi-position furnace