

文章编号: 1000-324X(2007)06-1099-04

光学浮区法生长 YFeO_3 晶体

申 慧^{1,2}, 徐家跃¹, 郁金星³, 武安华¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘 要: 采用光学浮区法生长了新型磁光晶体 YFeO_3 , 通过工艺优化, 获得了 $\phi(7 \sim 10)\text{mm}$ 、长度约 60mm 的 YFeO_3 晶体. XRD 分析表明晶体具有正交钙钛矿结构, 晶格常数 $a=5.5964\text{\AA}$, $b=7.6052\text{\AA}$, $c=5.2842\text{\AA}$. 晶体生长界面为凸界面, 生长取向接近 $[100]$ 方向. 晶体截面抛光后观察, 未发现肉眼可见的包裹体、晶界等缺陷.

关 键 词: 光学浮区法; 磁光材料; YFeO_3 晶体; 晶体生长

中图分类号: O782 **文献标识码:** A

Floating Zone Growth of YFeO_3 Single Crystals

SHEN Hui^{1,2}, XU Jia-Yue¹, YU Jin-Xing³, WU An-Hua¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Materials Sciences and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Novel magneto-optical crystal YFeO_3 (yttrium orthoferrite) was grown by the floating zone method. The growth parameters were optimized and YFeO_3 single crystal up to 7–10mm in diameter and 60mm in length was obtained. XRD patterns show that it has orthorhombic perovskite structure with $a=5.5964\text{\AA}$, $b=7.6052\text{\AA}$, $c=5.2842\text{\AA}$. The solid-liquid interface is convex to the melt and the growth direction is close to $[100]$ direction. No visible inclusions and grain boundaries are observed on the polished surface.

Key words: floating zone method; magneto-optical materials; YFeO_3 crystal; crystal growth

1 引言

磁光材料是指自紫外到红外波段具有磁光效应的光信息功能材料. 石榴石结构的 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) 是目前研究得最多的磁光晶体, 可制成磁光开关、调制器、偏转器、传感器等光学器件, 特别是作为隔离器中的法拉第转子材料, 广泛应用于光纤通信等领域^[1]. 但是, YIG 晶体的法拉第旋转角较小, 饱和磁化强度较高, 不利于器件的小型化. 因此, 长期以来人们一直在寻找快速响应和高灵敏度的新型磁光材料^[2].

近年来, 钙钛矿结构的 YFeO_3 晶体引起了人

们的关注. YFeO_3 在近红外波段有很高的磁光优值; 饱和磁化强度低; 居里温度高 (643K). 更引人注目的是, YFeO_3 磁畴宽度比 YIG 要宽很多, 畴壁运动范围大, 并且其畴壁运动速度是磁性介质中最快的, 可达 20km/s ^[3]. 基于上述特性, YFeO_3 晶体在器件应用上具有一系列的优势^[3–5]: (1) 在磁光开关应用中, 开关速度非常快: 开关时间为 100ns, 而目前商用 YIG 的开关时间为 $300\mu\text{s}$; (2) 在磁光传感器应用中, 将法拉第效应与快速畴壁运动相结合, 灵敏度很高 ($S=0.12\%/ \mu\text{T}$, YIG: $S=15\%/ \mu\text{T}$), 而且频率和温度适用范围更宽, 受光的波长、传感器的透明性等因素影响小; (3) 在光点位置测量应用中,

收稿日期: 2006-11-14, 收到修改稿日期: 2007-01-12

基金项目: 国家自然科学基金 (50672110); 国家 863 计划 (2006AA03Z0419)

作者简介: 申 慧 (1982–), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 徐家跃. E-mail: crystalxu@mail.sic.ac.cn

取样速度和分辨率都要高于 CCD 和 PSD, 因此能够实现多束光的同時定位. 但是, 要实现 YFeO_3 晶体的这些实际应用, 首先必须解决晶体生长问题.

YFeO_3 晶体是 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系中的高温相化合物, 熔点约 1700°C ^[6]. YFeO_3 晶体属于正交晶系, 是畸变的钙钛矿结构. 由于 YFeO_3 析晶行为比较特殊, 早期提拉法生长不成功. 长期以来主要采用助熔剂法生长^[7,8], 其中使用最多的是含 PbO 基复合助熔剂. 采用助熔剂法生长 YFeO_3 晶体, 不仅晶体的尺寸很小, 而且极易出现 YOF 和 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 等包裹相. 此外, 坩埚腐蚀和环境污染也是个问题. 迄今为止, 助熔剂法还很难获得可用于物理性能测试的高质量样品, 因此很多物理参数有待研究. 水热法也曾用于该晶体的生长, 但所得晶体质量不高, 并且溶剂离子进入晶体成为杂质离子^[9]. 光学浮区法生长技术具有无需坩埚、无污染、生长速度快等优点, 是一种生长棒状晶体的新方法. 鉴于磁光晶体实际应用所需尺寸不大, 一般在 $3\sim 5\text{mm}$, 所以我们选择了浮区法进行实验. 经过不断摸索, 生长了 $\phi(7\sim 10)\text{mm}\times 60\text{mm}$ 的 YFeO_3 晶体. 本工作报道了光学浮区法生长 YFeO_3 晶体的最新结果.

2 光学浮区法生长技术

实验采用日本真空冶金株式会社制造的双椭球反射镜浮区生长装置. 如图 1 所示, 两个 3.5kW 的卤素石英灯作为加热源, 多晶原料棒悬挂于石英管的上部, 籽晶棒则固定在下部的籽晶轴上. 卤素石英灯产生的红外光经过反射聚焦在原料棒的底部, 形成窄的熔区, 与下部的籽晶相连. 原料棒和

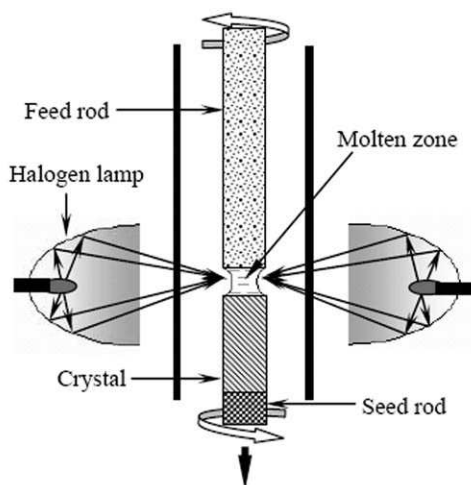


图 1 双椭球反射镜浮区生长装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a two-ellipsoid floating zone furnace

籽晶杆反向旋转使熔体混合均匀. 熔区一旦稳定以后, 原料棒和籽晶杆同时向下移动, 熔体沿籽晶向上结晶、生长. 当原料棒向下移动并全部通过聚焦中心, 晶体生长结束. 整个过程通过红外线热像仪实时观察. 该设备最高熔化温度为 2200°C , 通常使用的最高温度为 2000°C . 这种方法的主要特点是生长不需要坩埚, 主要靠表面张力支撑熔体, 可以生长高熔点的材料, 但是晶体直径比较小. 在晶体生长过程中, 需要控制的主要参数包括生长速度、气氛与压强、旋转速度等.

3 晶体生长与表征

3.1 原料棒制备

为了保证熔区的稳定以及减少晶体缺陷, 浮区法对原料的要求很高, 要尽可能保证原料棒成分均匀和致密. 原料棒采用传统固相反应烧结工艺制备, 以纯度为 99.99% 的 Y_2O_3 和 Fe_2O_3 粉末为原料, 按照 YFeO_3 化学计量比进行精确配料. 以无水乙醇为介质球磨 24h , 烘干之后, 研磨过筛, 在 800°C 预烧 5h . 之后再原料进行研磨, 在 250MPa 压力下等静压成圆柱形料棒. 原料棒在 $1400\sim 1560^\circ\text{C}$ 烧结 $10\sim 14\text{h}$, 使其充分反应得到多晶料棒. 多晶棒的尺寸约为 $\phi(10\sim 12)\text{mm}\times (50\sim 70)\text{mm}$.

采用 D/max 2550V X 射线衍射仪对所得烧结产物进行物相分析. 对于 1400°C 烧结的样品, XRD 分析表明原料反应不够完全, 如图 2 所示, 除了主相 YFeO_3 之外, 还存在少量 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 Y_2O_3 相. 提高烧结温度, 发现在 1530°C 以上可得到纯相 YFeO_3 . 采用传统的阿基米德法测得多晶原料的相对密度达 90% 以上. 在实验初期, 主要采用自发核生长; 当获得一定尺寸的晶体后, 采用籽晶进

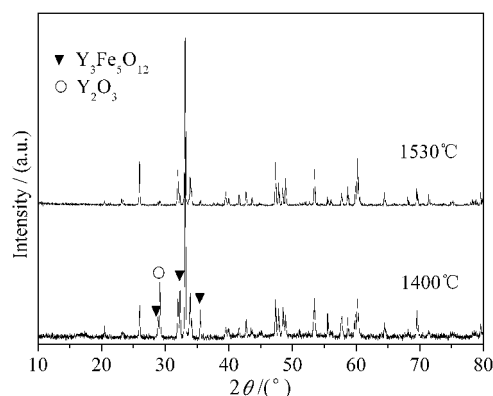


图 2 不同烧结温度原料棒的粉末 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of feed rods sintered at different temperatures

行定向生长.

3.2 工艺参数的选择

浮区法生长晶体时不需要坩埚, 熔体主要靠表面张力维持形状, 因此熔区长度、直径基本上由熔体特性和加热温度决定. 熔体的粘度越小, 加热温度越高, 熔区就越窄. 晶体生长速率与熔体特性也密切相关. 熔体的粘度越大, 加热温度越低, 生长速率越小. 实验中我们使用的原料棒直径为 10mm, 考虑到熔体特性的相似性, 参照 YIG 晶体在移动熔区法 (TSFZ) 生长中的生长条件^[10,11], 并通过多次实验积累, 初步掌握了适合 YFeO_3 晶体生长的工艺参数, 见表 1.

3.3 晶体表征

图 3 为 YFeO_3 晶体毛坯照片. 晶体为黑色, 表面有金属光泽. 晶体表面由于传热、等径控制等因素的波动存在一定的起伏, 伴随着清晰可见的、规则的生长条纹. 晶体直径的变化是因为生长条件发生微调时, 熔区大小变化引起的. 由于 YFeO_3 晶体的脆性比较大, 因此很容易发生开裂, 图 4 给出了一个纵向开裂断面形貌照片. 可以清晰地观察到多个凸向熔体的生长条纹, 说明在我们的实验条件下固液界面为凸界面. 凸界面有利于向边缘排杂,

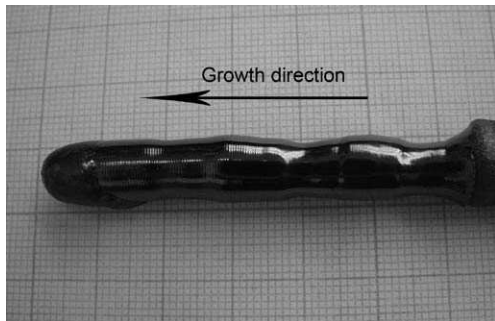


图 3 YFeO_3 晶体毛坯照片

Fig. 3 Photograph of as-grown YFeO_3 crystal boule

表 1 YFeO_3 晶体生长工艺参数

Table 1 Technical parameters for YFeO_3 crystal growth

Composition of raw materials	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:1$
Sintering temperature	1530–1560°C
Diameter of feed rod	10mm
Length of feed rod	50mm
Power of halogen lamp	3.5kW
Rotation speed	5–20r/min
Growth speed	2.5–7.5mm/h
Atmosphere	Ar

从而减少了晶体内部的杂质含量和包裹缺陷. 在 K.Kitamura 等人的研究结果中也观察到了类似现象^[11].

由于本实验采用自发成核生长, 要想获得一个单结晶的 YFeO_3 晶体还是相当困难. 图 5(a) 是生长初期的晶棒横向剖面图. 从晶体横剖面看, 多数情况下只能得到多晶, 其中个别晶体尺寸可达约 $\phi 5\text{mm}$. 导致这种结果的主要原因是由于没有籽晶, 陶瓷棒代替籽晶进行生长, 生长初期为自发成

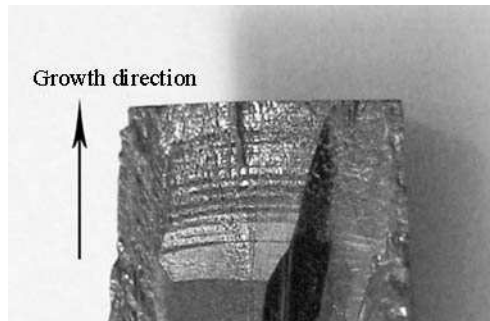


图 4 晶体纵向截面中生长条纹

Fig. 4 Growth striations on the longitudinal section

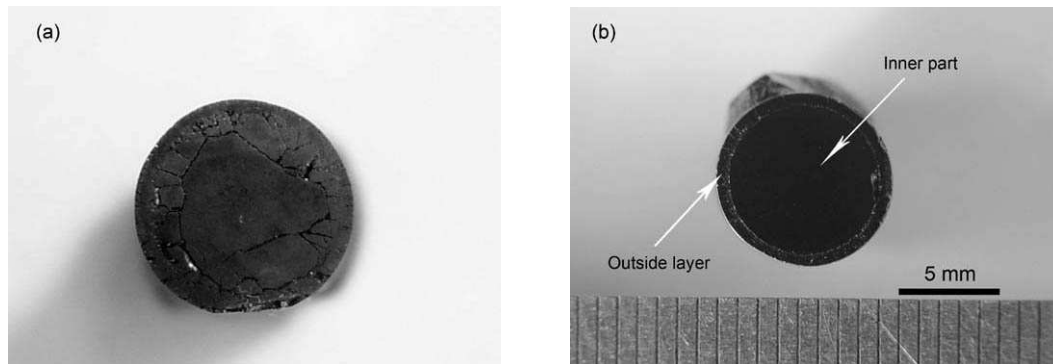


图 5 (a) 生长初期和 (b) 生长后期的 YFeO_3 晶体剖面图

Fig. 5 Picture of the cross-sectional view of YFeO_3 crystal grown at (a) the beginning stage and (b) the latter stage

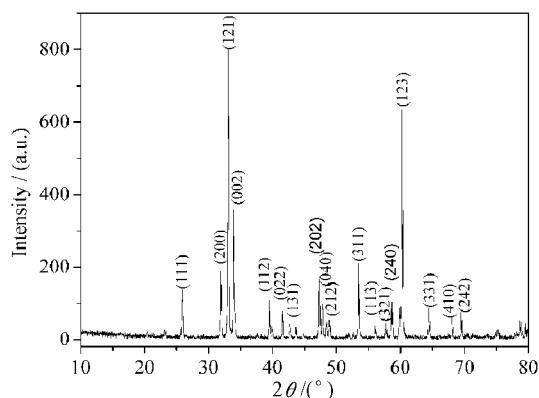


图6 YFeO₃ 晶体的粉末 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD pattern of the grown YFeO₃ crystal

核, 随后将不断择优生长, 最终形成较大晶体. 经过多次实验, 获得了 $\phi(7 \sim 10)\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的 YFeO₃ 大晶体.

沿垂直于该晶体生长轴方向进行切割, 并对生长截面进行严格的研磨和抛光. 可以观察到, 在中心部位, 有一块完整的晶体, 直径约 7mm. 而在样品周围, 有一圈异相结晶包围着大晶体, 形成大约有 1mm 厚度的壳层, 与中心区域有明显的区分, 如图 5(b) 所示. 这一包裹层可能是表层组分挥发后熔体向下流动所致. 外围包裹层对中心部位的晶体非常不利, 加工过程中一不小心就容易导致晶体开裂. 经过抛光的晶面在光学显微镜下观察, 中心的晶体表面光滑平整, 没有发现晶界和孪晶, 也无任何肉眼可见的宏观包裹物. 说明中心部分为一块完整的晶体.

取少量中间区域的晶体研磨成粉末, 进行 XRD 物相鉴定 (图 6). 结果表明, 所有的衍射峰均可指标化, 与 YFeO₃ 标准谱图 (JCPDS No.39-1489) 完全吻合, 说明所得晶体为正交的钙钛矿结构. 根据公式计算可得, YFeO₃ 晶体的晶格常数为 $a=5.5964\text{\AA}$, $b=7.6052\text{\AA}$, $c=5.2842\text{\AA}$. X 射线定向仪对晶体横切面

进行定向, 发现横切面接近 (200) 面, 说明该晶体有沿 a 轴方向择优生长的趋势.

4 结论

采用传统固相反应烧结工艺制备了高纯 YFeO₃ 原料棒, 在日本生产的光学浮区法生长炉中, 生长了具有正交钙钛矿结构的 YFeO₃ 单晶. 晶体直径达到 7~10mm, 长度达 60mm, 优先生长取向接近 [100] 方向. 生长条纹显示固液界面为凸界面. 通过工艺参数控制微凸的固液界面, 有利于发育成较大晶体, 也有利于向边缘排杂、减少包裹缺陷的生成.

参考文献

- [1] 刘湘林, 刘公强, 金绥更. 磁光材料和磁光器件, 第一版. 北京: 北京科学技术出版社, 1990. 30-32.
- [2] 张溪文, 梁 军, 张守业 (ZHANG Xi-Wen, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (4): 731-736.
- [3] Didosyan Y S, Hauser H, Nicolics J, et al. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87** (9): 7079-7081.
- [4] Didosyan Y S, Hauser H, Fiala W, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91** (10): 7000-7002.
- [5] Didosyan Y S, Hauser H. *IEEE Trans. Instru. Meas.*, 2000, **49** (1): 14-18.
- [6] Van Hook H J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**: 162-165.
- [7] Quon H H, Potvin A J. *J. Crystal Growth*, 1971, **10**: 124-126.
- [8] Wanklyn Barbara M. *J. Crystal Growth*, 1969, **5**: 323-328.
- [9] Kolb E D, Wood D L, Laudise R A. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39** (2): 1362-1364.
- [10] Higuchi S, Yasunori F, Shunji T, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 4122-4126.
- [11] Kitamura K, Kimura S. *J. Crystal Growth*, 1980, **48**: 469-472.