

文章编号:1001-5132 (2010) 02-0066-05

LiCaAlF₆ 单晶的非真空坩埚下降法生长

方奇术¹, 王苏静¹, 梁哲¹, 周燕飞², 武安华², 陈红兵^{1*}

(1. 宁波大学 宁波市新型功能材料及其制备科学国家重点实验室培育基地,
浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 以高纯氟化物 LiF、CaF₂ 和 AlF₃ 为初始试剂, 按照精确化学计量比 1:1:1 摩尔比配料, 经高温氟化处理合成严格无水的 LiCaAlF₆ 多晶料. 将该多晶料密封在铂坩埚中, 添加少量聚四氟乙烯粉末, 可避免氟化物熔体的氧化与挥发, 从而在非真空条件下实现 LiCaAlF₆ 单晶的坩埚下降法生长. 在单晶生长过程中, 炉体温度控制于 910~930 °C, 固液界面温度梯度为 30 °C·cm⁻¹ 左右, 坩埚下降速率为 0.5~1.0 mm·h⁻¹, 成功生长出无色透明的 LiCaAlF₆ 单晶. 应用 XRD、透射光谱, 红外光谱进行了 LiCaAlF₆ 单晶基本性质的测试表征. 结果表明, 该单晶在 190~1100 nm 区域内的光透过率达 85% 以上.

关键词: LiCaAlF₆; 氟化处理; 单晶生长; 坩埚下降法

中图分类号: O782

文献标识码: A

LiCaAlF₆ 单晶是一种优良的可调谐激光氟化物基质材料, Cr³⁺ 离子掺杂 LiCaAlF₆ 单晶可获得 720~840 nm 波长范围内的激光振荡^[1], Ce³⁺ 离子掺杂 LiCaAlF₆ 单晶用于紫外可调谐激光器, 可实现 281~317 nm 波长范围的调谐激光输出^[2]. 除作为氟化物激光介质材料, 该单晶材料光学透过范围宽, 吸收截止限在近紫外区域, 从紫外到红外的波长范围内均具有较高光学透过率, 因而作为光学窗口材料也具有重要应用价值. 迄今国内外主要采用提拉法进行未掺杂或掺杂 LiCaAlF₆ 单晶生长大多在密闭真空或 CF₄ 气氛下进行单晶生长^[3].

LiCaAlF₆ 单晶生长的技术困难在于: (1) 通常氟化物易于发生潮解, 含水氟化物在生长过程中易于发生水解, 导致单晶出现光学散射甚至失透,

严格无水氟化物是生长高质量 LiCaAlF₆ 单晶的首要条件; (2) 氟化物熔体易于被氧化, 且易于出现挥发损失, 防止熔体的氧化和挥发成为单晶生长的关键问题; (3) 该单晶的 *a* 轴与 *c* 轴膨胀系数相差近 9 倍^[4], 故该单晶易于开裂, 控制单晶的下降生长速度和固液界面温度梯度, 选择适当的生长方向是优质单晶生长的重要途径.

针对 LiCaAlF₆ 单晶的提拉法生长所存在的技术问题, 笔者采用坩埚下降法进行 LiCaAlF₆ 单晶生长. 通过高温氟化处理合成严格无水 LiCaAlF₆ 多晶料, 将多晶料密封于特制薄壁双层铂坩埚中, 添加少量聚四氟乙烯粉末作为脱氧剂, 有效避免了氟化物熔体的氧化与挥发, 并通过控制炉膛和固液界面的温度梯度, 在非真空密闭条件下成功

收稿日期: 2009-11-15.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4090057); 宁波市自然科学基金(2009610016).

第一作者: 方奇术(1985-), 男, 江西浮梁人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 光电功能单晶材料. E-mail: fangqishu820726@163.com

*通讯作者: 陈红兵(1964-), 男, 陕西汉阴人, 博士/研究员, 主要研究方向: 光电功能单晶材料. E-mail: chen hongbing@nbu.edu.cn

生长出较大尺寸的完整透明 LiCaAlF₆ 单晶. 应用 XRD、透射光谱、红外光谱进行了 LiCaAlF₆ 单晶基本性质的测试表征, 为尝试解决此类氟化物激光单晶生长的固有难题提供了有效方法.

1 实验

1.1 原料制备

本实验采用高纯氟化物试剂 LiF(99.95%)、CaF₂(99.99%)、AlF₃(99.99%)为初始原料, 按照 LiF:CaF₂:AlF₃=1:1:1 的摩尔比, 准确称取各组试剂. 实验过程为: 在研钵中充分研磨混合 2~3 h, 将 200~500 g 配合料盛入舟形铂坩埚, 并送入置放于管式电阻炉的铂制管道中; 将炉体温度逐渐升至 750~815 ℃, 同时向管道中通入优级纯无水氟化氢气体, 配合料在氟化氢气氛中烧结 8~10 h. 在烧结处理过程中, 采用氢氧化钠溶液吸收系统排出的氟化氢尾气; 焙烧结束后, 通入高纯氮气以清洗管道中存留的氟化氢气体, 取出经处理的 LiCaAlF₆ 多晶料, 予以密封保存. 上述装置中所用气体管道及尾气吸收瓶均采用聚四氟乙烯材料制成.

1.2 单晶生长

实验采用的坩埚下降法进行单晶生长. 该系统由生长炉、温度控制仪、测温元件和机械下降装置等部分组成. 以硅钼棒为加热元件, 采用 Pt/Pt-10%Rh 热电偶为控温元件, 通过 WJK-100A 型精密温度控制仪调节炉体温度. 炉体温度控制于 910~930 ℃, 温度波动小于 0.5 ℃. 按照生长炉的轴向温度分布, 炉膛分为高温区、梯度区和低温区. 在单晶生长过程中, 原料在高温区熔化, 单晶在低温区保温和自退火, 坩埚内固液界面位于梯度区, 其温度梯度为 30 ℃·cm⁻¹ 左右. 为了实时测量单晶生长过程的温度变化, 采用 Pt/Pt-10%Rh 热电偶为测温元件, 将测温热电偶安置于氧化铝陶瓷管内. 由单板机程序控制机械下降装置, 使坩埚以一定速率缓慢平稳下降, 单晶逐渐自下而上从熔体中

析出.

采用特制铂坩埚进行单晶生长, 坩埚上端尺寸为 Φ25×180 mm~Φ25×200 mm, 下端制作成漏斗状, 并连以直径为 10 mm 的籽晶井. 先通过自发成核生长获得籽晶, 将所获单晶加工成尺寸为 Φ9.5×40 mm~Φ9.550 mm 的籽晶, 再进行籽晶引导的单晶生长. 将籽晶置于坩埚籽晶井中, 多晶料装于坩埚上部, 坩埚两端予以密封焊接, 再将铂坩埚放入陶瓷管中, 其间隙填入氧化铝粉, 然后将陶瓷管放入炉膛, 并置于下降装置上. 将炉温升至控制温度, 再进行生长前的籽晶熔接, 即逐次将陶瓷管上移, 以使原料分段加以熔化, 最终调整陶瓷管至适当高度, 使籽晶上部与熔体熔接, 让系统在此状态下保温 4~5 h. 启动机械下降装置, 坩埚下降速度控制于 0.5~1.0 mm·h⁻¹. 单晶生长结束后, 以 20~40 ℃·h⁻¹ 速率降低炉体温度, 待炉温降至室温后, 将单晶从坩埚中剥离, 即可获得 LiCaAlF₆ 单晶样品.

1.3 单晶表征

通过 X 射线粉末衍射分析对高温氟化烧结处理工艺所获无水多晶料和所获单晶进行了晶相表征, 所用仪器为 Bruker D8 Focus 型 X 射线粉末衍射仪, 测量条件为 CuKα 靶、工作电压 40 kV、工作电流 100 mA, 采用连续扫描方式, 步宽 0.02°, 测量范围 10~80°. 由所获单晶原胚切片, 研磨抛光成厚度为 2 mm 的晶片, 应用 Lambda 950 UV/VIS 型光谱仪测量晶片透射光谱测量波长, 范围为 190~3 000 nm; 采用 Thermo Nicolet 6700 FT-IR 型红外光谱仪对晶片进行红外光谱仪测试, 测量波数范围为 2 000~4 000 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 原料合成

为确定 LiCaAlF₆ 单晶相关系统的相平衡关系, 确定单晶生长配合料的最佳组成, 前期开展了 LiF-CaAlF₅ 系统相平衡的研究, 采用差热/热重分

析与 X 射线粉末衍射方法, 测定了 LiF-CaAlF_5 系统的相图^[5]. 如图 1 所示, LiCaAlF_6 晶体为 $\text{LiF:CaAlF}_5=1:1$ 组成处析出的一致熔化合物, 而 CaAlF_5 为 $\text{CaF}_2:\text{AlF}_3=1:1$ 组成的化学计量化合物, 故本实验中采用 $\text{LiF:CaF}_2:\text{AlF}_3=1:1:1$ 化学计量组成的配合料进行单晶生长.

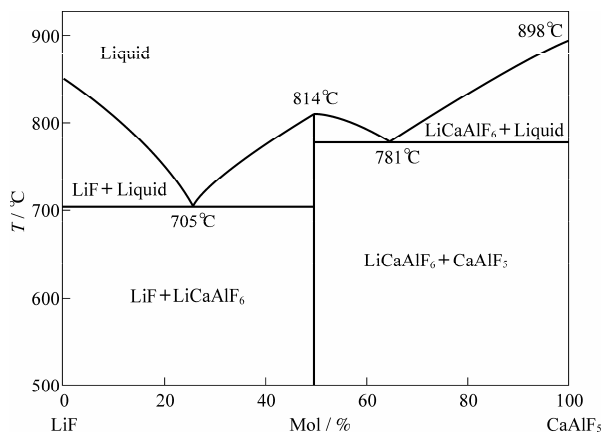


图 1 LiF-CaAlF_5 二元系相图

由于氟化物试剂易于吸附环境中水分而不同程度地含有吸附水, 即使少量吸附水对透明单晶生长也存在较大影响. 在单晶生长温度下, 含少量吸附水的氟化物极易发生水解而生成氟氧化物, 从而导致单晶出现光学散射甚至失透. 本实验采用未经处理的氟化物配合料直接进行单晶生长, 所获得晶体样品如图 2 所示. 明显可见此样品前半段基本呈现半透明, 后半段为不透明的陶瓷状多晶. 若采用氟化处理不充分的多晶料进行单晶生长, 所获单晶中含有较多的白色包裹物, 因此严格无水氟化物多晶料是生长透明均匀 LiCaAlF_6 单晶生长的前提条件.



图 2 半透明晶体

本实验采用高温氟化烧结法合成严格无水的 LiCaAlF_6 多晶料, 在干燥氟化氢气氛保护下, 通过

较高温度的烧结处理, 单元氟化物得以转化为化合物 LiCaAlF_6 , 除去可能含有的少量吸附水以及可能含有的少量氧化物. 经氟化处理制备的无水 LiCaAlF_6 多晶料如图 3 所示, 该多晶料为无色致密料锭, 在空气中不易再发生吸潮, 且可致密填料于坩埚中. 通过 X 射线粉末衍射分析, 证实此多晶料已呈完全转化的 LiCaAlF_6 相. 经过高温氟化烧结合成的多晶料能够满足 LiCaAlF_6 单晶生长的需要, 所生长单晶具有良好的光学均匀性.



图 3 LiCaAlF_6 多晶料

2.2 气氛控制

本实验采用非真空密闭条件下的坩埚下降法进行 LiCaAlF_6 单晶的生长, 该工艺采用金属铂制作的薄壁软坩埚, 便于在密封坩埚条件下进行单晶生长, 为解决熔体氧化与挥发问题提供了简易可行的技术条件, 使用薄壁软坩埚还有利于减少热应力导致的单晶开裂. 实验表明, 在坩埚密封条件下进行的单晶生长过程中, 铂坩埚能够有效地避免熔体被空气氧化, 且可靠地密封住熔体上部的蒸汽, 其原料组分未出现明显挥发损失. 由于 LiCaAlF_6 单晶熔点较低, 氟化物熔体对铂坩埚的侵蚀作用小, 在单晶生长过程中通常不会发生熔体泄漏.

事先将配合料烧结成陶瓷状多晶料, 并尽可能致密地填入坩埚, 可使封入坩埚的空气大为减少. 为了尽量消除封入坩埚内的少量空气对熔体的氧化作用, 在填入原料后, 加入少量聚四氟乙烯粉末于多晶料之上, 然后焊封铂坩埚. 在单晶生长前的逐步升温过程中, 添加的少量聚四氟乙烯粉末作为除氧剂, 即会消耗坩埚内的少量空气, 从而避免了坩埚内少量空气对熔体的氧化作用. 在单

晶生长过程中, 可能残留的极少量余烬会浮于熔体上部, 最后析出于单晶顶部. 通过以上措施可有效解决熔体氧化和挥发的问题, 从而实现在非真空密闭条件下进行 LiCaAlF₆ 单晶生长.

2.3 生长参数

由于氟化物熔体的黏度较小, 在保证多晶料纯度、避免熔体氧化与挥发的条件下, LiCaAlF₆ 熔体具有良好析晶特性, 允许采用相对快的单晶生长速度, 实验表明, 将炉体温度控制于 910~930 °C, 即炉体温度高于单晶熔点约 95~115 °C, 使炉膛中高温区和低温区保持合适的温差, 坩埚内固液界面的温度梯度控制于 30 °C·cm⁻¹ 左右, 坩埚下降速度控制于 0.5~1.0 mm·h⁻¹, 成功生长出均匀透明的 LiCaAlF₆ 单晶. 在坩埚下降生长前, 将优质籽晶置于适当温度梯度处, 并实现籽晶的成功熔接, 沿着籽晶方向进行晶体生长, 可明显提高单晶的完整性. 单晶生长结束后, 还应以适当缓慢的速度进行降温, 以避免因较大热应力而使单晶发生开裂.

2.4 单晶表征

采用上述条件下的坩埚下降法生长, 获得较

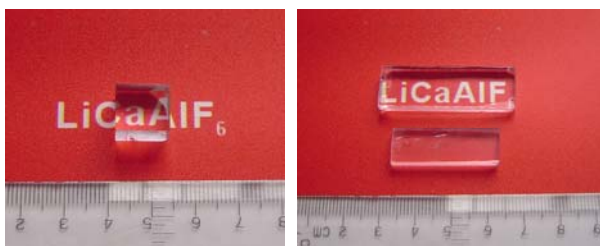


图4 坩埚下降法生长 LiCaAlF₆ 单晶

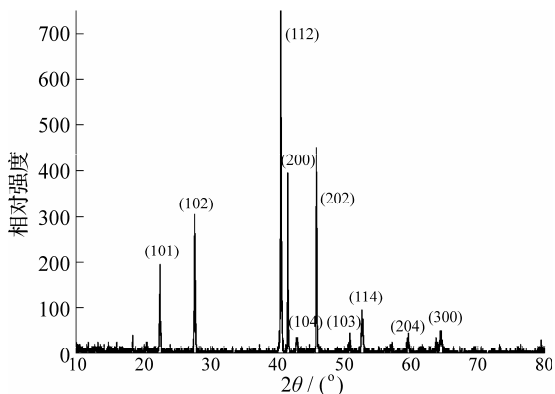


图5 LiCaAlF₆ 单晶的 X 射线粉末衍射图谱

大尺寸的无色透明 LiCaAlF₆ 单晶. 如图4为从单晶原胚切取的 LiCaAlF₆ 晶片, 其尺寸分别为 10 mm×10 mm×10 mm、30 mm×10 mm×2 mm、25 mm×10 mm×2 mm, 此单晶样品具有良好的光学均匀性, 衬纸上字体透过晶体清晰可见, 在氦氛激光下观察单晶样品无光学散射. 图5为所生长单晶的 X 射线粉末衍射图谱, 跟化合物 LiCaAlF₆ 的 PDF 卡片取得吻合.

图6为 LiCaAlF₆ 晶片的透射光谱, 可见其透过截止限位于 190 nm, 在 220 nm 以上波长范围, 其光学透过率达 85%以上, 表明该单晶材料可应用于光学窗口材料. 该晶片的红外光谱如图7所示, 可见该单晶在 2000~4000 cm⁻¹ 范围内无明显吸收峰, 在 3620 cm⁻¹ 附近未出现 OH⁻ 的特征吸收峰.

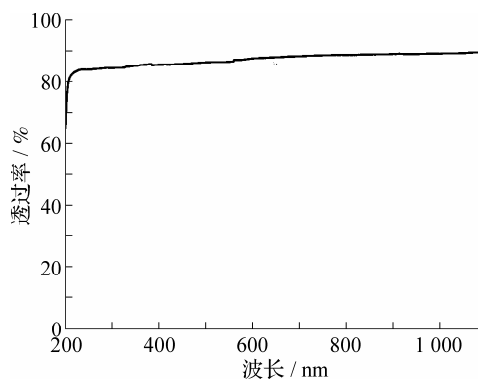


图6 LiCaAlF₆ 单晶的透射光谱

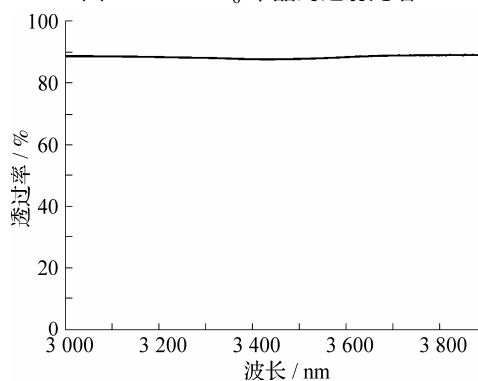


图7 LiCaAlF₆ 单晶的红外光谱

3 结论

按照 LiF:CaF₂:AlF₃=1:1:1 的摩尔比配料, 通过

高温氟化烧结法合成无水氟化物多晶料。采用非真空密闭条件下的坩埚下降生长工艺,可有效避免氟化物熔体的氧化与挥发;在单晶生长过程中,炉体温度调节于900~930,其固液界面温度梯度控制在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右,坩埚下降速率控制在 $0.5\sim 1.0\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$,成功生长出透明均匀 LiCaAlF_6 单晶。在从紫外至红外的较宽波长范围,此单晶具有良好光学透过性,在光学窗口材料方面具有应用价值。

参考文献:

- [1] 王英才,黄朝恩,程立森,等. 优质大尺寸 $\text{Cr}:\text{LiCaF}_6$ 单晶的Bridgman法生长[J]. 人工晶体学报, 1995, 24(1): 10-14.
- [2] Sato H, Bensalah A, Yoshikawa A, et al. Improvement in the quality of LiCaAlF_6 single crystal as window material [J]. Opt Mater, 2003, 24(1/2):123-127.
- [3] Shimamura K, Baldochi S L, Ranieri I M, et al. Crystal growth of Ce-doped and undoped LiCaAlF_6 by the Czochralski technique under CF_4 atmosphere[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 223(3):383-388.
- [4] Shimamura K, Sato H, Bensalah A, et al. Growth of Ce-doped Colquiriite- and Scheelite-type single crystals for UV laser applications[J]. Opt Mater, 2002, 19(1):109-116.
- [5] Chen Hongbing, Fan Shiji, Xia Haiping, et al. Phase equilibria of pseudo-binary systems $\text{LiF}-\text{CaAlF}_5$ and $\text{LiF}-\text{SrAlF}_5$ [J]. J Crystal Growth, 2001, 235(1/4):596-602.

Growth of LiCaAlF_6 Single Crystal by Vertical Bridgman Method in Nonvacuum Atmosphere

FANG Qi-shu¹, WANG Su-jing¹, LIANG Zhe¹, ZHOU Yan-fei², WU An-hua², CHEN Hong-bing^{1*}

(1.The State Key Laboratory Base of Ningbo Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2.Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The growth process of single crystal LiCaAlF_6 by vertical Bridgman method is reported in this paper. Using LiF , CaF_2 and AlF_3 as the initial agents, the feed material for the crystal growth is prepared according to the molar ratio of $\text{LiF}:\text{CaF}_2:\text{AlF}_3 = 1:1:1$. The anhydrous LiCaAlF_6 polycrystalline material is synthesized by fluoridation process at elevated temperature. By means of sealing the feed material in a platinum crucible, LiCaAlF_6 crystal can be grown using the vertical Bridgman method in a nonvacuum atmosphere as the oxidization and volatilization of the melt can thus be avoided. In the Bridgman growth, the furnace temperature is controlled at 910~930 and the temperature gradient across the solid-liquid interface is adjusted to approximate $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$. With the crucible lowering rate in the range of $0.5\sim 1.0\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, a transparent LiCaAlF_6 crystal has been grown successfully in the vertical Bridgman process. The crystal is characterized with XRD, transmission spectrum, IR spectrum. The transmission spectrum indicates a high optical transmittance of more than 85% in a wide wavelength region from ultraviolet to infrared.

Key words: LiCaAlF_6 ; fluoridation process; crystal growth; vertical Bridgman method

CLC number: O782

Document code: A

(责任编辑 章践立)