



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117230526 A

(43) 申请公布日 2023.12.15

(21) 申请号 202310255283.3

(22) 申请日 2023.03.16

(71) 申请人 中国科学院上海光学精密机械研究所

地址 201800 上海市嘉定区清河路390号

(72) 发明人 潘明艳 张璐 齐红基 田瑞丰

(74) 专利代理机构 上海恒慧知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 31317

专利代理师 张宁展

(51) Int. Cl.

C30B 15/36 (2006.01)

C30B 15/20 (2006.01)

C30B 15/10 (2006.01)

C30B 29/28 (2006.01)

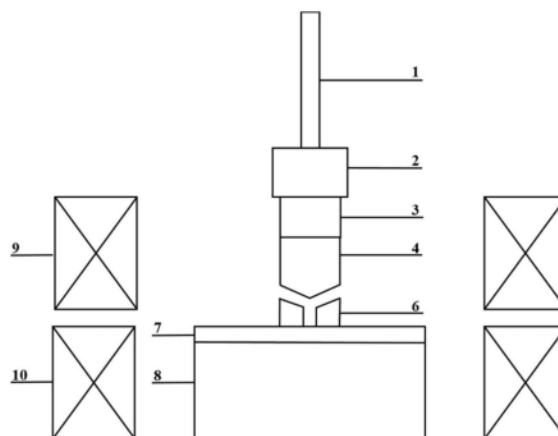
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法

(57) 摘要

一种宽籽晶导模法生长大尺寸石榴石系列晶体的方法,该方法不进行缩颈和放肩过程,降低了晶体开裂的风险,提高了结晶率并缩短生长时间,能够稳定生长出六英寸以上大尺寸高质量的稀土离子掺杂石榴石系列晶体。



1. 一种宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法, 所述稀土离子掺杂石榴石系列晶体的分子式为 $\text{Re:A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, $\text{RE}=\text{Yb}、\text{Nd}、\text{Ce}$, $\text{A}=\text{Y}、\text{Lu}$ 以及 Y/Lu 固溶体, $\text{B}=\text{Al}、\text{Ga}$ 以及 Al/Ga 固溶体, 其特征在于, 包括如下步骤:

步骤1. 原料的选取和处理: 按分子式 $\text{RE:A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ 化学计量比, 称取原料 Re_2O_3 、 A_2O_3 和 B_2O_3 , 经过混料、压料和烧料过程, 得到多晶料块;

步骤2. 晶体生长:

步骤2.1 加热熔化所述多晶料块, 并保持过热;

步骤2.2 下降宽籽晶, 使宽籽晶与模具接触;

所述宽籽晶的宽度 W_S 、厚度 T_S 与模具的宽度 W_D 、厚度 T_D 满足条件 $W_S \leq W_D$ 且 $80\% T_D \leq T_S \leq T_D$;

步骤2.3 10-30分钟后, 提拉晶体进行等径生长, 提拉速率为5-30mm/h;

步骤2.4 晶体生长结束后, 进行升温提脱后, 在12-20小时内降至室温出炉;

步骤2.5 高温退火后, 在空气气氛中升温至1000-1300℃, 并恒温10-20小时后, 缓慢降至室温。

2. 根据权利要求1所述的宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法, 其特征在于, 所述步骤1混料、压料和烧料过程, 具体是:

步骤1.1 按分子式 $\text{RE:A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ 化学计量比, 称取原料 Re_2O_3 、 A_2O_3 和 B_2O_3 在混料机中混料20-40小时后, 在冷等静压机中压料3-6小时;

步骤1.2 将压制后原料放进氧化铝坩埚中, 将氧化铝坩埚放入退火炉中煅烧, 温度为1000-1500℃, 时间为10-15小时, 得到多晶料块。

3. 根据权利要求1所述的宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法, 其特征在于, 所述步骤2晶体生长过程在流动气氛中进行, 流动气氛是惰性气体。

4. 根据权利要求1所述的宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法, 其特征在于, 所述模具为片状钼制模具, 步骤2中, 在晶体生长之前的装炉过程中, 将装有原料的钼坩埚放置在炉膛中央, 钼坩埚中央放置钼模具, 钼坩埚盖放置在钼坩埚上。

宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法

技术领域

[0001] 本发明属于晶体生长技术领域,具体涉及一种宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法。

背景技术

[0002] 导模法的生长原理是在坩埚中间放置具有毛细管缝隙的模具,溶液通过毛细作用上升到模具上表面并形成液膜,然后下籽晶进行提拉生长。通过调整模具的形状和尺寸,可以直接生长出特定形状和尺寸的单晶,具有生长速度快和生长成本低等优点。为了满足闪烁和激光领域对稀土离子掺杂石榴石晶体的战略需求,需要研制六英寸以上大尺寸高质量晶体,但是导模法生长大尺寸晶体存在开裂的风险。

[0003] 导模法生长晶体常使用窄籽晶,窄籽晶的宽度和厚度远小于模具顶部的宽度和厚度,生长晶体过程中需要进行缩颈和放肩才可以进入较稳定的等径生长阶段。但是放肩阶段的肩部结晶面积随时间呈指数增加,晶体肩部面积的快速增加导致散热变快,产生的热应变超过临界应变值造成晶体开裂。

[0004] 采用宽籽晶进行生长,宽籽晶的宽度与模具宽度相等,其厚度基本与模具厚度相同,生长晶体过程中不存在缩颈和放肩步骤,解决放肩过程中热应力过大导致晶体开裂的问题,并且宽籽晶与热场结构共同建立起适合大尺寸晶体生长的温场。

[0005] 专利文献CN104962994A公开了一种导模法生长特定尺寸稀土掺杂含镱石榴石系列晶体的方法,可以快速生长特定尺寸晶体,但明确写出了生长出的晶体长度为4英寸,远小于本发明生长出的6英寸以上大尺寸晶体。同时专利文献CN104962994A明确写出生长过程需要下种、收颈、放肩和等径步骤,以及坩埚与模具的材料为钽金。

发明内容

[0006] 针对现有技术中导模法生长大尺寸单晶放肩困难且易开裂的问题,本发明提供一种宽籽晶导模法生长大尺寸石榴石系列晶体的工艺方法。该方法不进行缩颈和放肩过程,降低了晶体开裂的风险,提高了结晶率并缩短生长时间,能够稳定生长出高质量、大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 本发明提供一种宽籽晶导模法生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体的方法,所述稀土离子掺杂石榴石系列晶体的分子式为 $\text{Re:A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, $\text{RE}=\text{Yb}、\text{Nd}、\text{Ce}$, $\text{A}=\text{Y}、\text{Lu}$ 以及 Y/Lu 固溶体, $\text{B}=\text{Al}、\text{Ga}$ 以及 Al/Ga 固溶体,其特点在于,包括如下步骤:

[0009] 步骤1.原料的选取和处理:按分子式 $\text{RE:A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ 化学计量比,称取原料 Re_2O_3 、 A_2O_3 和 B_2O_3 ,经过混料、压料和烧料过程,得到多晶料块;

[0010] 步骤2.晶体生长:

[0011] 步骤2.1加热熔化所述多晶料块,并保持过热;

- [0012] 步骤2.2下降宽籽晶,使宽籽晶与模具接触;
- [0013] 所述宽籽晶的宽度 W_S 、厚度 T_S 与模具的宽度 W_D 、厚度 T_D 满足条件 $W_S = W_D$ 且 $80\% T_D \leq T_S \leq T_D$;
- [0014] 步骤2.3 10-30分钟后,提拉晶体进行等径生长,提拉速率为5-30mm/h;
- [0015] 步骤2.4晶体生长结束后,进行升温提脱后,在12-20小时内降至室温出炉;
- [0016] 步骤2.5高温退火后,在空气气氛中升温至1000-1300℃,并恒温10-20小时后,缓慢降至室温。
- [0017] 所述步骤1混料、压料和烧料过程,具体是:
- [0018] 步骤1.1按分子式 $RE:A_3B_5O_{12}$ 化学计量比,称取原料 Re_2O_3 、 A_2O_3 和 B_2O_3 在混料机中混料20-40小时后,在冷等静压机中压料3-6小时;
- [0019] 步骤1.2将压制后原料放进氧化铝坩埚中,将氧化铝坩埚放入退火炉中煅烧,温度为1000-1500℃,时间为10-15小时,得到多晶料块。
- [0020] 优选的,步骤(1)中,在混料机中混料20-40小时。
- [0021] 优选的,步骤(1)中,在冷等静压机中压制粉料3-6小时。
- [0022] 优选的,步骤(1)中,烧料具体过程是将压制好的原料放进氧化铝坩埚中,将氧化铝坩埚放入退火炉中煅烧,温度为1000-1500℃,时间为10-15小时。
- [0023] 优选的,步骤(2)中,整个生长过程在流动气氛中进行,流动气氛是惰性气体,如氩气。
- [0024] 优选的,步骤(2)中的模具为片状钼制模具,模具放置在钼坩埚中央。
- [0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:
- [0026] 1)大尺寸晶体生长需要大尺寸模具,生长过程中模具顶部的径向温梯难以调控,模具上表面不合适的温度梯度增加了晶体放肩的困难程度。采用与模具等宽的宽籽晶进行生长,不存在缩颈和放肩步骤,解决放肩过程热应力过大导致晶体开裂的问题。同时使用宽籽晶可以调控温场,建立起适合晶体生长的温梯,提高六英寸以上单晶的结晶率,降低了生长成本,缩短了生长周期,生长出的高质量晶体均匀性更好,没有核心与侧心,在加工上降低耗材成本。
- [0027] 2)相对于专利CN104962994A,本发明生长出的晶体长度在6英寸以上,专利CN104962994A生长出的晶体长度仅约为4英寸。晶体生长技术的困难程度与晶体预定生长尺寸成正比关系,不同尺寸晶体需要的炉膛、坩埚以及模具尺寸大不相同,本发明突破了导模法生长6英寸以上大尺寸稀土离子掺杂石榴石晶体的技术壁垒。并且与专利CN104962994A有所区别的是,本发明使用钼制坩埚,而专利CN104962994A使用铌金坩埚,在生长成本上,本专利使用价格更有优势的钼材料,大幅度降低了生长晶体的成本。

附图说明

- [0028] 图1为本发明实施例1导模法生长石榴石晶体的设备结构示意图;
- [0029] 图中:籽晶杆1、籽晶夹头2、籽晶3、晶体4、模具6、坩埚盖7、坩埚8、副加热器9、主加热器10。
- [0030] 图2为本发明实施例1中模具的示意图。
- [0031] 图3为本发明实施例1生长过程中的石榴石单晶状态示意图。

[0032] 图4为本发明实施例1中宽籽晶和模具的边界附近的局部放大图,其中宽籽晶的宽度为 W_s ,厚度为 T_s ,模具顶部的宽度为 W_d ,厚度为 T_d ,存在关系式 $W_s=W_d$ 并且 $T_d=T_s$ 。

[0033] 图5为本发明实施例1导模法生长得到的掺镱钪铝石榴石单晶的XRD图谱。

具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干调整和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0035] 实施例1

[0036] 宽籽晶导模法生长大尺寸掺镱钪铝石榴石单晶的方法,包括步骤如下:

[0037] (1) 按照分子式 $(Yb_{0.3}Y_{0.7})_3Al_5O_{12}$ 化学计量比,称取纯度5N的原料 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Al_2O_3 ,在混料机中混料30小时后在冷等静压机中压料4小时,将原料放进退火炉中1200℃烧结15小时后取出多晶料块。

[0038] (2) 将料块放入炉膛中央的坩埚8中,使用电阻加热器9和10熔化多晶料块,原料完全熔化后保持过热;使用籽晶夹持器2固定宽籽晶3,操控籽晶杆1下降宽籽晶3。宽籽晶3与模具6等宽,其厚度与模具6厚度相同。籽晶3与模具6接触后液膜5厚度合适,15分钟后提拉晶体进入等径生长阶段,提拉速率为18mm/h;晶体生长结束,进行升温提脱,15小时降至室温后出炉;取出的晶体放入马弗炉中高温退火以降低热应力,空气气氛中升温至1100℃,恒温16小时,然后缓慢降至室温。

[0039] 实施例2

[0040] 宽籽晶导模法生长大尺寸掺钪铝石榴石单晶的方法,包括步骤如下:

[0041] (1) 按照分子式 $Lu_3Al_5O_{12}$ 化学计量比,称取纯度5N的原料 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ,在混料机中混料30小时后在冷等静压机中压料4小时,将原料放进退火炉中1300℃烧结12小时后取出多晶料块。

[0042] (2) 将料块放入炉膛中央的坩埚8中,使用电阻加热器9和10熔化多晶料块,原料完全熔化后保持过热;使用籽晶夹持器2固定宽籽晶3,操控籽晶杆1下降宽籽晶3。宽籽晶3与模具6等宽,其厚度是模具6厚度的80%。籽晶3与模具6接触后液膜5厚度合适,18分钟后提拉晶体进入等径生长阶段,提拉速率为23mm/h;晶体生长结束,进行升温提脱,17小时降至室温后出炉;取出的晶体放入马弗炉中高温退火以降低热应力,空气气氛中升温至1200℃,恒温18小时,然后缓慢降至室温。

[0043] 实施例3

[0044] 宽籽晶导模法生长大尺寸掺镱钪铝石榴石单晶的方法,包括步骤如下:

[0045] (1) 按照分子式 $(Yb_{0.2}Lu_{0.8})_3Al_5O_{12}$ 化学计量比,称取纯度5N的原料 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ,在混料机中混料30小时后在冷等静压机中压料4小时,将原料放进退火炉中1300℃烧结14小时后取出多晶料块。

[0046] (2) 将料块放入炉膛中央的坩埚8中,使用电阻加热器9和10熔化多晶料块,原料完全熔化后保持过热;使用籽晶夹持器2固定宽籽晶3,操控籽晶杆1下降宽籽晶3。宽籽晶3与模具6等宽,其厚度是模具6厚度的90%。籽晶3与模具6接触后液膜5厚度合适,20分钟后提

拉晶体进入等径生长阶段,提拉速率为20mm/h;晶体生长结束,进行升温提脱,18小时降至室温后出炉;取出的晶体放入马弗炉中高温退火以降低热应力,空气气氛中升温至1100℃,恒温18小时,然后缓慢降至室温。

[0047] 实施例4

[0048] 宽籽晶导模法生长大尺寸掺钕钇铝石榴石单晶的方法,包括步骤如下:

[0049] (1) 按照分子式 $(\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.9})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化学计量比,称取纯度5N的原料 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Al_2O_3 ,在混料机中混料30小时后在冷等静压机中压料4小时,将原料放进退火炉中1300℃烧结15小时后取出多晶料块。

[0050] (2) 将料块放入炉膛中央的坩埚8中,使用电阻加热器9和10熔化多晶料块,原料完全熔化后保持过热;使用籽晶夹持器2固定宽籽晶3,操控籽晶杆1下降宽籽晶3。宽籽晶3与模具6等宽,其厚度与模具6厚度相同。籽晶3与模具6接触后液膜5厚度合适,20分钟后提拉晶体进入等径生长阶段,提拉速率为25mm/h;晶体生长结束,进行升温提脱,20小时降至室温后出炉;取出的晶体放入马弗炉中高温退火以降低热应力,空气气氛中升温至1300℃,恒温18小时,然后缓慢降至室温。

[0051] 对比实施例1

[0052] 使用是窄籽晶,籽晶宽度和厚度远小于模具顶部的宽度和厚度,晶体在缩颈和放肩阶段的提拉速率分别为20mm/h和30mm/h,出炉后发现晶体开裂。晶体进行了缩颈和放肩,放肩阶段晶体肩部面积的急速增加导致热应力增大造成开裂。

[0053] 因此,本发明生长大尺寸稀土离子掺杂石榴石系列晶体时需要与模具等宽的宽籽晶,其中宽籽晶的宽度为 W_s ,厚度为 T_s ,模具顶部的宽度为 W_d ,厚度为 T_d ,存在关系式 $W_s = W_d$ 并且 $80\%T_d \leq T_s \leq T_d$ 。

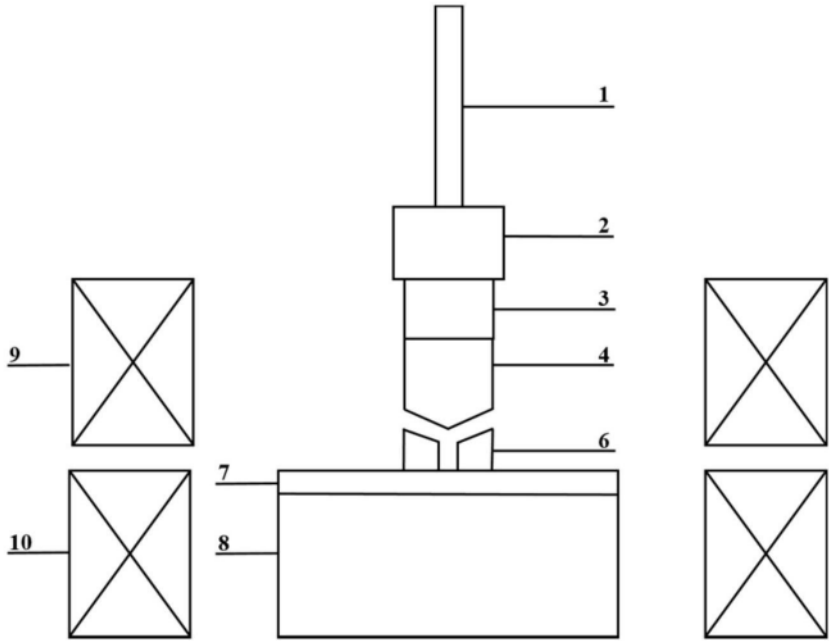


图1

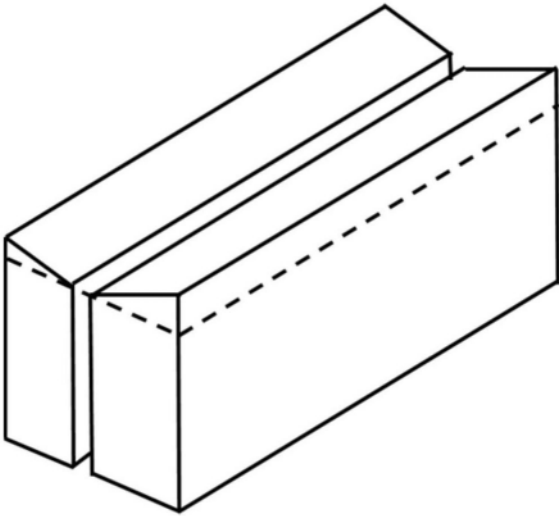


图2

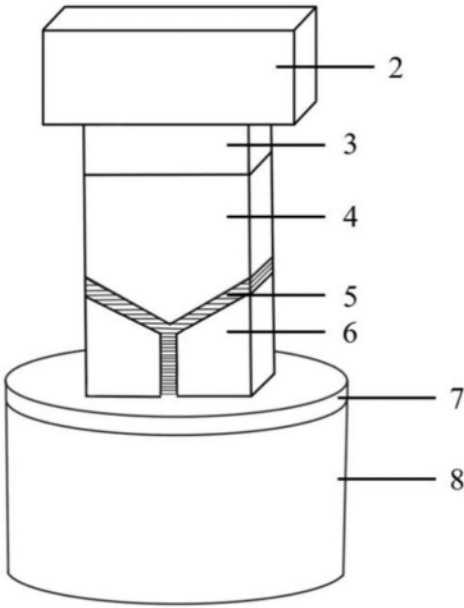


图3

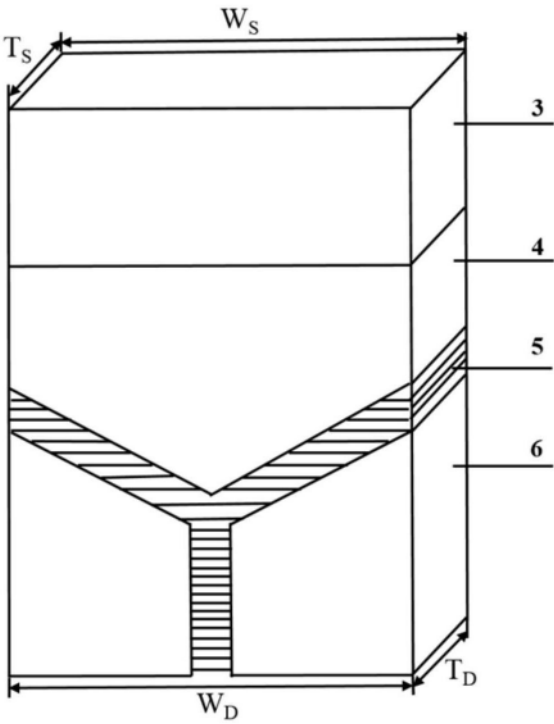


图4

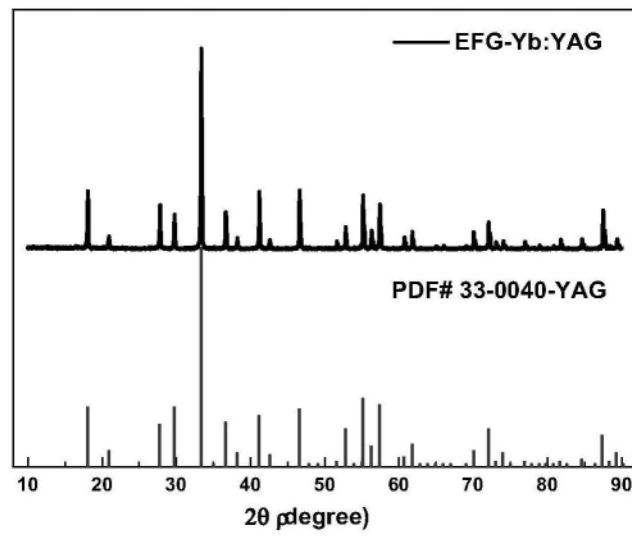


图5