(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102899714 B
(45)授权公告日 2015.06.17

(21)申请号 201210360981.1
(22)申请日 2012.09.25
(73)专利权人 四川大学
地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南一段24号
(72)发明人 朱世富 赵北君 樊龙 杨辉 何知宇 陈宝军
(74)专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公司 51202
代理人 黄幼陵 马新民
(51)Int.Cl.
C30B 11/00(2006.01)
C30B 29/10(2006.01)

(56)对比文件
CN 202849591 U,2013.04.03, 权利要求书.
CN 102344126 A,2012.02.08, 说明书全文.

审查员 高志纯

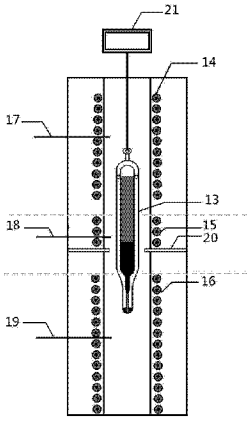
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种磷硅镉单晶体的生长方法与生长容器

(57)摘要

一种磷硅镉单晶体的制备方法，以富磷$CdSiP_2$多晶粉末为原料，工艺步骤为：(1)生长容器的清洗与干燥；(2)装料；(3)将装有生长原料并封结的双层坩埚放入三温区管式晶体生长炉，然后将生长炉的高温区和低温区以30~60℃/h的速率分别升温至1150~1180℃、950~1050℃，并保持该温度，继后调节梯度区的温度，使温度梯度为10~20℃/cm，当所述生长原料在高温区保温12~36h后，控制双层坩埚以3~6mm/day匀速下降，当双层坩埚下降到低温区并完成单晶生长后，使其停止下降，在低温区保温24~72h，保温时间届满，将高温区、梯度温区、低温区的温度同时以20~60℃/h降至室温。一种单晶体生长容器，由内层坩埚和外层坩埚组成，内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室内加有调压用$CdSiP_2$多晶粉末。



CN 102899714 B

1.一种磷硅镉单晶体的制备方法，其特征在于以$CdSiP_2$多晶粉末为原料，并添加$CdSiP_2$多晶粉末重量 1 ～ 5‰的 P 粉，工艺步骤如下：

(1) 生长容器的清洗与干燥

将清洗液注入生长容器反复清洗至干净为止，然后对清洗后的生长容器进行干燥处理，完全去除其内部的水，

所述生长容器由内层坩埚和外层坩埚组成，内层坩埚为内壁镀有碳膜的石英管，所述石英管由单晶生长段 (1) 和分别位于单晶生长段两端的进料段 (2)、籽晶淘汰段 (3) 组成，进料段的端部为进料口，单晶生长段 (1) 的外壁设置有定位突起 (8)，籽晶淘汰段 (3) 的端部封闭且连接有导热杆 (4)，外层坩埚为一端开口、一端封闭的石英管，所述石英管分为主体部段 (5) 和籽晶袋与导热杆放置段 (7)，主体部段的端部为开口端，籽晶袋与导热杆放置段 (7) 端部为封闭端，主体部段 (5) 的内径大于内层坩埚单晶生长段的外径、长度大于内层坩埚单晶生长段的长度，籽晶袋与导热杆放置段 (7) 的内径小于主体部段的内径，其长度等于或大于内层坩埚籽晶淘汰段 (3) 的长度与所述导热杆 (4) 长度之和；

(2) 装料

将计量好的$CdSiP_2$多晶粉末和 P 粉装入内层坩埚，然后抽真空除气，当压强小于10^{-4}Pa 时封结内层坩埚；

将封结好的内层坩埚装入外层坩埚，并在内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室内加入调压用$CdSiP_2$多晶粉末，然后抽真空除气，当压强小于10^{-4}Pa 时封结外层坩埚，并在外层坩埚的封接端设置吊环 (9)，所述调压用$CdSiP_2$多晶粉末的加入量以其在生长温度下能使内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室内产生的气体压力达到1.0×10^6Pa ～ 1.6×10^6Pa 为限；

(3) 单晶体生长、退火与冷却

单晶生长在三温区管式晶体生长炉中进行，所述三温区管式晶体生长炉的上部段为高温区，下部段为低温区，中部段为温度梯度区，

将装有生长原料并封结的双层坩埚放入三温区管式晶体生长炉，使所装的生长原料位于高温区，然后将三温区管式晶体生长炉的高温区和低温区均以 30℃ /h ～ 60℃ /h 的速率分别升温至 1150℃～ 1180℃、950℃～ 1050℃，并保持该温度，继后调节温度梯度区的温度，使温度梯度区的温度梯度达到 10℃ /cm ～ 20℃ /cm，当所述生长原料在高温区保温 12h ～ 36h 后，控制双层坩埚以 3mm/day ～ 6mm/day 的速率匀速下降，当双层坩埚下降到低温区并完成单晶生长后，使双层坩埚停止下降，在低温区保温 24h ～ 72h，保温时间届满后，将高温区、温度梯度区、低温区的温度同时以 20℃ /h ～ 60℃ /h 的速率降至室温。

2.一种用于实施权利要求 1 所述方法的单晶体生长容器，其特征在于由内层坩埚和外层坩埚组合而成；

内层坩埚为内壁镀有碳膜的石英管，其初始状态由单晶生长段 (1) 和分别位于单晶生长段两端的进料段 (2)、籽晶淘汰段 (3) 组成，进料段的端部为进料口，籽晶淘汰段 (3) 的端部封闭且连接有导热杆 (4)，单晶生长段 (1) 的外壁设置有定位突起 (8)；外层坩埚的初始状态为一端开口、一端封闭的石英管，所述石英管分为主体部段 (5) 和籽晶袋与导热杆放置段 (7)，主体部段的端部为开口端，籽晶袋与导热杆放置段 (7) 端部为封闭端，主体部段 (5) 的内径大于内层坩埚单晶生长段的外径、长度大于内层坩埚单晶生长段的长度，籽晶袋

与导热杆放置段 (7) 的内径小于主体部段的内径，其长度等于或大于内层坩埚籽晶淘汰段 (3) 的长度与所述导热杆 (4) 长度之和；

内层坩埚的工作状态由单晶生长段 (1) 和籽晶淘汰段 (3) 组成，单晶生长段 (1) 和籽晶淘汰段 (3) 的端部均封闭，且籽晶淘汰段 (3) 的端部连接有导热杆 (4)，外层坩埚的工作状态为两端封闭的石英管，其主体部段 (5) 的端部设置有吊环 (9)，内层坩埚装于外层坩埚内，内层坩埚的单晶生长段 (1) 位于外层坩埚的主体部段 (5)，内层坩埚的籽晶淘汰段 (3) 及与籽晶淘汰段 (3) 端部连接的导热杆 (4) 位于外层坩埚的籽晶袋与导热杆放置段 (7)，内层坩埚的外壁与外层坩埚的内壁围成环形腔室 (10)。

3. 根据权利要求 2 所述单晶体生长容器，其特征在于所述环形腔室 (10) 的厚度为 2mm ～ 6mm。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述单晶体生长容器，其特征在于所述籽晶淘汰段 (3) 的长度为 30mm ～ 50mm。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述单晶体生长容器，其特征在于所述导热杆 (4) 的长度为 30mm ～ 60mm。

6. 根据权利要求 4 所述单晶体生长容器，其特征在于所述导热杆 (4) 的长度为 30mm ～ 60mm。

一种磷硅镉单晶体的生长方法与生长容器

技术领域

[0001] 本发明属于三元化合物半导体单晶体制备领域，特别涉及一种磷硅镉单晶体的生长方法与生长容器。

背景技术

[0002] 应用于中远红外波段的非线性光学晶体主要是ABC_2型黄铜矿结构三元化合物半导体。近年来研究发现，磷硅镉($CdSiP_2$)晶体具有很高的非线性光学系数、热导率和光损伤阈值，并且可以用 1.06μm、1.55μm 和 2.1μm 的激光泵浦，在红外对抗、激光雷达、激光通讯等领域有广泛的应用前景。但是，由于$CdSiP_2$晶体熔点高(1133℃)、平衡蒸气压高(熔点温度下约 22atm)，因而熔体易离解造成化学配比偏离，高蒸气压强容易产生爆炸；冷却过程存在反常热膨胀，容易导致晶体和生长容器破裂，因此制备大尺寸的$CdSiP_2$单晶体极为困难。

[0003] 生长$CdSiP_2$单晶体的方法主要有：卤素辅助气相输运法、锡熔液生长法、水平梯度冷凝法及垂直布里奇曼法。其中，卤素辅助气相输运法和锡熔液生长法通常只能制备出毫米尺寸的针状晶体，难以满足器件制备的要求；水平梯度冷凝法维持平界面生长困难，生长容器内对流严重且难以避免晶体化学配比偏离；传统的垂直布里奇曼法制备$CdSiP_2$单晶体容器易爆炸，生长的晶体易发生开裂且存在组分偏析。

[0004] CN102344126A 公开了一种磷硅镉多晶体的合成容器，所述合成容器由内层坩埚和外层坩埚组合而成，并在内层坩埚外壁与外层坩埚内壁围成的环形气室内充以氮气来降低内层坩埚壁两侧的压强差，提高合成容器的防爆功能，但该合成容器在环形腔室内充氮气至较高压力后会导致外层坩埚封结困难，操作不便，且不适用于单晶的生长。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种$CdSiP_2$单晶体的制备方法及生长容器，以提高生长容器的耐压能力、防止爆炸，避免高温下由于熔体离解造成的单晶化学配比偏离，防止生长出的单晶开裂及氧化。

[0006] 本发明所述磷硅镉单晶体的制备方法，以$CdSiP_2$多晶粉末为原料，并添加$CdSiP_2$多晶粉末重量 1~5‰的 P 粉，工艺步骤如下：

[0007] (1)生长容器的清洗与干燥

[0008] 将清洗液注入生长容器反复清洗至干净为止，然后对清洗后的生长容器进行干燥处理，完全去除其内部的水，

[0009] 所述生长容器由内层坩埚和外层坩埚组成，内层坩埚为内壁镀有碳膜的石英管，所述石英管由单晶生长段和分别位于单晶生长段两端的进料段、籽晶淘汰段组成，进料段的端部为进料口，单晶生长段的外壁设置有定位突起，籽晶淘汰段的端部封闭且连接有导热杆，外层坩埚为一端开口、一端封闭的石英管，所述石英管分为主体部段和籽晶袋与导热杆放置段，主体部段的端部为开口端，籽晶袋与导热杆放置段端部为封闭端，主体部段的内

径大于内层坩埚单晶生长段的外径、长度大于内层坩埚单晶生长段的长度，其内壁设置有定位突起，籽晶袋与导热杆放置段的内径小于主体部段的内径，其长度等于或大于内层坩埚籽晶淘汰段的长度与所述导热杆长度之和；

[0010] （2）装料

[0011] 将计量好的 $CdSiP_2$ 多晶粉末和 P 粉装入内层坩埚，然后抽真空除气，当压强小于 10^{-4}Pa 时封结内层坩埚；

[0012] 将封结好的内层坩埚装入外层坩埚，并在内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室内加入调压用 $CdSiP_2$ 多晶粉末，然后抽真空除气，当压强小于 10^{-4}Pa 时封结外层坩埚，并在外层坩埚的封接端设置吊环；

[0013] （3）单晶体生长、退火与冷却

[0014] 单晶生长在三温区管式晶体生长炉中进行，所述三温区管式晶体生长炉的上部段为高温区，下部段为低温区，中部段为温度梯度区，

[0015] 将装有生长原料并封结的双层坩埚放入三温区管式晶体生长炉，使所装的生长原料位于高温区，然后将三温区管式晶体生长炉的高温区和低温区均以 30℃ /h~60℃ /h 的速率分别升温至 1150℃ ~1180℃、950℃ ~1050℃，并保持该温度，继后调节温度梯度区的温度，使温度梯度区的温度梯度达到 10℃ /cm~20℃ /cm，当所述生长原料在高温区保温 12h~36h 后，控制双层坩埚以 3mm/day~6mm/day 的速率匀速下降，当双层坩埚下降到低温区并完成单晶生长后，使双层坩埚停止下降，在低温区保温 24h~72h，保温时间届满后，将高温区、温度梯度区、低温区的温度同时以 20℃ /h~60℃ /h 的速率降至室温。

[0016] 上述方法中，所述调压用 $CdSiP_2$ 多晶粉末的加入量优选以其在生长温度下能使内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室内产生的气体压力达到 1.0×10^6Pa~1.6×10^6Pa 为限。

[0017] 用于实施上述方法的单晶体生长容器，由内层坩埚和外层坩埚组合而成；如上所述，内层坩埚为内壁镀有碳膜的石英管，其初始状态由单晶生长段和分别位于单晶生长段两端的进料段、籽晶淘汰段组成，进料段的端部为进料口，单晶生长段的外壁设置有定位突起，籽晶淘汰段的端部封闭且连接有导热杆，外层坩埚的初始状态为一端开口、一端封闭的石英管，所述石英管分为主体部段和籽晶袋与导热杆放置段，主体部段的端部为开口端，籽晶袋与导热杆放置段端部为封闭端，主体部段的内径大于内层坩埚单晶生长段的外径、长度大于内层坩埚单晶生长段的长度，籽晶袋与导热杆放置段的内径小于主体部段的内径，其长度等于或大于内层坩埚籽晶淘汰段的长度与所述导热杆长度之和；内层坩埚的工作状态由单晶生长段和籽晶淘汰段组成，单晶生长段和籽晶淘汰段的端部均封闭，且籽晶淘汰段的端部连接有导热杆，外层坩埚的工作状态为两端封闭的石英管，其主体部段的端部设置有吊环，内层坩埚装于外层坩埚内，内层坩埚的单晶生长段位于外层坩埚的主体部段，内层坩埚的籽晶淘汰段及与籽晶淘汰段端部连接的导热杆位于外层坩埚的籽晶袋与导热杆放置段，内层坩埚的外壁与外层坩埚的内壁围成环形腔室。

[0018] 本发明所述单晶体生长容器，内层坩埚的外壁与外层坩埚的内壁所围成的环形腔室的厚度为 2~6mm。

[0019] 本发明所述单晶体生长容器，其内层坩埚的籽晶淘汰段长度为 30~50mm。

[0020] 本发明所述单晶体生长容器，所述导热杆的长度为 30~60mm。

[0021] 本发明所述单晶体生长容器，其内层坩埚内壁镀碳膜的操作按照

ZL200610022096.7 所公开的方法进行。

[0022] 本发明具有以下有益效果：

[0023] 1、本发明所述方法在生长原料 $CdSiP_2$ 多晶粉末中添加了其重量 1~5‰的 P 粉，因而可抑制高温下 $CdSiP_2$ 熔体中 P 的离解，防止熔体化学配比偏离，保证单晶体的质量。

[0024] 2、本发明所述生长容器采用双层石英坩埚结构，并在内层坩埚的外壁与外层坩埚的内壁所围成的环形腔室内加入了调压用 $CdSiP_2$ 多晶粉末，加热过程中 $CdSiP_2$ 多晶粉末汽化，在所述环形腔室内产生（1.0~1.6）$\times 10^6$Pa 的气体压力，该气体压力可使单晶生长过程中内层坩埚壁两侧的压力差减小，因而有效提高了石英坩埚的耐压能力，具有良好的防爆功能。

[0025] 3、由于本发明所述方法和生长容器采用在内层坩埚的外壁与外层坩埚的内壁所围成的环形腔室内加 $CdSiP_2$ 多晶粉末调压的技术方案，与 CN102344126A 公开的磷硅镉多晶体的合成方法与合成容器相比，解决了在环形腔室内充氮气至较高压力后封结外层坩埚困难的问题，使外层坩埚的封结操作更为简便。

[0026] 4、本发明所述的生长容器，在退火保温完成后的冷却过程中，磷硅镉单晶体的反常热膨胀导致内层坩埚破裂后，单晶体可在外层坩埚内无束缚膨胀，从而起到减小单晶应力、防止单晶开裂、避免单晶氧化的作用。

附图说明

[0027] 图 1 是本发明所述单晶体生长容器的内层坩埚在初始状态的结构示意图；

[0028] 图 2 是本发明所述单晶体生长容器的外层坩埚在初始状态的结构示意图；

[0029] 图 3 是本发明所述单晶体生长容器的内层坩埚和外层坩埚在装料过程中的组合示意图；

[0030] 图 4 是本发明所述单晶体生长容器在工作状态的结构示意图；

[0031] 图 5 是本发明所述装料后的生长容器在三温区管式生长炉内的示意图；

[0032] 图 6 是三温区管式生长炉的温场分布示意图；

[0033] 图 7 是本发明所述方法制备的磷硅镉单晶体的光学照片；

[0034] 图 8 是本发明所述方法制备的磷硅镉单晶体（101）面的 X 射线多级衍射谱图；

[0035] 图 9 是本发明所述方法制备的磷硅镉单晶体（101）面的 X 射线衍射回摆谱图；

[0036] 图 10 是本发明所述方法制备的磷硅镉单晶体的红外透过谱图。

[0037] 图中，1—单晶生长段，2—进料段，3—籽晶淘汰段，4—导热杆，5—主体部段，6—抽气管，7—籽晶袋与导热杆放置段，8—定位突起，9—吊环，10—环形腔室，11—调压用磷硅镉多晶体，12—单晶体生长原料，13—单晶体生长容器，14—上炉加热元件，15—中炉加热元件，16—下炉加热元件，17—上炉控温热偶，18—中炉控温热偶，19—下炉控温热偶，20—隔热环，21—升降装置，Ⅰ—管式生长炉高温区，Ⅱ—管式生长炉温度梯度区，Ⅲ—管式生长炉低温区。

具体实施方式

[0038] 下面结合附图通过实施例对本发明所述 $CdSiP_2$ 单晶体的生长方法与生长容器作进一步说明。

[0039] 实施例 1

[0040] 本实施例中的单晶体生长容器由内层坩埚和外层坩埚组合而成。内层坩埚为内壁镀有碳膜的石英管，其初始状态由单晶生长段 1 和分别位于单晶生长段两端的进料段 2、籽晶淘汰段 3 组成，进料段的端部为进料口，单晶生长段外壁设置有定位突起 8，籽晶淘汰段的端部封闭且连接有导热杆 4，如图 1 所示。外层坩埚的初始状态为一端开口、一端封闭的石英管，所述石英管分为主体部段 5 和籽晶袋与导热杆放置段 7，主体部段的端部为开口端，籽晶袋与导热杆放置段 7 端部为封闭端，主体部段 5 的内径大于内层坩埚单晶生长段的外径、长度大于内层坩埚单晶生长段的长度，籽晶袋与导热杆放置段 7 的内径小于主体部段的内径，其长度等于内层坩埚籽晶淘汰段 3 的长度与所述导热杆 4 长度之和，如图 2 所示。

[0041] 内层坩埚的工作状态由单晶生长段 1 和籽晶淘汰段 3 组成，单晶生长段 1 和籽晶淘汰段 3 的端部均封闭，且籽晶淘汰段 3 的端部连接有导热杆 4，外层坩埚的工作状态为两端封闭的石英管，其主体部段 5 的端部设置有吊环 9（见图 4）。

[0042] 内层坩埚和外层坩埚从初始状态至工作状态的组装方法如图 3、图 4 所示：将计量好的 $CdSiP_2$ 多晶粉末和 P 粉装入内层石英坩埚，然后抽真空除气，当压强小于 10^{-4}Pa 时封结内层坩埚；将封结好的内层坩埚装入外层坩埚，内层坩埚的单晶生长段 1 位于外层坩埚的主体部段 5，内层坩埚的籽晶淘汰段 3 及与籽晶淘汰段端部连接的导热杆 4 位于外层坩埚的籽晶袋与导热杆放置段 7，内层坩埚的外壁与外层坩埚的内壁围成环形腔室 10；在内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室内加入调压用 $CdSiP_2$ 多晶粉末，然后抽真空除气，当压强小于 10^{-4}Pa 时封结外层坩埚，并在外层坩埚的封接端设置吊环 9。

[0043] 本实施例中，内层坩埚的外壁与外层坩埚的内壁所围成的环形腔室 10 的厚度为 3 ～ 4mm，内层坩埚的单晶生长段 1 长度为 120mm，籽晶淘汰段 3 长度为 40mm，导热杆用石英材料制作，其长度为 50mm。

[0044] 本实施例中，内层坩埚的内壁镀碳膜采用 ZL200610022096.7 公开的石英坩埚镀碳膜装置和镀碳膜方法，工艺步骤如下：

[0045] ①内层坩埚的处理

[0046] 内层坩埚的处理包括清洗与烘干；内层坩埚的清洗依次为自来水冲洗、碱液浸泡、去离子水冲洗、$K_2Cr_2O_7$ — H_2SO_4 洗液浸泡、去离子水冲洗、丙酮浸泡、去离子水冲洗；

[0047] 所述碱液浸泡，碱液为质量浓度 8％的 NaOH 水溶液，浸泡时间为 30 分钟；所述 $K_2Cr_2O_7$ — H_2SO_4 洗液浸泡，所使用洗液的组分为 $K_2Cr_2O_7$、浓 H_2SO_4 和去离子水，$K_2Cr_2O_7$ 以克计量，浓 H_2SO_4 和去离子水以毫升计量，配比为：$K_2Cr_2O_7$ 的质量：浓 H_2SO_4 体积：去离子水体积 =1:16:2，浸泡时间为 30 分钟；所述丙酮浸泡，使用的丙酮为分析纯，浸泡时间为 30 小时；内层坩埚清洗干净后立即放入烘箱中烘干备用。

[0048] ②装炉

[0049] 镀碳时从烘箱中取出内层坩埚，并将清洁的进气管插入内层坩埚中，然后将插有进气管的内层坩埚放置于 ZL200610022096.7 公开的石英坩埚镀碳膜装置的管式沉淀室本体中，所述管式沉淀室本体的端口用塞子封闭，塞子封闭时，插入内层坩埚中的进气管穿过塞子伸出与 ZL200610022096.7 公开的石英坩埚镀碳膜装置的供气控制器的输气管 II 连接，封闭沉淀室端口的塞子上还插有与所述沉淀室本体内孔相通的进气管和排气管，与所

述沉淀室本体内孔相通的进气管与所述供气控制器的输气管Ⅰ连接；内层坩埚与所述沉淀室、供气控制器组装完毕后，将装有内层坩埚的沉淀室放入 ZL200610022096.7 公开的石英坩埚镀碳膜装置的加热炉炉膛，所述沉淀室用塞子封闭端伸出炉外，伸出炉外的长度 l 为 10cm。

[0050] ③加热

[0051] 装有内层坩埚的沉淀室在加热炉的炉膛中放置好后，在常压下以 3℃ / 分钟的速率升温加热至 1000℃，然后在该温度保温并向内层坩埚和沉淀室内以 600ml/ 分钟通纯度 99.99％以上的氮气排除残余空气，通氮气的时间为 30 分钟。

[0052] ④镀膜

[0053] 向沉淀室和内层坩埚通氮气结束后，继续在 1000℃保温，并在此温度以 50ml/ 分钟的流量向内层坩埚内通甲烷气体，通甲烷气体的时间为 30 分钟，即可使内层坩埚内壁上沉积的碳膜厚度达到 200nm 左右，符合晶体生长的要求；

[0054] ⑤膜层退火

[0055] 镀膜结束后，继续在 1000℃保温 60 分钟，然后以 1℃ / 分钟的速率冷却至室温，即完成镀膜操作，取出镀膜内层坩埚，放入清洁的干燥箱内，备用。

[0056] 实施例 2

[0057] 本实施例中，以 $CdSiP_2$ 多晶粉末为原料，并添加 $CdSiP_2$ 多晶粉末重量 4‰的 P 粉。根据上述比例，$CdSiP_2$ 多晶粉末 25 克，P 粉 0.1 克。

[0058] 单晶体生长容器为实施例 1 所述生长容器，单晶生长所用三温区管式晶体生长炉的结构如图 5 所示，所述三温区管式晶体生长炉的上部段为高温区Ⅰ，中部段为温度梯度区Ⅱ，下部段为低温区Ⅲ，三个温区中分别装有加热元件 14 ～ 16，加热元件 14 ～ 16 沿炉体轴向分布，各温区的中间部位分别设置有控温热偶 17 ～ 19，温度梯度区Ⅱ与低温区Ⅲ之间装有一个环形隔热板 20，所述晶体生长炉的顶部连有升降装置 21，用于控制单晶体生长容器的升降。

[0059] 工艺步骤如下：

[0060] （1）生长容器的清洗与干燥

[0061] 用自来水浸湿冲洗外层坩埚内壁后，再注入氢氟酸浸泡 3 ～ 5 分钟，然后用自来水冲洗至中性，置于超声清洗槽中振荡清洗 8 ～ 10 分钟，再用去离子水反复冲洗干净即可；将清洗后的外层坩埚沥干水迹，置于低真空机械泵上，在外部加热的条件下（加热温度控制在 130℃）进行抽吸，去除外层坩埚内部的水蒸气后，取下备用；

[0062] （2）装料

[0063] 将计量好的 $CdSiP_2$ 多晶粉末和 P 粉装入内壁镀碳的内层坩埚，然后抽真空除气，当压强小于 10^{-4}Pa 时封结内层坩埚；

[0064] 将封结好的内层坩埚装入外层坩埚，并在内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室 10 内加入调压用 $CdSiP_2$ 多晶粉末，然后抽真空除气，当压强小于 10^{-4}Pa 时封结外层坩埚，并在外层坩埚的封接端设置吊环 9；调压用 $CdSiP_2$ 多晶粉末的加入量为 1.2g，在单晶生长温度下可在内层坩埚与外层坩埚之间的环形腔室内产生约 1.4×10^{6}Pa 的气体压力；

[0065] （3）单晶体生长、退火与冷却

[0066] 将装有生长原料并封结的单晶体生长容器 13（双层坩埚）放入三温区管式晶体生

长炉，使所装的生长原料位于高温区Ⅰ，然后将三温区管式晶体生长炉的高温区Ⅰ和低温区Ⅲ均以 60℃ /h 的速率分别升温至 1160℃、1000℃，并保持该温度，继后调节温度梯度区Ⅱ的温度，使温度梯度区的温度梯度达到 15℃ /cm（温场分布见图 6），当所述生长原料在高温区Ⅰ保温 24h 后，控制双层坩埚以 4mm/day 的速率匀速下降，当双层坩埚下降到低温区并完成单晶生长后，使双层坩埚停止下降，在低温区保温 24h，保温时间届满后，将高温区Ⅰ、温度梯度区Ⅱ、低温区Ⅲ的温度同时以 30℃ /h 的速率降至室温，在此降温过程中内层坩埚破裂，外层坩埚完好，冷却至室温后取出晶体，外观完整。

[0067] 本实施例所制备的磷硅镉单晶体的光学照片如图 7 所示，所得磷硅镉单晶体（101）面的 X 射线多级衍射谱图如图 8 所示，所得磷硅镉单晶体（101）面的 X 射线衍射回摆谱图如图 9 所示，所得磷硅镉单晶体的红外透过谱图如图 10 所示。

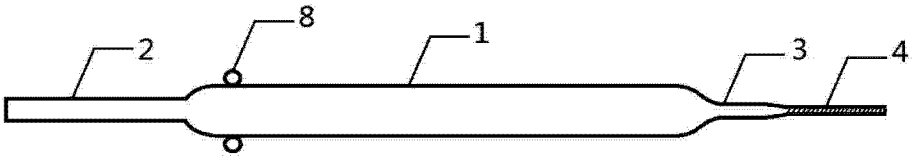


图 1

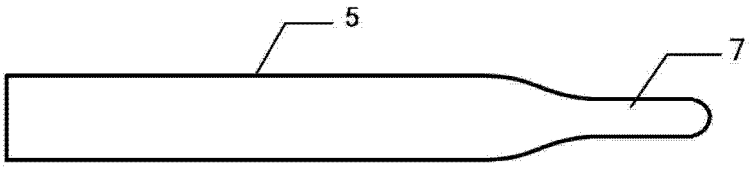


图 2

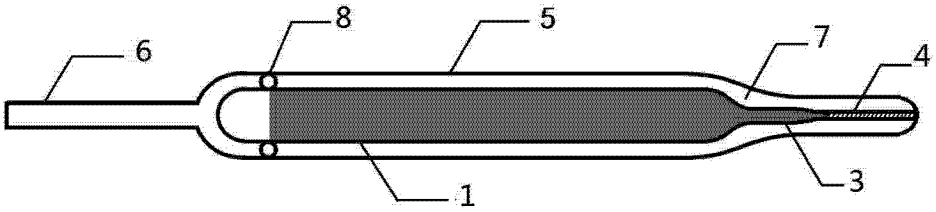


图 3

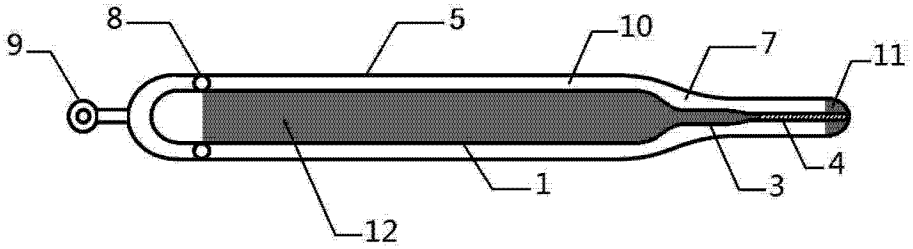


图 4

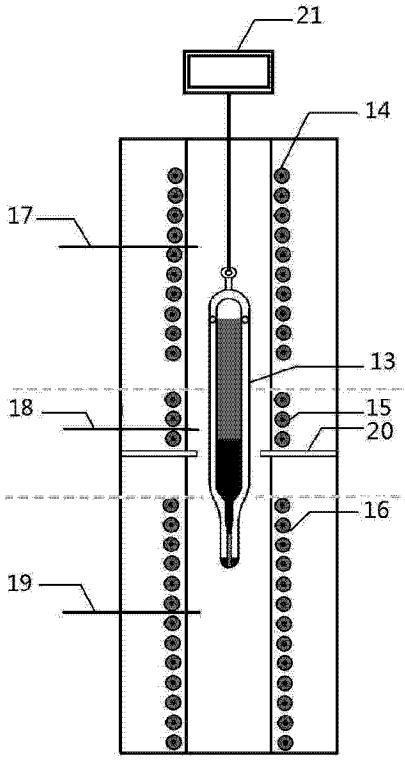


图 5

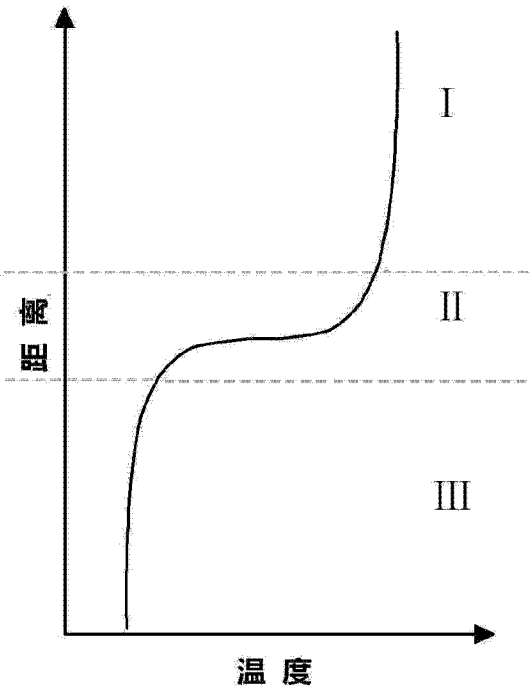


图 6

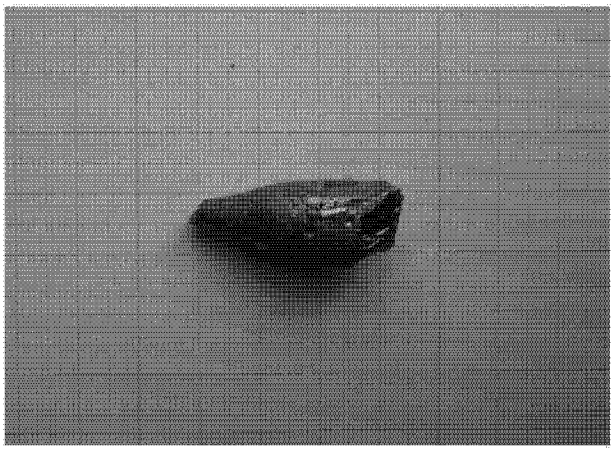


图 7

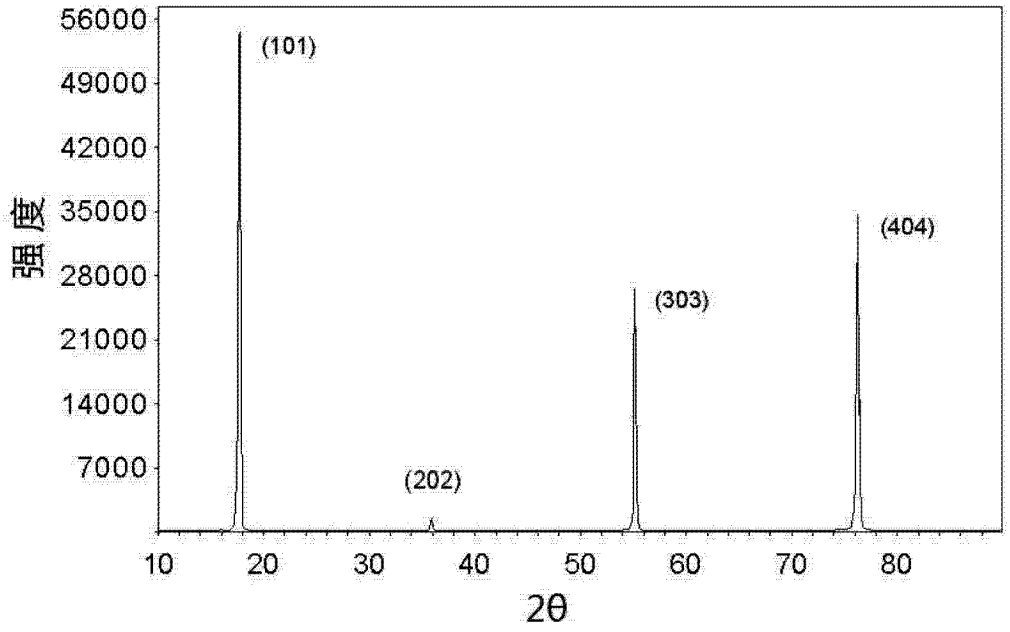

56000
49000
42000
35000
28000
21000
14000
7000
强度
(101)
(202)
(303)
(404)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ

图 8

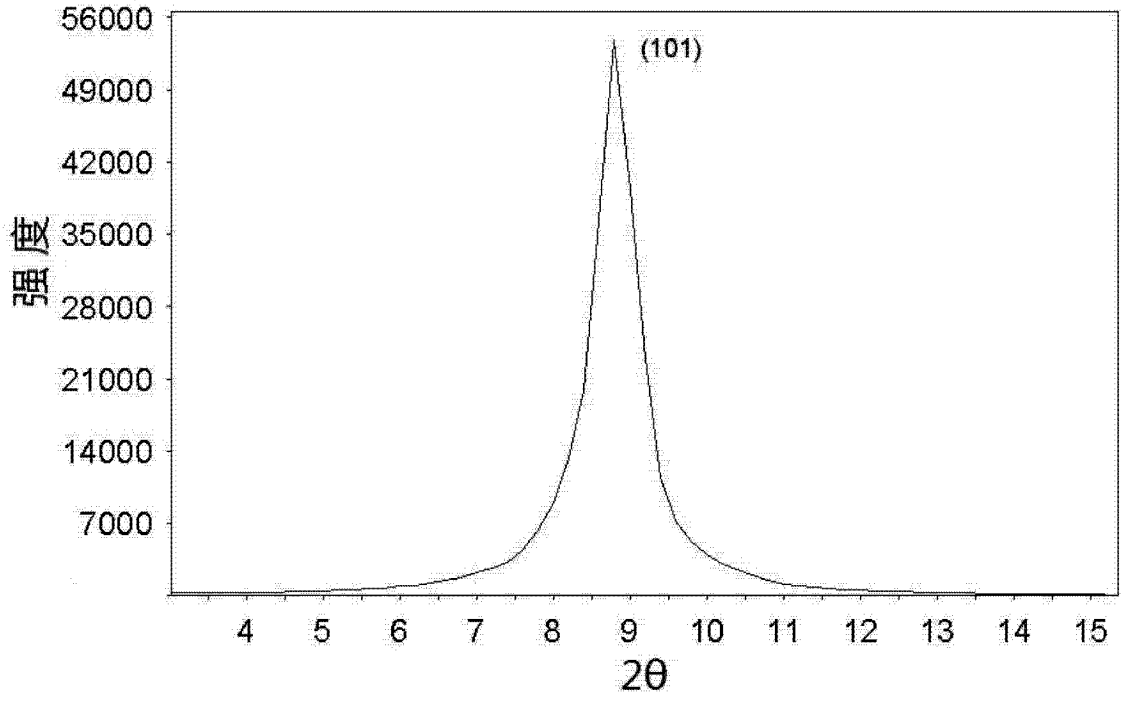

56000
49000
42000
35000
28000
21000
14000
7000
强度
(101)
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
2θ

图 9

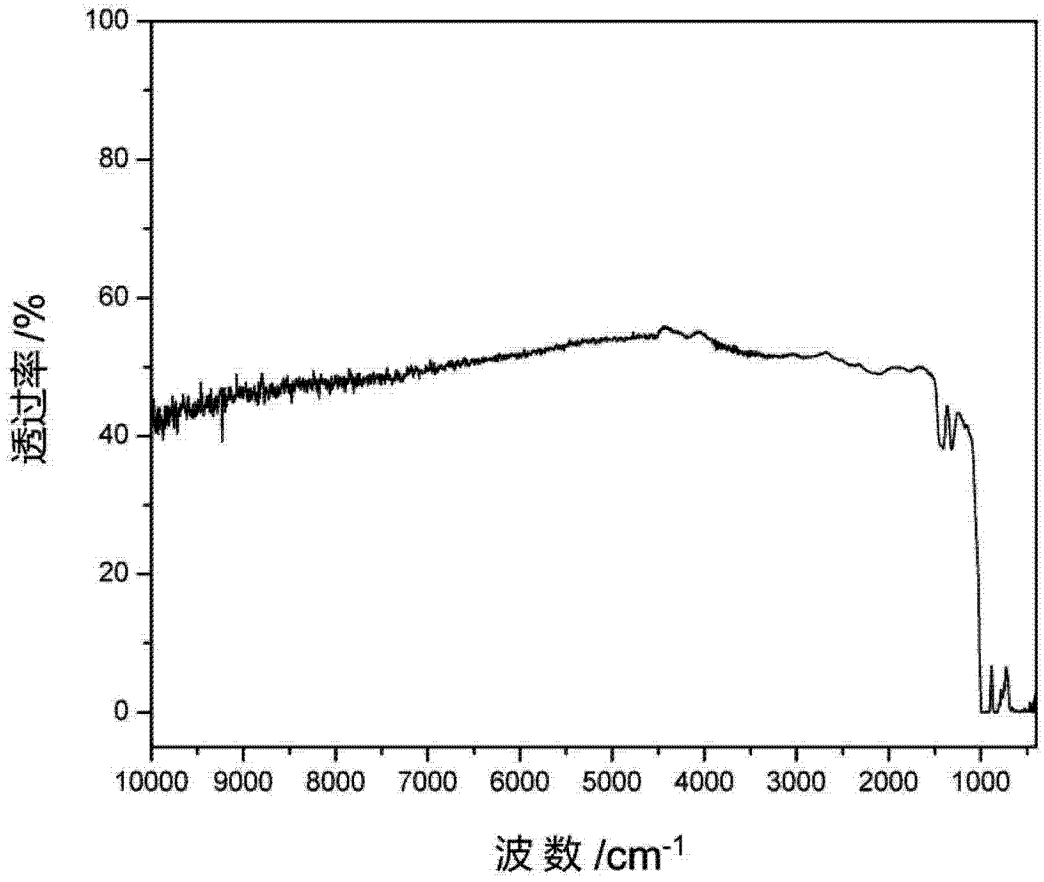

100
80
60
40
20
0
透过率 /%
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
波数 /cm-1

图 10