



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103194790 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201310115730.1

(22)申请日 2013.04.03

(73)专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号中山大学物理科学与工程技术学院

(72)发明人 王彪 牛莹莹 申亮 吴东

(74)专利代理机构 广州新诺专利商标事务有限公司 44100

代理人 张玲春

(51)Int.Cl.

C30B 11/06(2006.01)

C30B 29/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 202610385 U,2012.12.19,

CN 102424371 A,2012.04.25,

CN 101050546 A,2007.10.10,

CN 201864565 U,2011.06.15,

CN 201952520 U,2011.08.31,

US 5544615 A,1996.08.13,

WO 9522643 A1,1995.08.24,

CN 101311332 A,2008.11.26,

CN 202643904 U,2013.01.02,

CN 101555620 A,2009.10.14,

Long Fan et al..Growth of CdSiP₂ single crystals by double-walled quartz ampoule technique.《Journal of Crystal Growth》.2012,第364卷62-66.

G.A. Verozubova et al..ZnGeP₂ synthesis and growth from melt.《Materials Science and Engineering》.1997,第48卷(第3期),191-197.

Shixing Xia et al..Vertical Bridgman growth and characterization of large ZnGeP₂ single crystals.《Journal of Crystal Growth》.2010,第314卷(第1期),

P.G. Schunemann et al..Synthesis and growth of HgGa₂S₄ crystals.《Journal of Crystal Growth》.1997,第174卷(第1-4期),278-282.

审查员 秦圆圆

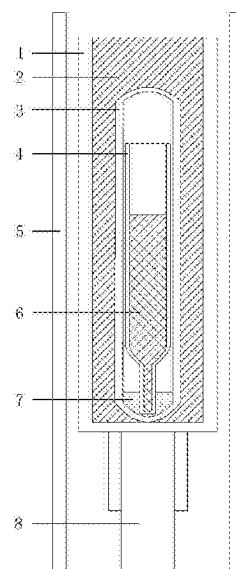
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种磷锗锌单晶体的生长装置与方法

(57)摘要

本发明公开了一种磷锗锌单晶体的生长装置与方法。该装置包括生长炉,石英坩埚及坩埚托,还包括填充在石英坩埚与坩埚托之间的保温粉料,石英坩埚内设有生长安瓿,坩埚托置于基座上。该装置通过将生长安瓿的籽晶端至于磷锗锌多晶料中,使得单晶成核率显著提升,同时籽晶端的温度相对稳定,保证在成核初期获得完整的单向的籽晶,同时内外套管的设计可以承受磷锗锌单晶生长时较高的分解压以及有效地促进生长时形成较为平坦的固液界面,从而保证生长的磷锗锌单晶完整无裂纹,且成功率较高。



1. 一种磷锆锌单晶体的生长方法,其特征在于包括如下步骤:

1)将10g-20g磷锆锌多晶料磨成粉末填充到生长装置的石英坩埚的底部,所述生长装置包括生长炉,坩埚托与石英坩埚,及填充在所述坩埚托与所述石英坩埚之间的保温粉料;所述石英坩埚放置于坩埚托的中轴线上;所述生长安瓿置于石英坩埚的中轴线上;所述保温粉料的材质为氧化铝粉或氧化锆粉;所述石英坩埚的外径小于所述坩埚托的内径;所述石英坩埚内设有生长安瓿;所述生长安瓿的外径比石英坩埚的内径小1mm-2mm,其材质为石英或氮化硼;所述坩埚托置于基座上;所述坩埚托的材质为氧化铝或氧化锆;将15g-80g磷锆锌多晶料与5g-8g的红磷混合,接着将混合物装入生长安瓿中,然后将生长安瓿放置在石英坩埚中,然后将石英坩埚抽真空封结;

2)将封结的石英坩埚放置在基座上,然后将基座提升至生长炉中事先测定的位置处;生长炉内的温场包含三部分:高温区,梯度区,低温区;所述高温区的目标为1050℃-1060℃,所述梯度区的温度梯度为4℃-8℃,所述低温区的目标温度为980℃-990℃;接着将三个温区的温度从室温升至目标温度,并保证石英坩埚的最底端处于1027℃的位置;当生长炉内的温度升至目标温度后,保温35-45小时,然后保持基座的旋转,并开始下降生长;

3)生长结束后,将磷锆锌单晶体以5-15℃/h降至920℃,接着以20-25℃/h降至650℃,最后以30-50℃/h降至室温,即得到磷锆锌单晶体。

2.根据权利要求1所述的磷锆锌单体的生长方法,其特征在于:所述坩埚托的内径为40mm-50mm,其厚度为5mm-10mm,其长度为25mm-35mm;所述石英坩埚的内径为15mm-25mm,其厚度为2.5mm-3.5mm,其长度为20mm-30mm;所述生长安瓿的外径为14mm-24mm,其厚度为1mm-1.5mm,其长度为15mm-25mm。

3.根据权利要求1所述的磷锆锌单晶体的生长方法,其特征在于:所述步骤1)中,生长安瓿的籽晶端浸没在石英坩埚底部的多晶料中,将石英坩埚抽真空至 10^{-4} Pa。

4.根据权利要求1所述的磷锆锌单晶体的生长方法,其特征在于:所述步骤2)中,生长炉三个温区经过6-10小时从室温升至目标温度;所述基座的转动速度为0.5-2rpm,下降速度为0.5-1mm/h。

一种磷锆锌单晶体的生长装置与方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷锆锌单晶体的生长技术领域,特别设计一种磷锆锌单晶体的生长装置与方法。

背景技术

[0002] 中红外波段(3-5 μ m)激光光源在军用和民用两方面都有着极大的应用前景。民用方面包括遥感、激光雷达、大气光通讯和距离测量等。军用方面包括红外干扰、夜视、激光通讯等等。而光学参量振荡器利用材料的非线性效应可以实现频率的下转换,将近红外激光转换至中红外波段。磷锆锌晶体就是一种性能优异的非线性光学晶体,其具有较大的非线性系数,且光学透过范围宽及热导率较高。利用磷锆锌晶体在第一类相位匹配下,可以在整个中红外波段内获得调谐。美国及俄罗斯已相继生长出了高质量的磷锆锌单晶体,中国还处于发展阶段。

[0003] 现在磷锆锌单晶体的生长主要存在的问题是生长的尺寸较小、单晶成功率较低、重复性较差以及晶体易开裂等,特别是在利用自发成核生长单晶时,由于籽晶端的特殊性导致籽晶部分的温场不稳定,成核几率较低。而籽晶端首先要形成完整的质量较好的单晶才能保证获得一整块完好的单晶体。

[0004] 因此,如何能获得质量优异的单晶,是所属领域技术人员迫切需要解决的技术难题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种磷锆锌单晶体的生长装置,其可以解决磷锆锌单晶成核几率低、以及温场不稳定导致的单晶成功率低的问题。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种磷锆锌单晶体的生长方法。

[0007] 本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据本发明提出的一种磷锆锌单晶体的生长装置,包括坩埚托与石英坩埚,其还包括填充在所述坩埚托与所述石英坩埚之间的保温粉料;所述石英坩埚内设有生长安瓿;所述坩埚托置于基座上。

[0008] 进一步,所述坩埚托的内径为40mm-50mm,其厚度为5mm-10mm,其长度为25mm-35mm,坩埚托的材质为氧化铝或氧化锆,这两种材料可以有效的抵挡热冲击同时起到很好的保温效果,管壁的保温对形成平坦界面是有利的。

[0009] 进一步,所述保温粉料的材质为氧化铝粉或氧化锆粉,利用粉末填充可以有效的减小生长装置的振动,从而避免生长过程中的不稳定因素。

[0010] 进一步,所述石英坩埚的内径为19mm-25mm,其厚度为2.5mm-3.5mm,其长度为20mm-30mm,且石英坩埚的外径小于坩埚托的内径。

[0011] 进一步,所述生长安瓿的外径为18mm-24mm,其厚度为1mm-1.5mm,其长度为15mm-25mm,生长安瓿的外径比石英坩埚的内径小1mm-2mm,其材质为石英或氮化硼。生长安瓿比石英坩埚之间的空隙(1mm-2mm)可以充当隔热层,起到一定的保温效果,这样也有利于形成

较为平坦的界面。

[0012] 进一步,所述石英坩埚放置于坩埚托的中轴线上;所述生长安瓿置于石英坩埚的中轴线上。

[0013] 另外,本发明还提出了一种磷锆锌单晶体的生长方法,包括如下步骤:

[0014] 1)将5g-20g磷锆锌多晶料磨成粉末填充到石英坩埚的底部;将15g-80g磷锆锌多晶料与5g-8g的红磷混合,接着将混合物装入生长安瓿中,然后将生长安瓿放置在石英坩埚中,然后将石英坩埚抽真空封结;

[0015] 2)将封结的石英坩埚放置在基座上,然后将基座提升至生长炉中事先测定的位置处;生长炉内的温场包含三部分:高温区,梯度区,低温区;接着将三个温区的温度从室温升至目标温度,并保证石英坩埚的最底端处于1027℃的位置;当生长炉内的温度升至目标温度后,保温35-45小时,然后保持基座的旋转,并开始下降生长;

[0016] 3)生长结束后,将磷锆锌单晶体缓慢降至920℃,接着降温至650℃,最后降至室温,即得到磷锆锌单晶体。

[0017] 进一步,所述步骤1)中,生长安瓿的籽晶端浸没在石英坩埚底部的多晶料中,将石英坩埚抽真空至 10^{-4} Pa。

[0018] 进一步,所述步骤2)中,所述高温区的目标为1050℃-1060℃,所述梯度区的温度梯度为4℃-8℃,所述低温区的目标温度为980℃-990℃;生长炉三个温区经过6-10小时从室温升至目标温度;所述基座的转动速度为0.5-2rpm,下降速度为0.5-1mm/h。

[0019] 进一步,所述步骤3)中,生长结束后,将磷锆锌单晶体以5-15℃/h降至920℃,接着以20-25℃/h降至650℃,最后以30-50℃/h降至室温。

[0020] 借由上述技术方案,本发明具有如下优点和有益效果:

[0021] 1)本发明由于将生长安瓿的籽晶端浸没在磷锆锌多晶料中,使得单晶成核率大幅提高,同时确保了籽晶端最初的温场的稳定性,从而可以在单晶生长的开始阶段保证的晶体的完整性和较好的结构性;

[0022] 2)本发明由于将保温粉料填充在坩埚托和石英坩埚之间,从而保证了石英安瓿的稳定性,而石英坩埚的稳定性对晶体的生长起到了决定性的作用,同时保温粉料也起到很好的保温效果,确保了生长过程中温场的稳定性。

[0023] 3)本发明预留了生长安瓿与石英安瓿之间的空隙,这段细小的空隙起到了保温层的作用,对形成平坦的生长界面是有利的。

[0024] 4)本发明设备简单,同时内外套管的设计可以承受磷锆锌单晶生长时较高的分解压以及有效地促进生长时形成较为平坦的固液界面,从而保证生长的磷锆锌单晶完整无裂纹,且成功率较高;且容易控制生长工艺参数,有利于自动化生长。

附图说明

[0025] 图1是本发明磷锆锌单晶体的生长装置的示意图;

[0026] 图2是本发明实施例1生长的磷锆锌单晶;

[0027] 图3是本发明实施例1生长的磷锆锌单晶的X射线摇摆曲线;

[0028] 图4是本发明实施例2生长的磷锆锌单晶;

[0029] 图5是本发明实施例2生长的磷锆锌单晶的X射线摇摆曲线。

- [0030] 1:坩埚托2:保温材料
[0031] 3:石英坩埚4:生长安瓿
[0032] 5:生长炉6:磷锆锌单晶体
[0033] 7:磷锆锌多晶料8:基座

具体实施方式

[0034] 下面通过具体较佳实施例结合附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明并不仅限于以下的实施例。

[0035] 其中,下述实施例中磷锆锌单晶体生长所用垂直下降炉为晶体生长领域现有技术。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例中,磷锆锌单晶体的生长装置如图1所示,其结构包括坩埚托1与石英坩埚3,还包括填充在坩埚托1与石英坩埚3之间的保温粉料2,石英坩埚3内设有生长安瓿4,坩埚托1置于基座8上。

[0038] 所用坩埚托1的内径为40mm,其厚度为5mm,其长度为25mm,坩埚托1的材质为氧化铝。

[0039] 所用保温粉料2的材质为氧化铝粉。

[0040] 该石英坩埚3的内径为15mm,其厚度为2.5mm,其长度为20mm。

[0041] 该生长安瓿4的外径为14mm,其厚度为1.5mm,其长度为15mm-25mm,其材质为石英。

[0042] 本实施例中的磷锆锌单晶体的生长方法,包括如下步骤:

[0043] 1)将10g磷锆锌多晶料7磨成粉末填充到石英坩埚3的底部;将25g磷锆锌多晶料和5g的红磷混合,接着将混合物装入生长安瓿4中,然后将生长安瓿4放置在石英坩埚3中,并使得生长安瓿3的籽晶端浸没在石英坩埚4底部的多晶料中,然后将石英坩埚3抽真空至 10^{-4} Pa封结。

[0044] 2)将封结的石英坩埚3放置在基座8上,然后将基座8提升至生长炉5中事先测定的位置处。生长炉内的温场包含三部分:高温区,梯度区,低温区;高温区的目标为 1050°C - 1060°C ,梯度区的温度梯度为 4°C - 8°C ,低温区的目标温度为 980°C - 990°C 。接着将三个温区的温度经过6-10小时从室温升至目标温度,并保证石英坩埚3的最底端处于 1027°C 的位置。当生长炉内的温度升至目标温度后,保温35-45小时,然后保持基座的旋转,并开始下降生长。基座的转动速度为0.5-2rpm,下降速度为0.5-1mm/h。

[0045] 3)生长结束后,将磷锆锌单晶体6以 $5-15^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 降至 920°C ,接着以 $20-25^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 降至 650°C ,最后以 $30-50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 降至室温。

[0046] 图2所示为获得的磷锆锌单晶体,单晶体完整无裂纹,尺寸达到:直径11mm,长度60mm。

[0047] 图3所示为沿着轴向切割后测量的X射线摇摆曲线。根据图3可知,获得的磷锆锌单晶体结构性很好。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例与实施例1的不同点是:坩埚托1的材质为氧化锆;装置其他结构及工艺过程均相同。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例与实施例1的不同点是：生长安瓿4的材质为氮化硼；装置其他结构及工艺过程均相同。

[0052] 实施例4

[0053] 本实施例与实施例2的不同点是：生长安瓿4的材质为氮化硼；装置其他结构及工艺过程均相同。

[0054] 实施例5

[0055] 本实施例中，磷锆锌单晶体的生长装置如图1所示：包括坩埚托1与石英坩埚3，还包括填充在坩埚托1与石英坩埚3之间的保温粉料2，石英坩埚3内设有生长安瓿4，坩埚托1置于基座8上。

[0056] 所用坩埚托1的内径为40mm，其厚度为5mm，其长度为25mm，坩埚托1的材质为氧化铝。

[0057] 所用保温粉料2的材质为氧化铝粉。

[0058] 所述石英坩埚3的内径为19mm，其厚度为3mm，其长度为20mm。

[0059] 所述生长安瓿4的外径为18mm，其厚度为1.5mm，其长度为15mm-25mm，其材质为石英。

[0060] 本实施例中的磷锆锌单晶体的生长方法，包括如下步骤：

[0061] 1)将11g磷锆锌多晶料7磨成粉末填充到石英坩埚3的底部；将50g磷锆锌多晶料和6.5g的红磷混合，接着将混合物装入生长安瓿4中，然后将生长安瓿4放置在石英坩埚3中，并使得生长安瓿3的籽晶端浸没在石英坩埚4底部的多晶料中，然后将石英坩埚3抽真空至 10^{-4} Pa封结。

[0062] 2)将封结的石英坩埚3放置在基座8上，然后将基座8提升至生长炉5中事先测定的位置处。生长炉内的温场包含三部分：高温区，梯度区，低温区；高温区的目标为1050℃-1060℃，梯度区的温度梯度为4℃-8℃，低温区的目标温度为980℃-990℃。接着将三个温区的温度经过6-10小时从室温升至目标温度，并保证石英坩埚的最底端处于1027℃的位置。当生长炉内的温度升至目标温度后，保温35-45小时，然后保持基座的旋转，并开始下降生长。基座的转动速度为0.5-2rpm，下降速度为0.5-1mm/h。

[0063] 3)生长结束后，将磷锆锌单晶体6以5-15℃/h降至920℃，接着以20-25℃/h降至650℃，最后以30-50℃/h降至室温。

[0064] 图3所示为获得的磷锆锌单晶体，单晶体完整无裂纹，尺寸达到：直径15mm，长度70mm。

[0065] 图4所示为沿着轴向切割后测量的X射线摇摆曲线，根据图4可知，获得的磷锆锌单晶体结构性很好。

[0066] 实施例6

[0067] 本实施例与实施例5的不同点是：坩埚托1的材质为氧化锆。

[0068] 实施例7

[0069] 本实施例与实施例5的不同点是：生长安瓿4的材质为氮化硼；装置其他结构及工艺过程均相同。

[0070] 实施例8

[0071] 本实施例与实施例6的不同点是：生长安瓿4的材质为氮化硼；装置其他结构及工艺过程均相同。

[0072] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非对本发明作任何形式上的限制，故凡是未脱离本发明技术方案内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案的范围。

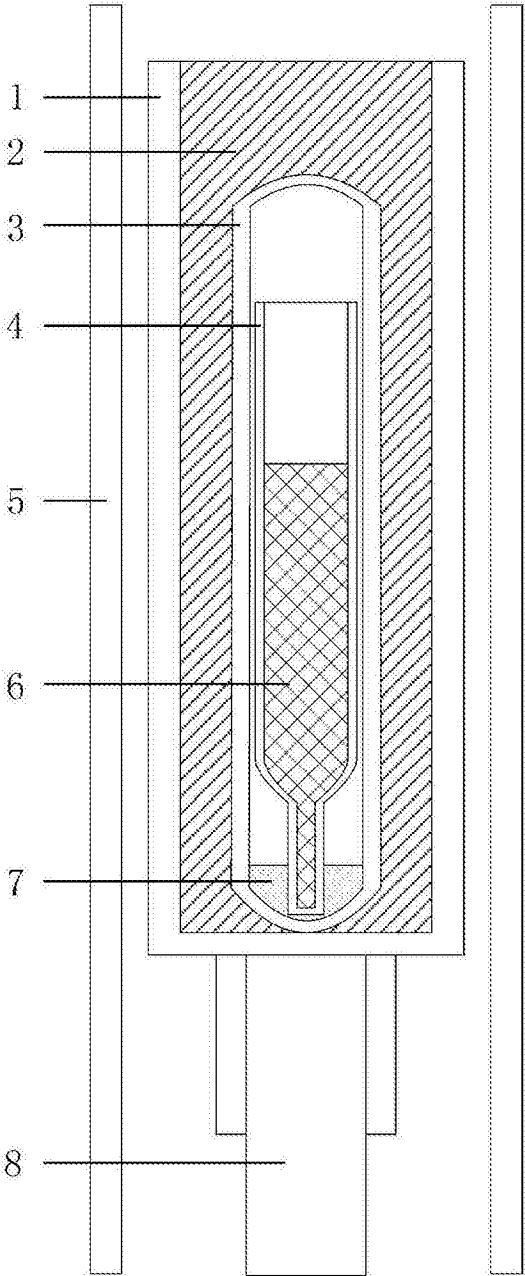


图1

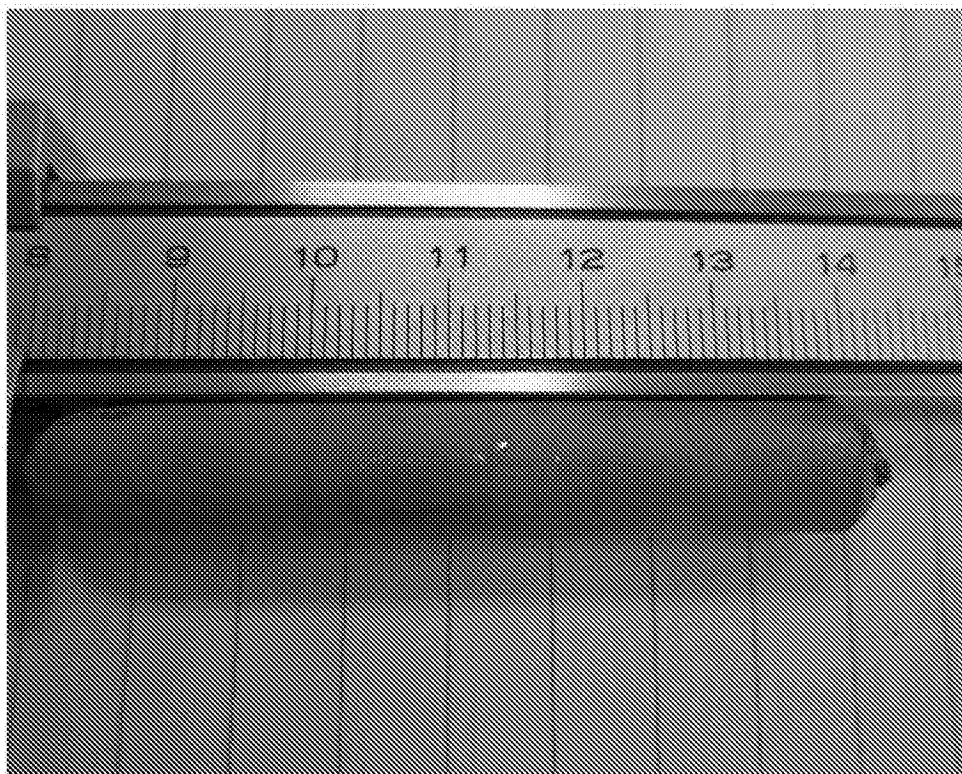


图2

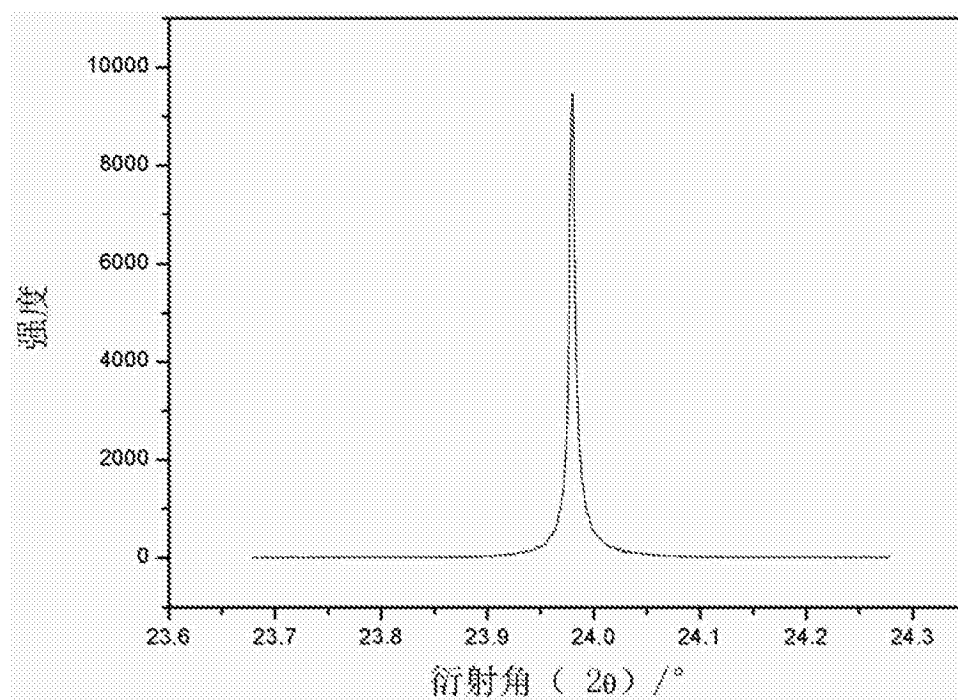


图3



图4

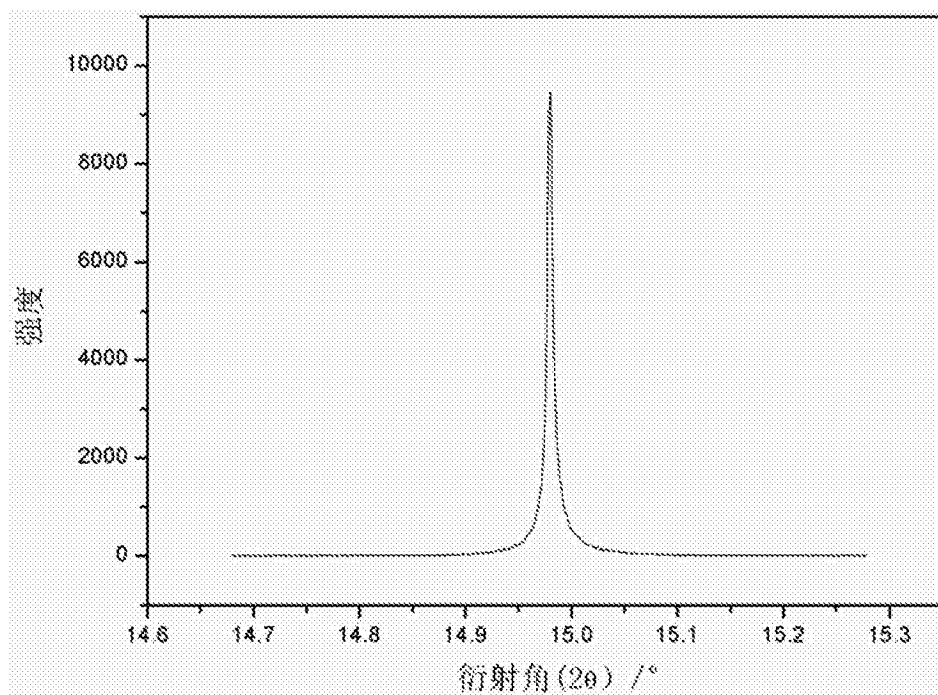


图5