

光学用途的单晶培养法

目前最主要的是用熔融培养法制备单晶。此外气相培养法获得重要性。在所有方法方面培养参数将向着高温和高压延伸。

1. 绪 言

具有特殊光学（电的和磁的）特性（参阅表）的物质单晶最近年代中在科学和技术上日益获得较大的重要性，并且早已成为无数设备和技术装置上不可缺少的组成部分。例如，它们在光学和电气工业上用来制造透镜、棱镜、窗（紫外、可见、红外）、激光器、电光学的结构元件、闪烁器、剂量计、光导器件、单色光器等。为制造这种单晶有各种不同的方法：熔融培养法、溶液培养法和气相培养法^[1-4]。为特种物质采用哪种方法，依这种物质的物理和化学性质与单晶提出的技术及性质上的要求而转变。一般为了满足最高的要求，采用的培养方法特别需要适应物质的独特性质。因此拟制许多的培养方法，由于其它新物质的需要使这些方法持续发展下去。因为在单晶合成过程中不总能认识到影响晶体生长的所有因素（最主要在新物质的情况下不能），于是实施一种培养总同时是一种技术、科学和艺术。

从许多熟识的培养方法中本文只讨论制造光学单晶用的最主要的一些方法。在这些方法中为培养好的单晶必须完成一定的培养技术的先决条件，本文简短提出其中的几种条件。

2. 培养技术的先决条件

为了大多数的使用目的，对单晶提出关

于化学纯度、无应力，和晶格结构无缺陷的苛刻要求，属质晶体（内部结构有一定杂质（客相）的单晶（主晶体），以产生一定的物理特性）除此之外还提出关于掺杂质种类、结构与分布的均匀性的特殊要求。

最大纯度的要求使化学工业面临日益增多的提供最纯的化学材料问题。可是所供的纯度往往没有满足所提出的要求，所以在大多数情况下，首要任务在于制造最纯的原料。对此采用各种不同的提纯方法，诸如通过再结晶提纯，通过分馏高真空升华提纯或区域提纯。

通过很小的生长速度可以使单晶尽量无缺陷的晶格结构的要求得到满足。这自然意味着生长时间长，然而这种时间不总是可以忍受的，所以必须酌量取得最佳的生长速度。

无缺陷、无应力以及客相均匀分布（在主晶体内）通过进行实验与技巧达到。

3. 从熔融中培养的方法

熔融培养方法是制造单晶采用最多的方法。在这里将介绍四种不同的主要装置于下。

a) 引上法 (N.K.)

这种引上法是来自 Nacken^[5] Kyropoulos^[6]，他们同时独立地拟制类似的熔融培养方法，在用这些方法的情况下物质在器皿中熔化，借助冷却的种晶使成结晶并从器

皿中拉出来。图 1 表示出这种方法的现代变种。

培养装置是由一个电加热的管式炉（硅线石(Sillimanit)管 + Kanthal 铝炽热丝）组成的，为了热绝缘把这个管子放在 MgO 中。坩埚用来作为培养器皿，视培养物质，这种坩埚可以是贵金属，刚玉或者石英玻璃的。坩埚立在一个陶瓷的竖式圆柱上，放在熔炉的均匀温度场内。熔炉的温度用 P_{trh}/p_t 温差电偶测量，利用电子调整器和半导体开关元件进行温度调整。往炉子内部矗立一个垂直可移动的水冷却的晶种杆，把种晶固定在其末端。

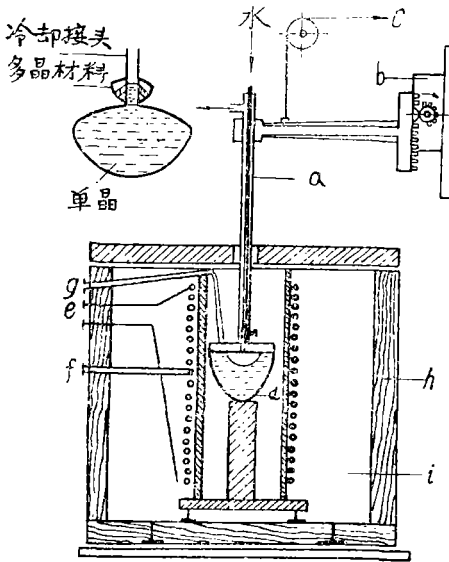


图 1 仿照 Neuhaus, Nitschmann 与 Recker 的引上培养装置

a—水冷却的晶体杆。b—升降装置。c—配衡体。d—熔融坩埚。e—热丝螺旋。f—调整用的温差电偶。g—温度控制用的温差电偶。h—铝箱。i—MgO（作绝热用的）。

实施引上培养法以对 NaCl 培养为例进行简短的说明。为了培养在正常大气下在刚玉坩埚中熔化，使达到超过熔化点 S_{mp} ($= 802^{\circ}\text{C}$) 150°C ，并为消除所有余核而在这种温度上保留一定的时间。然后温度下降到 850°C 并借功一个冷却的 NaCl 种晶进行接种（参阅图 1）。晶种进一步通过炉子温度

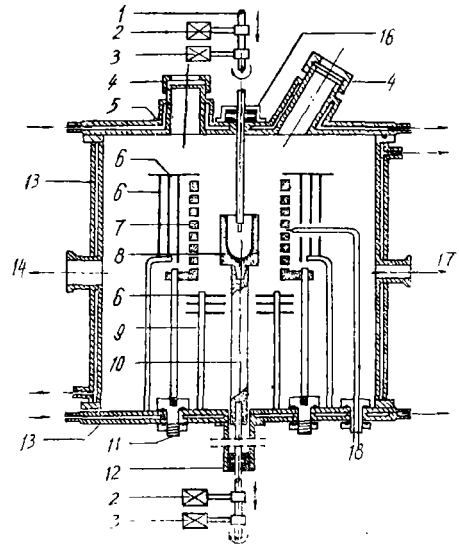


图 2 仿照 Recker 与 Wallrafen 的引上高真空装置

1—水冷却的晶体夹（带有晶种），2—旋转装置，3—升降装置，4—照明和观察用的窗户，5—水冷却上层封闭板，6—辐射反射器（Mo, V₂A），7—石墨加热元件，8—培养坩埚（石墨或者铌），9—一支座，10—坩埚的立管（石墨或者烧结的刚玉），11—水冷却、真空密封、绝缘电流引线，12—高真空旋转入口，13—双壁，水冷却容器（内直径为230毫米、高度为310毫米），14—高真空泵的连接件，15—水冷却的层板，16—旋转入口，17—压力的连接件，18—温差电偶。

(= 熔体温度) 很慢而连续地下降而长成单晶。如果单晶达到所希望的直径，种晶夹就均匀地以约为 5 毫米/小时速度向上拉出，在那种情况下单晶以与拉的相反方向继续生长直到 NaCl 熔体消耗尽为止。在拉的时候炉子温度在某种环境下同时很小地继续下降。慢的温度下降与拉上的速度相当于慢的生长速度。这个速度在 3—10 毫米/小时。长成的单晶由晶体夹取出并约在室温下冷却 24 小时。按照炉温分布单晶具有圆形底面^[9]的圆柱体（参阅图13）。

按照引上法在研究实验室制备直径与高度约至 8 厘米的晶体，在工业实验室制备约为 30 厘米直径和高度的单晶。

培养另一种物质通常必须变化所述的培

表：培养单晶的物质、用途、培养方法

物 质	用 途	培 养 方 法
AgCl	光学的结构元件 (红外), 宇宙辐射的探测	BS, NK
AgBr	光学的结构元件 (红外)	BS, NK
Al ₂ O ₃ (刚玉, 无色的蓝宝石)	压力窗, 光学结构元件	Cz, Vn
Al ₂ O ₃ Cr (红宝石)	激光晶体	Cz Vn
BaF ₂	光学结构元件 (紫外)	BS
BaF ₂ (SE)	激光晶体	BS, Cz
BaF ₂ (U)	激光晶体	BS, Cz
C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₄ (EDT)	电光学的结构元件, 压晶	TD
C ₁₄ H ₁₀ (蒽)	闪烁晶体(β, γ)	BS, D
C ₁₄ H ₁₁ (联苯基)	闪烁晶体	BS, D
C ₁₂ H ₁₆ (联苯)	闪烁晶体	BS
C ₆ H ₁₂ N ₄ (大甲撑四胺)	电光学的结构元件	D
C ₁₀ H ₈ (萘)	闪烁晶体	BS, NK, D
C ₁₄ H ₁₀ (菲)	闪烁晶体	BS
C ₁₄ H ₁₂ (茛)	闪烁晶体(β, n)	BS
CaF ₂	光学结构元件 (紫外、可见、红外)	BS
CaF ₂ (SE)	激光晶体	BS, Cz
CaF ₂ (U)	激光晶体	BS, Cz
CaWO ₄	闪烁晶体	Cz Vn
CaWO ₄ (SE)	激光晶体	Cz Vn
CdS	光学结构元件 (红外), 半导体	D, CTR
CdSe	光学结构元件 (红外), 半导体	D, CTR
CdTe	半导体	D, CTR
CsBr	光学结构元件 (红外)	BS, NK
CsBr(Tl)	闪烁晶体(α, β, γ)	BS, NK
CsJ	光学结构元件 (红外)	BS, NK
CsJ(Tl)	闪烁晶体(α, β, γ)	BS, NK
CuCl	电光学结构元件	D
CaAs	半导体	Cz CTR
CaSb	半导体	CTR
GaS	半导体	CTR
Ge	半导体	Cz
KCl	光学结构元件 (红外)	NK, BS
KBr	光学结构元件 (红外)	NK, BS
KJ	光学结构元件 (红外)	NK, BS
KJ(Tl)	闪烁晶体(γ)	NK, BS

物 质	用 途	培 养 方 法
KH_2PO_4 (KDP)	电光学结构元件	TD, K
KD_2PO_4 (KDDP)	电光学结构元件	TD
LaF_3 (SE)	激光晶体	BS, Cz
LiF	光学结构元件(紫外、可见、红外) X射线单色器	NK, BS
LiJ(Eu)	闪烁晶体(n)	BS, NK
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	压晶	Vd
LiNbO_3	电光学结构元件	Cz
LiNbO_3 (SE)	激光晶体	Cz
$\text{Li}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ (SE)	激光晶体	Cz
MgF_2	光学结构元件(紫外)	NK, Cz, BS, D
MgAl_2O_4 (尖晶石)	压力窗	Vn, Cz
NaF	光学结构元件(紫外、可见、红外)	NK, BS
NaCl	光学结构元件(红外), X射线单色器	NK, BS
NaJ(Tl)	闪烁晶体(β, γ)	NK, BS
NaNO_3	偏光镜晶体(方解石代用品)	BS, K
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)	光学结构元件(紫外), 电光学结构元件, 压晶, X射线单色器	TD, K
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (赛格列盐)	压晶	K
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	紫外滤光器	Vd
Si	光学结构元件(红外)	Cz
SiO_2 (石英)	光学结构元件, 压晶, X射线单色器	H
SrF_2	光学结构元件(紫外)	BS, Cz
SrF_2 (SE)	激光晶体	BS, Cz
SrTiO_2	光学结构元件	Vn, Cz
SrWO_4 (SE)	激光晶体	Cz
Te	光学结构元件(红外), 半导体	Cz
TlCl	光学结构元件(红外)	BS, NK
TlBr	光学结构元件(红外)	BS, NK
$\text{Tl}(\text{Br}_{0.3}\text{Cl}_{0.7})$ (KRS 6)	光学结构元件(红外)	BS, NK
$\text{Tl}(\text{J}_{0.51}\text{Br}_{0.46})$ (KRS 5)	光学结构元件(红外)	BS, NK
ZnS	光学结构元件(红外) 半导体	D, CTR
ZnSe	半导体	D, CTR
ZnTe	半导体	D, CTR

表的注解:

第1行: O=掺杂质, SE=稀土元素.

第2行: α = α 射线, β = β 射线, γ = γ 射线, n=中子.

第3行: BS=徐冷法, CTR=化学传输作用培养法, Cz=引上法, D=本身蒸气培养法, H=水热培养法, K=冷却培养法, NK=引上法, TD=温差法, Vd=气相培养法, Vn=火焰熔滴法.

养条件。于是有用旋转的冷却接头，旋转坩埚、炉子上的冷却旋管等进行工作。图2表示在保护气体或高真空条件下培养对氧敏感的物质（例如氟化物）用的引上装置。装置是由一个双壁的、水冷却的、真空密封的容器组成的，在这个容器里以辐射金属板围绕着双线的石墨螺旋线作为加热元件，并且用石墨制的坩埚。温度可以达到2000℃以上。

引上法的优点：从过热的液体熔融物中晶体从上到下生长并且不接触坩埚的壁。藉此大大地避免了杂质和应力。按照这种方法培养的晶体种类是碱金属卤化物、碱土金属卤化物等（参阅表）。

b) 引上法 (Cz)

这种方法与 Nacken-Kyropoulos 方法相近，最初是 Czochralski 拉单晶发展起来的。方法逐渐多次地变化并适应当时的培养需要，特别对激光与半导体晶体的培养适合。它是目前最重要培养方法之一。在使用加热装置下它的工作方法一般不用种晶的冷却，与 Nacken-Kyropoulos 方法相反加热不太超过坩埚的高度。图3表示这种引上装置的示意图，例如当前为培养高熔融体的氧化物所常用的。

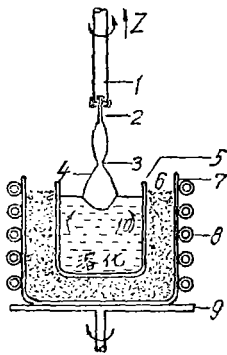


图3 Czochralski—培养装置^[11]

1—晶种夹，2—晶种，3—减少结构缺陷用的颈，4—生长的晶体，5—坩埚，6—烧结的氧化镁，7—陶瓷的防护坩埚，8—高频加热用的水冷却的螺旋铜管，9—坩埚座，10—熔融中的对流，11—拉的方向。

此法的工作方法以红宝石培养为例来描述。红宝石是 Al_2O_3 单晶，这些单晶掺上少量 Cr_2O_3 （一般为0.1%克分子）作为激光晶体使用。 Al_2O_3 的熔点为2050℃。在培养红宝石的情况坩埚是由铌作成的，在培养低熔点氧化物的情况坩埚也可由铈或者由贵金属合金作成（坩埚直径大约3—8厘米）。它在大多数情况是由高频振荡器加热，并以螺旋管来水冷却（参看图3）。作高温测量并调节温度精确到 $\pm 2^\circ C$ 。

在培养时把高纯度 $Al_2O_3(Cr)$ 原料在坩埚中熔化并且保持在熔点之上的温度一段时间内以消灭种晶。然后夹在种晶钢夹上的、定向切割的 Al_2O_3 种晶慢慢下沉并接触熔融体。熔化温度是这样来调整的，即种晶部分地熔化开，以便得到一个清洁的，无缺陷的表面。之后熔融体的温度慢慢下降直到开始种晶延伸生长为止。延伸生长的晶体要缓慢而均匀地向上拉，其时种晶夹和种晶围绕着自身的轴转动。在生长到约为10—20毫米长度之后熔体的温度又上升，使种晶的直径缩到2—3毫米（参阅图3）。由此达到种晶中含有的结构缺陷大部分被排除。现在人们才让种晶生长成晶体。于是熔体的温度只应稍微超过熔化物的熔点。此外，引上的速度必须小到使在晶体与熔融体之间附着力作用没有被抵消。在培养红宝石的情况下引上速度在5与25毫米/小时之间。晶体夹的旋转速度在10—60转/分。

按照引上法拉制的激光器用的红宝石单晶^[12]，直径达25毫米和长度达600毫米。

为了培养各种不同的物质，用各种各样的方式修改本文所述的方法。例如在图2上示出的装置却是一般的结构，它还允许在保护气体和高真空下按照引上法来进行培养。

这种方法的优点与 Nacken-Kyropoulos 方法相似。按照这种方法拉成的物质除刚玉以外还有尖晶石、钨酸盐、铌酸盐等（参阅表）。

c) 徐冷法 (BS)

徐冷法这种晶体培养方法是由 Bridgman^[13]与Stockbarger^[14]拟制的。这些方法在图 4 大概地表示出来。

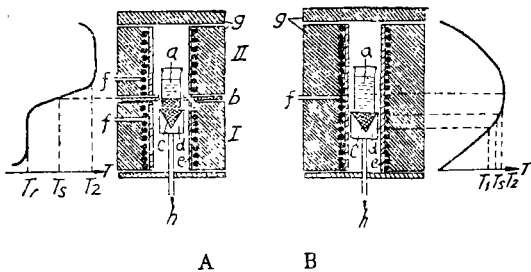


图 4 带有温度梯度的Stockbarger 培养炉 (A)与Bridgman培养炉(B)

a—熔融体, b—白金圈, c—单晶, d—坩埚底, e—加热线圈, f—热电偶, g—热绝缘, h—坩埚的运动方向, I—下炉 ($T-T_1$), II—上炉 ($T-T_3$), T_3 —熔化温度 ($T_1 > T_3 > T_2$)。

两种方法的原理在于: 物质在坩埚中熔化并通过坩埚从高温炉区转移到低温炉区而结晶。Stockbarger 对此采用两部炉 (图 4 A)。Bridgman 采用一部炉 (图 4 B)。为了能产生单晶, 坩埚必须采用特种形状以分出单晶 (参阅图 5 c); 一般它是造成圆柱形, 其底层缩成圆锥形并窄成毛细管。

图 4 上的示意装置是以多种变型综合出来的。图 5 示出为在保护气体或者精真空(或高真空) 培养对氧和湿气敏感物质的单晶用的两种现代化的 Bridgman-Stockbarger 培养设备。

在精真空 (约 10^{-8} 托) 下培养时采用图 5 a 的装置。垂直立着的、密封的烧结刚玉管用来作为容器, 这个管子用回转泵排除空气并用钨炉加热。钨炉为在底下末端造成强烈的温度梯度而具有一个水冷却的圈并可以利用马达在垂直方向运动。在培养如碱土氟化物的时候坩埚(图 5 c)是用石墨作成的。它放在容器中的石墨立管之上。

以 CaF_2 的培养为例对进行培养作说

明。培养时, 要这样放下炉子, 即坩埚处在最热的炉区。炉子的温度大约在 CaF_2 熔点 (= 1405°C) 之上 50°C , 并在这种温度上停留一段时间。然后用马达以 5—15 毫米/小时的速度 (与掺杂有关) 往上移动炉子, 因此在坩埚的底层上开始生长晶体。培养出来的单晶具有坩埚的圆柱形并可以容易地从这些坩埚中移出来, 因为石墨不能被 CaF_2 弄湿并且具有一种比 CaF_2 小的热膨胀系数。

在高真空 (约为 10^{-6} 托) 培养时采用图 5 b 的装置。对氧敏感的晶体 (如氟化物激光晶体) 培养应极其重视无氧的程度, 所以在高真空中培养。本装置是一个 V2A 钢的水冷却真空密封的容器 (底板与钟罩)。在图

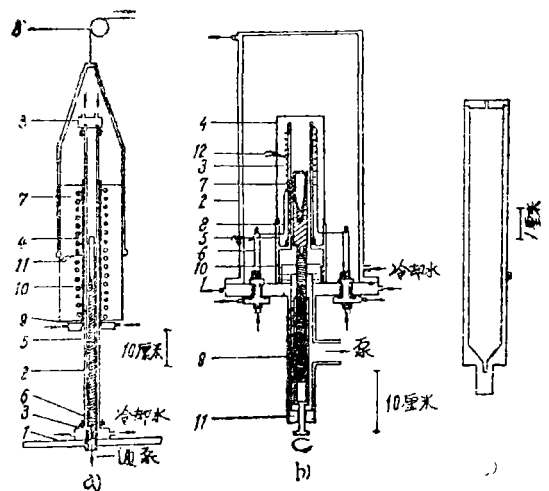


图 5 按照 Recker, Liebertz 与 Leckebusch^[11] 作的引上培养装置与培养坩埚

a) 在精真空中培养用的装置。

1—底板, 2—烧结的刚玉管; 3—水冷却、真空密封的凸缘; 4—石墨坩埚; 5—石墨立管; 6—立管座; 7—钨炉; 8—升降机构; 9—水冷却; 10—钨加热线圈, 11—热电偶。

b) 在高真空中培养用的装置。1—水冷却的底板; 2—水冷却的容器; 3—钨炉; 4—Mo-辐射板; 5—炉座; 6—电流引线; 7—石墨坩埚; 8—石墨立管; 9—坩埚上升与下降用的轴; 10—导向轴; 11—高真空旋转入口; 12—热电偶。

c) 石墨坩埚

5 b 的装置上烧结刚玉管用来作加热炉，这个管用钨丝包上。在另一种装置上如同图 2 的装置，同样根据 Bridgman-Stockbarger 原理工作的，采用石墨旋管或别种加热元件。为了热绝缘加热元件用辐射反射器（Mo-，W-Ni-金属薄板）包围着。

以类似于在精真空中所介绍的培养方法（图 5 a）来进行培养。差异却仅在于：在装置（图 5 b）中把坩埚支持在石墨棒上，以升降轴并用真空密封的旋转方法放下来。

借助本法培养出许多晶体种类，特别是碱金属卤化物（纯的或含有稀土元素）或者掺钢的碱土氟化物、葱等（参阅表与图13）。

用此法在研究实验室生长直径为 2 厘米和长度为 10 厘米的单晶，而在工业实验室生长直径达 20 厘米与长度为 25 厘米的晶体。

这种方法的优点：可以培养许多的物质，没有大的技术困难。方法的缺点：需用很纯的原料，种晶择取不完全可靠，晶体由于与坩埚的接触往往包含有许多缺陷与应力

或者由于采用坩埚材料或不利的膨胀系数在取出时有破坏坩埚的危险。

d) 火焰熔滴法 (Vn)

火焰熔滴法或者火焰熔融法是一种不用坩埚的方法，这种方法是 Verneuil^[15] 拟制的并为刚玉、红宝石、蓝宝石与尖晶石的合成显出其优点。原来的、由 Verneuil 设计的装置不断地逐步得到改进。图 6 是拿新的培养装置作为例子，此外还有在用火焰熔滴法时种晶抽取与接种。火焰熔滴法的工作方法拿一种红宝石的培养作为例子来介绍。

装置（图 6）由一个圆柱形的外壳组成，这个外壳往下成漏斗形。在漏斗的末端上装着一个氢氧喷灯。物质的容器在外壳内，其底层形成筛子。为了保证均匀与固定地输送物质，借助一个在搅拌强度方面可调节的电振子把它搅拌。

氧气通过外壳输送，而氢气直接输送到喷灯。氢气与氧气在喷灯的尖端混合并且以火焰温度均为 2100℃ 燃烧。火焰温度是由三个串联的气压减压器调节的并且保持非常稳定。为了使温度进一步保持稳定，火焰空间用带有可见窗的陶瓷管包围起来。通过容器的搅拌很细的培养原料（~20 微米）淀积到喷灯的中心氧气输送管，被氧流一齐送走，通过热的火焰并在具有预先定向的刚玉种晶上凝固（在培养激光晶体情况下），这种刚玉晶种固定在烧结刚玉棒上。最热的火焰部分接触晶种并熔化粉末，以致在晶体表面上形成薄的熔融体层。通过适当的火焰引导，物质的输送与降落，这样就生长出晶种，并始终有一层薄的熔融层保持在生长表面上。如果不用种晶。那末必须进行种晶抽取（参看图 6 b）。于是借助该装置在刚玉载体上生长烧结的圆锥体并通过熔化而使圆锥体尖端变狭窄，让它仅有一个单独晶种能够继续生长。第二步是通过温度慢慢的上升与物质输送强制种晶作横向生长（广阔喷射），直至其直径约达 2—3 厘米。这时人们可以在尽量

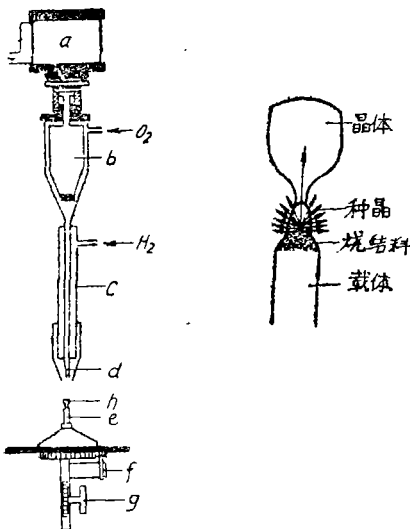


图 6 按 Neuhaus, Brenner, Kihartz 与 Liebertz^[16-18] 作成的培养装置与在用 Neuhaus^[4] 火焰熔滴法时种晶的抽取与接种(b)。

a—振子； b—物质容器； c—喷灯； d—喷灯的尖端； e—晶体的载体； f—电马达； g—齿轮传动； h—培养灯泡。

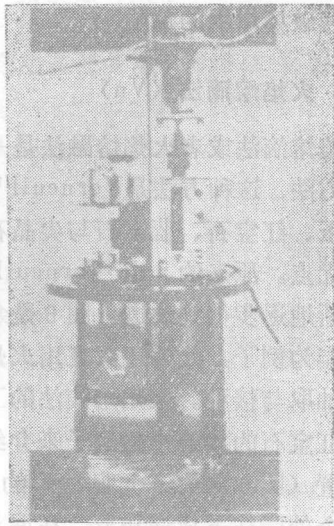


图7 根据Recker与Acker与作成的致冷培养装置

稳定的条件下（火焰温度、物质输送、降落）继续以纵向生长晶体，直到其达到所生长的长度（一般是在50与300毫米之间）为止。生长速度约在10毫米/小时，生长时间各按晶体长度是在4与25小时之间。培养体显现出成圆形的生长形状。在图13上表示按火焰法培养的红宝石晶体。

这种方法的优点是不用坩埚，可以培养耐高温材料而且技术开支较小。方法本身的缺点有：1）粉末输送、火焰引导与晶体降落的准确一致是特别困难，并在大的程度上是与实验员的技术熟练有关的。2）由于制备方式粗糙，在生长时与生长后快冷却，晶体内具有大的温度差异，因而晶体总表现出强的内应力。

为了清除这些缺点，最近几年人们企图对于均匀与固定的物质输送与火焰温度作装置上的改进以及通过生产自动化使生长的晶体质量改进。现代的发展有三个锥与多锥的喷灯（通过几个同心管输送喷气），附加的高频感应加热装置、带有高频加热的等离子流的喷灯与利用聚焦热辐射（太阳、炭弧或者氙灯）的加热装置^[13]。自动的培养装置是按照确定

的计划发展起来的，在那种情况下严格控制全部的培养参数并马上通过光电管（对准晶体熔融体相界）记录所出现的生长中最小的不均匀性并通过伺服马达校正。火焰法的各种发展与自动化发展已导致使用最现代装置制备出来的单晶质量可与按Czochral-ski方法培养出来的单晶质量相比较。

4. 溶液培养法

凡是待培养的物质在第二种物质中溶解并通过冷却或者去除溶剂而结晶成单晶形状的方法都可以算为溶液培养法，溶剂可以是水、有机物质、熔融体等。在此只对一种“简单”溶液培养（即在正常压力下从冷的乃至微温的溶液培养），与水热培养，即在压力容器中进行从热水溶液在超临界状态中培养。这些方法对于因其有一定的特性（多晶形、分解等）而不能从其熔融体中培养的物质特别适用。

a) 冷却培养（通过一种饱和溶液的冷却的培养）对具有在热溶剂中有高溶解度与大的溶解度温度系数的晶体是适用的。图7表示用冷却培养法的实验结晶器示意图。

结晶器有一个恒温器皿，这个器皿用水注满并通过浸液恒温器节制。温度用接触温度计或电阻温度计进行测量并用机械或电子方法按预先给定的程序下降。恒温器皿中装有饱和溶液的培养器皿。溶液将由搅拌器和搅拌装置连续地搅动。

冷却培养的例子是酒石酸钾钠。为此，制备成在30℃饱和的酒石酸钾钠溶液，细心地过滤，注入预先加热的生长器皿并经过轻加温作消除晶核的处理。然后把紧粘在铂丝或贝纶线、预先加温的、毫米大的晶种放入饱和溶液中。在此之后溶液的温度慢慢地下降（2℃/天）。晶种相应地结为大的单晶。这种单晶在图13表示出。按类似的方法可把磷酸二氢铵（ADP）与磷酸二氢钾（KDP）的大单晶培养出来（参阅表）。

b) 蒸发培养法

蒸发培养法，即通过去除溶剂的培养，这将对具有高溶解度但仅有很小的溶解度温度系数的物质适用。图8表示蒸发培养采用的装置简图。

本装置相同于冷却培养用的装置(图7)，唯有生长器皿的盖子有所不同。它的内部是圆锥形的并含有一个承受蒸发和凝固在盖上的溶剂的槽。此外，为了较好凝结，用水冷却它。溶剂把槽注满后，继续凝结的溶剂就漫过槽边缘流回溶液。借助一个小泵持续地从槽中抽出溶剂并借此使得悬浮晶种生长。在培养时保持系统的温度不变。

例如，用蒸发培养法在温度为80—85℃时培养出重要的压晶 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

c) 温差法

温差法是最普通的溶液培养法。其工作方式表示在图9上。在器皿II中(图9)制备饱和的溶液：它流入器皿III并将在那儿过热，即欠饱和，离此它将被抽送到特制的生长器皿I中并以较饱和温度稍低的温度冷却。藉此使它过饱和，因此于器皿I之内的晶种上生长。生长是在常温下进行的。然后

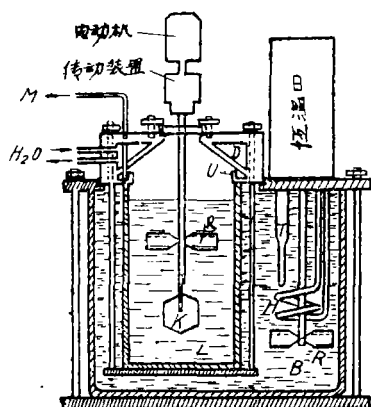


图8 Recker和Acker的蒸发培养法用的装置

L=溶液，B=恒温池，K=晶体，R=搅拌器，U=溢流槽，M=小型泵，D=盖冷却，T=接触温度计，H=加热装置，

欠饱和溶液向器皿II流回去，在那儿它重新

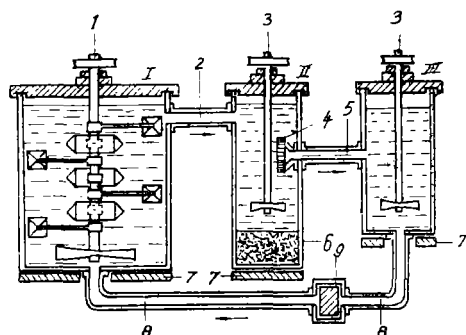


图9 按Walker与Kohman的温差法(Kruger-Fincke原理)培养用的、带有三个器皿的培养装置。

I=培养器皿，II=饱和器，III=过热
器，1=带有晶体类与搅拌器的转动轴，
2=I与II之间溢流，3=搅拌器，4=
过滤器，5=II与III之间连接管，6=
沉淀物，7=加热装置(分开调整)，
8=III与I之间连接管，9=水泵。

变为饱和。许多晶体按这种方法培养，例如Äthylendiammintartrat (EDT)，ADP与KDP(参阅前表)。

d) 水热培养法

在培养方法中，水热培养法适用于这样一些物质，它们在低温($\leq 100^\circ\text{C}$)和低压(≤ 1 大气压)下溶解度太小，而在高温和高压下却具有足够的水溶性。需要的高温与高压要求在对气体密封的耐压器皿(压热器)中工作。虽然许多天然矿物是由于水热而形成，但是这种方法在技术应用方面还受限制。虽然如此，对深-石英的合成具有重要意义。利用这种合成介绍本方法。图10表示培养石英晶体用的高压热器的例子。

图10的压热器是由一个垂直安置、密封的紧闭、里面用稀有金属(银、金、铂)衬上的抗腐蚀的营子组成的。这将从外面用一个炉子加热，因此压热器的下部是在约为 400°C 温度，上部在约为 380°C 温度。粒状石英原料在压热器下部的三分之一处，一个或者较多的种晶板在上面的三分之一处，并固定在一个架子上。压热器装有一定份量的水

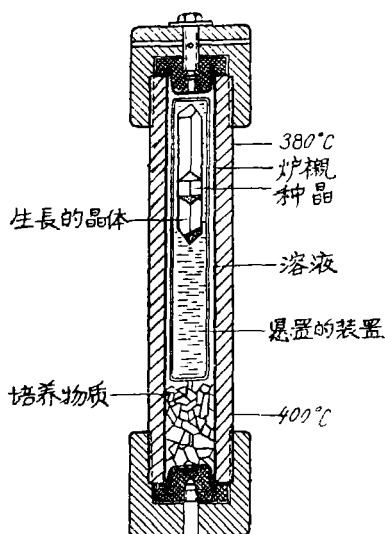


图10 按照Walke与Buchler的石英培养用的压热器
尺寸: 2.40米高, 9.5 厘米直径

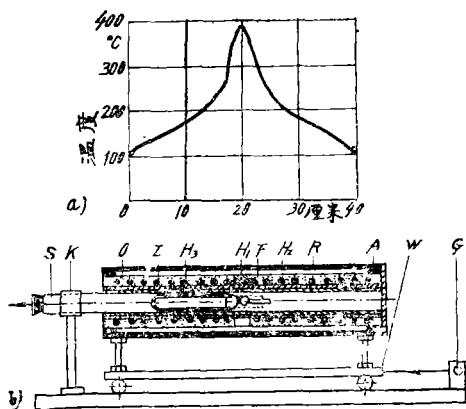


图11 借助在炉(a)中的温度分布的Neuhaus与Recker的汽相(b)培养装置
Q=石英圆柱体, $H_1 \sim H_6$ =加热元件, R=陶瓷管, A=间隔环, F=窗, W=车, G=传动装置, S=石英保护管, K=夹子, Z=培养器皿、

(装满程度80%),水在给定的温度下产生约为1000巴压强。为了较好地溶解石英将加些 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$, 为了减少核形成将加些油酸钠(在给定的条件之下石英的溶解度约为 $1.5\text{g}/100$ 毫升 H_2O)。压热器中的温度差 (ΔT 约为 20°C) 引起对流, 饱和着 SiO_2 的溶液从 400° 的压热器下部向上流, 这里将成

的过饱和的种晶上解除其饱和并重新下降。线性生长速度在约为 1 毫米/天数量级。

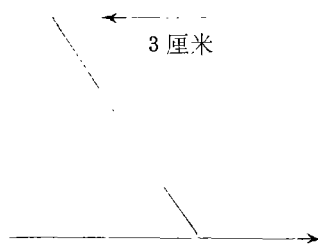


图12 按 Kaldis、借助炉中温度梯度化学运送反应培养用的生长器皿
a = 石英玻璃管, b = 晶种, c = 石英玻璃器, d = 生长器皿的熔化, e = 原料, f = 石英玻璃的生长器皿, 1 与 2 = 熔化, $T_1 > T_2$

目前为工业制造石英单晶采用的压热器, 其直径 ≤ 1 米, 长度 $\leq 3 - 4$ 米。其中挂起几百个表面尺寸约为 4×5 厘米, 其厚度为 3 毫米的晶种板。每个长成的石英单晶长度约为 10—20 厘米与重量约为 $0.5 \sim 1$ 公斤。

用水热培养法也可培养纯绿宝石, AlPO_4 , 磷灰石, 云母和红宝石等小单晶。

5. 气相培养法

当需要培养的物质是多形的、在熔化时分解或者具有其它特性, 这种特性使其不能用熔化或溶液法进行培养时, 一般可采气相法。这种方法原则上分为两组: 从自身蒸气中培养与通过化学输送反应的培养。

a) 从自身蒸气中培养

这种方法中普通用一只排除空气的培养器皿经过温度梯度而运动, 因此, 在半个培养器皿中的原物质蒸发, 而在另一半冷却的培养器皿中结晶。培养可以在垂直或水平位置上进行。将以电光学感兴趣的 CuCl 为例介绍培养的方式(熔点 422°C , 转化点 407°C)。图11表示 CuCl 培养用的装置。

培养炉由三个加热螺管组成，其温度通过热电偶测量并分别通过成套设备控制。炉中的温度分布在炉上面以图标志出来。为了热绝缘，加热元件用一个两面封闭的陶瓷管包着，管子中部开一个窗以便观察情况。炉子固定在车子上，这个车将可用电动机以0.1和1毫米/时之间的固定速度推动。在炉子里面引入一个封闭的石英保护管，这个管子接到高真空泵处并将培养器皿包在里面。培养器皿由一只一头封闭的石英玻璃管和一个特殊的种晶端组成（种晶端为毛细管十球形加宽区十收缩部分）以便选择种晶并生长单晶、管内的CuCl原料是棒形的。

在培养的时候防护管以及培养器皿将抽空(2×10^{-6} 托)，然后炉子以约为0.2毫米/小时速度（生长速度）移过培养器皿。CuCl锭的前部到达炉子的最热区时，CuCl就蒸发并在冷毛细管中结晶($T < 407^\circ\text{C}$)。通常，在这里形成较多的小晶体，这些小晶体经过毛细管进入球形加宽区，然后经过收缩进入特殊的生长区生长。在此进行重复的种晶选择，因此，一般只有一个小晶体侵入生长区并生长成单晶。在培养时必须注意到，炉中的温度分布要严格地保持稳定，而生长区的温度始终处在CuCl的转化温度之下。

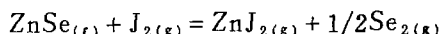
用气相培养法可以培养出很清洁，无缺陷和无应力的晶体。方法的缺点是由于要求最精确的温度调节与对单晶生长控制晶种产生的。用这种方法还可培养的晶体有MgF₂，MnF₂，CaF₂，LiF，CdS等（参阅表）。被培养单晶直径为1至2厘米，而长度约为3—5厘米的数量级。

b) 化学输送反应培养法

用化学输送反应法进行培养类似气相培养，然而在此培养器皿中的物质输送需要输送剂，输送剂一般在培养器皿的较热部分与原材料反应成为气相，将传送到器皿较冷的部分并在这里形成所须培养的物质，然后又分解。这种方法特别适用于培养半导体晶

体。培养既可以用水平安置，同样也可用垂直安置进行。图12示出在一个直立炉的温度场中的生长器皿的例子，在那里器皿上面的温度比下面低。

这种装置已成功地用来培养厘米大的ZnS与ZnSe单晶，它不象在培养CuCl时进行种晶挑选，而是以接种种晶来工作的，这种种晶适当地放在生长器皿的上端（图12）。把碘用作输送剂，把碘与原料一起装在预先抽空的安瓶内。碘在温度 T_2 在装有原材料(ZnSe)的生长器皿中反应，反应式为



反应产物输送到器皿的上面冷却部分，在那里当温度 T_1 ($T_1 < T_2$)时，反应反过来，在种晶的单晶上生长。因为在这种情况下供应物质减少，而单晶生长，必须把培养器皿慢慢地抬高，以便保持温度条件不变。在ZnSe-培养时供应物质与生长的晶体之间的温差 ΔP 为 $\cong 5^\circ\text{C}$ 。当在生长器皿中产生适当的温度过程的时候，这个 ΔT 能提高约 70°C 。生长速度是很小的。在从30至40天的

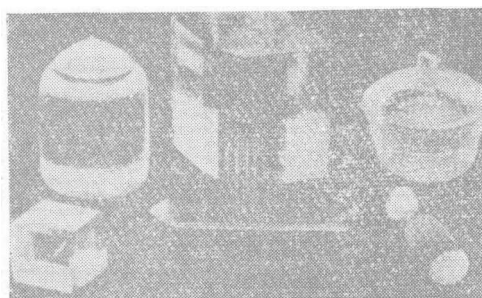


图13 在波恩矿物学研究所生长的单晶生长时间内形成尺寸为 $20 \times 15 \times 15$ 毫米的晶体。

在一般地介绍气相培养中所述优点和缺点都适用；在用化学输送反应培养时特别有附加缺点，反应产物将可能夹入新生长的晶体中并由此使单晶污损。

6. 结 论

本文介绍了从熔化中、溶液中与蒸气中

培养光学和半导体晶体的各种晶体培养方法。所附表格给出有关主要作为单晶培养物质 (+ 掺杂), 其应用目的及其制备所用培养方法的一览表。图13示出一些按照各种方法制备的单晶。

正如表格指出, 目前主要应用熔化培养方法。然而特别是对半导体的培养, 气相培

养方法逐渐获得较大注意。各种方法的未来展望都趋向于培养参数扩充到高温和高压方面。在此特别提出目前经常提到的金刚石合成法。

译自 “Feinwerktechnik”74, 1970,
Heft, 12, p506.