

Li₆Gd(BO₃)₃ 晶体生长及热性能

任伊扬¹, 王 鹏¹, 马云峰¹, 张明荣², 张春生³, 徐家跃¹

(1. 上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. 福建理工大学材料科学与工程学院, 福州 350118;
3. 北京玻璃研究院有限公司, 北京 101111)

摘 要: Li₆Gd(BO₃)₃(LGBO)晶体具有优异的综合性能, 是潜在的中子探测、激光和发光材料。但是, 由于硼酸盐熔体粘度大、晶体易开裂, 晶体生长非常困难。采用坩埚下降法生长出尺寸为 $\phi 20\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 透明晶体, 探讨了高黏度晶体的生长机理, 研究了晶体的光谱和热物理性能。 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下晶体比热容为 $0.898\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时上升到 $1.18\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$; $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 020 \rangle$ 方向热膨胀系数分别为 $12.768\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 和 $21.146\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 随温度升高表现出显著的各向异性; 室温下其热导率分别为 $2.72\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $2.60\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。较大的比热容有利于 LGBO 晶体在高功率状态下稳定工作。

关键词: 硼酸钪锂晶体; 坩埚下降法; 晶体生长; 热性能

中图分类号: O482 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1589-08

网络出版时间: 2024-02-22



硼酸钪锂(Li₆Gd(BO₃)₃, LGBO)晶体是碱金属稀土硼酸盐中 Li₆R(BO₃)₃ 结构类化合物(R=Yb, Gd, Y, Lu, Nd 等)的一种。1983 年, J. MASCETTI 等^[1]报道, Li₆Gd(BO₃)₃ 晶体是一种潜在的激光基质材料, 高浓度 Nd³⁺ 掺杂不会发生浓度猝灭。Jorma Holsa 等^[2]研究了 Eu³⁺ 掺杂 Li₆RE(BO₃)₃(RE=Gd, Y) 晶体在 77 K 下染料激光器和紫外激发下的发光特性。1996 年 J. B. Czirr 首次报道了掺杂 Ce³⁺ 的 Li₆Gd(BO₃)₃ 在热中子探测方面的优异性能^[3], 指出该材料同时包含 ⁶Li、¹⁰B、¹⁵⁵Gd 和 ¹⁵⁷Gd 同位素, 具有大的热中子俘获截面, 可调整同位素的组成来探测不同能量的中子。掺杂 Ce³⁺ 后衰减时间短至 27 ns, 具有高的光输出(约 15 000 photons/MeV), 高达 0.32 的 α/β 比率, 探测效率是 ⁶Li 玻璃的 6 倍, 发光主峰波长(395 nm)与光电倍增管能更好匹配。此外, 该材料有效原子序数较低, 密度较小, 容易消除 γ 射线背景, 能更好地区分中子和 γ 射线^[4-5]。因此, 硼酸钪锂晶体作为一种较理想的中子探测材料, 受到广泛重视。

LGBO 晶体属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶格参数为 $a=7.2277\text{ }\text{\AA}$, $b=16.5057\text{ }\text{\AA}$, $c=6.6933\text{ }\text{\AA}$,

$\beta=105.373\text{ }^{\circ}$, 每个单胞中分子数 $Z=4$ ^[6]。LGBO 是一致熔融化合物, 熔点为 $848\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可以采用提拉法、坩埚下降法、区熔法等传统方法生长。C.T. Garapon 等^[7]采用区熔法生长了毫米级尺寸的 LGBO 晶体, 研究了稀土离子发光以及 Gd³⁺ 的能量传递。陈俊锋等^[8]采用提拉法生长出直径 25 mm, 长度 40 mm 的 LGBO:Ce 晶体, 晶体出现了解理开裂、应力开裂以及多晶等问题。一般认为, 该晶体有 3 个解理面: (010)、(121)和(102), 其中(102)是完全解理面, (121)和(010)是不完全解理面^[4]。潘尚可等^[9-10]采用提拉法生长 LGBO 晶体时, 发现在较低径向温度梯度(约为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)下, 该晶体以较大放肩角($40^{\circ}\sim 50^{\circ}$)生长时极易发生固液界面翻转, 从而导致晶体生长中止; 而以适合的放肩角($25^{\circ}\sim 30^{\circ}$)生长时, 可避免固液界面翻转, 晶体生长才能够正常进行。提拉法是目前生长 LGBO 晶体的主要方法, 但是生长速率都比较慢, 一般在 $0.1\sim 2.0\text{ mm/h}$, 晶体尺寸也不大, 最大直径不到 2 英寸。特别需要指出的是, 提拉法生长 LGBO 晶体容易出现杂相、组分偏离和解理, 这些困难阻碍了它的实际应用。坩埚下降法在生长硼酸盐晶体方面有一定的优势, 比如 3 英寸 Li₂B₄O₇ 晶

收稿日期: 2023-08-29。 修订日期: 2023-10-26。

基金项目: 国家自然科学基金(51802196)。

第一作者: 任伊扬(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 徐家跃(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-29. Revised date: 2023-10-26.

First author: REN Yiyang(1997—), male, Master candidate.

E-mail: 978663886@qq.com

Correspondent author: XU Jiayue (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

体, 虽然生长速率也很低(2 mm/d), 但是一炉多产可极大提高晶体的产出效率^[11–12]。陈俊锋等^[13]报道了坩埚下降法生长结果, 成分分析显示晶体内部 Gd^{3+} 浓度在逐渐下降, 与提拉法生长结果一致^[4]。杨帆等^[14]采用坩埚下降法生长了 LGBO 晶体。他们设计了细长的锥形坩埚, 获得了最大直径 14 mm、长度达到 100 mm 的锥形晶体, 晶体中发现有少数气泡、包裹体等缺陷。到目前为止, 完整的大尺寸 LGBO 晶体生长尚未解决, 主要有 2 方面原因: 1) 硼酸盐熔体黏度大, 析晶难, 生长速度极慢, 而且存在一定程度的解理; 2) 该晶体放大生长时遇到很大困难, 虽然文献报道采取很多措施, 但收效不明显, 更缺乏机理上的探讨。此外, LGBO 晶体热性能少见报道, 潘尚可等^[10]报道了 LGBO 和 LYBO 的热膨胀系数, Ma 等^[15]提到 $\text{Tm}^{3+}:\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 晶体在 330 K 时比热容为 1.72 J/(g·K)。

本工作采用坩埚下降法生长了 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 晶体, 探讨了晶体放肩生长存在的问题, 研究了晶体光谱特性和热物理性能。

1 实验

1.1 晶体生长

以高纯化学试剂 Li_2CO_3 (99.99%, 国药集团)、 H_3BO_3 (99.99%, Aladdin)、 Gd_2O_3 (99.99%, Aladdin) 为原料, 按化学计量比配料, 研磨混合均匀。在马弗炉内 700 °C 烧结 24 h, 经 XRD 分析与标准卡片比对, 所有衍射峰均吻合, 未发现其他相存在, 合成的多晶料为 LGBO 纯相。将烧结料研磨成细粉, 称量 120 g 装入铂金坩埚中, 边装料边用干净的玻璃棒压实粉末, 装料后封实坩埚顶部。移动并放置在陶瓷引下管中, 以氧化铝粉保温并固定坩埚, 然后置于炉膛下方升降平台上, 调节到炉膛适当高度。炉温控制在 940 °C, 升温到设定温度并保温 5 h, 开始下降生长。下降速率为 0.2 mm/h; 温度梯度为 30~40 °C/cm。生长结束后, 以 15 °C/h 的速率降至室温, 取出坩埚并及时剥离, 获得 LGBO 晶体。初始生长实验通过自发成核获得一定尺寸的晶体, 后续实验以自发成核的晶体为籽晶, 接种后可获得较大尺寸的晶体。

1.2 性能表征

采用日本理学 (Rigaku) X 射线衍射仪 (D/max-2000PC) 测试粉末 XRD; (100)、(020) 晶面由 X 射线晶体衍射仪 (丹东) 定向、研磨、抛光后供光谱测试和热性能测试。紫外激发发射光谱采用英

国 Edinburgh 公司荧光分光光度计 (FLS920) 测量, 光源是 8 μs 脉冲时间的 450W Xe 灯, 激发光谱测试范围为 200~400 nm, 发射光谱为 200~800 nm, 狭缝宽度 3.0 nm, 步长 1 nm。X 射线激发发射谱采用上海硅酸盐研究所自制的 X 射线激发光谱仪测量, 测试条件: 狭缝 8 nm, 积分时间 0.4 s, 扫描波长为 250~600 nm。晶体透过率采用 Agilent 公司紫外-可见-近红外分光光度计 (Agilent Cary 5000), 测试范围为 200~800 nm。所有光谱测试均在室温下进行。

差示扫描量热分析 (DSC) 采用综合热分析仪测得, 保护气氛为 N_2 , 升温速率以 10 °C/min 从室温升至 870 °C。采用德国 Netzsch 公司 STA 449 F5 综合热分析仪测量晶体比热容和差热曲线。采用德国 Netzsch 公司 TMA 402 F1 热机械分析仪测量晶体的热膨胀系数。采用德国 Netzsch 公司 LFA 457 激光导热仪测量晶体的热扩散系数, 并计算出晶体热导率。

2 结果与讨论

2.1 晶体生长

采用 Pt 坩埚, 在自制的坩埚下降炉内生长晶体。与提拉法不同, 下降法实际上是局部半密封状态生长晶体, 事先必须合成好多晶料, 以排除原料中的水分和反应产生的气体。因此对 Li_2CO_3 、 H_3BO_3 以及 Gd_2O_3 初始原料做干燥处理, 按化学计量比配料, 研磨混合均匀, 在马弗炉内 700 °C 烧结 24 h。烧结料粉末 XRD 谱如图 1 所示, 与标准 XRD 比对, 判定已合成 LGBO 多晶料为纯相。在 Pt 坩埚底部设计一个直径 10 mm、长度 40~50 mm 的种井, 采用合成的多晶料自发成核生长 LGBO 晶体, 在种井部

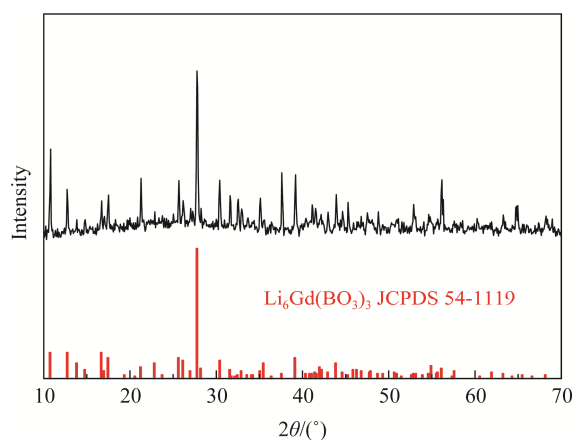


图 1 合成 LGBO 多晶料的粉末 XRD 谱
Fig. 1 Powder XRD patterns of synthesized LGBO polycrystal

分获得一定尺寸的透明晶体。以此作为第 2 次生长的籽晶, 重复上述生长步骤, 获得的透明晶体达到放肩部位, 但到达等径前即停止生长, 如图 2a 所示。多次重复实验, 都无法突破放肩瓶颈。为此优化生

长工艺参数, 选取<001>取向籽晶, 放肩角与轴向成 30° , 生长速率小于 0.1 mm/h , 成功实现放肩生长, 获得等径的透明晶体, 如图 2b 所示。图 3 为晶体加工后得到(020)、(100)晶圆片。



图 2 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 晶体照片
Fig. 2 Photographs of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystal

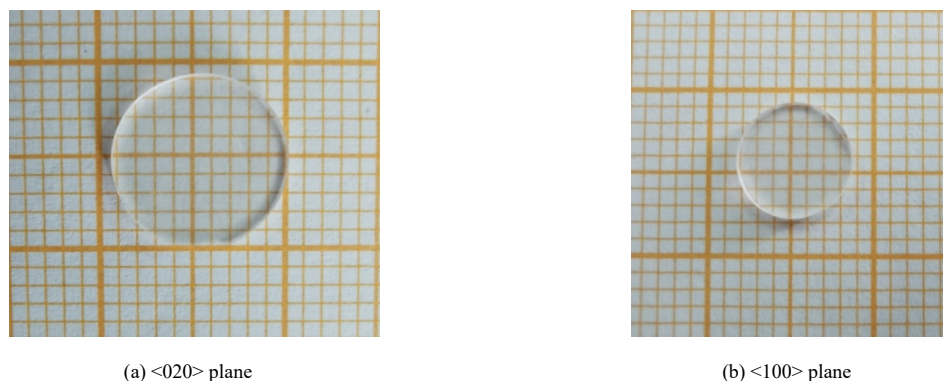


图 3 <020>和<100>取向的 LGBO 晶片
Fig. 3 <020> and <100> oriented LGBO wafers

硼酸盐熔体黏度都比较大, 析晶时具有一定的玻璃倾向。玻璃是没有熔点的, 可以把固体熔化或熔体析晶的过程拉得很长。测试了 LGBO 多晶料的 DSC 曲线(见图 4), 发现晶体熔点在 845°C , 其析晶峰却出现在 731°C , 在缓慢降温(5 K/min)时更是在 719°C 才析晶。陈俊锋等^[8]报道 LGBO 熔点与析晶的过冷度相差 220°C , 而印度学者^[16]在同结构化合物 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 中测得的过冷度更是达到 285°C 。高温熔体状态下原则上是不存在完整分子的, 化合物价键发生断裂形成阴离子和阳离子。阴、阳离子或者基团大小与熔体过冷度密切相关。在 LGBO 固液界面附近, 可能存在 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 乃至更复杂的结构基团, 这不仅增加了熔体结晶难度, 也大大限制了生长速率。特别是在晶体放肩时, 有径向和轴向 2 个生长速度分量, 轴向生长速率由下降速率控制, 径向生长速率与放肩角度有关, 所以有文献报道, 提拉法只有在合适的放肩角度才能正常生长^[10]。本实验中在放肩部位采用 2.4 mm/d 的

极慢下降速率并控制径向扩展角度, 成功生长出 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的透明晶体。由于温度梯度小(小于 30°C/cm), 生长速率慢(小于 0.1 mm/h), 较好地控制了晶体开裂, 很明显改进了解理情况。经 X 射线对光滑解理面定向, 证实其为(020)面。

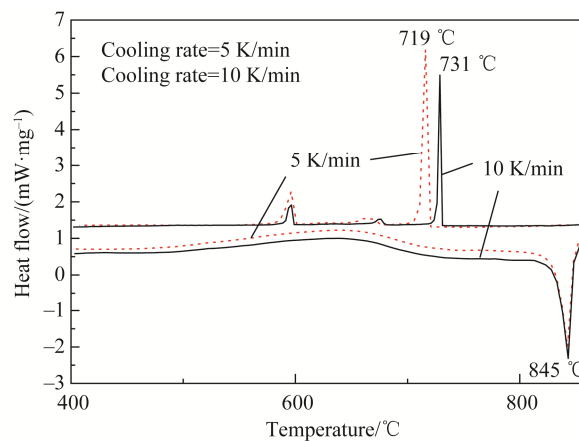


图 4 LGBO 晶体的差式扫描量热分析
Fig. 4 DSC curves of LGBO crystal

2.2 光学性能

2.2.1 光学透过率 图 5 为厚度 1 mm、晶面取向 (100) 的 LGBO 晶体的透过光谱。由图 5 可见, 晶体在 320~800 nm 范围透过率接近 85%, 说明生长的晶体具有良好的光学质量。在 200~320 nm 区间的尖锐吸收峰为 Gd^{3+} 离子 4f-4f 跃迁引起的特征吸收。其中 301、307、313 nm 处的吸收峰分别对应于 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$ 、 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ 、 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ 跃迁吸收; 275 nm 处的吸收峰对应于 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ 跃迁吸收; 253 nm 和 246 nm 处的吸收峰对应于 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_1$ 跃迁吸收; 203 nm 处的吸收峰对应于 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_1$ 跃迁吸收, 测试结果与文献报道的一致^[13]。

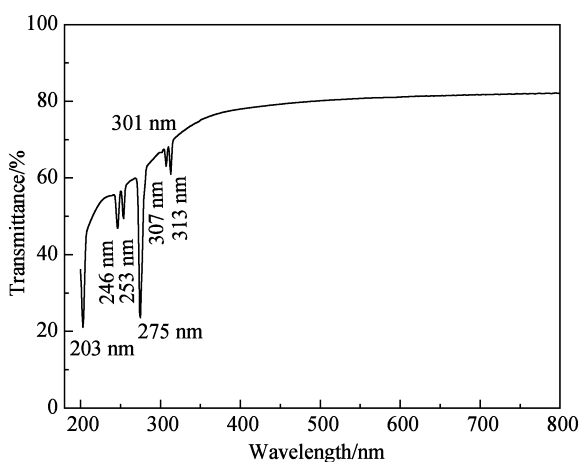


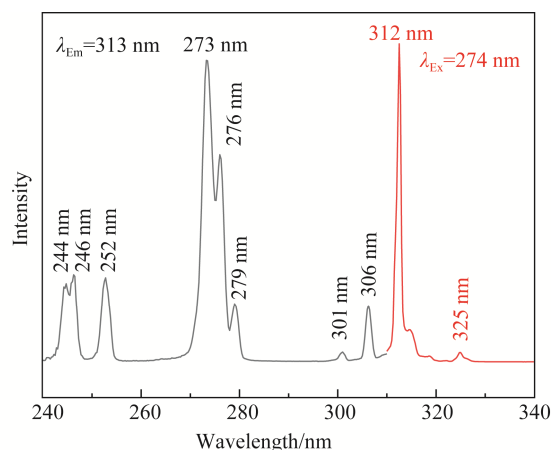
图 5 LGBO 晶体的光学透过率

Fig. 5 Optical transmittance of LGBO crystal

2.2.2 紫外激发发射光谱 图 6 是 LGBO 晶体的激发/发射光谱。由图 6 可见, 采用 274 nm 的紫外光激发晶体时, 在 312 nm 处出现了一个强的发光峰, 这是 Gd^{3+} 的 $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ 跃迁发光; 同时, 在 325 nm 处还有一个弱发光带, 这是与 $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ 相

关的声子跃迁的发光带。当固定发射波长为 312 nm 时, 激发谱上出现多个激发峰, 分别位于 306、301、279、276、273、252、246 nm 和 244 nm 处。306 nm 和 301 nm 处激发峰分别对应于 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ 和 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$ 跃迁。279、276、273 nm 处的激发峰对应于 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ 跃迁; 252、246 nm 和 244 nm 处激发峰, 分别对应于 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{9/2,7/2}$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{3/2}$ 和 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{5/2}$ 跃迁。

2.2.3 X 射线激发发射光谱 在紫外光激发下, 由于激发波长连续可调, 可以考察不同波长激发下的发光情况, 但由于这种激发是在样品表面进行的, 晶体的表面状态和入射光的能量对光谱的形状和强度有着直接的影响。虽然 X 射线很难连续调整入射的能量, 让所有可激发能级都会被激发, 但却能够提供很精确的体发光信息。图 7 是 LGBO 晶体在 X



λ_{Em} is emission wavelength. λ_{Ex} is excitation wavelength.

图 6 LGBO 晶体的紫外激发/发射光谱

Fig. 6 Excitation and emission spectra of the as-grown LGBO crystal

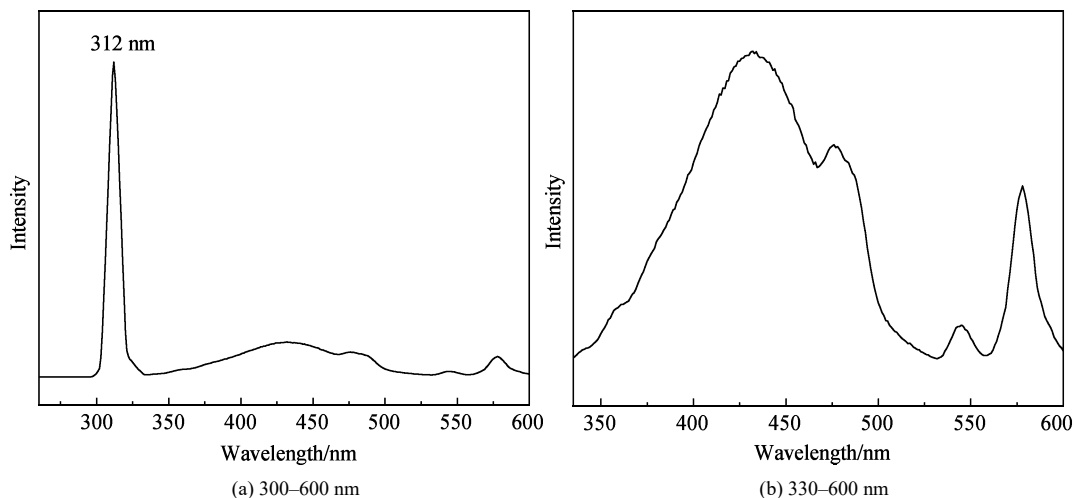
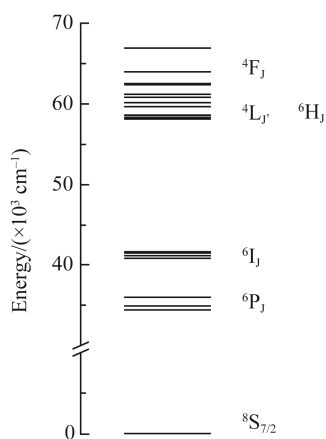


图 7 LGBO 晶体在 X 射线激发下的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of LGBO crystal under X-ray excitation

射线激发下的发射光谱。为了便于研究 330~600 nm 范围的发光情况,将该范围的发射光谱强度局部放大。晶体在 300~330 nm 内的发光与紫外激发下的发光极为类似,在 312 nm 处光谱有一个极强的发光峰;位于 430 nm 处有一个宽发光带,位于 580 nm 处也存在一个尖锐的发光峰。图 8 为 Gd^{3+} 的能级结构^[17]。如图 8 可见,发光带和弱发光峰可能是从 Gd^{3+} 的更高的能级如 $^4\text{F}_J$ 、 $^6\text{H}_J$ 或 $^4\text{L}_J$ 能级向 $^6\text{P}_J$ 或者 $^6\text{I}_J$ 能级跃迁引起的,也可能是 LGBO 晶体基质的发光或者晶体中掺杂离子的发光。

图 8 Gd^{3+} 离子能级图Fig. 8 Energy level diagram of Gd^{3+}

2.3 热性能

2.3.1 比热容 图 9 为 LGBO 晶体差示扫描量热法比热容曲线。由图 9 可见,在测量范围内,曲线的斜率值较大,说明晶体的比热容随温度变化比较明显,从 0.898 J/(g·K) 上升到 1.180 J/(g·K)。与主要激光晶体相比,室温下钛宝石比热容为 0.42 J/(g·K), YAG 晶体比热容为 0.59 J/(g·K), LGBO 晶体比热容较大,说明吸收热量时温度变化会比较小,可以承受热冲击的能力强,这对晶体的连续稳定工作十分有利。Ma 等^[15]报道, $\text{Tm}^{3+}:\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 晶体在 330 K 时比热容为 1.72 J/(g·K),说明掺杂可见进一步提高 LGBO 晶体的比热容。

2.3.2 热膨胀 热膨胀系数是晶体热学性质中重要的参数之一,对晶体生长中籽晶方向的选择以及晶体的加工和实际应用都有重要参考价值。由于晶体尺寸小、定向比较困难只测试了 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 020 \rangle$ 2 个晶面的热膨胀系数,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 30~400 °C。图 10 是 LGBO 晶体的热膨胀曲线,在整个测试范围内曲线平滑且几乎成一条直线。计算可得, $\langle 100 \rangle$ 方向的热膨胀系数为 $12.768 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\langle 020 \rangle$ 方向的热膨胀系数为 $21.146 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;随着温

度的上升,2 个方向的热膨胀系数差距越来越大,表明该晶体热膨胀系数存在明显的各向异性。潘尚可等^[10]报道, LGBO 晶体沿 a 、 b 、 c 3 个晶轴方向的热膨胀系数分别为 0.94×10^{-5} , $1.46 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 和 $1.23 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。与测试结果比较接近,但膨胀系数测试方向不同。根据文献报道^[4, 14], (010) 晶面间距为 16.29 Å,明显大于 (100) 面 (6.97 Å),是 LGBO 晶体的一个解理面,因此在晶体生长中要避免沿 (010) 方向生长。

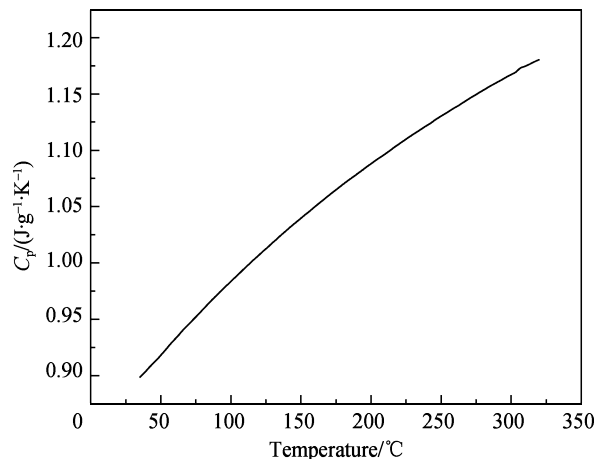


图 9 LGBO 晶体差示扫描量热法比热容曲线

Fig. 9 Specific heat curve of LGBO crystal

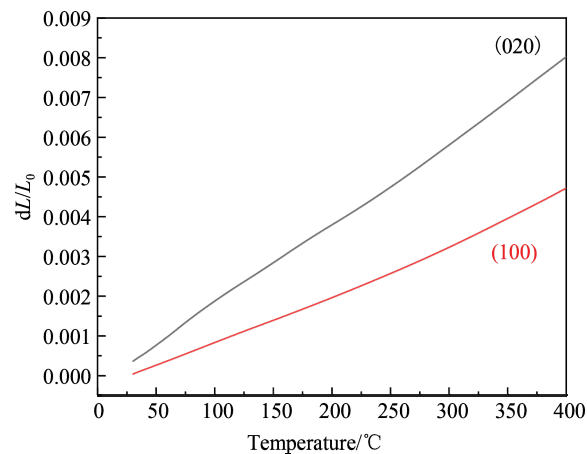


图 10 LGBO 晶体的热膨胀曲线

Fig. 10 Linear expansion curves of LGBO crystal

2.3.3 热扩散系数和热导率 热扩散系数和热导率都是表征材料热传递的物理量。图 11 是 LGBO 晶体热扩散系数与温度的关系曲线。由图 11 可见,在 25~300 °C 温度范围内, (020) 与 (100) 晶面的热扩散系数随温度的升高而降低。由于测试数据存在一定偏差,个别数据出现交叉,但不影响其变化趋势。在 $\langle 020 \rangle$ 方向,室温时热扩散系数为 $0.84 \text{ mm}^2/\text{s}$,当温度升高至 300 °C 时,热扩散系数降为 $0.46 \text{ mm}^2/\text{s}$;

在<100>方向, 室温时热扩散系数为 $0.88 \text{ mm}^2/\text{s}$, 当温度升高至 300°C 时, 热扩散系数降为 $0.46 \text{ mm}^2/\text{s}$, 2 个方向未显示出明显的各向异性。晶体的热传导主要靠声子之间的相互作用来完成, 因此热扩散系数的变化可以通过 Debye 模型来解释。Debye 模型指出:

$$\lambda = \frac{1}{3} \nu l \quad (1)$$

式中: λ 为晶体的热扩散系数; ν 为晶体的声子速度; l 为平均自由程。

在晶体中, 一般认为声子速度是不变的, 公式中只有一个变量: 声子平均自由程。随着温度的升高, 声子与声子之间的振动幅度加大, 造成声子碰撞的几率增加, 引起平均自由程变小, 因此热扩散系数会随着温度的升高而降低。

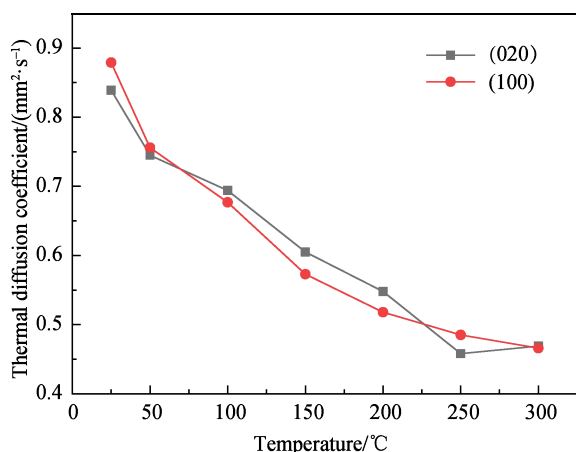


图 11 LGBO 晶体热扩散系数与温度的关系曲线

Fig. 11 Temperature dependence of thermal diffusion coefficients of LGBO crystal

根据热导率计算公式:

$$k = \lambda c_p \rho \quad (2)$$

式中: λ 为材料的热扩散系数; c_p 为比热容; ρ 为密度。图 12 为利用热导率计算公式得到的 LGBO 晶体在 $25\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内的热导率曲线。35 $^\circ\text{C}$ 时, 晶体在(020)方向的热导率为 $2.60 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 当温度升高至 300°C 时, 热导率为 $1.85 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 35 $^\circ\text{C}$ 时, 在(100)方向的热导率为 $2.72 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 当温度升高至 300°C 时, 热导率为 $1.85 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; LGBO 晶体的热导率在同类晶体中是较大的。晶体在高功率工作时会产生大量热量, 如果这些热量不能及时从晶体中散发出来, 就会影响探测效率。因此较大的热导率对晶体的工作稳定性是有利的。

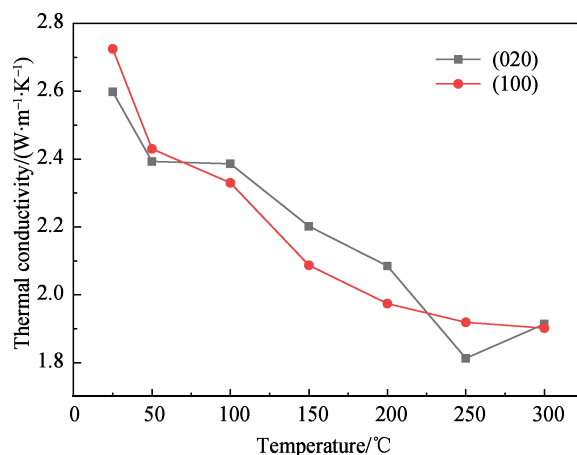


图 12 LGBO 晶体热导率 vs 温度曲线

Fig. 12 Temperature dependence of thermal conductivity of LGBO crystal

3 结论

采用坩埚下降法生长了 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 透明 LGBO 晶体, 优化了生长工艺, 熔体高黏度和超大的过冷度决定了该晶体极其缓慢的生长速率。室温附近 LGBO 晶体比热容为 $0.898 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, <100>和 <020>方向热膨胀系数分别为 $12.768 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $21.146 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 其热导率分别为 $2.72 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $2.60 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。随温度升高热膨胀表现出巨大的各向异性, 热扩散系数随着温度的升高呈现下降趋势。实验结果表明, 该晶体不仅具有优良的闪烁和发光特性, 其热性能也相当突出, 较大的比热容有利于晶体在高功率状态下稳定工作。

参考文献:

- [1] MASCETTI J, FOUASSIER C, HAGENMULLER P. Concentration quenching of the Nd^{3+} emission in alkali rare earth borates[J]. J Solid State Chem, 1983, 50(2): 204–212.
- [2] HÖLSÄ J, LESKELÄ M. Optical study of Eu^{3+} luminescence in lithium rare earth borates, $\text{Li}_6\text{RE}(\text{BO}_3)_3$; RE = Gd, Y[J]. J Lumin, 1991, 48/49: 497–500.
- [3] CZIRR J B, MACGILLIVRAY G M, MACGILLIVRAY R R, et al. Performance and characteristics of a new scintillator[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, 1999, 9002(98): 01295–9.
- [4] SHEKHOVTSOV A N, TOLMACHEV A V, DUBOVIK M F, et al. Structure and growth of pure and Ce^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ single crystals[J]. J Cryst Growth, 2002, 242(1/2): 167–171.
- [5] 杨帆, 任国浩. 中子探测用闪烁体的研究进展[J]. 核电子学与探测技术, 2009, 29(4): 895–901.
YANG Fan, REN Guohao. Nucl Electron Detect Technol, 2009, 29(4): 895–901.
- [6] ZHANG Y, CHEN X L, LIANG J K, et al. Phase relations of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ and the structure of a new ternary compound[J]. J Alloys Compd, 2003, 348(1/2): 314–318.

- [7] GARAPON C, JACQUIER B. Energy transfer in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ [J]. Spectrosc Solid State Laser Type Mater, 1987: 211–222.
- [8] 陈俊峰, 李赞, 宋桂兰, 等. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$: Ce 晶体的提拉法生长和闪烁性能[J]. 无机材料学报, 2006, 21(5): 1053–1059.
CHEN Junfeng, LI Yun, SONG Guilan, et al. J Inorg Mater, 2006, 21(5): 1053–1059.
- [9] PAN S K, YANG F, DING D Z, et al. Czochralski growth of Ce^{3+} doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ single crystals[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2010, 57(3): 1300–1303.
- [10] PAN S K, ZHANG J Y, PAN J G, et al. Optimized crystal growth and luminescence properties of Ce^{3+} ions doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ and their mixed crystals[J]. J Alloys Compd, 2018, 751: 129–137.
- [11] XU J Y, FAN S J, LU B L. Growth of $\phi 4''$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals by multi-crucible Bridgman method[J]. J Cryst Growth, 2004, 264(1–3): 260–265.
- [12] 徐家跃, 李欣, 陆宝亮, 等. 大尺寸四硼酸锂压电晶体转向生长[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(10): 1435–1439.
- XU Jiayue, LI Xin, LU Baoliang, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(10): 1435–1439.
- [13] CHEN J F, LI Y, SONG G L, et al. Growth and characterization of pure $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ single crystals by the modified Bridgman method[J]. J Cryst Growth, 2006, 294(2): 411–415.
- [14] YANG F, PAN S K, DING D Z, et al. Growth and optical properties of the Ce-doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystal grown by the modified Bridgman method[J]. J Alloys Compd, 2009, 484(1/2): 837–840.
- [15] MA X H, LI J F, ZHU Z J, et al. Thermal and optical properties of Tm^{3+} : $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystal: A potential candidate for 1.83 μm lasers[J]. J Lumin, 2008, 128(10): 1660–1664.
- [16] SINGH A K, TYAGI M, DESAI D G, et al. A comparative study of $\text{Li}_6\text{R}(\text{BO}_3)_3$; R = Gd, Lu, & Y, single crystals for thermal neutron detection[J]. Phys Status Solidi A, 2018, 215(18): 1800224.
- [17] WEGH R T, DONKER H, MEIJERINK A, et al. Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd^{3+} in LiYF_4 [J]. Phys Rev B, 1997, 56(21): 13841–13848.

Growth and Thermal Properties of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ Crystals

REN Yiyang¹, WANG Peng¹, MA Yunfeng¹, ZHANG Mingrong², ZHANG Chunsheng³, XU Jiayue¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Fujian Institute of Technology, Fuzhou 350118, China;

3. Beijing Glass Research Institute Co. Ltd, Beijing 101111, China)

Extended Abstract

Introduction $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) crystal is an effective scintillator for neutron detection as well as a laser host and phosphor material. However, it is difficult to grow large-size and high-quality crystals because of high viscosity of the melt and crystal cracking. Although LGBO crystals are grown by the Czochralski and other methods, the crystal size is small and the quality is poor for its practical application. The vertical Bridgman method is suitable for growing borate crystals due to its slow growth rate and small temperature gradient. This paper was to investigate the crystallization behavior of deep supercooling melt and grow LGBO crystals prepared by a modified vertical Bridgman method. In addition, the thermal properties of crystals were also analyzed to provide a reference for practical application.

Methods LGBO polycrystalline materials were synthesized with high-purity chemicals (*i.e.*, Li_2CO_3 , 99.99%; H_3BO_3 , 99.99% and Gd_2O_3 , 99.99%) by a high-temperature solid-state method. LGBO crystal was grown by a modified vertical Bridgman method. The crystals were characterized by X-ray diffraction, ultraviolet excitation and emission spectroscopy, and differential scanning calorimetry. The thermal expansion coefficient of the crystals was measured by a model TMA 402 F1 thermomechanical analyzer. The thermal diffusivity coefficient of the crystals was measured by a model LFA 457 laser thermal conductivity meter, and the thermal conductivity of the crystals was calculated accordingly.

Results and discussion LGBO crystal was grown in a Platinum crucible with a seed well. Seed crystal was obtained via spontaneous nucleation in advance. The DSC curves of LGBO show that the melting point is 845 °C, and the crystallization temperature is 731 °C. Thus, the seeding and slow growth rates are the key issues for the growth of LGBO crystal because of the deep supercooling melt. The growth parameters are optimized with a $\langle 001 \rangle$ -oriented seed, a slope of 30 degrees at shoulder, a small temperature gradient of 30 °C/cm at solid-liquid interface and a very slow descent rate of 2.4 mm/d. The transparent LGBO crystal with the sizes of 20 mm in diameter and 30 mm in length is obtained and the transmittance is close to 85% in a range of 320–800 nm. The excitation-emission spectra of the crystals are tested and the mechanism of luminescence is discussed.

The thermophysical properties of the crystal are investigated via measuring the specific heat capacity, thermal expansion, thermal conductivity and diffusion coefficient. Since the specific heat capacity of the crystal is large and changes significantly with temperature, the temperature change is relatively small when the crystal absorbs heat, and the ability to withstand thermal shock is high. The thermal expansion coefficient is an important parameter in the thermal properties of crystals, which has an important reference value for the selection of seed orientation and crystal processing in crystal growth. The gap between the thermal expansion coefficients of the two directions becomes larger with the increase of temperature. The thermal diffusivity and thermal conductivity are both physical quantities that characterize the heat transfer of materials. The thermal diffusivity of crystal phases (020) and (100)

decreases with increasing temperature at 25–300 °C. The thermal conductivity curve of LGBO crystal at 25–300 °C obtained by the thermal conductivity calculation formula indicates that the thermal conductivity of LGBO crystal is larger in the similar crystals.

Conclusions Large-size LGBO crystals were grown by a modified vertical Bridgman method. The high viscosity of the melt and the extra-large supercooling determined the extremely slow growth rate of LGBO crystals. The specific heat capacity of the crystal at room temperature was 0.898 J/(g·K). The thermal expansion coefficients for the crystal phases (100) and (020) were $12.768 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $21.146 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively. The thermal conductivities for crystal phases (100) and (020) at room temperature were 2.72 W/(m·K) and 2.60 W/(m·K), respectively. The thermal expansion had a great anisotropy as the temperature increased, and the thermal diffusivity decreased with the increase of temperature. The results indicated LGBO crystal under a high power could have a potential application due to its large specific heat.

Keywords lithium gadolinium borate crystal; bridgman method; crystal growth; thermal property