

用 Bridgman-Stockbarger 技术多坩埚生长氟化钙晶体的研究

吕志新 刘占国 王立华*

摘要: 用 Bridgman-Stockbarger 技术多坩埚生长氟化钙晶体, 在合理的温场条件下, 成功地生长出质优量多的不同直径的晶体。成品率高于单坩埚生长, 达 70%。对批量生产, 缩短生长周期, 提高经济效益, 具有明显的价值。(利用多坩埚可以生长不同形状的异形体晶体)

一、前 言

近年来, 随着科学技术的发展, 推动着晶体材料不断地向前发展, 大尺寸氟化物(CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 等) 的需要量日益增多, 从低吸收系数, 好的质量因数考虑, 高质量的氟化钙, 氟化钡晶体是激光窗口很有竞争能力的良好材料, 为此我们研制出直径 $\phi 180\text{mm}$ 的氟化钙晶体和 $\phi 100\text{mm}$ 的氟化钡晶体。一些光学仪器对小尺寸的氟化物晶体需要量日逐增大。仍用原有单坩埚大尺寸生长晶体, 从时间, 经济效益来考虑就完全不适宜了, 必须重新考虑生长方法, 来满足国内外市场的需要, 这就是采用多坩埚生长氟化物的出发点。下面分几个方面加以论述。

二、熔融凝固法生长晶体的物理基础

随着光学材料生长习性的不同, 所采用的生长方法也不同。氟化物晶体多采用熔融凝固法。我们所熟知的属于这类方法的有提拉法 (Zochralski 方法) 和坩埚下降法 (Bridgman 方法) 我们生长大尺寸氟化物晶体采用后面方法。同样生长小尺寸 ($\phi 60\text{mm}$ 以下) 多坩埚也用 (Bridgman) 方法, 在整个晶体生长过程中, 晶体——溶体系统中的溶质总量是不变的。在这样系统中生长的晶体属于单组分固—液平衡中生长。在固—液平衡时, 只要两相共存, 熔化温度不变, 在固体的熔点以上 (过热), 使固体表面不熔化是不可能的。但是, 低于凝固点很多度 (过冷), 使一个清洁的液体不凝固却是相当容易的。不过倘若有籽晶过冷度不大即可引起晶体生长。因之过冷是晶体生长所必需的。对熔态单相过渡到生长晶态, 其关键问题是如何控制结晶潜热的传输。控制生长界面的过冷度。从观察晶体的各种缺陷现象, 也能概括出其缺陷只有通过固液界面才能生成到晶体中去。因此利用使熔体中的一个位置 (特别提到一个位置, 多位置不利于形成单晶体), 比其他区域过冷的方法, 就可在那位置理想地开始生长。这一起始位置上的成核, 提供了一颗晶体。所有其后生长都沉积到这颗晶体上,

* 注: 参加这项工作的人员还有苏焕义, 孙文涛, 崔凤柱, 高元禄。

使晶体逐渐长大。Bridgman-Stockbarger技术就是基于这种原理。

三、Bridgman-Stockbarger技术用于多坩埚生长晶体

利用自制的真空结晶炉，采用Bridgman-Stockbarger技术用不同直径的坩埚生长了 CaF_2 晶体炉内温场结构大致分为三个地段区。上炉腔区为加热区，应高于晶体材料的结晶点。但应控制不致使熔液发生强烈的挥发。下炉腔区的温度应低于结晶点，但不致于使单晶体炸裂，熔液的结晶应在上下两炉腔温度梯度很大的隔热水平面上进行。通过缓慢地移动下降支撑板上的多坩埚，而使坩埚中的熔液结晶生长。我们生长 CaF_2 晶体使用的多为天然萤石原料，因此由于杂质的存在产生组分过冷而使生长界面不平坦，形成胞状组织或者过渡性的形貌是能被观察到的。这指在提高原料的纯度上。在不掺杂晶体的生长中应侧重在界面附近的温度梯度上。它直接决定了熔体的过冷度。加热结晶炉如下图1所示。

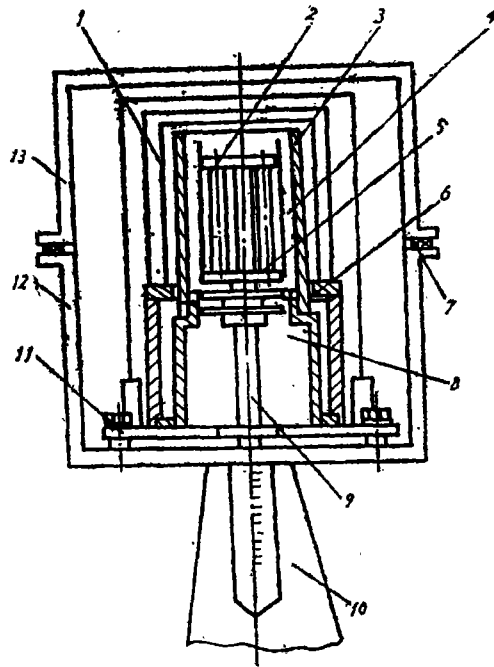


图1 1—保温层；2—多坩埚；3—加热体；4—上炉腔（加热区）
5—坩埚支撑板；6—隔热板；7—密封圈；8—下炉腔
9—下降机构；10—炉底座；11—电极；12—炉底；13—炉盖

四、生长参数的考虑

从本质上看，B—S技术是借助在一个温度梯度内进行结晶，从而在单一的固—液界面上成核。为避免除在坩埚尖端形成新晶核，避免生长面的不稳定性，就必须避免在熔体中造成过冷区的扩大。必须消除由于固化过程中产生的潜热，使其通过传导进入固体而不传导到液体中去。（即单向均匀排热）

从结晶化热的关系式中：

$$f = \frac{K \frac{dT_s}{dx} - K_L \frac{dT_L}{dx}}{H \cdot d}$$

式中: f ——晶体的生长速度

H ——每单位体积内固体的潜热

d ——固体的密度

$\frac{dT_s}{dx}, \frac{dT_L}{dx}$ ——为固相、液相温度梯度

K_s, K_L ——固相, 液相热传导率

看到, 由于液相温度梯度不能为零, 予获得大的生长速度, 就必须提高固相的温度梯度 $\frac{dT_s}{dx}$ (因为其他因素在材料一定时, 均为常数) 假如我们要求 $\frac{dT_L}{dx} > 0$ 则为了 $f > 0$ 则必须有 $\frac{dT_s}{dx} > 0$ 也就是必须从生长着的晶体中排热。从上式中也看出为了提高 $\frac{dT_L}{dx}$, 就影响生长速度的提高, 故而生长大尺寸的晶体总是放慢生长速度 f 。有关资料指出, 轴向梯度与晶体直径成反比的。对于小尺寸的多坩埚生长晶体, 无疑可以提高温度梯度, 进而提高生长速度。但过大的生长速度, 会造成晶体内的胞状结构和散射亮点等缺陷。这是因为生长速度过大对平坦界面的影响, 是和结晶潜热的消散有直接关系。潜热应从已经结晶的晶体排散出去, 但如果 f 太大, 结晶潜热就来不及消散。结果使界面温度升高, 在界面附近的熔体中产生负的温度梯度, 加大了过冷区。进而在外界干扰下产生不平坦界面。因既考虑生长周期的缩短和晶体的质量, 生长小尺寸晶体可比生长大尺寸晶体要快些, 一般 3mm/h 为宜。温度梯度为 30~40°C/cm。

五、多坩埚的各种形式

多坩埚 (或模芯多孔) 大致有下列几种形式;

(1) 大坩埚内装多孔模芯: 其示意图图 2。

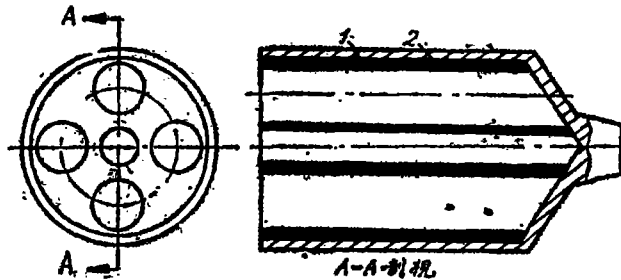


图 2

图中 (1) 为大坩埚, (2) 为模芯有五个孔 (也可以有其他形状的孔, 如方孔菱形等) 直径可以不同。模芯底部与外大坩埚内锥相同。这种结构由于外部有大坩埚, 相当增加一保温层。提高热惰性。但直径方向增加孔数受到限制。此结构由于有锥部中间处孔易于生长单晶。

(2) 大坩埚内装多孔模芯及料斗: 其示意图图 3。图中 (1) 为料斗盖; (2) 料斗; (3) 大坩埚; (4) 模芯。这种结构为平底坩埚 (也可锥底), 对形成单晶不利, 由于加料斗, 可以生长高度要求大的晶体, 加外大坩埚的目的, 防止模芯因石墨质量不好在高温时渗料。

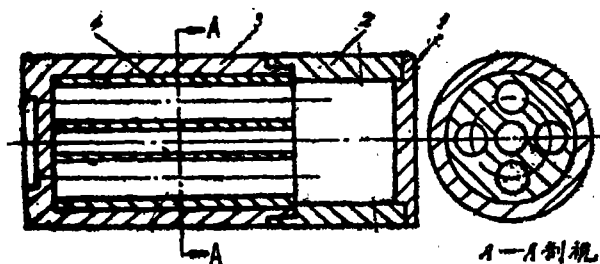


图 3

(3) 大坩埚内装独立小坩埚：其示意图 4 如下，图中 (1) 为大坩埚 (2) 为独立的四个小坩埚。

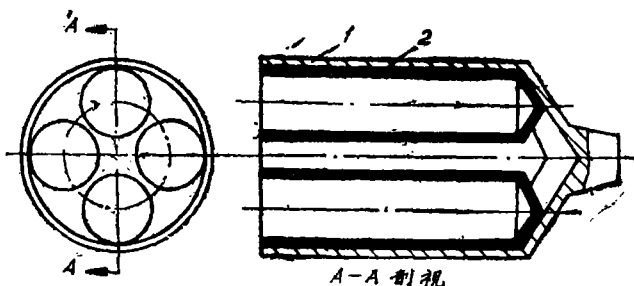


图 4 图中 (1) 一大坩埚; (2) 一小坩埚

此种结构，可以设计内装各种孔径的小坩埚。形成单晶相对容易。(小坩埚底部与大坩埚锥形相同)。其缺点也是由于有大坩埚，限制增加孔径及坩埚数。由于各坩埚有独立坩埚盖，可以装入不同质级的原料进行生长晶体。

(4) 无外坩埚的分立小坩埚，其示意图如下，图 5 (1) 为一种直径的坩埚。(2) 为底托。(3) 为又一种直径的小坩埚。这种结构相对有大坩埚而言。增加坩埚数。径向温度分布比较均匀。形成单晶也比较容易。易于更换坩埚。与上三种形式比较，这种结构好。我们对四种形式都作过实验，决定选择这种。

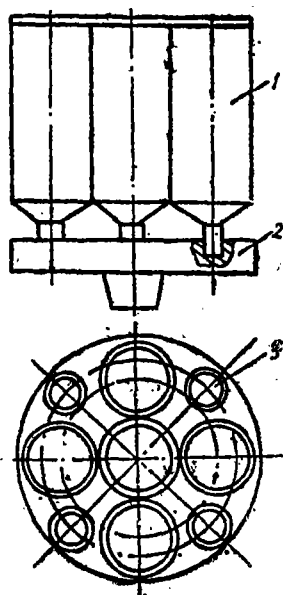


图 5 图中 (1) 为一种直径坩埚；
(2) 为底托；(3) 为又一种直径的小坩埚。

六、主电路供电系统及控温系统

在生长晶体时，要求对影响晶体质量的各种参数进行严格的控制，其中供电系统的稳定及温度的精密度的控制是十分重要的因素。在主电路方面，我们对比三相，单相供电的优劣，我们选择了单相 (380V) 交流调压电路。

控温系统用国内常用的 DWT-702 精密控温仪再加上程序给定器实现升降恒温的自动控制。

控制精度 $1400^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。用较使用耐久的钨铼热偶提取信号。其线路图如图 6 所示。由于 DWT-702 精密控温仪是在低功率情况下，使用 100A SCR，单相交流调压系统。对使用 200A 以上大 SCR，需要增加展宽线路。为了保护电路在高温时不发生损坏，而设置电流过流继电器装置。用石墨加热器，提供 20kVA 的输出功率。见图 6。

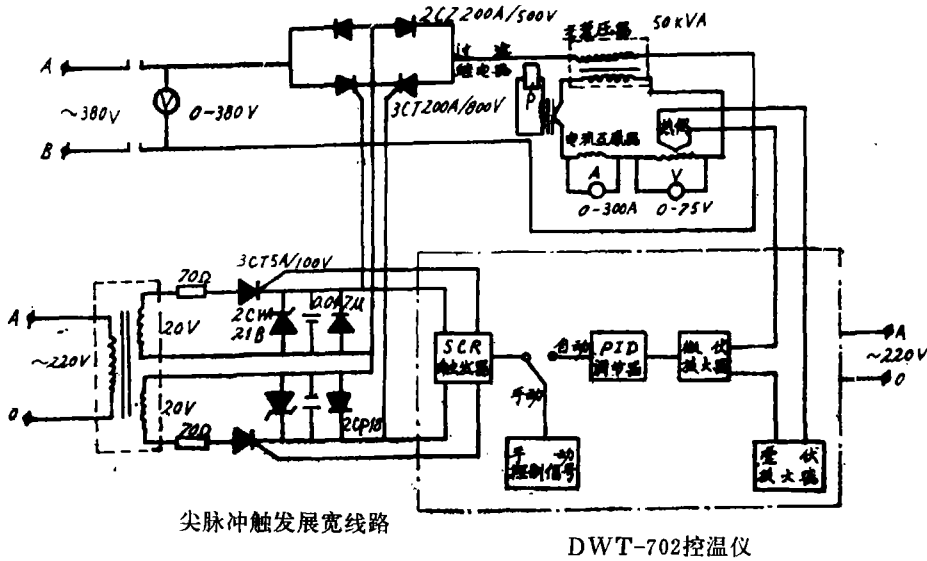


图 6 真空结晶炉主电路供电系统及控温电路

七、实验结果及图片

根据多次实验统计检测，晶体投料 3.5kg，合格晶体毛坯 2.45kg。可回收料头（作为结晶料下次实验仍可用）0.72kg，挥发掉 0.33kg 原料。如此晶体成品率达 70%。

晶体透过率用样品 60mm 厚检测，透过率达 93%。

用氦氛激光器检查光散射，都在 2 级以上个别的有轻光柱。

均匀性退火前为 3 级，退火后可达 2 级。

晶体完整性方面：位错密度 (111) 解理面为 $2 \times 10^4/\text{cm}^2$ 。晶体中无云层，气泡等宏观



图 7 CaF_2 晶体，厚 60mm，最高透过率 93%

缺陷。每只晶体，单晶率达80%。(大部分为单晶)。

有关曲线，图片附在下面：

透过率曲线图 7

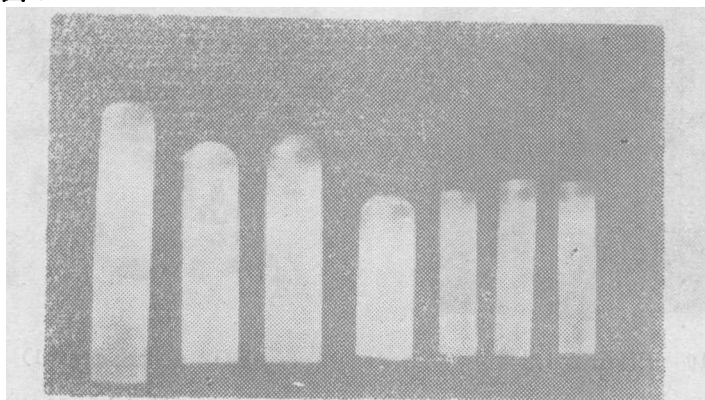


图 8 晶体外貌照片

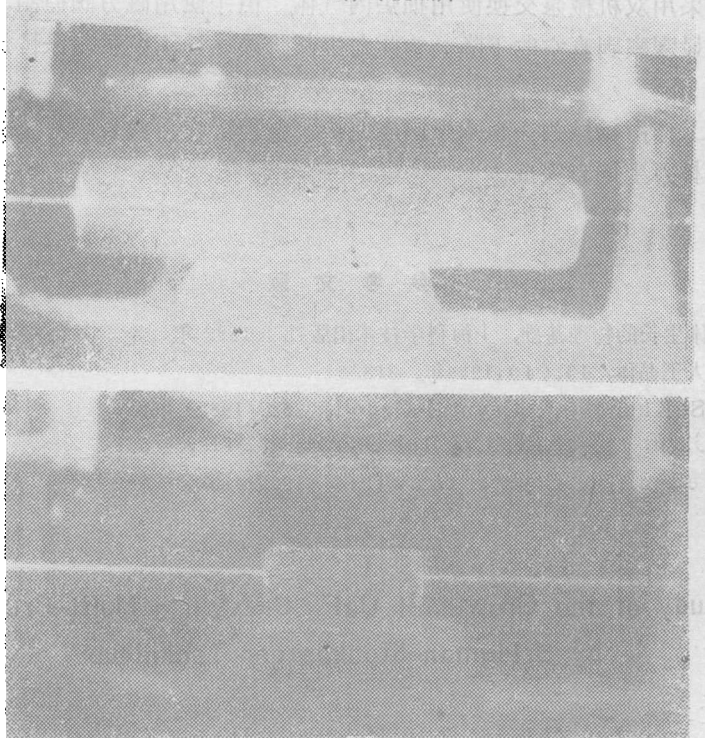


图 9 激光照射下的散射照片

八、讨 论

用多坩埚生长不同直径的小尺寸晶体是有效的方法。不但提高了晶体质量成品率，而与从单坩埚生长大尺寸晶体中挑选小尺寸晶体相比，从时间和经济效益上看，都是合得来的对批量生产是有明显效果的。

用多坩埚生长晶体，由于晶体尺寸小，可以加快升温速度和缩短生长时间，这又比用单坩埚生长来得优越。整个生长周期短，用电用水少，对节省能源无疑是有益。

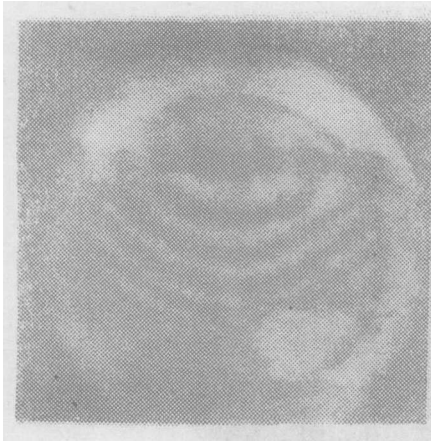


图10 干涉图案 (退火前)

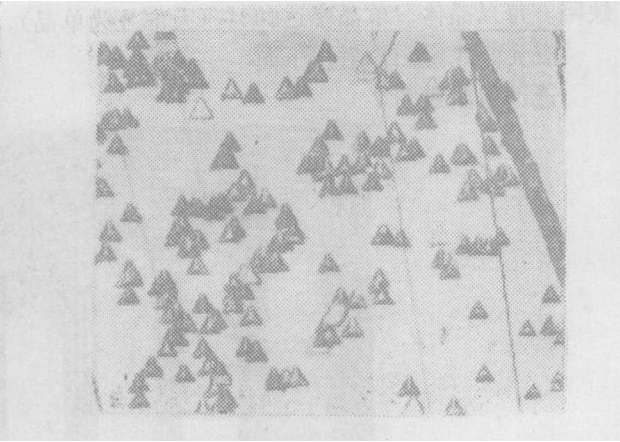


图11 位错蚀坑 (111) 石

在生长过程中一定要严格注意炉内真空度的变化。真空度下降明显的会造成晶体内部的缺陷。目前我们采用双机械泵交换使用抽炉内气体。由于使用磁力阀控制，在换泵时会有气体进入炉中，明显观察到真空的下降。为此在生长阶段尽量不换泵。保持炉内真空度的稳定。

晶体的检测工作由杨凤兰、崔承甲同志完成。电控工作由武长举、董秀淑同志协助完成。石墨加工由林万生同志完成。

参 考 文 献

- [1] 闵乃本, 晶体生长的物理基础, 上海科学技术出版社。1982年
- [2] 吕志新等, 人工晶体, 13.(4), 1984年, 313
- [3] Peter C. SuKkanek, J. Crystal Growth, 58 (1982) 208
- [4] Lih-Yth Chin, et. al., J. Crystal Growth, 62 (1983) 561
- [5] T. W Fu et. al., J. Crystal Growth, 48 (1980) 416

A Study of the Growth of CaF_2 Crystal in Multi-Crucibles by Bridgman-Stockbarger Technique

Lu Zhixin Liu Zanguo Wang Lihua

Abstract

With the reasonable growth parameters we have successfully made single CaF_2 crystal of different diameters with high quality and quantities using Bridgman-Stockbarger technique and multi-crucibles. The rate of finished product is higher than that made with single crucible by nearly 70%. It is valuable for mass-production, growth-period reduction and economic profit.