

用布里奇曼技术多坩埚生长 CaF₂晶体中热传导率对界面形状的影响

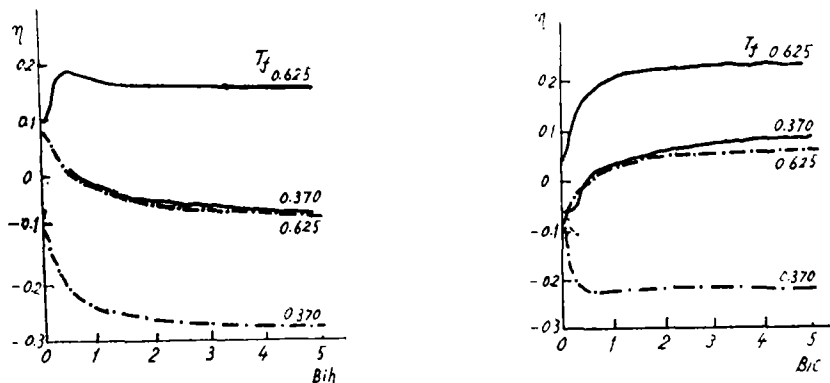
吕志新 崔凤柱*

摘要: 在布里奇曼晶体生长系统中, 在确定温场, 主要参数的条件下通过不同的多坩埚形式, 进行CaF₂晶体的生长研究。观察到坩埚与晶体材料的热传导率严重地影响着界面形状的形成, 进而影响着晶体的散射。在理论分析和实验的基础上, 找出适宜的坩埚形式和生长方案。

一、分 析

为适应航空航天、激光、摄影对不同尺寸的CaF₂晶体的需要, 我们用坩埚下降法多坩埚进行生长。由于晶体材料固相相热传导率的明显差异, 当采用不同形式的坩埚时, 在一定的生长参数条件下, 固液界面形状迥然不同。它的变化, 破坏了稳定的生长过程, 进而造成晶体的缺陷如单晶几率减少, 晶体散射严重等。

对布里奇曼技术提出的各种数值分析理论和实验研究表明: 固液界面的形状强烈地影响着位错密度, 单晶几率, 散射和掺杂剂的分凝。L-Y Chin等利用有限单元法, 通过解稳态能量方程, 推导出界面曲率。由界面曲率 $\eta = \frac{f_{(0)} - f_{(1)}}{a}$ 知平界面曲率为零。(式中 $f_{(0)}$ 为中心线上界面的轴向位置; $f_{(1)}$ 为坩埚壁上界面的位置; a 为坩埚半径) 通过分析研究所有零曲率位置 ($\eta = 0$) 都处在隔热区。也注意到随着炉子的 Biot 数接近于零, 曲率也趋于零。Biot 数是炉子和材料之间, 材料内部热传输阻力的比率。小的 Biot 数, 意味着小的内部径向温度梯度。对应着小的界面曲率。如图 1 所示。可以看出 K_s/K_L 强烈地影响着 η 的变化。在图中, 曲率作为热区, 冷区的 Biot 数的函数被画出。当 B_{ih} 、 B_{ic} 比 1 大时, 它对 η 的影响是小的。当 B_{ih} 、 B_{ic} 接近于零时, 对 T_f 宽范围的所有 η 都趋于零。通过上面分析控制界面温



图中—2.0—·—·0.5 K_s/K_L $B_{ic} = 0.5$; $Z_c = 17.5$; $I = 1$

图1 无量纲界面曲率 η 与热区Biot、 B_{ih} 数, 冷区Biot、 B_{ic} 数的关系。

*参加本实验有刘占国、王立华、苏焕义、孙文涛

度 (T_f) 和Biot数是关键。

Feiglsion和Route进一步得出具有相等的熔体和固体热传导率的均匀温度梯度给出一个平界面。如果 $K_L > K_s$, 界面将变成凹形。再就 $K_L > K_s$ 而言, 减少界面上的温度梯度或增加界面下部的温度梯度, 就能造成凸形界面。Rj Naumann的文章也指出, 如果材料在其坩埚壁运输大部分热量而定向凝固, 则材料的液相与固相的热传导率的变化, 会对凝固界面附近的等温线产生深远的影响。而他们的差异愈大影响也愈大。对厚壁坩埚, 其热传导率又比晶体材料热传导率再大时, 那就更为突出。把上述分析, 应用于我们 CaF_2 晶体的生长中去, 作了下面的各种实验。

二、实 验

用真空结晶炉进行不同形式的多坩埚生长 CaF_2 晶体。炉内温场结构为三个地段区, 见图2所示。

坩埚用石墨制成。晶体材料用天然萤石经处理使用。由于使用石墨坩埚, 它的热传导率与晶体材料的热传导率有很大差异, 晶体本身的固相与液相热传导率也有几倍的差异, 随着Biot数的变化, 固液界面的曲率也相应变化。结果沿晶体生长方向出现明显的散射。下面对不同的坩埚形式所生长的晶体加以评述。

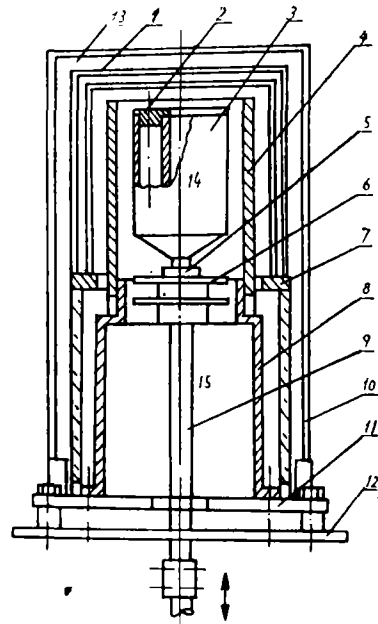
1. 在大坩埚中装不同直径的小坩埚。其示意图如图3。这又分两种情况。一种情况, 仅各小坩埚有盖。另一种情况, 大小坩埚都加盖。

在合理的温场条件下, 两种情况生长出的晶体质量明显不同。不加大坩埚盖者为佳。而在同一大坩埚中, 中心处的小坩埚生长的晶体优于四周坩埚中生长的晶体。中心处的晶体单晶率大, 基本无散射, 见图4。分析其示意图

(a) 为中心处晶体全无散射, 单晶体

(b) 为四周处晶体上下部有小段散射

(c) 为大坩埚加盖生长出晶体, 上下部散射严重, 中间处也多晶严重, 产生的原因, 主要是坩埚材料热传导率对固液界面形状变化造成的



图中

- 1—保温层; 2—小坩埚; 3—大坩埚;
- 4—石墨支热体; 5—坩埚座; 6—反射板;
- 7—隔热环; 8—电极座; 9—下降杆;
- 10—外保温筒; 11—电极底板; 12—炉底盘;
- 13—隔热区; 14—热区; 15—冷区

图2 真空结晶炉内部结构示意图

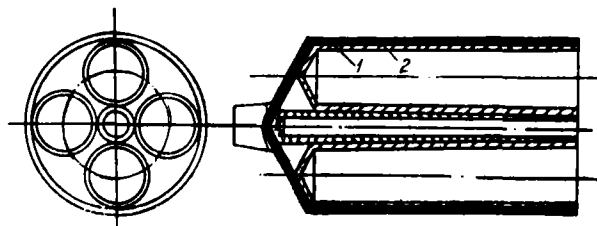
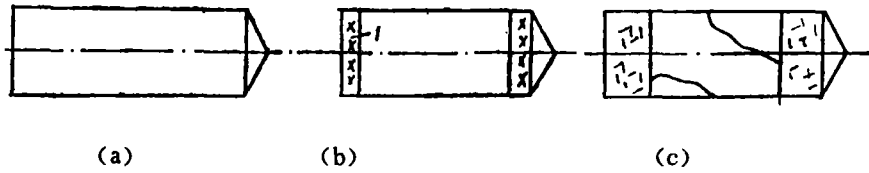


图3 大坩埚内装不同直径小坩埚



1—散射

图4 多坩埚生长的晶体

影响。从Biot数为 $a \cdot h/k$ 知中心处受坩埚影响最小而潜热消散又最为有利，而四周处坩埚相对直径就大了，受影响就大。两层坩埚壁厚等于增加坩埚径向尺寸而使 Biot 数增大，则固液界面弯曲程度大，对稳定固液界面不利，对大坩埚加大盖等于扩大石墨材料热传导率的影响。而晶体上部热区的液相热传导率也大，两个因素的影响，破坏了使潜热的消散按轴向底部均匀排热。造成上部散射十分严重。因之得出这样的结论：用独立的小坩埚，在解决坩埚支撑的条件下，不用大坩埚更有利晶体生长质量的提高。

2. 用圆柱体钻多孔坩埚。其示意图如图 5。这种坩埚形式简单，可以随需要钻不同直径的孔。通过实验分析生长出晶体不如独立的小坩埚好，一般情况散射贯于全长，而上下部尤

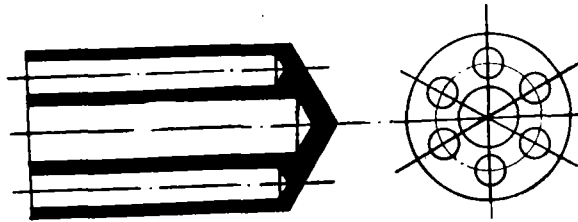


图5 圆柱体多孔坩埚

为严重，固液界面多为凹面。查其原因还是由于石墨材料加厚造成热传导率影响加大的结果。为减少坩埚材料的影响，对称去除圆柱体一些部分，生长出晶体散射明显减少，中间部分基本无散射。

综上所述，在多坩埚生长晶体中，要十分注意坩埚材料、形式的影响。设计独立的坩埚比圆柱形多孔坩埚为宜。我们还未来得及测定 CaF_2 晶体液相热传导率的具体数据，但通过大量的实验得知，固液热传导率是有很大差异。为减少晶体生长速率与坩埚下降速率的偏移，对后者的正确选择也是十分必要的。过快的生长速度也影响着固液界面的形成。

三、结 果

我们用独立的小坩埚，多坩埚生长出的 CaF_2 晶体，晶体质量如下：外形图如图 6。在 20mW 氩氟激光器照射下，在暗视场中观察不到散射光。如图 7。透过率在 90%~96% 如图 8 所示。光学均匀性 2 级，应力达到 2 级。干涉图如图 9。 $1.4 \times 10^{-6} \lambda/\text{cm}$ 。

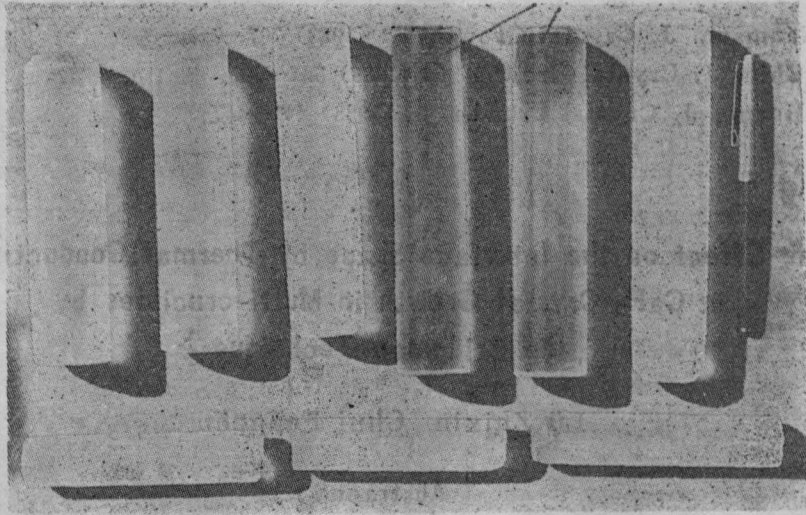


图6 多坩埚生长的晶体

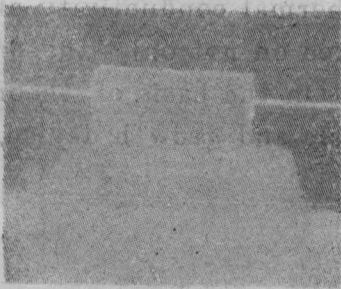


图7 晶体在20mW激光照射

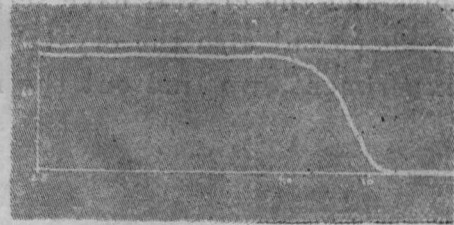


图8 晶体透过率曲线96%



图9 干涉图 ($1.4 \times 10^{-6} \lambda / \text{cm}$)

参 考 文 献

- [1] R J Naumann, J. Crystal Growth, 61 (1983) 707—710
- [2] L—Y Chin, J. Crystal Growth, 62 (1983) 561—567
- [3] C. E. Huang, J. Crystal Growth, 64 (1983) 441—447

**The Effect on the Interface Shape by Thermal Conductivity
in CaF₂ Crystal Growth in Multi-crucibles by
the Bridgman Technique**

Lü Zhixin Chui Fengzhu

Abstract

In the Bridgman-stockbarger system with definite temperature field and main growth factors, we study the growth of CaF₂ crystal in multi-crucibles and find that the thermal conductivity of crucibles and the crystal have serious influence on not only the interface shape but also the crystal scattering. On the basis of theory and experiment, we find out the right crucible and growth device.