

文章编号 1004-924X(2007)10-1474-04

多孔体坩埚生长氟化钙晶体

沈永宏^{1,2}, 闫冬梅³, 王琦¹

- (1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130031;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 长春职业技术学院, 吉林 长春 130031)

摘要:采用独特设计的多孔体坩埚和自行设计的晶体生长炉,在真空条件下,用 Bridgman-Stockbarger 法生长出了 CaF_2 光学晶体。在真空度低于 3×10^{-3} Pa, 生长区中心轴温度梯度为 $1.8 \sim 2.5$ °C/mm, 径向梯度 < 0.5 °C/mm, 生长速率为 $3 \sim 4$ mm/h, 初退火降温速率控制在 20 °C/h 以下的生长条件下,进行熔料、氟化去氧、均一化熔体、控速生长及初退火,一炉次生长了七根 $57 \text{ mm} \times 190 \text{ mm}$ 的 CaF_2 光学晶体,并进行了性能分析。结果表明,生长出的晶体透带宽,从紫外 190 nm 到红外 $9\,000 \text{ nm}$ 均有良好的透过率, 190 nm 处透过率可达 81% , $9\,000 \text{ nm}$ 处透过率可达 83% , 单晶率可达 80% , 位错密度达 $30/\text{mm}^2$ 。使用本文提出的设备和工艺,提高了 CaF_2 晶体的单晶率,降低了使用损耗,可实现中小尺寸 CaF_2 晶体的规模化生产。

关键词:多孔体坩埚;氟化钙晶体;Bridgman-Stockbarger 法

中图分类号:O782 **文献标识码:**A

Calcium fluoride crystal growth with multi-hole-crucible

SHEN Yong-hong^{1,2}, YAN Dong-mei³, WANG Qi¹

- (1. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130031, China*; 2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*;
3. *Changchun Vocational Institute of Technology, Changchun 130031, China*)

Abstract: By using a multi-hole-crucible and a furnace designed by ourselves, the CaF_2 crystals were grown by Bridgman-Stockbarger method under the vacuum condition. Under the growing condition of the vacuum below 3×10^{-3} Pa, the axial gradient in growing zone about $1.8 \sim 2.5$ °C/mm, radial gradient below 0.5 °C/mm, growing velocity of $3 \sim 4$ mm/h and pre-annealing temperature descending velocity below 20 °C/h, 7 ingots of CaF_2 crystals with size of $\Phi 57 \text{ mm} \times 190 \text{ mm}$ were grown in single process by melting, scavenging, homogenizing, controlling velocity and pre-annealing. The results show that the grown crystals with a wide transparent band have a good performance from 190 nm in ultra-violet to $9\,000 \text{ nm}$ in infra-red. The transmissivity is about 81% at 190 nm and 83% at $9\,000 \text{ nm}$. The rate of mono-crystal is about 80% . The dislocation is about $30/\text{mm}^2$. The proposed equipment and technology are suited to batch production of CaF_2 crystals.

Key words: multi-hole-crucible; calcium fluoride crystal; Bridgman-Stockbarger method

收稿日期:2007-04-13;修订日期:2007-06-29.

基金项目:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所二期创新项目(No. C06J01Z)

1 引言

随着光电行业技术的发展,氟化钙(CaF_2)光学晶体的需求量逐年递增。大尺寸紫外级 CaF_2 光学晶体可用于 193 nm 紫外光刻^[1-2],中小尺寸的高质量 CaF_2 单晶体由于其在复消色差透镜、紫外、紫外激光及红外和红外激光方面的应用,需求量也很大。但大尺寸晶体生长周期长,生长难度大,用于小尺寸加工损失量大,成本高,所以快速大量生长中小尺寸 CaF_2 单晶体是很好的发展方向。特别值得说明的是,高质量 CaF_2 单晶是准分子激光器光学器件的首选材料,已广泛用于紫外(UV)至真空紫外(VUV)领域。

经过多次的实验摸索,本文设计了独特的多孔体坩埚,采用 Bridgman-Stockbarger 法(B-S 法)生长出高质量的 CaF_2 晶体。单次可生长 7 根 $\Phi 57$ mm 的 CaF_2 晶体棒。对晶体生长涉及的温场设计、坩埚设计以及工艺实现等做了详细的研究。生长出的 CaF_2 晶体具有良好的紫外性能,可应用于 190 nm 左右的深紫外区。红外性能较好,透过率高,没有吸收峰,使用范围可到红外 9 000 nm。

2 实验

2.1 多孔体坩埚

多孔体坩埚主要由内坩、外坩和坩埚盖组成,由高纯石墨加工而成。外坩用来盛载所需的 CaF_2 原料和熔体;内坩为多孔体,用来生长一定规格的 CaF_2 晶体。由于其形状特点,增强了晶体生长过程中的几何淘汰机制,提高了单晶率。坩埚结构如图 1 所示,其轴对称结构有利于温场的合理分布。

2.2 原料的制备

高质量的 CaF_2 晶体生长对原料纯度要求很高。通过对普通试剂的提纯处理,获得原料纯度达 99.95%,可满足实验要求。如果需要更高的纯度,可以采用氟化氢对原料进行氟化等来进一步提纯原料^[3]。

2.3 生长条件

由于 CaF_2 在高温条件下易水解形成氟氧化物,所以需要在真空条件下进行生长,正常生长时

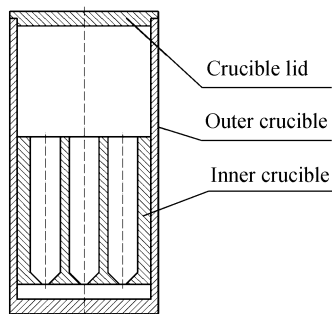
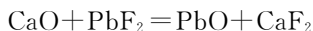


图 1 多孔体坩埚示意图

Fig. 1 Multi-hole-crucible

真空度 $< 3 \times 10^{-3}$ Pa。由于原料 CaF_2 中不可避免地存在水分和其他杂质,因此还需要清除剂去掉原料中的水分和其他杂质。选用 PbF_2 作为清除剂,使用量为 CaF_2 的 4%。清除剂的作用机理可由如下反应过程简要说明:



其中, PbO 在高温条件下不稳定,分解为 Pb 和 O_2 挥发出来,起到了提纯清除的作用。由于原料所含杂质不同,实际反应过程更为复杂,不再赘述。升温过程在 300 °C 和 800 °C 下分别保温一段时间,前者去除水分,后者充分发挥 PbF_2 的氟化清除作用^[4]。去除水分和氧的一个重要原因还在于氧的存在对 CaF_2 晶体的紫外光学性能有损害^[5]。

虽然经过了反复的改进,B-S 法生长炉基本原理并没有大的改变。改进后的 B-S 炉的通过隔热环将温场分隔为高温部分和低温部分,增强了对生长温度梯度的控制,改善了固液界面的形状,使生长条件更容易控制,进而提高了晶体生长实验的成功率。图 2 是 CaF_2 晶体生长炉的示意图。

调整温场,在指定的温度梯度范围内,坩埚由上至下稳速运行,熔体由下至上定向结晶凝固,这就是 B-S 法的典型生长过程。所以必须调整好炉内垂直方向的轴向温度梯度。通过反复实验,取轴向梯度为 1.8~2.5 °C/mm。

另一个重要的条件就是固液界面形状,实验结果表明,微凸的界面对于长好晶体有较大帮助。由于使用的是多孔体坩埚,所以对径向温梯要求不高,实际径向温度梯度 < 0.5 °C/mm 就能满足一般要求。而且结果证明,多孔结构对固液界面形状是有影响的,但还是可以满足生长要求。固

液界面位置的选择是控制固液界面形状的一个有效的方法。对于多孔体坩埚虽情况有所不同,但仍然行之有效。通过对炉内结构的适当调节,能够更好地控制温度梯度和固液界面位置。

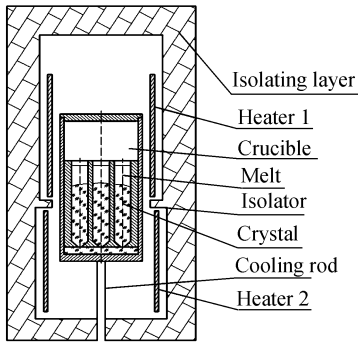


图 2 晶体生长炉示意图

Fig. 2 Crystal growing furnace

采用了先进的温控仪表和更为稳定的供电系统,保证了生长晶体时温场的稳定性。温度波动 $<0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 实验过程

晶体生长设备采用自行设计的真空晶体生长炉;碳纤维复合材料保温层,石墨坩埚和石墨加热体均采购自吉林炭素集团;EUROTHERM 818P 温控表控制炉体温度,SHINKO PC-935-A/M 温控表进行温场监测。 CaF_2 原料纯度为 99.95%,清除剂 PbF_2 纯度为 99.9%。原料充分混合后放入多孔体坩埚,进行生长。

晶体生长实验由熔料、氟化去氧、均一化熔体、控速生长及初退火过程组成。待晶体冷却到室温取出备用。

用生长出的晶体制备样品,采用蚀坑法检测其位错分布,通过 Olympus BX-51 光学显微镜观测、照相。用 Shimadzu UV-3101PC 型紫外可见光谱仪和 Bio-rad FTS3000 红外光谱仪检测其透过率曲线,采用 3 mW 氦氖激光器辅助观察其宏观缺陷。

2.5 生长方法的比较

生长 CaF_2 晶体的方法主要有 B-S 法(坩埚下降法)、Czochralski 法(直拉法)、TGT 法(温梯法)等。其中 TGT 法适合于生长高质量的晶体,缺点是生长速率慢,对温场系统稳定性要求高。Czochraski 法适合于生长中小尺寸单晶,缺点是

只能生长单块晶体。本文采用的多孔体坩埚的 B-S 法在生长速率上比 TGT 法快,与 Czochraski 法相比更有一次生产多块晶体的优势。对于用 B-S 法生长的大尺寸 CaF_2 ,由于其生长难度高,单晶率低,而且就中小尺寸元件而言,加工损失大,而多孔体坩埚的应用克服了这些缺点,对于中小尺寸的 CaF_2 晶体的批量生产意义重大。

3 结果与讨论

3.1 宏观缺陷

把生长出的晶体进行简单的处理后,表面涂上折射液,用 3 mW 氦氖激光器辅助暗场观察,晶体从尖部开始在 20~30 mm 左右有散射亮点,顶部也存在 30~40 mm 左右的散射光柱或亮点。获得的 CaF_2 晶体如图 3 所示。



图 3 生长出的 $\Phi 57\text{ mm CaF}_2$ 晶体

Fig. 3 $\Phi 57\text{ mm CaF}_2$ grown crystals

3.2 获得晶体的位错分析

在晶体中部采样,沿(111)向劈开成约为

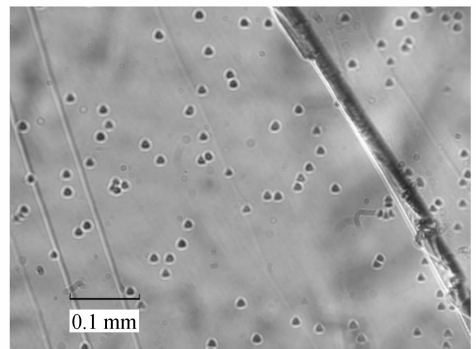


图 4 位错分布情况

Fig. 4 Dislocation of crystal

10 mm×5 mm×2 mm 的样品,确保有大面积的光滑平面,用 0.2 M 硫酸浸泡 40 min 后进行观察。获得结果如图 4 所示,位错密度约为 30/mm²。晶体质量较好。

3.3 获得晶体的透过率分析

把生长好的晶体制成 10 mm×10 mm×4 mm 两面抛光的样品,进行透过率测试。结果表明,190 nm 处可获得 81% 左右的透过率。图 5 所示为紫外至可见的透过率曲线,透过率较平滑。图 6 所示的红外区透过率曲线平稳无吸收峰,截止到 9.5 μm。

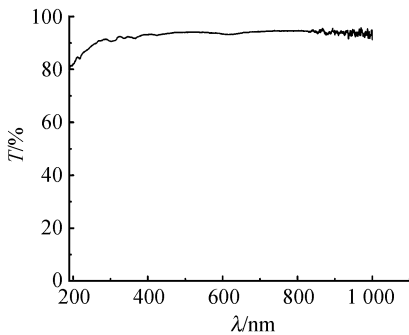


图 5 紫外至可见透过率

Fig. 5 Transmissivity in UV to Vis band

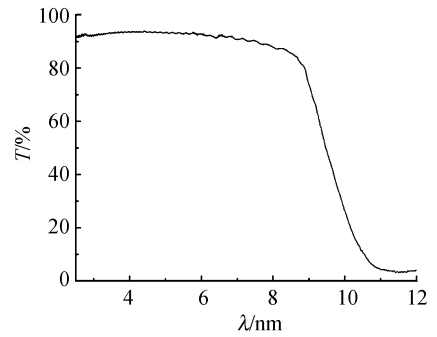


图 6 红外透过率

Fig. 6 Transmissivity in IR band

4 结 论

采用独特设计的多孔体坩埚,在真空度为 3×10^{-3} Pa,轴向温度梯度为 1.8~2.5 °C/mm,径向梯度 < 0.5 °C/mm,生长速率为 3~4 mm/h,初退火降温速率为 20 °C/h,正常生长温度波动 < 0.2 °C 的生长条件下,单炉次可生长出 7 根 $\Phi 57$ mm 的 CaF₂ 晶体。通过温场结构的改进,采用先进的温控表和稳定的供电系统,使整个生长系统的温场更为稳定。生长出的 CaF₂ 晶体质量较好,单晶率可达 80%,位错密度约为 30/mm²,从 190 nm 到 9 000 nm 透过良好。特别是紫外区,在 190 nm 处透过率可达 81%,满足规模化生产的需求。

参考文献:

- [1] WESTERHOFF T, KNAPP K, MOERSEN E, *et al.*. Optical materials for microlithography application [J]. *SPIE*, 1998, 3424: 10-19.
- [2] SENGUTTUVAN N, AOSHIMA M, SUMIYA K, *et al.*. Oriented growth of large size calcium fluoride single crystals for optical lithography [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 280: 462 - 466.
- [3] 侍敏莉,陆宝亮,徐家跃. 大尺寸氟化物晶体的坩埚下降法生长研究 [J]. *激光与红外*, 2004, 34(6): 467-469. SHI M L, LU B L, XU J Y. Large size fluoride crystals grown by Bridgman-Stocckbarger method [J]. *Laser & Infrared*, 2004, 34(6): 467-469. (in Chinese)
- [4] 苏碧良,董永军,杨卫桥,等. CaF₂ 晶体的生长与光学性能 [J]. *人工晶体学报*, 2004, 33(1): 88-91. SU B L, DONG Y J, YANG W Q, *et al.*. Crystal growth and optical properties of calcium fluoride [J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2004, 33(1): 88-91. (in Chinese)
- [5] MOLCHANOV A, FRIEDRICH J, WEHRHAN G, *et al.*. Study of the oxygen incorporation during growth of large CaF₂-crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 273: 629-637.

作者简介:沈永宏(1971—),男,吉林洮南人,工学硕士,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所副研究员,主要从事光学晶体生长及性能研究方面的工作。E-mail: aopusyh@yahoo.com.cn