

采用改进的温梯法生长氟化钙晶体

沈永宏^{1,2}, 彭增辉¹, 关树海¹, 段安锋¹, 王琦¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130031; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:对现有的晶体生长温梯法进行改进, 将炉内温场分为坩埚底部温度高于坩埚顶部温度的化料区和坩埚底部温度低于坩埚顶部温度的温梯生长区两部分。通过对坩埚相对于温场位置的控制, 获得适宜进行熔体均一化和晶体生长条件。生长了尺寸为 $\phi 135\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 氟化钙(CaF_2)晶体, 生长的 CaF_2 晶体质量较好, 位错密度 $< 330/\text{mm}^2$, 从 190 nm 到 9000 nm 透过良好, 紫外 200 nm 处和红外 9 μm 处透过率可达 80% 以上。

关键词:改进的温梯法; 温场; 氟化钙晶体

中图分类号: O781 文献标识码: A 文章编号: 0454-5648(2007)08-1077-04

CALCIUM FLUORIDE CRYSTAL GROWTH WITH IMPROVED TEMPERATURE GRADIENT TECHNIQUE

SHEN Yonghong^{1,2}, PENG Zenghui¹, GUAN Shuhai¹, DUAN Anfeng¹, WANG Qi¹

(1. Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130031;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The temperature gradient technique (TGT) for crystal growth was improved. The temperature field in a furnace was divided into two zone: in the melting zone, the temperature of the crucible's bottom is higher than the crucible's top; conversely, in the temperature gradient growth zone, the temperature of the crucible's bottom is lower than the crucible's top, similar to traditional TGT. Controlling the relative position of the crucible according to the temperature field causes the melt to become homogenous and provides good crystal growth conditions. Calcium fluoride (CaF_2) crystals with a size of $\phi 135\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ having higher quality grown by the improved TGT. The dislocation density in CaF_2 crystal is lower than $330/\text{cm}^2$. The crystal has a good transmissivity from 190 to 9000 nm. In the ultraviolet band, the transmissivity of the crystal is above 80% at 200 nm, and above 80% at infrared band 9 μm also.

Key words: improved temperature gradient technique; temperature field; calcium fluoride crystal

氟化钙(CaF_2)晶体作为一种优异的光学材料早已为业内人士所共识, 其在紫外、近红外以及可见消色差设计方面应用广泛。随着 CaF_2 应用的推广, 对其生长过程的研究与日俱增。 CaF_2 晶体通常用 Bridgman-Stockbarger(B-S)法^[1-2]、温度梯度法 (temperature gradient technique, TGT)^[3-4]、提拉法 (Czochralski method)^[5]等方法生长。由于大尺寸的 CaF_2 晶体不适于使用提拉法生长而以坩埚下降为典型特征的 B-S 法应用广泛。我们通过实验探索, 对温梯法进行了改进, 采用改进后的 TGT 法生长出质量较好的 CaF_2 晶体。经过反复实验采用动静结合

的方法进行晶体生长。即将炉内温场分为以坩埚底部温度高于坩埚顶部温度的化料区和以坩埚底部温度低于坩埚顶部温度的温梯生长区两部分。首先, 在化料区进行熔体均一化, 然后, 进入生长区进行晶体生长。这样既有利于熔体均一化获得良好的晶体生长前期条件, 又可以在生长过程中减小 B-S 法移动坩埚引入机械振动的影响。从原理上改善了晶体生长的条件, 提高晶体质量。

应该指出的是, TGT 法晶体生长过程与 B-S 法的温梯过程是不同的。因为 TGT 法没有明确的冷热温区及隔热区和强制的从热区到冷区的下降生长方

收稿日期: 2006-11-03。 修改稿收到日期: 2007-04-15。

第一作者: 沈永宏(1971~), 男, 副研究员。

Received date: 2006-11-03. Approved date: 2007-04-15.

First author: SHEN Yonghong (1971~), male, vice-researcher.

E-mail: syh_ciomp@yahoo.com.cn

式，降低了热交换的效率，限制了其生长速率。相关文献中也指出：其生长降温速率较低，约为 $1.5 \sim 2.5 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ ^[6]。由于其降温过程是精密可控的缓慢过程，因而提高了对整个系统温场稳定性的要求。

1 实 验

1.1 晶体生长

采用自主设计的真空晶体生长炉生长晶体，用碳纤维复合材料作保温层。石墨坩埚和石墨加热体均采购自吉林炭素集团。实验中采用 EUROTHERM 818P 型温控表控制炉体温度，用 SHINKO PC-935-A/M 型温控表进行温场监测。CaF₂ 原料纯度为 99.99% (质量分数，下同)，采用纯度为 99.99% 的 PbF₂ 作为清除剂。原料充分混合后放入石墨坩埚，准备开始生长。整个生长过程包括：化料并使熔体均一化 (使熔体均匀一致)、缓慢降温进行晶体生长和以一定的降温速率降至室温的三个过程组成。

首先调整坩埚位置使其处于化料区，化料区的温场特点是坩埚底部温度 T_b 高于坩埚顶部温度 T_t ，即 $T_b > T_t$ ，如图 1 所示。这样的温场特点有利于形成自然对流，从而进一步促进和改善了熔体均一化过程，使得生长前原料熔体更为均匀一致。这是生长高质量晶体的先决条件。

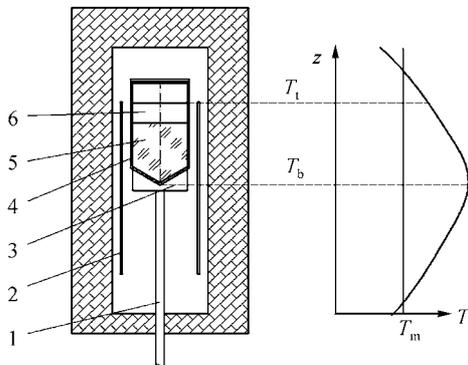


图 1 熔体均一化位置示意图

Fig.1 Schematic drawing for melt homogenizing process
1—Positing rod; 2—Heater; 3—Crucible holder; 4—Crucible;
5—Grown crystal; 6—Melt; T_m —Melting point of crystal; T_b —
Temperature at crucible's bottom; T_t —Temperature at crucible's top

当原料熔化均匀后，将坩埚下降至生长区进行晶体生长。生长区的温场与化料区相反，是以坩埚底部温度小于坩埚顶部温度，即 $T_b < T_t$ 。在这样的温场下，缓慢降温使晶体生长，生长区的温场如图 2 所示。

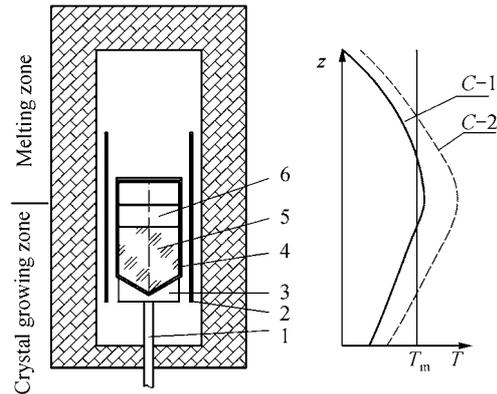


图 2 晶体生长位置示意图

Fig.2 Schematic drawing for crystal growing process
1—Positing rod; 2—Heater; 3—Crucible holder; 4—Crucible;
5—Grown crystal; 6—Melt; C-1—Temperature gradient in the
middle of growing process; C-2—Temperature gradient in starting
growth

实验表明，适合的晶体生长条件为：生长区的竖直生长温度梯度为 $1.5 \sim 2.5 \text{ } ^\circ\text{C/mm}$ ，化料区的竖直化料温度梯度为 $2.0 \sim 3.0 \text{ } ^\circ\text{C/mm}$ 。满足上述的温场条件能提高生长晶体的质量和合格率。

晶体生长完成后，将晶体的温度缓慢降至室温，为了避免晶体中出现应力过大甚至炸裂，应控制降温速率不大于 $40 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ 。采用改进的 TGT 法生长出尺寸为 $\phi 135 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的无色透明 CaF₂ 晶体 (见图 3)。

1.2 晶体降温过程的控制

晶体生长是熔体-晶体界面以稳定的速度较为均匀的由下至上沿着整个熔体的凝固过程。晶体生长过程中应调整温度梯度使其适合晶体生长，避免生长过程中因温度梯度过小而在晶体中产生缺陷。通过反复试验，生长区的温度梯度在生长初期为 $2.0 \sim 2.5 \text{ } ^\circ\text{C/mm}$ ，而在生长末期也要求高于 $1.5 \text{ } ^\circ\text{C/mm}$ 。晶体生长结束后的降温速率应控制在 $1.5 \sim 2.5 \text{ } ^\circ\text{C/h}$ 。采用现有的温控系统完全能达到该降温速率。降温精度在正常条件下，可控制在 $0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以内。

1.3 晶体的检测

选用生长出的晶体中部制备样品。沿(111)解理面用刀片劈开，选择有大面积光滑解理面约 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的晶片作样品。采用蚀坑法检测晶体样品的位错分布，用 Olympus BX-51 型光学显微镜观测、照相。采用 3 mW 氦氖激光器辅助观察晶体宏观缺陷。用 Shimadzu UV-3101PC 型紫外可见光谱仪和 Bio-rad FTS3000 型红外光谱仪检测晶体透过率曲线。

2 结果与讨论

2.1 生长晶体的整体情况

实验生长出 $\phi 135 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的无色透明 CaF_2 晶体(见图 3)。观察方法为采用 3 mW 氦氖激光器对涂有折射液的晶体照射, 暗室观察。用肉眼观察到可见的宏观缺陷如图 4 所示。由图 4 可见: 缺陷集中于晶体生长的初端和末端。主要原因是晶体的初端和末端, 即图 4 中所示的 2, 3 区, 由于设备限制和晶体端部的温场畸变, 使生长的晶体在初端和末端产生缺陷。

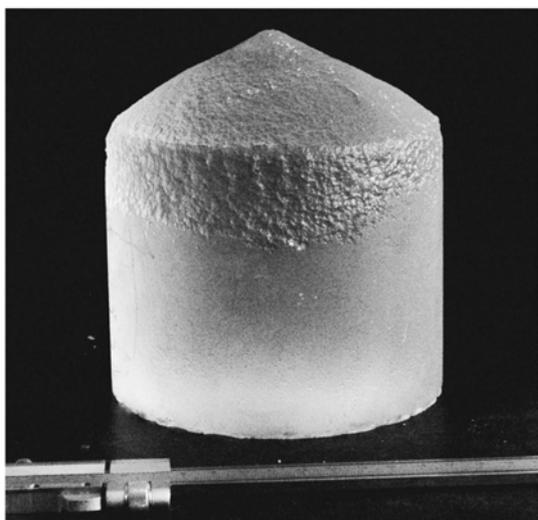


图 3 生长出的氟化钙晶体
Fig.3 Grown calcium fluoride crystal

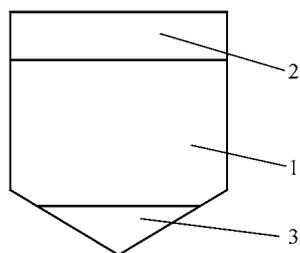


图 4 生长出的晶体宏观缺陷示意图
Fig.4 Schematic diagram for the defect location in grown crystal
1—The higher quality part; 2—The lower quality part at the top;
3—The lower quality part at the bottom

2.2 温度梯度变化对晶体质量的影响

在 CaF_2 晶体生长过程中由于生长的晶体和熔体的影响, 温度梯度在移动过程中是变化的。随着晶体生长的不断进行, 温度梯度值逐渐变小, 这是采用单一加热体不可避免的问题。由于温度梯度的变化, 影响了晶体生长过程中各部分的生长条件和

生长速率, 也直接影响了晶体生长的长度。也就是晶体生长的长度存在一个极限。实验过程中发现: 生长区温度梯度小于 $1.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ 时生长出的晶体就会出现光柱、闪烁点等宏观缺陷, 由此可以计算出设备的生长晶体极限长度。假设在生长过程中生长区温场的温度梯度不变, 晶体的极限生长长度 l 可由下式得出:

$$l = (T_g - T_m) / T_g' \quad (1)$$

其中: T_g 为生长过程中, 在生长区内晶体生长固液界面附近适合晶体生长的温度梯度下限时的温度, 因此, T_g 是在生长区内温梯为 $1.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ 位置的温度; T_m 为 CaF_2 的熔点; T_g' 为适合晶体生长的平均温度梯度。因为温度梯度在生长过程中是连续缓变的, 所以计算值与实际极限长度可能有较小的偏差。实验中, 采用的晶体生长条件为 $T_g = T_m + 200 \text{ }^\circ\text{C}$, 取温度梯度平均值 T_g' 为 $2.15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ 。根据式(1)可获得晶体极限长度为 93 mm。实际生长出的晶体质量较好部分的长度约为 80 mm。其偏差是由具体的设备情况和工艺偏差造成的。

2.3 位错分布

采用蚀坑法对晶体中位错分布情况进行观察。在图 4 所示的 1 区切取样品, 沿(111)解理面用刀片劈开, 选择有大面积光滑解理面约 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的晶片作样品。将晶体样品放入浓度为 0.2 mol/L 硫酸溶液中, 浸泡 30 min, 取出后进行清洗, 用光学显微镜检测晶体(111)面的位错分布, 结果如图 5 所示。

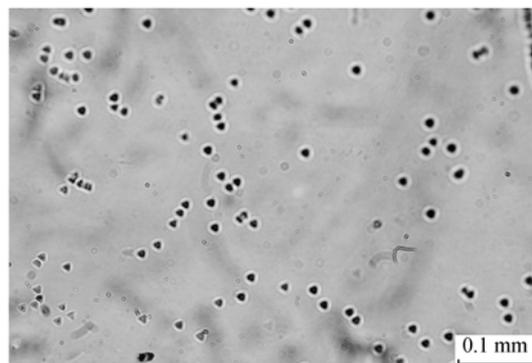


图 5 CaF_2 晶体(111)面的位错分布
Fig.5 Dislocation distribution on (111) plane of CaF_2 crystal

由图 5 可以看出: 晶体的位错密度少于 $330/\text{cm}^2$ 。说明生长出的晶体质量较好, 符合一般使用要求。

2.4 晶体的透过曲线

在图 4 所示的 1 区取样, 进行光学加工, 制成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的样品, 测得透过率曲线。

图 6 为晶体的紫外-可见区透过率曲线。由图 6 可见：在紫外区 200 nm 处透过率高于 80%。

图 7 为晶体的红外透过率曲线。由图 7 可见：在红外区的 9 μm 处透过率高于 80%。说明采用改进后的 TGT 法，生长出的晶体在紫外、可见和近红外区均有较高的透过率。

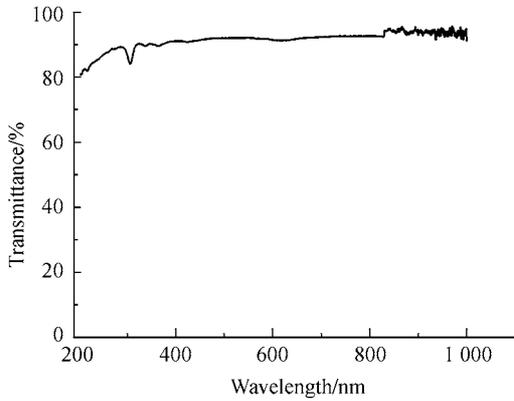


图 6 CaF₂ 晶体紫外-可见区透过率曲线

Fig.6 Ultraviolet-visible transmittance curve of CaF₂ crystal

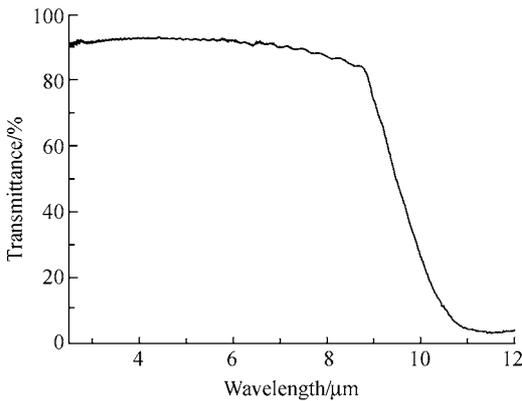


图 7 CaF₂ 晶体红外透过率曲线

Fig.7 Infrared transmittance curve of CaF₂ crystal

3 结 论

(1) 通过对现有温梯法的改进，获得适合的温度梯度，从而对熔体的均一化和晶体生长条件进行了改善。

(2) 用改进的 TGT 法生长晶体的长度有一定限制，这是采用单一加热体不可避免的缺陷。

(3) 采用改进的 TGT 法获得了尺寸为 φ135 mm×150 mm 质量较好的 CaF₂ 晶体。位错密度<330/mm²，从 190 nm 到 9 000 nm 透过良好，在紫外 200 nm 和红外 9 μm 处透过率可达 80%以上。

参考文献：

[1] XU Jiayue, SHI Minli, LU Baoliang, *et al.* Bridgman growth and characterization of calcium fluoride crystals [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 292: 391-394.

[2] MARGULIESA M, WITOMSKIB P, DUFFARC T. Optimization of the Bridgman crystal growth process [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 266: 175-181.

[3] 董永军, 周国清, 苏良碧, 等. 温度梯度法生长氟化钙晶体[J]. *人工晶体学报*, 2003, 32: 601-604.
DONG Yongjun, ZHOU Guoqing, SU Liangbi, *et al.* *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2003, 32: 601-604.

[4] DONG Yongjun, ZHOU Guoqing, SU Liangbi, *et al.* Growth of CaF₂ block and dome by gradient freeze technique [J]. *Mater Lett*, 2004, 58: 2 157-2 160.

[5] KOA J. M, TOZAWAA S, YOSHIKAWAA A, *et al.* Czochralski growth of UV-grade CaF₂ single crystals using ZnF₂ additive as scavenger [J]. *J Crystl Growth*, 2001, 222: 243-248.

[6] 苏良碧, 董永军, 扬卫桥, 等. CaF₂ 晶体的生长与光学性能[J]. *人工晶体学报*, 2004, 33: 88-91.
SU Liangbi, DONG Yongjun, YANG Weiqiao, *et al.* *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2004, 33: 88-91.