

文章编号:1001-5078(2004)06-0467-03

大尺寸氟化物晶体的坩埚下降法生长研究

侍敏莉,陆宝亮,徐家跃

(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

摘要:采用坩埚下降法,在自制的真空炉内石墨坩埚中生长了大尺寸 LiF、CaF₂ 和 LaF₃ 晶体。生长前,在水平电阻炉内对市售的氟化物原料进行了氟化处理,合成了稳定的无水氟化物多晶料。通过优化生长参数,如适当的炉温分布、合适的晶种以及缓慢的降温速率,成功地生长出尺寸分别为 $\phi 110\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、 $\phi 200\text{mm} \times 45\text{mm}$ 和 $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的 LiF、CaF₂ 和 LaF₃ 晶体。

关键词:氟化物;坩埚下降法;晶体生长

中图分类号: O782 **文献标识码:** A

Large Size Fluoride Crystals Grown by Bridgman-stockbarger Method

SHI Min-li, LU Bao-liang, XU Jia-yue

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract Large size fluoride single crystals LiF, CaF₂ and LaF₃ have been grown by Bridgman Stockbarger method in home-made furnace using a graphite crucible. Fluoridization of raw materials was carried out by heating commercial raw materials with a flow of HF gas in a horizontal furnace, and anhydrous crystalline fluorides were synthesized for the growth. By optimizing the growth conditions, such as a suitable temperature profile, high quality seeds and a small cooling rate, fluoride crystals of LiF, CaF₂ and LaF₃ were grown successfully and their sizes were $\phi 110\text{mm} \times 50\text{mm}$, $\phi 200\text{mm} \times 45\text{mm}$ and $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$, respectively.

Key words fluoride; Bridgman Stockbarger method; crystal growth

氟化物晶体是功能晶体中极为重要的一类材料,在激光、光学窗口、传感电极等方面有很多重要的用途。Stockbarger 等人最早将 Bridgman 方法应用于氟化物晶体的生长^[1],形成了今天广泛使用的坩埚下降法基本工艺,因此下降法也称 Bridgman Stockbarger 方法。由于多数氟化物原料都容易吸潮,而且在晶体生长中对炉膛有一定的腐蚀性,所以大尺寸、高质量氟化物晶体生长存在一定的难度。近年来,随着半导体技术的发展,大尺寸氟化钙晶体成为半导体光刻系统的首选镜头材料,引起了广泛关注^[2,3],业已成为半导体技术领域的一个研究热点。此外, CaF₂ 晶体还是一种重要的激光晶体和无机闪烁晶体材料。作为一种离子选择性电极,掺 Eu 的氟化镧晶体是电化学传感器中优良的传感材料,通常用于测定溶液中氟离子的浓度^[4]。氟化锂晶体是一种优良的消色差和复色差材料,广泛用于制作光学仪器中的紫外、红外透射窗口透镜和棱镜。虽然国内外在上述氟化物晶体生长方面开展了大量的研究

工作,大尺寸、高质量氟化物晶体生长仍然存在很多问题。为了满足工业界对大尺寸氟化物晶体的需求,我们在自制的真空下降炉内开展了氟化物晶体生长研究,探讨了生长工艺对晶体质量的影响。

1 原料氟化

市售的氟化物原料通常含有一定的水份,水与氟化物容易发生反应形成氧化物,这对晶体的完整性和光学质量都有很大的影响,脱氧或脱水不充分会使晶体透明度变差甚至成为不透明的陶瓷状物,而且会使晶体中形成散射中心和开裂。由于氟化物很容易吸潮,无水氟化物原料几乎无法从市场获得,因此,制备无水、无氧化物杂质的高纯氟化物原料是晶体生长的关键。为了驱除原料中吸收的水分以及

作者简介:侍敏莉(1979-),女,助理工程师,主要从事人工晶体材料的生长与表征。Email:crystal@summ.shnc.ac.cn

收稿日期:2004-04-12

所含微量的氧化物杂质,通常采取两种方法:其一是通过对市售氟化物原料进行长期真空干燥去湿;其二是在 HF 气氛下加热原料以脱水。前者需要的时间比较长,而且很难达到完全脱水的目的。后者脱水效果比较好,时间也快,但是由于 HF 气体的存在,对环境有一定的污染。当然,加入 PbF_2 、 ZnF_2 或者有机聚合物等也能达到脱氧的目的^[5],但是反应产物通常对晶体生长有一定的影响。

我们曾尝试过不同的脱水工艺,以通 HF 气体氟化脱水效果最佳。图 1 是我们自制的原料氟化装置示意图。先将原料分别装入铂坩埚,水平放置于如图 1 所示的电阻炉中,采用聚四氟乙烯材料封堵坩埚两端,加热电阻炉到一定温度后,向铂坩埚中通入高纯氟化氢气体,保温一段时间使原料与 HF 充分反应,产生的水气被排出,残余 HF 气体被 Na_2CO_3 溶液吸收。氟化完成后,通入氮气以清除反应炉内残留的氟化氢气体。通过控制适当的炉温,尽可能使原料形成多晶,这样在生长前的称料、混合、装炉等过程中就很少发生吸潮现象。

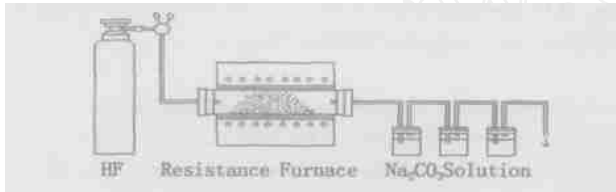


图 1 原料氟化装置示意图

2 晶体生长

表 1 LaF_3 、 CaF_2 和 LiF 晶体的基本性能

晶体	结构	熔 ($^{\circ}\text{C}$)	点沸 ($^{\circ}\text{C}$)	点密度 (kg/m^3)	解理面	透光范围 (μm)
LaF_3	立方	1493	2330	5.94	-	0.20 - 11.0
CaF_2	立方	1418	2500	3.18	(111)	0.13 - 11.3
LiF	立方	870	1680	2.60	(100)	0.11 - 10.5

采用石墨坩埚,在自制的真空下降炉内生长 LaF_3 、 CaF_2 和 LiF 晶体。为了提供合适的温场,在石墨坩埚外安装了多层石墨保温材料以及特殊的隔热屏蔽层,炉体周围通水冷却。用 DWT-702 精密控温仪控制炉温, Pt/Pt-10%Rh 热电偶测定炉温。初期采用自发成核生长,获得一定尺寸的晶体后,将所得晶体定向加工,用作籽晶。将籽晶事先安装在石墨坩埚的种井部位,然后将氟化处理过的多晶料装入坩埚中。当炉内的真空度小于 10^{-3}Pa 时,开始缓慢升温,当炉内温度高于晶体熔点 $30\sim 50$ 时,保温数小时,让原料和籽晶上端充分熔化,然后开始以一定速度匀速下降坩埚直到熔体全部结晶。生长结束之后,以小于 30 /hr 的降温速率缓慢降温至室温,然后小心取出晶体,移入退火炉内,在适当的温

度下退火以消除热应力。不同氟化物晶体的物理化学性能不同,因此在工艺处理上也需要有针对性。表 1 给出了三种氟化物晶体的基本物理性能。

3 结果和讨论

3.1 LaF_3 晶体

掺入一定量 Eu 离子的氟化镧晶体是优良的电化学生感膜材料,可以通过简单的电位测量直接测定溶液中氟离子的浓度。由于纯的 LaF_3 晶体内阻较高,不能作为高效的传感膜材料,所以我们在掺 EuF_2 的同时还加入微量的 CaF_2 来增加并调节载流子的浓度,降低晶体内阻,增加导电性。生长过程中必须精确掌握好 Eu^{2+} 和 Ca^{2+} 的掺入量:若掺入量偏少,起不到降低内阻的作用,若掺入量偏多,则会增大晶体的溶解度。由于 EuF_2 和 CaF_2 的溶解度大于 LaF_3 的溶解度,应用时会干扰了被测溶液中 F^- 浓度的准确性^[4]。由于无法获得市售的 EuF_2 原料,我们采用前面介绍的氟化方法对市售 Eu_2O_3 进行氟化处理,并在真空或氮气气氛中,采用 Si 对 EuF_3 进行还原,反应 900 条件下进行约 2h,反应如下:



通过自发成核生长出一定尺寸的 LaF_3 多晶体,定向加工后装在坩埚底部作为籽晶,进行定向生长实验。 LaF_3 晶体没有明显的解理面,但很容易发生炸裂,晶体碎裂成 15mm 左右尺寸的不规则晶块(见图 2)。我们发现,沿 c 轴方向生长的氟化镧晶体,通过有效控制热应力可以显著地减少晶体开裂。此外,为了进一步减少晶体内部的热应力,需要对晶体进行退火处理。通过优化生长工艺条件,有效地控制晶体开裂,我们成功生长了直径 50mm、长度 50mm 的氟化镧大单晶。图 2 给出了大尺寸氟化镧单晶以及晶体开裂后的一些晶块。



图 2 掺 Eu 和 Ca 的 LaF_3 单晶

3.2 CaF_2 晶体

氟化钙晶体具有良好的光学性能,有透光范围广($0.13\sim 11.3\mu\text{m}$)、透过率高($> 90\%$)、折射率低、相对色散大等优点,广泛用作窗口、透镜、棱镜等材料。

CaF_2 晶体很容易析晶,自发成核生长的 CaF_2 晶体一般由数个晶块组成,有时也可能由十几块小晶

体组成。所得晶体表面很容易看到晶界,由此可以判断晶体的结晶性,同时也很容易定向选择籽晶。如果热应力控制得好,可以获得高光学质量的大尺寸 CaF_2 晶体,满足光学透镜等应用。图3所示为自发成核生长所得的 CaF_2 晶体。



图3 自发成核生长的 CaF_2 晶体

为了生长出具有一定取向的 CaF_2 光学晶体,我们选择了不同方向的 CaF_2 晶体作为籽晶,开展下降法生长研究。当沿着 001 方向生长时,晶体出现如图4所示的多个解理面,很难获得完整的大尺寸 CaF_2 晶体。而沿 111 方向生长,对于控制晶体热应力、减少晶体解理比较有利。图5是采用直径5mm、方向 111 籽晶生长的 CaF_2 单晶,晶体直径达170mm,等径部分长度50mm。



图4 CaF_2 解理面示意图



图5 CaF_2 单晶体

由于 CaF_2 晶体膨胀系数大,热导率很低,晶体内部的热扩散比较慢,晶体中易形成残余应力,使得晶体的折射率发生变化,不仅影响了晶体的光学质量,而且很容易造成晶体开裂,特别是在晶体加工过程中。采用长周期的慢退火工艺,可以将晶体内部的应力双折射控制在 $6\text{nm}/\text{cm}$ 以下。

3.3 LiF 晶体

氟化锂晶体熔点比较低,只有 870°C ,相对前面两种晶体,生长温度比较有利,但是 LiF 原料更容易吸潮,这对晶体生长极为不利。采用前面提出的原料氟化工艺,把 LiF 在 HF 气氛中加热到高于熔点,使原料充分氟化脱水后自然冷却结晶。多晶料比较稳定,很少吸潮。在生长程序上, LiF 晶体也是先自发成核形成籽晶,再进行定向生长实验。 LiF 晶体的解理面为 100 ,沿着垂直于解理面方向生长可以较好地控制晶体的开裂。但是,由于 LiF 晶体属于立方晶系, (100) 、 (010) 、 (001) 三个面族是等价的,因此很难简单地回避其解理面。一方面,要尽量减小生长中的温度梯度,另一方面对所得晶体要进行谨慎的退火处理。图6是下降法生长的直径110mm的 LiF 晶体。

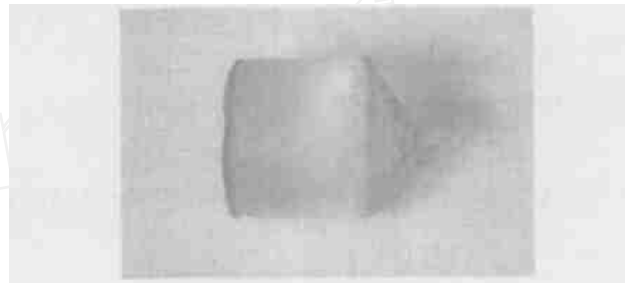


图6 LiF 单晶照片

4 结 论

用坩埚下降法生长了大尺寸的完整氟化镧、氟化钙、氟化锂单晶,其尺寸分别为: $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、 $\phi 200\text{mm} \times 45\text{mm}$ 和 $\phi 110\text{mm} \times 50\text{mm}$ 。生长前原料的去水处理是保证生长高质量晶体的关键工艺。针对氟化物晶体热导差、容易开裂、性能要求高等特点,我们采用定向生长、小温度梯度和缓慢退火等工艺措施,保证了晶体的质量和完整性。

参考文献:

- [1] Laudise R A. The growth of single crystals[M]. New Jersey, Prentice-Hall, 1970. 168.
- [2] Mouchanov A, Hilburger U, Driedrich J, et al. Experimental Verification of the numerical Model for a CaF_2 Crystal Growth Progress[J]. Crystal Research Technology, 2002, 37(1): 77-82.
- [3] Axel Engel, Konrad Knapp, Lutz Aschke, et al. Development and Investigation of High Quality CaF_2 used for 157nm Micro Lithography[J]. Proceeding of SPIE, 2001, 4346: 1183-1189.
- [4] 孔宝国,陈瑞芳.提高 LaF_3 (Eu^{2+} 、 Ca^{2+}) 晶体质量的几种途径[J]. 光学仪器, 2002, 1(24): 27-29.
- [5] Ko J M, Tozawa S, Yoshikawa A, et al. Czochralski growth of UV-grade CaF_2 single crystals using ZnF_2 additive as scavenger[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 222: 243-248.