

# 坩埚底角形状对提拉法生长同成分铌酸锂晶体的影响

郝永鑫<sup>1,2</sup>, 秦娟<sup>3</sup>, 孙军<sup>4</sup>, 杨金凤<sup>4</sup>,  
李清连<sup>1,2</sup>, 黄贵军<sup>1,2</sup>, 许京军<sup>1</sup>

(1. 南开大学 物理科学学院, 天津 300071; 2. 山西大学 极端光学协同创新中心, 太原 030006; 3. 杭州光学精密机械研究所, 杭州 311421; 4. 中国科学院 新疆理化技术研究所, 晶体材料研究中心, 特殊环境条件功能材料与器件全国重点实验室, 新疆功能晶体材料重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

**摘要:** 铌酸锂晶体集压电、非线性、电光、光折变等效应于一身, 同时其物理化学性质稳定, 在集成光学领域极具应用潜力。然而, 大尺寸铌酸锂晶体生长的热场设计难度大, 其中坩埚形状作为热场设计的重要因素, 对晶体生长的影响显著。坩埚直径和高度受制于装料量和晶体直径等硬性约束, 因此通常通过改变坩埚局部的形状以改善热场。针对坩埚底角形状对大尺寸同成分铌酸锂晶体生长的影响, 本研究使用两种底角形状的坩埚进行了四英寸同成分铌酸锂晶体生长实验。通过数值模拟, 分析了坩埚底角形状对固液界面附近晶体内和熔体内轴向温度梯度的影响, 以及对固液界面下方熔体内温度分布的影响, 进而结合晶体生长结果分析了坩埚底角形状对晶体生长的影响。研究表明: 坩埚底角形状的变化会引起坩埚侧壁上温差的变化和熔体内温度梯度的变化, 并改变熔体自然对流的强弱; 与底部斜角坩埚相比, 使用底部弧角坩埚时, 固液界面附近晶体内和熔体内的轴向温度梯度较大, 固液界面下方熔体内的轴向温度梯度较大, 自然对流更强。这一研究结果有助于解决晶体生长脊展宽和胞状界面生长等问题。

**关键词:** 晶体生长; 铌酸锂晶体; 坩埚; 温度梯度; 自然对流; 固液界面

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1167-08

## Impact of Crucible Bottom Shape on the Growth of Congruent Lithium Niobate Crystals by Czochralski Method

HAO Yongxin<sup>1,2</sup>, QIN Juan<sup>3</sup>, SUN Jun<sup>4</sup>, YANG Jinfeng<sup>4</sup>,  
LI Qinglian<sup>1,2</sup>, HUANG Guijun<sup>1,2</sup>, XU Jingjun<sup>1</sup>

(1. School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 3. Hangzhou Institute of Optics and Fine Mechanics, Hangzhou 311421, China; 4. Research Center for Crystal Materials, State Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environmental Conditions, Xinjiang Key Laboratory of Functional Crystal Materials, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

**Abstract:** Lithium niobate crystal, combining its piezoelectric, nonlinear, electro-optical, and photorefractive properties, along with its stable physicochemical characteristics, has great potential for applications in integrated optics. However, designing thermal field for large-size lithium niobate crystal growth presents considerable challenges, considering the crucible shape being an important factor that significantly influences the crystal growth in which the

收稿日期: 2024-04-23; 收到修改稿日期: 2024-05-20; 网络出版日期: 2024-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(61575099) National Natural Science Foundation of China (61575099)

作者简介: 郝永鑫(1997-), 女, 博士研究生. E-mail: bigcrystal@mail.nankai.edu.cn

HAO Yongxin (1997-), female, PhD candidate. E-mail: bigcrystal@mail.nankai.edu.cn

通信作者: 孙军, 研究员. E-mail: sunjun@nankai.edu.cn

SUN Jun, professor. E-mail: sunjun@nankai.edu.cn

diameter and height are compulsively restricted to the factors such as load capacity and crystal diameters. In this study, 4-inch congruent lithium niobate crystals were grown by using crucibles with two types of bottom shapes. The impacts of crucible bottom shape on the axial temperature gradient within the crystal and the melt near the crystal-melt interface, and the temperature distribution within the melt below the crystal-melt interface, were analyzed by numerical simulation. The impact of the crucible bottom shape on crystal growth was analyzed in contrast to crystal growth results. It is found that changes in the crucible bottom shape lead to variations in the temperature difference along the crucible sidewall and the temperature gradient within the melt, thereby altering the strength of natural convection in the melt. Compared to crucible with slipped bottom corner, the axial temperature gradient near the crystal-melt interface within the crystal and melt is large when using the crucible with curved bottom corner, and the axial temperature gradient within the melt below the crystal-melt interface is also large, and the natural convection is strong. Therefore, this study helps to solve the problems such as the unwanted crystal growth ridge spreading and the overgrowth of cellular interface.

**Key words:** crystal growth; lithium niobate crystal; crucible; temperature gradient; natural convection; crystal-melt interface

铌酸锂( $\text{LiNbO}_3$ , 简称 LN)晶体集压电、非线性、电光、光折变等效应于一身, 是一种综合性能优越的人工晶体<sup>[1-4]</sup>。2017 年哈佛大学科研人员<sup>[5]</sup>撰文认为, LN 单晶薄膜调制器因其传输损耗低、电光调制速率高、可以与互补金属氧化物半导体(Complementary metal-oxide semiconductor, 简称 CMOS)工艺兼容等突出优点, 在集成光子学领域具有显著优势, 并且他们认为现在正在进入“铌酸锂谷”时代, 这引发了广泛关注<sup>[6-7]</sup>。常用的 LN 晶体为同成分铌酸锂晶体(Congruent lithium niobate, 简称 CLN), 采用熔体提拉法生长, 然而, 与硅( $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>、锗( $25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>、蓝宝石( $17.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>等晶体相比, CLN 晶体热导率较低, 仅为  $3.539 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, 而且在大尺寸 CLN 晶体生长过程中难以控制固液界面宏观形状, 界面容易变凹, 晶体质量难以满足光学应用需求。因此, 大尺寸 CLN 晶体的热场设计非常困难, 晶体长度越长, 难度越大。

坩埚尺寸和坩埚形状是热场设计中需要考虑的重要因素, 其不仅对熔体对流、熔体的温度梯度等影响很大, 而且会进一步影响晶体生长过程的驱动力、固液界面宏观形状等, 这些因素与晶体的结晶质量密切相关。在实际规模化的晶体生长中, 设计坩埚直径和高度首先需要考虑总装料量、感应加热耦合效率、引晶时熔体表面冷心的稳定性等硬性约束条件, 对固液界面宏观形状的控制等可以通过坩埚局部结构的设计加以优化。2003 年陶德节等<sup>[12]</sup>研究了钽铌石榴石晶体生长时, 球形底直筒坩埚和平底直筒坩埚对固液界面宏观形状的影响, 发现采用球形底直筒坩埚时, 无论怎么改变工艺条件, 其

固液界面都是凹界面, 而采用平底坩埚时, 固液界面形状随工艺条件的变化而变化, 呈现凹、微凸及凸三种情况。2007 年 Tavakoli 等<sup>[13]</sup>模拟了使用底部直角和弧角坩埚生长蓝宝石晶体的温度分布和熔体的对流状况, 发现底部弧角坩埚内熔体的热对流更强, 可以避免螺旋生长问题。2008 年 Mokhtari 等<sup>[14]</sup>研究了硅单晶生长过程中, 球形底直筒坩埚和平底直筒坩埚对熔体对流模式、温度场和压力场的影响, 发现球形底直筒坩埚更适合生长高质量的晶体, 其压力场受到自然对流和 Marangoni 对流的强烈影响, 并且对温度变化更敏感。2009 年 Tavakoli 等<sup>[15]</sup>又证实了不同坩埚底角的设计对系统电磁场分布和坩埚侧壁温度分布的影响不同, 进而对系统热场产生不同影响。2011 年 Saeedi 等<sup>[16]</sup>发现掺钕钕石榴石晶体生长时, 弧形底直筒坩埚比平底直筒坩埚熔体内的径向温度梯度更大, 自然对流更强。2015 年 Khodamoradi 等<sup>[17]</sup>发现在氧化物晶体生长时, 与底部直角坩埚相比, 底部斜角坩埚和底部弧角坩埚的发热效率更高。2024 年 Nguyen 等<sup>[18]</sup>在采用连续加料双坩埚提拉法生长硅单晶时, 发现坩埚底角形状的差异会影响熔体的温度分布和对流形式。上述研究表明, 通过坩埚局部形状特别是底角形状的设计, 可以有效优化晶体生长热场。

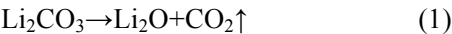
在大尺寸 CLN 晶体生长研究中, 对坩埚底角形状的影响研究尚未见到公开报道。本工作使用不同底角形状的坩埚进行了四英寸 CLN 晶体的提拉法生长实验, 根据晶体生长实验结果并结合数值模拟分析, 研究了坩埚底角形状对固液界面附近的轴向温度梯度、熔体内的轴向温度梯度和对流的影响。

1 实验方法

1.1 晶体制备

1.1.1 原料制备

生长 CLN 晶体使用的原料采用高温固相反应合成。按照锂铌比([Li]/[Nb])为 48.6/51.4 称取高纯碳酸锂(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 新疆有色金属研究所, 纯度 99.99%)和五氧化二铌(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 九江有色金属冶炼有限公司, 纯度 99.99%), 并将原料混合均匀。将混合均匀后的原料装入铂金皿内, 然后放入马弗炉中进行固相合成, 温度从室温升高至 800 ℃后, 恒温 5 h, 使 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分解生成氧化锂(Li<sub>2</sub>O), 反应方程式如下:



上述反应完全后, 将温度升高至 1100 ℃并保温 5 h, 使 Li<sub>2</sub>O 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 充分反应生成 LiNbO<sub>3</sub>, 反应方程式如下:



1.1.2 热场设计

本研究工作中, 四英寸 CLN 晶体生长的热场结构如图 1 所示。热场系统包括铂金坩埚、后加热器、感应线圈及保温材料。设计时考虑晶体直径、感应加热耦合效率、引晶时熔体表面冷心的大小及熔体对流的强弱等因素。

1.1.3 晶体生长

在空气气氛下生长晶体, 晶体提拉速度和旋转速度分别为 1.5 mm/h 和 7 r/min, 籽晶轴向为

c 轴方向。

晶体生长时, 首先将合成的 CLN 多晶粉末装入坩埚, 使用中频感应加热至原料熔化; 然后通过调节加热功率, 选择合适温度, 将籽晶与熔体接触开始引晶; 引晶成功后, 逐步降低加热功率, 晶体直径逐步扩大, 直至达到目标直径, 通过自动控制系统等径生长; 最后, 当晶体长度达到设定长度时, 增大提拉速度使晶体与熔体脱离, 然后降温至接近室温后取出晶体。

本研究共进行了 7 次晶体生长实验。首先使用底部斜角坩埚(Crucible with slipped bottom corner, C-S)生长了 1 根四英寸 CLN 晶体, 晶体编号为 CLN-CS-1; 将坩埚相对于感应线圈的位置提高 4 mm, 其它晶体生长工艺参数都相同, 生长得到的晶体编号为 CLN-CS-2; 继续将坩埚相对于感应线圈的位置再提高 6 mm, 但是在放肩过程中无法稳定控制晶体的径向生长速度, 晶体反复出现多晶, 晶体生长失败无法得到完整晶体。然后, 使用底部弧角坩埚(Crucible with curved bottom corner, C-C)生长了 4 根晶体, 生长工艺参数没有变化, 晶体编号分别为 CLN-CC-1、CLN-CC-2、CLN-CC-3 和 CLN-CC-4。7 次晶体生长实验坩埚底角形状及坩埚相对感应线圈位置如图 2 所示。本研究中生长的晶体直径约为 105 mm, 等径长度约 60 mm。

1.2 数值模拟

1.2.1 数值模拟模型

按照图 1 所示热场建立数值模拟模型, 在不失

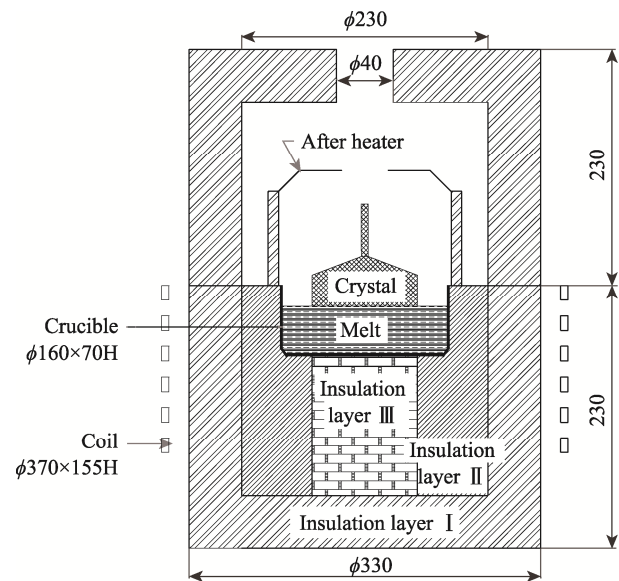


图 1 提拉法生长四英寸 CLN 晶体的热场结构示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the 4-inch CLN crystal growth thermal field by Czochralski method  
Unit: mm

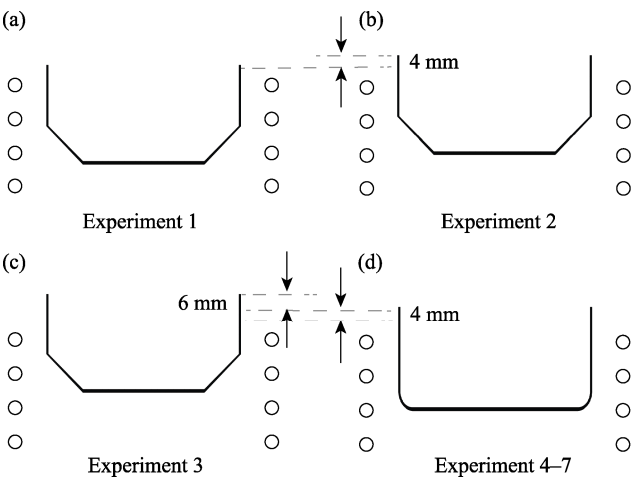


图 2 7 次晶体生长的坩埚底角形状及坩埚相对感应线圈位置的示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of the crucible bottom shape and position of the crucible relative to the induction coil for 7 times crystal growth  
(a) Experiment 1; (b) Experiment 2; (c) Experiment 3; (d) Experiment 4-7

真的前提下,做如下假设:①系统是二维轴对称模型;②系统为准静态生长;③熔体为满足 Boussinesq 近似的不可压缩牛顿流体;④熔体为连续介质;⑤晶体、熔体为各向同性介质。简化的几何模型包括 CLN 晶体、CLN 熔体、铂金坩埚、铂金后加热器、氧化铝保温层、线圈、冷却水。

按照晶体生长过程中晶体长度和液面下降的关系,分别建立了晶体等径长度  $L$ (Length of crystal body)为 5、20、35 和 50 mm 的模型。要说明的是,本研究只对第 2 次晶体生长实验和第 4 次晶体生长实验进行了数值模拟,关于提高坩埚位置对晶体生长的影响本实验室前期工作<sup>[19]</sup>中已经报道,本研究不再进行相关数值模拟。

1.2.2 数值模拟方法

对热场进行数值模拟研究所用到的物理参数见表 1。数值模拟所用到的物理场方程、网格剖分、结果后处理等,与本实验室前期报道的相关研究工作<sup>[19]</sup>相同,在此不再列举。

2 结果与讨论

2.1 坩埚底角形状对固液界面附近温度梯度的影响

采用数值模拟方法分别得到了使用底部斜角坩埚和底部弧角坩埚时晶体等径长度  $L$  为 5、20、35 和 50 mm 时系统的温度分布,进而得到了固液界面附近熔体内的轴向温度梯度(图 3)和固液界面附近晶体内的轴向温度梯度(图 4)。

表 1 数值模拟使用的物理参数  
Table 1 Operating parameters used for numerical simulation

Description	Value
Crucible inner radius /mm	160
Crucible wall thickness /mm	1.5
Height and width of the slipped bottom corner /mm	30
Radius of the curved bottom corner /mm	15
Crystal density /( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	4640
Melt density /( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	3530–3670
Crystal thermal conductivity /( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	3.539
Melt thermal conductivity /( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	4.5
Melt point / $^{\circ}\text{C}$	1252
Thermal expansion coefficient / $\text{K}^{-1}$	$1.7\times 10^{-4}$
Crystal diameter /mm	105
Emissivity	0.3
Pulling rate /( $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ )	1.5
Rotate rate /( $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )	7

使用底部斜角坩埚和底部弧角坩埚时,晶体等径长度  $L$  分别为 5、20、35 和 50 mm 时固液界面附近熔体中心处的轴向温度梯度  $G_{\text{melt}}$  (Temperature gradient at the melt)见表 2,固液界面附近晶体中心处的轴向温度梯度  $G_{\text{crystal}}$  (Temperature gradient at the crystal)见表 3。

由此可见,不论使用底部斜角坩埚还是弧角坩埚,随着晶体生长,固液界面附近熔体内的轴向温度梯度和晶体内的轴向温度梯度都逐渐减小,这与相关报道基本一致<sup>[20-21]</sup>。这主要是由于随着晶体生长,裸露的坩埚壁作为附加热源向晶体和熔体辐射

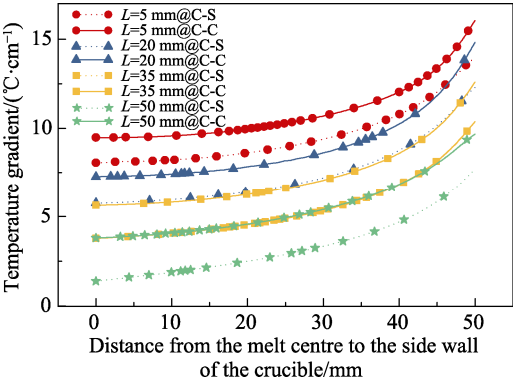


图 3 等径生长不同阶段固液界面附近熔体内的轴向温度梯度  
Fig. 3 Axial temperature gradients within the melt near the crystal-melt interface at different stages of body growth

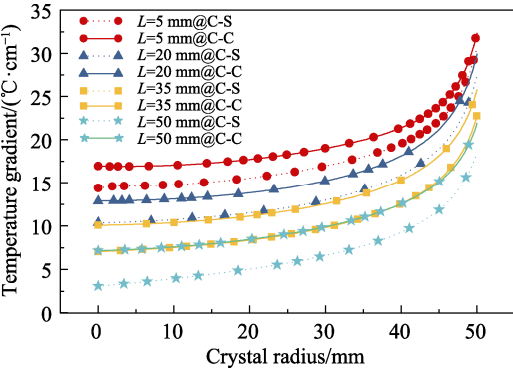


图 4 等径生长不同阶段固液界面附近晶体内的轴向温度梯度  
Fig. 4 Axial temperature gradients within the crystal near the crystal-melt interface at different stages of body growth

表 2 固液界面附近熔体中心处的轴向温度梯度( $G_{\text{melt}}$ )  
Table 2 Axial temperature gradient at the melt centre near the crystal-melt interface ( $G_{\text{melt}}$ )

$L/\text{mm}$	$G_{\text{melt}}$ by using C-S /( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$G_{\text{melt}}$ by using C-C /( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Percentage of promotion/%
5	8.05	9.48	17.8
20	5.75	7.28	26.6
35	3.78	5.63	48.9
50	1.39	3.80	173.3



表 3 固液界面附近晶体中心处的轴向温度梯度( $G_{\text{crystal}}$ )

Table 3 Axial temperature gradient at the crystal centre near the crystal-melt interface ( $G_{\text{crystal}}$ )

$L/\text{mm}$	$G_{\text{crystal}}$ by using C-S/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1})$	$G_{\text{crystal}}$ by using C-C/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1})$	Percentage of promotion/%
5	14.35	16.92	17.9
20	10.36	12.87	24.2
35	7.06	10.07	42.6
50	3.06	7.15	133.7

的热量逐步增加。

在不同晶体生长阶段, 相比于底部斜角坩埚, 使用底部弧角坩埚时固液界面附近熔体内的轴向温度梯度和晶体内的轴向温度梯度都明显增大。在晶体生长初期, 固液界面附近的轴向温度梯度相差最小, 熔体内和晶体内的轴向温度梯度分别提高了 17.8% 和 17.9%; 随着晶体生长, 固液界面附近的轴向温度梯度差异逐渐变大, 直至晶体生长后期相差最大, 熔体内和晶体内的轴向温度梯度分别提高了 173.4% 和 133.7%。值得注意的是, 坩埚底角形状对熔体内轴向温度梯度的影响比对晶体内轴向温度梯度的影响更大, 特别是在晶体生长后期。

2.2 坩埚底角形状对熔体对流的影响

数值模拟得到的晶体、熔体及坩埚的温度分布和固液界面的形状如图 5 所示, 其中图 5(a~d)和

图 5(e~h)分别是使用底部斜角坩埚(第 2 次实验)和使用底部弧角坩埚(第 4 次实验)生长晶体时等径不同阶段的温度分布示意图。

从图 5 中可以看出, 在相同的等径生长阶段, 相比于底部斜角坩埚, 底部弧角坩埚侧壁温度最高的位置下移, 且温度升高。这是因为相对于底部斜角坩埚, 底部弧角坩埚下半部分耦合效率升高, 这一变化使得底部弧角坩埚内的熔体轴向和径向的温度差异增大。作为自然对流的驱动力, 温度差异增大使熔体的自然对流增强。

等径生长不同阶段熔体中心轴线处的温度分布如图 6 所示。使用底部弧角坩埚时熔体中心轴线的温度普遍高于使用底部斜角坩埚时同一位置的温度。这同样是因为使用底部弧角坩埚时, 坩埚底部的发热量有所增加, 从而提高了熔体中的轴向温度梯度。同时, 底部弧角坩埚中固液界面较为平坦, 固液界面下方熔体中心轴线上的温度梯度较大, 这有利于晶体生长。而使用底部斜角坩埚时, 生长后期固液界面较凸, 同时熔体内的轴向温度梯度又较小, 这可能会导致胞状界面生长等问题。

根据以上分析, 坩埚底角形状的变化对晶体生长产生影响的根本原因是, 坩埚底角形状的改变引起了坩埚侧壁耦合效率的变化, 从而引起了坩埚壁上温差及熔体内轴向温度梯度的变化, 并改变了熔体自然对流的强弱。

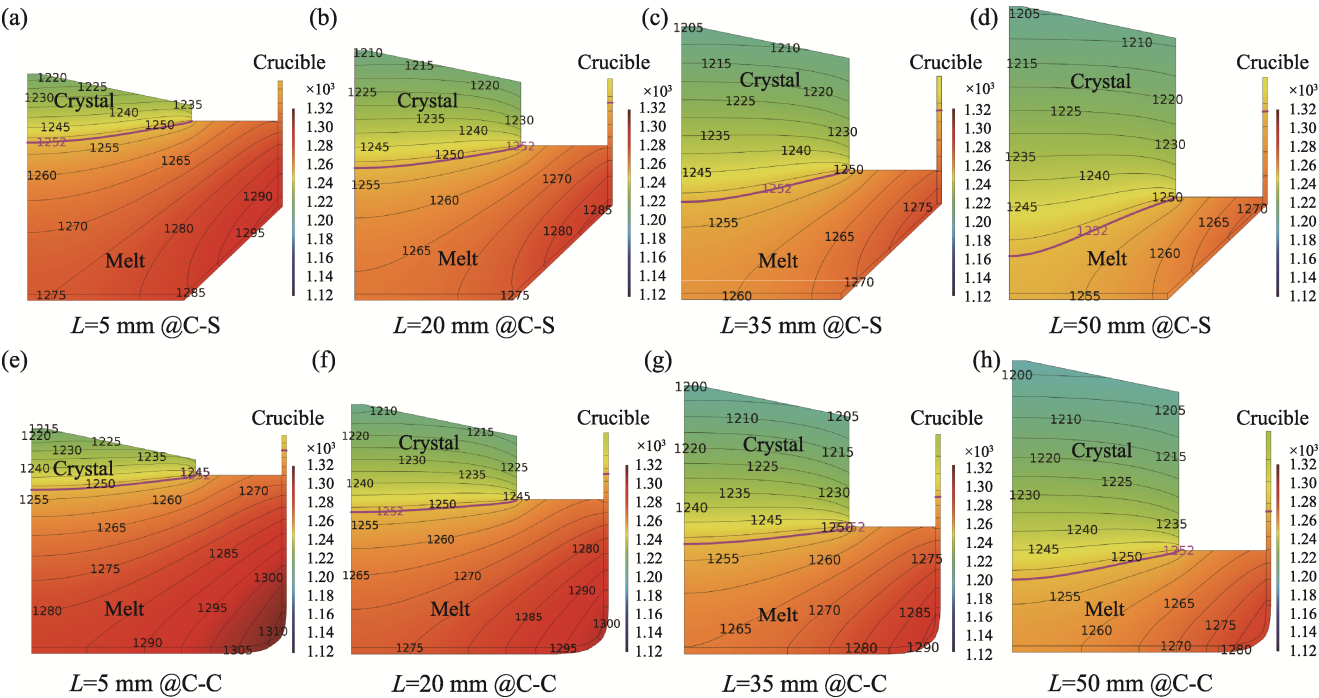


图 5 等径生长不同阶段晶体、熔体及坩埚的温度分布示意图

Fig. 5 Schematic temperature distributions of crystal, melt and crucible at different stages of body growth

(a)  $L=5\text{ mm}$  @C-S; (b)  $L=20\text{ mm}$  @C-S; (c)  $L=35\text{ mm}$  @C-S; (d)  $L=50\text{ mm}$  @C-S; (e)  $L=5\text{ mm}$  @C-C; (f)  $L=20\text{ mm}$  @C-C; (g)  $L=35\text{ mm}$  @C-C; (h)  $L=50\text{ mm}$  @C-C

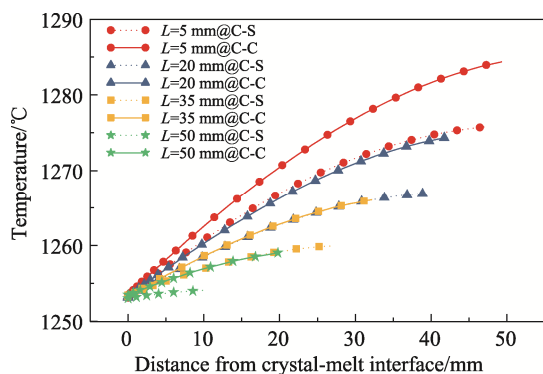


图 6 等径生长不同阶段熔体中心轴线处的温度分布  
Fig. 6 Temperature distributions along the axis of central melt at different stage of body growth

### 2.3 晶体生长结果

提高坩埚相对感应线圈位置前后使用底部斜角坩埚生长的晶体 CLN-CS-1 和 CLN-CS-2 分别如图 7(a, b)和(c, d)所示。

使用底部斜角坩埚生长的晶体 CLN-CS-1 和 CLN-CS-2 在等径生长后期生长脊逐渐展宽。沿  $c$  轴生长的 CLN 晶体, 其生长脊的宽窄取决于负菱面族  $\{10\bar{1}2\}$  和正菱面族  $\{10\bar{1}2\}$  的生长速率<sup>[22-23]</sup>。根据周期键链理论, 负菱面族的生长速率比正菱面族快。当固液界面处径向温度梯度较大时, 正菱面族发育较好, 生长脊相对较窄; 当固液界面

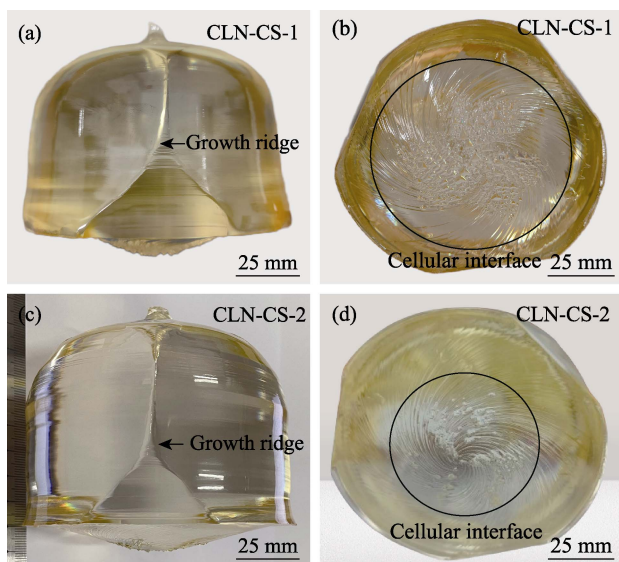


图 7 提高坩埚相对感应线圈位置前后生长的晶体照片(使用底部斜角坩埚, 第 1, 2 次实验)

Fig. 7 Pictures of crystals grown before and after promoting the position of the crucible relative to the induction coil using crucible with slipped bottom corner (experiments 1, 2)

(a) Side of crystal CLN-CS-1; (b) Bottom interface of crystal CLN-CS-1; (c) Side of crystal CLN-CS-2; (d) Bottom interface of crystal CLN-CS-2

处径向温度梯度较小时, 负菱面族的发育较为充分, 而正菱面族的发育相对较弱, 导致生长脊相对变宽<sup>[19]</sup>。随着等径生长的进行, 裸露的坩埚壁向晶体和熔体辐射的热量增加, 固液界面附近的径向温度梯度减小, 从而使负菱面族的发育相对容易, 与正菱面族的生长速度差异较大, 晶体生长脊逐渐展宽。

晶体 CLN-CS-1 和晶体 CLN-CS-2 底部均存在三角锥体, 沿生长方向观察, 三角锥体按照同心等边三角形向外扩展, 这是沿  $c$  轴方向生长的 CLN 晶体胞状物的典型形态<sup>[24]</sup>。当固液界面附近熔体内的轴向温度梯度过低时, 在固液界面处轴向温度梯度最小的中心部位, 奇异面作为小面开始发育, 光滑界面上出现三角锥凸缘。随着固液界面附近熔体内的轴向温度梯度进一步降低, 三角锥凸缘的区域逐渐扩大, 三角锥凸缘相交形成沟槽, 阻碍了固液界面附近的溶质扩散, 最终导致固液界面附近形成组分过冷区域, 使小面生长逐步演化为胞状界面生长<sup>[25]</sup>。同时, 在没有胞状物的界面上出现了螺旋轮辐线的溶质偏聚。这是在固液界面附近熔体内轴向温度梯度较小时, 在晶体旋转的作用下, 熔体从界面中心流向边缘时遇到小面生长, 两者之间产生相互扰动形成的。

进一步提高坩埚相对感应线圈的位置生长晶体时, 由于液面冷心变大, 放肩过程中晶体径向生长速率难以控制, 肩部反复出现多晶, 导致晶体生长失败。本实验室前期工作<sup>[19]</sup>中报道了通过提高坩埚相对感应线圈的位置(实验 1~3), 可以改善晶体生长脊展宽、胞状界面生长等问题。但是提高坩埚位置对晶体生长带来的影响有限, 并未完全解决生长脊展宽、胞状界面生长的问题。

使用底部弧角坩埚生长的晶体 CLN-CC-1、CLN-CC-2、CLN-CC-3 和 CLN-CC-4 分别如图 8(a, b)、(c, d)、(e, f)和(g, h)所示, 其中 CLN-CC-2 晶体生长时略降低了后加热器的位置, 其它生长工艺并未改变。

使用底部弧角坩埚生长的晶体 CLN-CC-1、CLN-CC-2、CLN-CC-3 和 CLN-CC-4 的生长脊并无明显变化, 底部界面也并未出现胞状物。这证实了与底部斜角坩埚相比, 使用底部弧角坩埚时, 固液界面附近的轴向温度梯度较大, 固液界面下方熔体内的轴向温度梯度也明显增大。此外, 与晶体 CLN-CS-2 相比, 晶体 CLN-CC-1 的底部界面较为平坦, 这与数值模拟的结果相吻合。

综上所述, 使用底部弧角坩埚时, 固液界面附近的轴向温度梯度和固液界面下方熔体内的轴向温



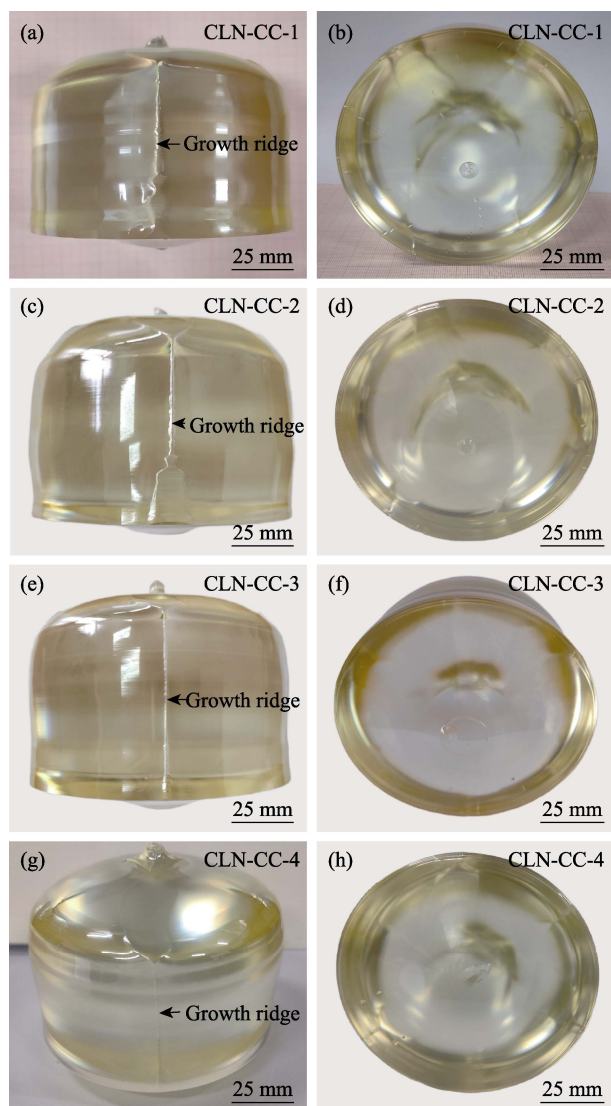


图 8 使用底部弧角坩埚生长的晶体照片(第 4-7 次实验)

Fig. 8 Pictures of crystals grown by using crucible with curved bottom corner (experiments 4-7)

(a) Side of crystal CLN-CC-1; (b) Bottom interface of crystal CLN-CC-1; (c) Side of crystal CLN-CC-2; (d) Bottom interface of crystal CLN-CC-2; (e) Side of crystal CLN-CC-3; (f) Bottom interface of crystal CLN-CC-3; (g) Side of crystal CLN-CC-4; (h) Bottom interface of crystal CLN-CC-4

度梯度均增大, 自然对流加强, 这有助于改善晶体生长脊展宽、胞状界面生长等问题。最终本课题组通过提高坩埚位置和改变坩埚底角形状, 解决了晶体生长脊展宽和胞状界面生长的问题。

### 3 结论

本工作通过实验分析和数值模拟, 系统探讨了坩埚底角形状对四英寸 CLN 晶体等径生长的影响。研究结果表明坩埚底角形状对晶体生长具有较大影响, 可以用于优化晶体生长热场设计。这些影响体现在两方面: 一是影响了固液界面附近的轴向温度梯

度, 底部弧角坩埚能够显著提高固液界面附近的轴向温度梯度, 这有助于避免晶体生长脊展宽、组分过冷等问题; 二是影响了熔体自然对流的强弱, 使用底部弧角坩埚时, 熔体中的轴向温度梯度较大, 即自然对流的驱动力更大, 熔体内的自然对流更强。

本研究认为坩埚底角形状对 CLN 熔体对流的影响是影响晶体生长的根本原因。熔体对流影响了固液界面附近熔体中的轴向温度梯度, 熔体中的轴向温度梯度和结晶潜热的输运进而共同影响了 CLN 晶体中的轴向温度梯度。在该过程中, 坩埚底角形状对熔体对流的影响最为显著, 而对固液界面附近熔体中的轴向温度梯度和晶体中的轴向温度梯度影响次之。此外, 坩埚底角形状对四英寸 CLN 晶体生长的轴向温度梯度和对流的影响程度在不同生长阶段存在差异。具体表现为在晶体生长初期, 影响较为微弱, 随着晶体生长的进行, 影响逐渐增强, 直至晶体生长后期影响最为显著。

### 参考文献:

- [1] BOES A, CHANG L, LANGROCK C, *et al.* Lithium niobate photonics: unlocking the electromagnetic spectrum. *Science*, 2023, **379**(6627): eabj4396.
- [2] KONG Y F, BO F, WANG W W, *et al.* Recent progress in lithium niobate: optical damage, defect simulation, and on-chip devices. *Advanced Materials*, 2020, **32**(3): 1806452.
- [3] SÁNCHEZ-DENA O, FIERRO-RUIZ C D, VILLALOBOS-MENDOZA S D, *et al.* Lithium niobate single crystals and powders reviewed—Part I. *Crystals*, 2020, **10**(11): 973.
- [4] LIU H D, WANG W W, ZHANG Z Z, *et al.* Defect structure of lithium niobate crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2024, **53**(3): 355.
- [5] BURROWS L. Now entering, lithium niobate valley. (2017-12-21) [2024-04-13]. <https://seas.harvard.edu/news/2017/12/now-entering-lithium-niobate-valley>.
- [6] XIE Z D, BO F, LIN J T, *et al.* Recent development in integrated lithium niobate photonics. *Advances in Physics: X*, 2024, **9**(1): 2322739.
- [7] TIAN X H, SHANG M H, ZHU S N, *et al.* Lithium niobate based photonic quantum devices and integration technology: opportunities and challenges. *Physics*, 2023, **52**(8): 534.
- [8] YANG R G, CHEN G. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites. *Physical Review B*, 2004, **69**(19): 195316.
- [9] SAADATIRAD M, TAVAKOLI M H, KHODAMORADI H, *et al.* Effect of the pulling, crystal and crucible rotation rate on the thermal stress and the melt-crystal interface in the Czochralski growth of germanium crystals. *CrystEngComm*, 2021, **23**(39): 6967.
- [10] LU C W, CHEN J C. Numerical simulation of thermal and mass transport during Czochralski crystal growth of sapphire. *Crystal Research and Technology*, 2010, **45**(4): 371.
- [11] YAO S, WANG J, LIU H, *et al.* Growth, optical and thermal properties of near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **455**(1/2): 501.
- [12] TAO D J, ZHU G X, YAN R S, *et al.* Czochralski growth of

- gadolinium gallium garnet (GGG) crystals. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2003, **20(5)**: 550.
- [13] TAVAKOLI M H, WILKE H, CRNOGORAC N. Influence of the crucible bottom shape on the heat transport and fluid flow during the seeding process of oxide Czochralski crystal growth. *Crystal Research and Technology*, 2007, **42(12)**: 1252.
- [14] MOKHTARI F, BOUABDALLAH A, ZIZI M, *et al.* Combined effects of crucible geometry and Marangoni convection on silicon Czochralski crystal growth. *Crystal Research and Technology*, 2009, **44(8)**: 787.
- [15] TAVAKOLI M H, MOHAMMADI-MANESH E, OJAGHI A. Influence of crucible geometry and position on the induction heating process in crystal growth systems. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311(17)**: 4281.
- [16] SAEEDI H, ASADIAN M, ENAYATI S, *et al.* The effect of crucible bottom deformation on the quality of Nd: GGG crystals grown by Czochralski method. *Crystal Research and Technology*, 2011, **46(12)**: 1229.
- [17] KHODAMORADI H, TAVAKOLI M H, MOHAMMADI K. Influence of crucible and coil geometry on the induction heating process in Czochralski crystal growth system. *Journal of Crystal Growth*, 2015, **421**: 66.
- [18] NGUYEN T H U, CHEN J C, CHEN C C. Effects of different crucible shapes on heat and oxygen transport during continuous Czochralski silicon crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 2024, **626**: 127474.
- [19] QIN J, SUN J, HAO Y X, *et al.* Effect of exposed crucible wall on the Czochralski growth of an LN crystal. *CrystEngComm*, 2023, **25(3)**: 450.
- [20] 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 南京: 南京大学出版社, 2019: 21–23.
- [21] TSUKADA T, KAKINOKI K, HOZAWA M, *et al.* Numerical and experimental studies on crack formation in LiNbO<sub>3</sub> single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **180(3/4)**: 543.
- [22] ZHONG W Z, LUO H S, HUA S K. Growth units and crystal morphology of lithium niobate (LN) crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 1994, **23(4)**: 255.
- [23] HUA S K, JAN Y, ZHONG W Z. Crystallisation habits of lithium niobate crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 1983, **12(1)**: 7.
- [24] MIN N B. Cellular interface and cellular structure due to constitutional supercooling in Czochralski growth LiNbO<sub>3</sub> single crystals. *Acta Physica Sinica*, 1979, **28(1)**: 33.
- [25] MIN N B, ZHOU F Q. Experimental investigation of stability of planar crystal-melt interface and evolution of cellular interface during Czochralski growth of LiNbO<sub>3</sub> single crystals doped with yttrium. *Acta Physica Sinica*, 1986, **35(12)**: 1603.