

原位诊断 4 英寸铌酸锂晶体生长工艺过程的界面热运输

李思谨, 闫靖宇, 谢一啸, 朱允中

(中山大学中法核工程与技术学院, 广东 珠海 519082)

摘 要: 提拉法大尺寸晶体生长技术发展已逾百年, 但由于生长界面处于高温、强电磁干扰、固液气三相共存的极端环境, 很难原位获取界面热质输运状态。针对大尺寸铌酸锂晶体生长过程中实时监测界面失稳的难题, 将 4 英寸光学级铌酸锂晶体的提拉速度、转速、功率等关键工艺参数, 与界面相本征电动势(GEMF)的同步时间序列相建立一一映射, 实现了工艺流程演化对生长界面热运输影响的全过程原位解析。GEMF 分析结果发现了强烈的界面失稳现象, 能够灵敏、实时、定量地反映界面温度波动规律、放肩过程的界面翻转失去质量, 弥补了现有称量质量传感器和热电偶的盲区。建立 GEMF 与界面传热传质的关联模型, 提出了一种原位评估大尺寸晶体生长界面稳定性的方法, 为实现高品质大尺寸晶体的可控制备提供了理论依据和新技术路径。

关键词: 铌酸锂; 晶体生长; 界面相本征电动势; 原位诊断

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3435-11

网络出版时间: 2025-09-11



铌酸锂(LN)晶体因卓越的压电、电光效应以及显著的非线性光学效应, 被广泛认为是下一代光子集成和量子信息领域的关键材料^[1-2]。近年来, 随着光通信技术与光子芯片领域的飞速发展, 半导体制程对大尺寸铌酸锂晶体性能品质提出了更高的要求^[3]。提拉法(CZ)具备产出晶体尺寸大、晶格完整度高的优势, 应用于世界范围内 90% 以上的晶体生长设备, 是现阶段工业生产大尺寸 LN 晶体的主要方式^[4]。尽管其工艺已相对成熟, 但在实际生产过程中, 仍存在温度脉动、界面翻转、组分过冷等诸多亟待解决的难题^[5-6]。上述破坏性现象隐匿在高温的晶体-熔体相界中, 是大尺寸晶体生长的经典“黑箱”问题。而在这一盲区中, 界面形状变化是缺陷积累的主要原因, 如果能在晶体生长过程中时刻维持界面稳定, 就能生长出高质量单晶。因此, 实时监控界面生长状态、原位诊断界面形状演化, 已成为晶体生长工艺迫在眉睫的焦点问题。

受限于极为敏感严苛的晶体生长环境, 在“黑箱”中的传统监控手段包括温度、重量和图像, 可以获取晶体轮廓的变化。遗憾的是, 上述技术都无法

在高温高压、固液气三相共存且强电磁干扰的晶体生长环境中反馈界面状态。作为缺乏实验技术的妥协, 诸多学者在数值模拟工作中作出了极富价值的探索。刘俊诚等^[7-8]揭示了坩埚加速旋转(ACRT)过程中 Ekman 流的影响因素, 阐明了晶体旋转与强迫对流间的关系。Fang 等^[9]推演了电磁场、传热等生长参数对界面形状和缺陷密度的作用。苏良碧等^[10]研究了 Bridgman 法生长 CaF_2 晶体过程中的传热与对流传行, 发现晶体与熔体的内部辐射对界面附近温度场与流场影响显著, 揭示了等径生长阶段界面形貌与涡流结构的演化规律。孙德辉等^[11]基于大尺寸坩埚中熔体自然对流随液位下降的变化规律, 系统研究了通过提拉法生长 8 英寸铌酸锂晶体过程中温度梯度、界面形貌及光学缺陷的演化特征。近年, 机器学习作为强力工具也常用于晶体生长工艺优化^[12]。Asadian 等^[13]利用人工神经网络和遗传算法改良了 YAG 单晶生长过程, 对提拉速度、晶体转速和坩埚壁温度等工艺参数进行优化, 最终得到了平坦的固液界面。Kutsukake 等^[14]利用工厂数据对提拉法单晶硅间隙氧浓度进行实时预测。尽管数值

收稿日期: 2025-07-11。 修订日期: 2025-07-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52372018)。

第一作者: 李思谨(2002—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 朱允中(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-07-11. Revised date: 2025-07-27.

First author: LI Sijin (2002—), female, Master candidate.

E-mail: lisj69@mail.sysu.edu.cn

Correspondent author: ZHU Yunzhong (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhuyzh7@mail.sysu.edu.cn

模拟和机器学习能在理想条件下揭示部分生长机理,并为优化实际工艺参数提供经验指导,但仍无法实时、准确地揭示复杂界面动态及其深层机制。因此,大尺寸晶体生长过程迫切需要生长界面的原位评价,以便直观捕捉晶体生长过程中发生的现象,实现铌酸锂品质性能的可调、可控、可预报。

Zhu 等研究发现,晶体生长过程中存在的界面相本征电动势(GEMF)与界面状态紧密相关,能够直接分析晶体生长宏观动力学,如生长条纹形成、熔体对流脉动、组分过冷和缺陷增殖等^[15]。本工作将 GEMF 运用于实时监控 4 英寸铌酸锂晶体生长过程,可以清晰地观测到(传统手段难以察觉的)界面波动和放肩阶段的强烈界面翻转现象。经大量大尺寸晶体生产实验数据验证,相较于传统探测方法, GEMF 能够实时提供宝贵的界面状态信息。通过进一步结合 GEMF 与晶体工艺参数的时间序列分析,本工作为大尺寸 LN 晶体生长过程的闭环控制与晶体质量优化提供了新的技术路径。

1 实验与方法

1.1 铌酸锂晶体原料制备

采用广泛研究的同成分铌酸锂(CLN)作为研究对象,在 Li 和 Nb 摩尔比为 48.6 : 51.4 的条件下,

将高纯度(99.99%)的 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 粉末球磨并混合均匀。混合完成的粉末在马弗炉中烧结,先升温至 800 °C 恒温 12 h,使 Li_2CO_3 充分分解, CO_2 气体挥发逸出,然后升温至 1160 °C 恒温 20 h,使原料充分反应得到铌酸锂多晶料。在晶体生长前,籽晶、坩埚、加热线圈及隔热材料都进行了对心,晶体的旋转偏心度被限制在了 0.5 mm 内,保证了在旋转过程中不会因为偏心影响实验结果。将多晶粉末放置于铂金坩埚中加热融化,生长 CLN 单晶所用籽晶晶向为[0001],生长条件为开放环境(标准大气压环境)。

1.2 GEMF 和温度测量

图 1 为提拉法与 GEMF 测量装置示意图、4 英寸 LN 晶体实物图以及生长界面宏观形貌示意图。由图 1a 可见,籽晶温度(T_s)和坩埚温度(T_l)由连接到欧陆表(EUROTHERM 2404,精度 ± 0.1 °C)的热电偶测量;铂金丝作为导线和电极,正极连接在籽晶端,负极连接到铂金坩埚底部,再用微伏特计(Keithley 2100 万用表,精度 ± 0.1 μV)连接两电极测量生长晶体和熔体之间的界面电动势(GEMF)。该方法已在 LN(铌酸锂)、LT(钽酸锂)、YAG(钇铝石榴石)、YIG(钇铁石榴石)、SiC(碳化硅)等晶体中顺利实施,证明能在不干扰晶体正常生长的前提下,同步记录晶体生长过程中的复杂界面波动现象。

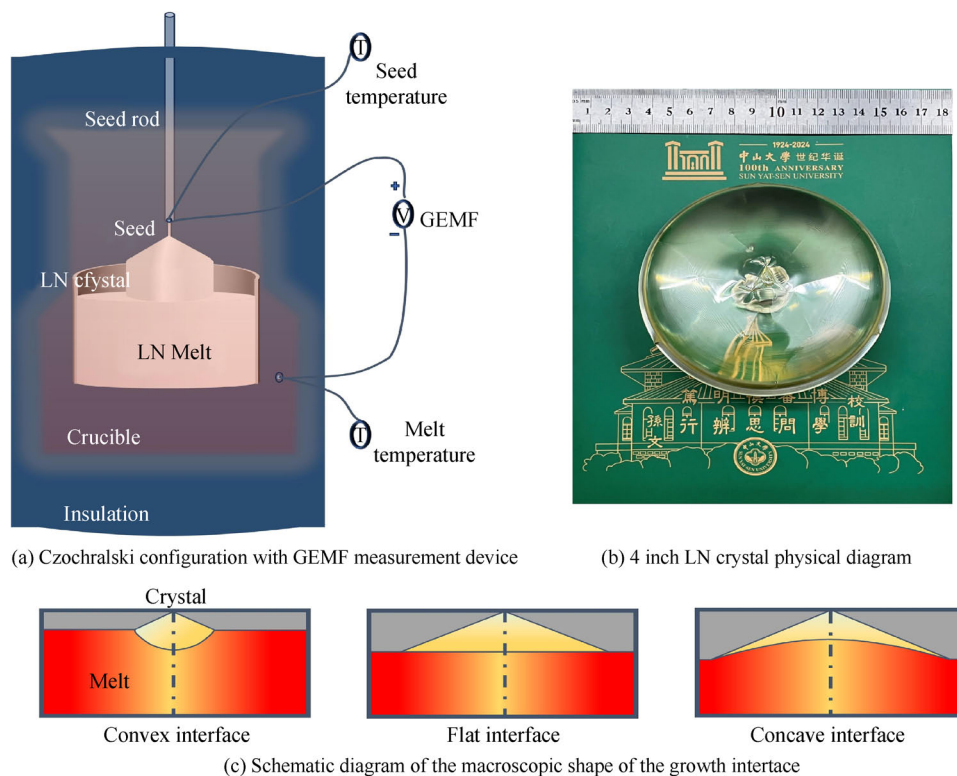


图 1 提拉法与 GEMF 测量装置示意图、4 英寸 LN 晶体实物图以及生长界面宏观形貌示意图

Fig. 1 Czochralski configuration with GEMF measurement device, 4-inch LN crystal physical diagram and schematic diagram of the macroscopic shape of the growth interface

1.3 生长界面宏观形貌演化机制

在提拉法晶体生长过程中, 固液界面形貌对晶体质量起决定性作用。理想状态下, 界面应呈平或微凸(凸向熔体)形态^[16-17], 这种形态有利于轴向热流传输、降低热应力, 并促进晶体轴向均匀生长。然而, 在实际生长过程中, 界面形貌常会由微凸逐步演化为平面甚至微凹, 发生界面翻转现象, 这种变化会破坏热传输平衡, 引发多晶、包裹体甚至晶体裂纹等缺陷, 其根本原因在于熔体内部自然对流与强迫对流主导权的变化及其耦合作用。

在放肩初期, 晶体直径较小、熔体液面温度较高、熔体中心径向和轴向温度梯度小, 系统以内生自然对流为主导, 温场驱动熔体沿坩埚侧壁上升, 形成微凸界面。自然对流是由热浮力驱动的密度流, 其强度可用格拉斯霍夫数衡量:

$$G_r = \frac{g\beta_r\Delta T r_c^3}{\nu^2} \quad (1)$$

式中: g 为重力加速度; β_r 为体膨胀系数; ΔT 为径向温差; r_c 为坩埚半径; ν 为熔体运动黏滞系数。随着晶体继续生长, 直径增大、肩部面积增加, 与流体间的剪切力增强, 强迫对流逐步增强并开始主导熔体流动。与自然对流不同, 强迫对流主要由晶体旋转驱动, 其强度通常用雷诺数描述:

$$Re = \frac{vd}{\nu} = \frac{\pi\omega d^2}{\nu} \quad (2)$$

式中: d 为晶体直径; ω 为转速。流体流动类型的主导机制可由浮力与惯性力的相对强弱决定。当浮力占优时形成自然对流, 当惯性力占优时则形成强迫对流。两者的竞争关系可由格拉斯霍夫数与雷诺数之间的关系来定量评估^[18], 即:

$$Re^2 \geq G_r \quad (3)$$

对直拉法系统, 可推导出系统进入强迫对流主导状态的临界晶体直径为:

$$d \geq d_c = [g\beta_r\Delta T r_c^3 \pi^{-2}]^{\frac{1}{4}} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

以本工作中 4 英寸铌酸锂晶体的典型生长参数为例, ($r_c=150\text{ mm}$; $\beta_r=1.7\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$; $\Delta T=19\text{ K}$), 可估算临界直径为 $d_c\approx 52\text{ mm}$ 。随着晶体直径增加超过临界值 d_c , 离心力会使熔体沿径向向坩埚壁流动, 界面下方熔体沿子午线流向固液界面填补空隙, 热量快速传输至界面中心, 导致局部热流扰乱, 原本凸出的界面趋于平坦甚至变凹, 界面翻转随之发生。

2 结果与讨论

由于缺乏对生长界面动力学行为的深入理解, 工艺参数优化缺少可靠的理论依据, 实时掌握生长界面状态就尤为重要。因此, 在对界面动力学开展深入研究之前, 有必要明确晶体生长系统中 GEMF 的具体组成及作用机理。

2.1 界面电动势组成与塞贝克系数测量

根据前期研究成果^[15,19-24], 晶体生长界面电动势 GEMF(ϕ_G)主要由结晶电动势 ϕ_{ce} 与热电动势 ϕ_{tho} 组成:

$$\phi_G = \phi_{ce} + \phi_{tho} \quad (5)$$

式中: ϕ_{ce} 来源于固液界面两侧异号离子的积聚; ϕ_{tho} 则取决于籽晶、生长界面与熔体之间的温度差, 其表达式如式(6)所示。

$$\phi_{tho} = \oint \alpha(T) dT = \alpha_s(T_i - T_s) + \alpha_l(T_i - T_l) \quad (6)$$

式中: T_i 、 T_s 、 T_l 分别表示界面、籽晶与熔体温度; α_s 与 α_l 分别代表晶体与熔体的塞贝克系数。此外, 在提拉法生长晶体时, 界面温度 T_i 通常低于材料熔点 T_m , 即存在过冷度 ΔT 作为晶体生长的驱动力($\Delta T = T_i - T_m$)^[25]。因此, 式(6)可改写为:

$$\phi_{tho} = -\alpha_s(T_s - T_m) + \alpha_l(T_l - T_m) + (\alpha_s - \alpha_l)\Delta T \quad (7)$$

式中: 前 2 项由固液温差决定, 称为塞贝克电动势 ϕ_{sbk} ; 最后 1 项由晶体生长的过冷度决定, 称为过冷度电动势 ϕ_{scl} 。

上述各种电动势之间的关系可通过“熔滞回线实验”测量, 如图 2a 和图 2b 所示^[21], 生长中的晶体依次经过生长-悬停-回熔-悬停组成的循环操作。熔体温度 T_l 保持恒定, 籽晶温度 T_s 逐渐变化。在生长阶段, 系统存在结晶电动势 ϕ_{ce} 与过冷度电动势 ϕ_{scl} ; 回熔阶段, 系统仅存在结晶电动势 ϕ_{ce} 。生长与回熔之间的电势差共同构成迟滞电势 ϕ_{hys} ($\phi_{hys} = 2\phi_{ce} + \phi_{scl}$)^[26]。晶体处于悬停阶段时, 界面处的离子分凝达到平衡且过冷现象消失, 如图 2b 灰色点所示, 此时系统中唯一存在的电动势即为塞贝克电动势($\phi_G = \phi_{sbk}$)。此时, 可将连接 2 个悬停阶段的虚线称为塞贝克基线(代表晶体“不熔不长”的平衡状态), 由式(6)可知, 其斜率就是 LN 晶体的塞贝克系数 α_s , 计算得 $\alpha_s = -0.52\text{ mV/K}$ 。

熔体的塞贝克系数 α_l 也可在 GEMF 体系中测量得到。如图 2c 所示。保温系统的观察孔会导致熔体表面产生局部低温区域^[20]。本工作直接将热电偶插入熔体表面, 并进行偏心旋转, 由于熔体表面存在径向温度梯度, 热电偶所测得的界面温度与塞贝克

电势呈同步的准正弦变化。基于此, 可以通过 GEMF–温度关系(G – T curve)确定 LN 熔体的塞贝克

系数 α_1 , 即为图 2d 中线性拟合的斜率^[27], 测得结果为 $\alpha_1=0.46$ mV/K。

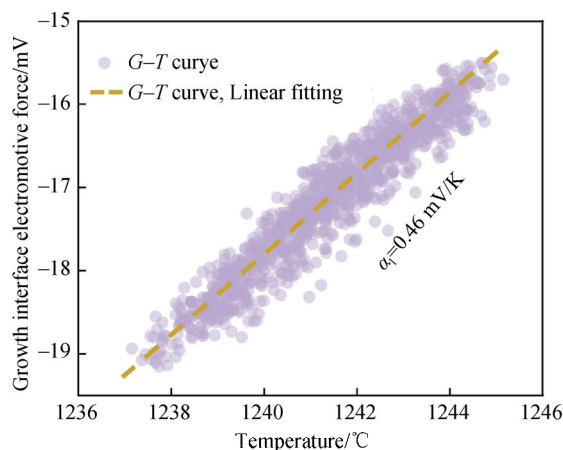
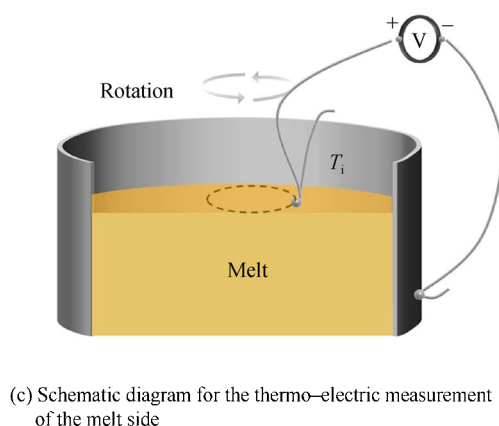
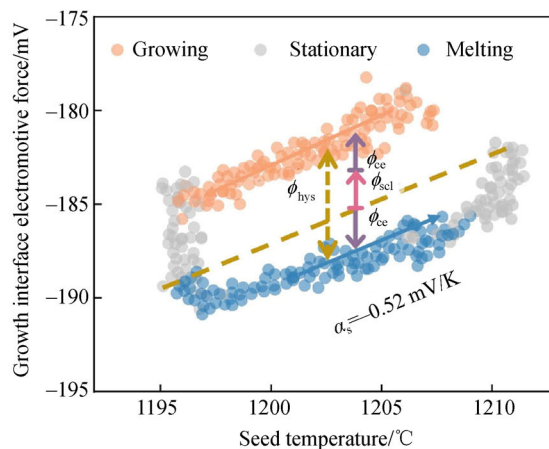
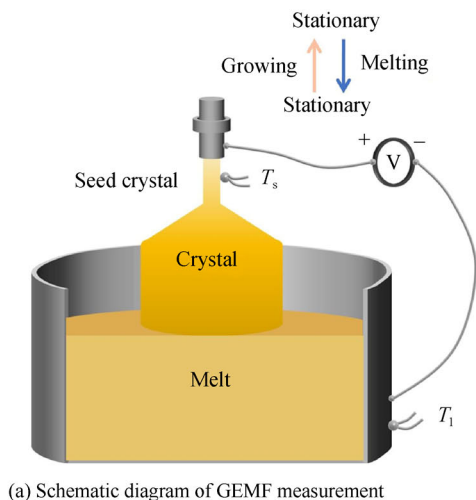


图 2 铌酸锂晶体与熔体塞贝克系数的测量方案

Fig. 2 Measurement scheme of Seebeck coefficient of lithium niobate crystal and melt

2.2 生长界面波动特性分析

铌酸锂晶体生长过程中的直径偏差直接影响晶体质量及后续加工性能^[3]。在实验过程中, 人工调控功率进行引晶, 自动化程序完成放肩和等径操作。图 3 为 LN 晶体生长过程中监控参数, 由图 3a 可见, 配合称重传感器并采用负反馈的自动控制方法, 仍然存在较明显的直径偏差。由图 3b 可见, 在等径阶段, 实际直径大部分时间低于目标直径, 最大偏差高达 2.3 mm(误差 2.2%)。

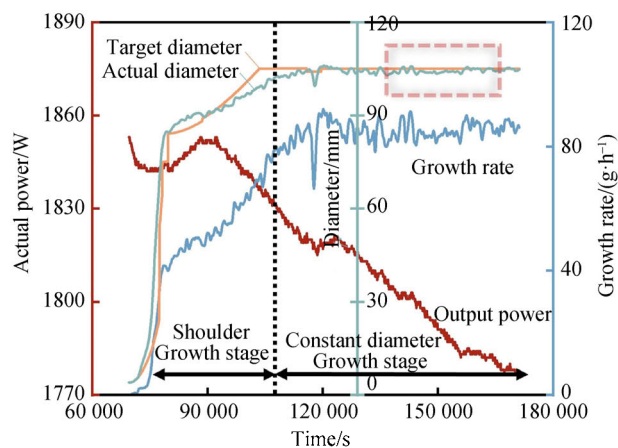
针对上述问题, 对等径阶段的 GEMF、籽晶温度 T_s 及熔体温度 T_i 进行时序分析, 如图 3c 所示。结果表明, 尽管三者均呈现周期性振荡, 但其振幅

却存在显著差异。图 3d 截取了图 3c 的 300 s 局部放大区间, 籽晶与熔体的温度的振荡幅度 ΔT_s 与 ΔT_i 分别约为 0.5 和 0.9 °C。将温度振幅分别与晶体和熔体的塞贝克系数 α_s 和 α_1 相乘, 得到晶体端和熔体端所贡献的电动势 $\Delta \phi_s = 0.26$ mV, $\Delta \phi_1 = 0.41$ mV。然而, GEMF 的波动幅度却高达 1.72 mV ($>(\Delta \phi_s + \Delta \phi_1) = 0.67$ mV), 说明界面处必然存在本征温度波动。

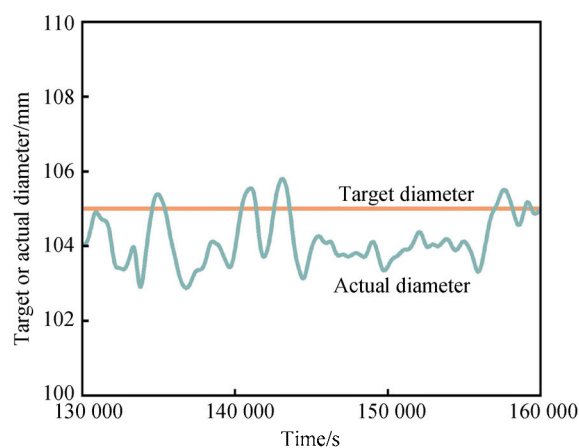
根据式(5)与图 4b, 界面处的本征温度波动应归因为过冷度电动势 $\Delta \phi_{scl}$ 与结晶电动势 ϕ_{cc} 的变化。考虑到光学级铌酸锂晶体生长速度低, 结晶电动势的贡献可以忽略不计^[15]。因此, 过冷度电动势 ϕ_{scl} 是界面波动的主因。根据过冷度电动势 ϕ_{scl} 的表达式 [$\phi_{scl} = (\alpha_s - \alpha_1)\Delta T$], 进一步推算得到界面的实际温

度振荡约为 $1.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这一界面温度的周期性振荡, 是造成 LN 晶体生长过程中等径阶段直径偏差的根源。由于流场内自然对流与强迫对流的耦合作用,

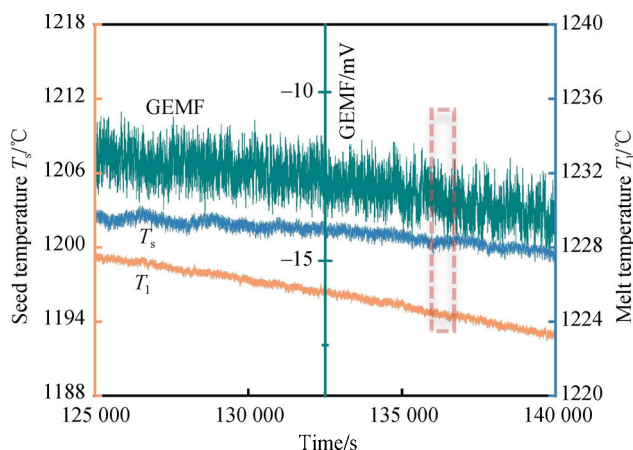
该界面本征温度振荡不可避免, 可以通过调整坩埚位置或者加厚保温罩来优化轴向温度梯度, 从而削弱界面温度波动, 提高晶体质量。



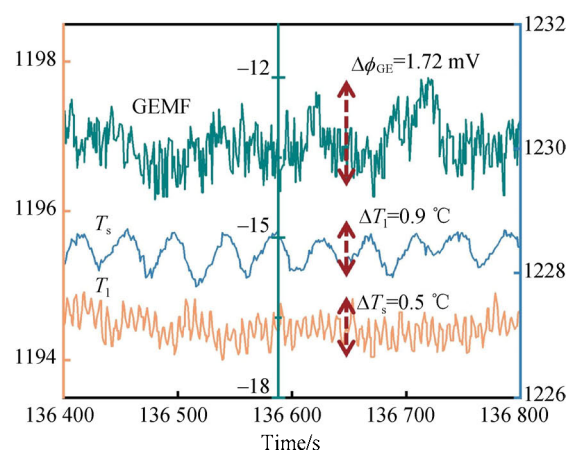
(a) Monitored parameters of growth process



(b) Actual crystal diameter and the target diameter



(c) Variations of GEMF, seed temperature, and melt temperature during the constant-diameter growth stage



(d) Differences in amplitude between GEMF and the temperatures of seed and melt

图 3 铌酸锂晶体生长过程中监控参数

Fig. 3 Monitoring parameters in the process of lithium niobate crystal growth

2.3 放肩过程的界面翻转现象

铌酸锂晶体工业生产中, 放肩阶段常出现“大脖子现象”, 表明控制参数失当, 导致生长界面发生翻转。鉴于具体成因及工艺优化策略尚不明确, 对生长全过程的界面本征电动势 GEMF 与籽晶温度 T_s 进行了时序分析(见图 4a), 并进一步构建了 $G-T_s$ 关系曲线(见图 4b)。根据前文分析的 GEMF 组成, 如果在 $G-T_s$ 曲线中画出塞贝克基线(斜率代表晶体塞贝克系数, 图 4c 中红色虚线), 那么稳定的生长界面就必然沿着基线推进^[28]。一旦发生界面翻转, 该线性关系会被打破, 曲线偏离塞贝克基线, 出现明显的“凸起”或“凹陷”, 意味着界面偏离热力学平衡状态。

将原始 GEMF 扣除塞贝克基线(即去除籽晶和熔体温度变化的影响), 得到 GEMF 偏差 $\Delta\phi_G$ ^[28]。由图 4c 可见, 在放肩初期(60 000~63 500 s), $\Delta\phi_G$ 呈现明显负向偏离“倒草帽状”; 而在放肩后期(63 500~70 000 s), 又表现出幅度更大的正向突起, 呈现“正草帽状”, 幅值大小直接反映界面翻转的剧烈程度。正草帽时对应的在恒定拉速下, GEMF 的变化主要来源于熔体温度变化引起的热电动势波动^[29], 根据式(8), $\Delta\phi_G$ 可以看作对熔体温度 T_t 波动的响应:

$$\Delta\phi_G = \alpha_1(T'_t - T_t) = \alpha_1\Delta T_t \quad (8)$$

晶体生长过程中晶体-熔体界面的传热传质行为复杂多变, 经典的温度边界层理论可一维边界层

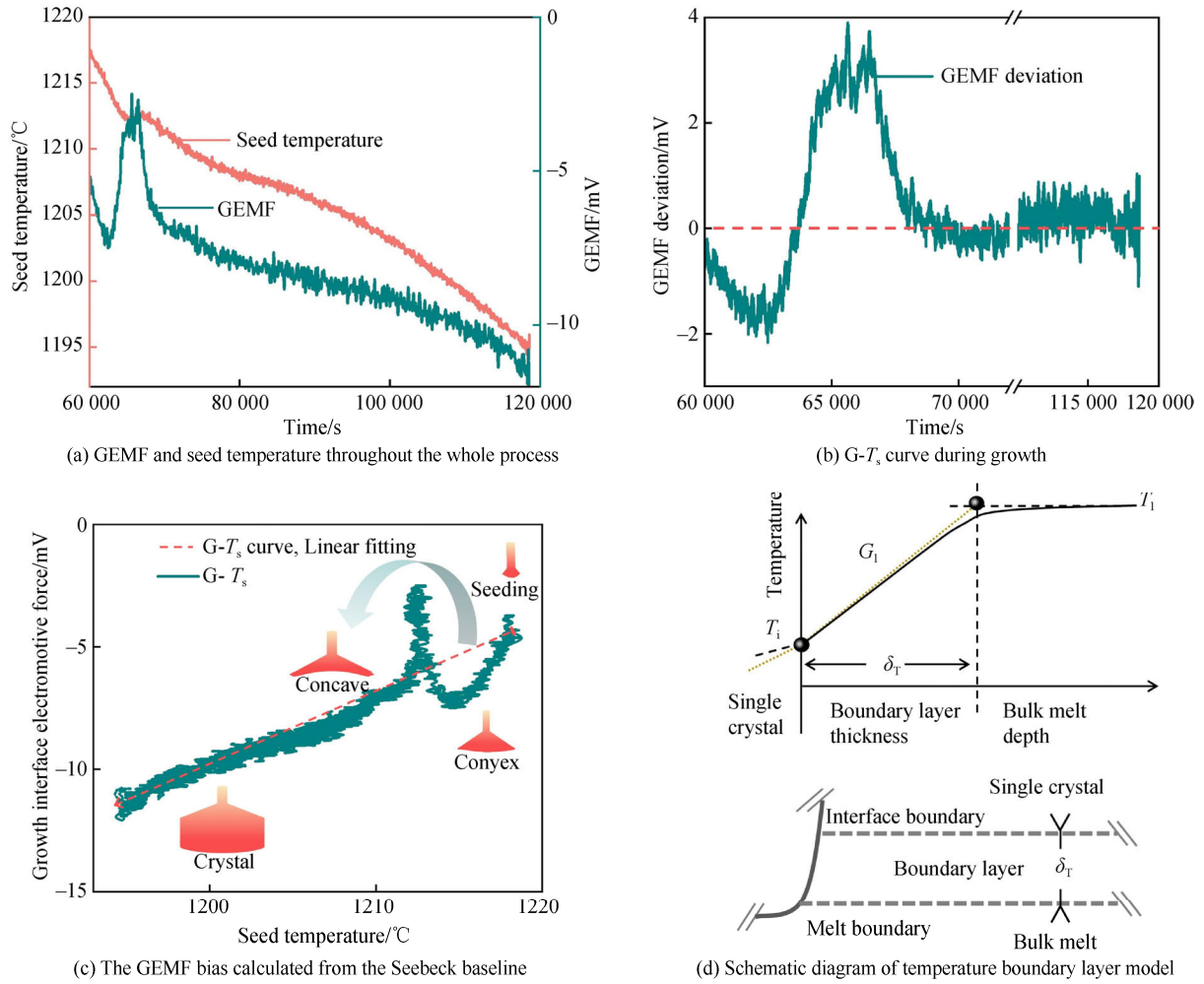


图4 铌酸锂晶体生长全程的 GEMF 与籽晶温度及温度边界层模型

Fig. 4 GEMF and seed temperature in the whole growth process of lithium niobate crystal and temperature boundary layer mode

简化局部传热过程^[30–31]。由于热传导与自然对流、强迫对流的共同作用,在晶体-熔体界面附近形成了显著的温度梯度,该梯度决定了热量从熔体向晶体的传热功率,进而直接影响晶体的结晶速率与界面稳定性。假设固液界面的温度恒为 T_i ,熔体平均温度为 T_l (满足 $T_l > T_i$),则在生长界面附近某一特定深度 δ_T 范围内(通常为百微米至毫米量级,如图 4d 所示),熔体温度随深度的增加逐渐趋向于 T_i ;而在此深度之外,熔体可被简化为温度分布均匀, δ_T 即为温度边界层厚度^[5]。

$$\delta_T = \beta \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} Pr^{-\frac{1}{3}} \quad (9)$$

式中: ν 为运动黏滞系数($1.12 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$); $Pr = 13.6$, 为 CLN 熔体的普朗特数^[32]; 系数 $\beta = 1.61$ 。由于运动黏滞系数、普朗特数代表熔体的本征物性,温度边界层厚度主要受晶体旋转速度(ω)影响(见图 5a 绿色曲线)。尽管 δ_T 原用于描述稳态温度边界层厚度,但其所表述的仍是温度扰动在熔体中的典型变

化尺度,故本文将用于估算扰动梯度项,作为近似处理:

$$\Delta G_1 = \frac{(T_l' - T_l)}{\delta_T} = \frac{\Delta T_l}{\delta_T} \quad (10)$$

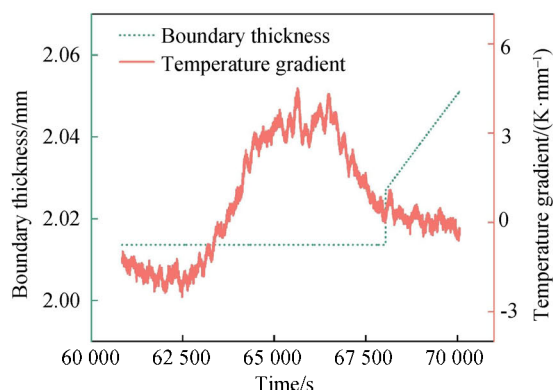
以下将重点分析放肩过程,即 60 000~70 000 s 内温度梯度的“正负草帽”现象。温度梯度是界面热流变化的驱动因素,根据傅里叶热传导定律,单位时间内从熔体传输至界面的热流变化 Δq 可由式(11)表示:

$$\Delta q = Ak_l \Delta G_1 \quad (11)$$

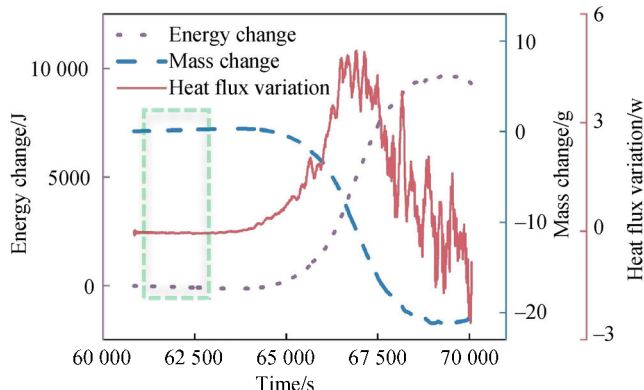
式中: k_l 为 CLN 熔体的导热系数($0.83 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[28]; A 为生长界面面积(m^2); Δq 变化趋势如图 5b 所示。在放肩初期,由于晶体生长界面面积 A 较小($\phi = 4 \sim 7 \text{ mm}$), Δq 变化不明显,但通过图 5b 的局部放大仍可以看出,其热流变化为负值,表明从熔体向界面传递的热量减少,使放肩初期呈凸界面生长。凸界面有利于减少初期包裹气泡和位错的产生,为等径

阶段打下良好基础。然而随着直径增加, 晶体导热面积增大, 散热能力增强, 边界层温度梯度进一步加剧。同时, 伴随强迫对流增强, 坩埚底部向晶体界面的热流显著增加, 造成界面中心温度上升, 热流量从负值逐渐转为正值, 这一热流场的变化驱动界面形貌由初期的凸形, 逐步过渡为平面, 甚至演化为凹形。此外, 因采用平放肩策略, 晶体直径在

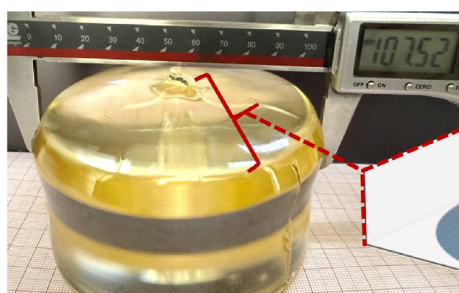
放肩中后期快速增加, 导致生长界面面积(A)显著增大, 进而使热流(q)变化幅度高于初始阶段(60 838~64 000 s)。如图 5b 中红色曲线 64 000 s 阶段后, 界面吸收热量已显著高于界面释放热量, 界面能量平衡发生偏移。从整体看, 受控于热流密度与对流模式的重构, 放肩阶段晶体生长界面存在着由凸变凹的趋势。



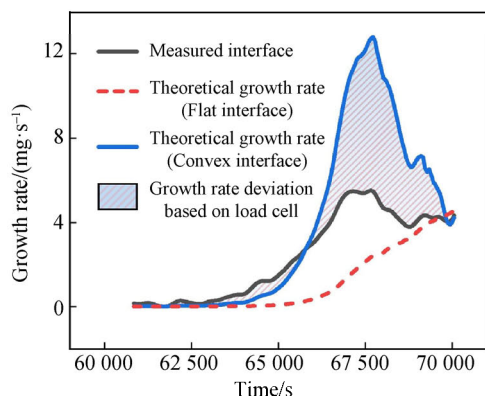
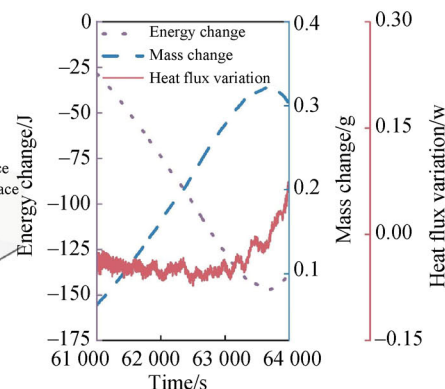
(a) The temperature boundary layer thick-ness and temperature gradient change



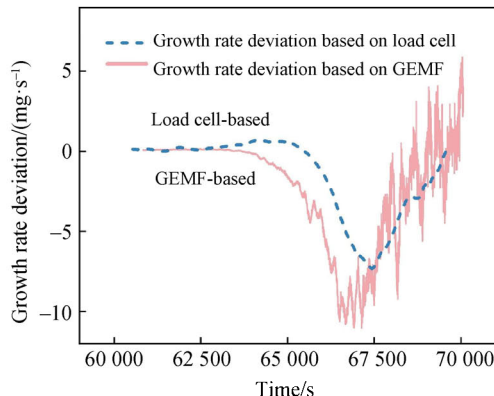
(b) The heat flux, energy and mass change in the shouldering process are calculated by the change of temperature gradient



(c) Photograph of the 4 inch LN crystal and schematic during the shouldering stage



(d) Actual growth, theoretical growth rate from Ref. [30] and corrected theoretical growth rate



(e) Theoretical mass loss due to interface inversion and mass loss calculated from GEMF deviation

图 5 铌酸锂晶体放肩过程中的温度边界层厚度、温度梯度、热流量、能量、质量变化及生长速率

Fig. 5 Temperature boundary layer thickness, temperature gradient change, heat flux, energy, mass change and growth rate in the shouldering process of lithium niobate crystal

事实上, 界面的输入能量包含熔体热扩散和结晶潜热, 输出能量为通过晶体的热扩散, 三者维持能量守恒。由于晶体为“被动”散热, 即晶体散热量取决于熔体的热扩散和结晶潜热的消耗/产生, 因而, 在界面能量缓慢变化的准静态过程中, 可认为三者的热平衡全部由熔体热扩散和结晶潜热引导。当晶体转速缓慢变化, 晶体侧的边界层温度梯度保持稳定, 热流量通过晶体扩散的功率不变, 界面能量的净输入全部由结晶消耗, 通过释放结晶潜热补充界面能量损失。边界层“不熔不长”时的能量守恒关系可表示为式(12), 式中 G_1 和 k_1 分别为晶体侧、熔体侧的平衡态温度梯度和导热系数。界面所吸收或释放的热流会直接反映为界面局部能量的变化, 在界面翻转过程中, 对流占优的改变导致熔体边界层温度 T_1 偏移(其本质是熔体传热能的改变), 熔体侧随之形成一个新的温度梯度 G'_1 , 新的能量守恒关系满足式(13)^[29], 式中: $V(\text{g}\cdot\text{s}^{-1})$ 为质量变化率; $L(456\text{ J}\cdot\text{g}^{-1})$ 为 CLN 晶体的结晶潜热成为新的能量守恒关系中的补偿项^[28]。

$$Ak_s G_s = Ak_1 G_1 \quad (12)$$

$$Ak_s G_s = Ak_1 G'_1 - VL \quad (13)$$

因此, 将界面翻转过程的净热流量 $\Delta q = Ak_1 \Delta G_1$ 积分, 可得总能量 ΔQ , 结果如图 5b 紫色曲线(从 60 838 s 的 -22.5 J 至 70 060 s 的 9269 J), ΔQ 的值完全由相变潜热所释放的能量决定, 所以整个放肩阶段中因界面翻转导致的质量变化可进一步表示为式(14):

$$\Delta m_{\text{deviation}} = -\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\Delta q(t)}{L} \right) dt \quad (14)$$

式中: 负号的含义是界面净输入能量; 累积的晶体质量为负时界面呈凹型, 反之呈凸型。由此建立了从 GEMF 偏差到晶体质量变化的直接关系, 表明晶体生长过程中电信号的瞬时波动能够反映出界面传热传质的热平衡偏移。放肩阶段中累积质量变化如图 5b 蓝色曲线所示, 界面翻转造成晶体实际质量比理论质量减少 21 g(从 60 838 s 的 0.05 g 至 70 060 s 的 -21 g)。特别是, 放肩阶段是一个动态过程, 这种质量亏损并非瞬时产生, 而是贯穿整个生长过程逐步累积的。而在图 5c 的放肩示意图中, 黄色虚线与实线分别代表理论和实际的界面轮廓, 生长界面在每一时刻都会从更加凸出的形态变得相对平缓。

为进一步验证 GEMF 原位监测的准确性, 将实际生长速率偏差与 GEMF 计算结果进行比较。假设在放肩过程中没有发生界面翻转, 晶体的理论生长

速率可由式(15)得到^[30]:

$$\frac{dm}{dt} = \pi r^2 v \rho + 2\pi r \frac{dr}{dt} \bar{z} \rho \quad (15)$$

式中: v 为晶体提拉速率($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$); r 为界面半径; $\bar{z}$ 为锥环等效厚度, 与提拉速率无关。计算理论生长速率时仅考虑了平界面的状况, 然而实际上, 晶体在放肩初期界面必然会凸向熔体, 该凸起轮廓可近似看作抛物面^[33]。因此, 可对式(15)进行补充, 假设凸起的挠度和时间成正比, 比例系数为 k :

$$\frac{dm}{dt} = \pi r^2 v \rho + 2\pi r \frac{dr}{dt} \bar{z} \rho + \rho \pi k \left(tr \frac{dr}{dt} + \frac{1}{2} r^2 \right) \quad (16)$$

将该理论值与实际测得的生长速率进行对比, 如图 5d 所示, 两者在整体趋势上基本一致。但从峰值对比进行分析, 理论的最大生长速率约为 $12\text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$, 而实际测量值则明显较低, 约 $7\text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$, 两者差值即为生长速率偏差(图 5d 黑色与蓝色线间阴影部分)。此外, 如图 5e 所示, GEMF 推算的生长速率偏差与实际测量结果的变化趋势高度一致。GEMF 的响应时间相比晶体称重传感器领先约 600 s, 充分体现出其在大尺寸晶体生长过程中的高时效性与动态跟踪优势, 为复杂界面演化过程的精准解析提供可靠支撑。

基于界面翻转过程中传热与传质的实时轨迹分析, 可总结出维持界面稳定生长的控制准则: 在 LN 晶体生长过程中, 应确保 GEMF 轨迹沿塞贝克基线所代表的参考趋势平稳演化, 避免出现剧烈偏离。当 $G-T_s$ 曲线出现偏离塞贝克基线的趋势时, 说明界面即将发生翻转, 此时可通过降低转速或增强径向温度梯度等调控措施, 抑制界面翻转, 稳定晶体生长。

3 结论

本工作将界面相本征电动势(GEMF)技术与提拉速度、晶体转速及加热功率等关键工艺参数相结合, 实现了对 4 英寸 LN 晶体生长过程的原位诊断。结果表明, GEMF 中的过冷度电动势分量能够准确反映晶体生长界面的周期性温度波动, 该波动是导致等径阶段晶体直径偏差的主要原因。此外, GEMF 精准捕捉到放肩过程中的界面翻转现象, 通过建立边界层一维简化的热质传输模型, 揭示了电信号偏差、温度波动与质量响应之间的定量关系。局部热流波动会引发界面热平衡偏移, 进而影响结晶速率和质量稳定性。相较于传统监测方法, 该模型实现了从电信号到物理生长状态的

实时映射, 为解析界面失稳机理、预测结晶质量偏差, 以及构建界面闭环反馈控制系统提供了行之有效的技术方案, 对实现大尺寸、高质量晶体的可控制备具有重要意义。

参考文献:

- [1] KONG Y F, BO F, WANG W W, et al. Recent progress in lithium niobate: Optical damage, defect simulation, and on-chip devices[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(3): e1806452.
- [2] BOES A, CHANG L, LANGROCK C, et al. Lithium niobate photonics: Unlocking the electromagnetic spectrum[J]. *Science*, 2023, 379(6627): eabj4396.
- [3] 刘锋, 陈昆峰, 彭超, 等. 大尺寸晶体快速生长理论与技术的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(增刊 1): 1732–1744.
LIU Feng, CHEN Kunfeng, PENG Chao, et al. *J Synth Cryst*, 2022, 51(Suppl 1): 1732–1744.
- [4] 孙军, 郝永鑫, 张玲, 等. 铌酸锂晶体及其应用概述[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(6): 947–964.
SUN Jun, HAO Yongxin, ZHANG Ling, et al. *J Synth Cryst*, 2020, 49(6): 947–964.
- [5] RUDOLPH P, WANG W, TSUKAMOTO K, et al. Transport phenomena of crystal growth: Heat and mass transfer[C]//Selected Topics on Crystal Growth: 14th International Summer School on Crystal Growth, Dalian. AIP, 2010.
- [6] TIAN H, TAN P, MENG X D, et al. Effects of growth temperature on crystal morphology and size uniformity in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ and $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3$ single crystals[J]. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(1): 325–330.
- [7] 刘俊诚, 介万奇, 周尧和. ACRT 过程 Ekman 流场的实验研究[J]. *金属学报*, 1996, 32(3): 269–273.
LIU Juncheng, JIE Wanqi, ZHOU Yaohe. *Acta Metall Sin*, 1996, 32(3): 269–273.
- [8] ZHOU B R, JIE W Q, WANG T, et al. Modification of growth interface of CdZnTe crystals in THM process by ACRT[J]. *J Cryst Growth*, 2018, 483: 281–284.
- [9] FANG H S, PAN Y Y, ZHENG L L, et al. To investigate interface shape and thermal stress during sapphire single crystal growth by the Cz method[J]. *J Cryst Growth*, 2013, 363: 25–32.
- [10] LI X H, JIANG D P, WANG J Y, et al. Numerical simulation of heat transfer and convection for CaF_2 crystal growth by vertical bridgman growth method[J]. *Cryst Res Technol*, 2020, 55(3): 1900191.
- [11] 孙德辉, 韩文斌, 李陈哲, 等. 8 英寸铌酸锂晶体生长研究[J]. *J Synth Cryst*, 2024, 53(3): 434–440.
SUN Dehui, HAN Wenbin, LI Chenzhe, et al. *J Synth Cryst*, 2024, 53(3): 434–440.
- [12] 杨明亮, 王瑞仙, 孙贵花, 等. 机器学习在晶体生长中的应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(7): 2412–2424.
YANG Mingliang, WANG Ruixian, SUN Guihua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(7): 2412–2424.
- [12] 杨明亮, 王瑞仙, 孙贵花, 等. 机器学习在晶体生长中的应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(7): 2412–2424.
YANG Mingliang, WANG Ruixian, SUN Guihua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(7): 2412–2424.
- [13] ASADIAN M, SEYEDEIN S H, ABOUTALEBI M R, et al. Optimization of the parameters affecting the shape and position of crystal–melt interface in YAG single crystal growth[J]. *J Cryst Growth*, 2009, 311(2): 342–348.
- [14] KUTSUKAKE K, NAGAI Y, BANBA H. Virtual experiments of Czochralski growth of silicon using machine learning: Influence of processing parameters on interstitial oxygen concentration[J]. *J Cryst Growth*, 2022, 584: 126580.
- [15] ZHU Y Z, MA D C, LONG S W, et al. *In-situ* detection of growth striations by crystallization electromotive force measurement during Czochralski crystal growth[J]. *J Cryst Growth*, 2017, 475: 70–76.
- [16] MILLER D C, VALENTINO A J, SHICK L K. The effect of melt flow phenomena on the perfection of czochralski grown gadolinium gallium garnet[J]. *J Cryst Growth*, 1978, 44(2): 121–134.
- [17] SCHWABE D, SUMATHI R R, WILKE H. The interface inversion process during the Czochralski growth of high melting point oxides[J]. *J Cryst Growth*, 2004, 265(3/4): 494–504.
- [18] FAIEZ R, REZAEI Y. Numerical study on the effect of temperature oscillations on the crystallization front shape during Czochralski growth of gadolinium gallium garnet crystal[J]. *Mater Res Express*, 2017, 4(10): 105903.
- [19] ZHU Y Z, TANG F, YANG X, et al. *In-situ* detection of convection and rotation striations by growth interface electromotive force spectrum[J]. *J Cryst Growth*, 2018, 487: 120–125.
- [20] ZHU Y Z, LIN S P, LIU Z H, et al. *In situ* visualization of the quasi-periodic crystal growth interface fluctuation by growth interface electromotive force spectrum in a Czochralski system[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(7): 1107–1113.
- [21] WANG W J, ZHU Y Z, WANG B. Interface diagnostics: *in situ* prediction of constitutional supercooling and backmelting by growth interface electromotive force[J]. *Mater Des*, 2023, 232: 112070.
- [22] KIMURA H, UDA S. Conversion of non-stoichiometry of LiNbO_3 to constitutional stoichiometry by impurity doping[J]. *J Cryst Growth*, 2009, 311(16): 4094–4101.
- [23] UDA S, SHIMAMURA K, FUKUDA T. Intrinsic LiNbO_3 melt species partitioning at the congruent melt composition. III. Choice of the growth parameters for the dynamic congruent-state growth[J]. *J Cryst Growth*, 1995, 155(3/4): 229–239.
- [24] UDA S, KOYAMA C. The population and activity of oxygen in the diffusion boundary layer within a congruent LiNbO_3 melt[J]. *J Cryst Growth*, 2020, 548: 125837.
- [25] CAHN J W. Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials[J]. *Acta Metall*, 1960, 8(8): 554–562.
- [26] SHI Q L, UDA S. Non-steady-state crystal growth of LiNbO_3 in the presence of an interface electric field[J]. *J Cryst Growth*, 2021, 566: 126161.
- [27] ZHENG W T, ZHU Y Z, JIANG X L, et al. Interface diagnostics: Equivalent circuit characterization for a growing bulk single crystal[J]. *Cryst Growth Des*, 2024, 24(23): 10046–10053.
- [28] ZHU Y Z, DING J L, WANG W J, et al. Interface diagnostics: *in situ* determination of crystal–melt interface shape evolutions *via* probing growth interface electromotive force[J]. *Acta Mater*, 2022, 238: 118242.
- [29] 蒋先龙, 郑玮涛, 朱允中. 原位诊断铌酸锂晶体生长界面的翻转现象[J]. *人工晶体学报*, 2025, 54(4): 533–542.

- JIANG Xianlong, ZHENG Weitao, ZHU Yunzhong. J Synth Cryst, 2025, 54(4): 533–542.
- [30] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 南京: 南京大学出版社, 2019.
- [31] BURTON J A, PRIM R C, SLICHTER W P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. part I. Theoretical[J]. J Chem Phys, 1953, 21(11): 1987–1991.
- [32] JING C J, IMAISHI N, YASUHIRO S, et al. Three-dimensional numerical simulation of spoke pattern in oxide melt[J]. J Cryst Growth, 1999, 200(1/2): 204–212.
- [33] JENSEN M N, HELLESØ O G. Measuring the end-face of silicon boules using mid-infrared laser scanning[J]. CrystEngComm, 2021, 23(26): 4648–4657.

***In-situ* Diagnosis of Interfacial Heat Transport During Growth Process of 4-inch Lithium Niobate Crystals**

LI Sijin, YAN Jingyu, XIE Yixiao, ZHU Yunzhong

(Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction Although the Czochralski method for large-size crystal growth has been developed for over a century, the *in-situ* acquisition of interface states becomes a challenge due to the extreme environment of high temperature, high pressure, strong electromagnetic interference, and the coexistence of solid, liquid, and gas phases. To address the challenge of real-time monitoring of interface instability during the growth of large lithium niobate crystals, we combined the temporal evolution of key process parameters such as pulling rate, rotation rate, and power-of a 4-inch optical-grade lithium niobate crystal with the synchronous time of its growth interface's intrinsic growth interface electromotive force (GEMF). This integration enabled a full-process *in-situ* analysis of how growth conditions affect the growth interface. The GEMF analysis revealed pronounced interface instability phenomena, which sensitively, quantitatively, and in real time reflect temperature fluctuations at the interface and the inversion phenomena during shoulder growth, thus filling the detection blind spots left by conventional load-cell sensors and thermocouples. In this work, a correlation model between GEMF and interfacial heat and mass transfer was established, and an *in-situ* method was proposed to evaluate the stability of the crystal growth interface, providing a crucial theoretical foundation and an innovative technical approach for the preparation of high-quality, large-size crystals.

Methods For the synthesis of CLN polycrystalline powder, high purity (99.99%) materials of Li_2CO_3 and Nb_2O_5 in a molar ratio of 0.946 were mixed, ground and calcined. Afterwards, the ground mixture was molten in a platinum crucible in a CZ furnace. The key process parameters such as pulling rate, rotation rate and power of 4 in optical grade lithium niobate crystal were synchronously recorded together with the intrinsic growth interface electromotive force (GEMF), thereby establishing a quantitative correlation between GEMF signals and heat-mass transport. This approach enabled *in-situ* detection and real-time feedback control of interface instabilities, including temperature fluctuations and interface inversion, during the shoulder growth stage. The seed temperature (T_s) and crucible temperature (T_l) were monitored by thermocouples connected to a model Eurotherm 2404 thermometer ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Platinum wires were employed as leads and electrodes, with a positive electrode affixed to the seed and a negative electrode to the base of the platinum crucible. The GEMF between the growing crystal and the melt was measured by a model Keithley 2100 micro-voltmeter ($\pm 0.1\ \mu\text{V}$).

Results and discussion The pronounced interface fluctuations and the intense interface inversion during the shouldering stage phenomena that are difficult to detect using conventional methods can be clearly determined. The validation with extensive production data from large-size crystals demonstrates that compared with conventional detection techniques, GEMF can provide real-time and valuable information on the interface state. Furthermore, a quantitative relationship between GEMF deviation and crystal mass loss is established and a feedback strategy for regulating interface stability is proposed *via* integrating GEMF measurements with time-series analysis of crystal growth parameters.

Based on real-time trajectory analysis of heat and mass transfer during interface inversion, a control criterion for maintaining stable interface growth is established. During LN crystal growth, the GEMF trajectory can evolve smoothly along the reference trend represented by the Seebeck baseline, avoiding sharp deviations. When the $G - T_s$ curve exhibits a tendency to deviate from the Seebeck baseline, it indicates that interface inversion is imminent. At this stage, reducing the rotation rate or enhancing the radial temperature gradient can suppress interface inversion and stabilize crystal growth.

Conclusions In this study, the growth interface electromotive force (GEMF) technique was combined with the key process parameters such as pulling rate, crystal rotation rate and heating power to enable the *in-situ* diagnostics of the 4-inch lithium niobate (LN) crystal growth process. The results showed that the supercooling electromotive force component of the GEMF signal could

accurately reflect the periodic temperature fluctuations at the crystal growth interface, which were identified as the primary cause of diameter deviations during the constant-diameter stage. Furthermore, GEMF measurements precisely captured the interface flipping phenomenon during the shouldering process. The quantitative relationships among electrical signal deviation, temperature fluctuation, and mass response were elucidated *via* establishing a simplified one-dimensional heat-mass transport model for the boundary layer. Local fluctuations in heat flux could induce thermal-equilibrium shifts at the interface, thereby affecting crystallization rate and mass stability. Compared with conventional monitoring methods, the proposed model enabled real-time mapping from electrical signals to the physical growth state, providing an effective technical approach for elucidating interface instability mechanisms, predicting crystallization quality deviations, and constructing closed-loop feedback control systems for the interface. This methodology could have a significant promise for the controllable growth of large-size, high-quality crystals.

Keywords lithium niobate; crystal growth; interface electromotive force; *in-situ* diagnostics

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



朱允中，2006~2015 年于中山大学物理科学与工程技术学院完成本硕博学业,获工学博士学位。现任中山大学中法核工程与技术学院副教授，博士生导师。主要从事晶体生长机理、工艺过程、数值仿真、及其生长设备研究。提出界面原位诊断技术，用于实时观测、评估、控制晶体生长状态和复杂扰动，研制缺陷可控的大尺寸、高品质人工晶体。发表第一作者及通讯作者论文 30 余篇，获 16 项授权发明专利，成果获多项国家自然科学基金、省部级自然科学基金、广东省青年人才计划和产业转化等资助。



李思谨，中山大学中法核工程与技术学院硕士研究生，研究方向为大尺寸晶体生长界面失稳的机理研究。所在课题组研究方向包括：核辐射探测用闪烁晶体、激光器用激光晶体；固液相界的电化学与半导体异质结特性；基于机器学习的熔体对流与传热传质行为研究。