

文章编号: 1000-324X(2008)03-0439-04

蓝宝石单晶的气孔形成研究

姚 泰, 韩杰才, 左洪波, 孟松鹤, 张明福, 李常青

(哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用冷心放肩微量提拉法 (SAPMAC 法) 生长的蓝宝石晶体, 气孔是其主要缺陷. 本文探讨了影响气孔形成的工艺因素, 从晶体生长动力学角度分析了气孔形成机理. 结果表明, 通过优化温场、选择合适的生长速度及控制微凸固 / 液界面形状, 可有效降低晶体中气孔的数量.

关 键 词: 气孔形成; 蓝宝石晶体; 冷心放肩微量提拉法

中图分类号: O77 **文献标识码:** A

Bubble Formation in Sapphire Single Crystals

YAO Tai, HAN Jie-Cai, ZUO Hong-Bo, MENG Song-He, ZHANG Ming-Fu, LI Chang-Qing

(Research Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Sapphire single crystal was grown by micro-pulling and shoulder at cooled center (SAPMAC) technique and the air bubbles were observed as one of the main defects in the as-grown crystals. Based on the growth parameters, the formation mechanism of the bubbles was discussed in the view of the crystal growth kinetics. It suggests that optimizing the temperature distribution in the furnace, selecting a suitable growth velocity and adopting a slightly convex interface to the melt can effectively reduce the quantity of bubbles.

Key words: bubble; sapphire crystal; SAPMAC

1 引言

蓝宝石单晶体由于其优异的物理、机械性能, 倍受人们的关注, 广泛用于航空、电子等领域^[1-3]. 气孔是蓝宝石单晶体中主要的缺陷之一, 气孔的存在显著降低了蓝宝石晶体的透过率和力学等性能. 熔体法生长晶体通常伴随着熔体中气体及生长气氛中气体的俘获^[4-6], 目前对于蓝宝石单晶中气孔形成原因还没有达成一致观点, 通常认为气孔来源于 Al_2O_3 熔体在高温条件下分解释放出气体, 或者是坩埚及原材料所含的杂质在加热过程中相互作用而形成的气体^[7-9]. SAPMAC 法^[10] 生长 $\phi 200\text{mm} \times 200\text{mm}$ 蓝宝石单晶, 由于晶体尺寸巨大, 仅比坩埚内径小 10~20mm, 而且生长过程中仅在引晶和放肩阶段进行少量提拉和缓慢旋转, 晶体生长的大部分时间内熔体中只存在自然对流作用, 导致熔体中的气体不利于排除, 为此, 本工作

针对 SAPMAC 长晶法对气孔形成原因和机制进行了分析探讨, 寻求降低蓝宝石晶体中气孔密度的方法.

2 实验方法

实验使用电阻加热生长设备进行晶体生长, 电阻加热功率 60kW, 输入电压 380V, 籽晶方向为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, 将 27kg 纯度达 99.997% 以上的蓝宝石碎晶料放入钨坩埚中, 真空度 $< 10^{-4}\text{Pa}$, 加热 6h 至 2100°C , 保温 4h 使原料完全熔化且温场稳定后逐渐下降籽晶进行引晶, 引晶完成后即可适当调整电压, 以 0.03V/h 速度降温完成晶体的生长^[11,12].

3 实验结果和讨论

3.1 固 / 液界面生长角对气孔形成的影响

由于气体在晶体中溶解度远远小于熔体中的溶

收稿日期: 2007-05-22, 收到修改稿日期: 2007-07-04

作者简介: 姚 泰 (1975-), 男, 博士研究生. E-mail: yyhao@hit.edu.cn

解度, 因此, 随着固 / 液界面的推移, 气体不断从晶体中排出, 并在结晶前沿处形成高的气体聚集区. 为了简化分析, 假设熔体中各处的化学成份均匀, 熔体中气孔为球形, 且晶体生长速度不变. 图 1 为简化的气孔受力分析模型, l, s, g 分别代表液相、固相和气相; 半径为 r 的气孔所受浮力为 F_f ; f_1 为气孔对晶体的压力; f_2 为晶体对气孔的反作用力; f_3 为 F_f 力沿晶体表面向上的分力; f_4 为由于熔体流动及重力所产生的对气孔的作用力; 定义 α 为晶体生长角.

考虑到气孔质量很小, 所受重力可以忽略, 因此当气孔与晶体接触, 且处于力学平衡状态时, 由阿基米德定律和粘性流体斯托克斯公式可得:

$$r = \left(\frac{9\eta\nu}{2\rho_{\text{熔}}g\cos\alpha} \right)^{1/2} \quad (0 < \alpha < 90^\circ) \quad (1)$$

其中 r —气孔半径, $\rho_{\text{熔}}$ —熔体密度, η —熔体粘滞系数; ν —晶体生长速度.

根据假设, η 、 ν 和 $\rho_{\text{熔}}$ 均为定值, 气孔半径 r 是生长角 α 的函数, 其关系如图 2 所示. 可见,

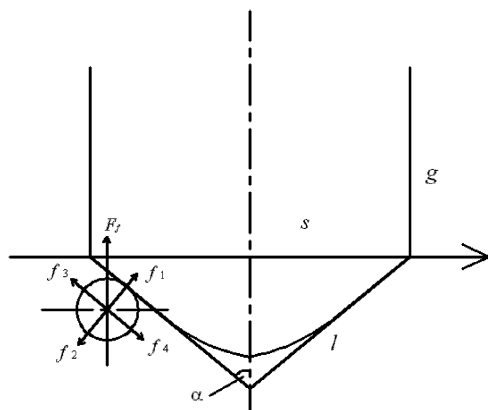


图 1 熔体中气孔受力分析示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the stresses on the air bubble in melt

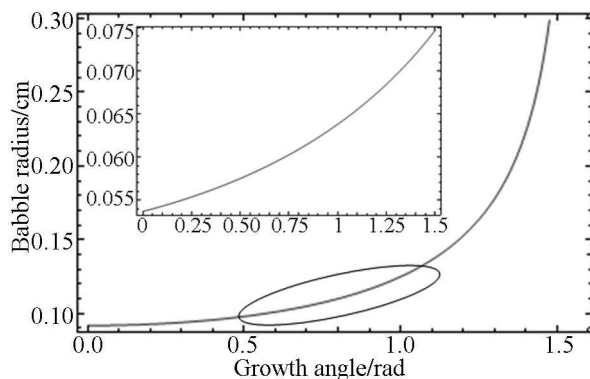


图 2 生长角 α 与气孔半径 r 的关系

Fig. 2 Relationship between growth angle and bubble radius

当 $\alpha > \pi/3$ 时, 气孔半径随着 α 增大而增大; 而当 $\alpha < \pi/6$ 时, 气孔半径随 α 的减小变化并不明显.

此外, 由图 1 中的几何关系可知, 气孔上升排出熔体的条件为 $f_3 > f_4$, 即:

$$\cos\alpha > 9\eta\nu_{\text{熔}}/2r^2\rho_{\text{熔}}g \quad (2)$$

可见, 随着 α 减小, 气孔越容易排出.

由于缺少外来强迫对流驱动力, 生长角对气孔形成的影响显得尤为重要. 本实验选取生长角 $\alpha = 30^\circ \sim 50^\circ$ (温场分布如图 3 所示), 根据上述结论计算, 在保持其他条件不变时, 大部分气孔尺寸介于 $0.4 \sim 0.6$ mm 之间, 该值比实验结果所测得的数值偏大, 这可能是由于晶体生长速度存在波动误差引起的. 一般认为, 微凸向熔体的固 / 液界面形状有利于排杂和生长高质量晶体^[13,14], 本实验采用冷心技术, 只要选择合适的热交换流量和速率, 可以较容易实现凸界面生长并排出气体的.

3.2 固 / 液界面微观结构对气孔形成的影响

气孔形成过程就是其不断与晶体生长表面接触并被俘获的过程, 因此气孔的形成不仅与前所述的固 / 液界面宏观形貌有关, 也与界面的微观形态密切相连.

蓝宝石晶体生长界面是非光滑平面, 由于原子不规则排列的结构缺陷或者杂质缺陷而形成台阶结构; 此外, 由于蓝宝石晶体的各向异性, 晶面生长速度也各不相同, 在一定程度上加大了台阶状生长趋势. 图 4 所示为台阶结构示意图, 图中 ν_1 、 ν_2 分别表示晶面 1 和晶面 2 的生长速度, ν_3 为 ν_1 、 ν_2 的矢量和, ν_4 即为晶体的生长速度 ν . 各晶面生长速度的不同必然造成固 / 液界面生长台阶结构的发展, 来不及排出的气体很容易在此富集并最终被生长在晶体中, 形成气孔.

实验还观察到一连串与晶体生长方向垂直分

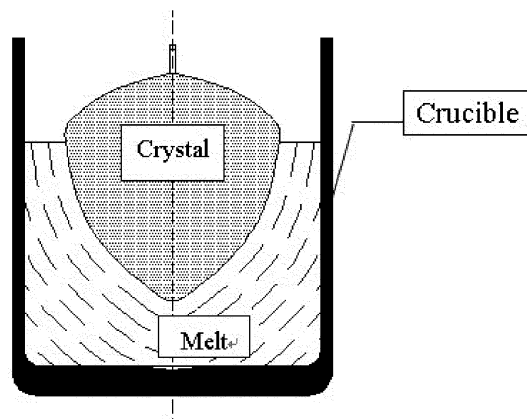


图 3 SAPMAC 法温场分布示意图

Fig. 3 Schematic of temperature field distribution in SAPMAC technique

布的气孔带 (如图 5). 这是由于生长过程中, 蓝宝石单晶结晶温度很高 (达 2050°C 左右), 晶体结晶时在结晶前沿处存在强烈辐射换热过程, 根据热平衡方程:

$$\nu H = Q_1 - Q_2 \quad (3)$$

其中, ν —晶体生长的平衡速度; H —结晶热; Q_1 —从相边界处沿着晶体释放出的热; Q_2 —进入到结晶前沿的热. 可见, 减小从晶体中流出的热量 Q_1 就可以降低该晶体生长速度. 在单晶生长过程中, 由于气孔透过性较晶体的透过性差, 特别是含有杂质的气孔, 其透过性更低, 因此, 当某些微小气孔被生长的晶体俘获后, 就会弱化气孔周围区域内晶体与熔体间的辐射换热效应, 使该区域晶体生长速度相对其它区域低, 导致该区域出现凹槽, 而凹槽的形成更加有利于气体在此处的富集, 进一步促进了新气孔在该区域的形成, 如此反复, 最终在晶体内部形成了规则的气孔带.

3.3 生长速度对气孔形成的影响

蓝宝石晶体生长过程中, 晶体生长速度也是影响气孔形成的重要因素之一. 在本实验中, 保持其他条件不变, 当晶体以 $\nu < 0.3\text{mm/h}$ 的速度生长时, 相界面表面较为平坦, 可以获得无气孔且表面光滑的高质量晶体 (图 6 为 $\nu=0.2\text{mm/h}$ 生长条件下获得的高质量蓝宝石单晶, 图 7 为由此单晶加工出

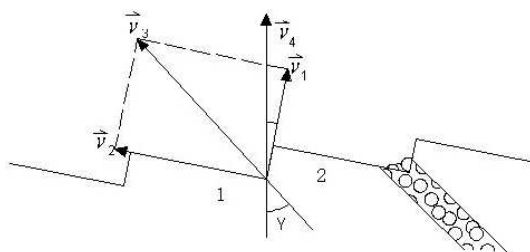


图 4 因各晶面生长速度不同形成的台阶结构

Fig. 4 Step-like structure caused by different growth velocities of the crystal faces of crystal faces

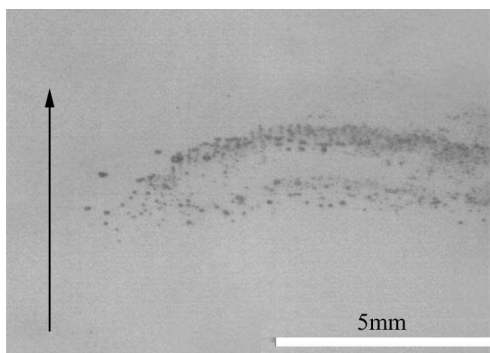


图 5 蓝宝石晶体中的气孔带

Fig. 5 Bubble bands in sapphire crystal

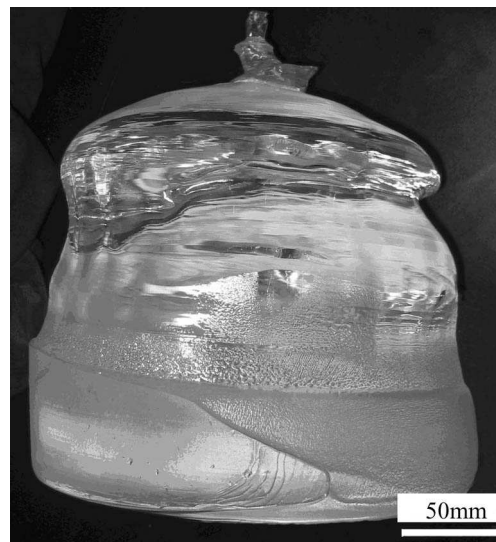


图 6 $\nu=0.2\text{mm/h}$ 时蓝宝石单晶的形貌

Fig. 6 Picture of sapphire crystal when $\nu=0.2\text{mm/h}$

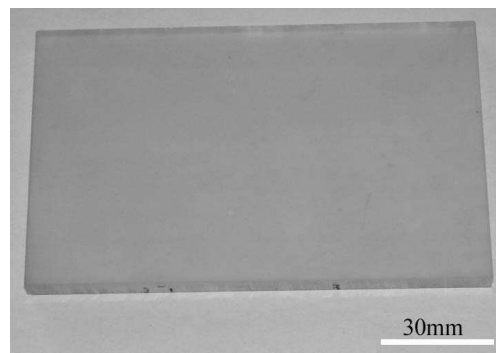


图 7 130mm×80mm×10mm 的蓝宝石单晶片照片

Fig. 7 Sapphire crystal wafer with dimension of 130mm×80mm×10mm

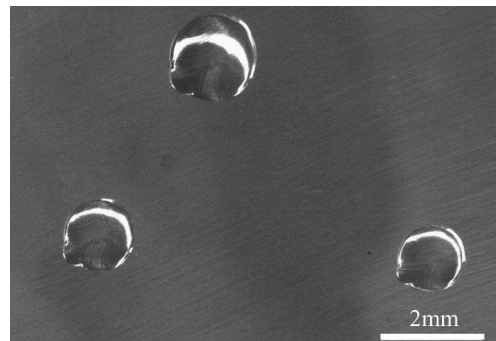


图 8 球形气孔的形貌

Fig. 8 Spherical bubble in sapphire crystal

的 130mm×80mm×10mm 的光学晶体片); 当 $\nu=1\sim 2\text{mm/h}$ 时, 结晶前沿接近晶体边缘处的区域会首先失去稳定性, 表面不再平坦, 与此区域接触的气孔很容易被俘获, 有时可以形成 $\phi 2\text{mm}$ 的气孔 (如图 8); 继续增大结晶速度至 $\nu > 3\text{mm/h}$ 时, 这种失稳区域将波及整个结晶前沿, 界面处形成大量的凹槽和凸起, 气孔的捕获过程变得杂乱无序, 晶体

内布满气孔, 表面凹凸不平, 晶体质量很差, 如图 9 所示.

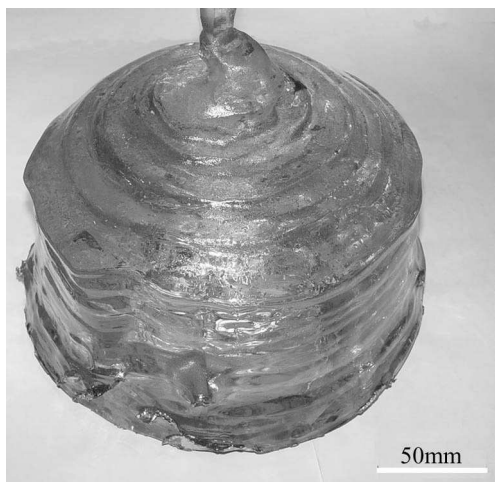


图 9 $\nu > 3\text{mm/h}$ 时蓝宝石晶体照片

Fig. 9 Picture of sapphire crystal when $\nu > 3\text{mm/h}$

4 结论

从固 / 液界面形状、生长速率和微观界面形态等方面分析了大尺寸蓝宝石单晶生长工艺中影响气孔形成的原因. 研究结果表明, 除了选用高纯度的原料, 并将熔体在 2100°C 下进行长时间的保温、排气外, 还需采取以下措施来减少气孔缺陷.

1. 固 / 液界面形状凸向熔体有利于排杂和消除气孔缺陷, 根据计算认为, 生长角 $\alpha = 30^\circ \sim 50^\circ$ 为宜.

2. 生长速度小于 0.3mm/h , 有利于固 / 液界面

的稳定, 气孔密度明显减少, 可获得大尺寸、高透过率的蓝宝石单晶体.

参考文献

- [1] Pélissier J L, Partouche-Sebban D. *Physica B: Condensed Matter.*, 2005, **364** (1–4): 14–28.
- [2] Hong S K, Kim B J, Park H S, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1998, **191** (1–2): 275–278.
- [3] Zhou G Q, Dong Y J, Xu J, *et al.* *Materials Letters*, 2006, **60** (7): 901–904.
- [4] Nicoara I, Nicoara D, Sofonea V. *J. Cryst. Growth*, 1990, **104** (1): 169–174.
- [5] Antonov P I, Kurlov V N. *Prog. Cryst. Growth Caract.*, 2002, **44** (2): 63–122.
- [6] Van Huis M A, Van Veen A, Labohm F, *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2004, **216**: 149–155.
- [7] Bunoio O M, Nicoara I, Santailier J L, *et al.* *Cryst. Res. Technol.*, 2005, **40** (9): 852–859.
- [8] Borodin V A, Lonov A M, Yalovets T N, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1990, **104** (1): 157–164.
- [9] Tatarchenko V A, Yalovets T N, Satunkin G A, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1980, **50** (1): 335–340.
- [10] 韩杰才, 左洪波, 孟松鹤, 等. *人工晶体学报*, 2005, **34** (1): 193.
- [11] Yao T, Zuo H B, Han J C, *et al.* *Chinese Journal of Aeronautics*, 2006, **19**: 78–81.
- [12] 姚泰, 左洪波, 孟松鹤, 等. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, **39** (5): 794–796.
- [13] 潘普林 B R. *晶体生长*. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981. 43–50.
- [14] 张克从, 张乐溥. *晶体生长科学与技术*. 北京: 科学出版社, 1997. 205–280.