

导模法生长微孔蓝宝石晶体工艺及性能研究

王东海¹, 薛艳艳¹, 李 纳¹, 周仕明¹, 徐晓东², 李东振², 徐 军¹, 王庆国¹

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 高等研究院, 上海 200092; 2. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 徐州 221116)

摘 要: 采用导模法生长了内孔径 470 μm 的蓝宝石晶棒和内孔径 160 μm 板形蓝宝石晶体。基于求解拉普拉斯方程的数值解, 得到生长界面处微孔的熔体膜轮廓曲线, 采用插入钼丝的方法设计了生长模具以形成和维持晶体内的微孔尺寸, 同时解决了微孔蓝宝石生长过程中的两个难点: (1) 获得高质量的蓝宝石晶体; (2) 在蓝宝石晶体中形成并维持所需的内孔尺寸。所生长的晶体透明完整、无开裂、双晶摇摆曲线测定显示其衍射半峰宽为 3.8', 具有良好的结晶质量

关 键 词: 微孔蓝宝石晶体; 导模法; 晶体生长

中图分类号: O782 文献标识码: A

Micro-tube Sapphire Crystal Grown by the Edge-defined-film Fed Method

WANG Dong-Hai¹, XUE Yan-Yan¹, LI Na¹, ZHOU Shi-Ming¹, XU Xiao-Dong²,
LI Dong-Zhen², XU Jun¹, WANG Qing-Guo¹

(1. Institute for Advanced Study, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Sapphire rod with micro-tube (inner diameter: 470 μm) and sapphire plate with micro-tube (inner diameter: 160 μm) were grown by the edge-defined-film fed method (EFG). Profile curves of the small liquid menisci were investigated on the base of numerical solution of the Young-Laplace equation. By inserting Mo wires, new type of die was designed to form and sustain size of micro-tube in the volume of the crystal. Two problems were solved at the same time: 1) obtaining high quality sapphire crystal; 2) forming and sustaining necessary micro-tube sizes in the volume of the crystal. The crystal were transparent, colorless, no cracking and good XRC value of 3.8 arcmin, demonstrating the high quality of the as-grown crystal.

Key words: micro-tube sapphire crystal; edge-defined-film fed growth method; crystal growth

蓝宝石晶体由于具有优异的机械性能、电学性能、光学性能和化学稳定性而被广泛应用于精密仪表机械轴承、绝缘材料、窗口材料和光学元件材料等方面。内部具有微孔(内径小于 1 mm)的蓝宝石由于其特殊的结构, 可用作高压核磁共振波谱的高灵敏度器件^[1]、汽车照明用高效短弧灯^[2]、小型微波

气体放电等离子体源, 以及用来测量高温高压下的液态金属、合金或石墨的热物理性质^[3]; 微孔蓝宝石晶体同样被应用于肿瘤学, 在光动力学疗法和激光热物理疗法中用微孔蓝宝石晶体作为光波导介质将激光传输到肿瘤表面; 微孔蓝宝石晶体也可用作智能手术刀^[4], 同时具有切除和荧光诊断的功能。

收稿日期: 2019-02-23; 收到修改稿日期: 2019-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(61605069, 61805177); 国家重点研发计划(2016YFB1102202)

National Natural Science Foundation of China (61605069, 61805177); National Key R&D Program of China (2016YFB1102202)

作者简介: 王东海(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: yingxiong3258@sina.com

通讯作者: 徐 军, 教授. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn; 王庆国, 博士. E-mail: wqingguo2013@163.com

俄罗斯学者^[5]提议并尝试使用微孔蓝宝石晶体作为太赫兹光子晶体波导, 为太赫兹波的传输问题提供了一种有效的解决方案。台湾学者 Huang 等^[6]采用共拉激光加热基座法(Co-drawing laser-heated pedestal growth system)生长 Cr⁴⁺:YAG 双包层光纤时使用微孔蓝宝石晶体辅助加热, 成功地抑制了 CO₂ 激光器加热功率的波动, 将纤芯的直径变化率降低到未使用微孔蓝宝石的 1/3, 并将熔区的温度梯度降低到原来的 1/2.5, 低温度梯度下生长的光纤纤芯更光滑, 最终将光纤的传输损耗由 0.6 dB/cm 降低到 0.02 dB/cm。

由于蓝宝石硬度高, 难以加工, 特别是内孔径小于 1 mm 的微孔蓝宝石晶体, 用机械加工或激光打孔的方法难以加工长度 1 cm 以上的微孔。对于蓝宝石这种难以加工的晶体, 最好是直接在晶体生长过程中完成晶体的成型, 即通过晶体生长的方式获得接近最终产品尺寸的晶体, 这恰好是导模法长晶的特点。

导模法是利用与熔体浸润的模具将坩埚内的熔体通过模具内毛细孔或毛细缝上升到模具上表面, 通过籽晶牵引在模具上表面进行晶体生长的技术, 生长出晶体的横截面形状取决于模具上表面的形状。导模法已经成功地生长了片状(含多片)、棒状、管状和纤维等形状的晶体。如今, 导模法已被大规模用来产业化生产蓝宝石晶体、硅晶体和锗晶体等。比较知名的导模法量产蓝宝石的企业或研究所有: 法国的圣戈班(Saint-Gobain)晶体公司、日本的京瓷(Kyocera)和并木(NAMIKI)、俄罗斯的 EZAN RAS 公司等。

蓝宝石管是导模法生长的常规蓝宝石产品, 其生长示意图如图 1 所示, 蓝宝石管内孔是由模具中间的孔洞形成, 生长蓝宝石管时需避免熔体膜中的熔体进入模具表面的孔洞中, 以形成中空的管状结构。

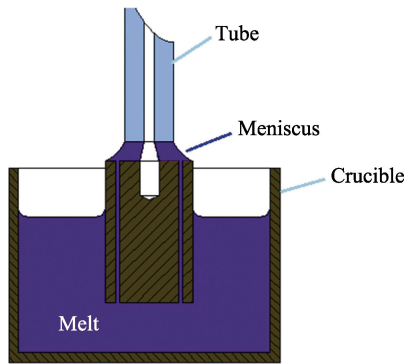


图 1 蓝宝石管生长示意图
Fig. 1 Schematic diagram of tube forming by a hollow in the die surface

目前已报道的导模法生长的最大尺寸的蓝宝石圆管外径 85 mm^[7], 最小尺寸的蓝宝石管内径为 0.5 mm^[4], 生长微孔蓝宝石晶体的难点在于生长过程中熔体很容易进入已生长的微孔中而将微孔堵塞, 这是因为微孔的直径远小于蓝宝石的毛细常数(6 mm), 根据熔体沿毛细孔上升的高度公式(1):

$$H = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho r g} \tag{1}$$

其中: γ 为熔体表面张力系数(N/cm), ρ 为熔体密度(g/cm³), r 为毛细管半径(cm), g 为重力加速度(N/g), θ 为固液润湿角。可见毛细孔越小, 孔内液面上升越高, 当 $r=0.3$ mm 时 $H=120$ mm, 已经生长的微孔极易在生长过程中被模具表面熔体膜的熔体堵塞, 为确保微孔的连续性, 提拉速率只能在很小范围内变化以维持较薄的熔体膜, 熔体膜厚度仅几十微米(熔体膜厚度的减少即导致熔体对流的减少, 使熔体不致于进入模具表面的微小的孔洞, 而丧失模具长管的功能), 这种生长状态接近于过冷态, 这时晶体极易与模具表面凝固在一起而导致与模具粘连, 只能通过升高模具温度使晶体与模具分离, 而升温会增加熔体膜厚度, 使得熔体进入已生长的微孔中, 将微孔堵塞; 所以, 国际知名的导模法生长蓝宝石晶体的机构也难以生长内径小于 0.5 mm 的蓝宝石管, 见表 1, 表中数据来源于各机构微孔蓝宝石最小内径。

当生长具有较大横截面积的微孔蓝宝石晶体时, 形成和维持微孔的稳定生长面临更大的困难, 需同时解决两个问题: 1)获得高质量的晶体; 2)维持微孔尺寸的稳定生长。生长高质量蓝宝石晶体的前提是在熔体膜稳定存在时, 在结晶前沿维持尽可能高的过热度^[8]。然而, 为形成维持熔体膜内部和固液界面微孔的尺寸稳定性, 需要固液界面处于过冷态, 此时, 熔体膜高度极小, 导致固液界面失稳, 以致晶体缺陷产生并导致晶体横截面尺寸波动。

本工作通过自行设计的微孔晶体生长模具, 成功生长出内孔径<0.5 mm 的微孔蓝宝石晶体, 最大长度达 220 mm, 并对生长的微孔蓝宝石晶体进行了性能测试。

表 1 各机构导模法生长微孔蓝宝石最小管内径参数 Table 1 Minimal inner sizes of sapphire tube grown by different companies with EFG method		
Company	Minimal tube ID size/mm	Nation
Tydex	0.80	Russia
Rostox-N	0.50	Russia
Namiki	2.00	Japan
Kyocera	1.30	Japan
Saint-gobain	0.58	France
Crytur	0.60	Australia

1 实验方法

1.1 微孔蓝宝石晶体生长

微孔蓝宝石晶体生长装置如图 2 所示, 模具毛细孔内插入直径 0.3~0.4 mm 的细钼丝, 钼丝高出模具顶面约 0.6~1 mm; 坩埚内装入纯度 99.99% 的氧化铝原料, 生长气氛为流动氩气气氛, 生长方向为 c 向, 生长速率为 60~120 mm/h。

1.2 性能表征

采用 OLYMPUS 公司生产的 BX51 显微镜测量了微孔的尺寸; 采用 QuanTA-200F 型环境扫描电子显微镜(SEM)分析微孔蓝宝石径向截面微孔的形貌和结构; 采用德国 Bruker 公司生产的 D8 DISCOVER 高分辨率 X 射线衍射仪测试了单晶样品的摇摆曲线, 测试条件: Cu $K\alpha$ 辐射、工作电压 40 kV、工作电流 40 mA、扫描步长 0.02°。

2 结果与讨论

2.1 晶体生长分析

为研究和优化微孔蓝宝石晶体的生长过程, 对微孔内部的熔体膜进行研究, 基于拉普拉斯方程, 对于圆环形的熔体膜具有如下无量纲形式^[9](2):

$$Z''r + Z'(1 + Z'^2) \pm 2(d - Z)(1 + Z'^2)^{3/2}r = 0 \quad (2)$$

其中: $Z(r)$ 为熔体膜轮廓曲线, r 为自晶体对称中心向外延伸的坐标, d 为坩埚内自由液面和熔体膜底部的高度差, 见图 3。计算时 $d = -4$ (与蓝宝石毛细常数归一化, 蓝宝石毛细常数 a 为 6 mm) 当生长小直径晶体时 ($r < a = 6$ mm), 毛细作用远大于重力作用, 式(2)可以简化为(3):

$$Z''r + Z'(1 + Z'^2) \pm 2d(1 + Z'^2)^{3/2}r = 0 \quad (3)$$

式(3)的边界条件为(4):

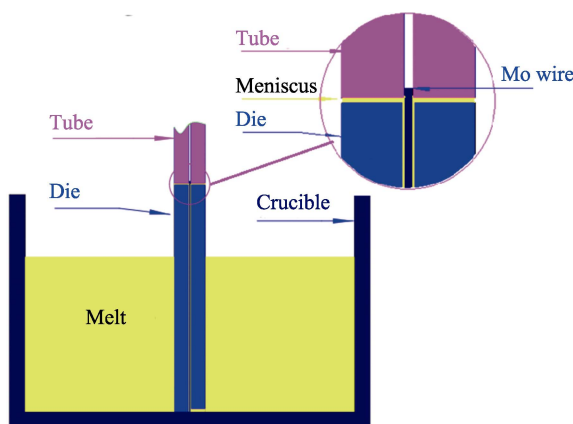


图 2 蓝宝石微孔生长示意图

Fig. 2 Schematic diagram of micro-tube forming

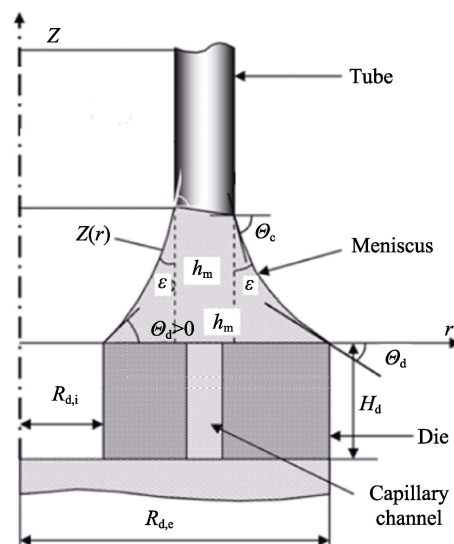


图 3 蓝宝石管生长计算模型

Fig. 3 Calculation model of sapphire tube growth

$$Z(r_d) = 0, -\arctg Z'(r_c) = \pi/2 - \varepsilon \quad (4)$$

其中: r_c 为晶体半径, r_d 为模具内孔半径, ε 为材料生长角 ([0001] 方向蓝宝石晶体生长角大约为 17°, [1010] 方向蓝宝石生长角大约为 35°^[10])。因此, 模具上表面处熔体膜高度为 0, 熔体膜与蓝宝石晶体接触位置的上边界满足生长角为常数的条件。

因为常规管状蓝宝石晶体报道的最小内径为 0.5~0.6 mm, 通过式(3)计算了内孔直径为 0.5856~0.6 mm 的圆管内部的熔体膜轮廓曲线 $Z(r)$, 步长为 0.0012 mm, 模具中心孔直径(模具工作边)为 0.582 mm, 如图 4 所示, 从图中可以看出, 当内孔直径为 0.6 mm 时, 熔体膜厚度为 0.048 mm, 内孔直径越小熔体膜厚度越小, 此时晶体生长过程处于过冷态, 晶体处于即将粘模具的临界状态。由于难以控制整个模具表面温度均匀性, 对于横截面积较大的晶体很难控制。

通过计算得到生长外直径 5.98 mm, 内孔直径 0.47 mm 的蓝宝石管熔体膜轮廓曲线, 如图 5 所示,

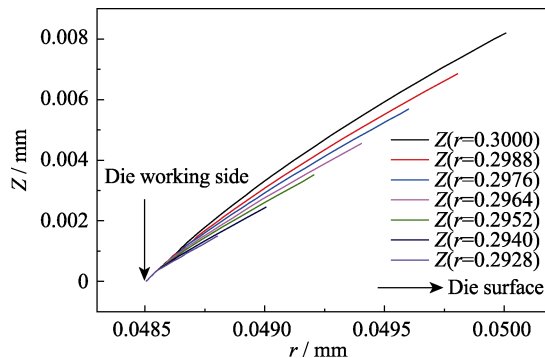


图 4 圆管内部的熔体膜轮廓曲线

Fig. 4 Profile curves of small internal menisci at different crystal radii

从图中可以看出生长外直径 5.98 mm 蓝宝石管时熔体膜的厚度约 0.820 mm, 常规管状生长方法不再满足内孔稳定形成的条件。由图 5 可见, 通过在模具毛细孔中心插入钼丝, 并且钼丝露出模具的高度超出熔体膜的厚度, 熔体膜的熔体只能在钼丝周围结晶, 于是在钼丝的周围形成了中空的结构(微孔), 晶极管与钼丝完全贴合, 杜绝了熔体进入已生长的微孔的可能。

钼丝高于熔体膜的最优值为 0.1~0.2 mm, 过高容易把钼丝从模具中拉出或拉断, 或者晶体由于受到钼丝牵拉而弯曲变形, 晶体内部的微孔也随之弯曲变形。钼丝露出模具高度低于熔体膜则不能形成微孔, 只能形成晶棒, 如图 6 所示。

2.2 晶体生长和显微镜分析

图 7 为内孔径为 0.47 mm 的微孔蓝宝石晶体照片, 外部尺寸为 $\phi 5.98 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$; 晶体外形均匀完整, 无开裂和多晶镶嵌结构, 无肉眼可见的宏观气泡。显微镜下测量的中心孔直径为 0.47 mm, 晶体横截面的 SEM 观察结果显示, 中心孔略呈椭圆形, 这是由于钼丝尖端形状不是规则圆形所致。

图 8 为内孔径为 0.16 mm 的多微孔蓝宝石晶体照片, 外形为平板结构, 内部具有 6 条微孔, 晶体外形同样均匀完整、无开裂和多晶镶嵌结构, 显微镜下测量的中心孔直径为 0.16 mm。

图 9 为内孔径为 0.47 mm 的微孔蓝宝石晶体的

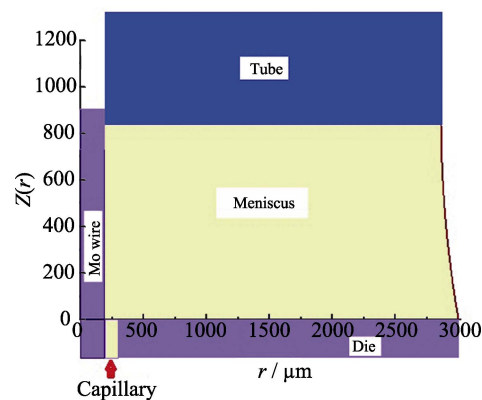


图 5 生长外直径 5.98 mm、内孔径 0.47 mm 蓝宝石管熔体膜轮廓曲线

Fig. 5 Profile curve of sapphire tube with outer diameter of 5.98 mm and inner diameter of 0.47 mm

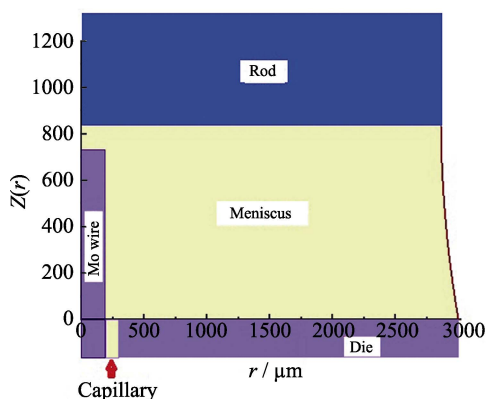


图 6 熔体膜高度高于钼丝, 生长出蓝宝石晶体棒

Fig. 6 A raise meniscus level and rod formation

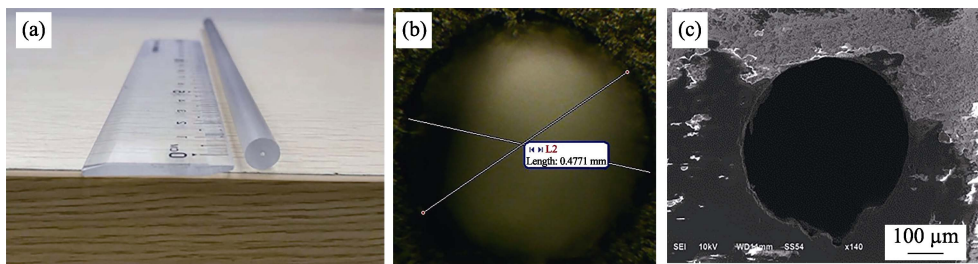


图 7 内孔径为 0.47 mm 的微孔蓝宝石晶体照片(a)、显微镜测量结果(b)及 SEM 观察照片(c)

Fig. 7 (a) Photo of as-grown micro-tube sapphire with the inner diameter of 0.47 mm; (b) Microscopic photo of the as-grown micro-tube sapphire; (c) SEM image of the as-grown micro-tube sapphire

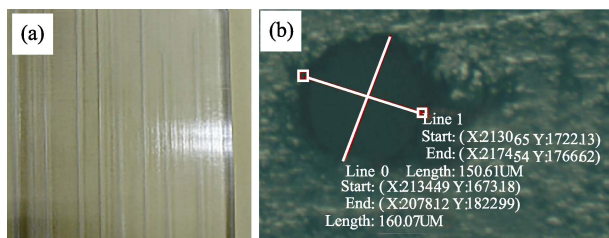


图 8 (a) 内孔径为 0.16 mm 的微孔蓝宝石晶体照片; (b)显微镜测量内孔径测试结果

Fig. 8 (a) Photo of as-grown micro-tube sapphire with the inner diameter of 0.16 mm; (b) Microscopic photo of the as-grown micro-tube sapphire

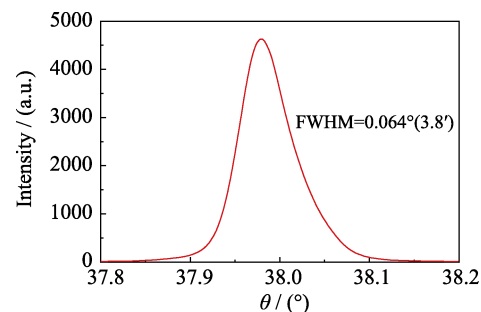


图 9 生长的微孔蓝宝石晶体的 X 射线双晶摇摆曲线

Fig. 9 X-ray rocking curve of the as-grown micro-tube sapphire crystal

双晶摇摆曲线, 半峰宽仅 $3.8'$, 摇摆曲线峰形对称性好, 表示晶体结晶质量较高、单晶性好。

3 结论

本工作基于求解拉普拉斯方程的数值解, 研究了蓝宝石微孔内径和熔体膜厚度的关系, 从而优化生长工艺。通过在模具毛细孔中插入钼丝这一方式, 成功解决了微孔蓝宝石长晶生长过程中的两个难点: (1) 获得高质量的蓝宝石, (2) 在蓝宝石棒或晶片中形成并维持所需的内孔尺寸; 最终生长出了内径 0.47 和 0.16 mm 微孔蓝宝石晶体, 晶体透明完整、无开裂、双晶摇摆曲线测定显示其衍射半峰宽为 $3.8'$, 具有良好的结晶完整性, 这有助于拓展微孔蓝宝石晶体在太赫兹波传输等领域的应用。

参考文献:

- [1] AMOLD M R, KALBITZER H R, KREMER W. High-sensitivity sapphire cells for high pressure NMR spectroscopy on proteins. *J. Magn. Reson.*, 2003, **161**(2): 127–131.
- [2] KETTLITZ M, WENDT M, SCHNEIDENBACH H, *et al.* Plasma diagnostics in Hg-free short-arc lamps for automotive lighting. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2007, **40**(13): 3829–3835.
- [3] SAVVATIMSKI A I, FORTOV V E, CHERET R. Thermophysical properties of liquid metals and graphite, and diamond production under fast heating. *High Temp-High Press*, 1998, **30**(1): 1–18.
- [4] KURLOV V N, SHIKUNOVA I A, RYABOVA A V, *et al.* Sapphire smart scalpel. *Aip. Conf. Proc.*, 2010, **1226**: 76–81.
- [5] ZAYTSEV K I, KATYBA G M, KURLOV V N, *et al.* Terahertz photonic crystal waveguides based on sapphire shaped crystals. *IEEE Tran. Thz. Sci. Techn.*, 2016, **6**(4): 576–582.
- [6] HUANG K Y, HSU K Y, JHENG D Y, *et al.* Low-loss propagation in Cr^{4+} : YAG double-clad crystal fiber fabricated by sapphire tube assisted CDLHPG technique. *Optics Express*, 2008, **16**(16): 12264–12271.
- [7] KURLOV V N, EPELBAUM B M. EFG growth of sapphire tubes up to 85 mm in diameter. *J. Crystal Growth*, 1998, **187**(1): 107–110.
- [8] PEROV V F, PAPKOV V S, IVANOV I A. Defects in sapphire tapes obtained by Stepanov method. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 1979, **43**(9): 1977–1981.
- [9] DHANARAJ G, BYRAPPA K, PRASAD V, *et al.* Springer Handbook of Crystal Growth. 2010: 514–515.
- [10] DREEBEN A B, KIM K M, SCHUJKA A. Measurement of meniscus angle in laser heated float zone growth of constant diameter sapphire crystals. *J. Crystal Growth*, 1980, **50**: 126–132.