

文章编号: 1000-324X(2007)02-0344-05

SAPMAC 法生长蓝宝石晶体的温场设计、工艺分析与控制

许承海, 韩杰才, 张明福, 孟松鹤, 左洪波
(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用 SAPMAC 法, 以 a 向为结晶取向, 生长出 $\phi 240\text{mm} \times 210\text{mm}$, 重 27.5kg 的完整透明的蓝宝石单晶. 从理论上探讨了缺陷密度及晶体开裂与温度分布、生长速率、冷却速率等晶体生长工艺参数之间的关系. 设计了 SAPMAC 法生长大尺寸晶体的最佳温场分布、工艺控制. 利用专用设备加工出大尺寸晶棒、板状窗口, 并测试了标准样品的红外透过性能.

关键词: 蓝宝石; 冷心放肩微量提拉法; 温度场设计; 工艺优化

中图分类号: O781 **文献标识码:** A

Temperature Field Design, Process Analysis and Control of Sapphire Crystals by SAPMAC Method

XU Cheng-Hai, HAN Jie-Cai, ZHANG Ming-Fu, MENG Song-He, ZUO Hong-Bo
(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The transparent sapphire crystal of 240mm in diameter, 210mm in length and 27.5kg in weight was grown successfully along a axis by the SAPMAC method. The relationship between temperature field distribution, growing speed, cooling rate and the density of defects, crack of crystal was discussed theoretically. The optimized temperature field distribution and process control to grow large scale crystals by the SAPMAC method were designed. Large scale sapphire rod and plank window were manufactured with special equipments. The infrared transmittance property of a standard specimen was measured as well.

Key words sapphire; SAPMAC method; temperature field design; process optimization

1 引言

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 又称蓝宝石, 俗称刚玉, 是一种简单配位型氧化物晶体, 属于六方晶系, 空间群 $D_{3d}^6 - R\bar{3}mC$. 蓝宝石晶体具有稳定的化学性能、良好的机械性能、优良的热传导性和电气绝缘性, 是优良的激光基质材料^[1]. 因其具有独特优异的力学、光学性能, 适合在恶劣条件下工作, 是一种理想的光学窗口 / 整流罩材料^[2,3]. 蓝宝石与硅单晶具有相近的热膨胀系数, 在 r 面的蓝宝石片上, 用异质外延法生长一层硅单晶膜, 能够制造出高速、抗辐射的 SOS 微电子电路^[4]. 发光半导体技术的新成就又为蓝宝

石的应用开创了新的前景, 蓝宝石与氮化镓具有相似的结构, c 面取向的蓝宝石是实际应用最为理想的衬底材料^[5,6]. 也是重力波探测器中光学系统的首选材料^[7].

随着微电子技术、精密光学器件、红外军事装备的迅速发展, 对蓝宝石晶体的质量、尺寸又提出了更高的要求. 实际加工过程中由于有加工余量和使用方向的考虑, 单晶坯体必须具有一定的外形尺寸才可满足上述要求, 所以低成本高质量地生长大尺寸蓝宝石晶体是当前面临的迫切任务.

蓝宝石晶体的生长方法有熔焰法、提拉法、坩埚移动法、区熔法、水平定向凝固法、温度梯度法、热

收稿日期: 2006-05-08, 收到修改稿日期: 2006-07-10

基金项目: 教育部跨世纪人才资助

作者简介: 许承海 (1978-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 张明福. E-mail: mfzhang1@hit.edu.cn

交换法、泡生法等,但其中有些方法生长的晶体质量和尺寸都受到限制,难以满足光学器件的高性能要求。能用来生长圆柱形大尺寸、高质量蓝宝石的方法仅有热交换法^[8]、温度梯度法^[9]、Bridgman 法^[10]和泡生法^[11]等有限的几种。本文对冷心放肩微量提拉法生长大尺寸蓝宝石单晶的工艺控制、产品及其性能进行了研究。

2 冷心放肩微量提拉法 (SAPMAC)

冷心放肩微量提拉法 (Sapphire growth technique with micro-pulling and shoulder expanding at cooled center, SAPMAC) 是本实验室在对泡生法和提拉法改进的基础上发展而来用于生长大尺寸蓝宝石晶体的方法^[12]。晶体生长系统主要包括控制系统、真空系统、加热体、冷却系统和热屏蔽装置等,图 1 是晶体生长系统简图。该方法生长的单晶,外型通常为梨形,晶体直径可以生长到比坩埚内径小 10~20mm 的尺寸。籽晶被加工成劈形^[13],利用籽晶夹固定在热交换器底部。热交换器可以完成籽晶的固定、晶体的转动和提拉,以及热交换器、晶体和熔体之间热量的交换作用。加热体、冷却系统和热屏蔽装置协同作用,为晶体生长提供一个均匀、稳定、可控的温场。根据晶体生长所处的引晶、放肩、等径和退火及冷却阶段的特点,通过调节热交换器中工作流体的温度、流量,加热温度(加热体所能提供的坩

埚外壁环境温度)可以精确控制晶体和熔体内温度梯度、热量传输、完成晶体生长。

该方法主要特点:

- 1) 通过冷心放肩,保证了大尺寸晶体生长,整个结晶过程晶向遗传特性良好,材料品质优良。
- 2) 通过高精度的能量控制配合微量提拉,使得在整个晶体生长过程中无明显的热扰动,缺陷萌生的几率较其他方法明显降低。
- 3) 由于只是微量提拉,减少了温场扰动,使温场更均匀,从而保证单晶生长的成功率。
- 4) 在整个晶体生长过程中,晶体不被提出坩埚,仍处于热区。可以精确控制它的冷却速度,减少热应力。
- 5) 适合生长大尺寸晶体,材料综合利用率是泡生法的 1.2 倍以上。
- 6) 选用水作为热交换器内的工作流体,晶体可以实现原位退火,较其他方法试验周期短、成本低。

3 晶体生长

首次使用的加热体和隔热屏,须先进行真空条件空烧,以减轻钨钼对晶体的污染。将经过严格定向、低缺陷密度的 a 方向的柱状蓝宝石籽晶利用籽晶夹固定于热交换器底部。原料采用纯度为 5N 级的高纯氧化铝粉或碎晶。高纯氧化铝粉料压制成型直径略小于坩埚内径的圆柱状料块,在 1000°C 以上烧结;碎晶料应利用超声波仔细清洗,置于坩埚内。整个系统密封后抽真空至 10^{-3} Pa,升温至熔化温度 2050°C 以上进行化料,保温 2~5h,以确保原料完全熔化,熔体内的气泡完全驱除。温场稳定后,下降籽晶使其末端与液面接触,晶体开始缓慢降温生长。

3.1 温场设计

建立起合适的温场是冷心放肩微量提拉法生长大尺寸、高质量蓝宝石晶体的关键。冷心放肩微量提拉法蓝宝石晶体生长系统的温场在轴向应该存在三个区域,即低温区、梯度区、高温区。

低温区:主要用于控制热量在晶体中输运的方向和快慢,同时对生长出的晶体进行退火以消除热应力,要求低温区的温度不能太低;对于大尺寸的蓝宝石晶体一般选择在对消除晶体应力、散射、缺陷最敏感的温度附近(一般选择在 1700°C 以上)^[14]。

梯度区:是晶体生长的前沿,即固液界面所在的位置,晶体生长的驱动力就来源于该区的温度梯度造成的局部过冷,因而也是晶体生长最重要的

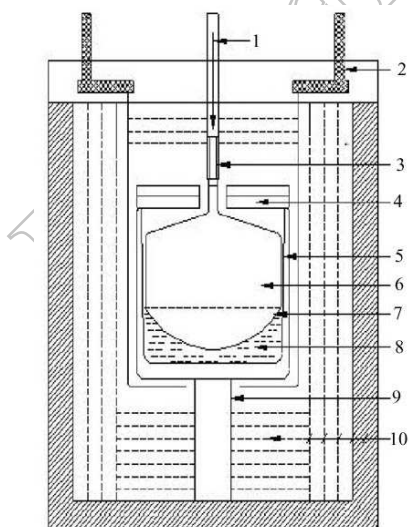


图 1 冷心放肩微量提拉法系统简图

Fig. 1 Schematic diagram of crystal growth by SAPMAC method

1. Water-cooling rod; 2. Heater; 3. Seed holder; 4. Thermal dispersion of top; 5. Crucible; 6. Crystal; 7. S/L interface; 8. Melt; 9. Supporter; 10. Thermal insulation

区域, 温度梯度决定晶体的生长速率和生长界面形状, 温度梯度大, 热量输运速度快, 晶体生长的速度快, 界面稳定性好, 抗扰动能力强。

高温区: 主要用于原料的熔化, 为了保证原料的全部融化高温区温度必须高于原料的熔点温度, 且为了防止较大温差引起强烈的自然对流, 高温区内温差一般不大于 20°C 。为了得到一定程度的凸界面生长, 对于高温区的径向温度分布, 既要有一定的径向温度梯度, 又要求径向温度分布中心对称。

在生长大直径单晶时, 加强低温区的保温, 控制梯度区的温度梯度和高温区的过热温度, 对保证晶体不开裂, 生长界面稳定与熔体不局部成核结晶极为重要。本系统的热场设计是将加热体做成一定形状, 隔热屏设计成一定结构, 使下部发热电阻比上部发热电阻大, 下部保温性能好, 上部保温较差, 从而产生一个比较均匀, 下高上低的轴向温度差; 同时通过特殊装置控制坩埚底部散热, 产生一个中间低, 两侧高的径向温度差。在实验中选择分别在 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 和 $25\sim 75^{\circ}\text{C}$ 范围内调节坩埚顶部与底部之间的外加轴向温差和坩埚中心轴与坩埚壁之间外加径向温差, 取得了较好的实验效果。

3.2 晶体生长工艺分析

冷心放肩微量提拉法生长蓝宝石晶体时, 通常可将整个晶体生长过程分为四个控制阶段, 即引晶、放肩、等径、退火及冷却阶段。引晶与放肩阶段主要是利用调节热交换器散热能力, 适当配合一定的降低加热温度 (加热系统所能提供的坩埚外壁温度) 的方式来实现对晶体的缩颈和放肩控制。此时晶体生长界面凸出率及温度梯度较大, 其有利于采用较大的放肩角, 减小放肩距离, 防止界面翻转, 同时能够将籽晶内的位错等原有缺陷快速从晶体中扩散到晶体表面, 有效降低晶体内的缺陷含量。较大的界面温度梯度还能够提高晶体生长驱动力, 增加界面稳定性。待晶体直径长到所需尺寸 (冷心放肩微量提拉法晶体直径可以长到距坩埚内壁 $1\sim 3\text{cm}$) 后, 晶体开始等径生长, 进入等径阶段。随着晶体尺寸的长大, 热交换器的散热对晶体生长效率迅速减小, 故晶体进入等径生长阶段后, 主要是通过降低加热温度 (加热系统所能提供的坩埚外壁温度) 来实现晶体生长。

晶体生长速率: 由界面热流输运方程式, 求出晶体生长的极限速率 V_{\max} 为^[15]:

$$V_{\max} = \frac{K_S}{\rho_S H} G_S \quad (1)$$

式中: G_S —晶体中温度梯度, K_S —晶体热传导

系数, ρ_S —晶体密度, H —结晶潜热。

考虑热效应对晶体开裂的影响, 允许的最大热应力 σ_{\max} 为^[16]:

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{4} \alpha r_0 (hr_0)^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2} hr_0\right)^{-1} G_S \quad (2)$$

式中: h —冷却系数, r_0 —晶体设定半径, α —晶体热膨胀系数。

从式 (1)、(2) 可以看出: 晶体中允许的最大热应力与生长极限速率成正比。所以, 为了得到低缺陷、无裂纹的高质量晶体, 要求生长速率必须低于极限生长速率。在本次实验中采用匀变速的降温控制, 降温速率控制在 $1.5\sim 3.0^{\circ}\text{C/h}$ 的范围内, 晶体生长速率为 $1.0\sim 5.0\text{mm/h}$, 此生长速率对晶体开裂基本上没有影响。冷却速率: 从热力学的角度看, 如果晶体中含有特定浓度的空位 (取决于温度), 将使晶体的自由能具有最小值。平衡空位数可以表示为^[17]:

$$n \sim \exp(-E_v/kT) \quad (3)$$

式中: E_v —形成一个空位所需的能量, 一般为 $1\sim 3\text{eV}$, k —玻耳兹曼常数, T —绝对温度。

随着晶体温度的降低, 允许的空位平衡浓度迅速减小, 如果降温速率较快, 这些空位不能通过扩散而消失, 而聚集成团, 形成空位团。晶体中空位团的存在, 不仅这些空位本身就构成一种点阵缺陷, 而且过饱和空位还能够促进位错或其他微观缺陷的形核与长大。

另外, 在晶体冷却过程中, 如果冷却速率过快, 晶体将产生较大热应力, 易引起晶体开裂。Brice 指出^[18], 半径为 r_0 的圆柱晶体在冷却过程中, 最大冷却速率为:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} = \frac{4\sqrt{2}K\sigma_c}{\alpha r_0^2} \quad (4)$$

式中: σ_c —晶体抗拉强度, K —热扩散系数。

从式 (3)、(4) 看出: 对大直径、高膨胀系数的晶体为降低其空位、位错等缺陷密度, 防止开裂必须采用较低的冷却速率。本实验中依据蓝宝石晶体退火工艺^[14,19], 晶体强度与温度的变化关系^[20], 在 $10\sim 30^{\circ}\text{C/h}$ 范围内设计晶体的冷却速率, 完成晶体的退火和冷却。此冷却程序下在晶体冷却及后续机械加工过程中, 晶体没有出现炸裂现象。

4 晶体的加工与透红外性质

本实验室利用冷心放肩微量提拉法生长的 a 轴取向的蓝宝石单晶坯体如图 2 所示。

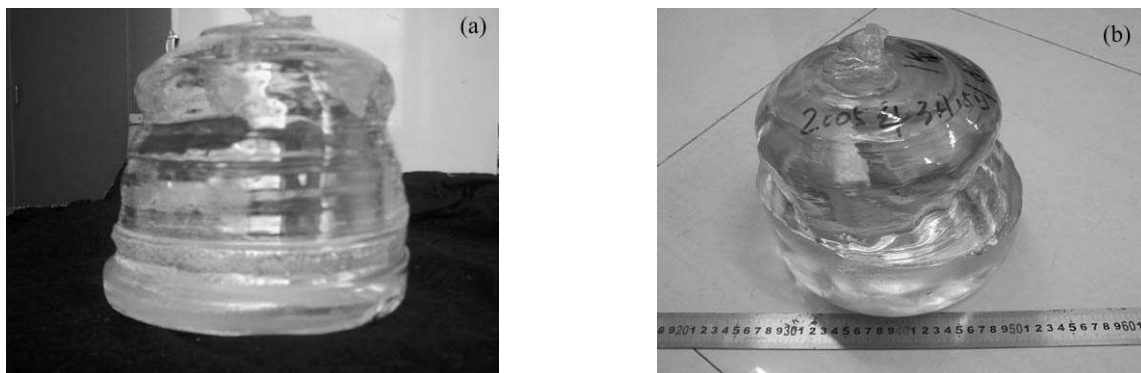


图 2 蓝宝石单晶坯体

Fig. 2 Sapphire crystal

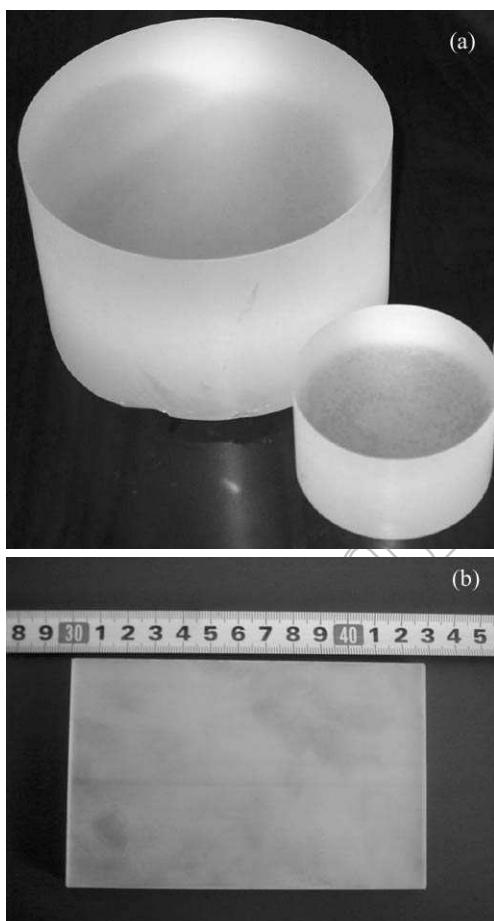
(a) Sapphire crystal, $\phi 220\text{mm}$, 27kg; (b) Sapphire crystal, $\phi 230\text{mm}$, 27.5kg

图 3 蓝宝石单晶样品

Fig. 3 Sapphire crystal samples

(a) Sapphire rod, $\phi 80\text{mm} \times 50\text{mm}$ and $\phi 160\text{mm} \times 100\text{mm}$; (b) Sapphire plank window

利用金刚石线切割机将晶体顶部的高应力区和底部的缺陷富集区切除, 取出中间高质量的等径部位. 利用 X 射线定向仪对晶体进行精确定向, 根据所需方向, 选用相应设备, 对晶体坯料进行加工. 图 3 为选择 c 轴为透光方向, 沿 c 轴方向切取的蓝宝石晶棒、板状窗口.

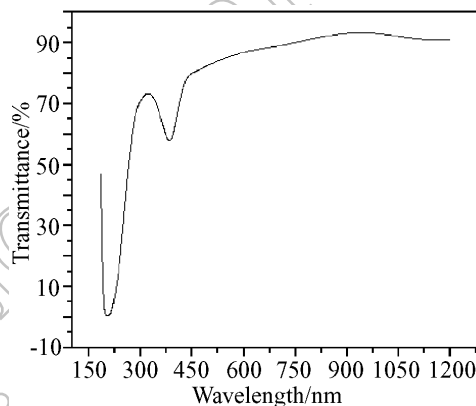


图 4 蓝宝石单晶光透过率

Fig. 4 Transmittance spectrum of sapphire crystal

如图 2 所示, 冷心放肩微量提拉法生长出的蓝宝石晶体, 晶体略有浅红色, 外观上具有缩颈、圆滑肩部, 很好的等径, 收尾圆顺. 在晶体等径部位表面光滑、无可见云层和宏观气孔, 反映晶体的生长处于较佳状态. 在晶体收尾部位, 由于凸界面晶体生长的不断排杂, 熔体中有害杂质的含量不断增加, 会使晶体收尾部位的杂质、气泡以及其他缺陷含量迅速增高, 晶体质量明显变差. 在晶体等径部位取试样, 用 He-Ne 激光照射, 无明显缺陷. 用标准样品进行透射率测试, 测试结果如图 4 所示, 晶体光透过率良好.

5 结论

1. 冷心放肩微量提拉法因其具有晶体生长过程中晶体内部热应力小、界面抗扰动能力强、相对成本低的特点, 适合用来生长大尺寸、高质量的蓝宝石单晶.
2. 应用冷心放肩微量提拉法, 通过温场优化、 $1.0 \sim 5.0\text{mm/h}$ 的生长速度和 $10 \sim 30^\circ\text{C/h}$ 的降温速

度生长出了直径达 240mm, 长度 210mm, 重 27.5kg 的 a 轴取向的蓝宝石晶体.

3. 蓝宝石单晶完整透明, 略呈浅红色. 晶体等径部位表面光滑、无可见云层和宏观气孔, 晶体光透过率良好; 晶体底部缺陷、杂质含量较高.

参考文献

- [1] 王浩炳, 张强, 柴耀, 等 (WANG Hao-Bing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (1): 23–28.
- [2] 聂辉, 陆炳哲. 舰船电子工程, 2005, **25** (2): 131–133.
- [3] Schmid F, Smith M B, Khattak C P. *SPIE*, 1994, **2286**: 1–15.
- [4] 余学锋, 任迪远, 陆旻, 等. 核电子学与探测技术, 1997, **17** (3): 187–190.
- [5] 王如刚, 陈振强, 胡国永. 科学技术工程, 2006, **6** (2): 121–126.
- [6] 李抒智, 许军, 杨卫桥, 等 (LI Shu-Zhi, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 169–174.
- [7] Ju L, Notcutt M, Blair D, *et al.* *Phys. Lett. A*, 1996, **218**: 197–206.
- [8] Khattak C P, Schmid F. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **225**: 572–579.
- [9] Xu Jianwei, Zhou Yongzong, Zhou Guoqing, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 1998, **193**: 123–126.
- [10] 邹蒙, 范志达, 李楠, 等. 人工晶体学报, 2000, **29** (1): 42–44.
- [11] 韩杰才, 左洪波, 孟松鹤, 等. 人工晶体学报, 2005, **34** (1): 101.
- [12] 韩杰才, 孟松鹤, 左洪波, 等. 大尺寸蓝宝石单晶的冷心放肩微量提拉制备法. 中国, 化学, CN200510010116.4. 2006.
- [13] 唐杰. 人工晶体学报, 2005, **34** (3): 562–564.
- [14] 茅忠明, 朱光涌, 罗静舟, 等. 华东工业大学学报, 1995, **17** (3): 72–76.
- [15] 闵乃本. 晶体生长的物理基础, 第一版. 上海: 上海科学技术出版社, 1982. 11–17.
- [16] 曾繁明, 孙晶, 李建利, 等. 人工晶体学报, 2005, **34** (2): 332–335.
- [17] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术, 第二版. 北京: 科学出版社, 1997. 472–484.
- [18] Brice J C. *J. Crystal Growth*, 1977, **42**: 427–430.
- [19] 徐军, 周国清, 邓佩珍, 等 (XU Jun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1095–1098.
- [20] Daniel C, Harris. *SPIE*, 1999, **3705**: 1–11.