泡生法蓝宝石晶体生长工艺的探讨

刘丽君[1], 徐家庆[2], 蔡兴民[1]

(1. 深圳大学 物理科学与技术学院, 518060 深圳 ,1186163401@qq.com; 2. 深圳晶蓝德灯饰有限公司, 518108 深圳)

摘 要: 为了研究工艺参数对泡生法蓝宝石晶体生长过程及其晶体质量的影响,在自行研制的泡生法蓝宝石晶体生长炉上进行了试验.调整籽晶热交换器水流量及进水温度,并在等径生长期间采用不同的维持功率下降速度,结果表明:热交换器冷却强度对引晶及放肩阶段晶体生长有显著影响,并逐步减弱;维持功率下降速度直接影响等径生长阶段的晶体生长速度和晶体质量,下降太快将导致晶体缺陷密度增加,严重时形成多晶.在晶体生长过程中,合理调节籽晶热交换器的冷却强度,谨慎操控维持功率下降速度是蓝宝石单晶生长成败的关键.

关键词: 泡生法;蓝宝石单晶;水冷热交换器;维持功率

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2011)03-0145-04

Research on the sapphire mono-crystal growth technique by kyropoulos method

LIU Li-jun[1], XU Jia-qing[2], CAI Xing-min[1]

(1. College of Physics and technology, Shenzhen University, 518060 Shenzhen, China,1186163401@qq.com;
2. Shenzhen Kingland Lighting Co. Ltd., 518108 Shenzhen,China)

Abstract: For studying the effects of technological parameters on sapphire crystal growth and quality of the sapphire, several modifications of technological parameters were made on self-developed Kyropoulos furnace during crystallization, including the adjustment of flow rate and temperature of cooling water in thermal exchanger, and the descending rate of maintain power. It was found that the cooling intensity of thermal exchanger influences the crystal growth obviously in the stage of seeding and shoulder-expanding and the influence weakens gradually, while the descending rate of maintain power during the stage of iso-diametric growth has a great effect on the crystallization rate and the quality of the sapphire. Too fast decreasing of maintain power will cause the failure of mono-crystal growth, so that the proper adjustment of cooling intensity of thermal exchanger and the careful control of maintain power during crystal growth are the two important factors for successfully producing sapphire mono-crystal.

Key words: Kyropoulos method; sapphire mono-crystal; water cooled thermal exchanger; maintain power

$\alpha-Al_2O_3$ 单晶(俗称蓝宝石)具有与LED发光半导体氮化镓相似的晶体结构,其相对较低的制备成本及优良的加工性能使其成为当前LED芯片制造时用量最大的衬底材料.蓝宝石晶体的制备方法很多,泡生法具有工艺稳定性好、缺陷密度低、制备大尺寸晶体潜力大的特点,成为生产LED衬底级蓝宝石单晶的首选方案.

俄罗斯Demina S. E等[1-2]在2006年应用计算机辅助设计进行泡生法蓝宝石晶体生长设备及工艺的研究,并通过在晶体生长过程中终止生长取出晶体观察生长前沿形态的方法进行实验验证,得出了与模拟设计几乎完全吻合的结果,对研究泡生法蓝宝石晶体生长设备与工艺提供了科学的思维方法和依据.而乌克兰Pryroda工程有限公司(Pryroda Engineering Ltd)则无疑是商业化量产泡生法晶体生长设备的先驱.在工艺方面,美国的卢比肯公司早在2009年就已经掌握泡生法生长

收稿日期: 2010-01-25.
作者简介: 刘丽君(1962—),女,硕士,讲师.

200 kg 巨型蓝宝石单晶的技术[3].

相比之下,我国在该领域较为落后. 哈工大奥瑞德光电技术有限公司在引进俄罗斯泡生炉设备的基础上进行了多年的自主改造,对晶体生长工艺进行了较全面的探讨[4-7],泡生 30 kg 级蓝宝石单晶技术处于国内领先水平,但目前未见其商业化设备生产,晶体生长的核心技术也处于保密状态,浙江巨化等其他几家单位[8-9]几年前曾经进行过尝试,但未见后续进展.

为缩小我国在该研究领域与国际先进水平的差距,本单位自行研发了泡生法蓝宝石晶体生长炉,并对晶体生长过程中工艺参数变化对晶体生长及质量的影响进行了探讨.

1 试 验

1.1 试验条件

自行研发的泡生法晶体生长炉坩埚理论装料量 30 kg,设备由电源系统、真空系统、水冷系统、热场系统、惰性气体保护系统、控制系统构成,核心是炉体热场系统.

炉体热场的设计思想是使炉膛内温度分布在轴线上呈现上低下高、在径向呈现内低外高的状态:① 发热体采用钨材料,编织成发热量上低下高的笼体结构;② 保温材料则在厚度和结构上保障炉膛内下部和周边的保温,而上部相对开放;③ 位于轴心的坩埚支撑杆向下导热尤其是上部水冷籽晶杆热交换器向上导热则是保障轴心温度相对较低的关键.

自行研发的蓝宝石晶体生长炉热场结构如图 1 所示.

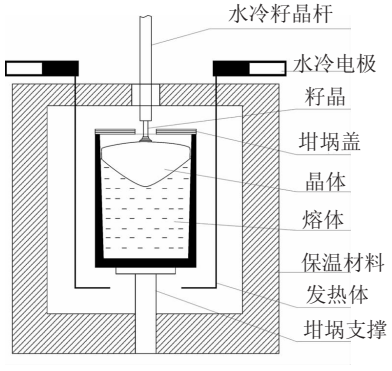


图 1 泡生法晶体炉炉体结构

1.2 方法

采用纯度为 99.999% 的高纯 $\alpha - Al_2O_3$ 预烧结原料,密堆于钨坩埚内,再将坩埚置于泡生炉内将原料加热熔化.

原料完全熔化后,调节炉温使坩埚内熔体上表面中心温度接近凝固温度 2 050 ℃,保温一段时间,待熔体内各处温度分布趋于稳定后,下降水冷籽晶杆热交换器,使籽晶下端与熔体上表面中心接触(俗称引晶),籽晶局部熔化并与熔体润湿,在籽晶杆内循环冷却水的作用下,籽晶端部的熔体以籽晶为核心在轴向向下生长的同时在径向快速向四周生长(扩肩),为了使晶体尽快在径向扩展及调节同心度,扩肩阶段需要适当旋转和向上提拉籽晶杆.

由于凝固体积收缩,晶体在径向扩肩接近坩埚壁时因缺乏熔体补充而在坩埚内壁与晶体之间形成一个环状缝隙,缝隙在 10 mm 左右. 此后晶体则向下进入等径生长阶段,此阶段一般无需旋转和提拉晶体,晶体"泡"在熔体内自上而下静态生长.

晶体生长过程从引晶—扩肩—等径生长—收尾,直到熔体消耗完毕,形成单晶.

2 最佳工艺条件的选择

一套设计合理、制作合格的泡生炉必须有合理的操作工艺才能保证生长出合格的蓝宝石晶体. 对于既定的设备条件,泡生法晶体生长可调的工艺因素包括:① 水冷籽晶热交换器水流量及初始水温;② 加热器功率(其直接影响坩埚壁动态温度分布).

2.1 籽晶杆热交换器水流量及水温的影响

水冷籽晶热交换器由双层不锈钢水冷管、钼质籽晶夹持器及籽晶共同构成,如图 2 所示,籽晶夹持器起到固定籽晶、传导热量、缓冲籽晶和冷却水之间高低温差的作用.

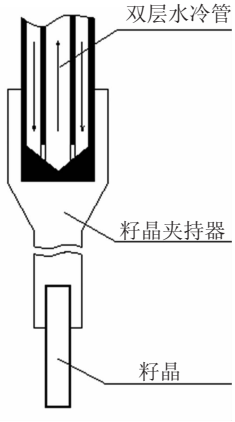


图 2 水冷籽晶热交换器

试验采用变频器调节水泵电机转速达到调节水流量的目的,水压变化范围为 0.8 ~ 2.0 MPa. 水温调节则是采用专用冷水机来实现,调节范围为 20 ~ 30 ℃,通过晶体增重速度比较热交换器水流量及水温对晶体生长的影响.

试验发现:

1）其他条件不变,对特定的水流量及水温,晶体生长初期增量最快;

2）增大水流量或降低进水温度,晶体在同一径向位置处的生长速度加快;

3）在放肩结束后,即使是较高的水流量或较低的水温,如果不辅以加热功率(维持功率)下降,晶体生长速度都变得非常缓慢;

4）一定的水温下降与一定的水流量增加等效;

实际操作中,在引晶扩肩阶段采用先逐步加大水压(1.0 ~ 1.8 MPa)以增加冷却水流量再逐步降低水温(30 ~ 22 ℃)的方法更有利于保持比较平稳的晶体生长.

2.2. 加热器功率的影响

实际上,晶体的持续性生长单靠加大籽晶杆热交换器冷却效率是远远不够的(过低的温度可能反而会导致晶体中产生热应力使晶体易于开裂[7]),还需同时调节炉子的加热功率,使坩埚壁温度分布与晶体在轴向向下生长的速度相适应.

为便于分析,需要确定以下几个前提条件.

1）当坩埚内高纯 Al_2O_3 原料完全熔化后,发热体维持加热热能 Q_{in} 与炉体散发热能 Q_{out} 对坩埚内熔体温度的影响如下:

$Q_{in} > Q_{out}$, 熔体温度上升;

$Q_{in} = Q_{out}$, 熔体温度保持不变;

$Q_{in} < Q_{out}$, 熔体温度下降.

晶体生长期间,调节发热体维持功率将改变坩埚内熔体的平衡温度,熔体通过坩埚壁获得热能而温度上升或失去热能而温度下降;

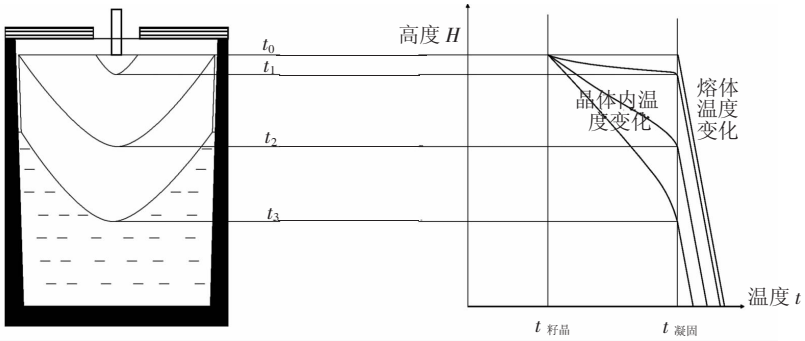
2）因炉体结构及高温所限,试验炉仅设置上下 2 点测温,坩埚所处的炉膛内温度在高度方向上为上低下高,可简化为线性分布,如图 3(b) 中 $t_{凝固}$ 右侧第一条直线;

3）蓝宝石晶体导热性极佳,而为了确保单晶生长及减少晶体缺陷,一般控制晶体生长过程极其缓慢,仅为几 mm/h 数量级,参考相关资料[10],可以得出已结晶晶体内轴向温度随时间的变化如图 3(b)中 $t_{籽晶}$ 与 $t_{凝固}$ 之间的一组曲线所示;

4）籽晶通过钼质夹持器与耐热不锈钢水冷管连接,晶体生长时内部热量通过籽晶及夹持器以顺序传导方式传导给水冷管并由流水带走,在相关分析时可视籽晶下端温度 $t_{籽晶}$ 为恒温;

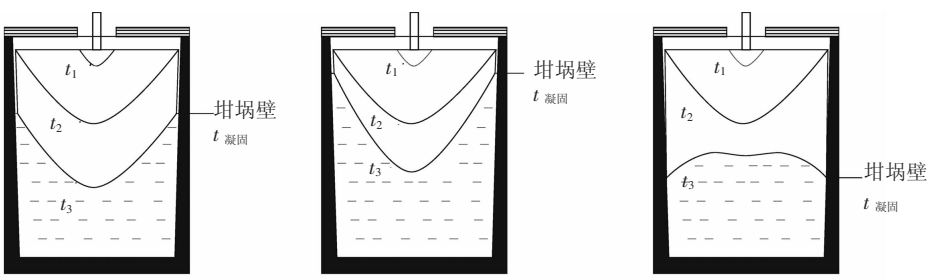
图 3 为根据以上试验条件并参考文献[1 - 2]分析得出的坩埚内晶体生长时固 - 液界面随时间下移曲线(图 3(a))和坩埚内轴线上晶体、熔体不同时间的温度分布(图 3(b)). 图 3(b)中 $t_{凝固}$ 线右侧的一组直线是晶体在不同生长阶段对应剩余熔体在轴线上的温度分布,晶体向下生长,需同步降低加热器的维持功率使剩余熔体在轴线上的温度分布线左移,从而使晶体得以持续生长,直至熔体完全消耗完毕.

图 4 为晶体生长期间发热体维持功率变化对温度场分布及其液 - 固界面形态的影响.



(a)固 - 液界面随时间下移及晶体生长　　(b)坩埚轴线上晶体、熔体温度变化

图 3　晶体生长与坩埚轴线上温度随时间的变化



(a)坩埚降温速度与晶体生长同步　(b)坩埚降温速度滞后于晶体生长速度　(c)坩埚降温速度快于晶体生长速度

图 4　发热体维持功率对晶体生长过程中液 - 固界面的影响

由图 4 可知:

a) 维持功率下降速度与晶体生长速度相适应,坩埚壁 $t_{凝固}$ 随固 - 液界面线同步下移,是最为合理的降温速度;

b) 维持功率下降速度滞后于晶体生长速度,考虑到熔体内存在的对流,晶体在这种状态下不能持续性生长,最终将趋于停止;

c) 维持功率下降速度超前于晶体生长速度,严重时径向温度分布内低外高的状态被彻底颠覆,有可能导致单晶生长的失败.

图 5 为不同时刻熔体内径向温度分布,由于维持功率下降速度快于晶体生长速度,t_1 时中心低边缘高的温度分布经 t_2 到 t_3 时已经演变为中心高边缘低的温度分布,熔体内热对流方向也发生了逆转,初晶的"类锥形" 形态将发生改变,根据生长动力与过冷度的关系:

$$\Delta G = (-H/t_{L-S}) \times t.$$

晶体生长初期的固 - 液界面在向下推进过程中,离中心轴越远(或者说离坩埚壁越近),生长动力越大,生长速度越快,"类锥形"结晶前沿将逐步演变成倒扣的"碟形"甚至"碗形"结晶前沿.

在这种温度场分布模式下,热量由原来主要通过籽晶杆热交换器导出转变为主要通过坩埚壁导出,坩埚壁自发形核倾向增大,而一旦达到自发形核的条件,则会从坩埚壁大量自发形核生长,原来从上部外加籽晶核心开始顺序向下的单晶生长模式转化为从坩埚壁向中心熔体多晶生长模式,从而导致单晶生长的彻底失败.

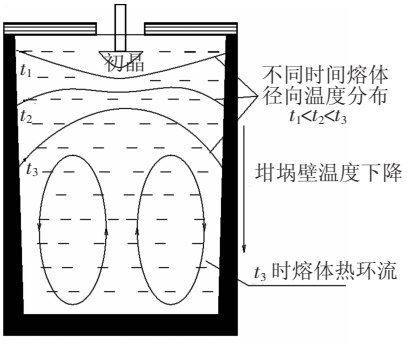


图 5 维持功率下降过快(冷轴心演变为热轴心)示意图

3 结 论

1) 泡生法晶体生长炉的设计关键就是通过发热体、保温材料及籽晶热交换器三要素实现炉内轴线方向上低下高、径向内低外高的温度分布模式;

2) 在引晶放肩阶段,通过先逐步加大籽晶热交换器冷却水流量再降低冷却水温度,可以提供晶体持续生长的动力,但这种作用随晶体的长大而渐渐下降,达到等径生长时必须辅以维持功率下降才能使晶体持续生长;

3) 在等径生长阶段要谨慎调节维持功率的下降速度,使维持功率下降速度与晶体生长速度相适应,太快容易使凸界面生长演化为凹界面生长,严重时形成多晶.

参考文献:

[1] DEMINA S E, BYSTROVA E N. Numerical analysis of sapphire crystal growth by the kyropoulos technique [J]. Optical Materials, 2007, 30: 62 - 65.

[2] DEMINA S E, BYSTROVA E N. Use of numerical simulation for growing high quality sapphire crystals by the kyropoulos method [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310:1443 - 1447.

[3] Rubicon Technology Inc. Rubicon Grows Giant Sapphire Crystal [EB/OL]. [s. n.]: LEDs Magazine, [2009 - 04 - 20]. http://www. ledsmagazine. com/news/6/4/14.

[4] 许承海,左洪波,孟松鹤,等. 冷心放肩微量提拉法大尺寸蓝宝石单晶生长过程的模拟分析[J]. 人工晶体学报,2006,35:976 - 983.

[5] 许承海,韩杰才,张明福,等. SPAMAC 法生长蓝宝石晶体的温场设计、工艺分析与控制[J]. 无机材料学报,2007,22:344 - 348.

[6] 许承海,张明福,孟松鹤,等. 蓝宝石热物性能对 SAPMAC 法晶体生长影响的模拟分析[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36:452 - 456.

[7] 许承海,孟松鹤,韩杰才,等. SAPMAC 法生长大尺寸蓝宝石晶体的碎裂分析[J]. 硅酸盐通报,2009, 28: 186 - 189.

[8] 孙广年,于旭东,沈才卿. 泡生法生长高质量蓝宝石的原理和应用[J]. 宝石和宝石学杂志, 2007 (9): 11 - 14.

[9] 李真,陈振强,陈宝东. 泡生法高质量蓝宝石晶体的研究[J]. 人工晶体学报,2008,37:877 - 880.

[10] 李庆春. 铸件形成理论基础[M]. 北京:机械工业出版社,1982:69 - 75.

(编辑 杨 波)