

SAPMAC 法蓝宝石单晶的生长、检测与超声震动加工

韩杰才, 许承海, 左洪波, 孟松鹤, 张明福, 姚 泰

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080, hitxuchenghai@ sina. com)

摘 要: 分析 SAPMAC 法生长大尺寸蓝宝石晶体的工艺技术, 并对制备的晶体质量进行了检测与分析. 研究表明: 采用 SAPMAC 法生长的蓝宝石晶体结构完整, FWHM 值很小, 只有 11 arcsec; 缺陷密度在 $10^2/\text{cm}^2$ 水平, 纯度高于 99.995%, 常温下晶体在 3~5 μm 波段红外透过率高于 85%; 用超声振动加工技术对大尺寸蓝宝石单晶进行加工, 设计了专用金刚石磨削复合刀具, 提高了加工效率.

关键词: 蓝宝石; 冷心放肩微量提拉法; 质量检测; 超声震动加工

中图分类号: O781 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)03-0398-06

Growth, quality inspection and ultrasonic vibration cutting
of large size sapphire grown by SAPMAC method

HAN Jie-cai, XU Cheng-hai, ZUO Hong-bo, MENG Song-he, ZHANG Ming-fu, YAO Tai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China, hitxuchenghai@ sina. com)

Abstract: In this paper, the technology of large size sapphire grown by SAPMAC method is elaborated and the quality of the obtained crystal has been inspected and analyzed. Results indicate that the crystal structure is complete and the FWHM value is only 11 arcsec. The defect concentration is in the $10^2/\text{cm}^2$ level, the purity is higher than 99.995%, and the transmission in 3-5 μm band is greater than 85%. Ultrasonic vibration machining is used to process the large size sapphire and a special grinding composite cutting tool is designed to improve its efficiency.

Key words: sapphire; SAPMAC method; quality inspection; ultrasonic vibration cutting

蓝宝石单晶作为一种结构与功能一体化材料, 具有优异的光学性能、机械性能和化学稳定性, 强度高、硬度大、耐冲刷, 可在接近 1 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温的恶劣条件下工作, 因而被广泛的应用于红外军事装置、卫星空间技术、高强度激光器的窗口材料^[1-3]. 蓝宝石又作为一种重要的技术晶体, 以其独特的晶格结构, 良好的物理化学性质及价格优势而成为实际应用的 LED 和 LD 发光二极管半导体、大规模集成电路 SOI 和 SOS 及超导纳米结构薄膜等最理想衬底材料^[4-5]. 近年随红外技术、微电子、光电子技术的迅速发展, 对蓝宝石单晶材料

提出了更高的要求, 即大尺寸、高质量和低成本. 因此高光学质量、大尺寸蓝宝石晶体生长技术仍然是研究的热点内容之一.

为了适应科学技术的发展和工业生产对于蓝宝石晶体质量、尺寸、形状的特殊要求, 蓝宝石晶体的人工合成技术及其相关理论发展至今已有上百年的历史, 先后发明了多种生长方法, 如熔焰法、提拉法、区熔法、坩埚移动法、热交换法、温度梯度法和泡生法等. 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, 能够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、温度梯度法、Bridgman、泡生法和 SAPMAC 法等有限的几种^[6-8]. 本文对 SAPMAC 法生长的大尺寸蓝宝石晶体的生长工艺、晶体质量检测及加工应用给予研究.

收稿日期: 2009-03-12.
基金项目: 博士后基金资助项目(20080430924).
作者简介: 韩杰才(1966—), 男, 教授, 博士生导师;
孟松鹤(1969—), 男, 教授, 博士生导师.

1 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 at cooled center, SAPMAC)是对泡生法和提拉法改进的基础上发展而来的用于生长大尺寸蓝宝石晶体的方法.晶体生长系统主要包括控制系统、真空系统、加热体、冷却系统和热防护系统等. SAPMAC法生长的单晶,外型通常为梨形,晶体直径可以生长到比坩锅内经小10~30 mm的尺寸.籽晶被加工成楔形,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、冷却系统和热防护系统协同作用,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锅外壁环境温度)可以精确控制晶体/熔体中温度梯度,热量传输,完成晶体生长.因此, SAPMAC法生长蓝宝石晶体既结合了传统的提拉法生长蓝宝石晶体的优点,又具备了泡生法生长大尺寸和高质量的单晶优点.

晶体生长原料采用纯度为5 N的高纯氧化铝粉或熔焰法制备的蓝宝石碎晶,如图1所示.采用Al₂O₃粉料(5 N)为晶体生长原料时,首先,在压机上采用冷均压的方式将粉料压块成 $\varnothing 100\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的素坯,双向加载,压力控制在 $2\,000\text{ kg/cm}^2$ 左右.其次,将成型后的素坯在573~873 K的环境中保温2~4 h,进行排塑处理,目的是排掉成型过程中加入的塑化剂.最后,为了使原料进行晶型转化、排除孔隙和杂质,将经上述处理后的块体坯料进行高温烧结,烧结温度为1 673 K,空气环境.实验测试表明,经处理后的料块密度为 $3.30 \sim 3.50\text{ kg/cm}^3$,且烧结时间越长,预烧体的纯度越高.采用熔焰法制备的蓝宝石碎晶为晶体生长原料时,先按粒径分类,再用超声波清洗机进行清洗,消除晶块表面附着的各种杂质,自然风干.

选择 α 轴或 r 轴为晶体的生长方向.将经过严格定向、低位错密度的柱状籽晶的一端加工成楔形.上大下小的楔形籽晶具有自紧固效应,不仅能够确保籽晶不滑落,而且籽晶所受正应力可随晶体重量自动调整为最小应力状态,能最大限度降低籽晶应力对晶体生长的影响.同时还可获得更大的籽晶与籽晶夹头的接触面积,有效提高传热效率.为了让实验的变数更少,每次实验所用的



(a) 氧化铝粉



(b) 蓝宝石碎晶

图1 晶体生长原料

原料控制在 $26.5 \sim 28.5\text{ kg}$,原料熔化后的填料比 $h/d_c < 1$ (h 为熔体深度, d_c 为坩锅内经).调整坩锅、加热体和隔热屏三者之间的距离,保证三者中心重合.坩锅处于垂直位置,在高温生长过程中不能倾斜,以免与加热体接触导致坩锅熔化.加热体与隔热屏应保持一定距离,以免与加热体接触后引起隔热屏打火.为了减少晶体中的杂质含量,除了保证对原料纯度的要求外,炉膛的清洁也相当重要.为了避免气体环境与坩锅或炉膛结构材料之间的相互作用,促进杂质和热分解产物的挥发,保证熔体的纯度,选择真空环境进行蓝宝石单晶生长.相应准备工作完成后,系统密封抽真空至 10^{-3} Pa ,升温至于原料熔化温度 $2\,323\text{ K}$ 以上进行化料,保温 $2 \sim 5\text{ h}$,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. SAPMAC法晶体生长过程大致可分为:引晶、放肩、等径、收尾和退火及冷却阶段.根据晶体生长所处的阶段特点,结合蓝宝石晶体的热物性能随温度的变化关系,通过调节热交换器散热能力与降低加热温度相结合的方式实施晶体生长的分阶段控

制,选择 1.0 ~ 5.0 mm/h 的生长速度和 10 ~ 30 °C/h 的降温速率进行晶体生长. 图 2 所示为 SAPMAC 法生长的大尺寸蓝宝石晶体,晶体直径 240 ~ 300 mm,无色透明,外观上具有缩颈、圆滑肩部,很好的等径,收尾圆顺,偶有裂纹,成品率达 70% 以上.



图 2 蓝宝石晶体

2 晶体质量检测

熔体法制备的蓝宝石晶体,不可避免的会存在位错、孪晶、夹杂等缺陷. 这些缺陷通常能够吸收、反射、折射或散射晶体内部产生的或外部输入的磁、光、声和电的能量,从而影响蓝宝石晶片的质量. 蓝宝石晶体的应用领域决定着晶体的尺寸和质量,如美国国家自然科学基金委员会作为 LIGO (Laser Interferometer Gravitational Wave Observatory) 计划中分光透镜用的蓝宝石晶体要求^[9]: 晶体尺寸: $\varnothing 350 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$, 光学均匀性: $n < 2 \times 10^{-7}$, 弱光吸收系数 (1 064 nm): $10^{-6}/\text{cm}$. GaN 衬底用蓝宝石晶片要求^[10]: 纯度 > 99.999%, 表面取向精度: $< \pm 0.5^\circ$, 位错密度: $< 1 \times 10^3 \text{ 个}/\text{cm}^2$, 有机物碳含量: $< 5 \times 10^9 \text{ 个}/\text{cm}^2$, 微粒 ($> 0.1 \mu\text{m}$): $< 20 \text{ 个}/\text{片}$.

2.1 晶体结构完整性

采用同步辐射双晶衍射测量了蓝宝石的摇摆

曲线,测试结果如图 3 所示. 由图 3 可知,晶体衍射峰峰形尖锐,FWHM 值很小,只有 11 arcsec,显示出非常完整的晶格结构. 随着取样位置的不同,FWHM 值有一定变化. 结果显示,晶体中心位置的样品,其 FWHM 值最小,离开中心 FWHM 值不断变大. 总体而言,SAPMAC 法生长的蓝宝石晶体具有很好的晶格完整性,完全达到当今国内外大尺寸蓝宝石晶体的高质量的先进水平,提拉法晶体 $\text{FWHM} < 20 \text{ arcsec}$,温度梯度法晶体 $\text{HWM} < 16 \text{ arcsec}$ ^[11-12].

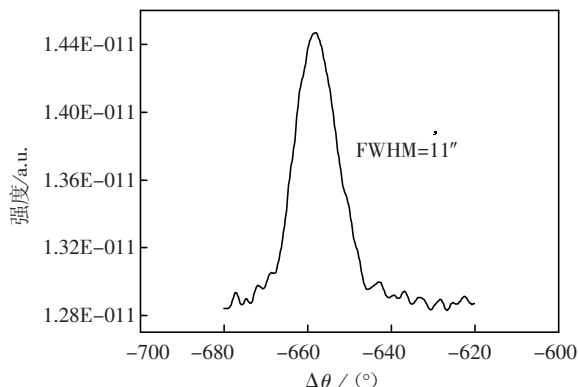


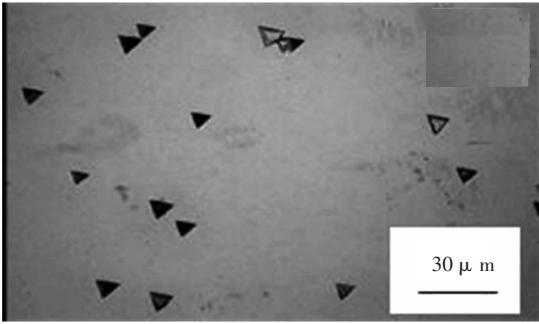
图 3 蓝宝石晶坯中心处样品(0006)晶面的同步辐射 X 射线衍射双晶摇摆曲线

2.2 位错

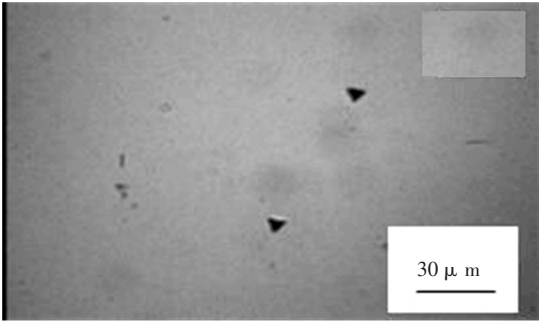
由于晶体中原子排列的缺陷,位错附近的晶体结构有很大的畸变,从而在位错的周围产生应力场和应变能,处于能量较高的不稳定的非平衡状态. 因此,位错密度高低直接影响着蓝宝石晶体应用的效果. 在蓝宝石晶坯中心区域及顶部边缘部位各取一批试样,双面化学机械抛光,后置于 320 °C 熔融的 KOH 腐蚀 15 min,利用金相显微镜对试样的位错密度与分布进行观测,结果如图 4 所示.

计算 SAPMAC 法生长的蓝宝石晶体位错密度在 $7.6 \times 10^1 \sim 8.0 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 范围内,在晶体顶部(放肩位置)密度较大,在等径部位密度相对较小. SAPMAC 法生长的蓝宝石晶体中的位错形成原因为:1) 从籽晶继承下来的位错:在籽晶中存在的位错,可以延伸到生长的晶体中,即为位错的继承作用. 籽晶中的位错包括籽晶本身的位错,在籽晶加工时由于应力作用而产生的位错和在引晶过程中受到热冲击而产生的位错. 2) 热弹性应力场中的位错成核与增殖: SAPMAC 大尺寸蓝宝石晶体生长技术主要是通过控制系统内热量输运来控制整个晶体的生长过程,为了保证晶体能够稳定地生长,热场设计必须要具有适当的轴向和径向温度梯度,即保证适当的相变过冷度和热量输运条件. 温度梯度的存在必然会使晶体内部产生

热应力,如果热应力值超过晶体材料的临界应力,位错将成核、增殖和延伸.3) 渗透力作用下的位错成核与增殖:在高温下蓝宝石晶体的空位浓度很高,随着温度的下降,点缺陷的平衡浓度按指数律迅速下降.如果晶体中没有足够的点缺陷尾闾,或是降温速率太快,就在晶体内形成过饱和点空位.过饱和的点空位有聚集成片以降低系统吉布斯自由能的趋势.当晶体中的空位片足够大时,两边晶体塌陷下来,在周围形成位错环.4) 在 SAPMAC 法生长大尺寸蓝宝石晶体过程中,固液界面浸没于熔体之中,各晶面受到的约束比较松弛,外界的轻微热波动或机械波动都会引起结晶过程中原子的错误排列,造成晶格畸变,形成位错源.



(a) 顶部边缘



(b) 等径部位中间区域

图4 蓝宝石晶体 C (0001) 晶面上位错腐蚀形貌

2.3 杂质与包裹物

晶体的纯度以及杂质含量的高低对蓝宝石的吸收光谱、荧光光谱有着重要的影响.选取 SAPMAC 法蓝宝石晶体加工尺寸为 10 mm × 10 mm × 2 mm 的小晶片,利用质子激发 X 荧光 (PIXE) 进行成分分析,蓝宝石晶体中常见的主要杂质元素如 Ti、Cr、Fe 等均可检测到,测试结果如表 1 所示.由表 1 中可以发现,SAPMAC 法生长蓝宝石所含杂质的种类较少,没有检测到 Na、K、Ca、Ti、Cr、Cu 和 Zn 等其他生长方法常见的杂质元素,而且所含 Si 和 Cl 浓度较低.

表 1 SAPMAC 法蓝宝石晶体 PIXE 分析结果

元素	检测极限/ (% · ppm ⁻¹)	含量/ (% · ppm ⁻¹)	95% 的致信区间/ (% · ppm ⁻¹)	存在
O	—	46.7%	—	Y
Na	4.1	0	0	N
Al	0.01%	52.6%	0.18%	Y
Si	0.08%	0.40%	0.30%	Y
P	242	170	284	N
S	0.3	0	0	N
Cl	138	449	157	Y
K	0.3	0	0	N
Ca	81	34	90	N
Ti	0.2	0	0	N
Cr	0.1	0	0	N
Cu	0.1	0	0	N
Zn	0.2	0	0	N

对大量蓝宝石晶体整体及其不同区域取样,并进一步通过光学显微镜、SEM 法观察蓝宝石晶体中气泡、空腔及固体夹杂物的形貌和尺寸大小,观察的典型结果如图 5 所示. SAPMAC 法生长的蓝宝石晶体中的气泡引入原因为:当晶体的温度高于热力学零度时,原子吸收能量而运动.运动形式是围绕一个平衡位置的振动(平衡位置与理想晶体的位置相当).温度越高,平均热能越大,振动的幅度也越大.由于热起伏,当某些原子的能量足够大时,甚至可以脱离开它的平衡位置,在原来的位置形成一个空位.随着温度的降低,平衡空位数 n 迅速减少,在 1 273 K 时,空位浓度约为 10^{-5} 数量级.在更高的温度时,空位浓度可达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 数量级 (N 是空位可以占据的点阵格位数).通常,晶体中的空位浓度不能高于所在温度的平衡浓度.蓝宝石晶体生长温度高达 2 300 K,这时晶体中具有极高的空位浓度,随着晶体温度的降低允许的平衡浓度迅速减小,因而,晶体中的空位将处于过饱和状态,过饱和的空位可以向晶界和表面扩散,也可以通过位错的攀移而被吸收.如果降温速度较快,这些空位不能通过扩散而消失,这样它们将聚集成团,从而形成空位团,空位团多为圆盘状或多面体空洞.气泡形成的另一个原因是在晶体生长过程中,气体物质在固体和熔体内的分凝作用不同.当晶体生长速率过快或晶体生长速率波动过大时,反应生成的气体很容易被捕获,从固液界面裹入到晶体中而保存下来,对平直界面而言,气体杂质进入晶体呈随机分布.

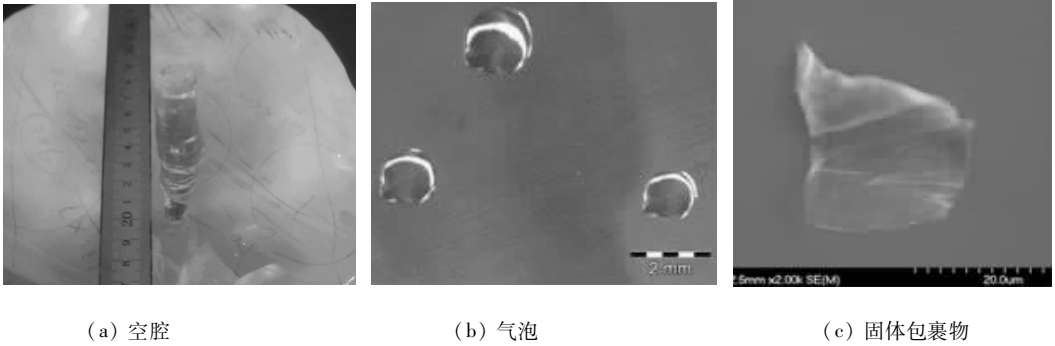


图 5 蓝宝石晶体内的气孔与固体包裹物

空腔的产生原因在于结晶过程中被捕获的有害杂质熔体或生长速率波动裹入的氧化铝熔体固化时体积收缩的结果. 氧化铝熔体密度大约为 3.175 g/cm^3 , 晶体密度为 3.98 g/cm^3 , 当晶体生长速率过快或晶体生长速率波动过大时, 氧化铝熔体被裹入晶体中, 由于熔体体积急剧收缩, 必将在晶体中形成尺寸较大的空腔. 空腔的产生主要与晶体生长、提拉及旋转速率等工艺参数有关, 该缺陷仅在最初的实验中出现, 通过相关工艺的调整在后续的实验中得到解决. 固体包裹物产生的原因之一是在生长晶体的过程中有排杂现象, 原料中杂质向边缘排放, 坩埚中的杂质由边缘向中心扩散, 当杂质浓度达到或超过杂质在熔体中的饱和浓度时析出, 形成中心夹杂物少, 边缘部分夹杂物多的放射型杂质群. 此种包裹物尺寸较小, 多分布在晶体的底部, 主要与氧化铝原料的纯度、坩埚材料的纯度及坩埚的致密度等有关.

2.4 透过光谱

在晶体的等径部位切取试样, 试样厚度 2 mm , 对试样化学机械抛光后, 采用 Nicolet Nexus 870 傅立叶变换红外光谱仪测试蓝宝石试样的透射光谱. 测试波长范围为 $1\ 300\sim7\ 500\text{ nm}$, 测试温度范围 $293\sim1\ 073\text{ K}$. 测试结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 常温下晶体在 $3\sim5\ \mu\text{m}$ 波段的红外透过率高于 85% , 且红外透过率与温度有关, 随温

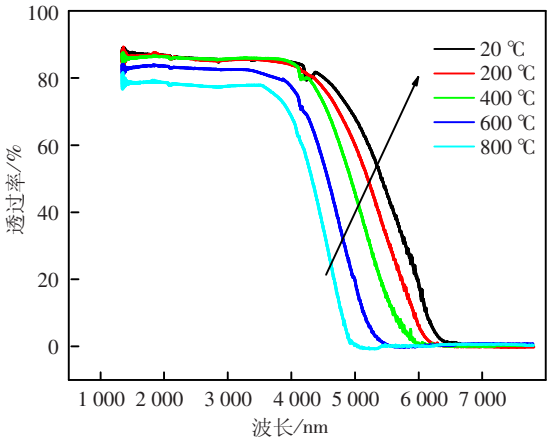


图 6 蓝宝石晶体透射光谱

度升高而降低. 表明 SAPMAC 法生长的蓝宝石具有较好的红外透过性能.

3 晶体的加工与应用

蓝宝石单晶硬度高、脆性大, 加工非常困难, 预制备满足光电子、红外窗口等领域需求的高品质蓝宝石单晶部件技术涉及晶体学、超精密加工、物理化学、机械制造等相关交叉学科. 目前, 传统的加工方法加工效率低, 质量差, 成本高, 限制了这些材料的进一步应用. 超声振动加工是近年来发展起来的将超声加工与金刚石磨削加工相结合的一种复合加工方法, 它不依靠工件的导电性, 加工过程无需加热, 不受工件的电、化学特性影响, 尤其适合超硬材料加工. 超声振动加工的基本原理是使刀具与蓝宝石表面达到共振状态, 在表面 $0\sim30\ \mu\text{m}$ 范围内击碎, 并经后续研磨去除, 采用该方法可低成本、高质量的制造出各种形状、尺寸的蓝宝石产品, 如图 7 所示.

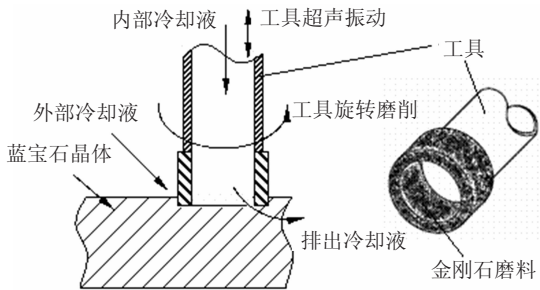


图 7 超声振动加工原理图

在 ULTRASONIC 35 超声震动数控加工中心上, 配合 X 射线定向仪, 根据所需方向, 对晶体坯料进行精确加工. 蓝宝石单晶超声震动加工可控参数主要有超声波振动频率、超声波振动振幅, 金刚石磨料粒度, 工具旋转速率、工具横向进给速率等. 研究表明, 与普通磨削方法相比, 超声磨削方法具有更好的表面质量, 更高的加工效率以及更低的工具磨损量; 器件表面粗糙度随超声波频率

的增大而减小,随超声波振幅的增大而增大,而随着工具旋转速度的增加,工件表面粗糙度降低.图8所示为选择 c 轴方向切取的蓝宝石晶棒、透红外窗口等.

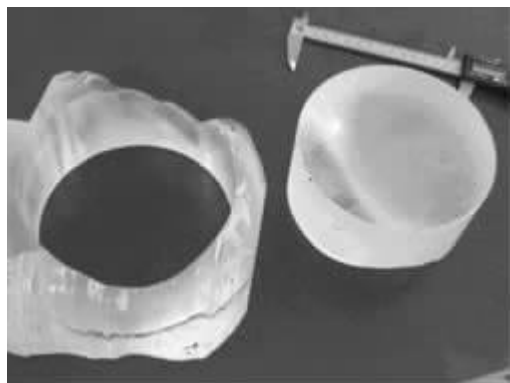


图8 蓝宝石单晶样品

4 结 论

1) SAPMAC 法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、相对成本低等特点,适合用来生长大尺寸、高质量的蓝宝石单晶.采用该方法已实现直径 240 ~ 300 mm 蓝宝石晶体的产业化合成,成品率达 70% 以上.

2) 利用双晶形貌术、化学腐蚀、质子激发 X 荧光技术及红外光谱仪等对晶体质量进行检测,结果表明晶体衍射峰峰形尖锐,FWHM 值很小,只有 11 arcsec;缺陷密度在 $10^2/\text{cm}^2$ 水平;纯度高于 99.995%,杂质主要为 C、Si、Fe、Ca、Mg;常温下晶体在 3 ~ 5 μm 波段红外透过率高于 85%,红外透过率随温度升高而降低.

3) 采用超声震动加工技术,在 ULTRASONIC 35 超声震动数控加工中心上,运用专用磨削复合刀具,配合 X 射线定向仪实现了晶体试样的高质量、低材料损坏的快速加工.器件表面粗糙度随超声波频率的增大而减小,随超声波振幅的增大而增大,而随着工具旋转速度的增加,工件表面粗糙度降低.

参考文献:

- [1] SOVA R M, LINEVSKY M J, M. THOMAS E, *et al.* High-temperature infrared properties of sapphire, alon, fused silica, yttria, and spinel[J]. *Infrared Physics & Technology*, 1998, 39(4):251 - 261.
- [2] 聂辉,陆炳哲. 蓝宝石及其在军用光电设备上的应用[J]. *舰船电子工程*, 2005, 25(2):131 - 133.
- [3] AKASAKI I. Key inventions in the history of nitride-based blue LED and LD[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 300(1):2 - 10.
- [4] KOMAKI H, NAKAMURA T, KATAYAMA R, *et al.* Growth of In-rich InGan films on sapphire via GaN layer by RF-MBE[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 301 - 302: 473 - 477.
- [5] WANG Qiyuan, WANG Jun, WANG Jianhuan, *et al.* Characterization of stress induced in SOS and Si/ γ - Al_2O_3 /Si heteroepitaxial thin films by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 280(1/2): 222 - 226.
- [6] 徐军,周国清,邓佩珍,等. 温梯法蓝宝石(Al_2O_3)晶体的脱碳去色退火研究[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(5):1095 - 1098.
- [7] CHANDRA P K, FREDERICK S. Growth of the world's largest sapphire crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(2/4): 572 - 579.
- [8] 许承海,韩杰才,左洪波,等. 冷心放肩微量提拉法生长大尺寸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(2):344 - 348.
- [9] 周国清,李红军,乔景文,等. LIGO 计划用大尺寸蓝宝石晶体光学均匀性和弱吸收获得进展[J]. *光学学报*, 2001, 21(3): 383 - 384.
- [10] 周海,姚绍峰. 蓝宝石晶片质量检测体系研究[J]. *应用科学*, 2005, 32(11): 21 - 24.

(编辑 张 红)