

文章编号:1005-4642(2022)01-0001-09



导模法晶体生长技术研究及应用

王东海¹, 王庆国¹, 李东振², 徐晓东², 罗平¹,
徐军¹, 薛艳艳¹, 唐慧丽¹, 方恺¹

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092;

2. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要:在人工晶体生长技术中, 导模法晶体生长技术具有“近净型”生长、材料利用率高、生长速度快以及易于实现多片晶体同步生长等优点, 在晶体生长领域应用广泛, 已被用于工业化生产硅、锗晶体和蓝宝石晶体等。介绍了导模法晶体生长技术国内外的研究现状, 包括材料特性、生长工艺、应用领域、现存问题以及解决途径等, 同时展示了同济大学在导模法生长蓝宝石多片、圆管、大尺寸板材等方面的研究成果, 并展望了导模法晶体生长技术未来的发展方向以及在其他晶体材料生长方面的应用。

关键词:晶体生长; 导模法; 蓝宝石晶体; 硅晶体

中图分类号:O782.9

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2022.01.001

作为新兴产业发展的核心基础材料, 人工晶体生长技术的发展和突破在很大程度上决定了现代工程中许多前沿领域的发展, 同时新兴产业的发展对新型人工晶体材料的需求刺激了新型人工晶体生长技术的发展。蓝宝石作为性能优良的光学材料和结构材料在科技、工业和军事上有着广泛的应用。现代工程通常使用板状、棒状、管状或复杂形状的蓝宝石晶体, 在加工蓝宝石晶体以获得所需形状时, 不仅会造成昂贵原材料的损耗, 而且会极大延长加工时间(蓝宝石晶体只能采用金刚石工具在非常低的速度下加工)。导模法(Edge-defined film-fed growth technique, EFG)的出现扭转了此局面, 经过 50 多年的发展演进, 采用 EFG 能直接生长出具有特定形状和尺寸的蓝宝石晶体, 不需要或只需较少额外加工过程。此外, EFG 具有长晶速度快、易于实现同步生长多个或多片晶体, 以及生产效率高等优势。

1 导模法的发展历程

1967 年, 美国 Tyco 实验室的 LaBelle 等人在为空军提供蓝宝石纤维以用作金属基增强材料的

研究中, 发明了 EFG 晶体生长技术^[1]。EFG 晶体的生长原理为: 通过模具内部的毛细孔或毛细缝的虹吸效应, 利用与熔体可浸润的模具将坩埚内的熔体上升到模具上表面, 在模具上表面通过定向籽晶牵引进行晶体生长。生长出的晶体横截面形状取决于模具上表面的形状。EFG 晶体生长示意图^[2]如图 1 所示。

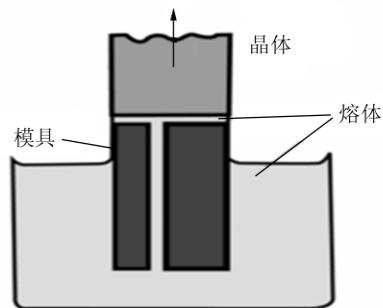


图 1 EFG 晶体生长示意图^[2]

1970—1980 年^[3], 日本京瓷公司和日本木精密宝石有限公司采用 EFG 工业化生产蓝宝石片、棒和圆管。2000 年, 法国圣戈班公司开始利用 EFG 商业化生产晶体片、晶体棒和晶体管等。

收稿日期:2021-09-01; 修改日期:2021-11-22

作者简介:王东海(1982—), 男, 河南商丘人, 同济大学物理科学与工程学院 2016 级博士研究生, 研究方向为晶体生长理论及热场模拟。E-mail: yingxiong3258@sina.com

通讯作者:王庆国(1983—), 男, 山东潍坊人, 同济大学物理科学与工程学院工程师, 博士, 研究方向为人工晶体生长技术及新型激光晶体材料。E-mail: qgwang@tongji.edu.cn

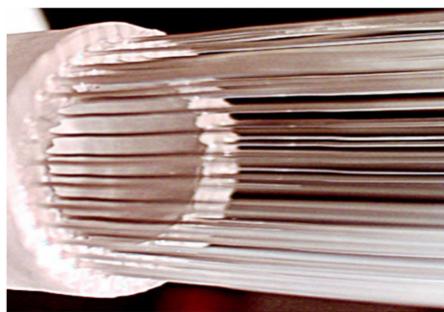
上世纪 80 年代,我国开始自主研发 EFG 晶体生长技术。经过 30 多年的发展,目前掌握该技术的单位有同济大学^[4]、山东大学^[5]、福州大学^[6]、天津硅酸盐研究所^[7]、西安理工大学^[8]、中国科学院上海硅酸盐所^[9]、中国科学院上海光机所^[10]、哈尔滨工业大学^[11]等。

2 导模法生长蓝宝石晶体

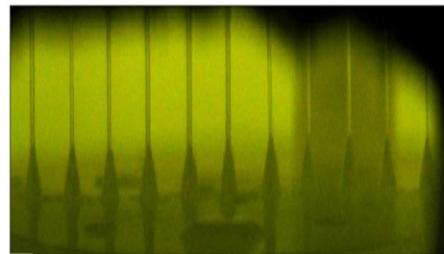
蓝宝石具有独特的物理化学性质,如高熔点、高硬度、透过光谱带宽、抗辐射和耐化学腐蚀等,使其在工程技术领域被广泛应用。但是由于蓝宝石硬度超高,难以加工出需要的外形和尺寸,且难以生长大尺寸的蓝宝石晶体。而采用 EFG 可以解决上述问题,同时多种模具材料(W, Mo, Ir)均可以用于 EFG 生长蓝宝石。EFG 生长蓝宝石晶体的研究方向主要集中于同步生长多片(个)以降低成本,生长复杂形状和大尺寸蓝宝石晶体,提高 EFG 蓝宝石结构完整性和晶体质量。

2.1 同步生长多片(个)晶体

EFG 具有可以同步生长多片(个)晶体^[12]的优势,在提高材料利用率的同时将生产效率提高了多倍。J. Jindra 等人^[13]报道了多片(个)长晶的 2 种基本加热器和模具配置方式,图 2 所示为生长多根蓝宝石光纤的 2 种模具排列方式。



(a) “圆环式排列”蓝宝石光纤



(b) “直线式排列”蓝宝石光纤

图 2 多根蓝宝石光纤生长模式^[14-15]

蓝宝石光纤作为金属基复合结构增强材料最早被应用于航空航天领域,蓝宝石光纤也可用于高温传感器以及医用 Er : YAG 2.94 μm 激光波长传输。目前医学应用中,只有蓝宝石光纤能够将 2.94 μm 激光有效地传输到外科医生或牙医的手持设备上,同时蓝宝石还具有生物惰性和高温高压灭菌性。蓝宝石光纤虽然受小弯曲半径的限制,但也具有一定的柔韧度和灵活性,蓝宝石光纤是低成本替代笨拙关节臂的有效方案。EFG 可以一炉次生长 100 根蓝宝石光纤^[14],光纤直径 150~300 μm。同济大学课题组采用 EFG 可生长直径范围为 0.38~1.1 mm 的蓝宝石光纤^[16]。

2.2 生长复杂形状的晶体

俄罗斯 EZAN RAS 公司 A. V. Borodin^[17]将 EFG 加以改进并提出局部动态塑形法(Local dynamic shaping technique, LDS),用来生长具有中心旋转轴且中空的复杂外形晶体,成功生长出钟罩形的蓝宝石晶体,如图 3 所示。从籽晶杆的提拉、旋转、水平移动,以及坩埚的旋转和上下移动等 5 个自由度进行控制,整个长晶过程实现了全自动化控制。



图 3 钟罩形的蓝宝石晶体^[17]

V. N. Kurlov 和 F. Theodore^[18]使用改良的导模法(Growth from an element of shape, GES)技术生长了波浪形的蓝宝石管、蓝宝石片和蓝宝石棒。此外,各种 EFG 的衍生技术可以实现特定形状的晶体生长,包括:长晶过程中通过使晶体和模具产生水平位移,获得了变截面尺寸的晶体^[19](舟状、坩埚状等);长晶过程中通过沿竖直轴旋转籽晶,获得了螺旋形管和螺纹棒^[20];长晶过程中通过水平轴旋转籽晶,获得了蓝宝石盘片^[21]和钟罩。

2.3 生长大尺寸蓝宝石晶体

大尺寸蓝宝石晶体多指大尺寸蓝宝石板材和蓝宝石圆管。大尺寸蓝宝石板材(长度、宽度均大于200 mm)多应用于超音速战斗机、各类红外导弹等军用装备的跟踪仪窗口及透明装甲,因其具有承受高温(熔点温度超过2 000 ℃,工作温度可达1 900 ℃)、耐高压、耐磨损(硬度仅次于金刚石),且具有较宽的透过光谱带(尤其在3~5 μm波段具有高光学透过率)等特性,未镀膜蓝宝石板材在可见光区的透过率可达80%。

大尺寸蓝宝石板材的生长方法主要是水平定向区熔法和EFG,水平定向区熔法已经生长出最大尺寸为914 mm×457 mm×38 mm的蓝宝石板材(由美国公司Rubicon制造^[22]),由于生长的晶体应力过大,机械强度不高,故仍处于实验室阶段,限制了其应用范围。而EFG适合生长大尺寸蓝宝石板材,其生长的大尺寸蓝宝石板材在法国圣戈班(Saint-Gobain)公司已经实现了工业化生产^[23]。目前,Saint-Gobain公司已经生长了最大宽度为380 mm的蓝宝石板材。俄罗斯EZAN RAS晶体生长实验室^[17]生长出尺寸为300 mm×310 mm×8.5 mm的蓝宝石板材;同济大学生长了尺寸为640 mm×290 mm×20 mm的蓝宝石大尺寸板材,如图4所示^[24]。

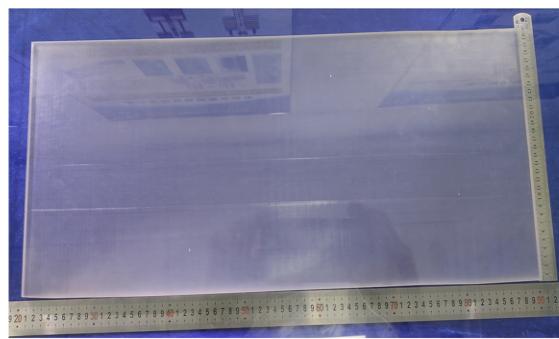


图4 同济大学采用EFG生长的大尺寸蓝宝石板材

在工业应用领域,大尺寸蓝宝石圆管主要用于特殊窗口、高压反应器、发动机活塞套管等。V. N. Kurlov等人^[25]采用EFG生长了外径为85 mm的蓝宝石圆管,日本井木精密宝石有限公司生长的蓝宝石圆管外径可达100 mm,同济大学用EFG生长了外径60 mm、内径50 mm的蓝宝石圆管^[26],如图5所示。



图5 同济大学生长的大口径蓝宝石圆管

2.4 提高导模法生长蓝宝石结构的完整性和晶体的质量

EFG已经生长出各种复杂形状的蓝宝石晶体,提高晶体质量是目前EFG蓝宝石晶体生长中最紧迫解决的问题。气泡、固体包裹物和晶界是EFG生长蓝宝石常见的缺陷。EFG生长蓝宝石晶体时,受原材料纯度、坩埚材料在蓝宝石熔体的溶解度、原材料的分解反应等影响,晶体内不可避免地存在大量包裹物,如气泡、外来固体包裹物等。晶体生长过程中的包裹物不仅会影响晶体结构的完整性和均匀性,还可能对晶体各种物理性能(如力学、光学等性能)带来不同程度的影响。例如,包裹物的存在增加了材料的吸收系数,使光学信号发生衰减。因此,研究缺陷的成因并有效控制,有助于提高蓝宝石的品质,可扩展蓝宝石晶体的应用范围。

2.4.1 气泡

气泡是蓝宝石晶体中的主要缺陷。Bunoiu等人^[27]通过热力学计算和质谱测试的方法研究了EFG生长的蓝宝石晶体中气泡化学成分及其产生原因,发现在使用碳毡保温热场生长出的蓝宝石晶体中气泡成分主要是CO,且Al₂O₃熔体、钼坩埚和C元素在高温条件下的化学反应是导致气泡的主要原因。采用钨钼热屏代替石墨热屏,可减少高温下C元素与Al₂O₃熔体和钼坩埚的分压气体(Al₂O, Al, MoO, MoO₂等)反应,进而限制CO气体的产生。Bunoiu等人^[28-30]研究了EFG生长的蓝宝石晶体中的气泡分布规律,得出结论:气泡分布与模具几何结构有关,当用中心毛细孔模具生长蓝宝石圆棒时,气泡仅分布在蓝宝石圆棒的边缘,其他部位没有气泡;当用中心毛细缝模具生长蓝宝石片时,气泡仅分布在蓝宝石片的边缘,气泡层距离晶体表面的深度在100 μm

左右^[31];当用环形毛细缝模具生长蓝宝石圆棒时,气泡分布在蓝宝石圆棒的中心和边缘;当Al₂O₃原料中掺杂其他离子时,掺杂离子的分布与气泡在蓝宝石棒中的分布情况完全一致。当模具有多条毛细缝供料时,会在不同毛细缝的熔体相遇处产生气泡带。

另一个影响气泡大小和分布的重要参数是提拉速率。提拉速率增加时,气泡层数增加,气泡层距离晶体表面的深度增加,当提拉速率较高时(4 mm/min),晶体中甚至遍布气泡,提拉速率增大气泡直径会减小。

2.4.2 固体包裹物

蓝宝石晶体中包裹物主要是金属粒子,这些粒子通常来自于所用的坩埚和模具材料(W, Mo, Ir)。生长掺杂蓝宝石时,掺杂的离子也会成为包裹物。采用低生长速度和小温度梯度能减少包裹物的含量^[32]。

2.4.3 位错和晶界

蓝宝石晶体在生长过程中,杂质包裹体、过大的温度梯度或机械提拉产生的应力,使得晶体内部质点排列变形,原子行列相互滑移,不再符合理想晶体长程有序的排列,形成位错。位错和位错的富集是蓝宝石结构缺陷的主要来源。蓝宝石位错的主要来源是热应力下的塑性变形,即在晶体生长过程中,晶体内部会形成复杂的非线性热场,导致局部高温变形,产生热弹性应力。当热弹性应力超过临界值时,便会产生塑性变形,并形成位错、滑移线和滑移带,在降温冷却过程中可能会发生结构转变,形成小角晶界甚至是多晶。因此,建立合适的热场结构是抑制晶体位错缺陷的有效方法。

R. I. Safronov 等人^[33]以 11.6 K/cm 的轴向温度梯度生长了 15 mm×85 mm×300 mm 的大尺寸 A 面(11̄20)蓝宝石板,该蓝宝石板的位错密度仅为 10³ cm⁻²,质量已经接近泡生法和提拉法生产的蓝宝石。Bakholdin 等人^[34]通过改变水平方向热屏为倾斜方向热屏的方式获得了更高、更接近线性的温度梯度分布,将蓝宝石圆管的热塑性应力减少到使用水平热屏时的 1/2.5,并获得了无晶界的蓝宝石圆管。因此通过改变热屏配置的方式也可得到无晶界的 C 面(0001)蓝宝石板。

稳定的热场为蓝宝石晶体提供良好的生长环境,是获得高质量晶体的前提条件。A. V. Den-

isov 等人^[35]研究了 EFG 生长无晶界蓝宝石晶体的生长条件,设备和生长流程如图 6 和图 7 所示。

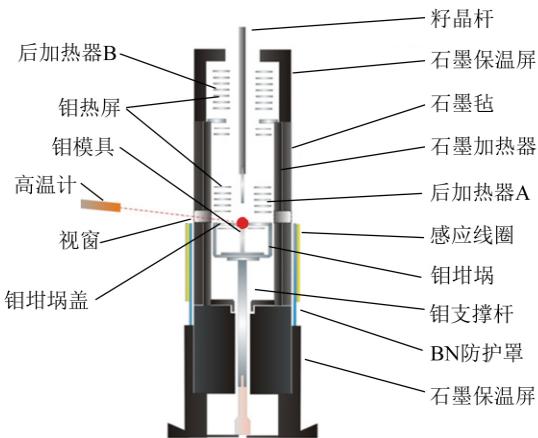


图 6 EFG 生长无晶界蓝宝石晶体的设备^[35]

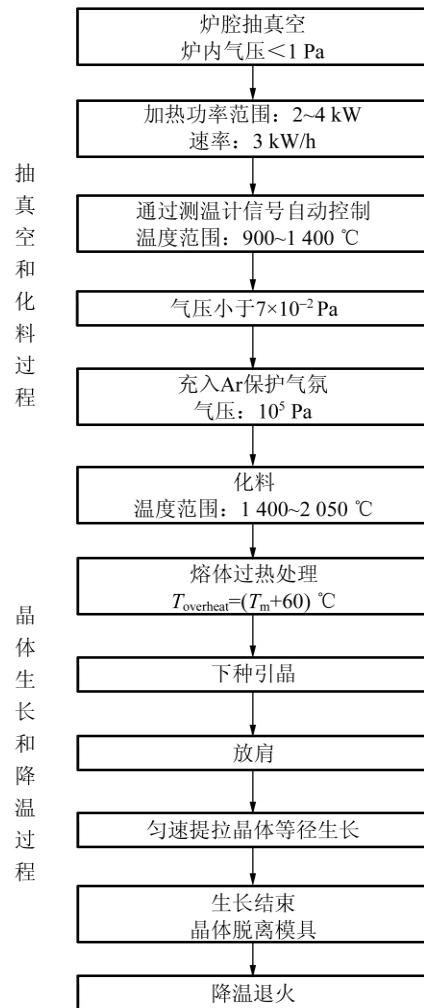


图 7 用 EFG 技术拉制蓝宝石片的典型生长流程图^[35]

实验表明,加热器功率和模具上表面温度波动过大,通常会产生多晶;反之,加热器功率和模具上表面温度波动很小,意味着熔体膜非常稳定,可以稳定地生长出无晶界的蓝宝石单晶;生长大面为C面蓝宝石板时,放肩角低于临界角时更容易得到无晶界的蓝宝石单晶,临界角大小与热场结构有关。

综上所述,晶体质量与杂质及缺陷密切相关,因此如何有效地控制杂质引入并最大限度地消除晶体缺陷是晶体生长研究的热点。

2.5 全自动化长晶

1997年,V. N. Kurlov等人^[36]首次提出了使用上称重全自动控制成型晶体生长的原理,全自动控制即在引晶、放肩、等径生长、拉脱的整个生长过程全部由计算机控制。计算机程序控制晶体完整外形生长的同时可以确保晶体内部的高质量,自动控制生长的晶体不仅可以应用于结构器件,也可以用作光学材料。

全自动控制是通过程序设定质量 M_p 和实际质量 M_r 的偏差值 δM 来调节长晶功率,以实现控制晶体形状和晶体质量的目标。 δM 的上限大小是影响自动生长蓝宝石晶体质量最重要的参量。在生长过程中 δM 的值需要被控制在合理的范围内,相对过小的 δM 意味着熔体膜过热且较厚,这会使生长中的蓝宝石晶体侧面出现小平面,使晶体截面尺寸减小,甚至阻断熔体膜在模具的横向扩展;相对过大的 δM 意味着熔体膜过冷,熔体膜厚度非常小,熔体膜内的熔体流动呈现“衣领形”结构,在生长的晶体中形成了气泡等缺陷; δM 进一步增大可能会导致晶体局部粘模具,甚至破坏了晶体的外形。应用自动长晶可以避免熔体膜过冷,从而在整个长晶过程中避免了包裹物和晶界的形成。

全自动控制长晶技术解决了上述EFG长晶方法的几个关键问题,包括:

1)提高晶体质量。全自动控制长晶技术生长了外直径为85 mm的圆管,圆管中不含气体包裹物,400 mm长度内小角晶界取向差为 $2^\circ\sim3^\circ$ 。

2)生长大尺寸晶体:大尺寸晶体的热场设计会面临严重问题,即观察整个熔区需要大尺寸的观察窗。较大的观察窗使结晶前沿产生非线性热场结构,是导致晶体内部产生热应力的主要原因。全自动长晶只需要使用很小的观察窗口,能观察

到晶体放肩的初始阶段即可。

3)实现同步多个(片)生长。全自动控制长晶技术同步生长了50根外直径为3.5 mm的圆管,直径波动范围不超过0.2 mm,圆管的总长超过60 m,圆管中不含气体包裹物,1 300 mm长度内小角晶界取向差为 $2^\circ\sim3^\circ$ 。

蓝宝石人工晶体虽已被广泛应用,但晶体生长技术仍处于发展阶段。国内外研究人员仍在积极探索现有晶体生长技术的优化和新晶体生长技术的开发,以加大晶体尺寸、提高晶体质量、降低制造成本、生长更复杂的形状等。未来蓝宝石不仅将加强其在传统市场的地位,而且还将许多新的领域中被广泛应用。

3 导模法生长硅晶体

太阳能光伏发电是环境友好且结构模块化的电力转换方式,在取代化石燃料和保护环境免受全球变暖等方面的作用越来越明显。太阳能光伏发电是根据光生伏特效应原理,利用太阳能电池将太阳能直接转化为电能,硅晶体电池在当今的太阳能电池生产中占主导地位,约占全球95%的市场份额^[37]。

主流的硅晶体生长技术是直拉法(生长单晶硅)和定向凝固法(生长多晶硅),然后通过多线切割硅晶锭得到硅晶圆薄片。据报道^[37]太阳能电池转换效率随晶圆厚度减小而增加,在55 μm厚的晶圆上达到峰值。这一认知对光伏制造业带来了重要挑战,即切割薄片过程中由于刀口损失会造成50%~60%的硅锭原料损失^[38]。晶体生长的目标是直接生长硅晶片薄片,避免切割薄片过程。许多研究机构和工业实验室提出并开发了许多生长硅晶体薄片的技术。EFG是其中之一,EFG生长管形硅晶体技术对太阳能电池技术有着重要的影响。EFG由于具有原材料利用率高(坩埚内的原料可以90%转化为晶体)、“近净型”生长的特点,可以直接生长出所需厚度的硅晶体薄片,从而大幅度减少了原材料消耗和切割多晶硅晶体造成的刀口损失,将晶圆的制造损失降低到20%以内。EFG产业化生长硅管的研发方向包括:增加硅管直径,以最大程度地增大太阳能电池晶片的生产效率;减少管壁厚度;通过提高拉速以提高生产效率;生长更大尺寸的晶圆,提高晶体的电学质量;提高能量转化率。

目前,德国 W. S. Solar 提出 EFG 生产多晶硅技术,可生长表面宽度为 12.5 cm 的薄壁十二面体硅管,硅管长度为 6.5 m^[39].

EFG 生长的多边形空心硅管具有如下缺陷:随着硅管壁厚的减小及表面宽度和生长速率的增加而发生翘曲变形;由于与模具直接接触以及晶体生长过程中存在热应力,EFG 制备的硅基底材料具有高密度的缺陷和相对较高浓度的杂质. 这些缺陷和杂质将硅晶体中少子的寿命缩短到小于 $3 \mu\text{s}$ ^[40],这种寿命不足以满足高效电池的需要 ($>15\%$). 然而,专为 EFG 多晶硅材料开发的太阳能电池工艺将其少子的寿命提高到与其他多晶太阳能电池相当的水平,并从 $11\% \sim 12\%$ 的转换效率提高到 $14\% \sim 15\%$,已实现工业化生产^[41].

4 导模法生长其他晶体

除了生长蓝宝石、多晶硅等常规材料,EFG 也被广泛应用于研发新型功能晶体材料. 众所周知,块体单晶的生长周期长、成本高,开展块体晶体探索与性能优化所需成本较高. 而 EFG 只需要很少的原料,晶体形状可控,易于加工,原材料利用率极高;EFG 由于生长截面小、长晶速度快,可以每天一炉次,因此适合研发新型晶体材料. EFG 已生长了包括氧化物、卤化物、半导体材料、共晶复合相等 30 多种材料^[42].

EFG 制备的主流材料为氧化物,因为氧化物单晶,在各个领域都有广泛的应用. 例如,氧化物晶体可用作激光基质、非线性光学器件、光波导和光通信中的器件;许多氧化物晶体被广泛用于制备高温超导体的衬底、蓝光激光器、磁泡存储器,等等. 提拉法是氧化物晶体生长的主流方法,但一些金属氧化物(稀土掺杂的钒酸盐^[43], TiO_2 ^[44], TGG ^[45])等用提拉法生长时存在形状(直径)需要控制的问题,晶体呈螺旋生长,因而可使用 EFG 长晶以克服此类晶体形状控制的问题. 俄罗斯科学院 V. N. Kurlov 等人^[46]用 EFG 生长了稀土离子掺杂的 $\text{Re}^{3+} : \text{YAG}$ ($\text{Re} = \text{Ce}, \text{Eu}$) 圆棒和圆管,圆棒直径 $1 \sim 5 \text{ mm}$,圆管直径 10 mm , $\text{Eu}^{3+} : \text{YAG}$ 圆棒的发光光谱与单晶 $\text{Eu}^{3+} : \text{YAG}$ 的发光光谱吻合.

光隔离器在现代光纤通信系统中发挥着重要作用,掺 YIG 单晶在近红外区具有良好的磁光特性,是光学隔离器的重要材料. 然而 YIG 是非一

致熔融化合物,不能使用提拉法长晶. N. F. Zhuang 等人^[46]首次用 EFG 生长了一系列 $\text{Ga} : \text{YIG}$,晶体尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$, Ga^{3+} 掺杂浓度在晶体生长方向均匀分布,随着 Ga^{3+} 掺杂浓度的增加, $\text{Ga} : \text{YIG}$ 晶体的居里温度呈线性下降. N. F. Zhuang 等人^[47]用 EFG 生长了另外一种非一致熔融化合物 $\text{GIG}(\text{Ga} : \text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$,X 射线粉末衍射和扫描电镜测试证实了生长后的晶体均处于单晶相,晶体质量好.

氧化镓($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)是新兴的大功率、低损耗晶体管和二极管用的宽带隙半导体材料. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 可以从熔体中生长,其生长速率很高(量级可以达到 10 mm/h),是其他宽禁带半导体生长速率的 100 倍^[48],因此其生产成本低于其他宽带隙半导体材料,如 SiC, GaN, AlN 和金刚石(C). $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在标准大气压下的熔点约为 1800°C ,可以采用各种熔体生长方法来生长,例如浮区法^[49]、提拉法^[50]、EFG^[51]、布里奇曼法^[52](水平或竖直移动坩埚). 与其他生长方法相比,EFG 生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的速度最快(可以达到 15 mm/h),是产业化生产大尺寸 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的首选方法,也是目前可以实现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 商业化的晶体生长方法. 日本田村公司^[48]最早实现了 EFG 生长 2 英寸(1 英寸 = 2.54 cm)晶圆的产业化,生长 6 英寸的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体. M. Higashiwaki 等人采用 EFG 生长了高质量的 4 英寸 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底片,晶体双晶摇摆曲线半高全宽仅为 $17''$,位错密度 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ^[53]. 2017 年 7 月,同济大学用 EFG 成功制备出 2 英寸高质量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶,X 射线双晶摇摆曲线半高全宽为 $27''$,位错密度为 $3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$,表面粗糙度 $< 0.5 \text{ nm}$ ^[4].

卤化物是重要的闪烁材料,主要应用于高能物理、核医学、环境监测和安全监视系统. 卤化物最常用的晶体生长方法为布里奇曼法^[54],生长速率极低,为 $0.4 \sim 0.8 \text{ mm/h}$ ^[55]. 然后,只有将生长出的晶体圆棒加工成合适的形状,才可以用于器件的制备,该过程材料损失很大,增加了晶体器件的制造成本,限制了晶体器件的广泛应用. 降低成本的一种方法是大幅提高晶体的生长速率,减少加工晶体器件的工作量. G. Calvert 等人^[56]用 EFG 生长了高质量的 SrI_2 ,生长速率高达 15 mm/h ,模具材料分别使用了石墨、熔石英、AlN,所得晶体的闪烁性能与布里奇曼法生长的

晶体相似。C. Guguschev 等人^[57]用 EFG 生长了高质量的 CsI, 模具材料分别使用了石墨和熔石英, 使用石墨模具时晶体边缘易出现圆柱形的气泡, 通过提高生长速度可以减少气泡的产生。通过精确控制引晶过程、模具结构和模具表面抛光, 使用熔石英模具得到了无气泡的晶体。

L. Carroz 等人^[58]采用 EFG 生长蓝宝石设备和相同的热场生长了陶瓷共晶 Y : Al₂O₃/YAG/ZrO₂, 取得了较好的效果。可见只要找到合适的模具材料, EFG 可用于所有适用于熔体法生长的晶体材料。

5 总结与展望

近年来, EFG 晶体生长技术获得了长足地发展, 已经实现了包括氧化物、卤化物以及半导体晶体在内的数十种晶体材料的生长, 成为异形和大尺寸人工晶体材料的主流方法之一。根据上述长晶技术、应用领域和存在的问题, EFG 长晶技术的未来发展方向为:

- 1) 长晶种类拓展。利用 EFG 长晶技术特点, 开发其他种类晶体材料的 EFG 生长工艺技术;
- 2) EFG 所生长的晶体主要是板状、多片、晶棒、管类等传统类型产品, 其他异形产品如球罩、弧形片等产品有待进一步开发, 以实现 EFG 晶体应用领域的拓展;
- 3) 伴随着对更大尺寸晶体应用的需求, EFG 晶体生长尺寸仍需进一步增大, 超大尺寸 EFG 晶体生长热场的模拟计算及其长晶工艺技术的探索是未来的重点发展方向;
- 4) 根据 EFG 长晶原理和工艺特点, 研究晶体内部缺陷分布和形成机理, 实现高质量甚至零缺陷晶体生长;
- 5) 全自动 EFG 晶体生长装备技术尚待开发。

参考文献:

- [1] LaBelle H E. EFG, the invention and application to sapphire growth [J]. Journal of Crystal Growth, 1980, 50(1):8-17.
- [2] Harris D C. A century of sapphire crystal growth: Origin of the EFG method [C]//Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2009, 7425:1-12.
- [3] Harris D C. A century of sapphire crystal growth [C]//10th Dod Electromagnetic Windows Symposi-
- um, Norfolk, Virginia, 2004:1-74.
- [4] 唐慧丽, 何诺天, 罗平, 等. 超宽禁带半导体 β -Ga₂O₃ 单晶生长突破 2 英寸[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(12):232-233.
- [5] 贾志泰, 穆文祥, 尹延如, 等. 导模法生长高质量氧化镓单晶的研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(2):193-196.
- [6] Zhuang N F, Song C G, Guo L W, et al. Growth of terbium gallium garnet (TGG) magneto-optic crystals by edge-defined film-fed growth method [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 381:27-32.
- [7] 王崇鲁. 片状白宝石晶体中气孔的形成和消除[J]. 人工晶体学报, 1991(Z1):352.
- [8] 孙巧艳, 井晓天, 马胜利. 导模法生长 Al₂O₃ 单晶温场的理论计算[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2):229-236.
- [9] 胡克艳, 唐慧丽, 王静雅, 等. 导模法蓝宝石单晶的位错缺陷及其力学性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(7):1252-1256.
- [10] 钟鹤裕, 侯印春, 权宁三, 等. 铌酸锂单晶光纤的生长[J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(6):527-531.
- [11] 范志刚, 刘建军, 肖昊苏, 等. 蓝宝石单晶的生长技术及应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(5):880-891.
- [12] 李留臣, 冯金生. 我国蓝宝石晶体生长技术的现状与发展趋势[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(S1):221-226.
- [13] Jindra J, Filip J, Manek B. Multiple growth of profiled sapphire crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 1987, 82(1/2):100-105.
- [14] Kurlov V N, Stryukov D O, Shikunova I A. Growth of sapphire and oxide eutectic fibers by the EFG technique [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2016, 673(1):012017.
- [15] Xu J W, Zhou Y Z, Zhou G Q, et al. Growth of large-sized sapphire boules by temperature gradient technique (TGT) [J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 193:123-126.
- [16] Wang D H, Hou W T, Li N, et al. Defects and optical properties of sapphire fibers grown by edge-defined film-fed growth (EFG) method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(9):1053-1058.
- [17] Borodin A V. Advanced technologies of shaped sapphire fabrication [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(7/9):2141-2147.
- [18] Kurlov V N, Theodore F. Growth of sapphire

- crystals of complicated shape [J]. Crystal Research and Technology, 1999,34(3):293-300.
- [19] Kravetskii D Y, Egorov L P, Zatulovskii L M, et al. Contoured corundum and garnet crystals and their practical utilization [J]. Bulletin of the Academy of Sciences of USSR: Physical Series, 1980, 44(2):378-385.
- [20] Zatulovskii L M, Pelts B B, Berezina I E, et al. Some quality characteristics of sapphire profiled crystals produced from different primary materials-extension of their application fields [J]. Bulletin of the Academy of Sciences of USSR: Physical Series, 1985,49(12):2393-2397.
- [21] Alyabev I V, Artemov S V, Bletskan N I, et al. Investigation of crystallization processes on rotation inoculation by the Stepanov technique [J]. Bulletin of the Academy of Sciences of USSR: Physical Series, 1985,49(12):2298-2300.
- [22] Montgomery M, Blockburger C. $18 \times 36 \times 1.5$ inch sapphire panels for visible and infrared windows [C]//Conference on Window and Dome Technologies and Materials XV, SPIE Defense + Security. Anaheim(US), 2017:10179.
- [23] Locher J W, Bates H E, Zanella S, et al. The production of 225×325 mm sapphire windows for IR ($1\text{-}5 \mu\text{m}$) applications [C]//Conference on Window and Dome Technologies VIII. Orlando, 2003,5078:40-46.
- [24] 王东海,徐军,李东振,等. 导模法超大尺寸蓝宝石板材的研究[J]. 人工晶体学报,2020,49(3):398-401.
- [25] Kurlov V N, Epelbaum B M. EFG growth of sapphire tubes upto 85 mm in diameter [J]. Journal of Crystal Growth, 1998,187(1):107-110.
- [26] 罗平,王庆国,董建树,等. 导模法(EFG)生长大尺寸厚壁管状蓝宝石单晶[J]. 人工晶体学报,2019, 48(7):1214-1215.
- [27] Bunoiu O M, Duffar T, Nicoara I. Gas bubbles in shaped sapphire [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2010,56(3/4): 123-145.
- [28] Bunoiu O, Nicoara I, Santailler J L, et al. Fluid flow and solute segregation in EFG crystal growth process [J]. Journal of Crystal Growth, 2005,275 (1/2):799-805.
- [29] Borodin V A, Steriopolo T A, Tatarchenko V A, et al. Control over gas bubble distribution in shaped sapphire crystals [J]. Crystal Research and Technology, 1985,20(3):301-306.
- [30] Dobrovinskaya E R, Litvinov L A, Pisichik V V. Structure of shaped sapphire grown from multicapillary dies [J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 104(1):165-168.
- [31] Bunoiu O, Nicoara I, Duffar T. Solute distribution in shaped Sapphire crystals obtained by EFG method [J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2005,7(2):615-618.
- [32] Zhang M Y, Yang K, Chen Z. et al. Microscopic phase field simulation on the solute segregation and composition evolution of heterointerfaces in Ni-Al-V alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012,41(8):1376-1380.
- [33] Safronov R I. Manufacture of sapphire ribbons with low dislocation density [J]. Functional Materials, 2016,23(1):88-91.
- [34] Bakholdin S I, Krymov V M, Nosov Y G, et al. The influence of thermal screens on the temperature distribution, thermal stress, and defect structure during growth of shaped sapphire crystals [J]. Crystallography Reports, 2010,55(4): 703-709.
- [35] Denisov A V, Molchanov A, Punin Y O, et al. Analysis of the growth conditions of long single crystalline basal-plane-faceted sapphire ribbons by the Stepanov/EFG technique [J]. Journal of Crystal Growth, 2012,344(1):38-44.
- [36] Kurlov V N, Rossolenko S N. Growth of shaped sapphire crystals using automated weight control [J]. Journal of Crystal Growth, 1997,173(3/4): 417-426.
- [37] Serra J M, Alves J M, Vallera A M. Progress and challenges for cost effective kerfless silicon crystal growth for PV application [J]. Journal of Crystal Growth, 2017,468:590-594.
- [38] Garcia D, Ouellette M, Mackintosh B, et al. Shaped crystal growth of 50 cm diameter silicon thin-walled cylinders by edge-defined film-fed growth (EFG) [J]. Journal of Crystal Growth, 2001,225(2/4):566-571.
- [39] Mackintosh B, Seidl A, Ouellette M, et al. Large silicon crystal hollow-tube growth by the edge-defined film-fed growth (EFG) method [J]. Journal of Crystal Growth, 2006,287(2):428-432.
- [40] Rohatgi A, Hilali M M, Nakayashiki K. High-ef-

- ficiency screen-printed solar cell on edge-defined film-fed grown ribbon silicon through optimized rapid belt co-firing of contacts and high-sheet-resistance emitter [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(17):3409-3411.
- [41] Kalejs J P. Silicon ribbons for solar cells [J]. Solid State Phenomena, 2003, 95-96:159-174.
- [42] Carroz L, Duffar T. Working point of the EFG process [J]. Crystal Research and Technology, 2015, 50(6):473-481.
- [43] Klassen A V, Matsukura M, Nakamura O, et al. Edge-defined film-fed growth of Yb: YVO₄ single crystal plates [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(11):2895-2898.
- [44] Machida H, Hoshikawa K, Fukuda T. Growth of TiO₂ plate single crystals by the edge defined, film fed growth process [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1992, 31(7B):974-976.
- [45] Kurlov V N, Klassen N V, Dodonov A M, et al. Growth of YAG: Re³⁺ (Re=Ce, Eu)-shaped crystals by the EFG/Stepanov technique [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2005, 537(1/2):197-199.
- [46] Zhuang N F, Chen W B, Shi L J, et al. A new technique to grow incongruent melting Ga: YIG crystals; the edge-defined film-fed growth method [J]. Journal of Applied Crystallography, 2013, 46(3):746-751.
- [47] Zhuang N F, Wang C N, Wei Q K, et al. EFG growth and optical properties of incongruent-melting Ga³⁺:GIG single crystal [J]. Optical Materials, 2014, 36(7):1160-1164.
- [48] Kuramata A, Koshi K, Watanabe S, et al. Bulk crystal growth of Ga₂O₃ [C]//Conference: Oxide-based Materials & Devices IX. San Francisco, 2018:10533.
- [49] Suzuki N, Ohira S, Tanaka M, et al. Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped β -Ga₂O₃ single crystal [J]. Physica Status Solidi
- Solidi, 2007, 4(7):2310-2313.
- [50] Galazka Z, Irmscher K, Uecker R, et al. On the bulk β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method [J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 404:184-191.
- [51] Ueda O, Ikenaga N, Koshi K, et al. Structural evaluation of defects in β -Ga₂O₃ single crystals grown by edge-defined film-fed growth process [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55(12):1202BD.
- [52] Nikolaev V I, Maslov V, Stepanov S I, et al. Growth and characterization of β -Ga₂O₃ crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 457:132-136.
- [53] Higashiwaki M, Sasaki K, Murakami H, et al. Recent progress in Ga₂O₃ power devices [J]. Semiconductor Science and Technology, 2016, 31(3):034001.
- [54] Yoshikawa A, Yokota Y, Shoji Y, et al. Development and melt growth of novel scintillating halide crystals [J]. Optical Materials, 2017, 74:109-119.
- [55] Boatner L A, Ramey J O, Kolopus J A, et al. Bridgman growth of large SrI₂: Eu²⁺ single crystals: A high-performance scintillator for radiation detection applications [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 379:63-68.
- [56] Calvert G, Guguschev C, Burger A, et al. High speed growth of SrI₂ scintillator crystals by the EFG process [J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 455:143-151.
- [57] Guguschev C, Calvert G, Podowitz S, et al. The application of floating dies for high speed growth of CsI single crystals by edge-defined film-fed growth (EFG) [J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 404:231-240.
- [58] Carroz L, Duffar T. Tuning the sapphire EFG process to the growth of Al₂O₃/YAG/ZrO₂: Y eutectic [J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 489:5-10.

(下转 14 页)

Laser mode analysis based on a Fabry–Perot cavity

ZHAO Jian^{a,b}, ZHAI Yu-xin^{a,b}, ZHI Jia-wen^{a,b},
YE Yan-xia^{a,b}, WU Hao-yu^{a,b}, ZHANG Jie^{a,b}

(a. MOE Key Laboratory of Fundamental Physical Quantities Measurement;
b. Hubei Key Laboratory of Gravitation and Quantum Physics, School of Physics,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Fabry–Perot (F–P) cavity is a multi-beam interferometer consisting of two parallel high-reflection mirrors. When the incident beam is coupled into the F–P cavity, the light field will be reflected back and forth many times between the two mirrors. The light field is in tune enhanced through constructive interference to form a stable light field inside the F–P cavity. In order to help students easily understand the working principle of multi-beam interference and mode generation in a resonator, an experimental apparatus based on the F–P cavity was designed to identify Laguerre–Gaussian modes, which were observed by laser frequency tuning. Some important parameters of the F–P cavity, such as the free-spectral range and the frequency interval of two adjacent transverse modes, were measured. The main sources of experimental errors were analyzed.

Key words: Fabry–Perot cavity; Lagurre–Gaussian mode; free spectral range; laser mode

[责任编辑:任德香]

(上接 9 页)

Study and application of the edge-defined film-fed growth technique

WANG Dong-hai¹, WANG Qing-guo¹, LI Dong-zhen², XU Xiao-dong²,
LUO Ping¹, XU Jun¹, XUE Yan-yan¹, TANG Hui-li¹, FANG Kai¹

(1. 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: In the technology of artificial crystal growth, the edge-defined film-fed growth technique (EFG) has the advantages of near-net-type growth, high material utilization rate, fast growth speed and easy to realize the simultaneous growth of multiple crystals. Therefore, EFG has been widely used in the field of crystal growth and especially for industrialization production of silicon, germanium and sapphire crystals, etc. The current research status of EFG at home and abroad, including material properties, growth technology, application fields, existing problems and corresponding solutions, were demonstrated. At the same time, the research progresses of Tongji University in the EFG for growing multi-pieces sapphire, around tubes, large-size plates were introduced. The future development direction of EFG and its application in other crystal materials growth were also prospected.

Key words: crystal growth; edge-defined film-fed growth technique; sapphire crystals; silicon crystals

[责任编辑:任德香]