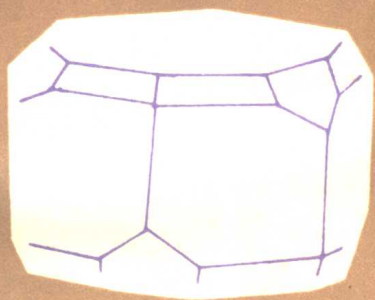


BAIBAOSHI DANJING



宝石单晶

54.2

天津科学技术出版社

白 宝 石 单 晶

王 崇 鲁 编 著

天津科学技术出版社

白 宝 石 单 晶

王崇鲁 编著

*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道124号

天津市蓟县印刷厂印刷

天津市新华书店发行

*

开本 787×1092毫米 1/32 印张 2.75 字数 54,000

一九八三年三月第一版

一九八三年三月第一次印刷

印数：1—2,000

书号：15212·90 定价：0.31元

序

白宝石属人工合成单晶体中一个非常重要的材料品种，它和人工水晶、硅单晶同样地重要。人工合成白宝石约有八十年左右的历史。近数十年来，白宝石在工业、国防、现代科学技术等方面得到广泛应用，诸如仪表轴承、支承、天平刀口、人造纤维的领圈、透红外的窗口、半导体的外延基片、复合材料的增强材料等等，都离不开白宝石晶体。

由于应用上的要求不同，白宝石的生长方法则多种多样，不断进展。从最早的焰熔法，而至提拉法、助熔剂法、导向温梯法、导模法等，使得单晶的完整性越来越高，质量、外形、尺寸等逐步地满足了要求。

白宝石的研制和生产是与应用需要分不开的，一些科学家曾长期致力于宝石的研制工作，除了法国的A.维尔纳叶的卓越贡献外，许多国家的学者和科技人员都在研制白宝石工作中起了重要作用。

在我国，人工生长白宝石的研制工作开始于1958年。六十年代采用焰熔法（包括少量水热法的试验）生长的白宝石已经在工业上大量使用。七十年代采用提拉法、导向温梯法、导模法研制白宝石都先后试验投入生产，这对我国国民经济和科学技术发展起了一定作用。在向“四化”进军的新形势下，我国白宝石的研制和应用必将继续不断地发展。

这本书对白宝石的结构、生长、检测、加工和应用等技

术做了比较全面的论述。希望这本书的出版将对我国白宝石的研制和应用方面起一定的推动作用，并为我国晶体生长工作者（包括掺质宝石研制者）增添一份有用的参考资料。

张 乐 涛

中国科学院物理所

1982.7.24.

目 录

第一章 白宝石的特征	(1)
一、白宝石的成分和一般性能	(1)
二、白宝石的形态和结构	(2)
三、白宝石的一些重要特性	(6)
1. 热学性能	(6)
2. 电学性能	(7)
3. 光学性能	(9)
4. 力学机械性能	(11)
5. 抗辐射性能	(13)
第二章 白宝石的重要用途	(14)
一、一般用途	(14)
二、用作透红外窗口	(14)
三、在微电子技术中的应用	(16)
1. 用作半导体硅的外延基片	(16)
2. 用作发光半导体氮化镓的外延衬底材料	(18)
3. 用于制造氧化锌/白宝石的声表面波器件	(20)
四、其它用途	(20)
第三章 白宝石晶体的生长	(22)
一、焰熔法生长白宝石	(23)
1. 焰熔法生长白宝石的装置与工艺	(24)
2. 提高晶体质量的改进措施	(25)
二、提拉法生长白宝石	(27)

1. 提拉法生长白宝石的工艺问题	(30)
2. 提拉法生长的白宝石的缺陷和消除	(35)
3. 典型的生长实例	(40)
三、热交换法生长白宝石	(41)
1. 热交换法生长白宝石的原理和装置	(42)
2. 结晶过程和界面形状	(42)
3. 典型的生长实例	(43)
四、导向温梯法生长白宝石	(45)
五、导模法生长白宝石	(46)
1. 装置与原理	(48)
2. 工艺和质量中的一些问题	(50)
六、其它生长白宝石的方法	(53)
1. 冷坩埚法	(53)
2. 泡生法	(54)
3. 水平定向结晶法	(54)
4. 气相反应法	(55)
5. 悬浮区熔法	(55)
6. 熔剂法	(55)
7. 水热法	(56)
第四章 白宝石的质量检查	(57)
一、目视检查	(57)
二、仪器检查	(58)
1. 晶体结构完整性	(58)
2. 光学均匀性	(59)
3. 红外透过率	(60)
4. 内应力	(61)
5. 位错密度	(62)
6. 散射颗粒	(63)

7.有害杂质	(64)
第五章 白宝石的加工	(65)
一、影响白宝石加工性能的因素	(65)
1.各向异性的影响	(65)
2.应力和塑性变形的影响	(65)
二、白宝石的加工	(67)
1.定向	(67)
2.切割	(68)
3.研磨	(69)
4.抛光	(72)
参考文献	(74)
后记	(79)

第一章 白宝石的特征

材料是科学技术现代化的基础之一，某些特殊材料的质量决定着技术发展的水平，只有在材料方面有所突破，才能使技术本身有所突破。

白宝石就是一种特殊而且重要的材料。它在微电子学、光学、钟表和仪表轴承及武器制造等方面具有广泛的用途。

白宝石是刚玉类宝石中的一个品种。天然白宝石无色透明，纯净无瑕，晶莹可爱，多数是罕见的星光宝石，成为刚玉类装饰宝石中的五大珍品（红、蓝、白、金、黑）之一。由于天然白宝石稀少，化学成分不纯和成本高，不能做为工业材料使用。人造白宝石具有许多热学、电学、光学和力学的优良性能，使它成为一种特殊的材料，有着多种重要的用途，吸引着人们在白宝石的研制和应用等方面做了大量的工作。自1902年用焰熔法生长出第一颗人工宝石后，至今八十年来，各种人工培育白宝石的方法不断发展，白宝石质量检验技术和加工工艺日趋完善，白宝石的应用与日俱增。

一、白宝石的成分和一般性能

白宝石即无色宝石，是纯净氧化铝最基本的单晶形态。化学成分是三氧化二铝(Al_2O_3)，晶型为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，分子量为101.94，在20℃时的密度为3.98克/毫升^[1]。

白宝石的化学性能非常稳定，一般不溶于水和不受酸、

碱腐蚀，只有在高温下（300℃以上）可为氢氟酸（HF）、磷酸（ H_3PO_4 ）和熔化的氢氧化钾（KOH）所侵蚀。

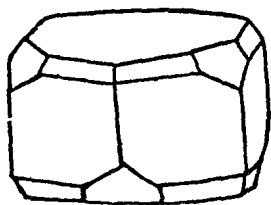
白宝石的硬度很高，为莫氏硬度9级，仅次于最硬的金刚石。它具有很好的透光性，热传导性和电气绝缘性，力学机械性能好，并且具有耐磨和抗风蚀的特点。

白宝石的熔点为2050℃，沸点为3500℃，最高工作温度约1900℃。

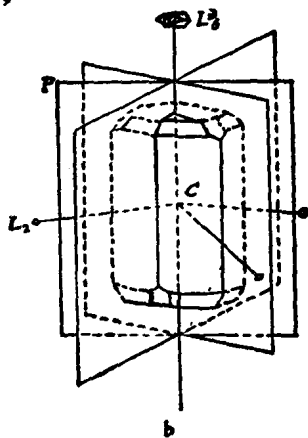
由于在早期的一些研究工作中，曾使用蓝宝石（掺有 Fe^{+2} 和 Ti^{+4} 的氧化铝单晶）做为白宝石的代用品，所以现今在一些文章中还有将白宝石习惯地写成蓝宝石的现象。

二、白宝石的形态和结构

白宝石俗称刚玉，属于三角晶系，天然产物具有复三方偏三角面体的对称形（见图1a），这样的外形则反映了结构上的对称要素（见图1b）。



a



b

a. 天然刚玉外形示意图 b. 刚玉结构的对称要素

图1 刚玉的对称性〔2〕

白宝石的这些对称要素,在晶体学上则以 $L_6^3 3L_2 3PC$ 表示。

L_6^3 代表一个六次象转轴;

$3L_2$ 代表三个二次对称轴;

$3P$ 代表三个对称面;

C 代表一个对称中心

白宝石的晶胞既可以采用菱面体的办法,也可以采取六

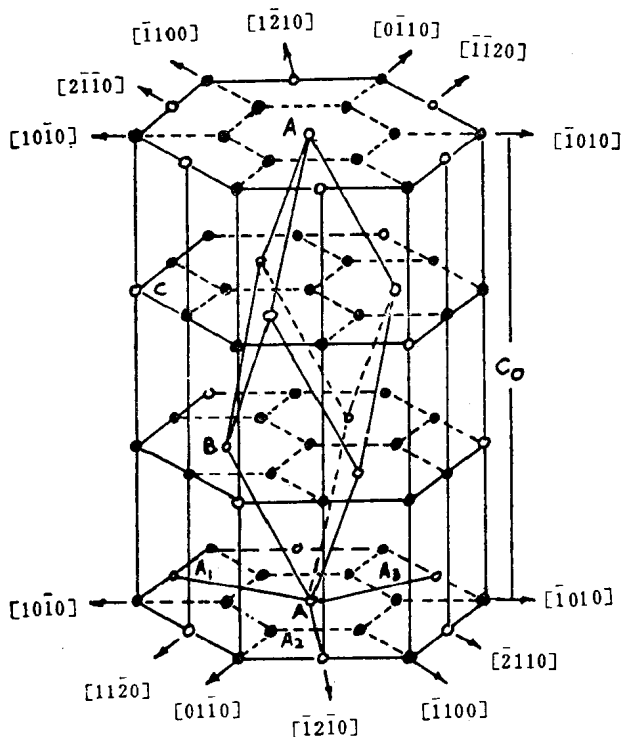


图2 白宝石的形态晶胞示意图^[3]

角点阵或六角指数表示，菱面体晶胞与六角点阵间有一定的关系，白宝石的晶胞所采用的两种表达方式是：

(1) 菱面体：

$$a_p = 5.12 \text{ 埃}, \alpha = 55^\circ 17'$$

(2) 六角点阵：

$$a = 4.75 \text{ 埃}, c = 12.97 \text{ 埃}, c/a = 2.73$$

上述的晶胞是白宝石的实际结构。由于矿物学家开始研究天然刚玉的结晶学时，认为刚玉的晶胞c-轴比现在实际的短一半，亦即 $c/a = 1.365$ ，目前把 $c/a = 1.365$ 的晶胞大小称为刚玉形态上的晶胞。白宝石的形态晶胞如图2所示。

如果将白宝石的结构作层状分析，则看到氧离子 O^{-2} 的

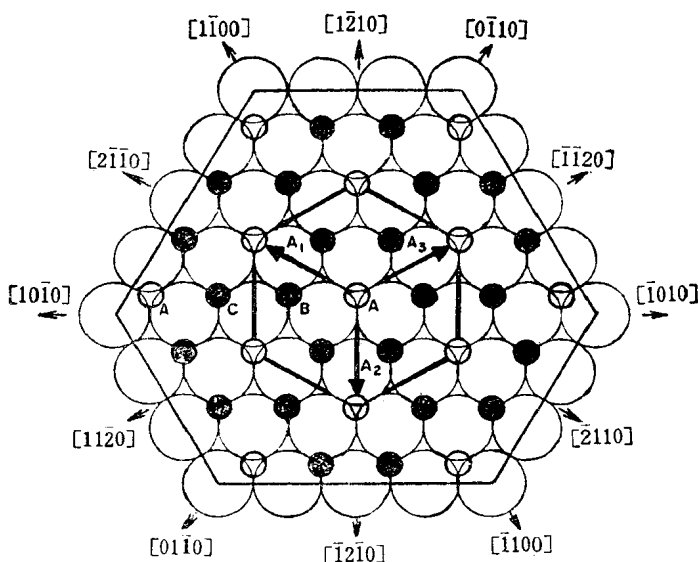


图3 白宝石结构中氧离子密堆积的层状图^[4]

排列近似层状六方密堆积，图 3 是一个白宝石结构中氧离子密堆积的层状图。

大白圆圈代表氧离子，小黑圆圈代表铝离子 Al^{+3} ，箭头所指为晶体学上六角指数所指的方向。白宝石的晶格结构是 O^{2-} 的六方密堆积， Al^{+3} 离子填充在由 O^{2-} 形成的八面体 $2/3$ 的空隙内，单位晶胞为锐角菱面体，棱长为 5.12 埃，面角为 $55^\circ 17'$ ， Al^{+3} 的离子半径为 0.57 埃， O^{2-} 为 1.32 埃，这两种离子在构成空间的 $\alpha-Al_2O_3$ 晶格时，所有的 O^{2-} 离子均配置在垂直于三次对称轴的平面上，一个白宝石分子中的 3 个 O^{2-} 通常处于同一个面上，3 个 O^{2-} 离子的中心间距为 2.49 埃。因此由 O^{2-} 离子的中心到三次对称轴的距离等于 1.45 埃， O^{2-} 离子面的面间距为 2.16 埃。 Al^{+3} 是成对地沿着三次对称轴以菱面体顶点为中心对称分布的， Al^{+3} 离子相互间的距离为 2.7 埃， Al^{+3} 与 O^{2-} 之间的距离为 1.89 埃。

在白宝石的应用上，有三个方向面是较为重要的。即 C

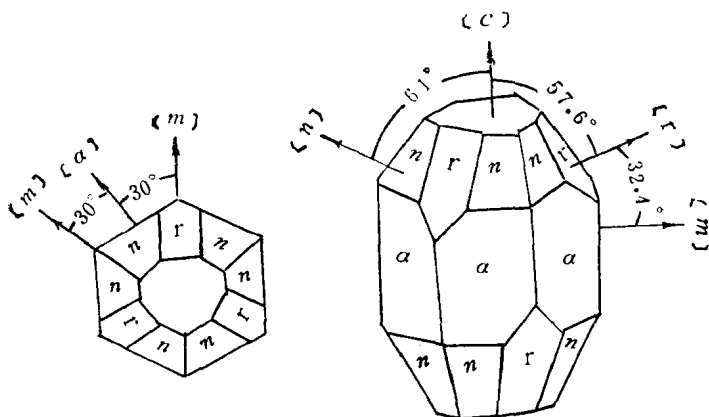


图 4 白宝石晶体结构表示法及其重要方向面^[5]

面——(0001) 面, r 面——(1 $\bar{1}$ 02) 面 和 a 面——(10 $\bar{1}$ 0) 面。图 4 示出了白宝石晶体结构的表示法及其重要的方向面。

三、白宝石的一些重要特性

1. 热学性能

白宝石的热膨胀性能具有各向异性的特点, 在温度25℃时, 热膨胀系数平行于C轴(// C轴)为 $5.3 \times 10^{-6}/\text{度}$, 垂直于C轴($\perp$ C轴)为 $4.5 \times 10^{-6}/\text{度}$ 。白宝石的热膨胀系数与温度有关系, 热膨胀系数随温度变化的关系如图 5 所示。

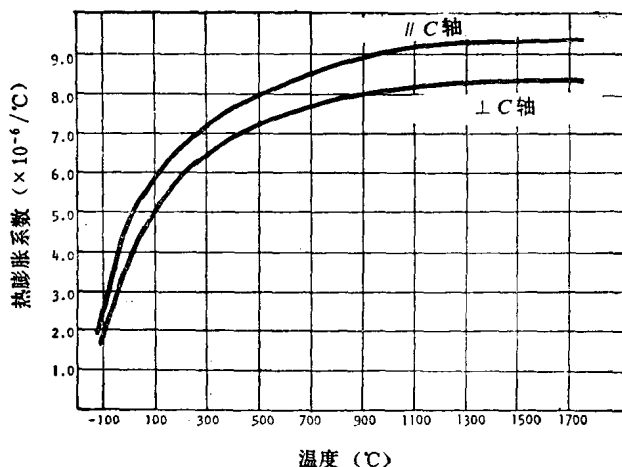


图 5 白宝石的热膨胀系数与温度的关系^[6]

白宝石是一种热传导性能很好的晶体材料, 在25℃时白宝石的热导率为0.86卡/度·厘米·秒。热导率与温度有关, 见图 6。

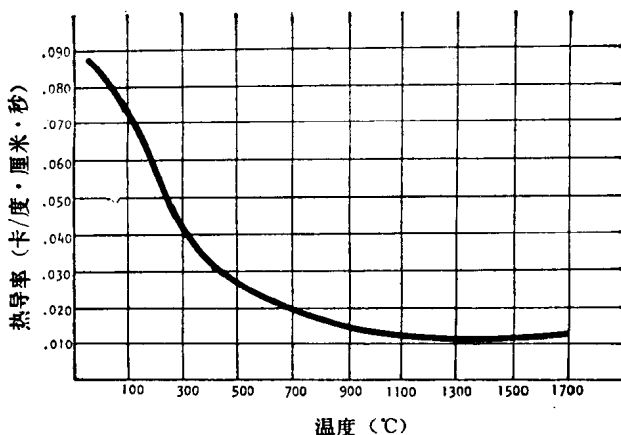


图6 白宝石热导率与温度的关系^[6]

白宝石的生成热为339.4千卡/克分子。

白宝石的热容数值如下：

温度 (°C)	0	100	200	300	400	600	800	1000	1200	1500
热容 (千卡/克分子)	17.65	22.53	24.99	26.45	27.51	29.02	30.20	31.24	32.20	33.58

白宝石在不同温度条件下的蒸气压如下：

温度 (°C)	2360	2410	2490	2547	2580
蒸气压 (毫米汞柱)	6	18	22	50	53

2. 电学性能

白宝石具有极好的电气绝缘性能。它的介电强度在60赫兹时为 4.8×10^5 。电阻率在温度25°C时为 1×10^{11} 。

白宝石的介电性能具有各向异性的特点。在频率1000赫兹和温度25°C的条件下，介电常数平行于C轴（// C轴）为11.5，垂直于C轴（⊥ C轴）为9.3。介电常数与温度有关，

如图 7 所示。介电常数还与频率有关系（见图 8）。

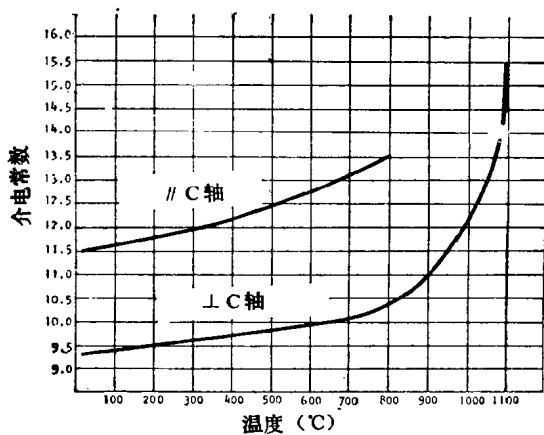


图 7 白宝石介电常数与温度的关系^[6]

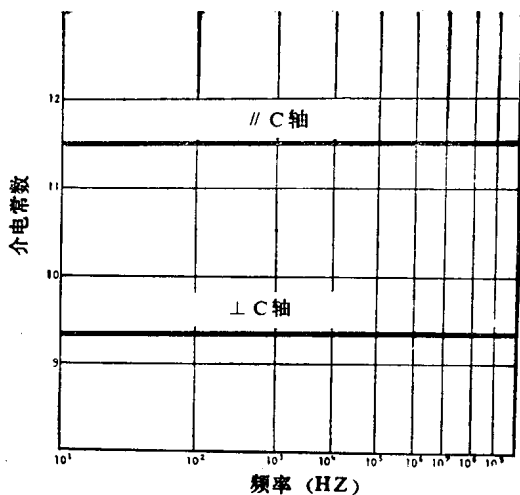


图 8 白宝石介电常数与频率的关系^[6]

白宝石的介电损失角正切值具有各向异性的特点。在频率 10^{10} 赫兹和温度 25°C 的条件下,介电损失角正切值平行于C轴(//C轴)为 8.6×10^{-5} ,垂直于C轴($\perp$ C轴)为 3×10^{-5} 。介电损失角正切值与频率有关,见图9所示。

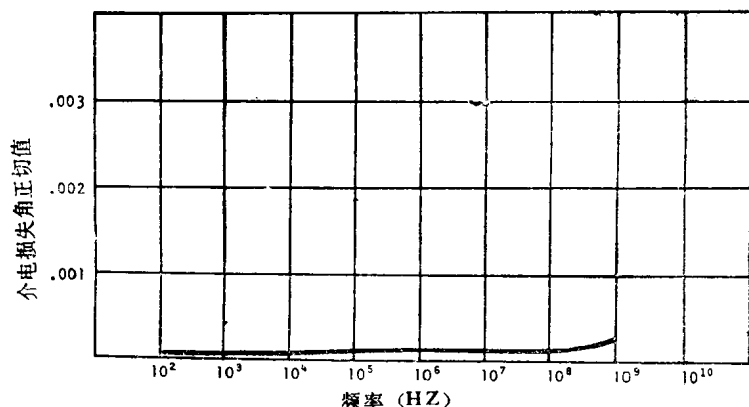


图9 白宝石介电损失角正切值与频率的关系^[6]

3. 光学性能

白宝石具有很好的光学透过性,是一种优良的光学晶体

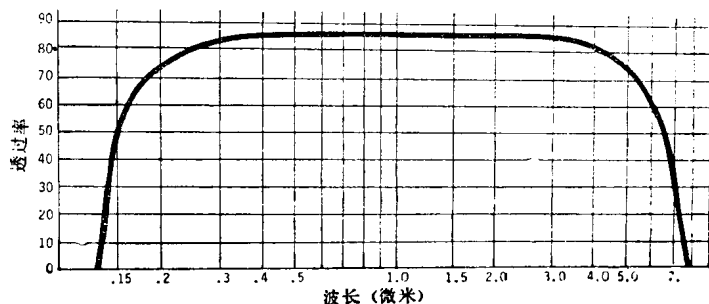


图10 白宝石的光透过率(%)与波长的关系^[6]