

高频冷坩埚技术的原理与实验

傅林堂

(国家建筑材料工业总局人工晶体研究所)

晶体、玻璃、陶瓷等是现代科学的基础材料，其中大部分属于“高温”材料，需要有2000℃以上的熔制温度，用通常的技术难于达到要求。因此，关于高温技术与设备的研究已成为材料工作者所关注的问题之一。

近年来，研究开发了许多高温熔制技术，如电弧炉、聚光炉、太阳炉、等离子体、高频冷坩埚技术等。这对于高温非金属材料的制备起了很大作用。

高频冷坩埚技术又称为壳熔法，是近几年来发展起来的一种新技术。最早苏联科学院的列别捷夫物理研究所完善了该项技术，生长了立方氧化锆晶体并熔制了其他高温材料。接着美国也用该方法生长出立方氧化锆，作为装饰材料大量销售。因为这种技术可以熔制高温材料，无坩埚“污染”问题，又容易在工业上使用，所以深受材料工作者的欢迎。

国家建筑材料工业总局人工晶体研究所自1982年以来，也对该技术进行了研究，并成功地用于生长立方氧化锆晶体和熔制了其他高温氧化物。

一、工作原理

大家知道，一般高温非金属材料，如高温金属氧化物，在室温下是介电材料，电阻率很高，介电损失也较小，很难用高频技术直接加热熔制。但实验表明，这些材料的熔体导电性良好，这就为高频加热技术提供了有利条件。

现在让我们研究一下各种材料电阻率 ρ 与温度的关系：如图1所示， T_{mp} 为材料熔点温度。在熔点附近，金属氧化物熔体的电阻率和

金属材料的电阻率具有相同的数量级。当温度降低时，两者的变化规律相反。因此可以得出结论：(1) 熔化的非金属材料可以用高频技术有效地加热；(2) 很难用高频技术将非金属材料从室温加热到熔化。

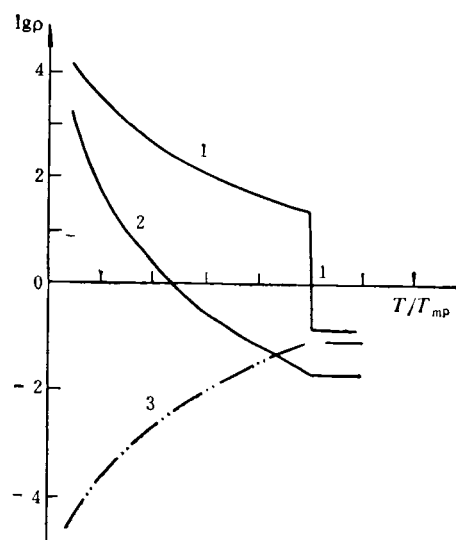


图 1

曲线 1—— Al_2O_3 ；曲线 2—— ZrO_2 ；曲线 3——金属

既然非金属高温材料的熔体是导体，那么电磁场在导体内传播的规律原则上也适用。若取磁场强度 H 为 z 方向， x 为波传播的方向，平面电磁波的麦克斯韦方程由下式表示：

$$\text{rot} \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{e}_z \frac{d\dot{\mathbf{E}}}{dx} = -j\omega\mu\mathbf{e}_z\dot{H},$$

$$\text{rot} \dot{\mathbf{H}} = -\mathbf{e}_y \frac{d\dot{H}}{dx} = j\omega\tilde{\epsilon}\mathbf{e}_y\dot{\mathbf{E}},$$

即

$$\frac{d\dot{\mathbf{E}}}{dx} = -j\omega\mu\dot{H},$$

$$\frac{d\dot{H}}{dx} = -j\omega\tilde{\epsilon}\dot{\mathbf{E}},$$

式中 ω 为电源角频率; μ 为导磁率; ϵ 为介电常数; e_y, e_z 为单位矢量。

若解这个线性方程组,并取实部,则

$$H = H_m \exp\left(-\frac{x}{d_p}\right),$$

$$E = H_m \sqrt{2} \exp\left(-\frac{x}{d_p}\right) / \nu d_p,$$

式中 ν 为电导率; $d_p = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \nu}}$ 称为电磁波透入度,即波幅值衰减到原来值的 $1/e = 36.8\%$ 时波所透入的距离。

若电磁波取能量的形式,并对上式从 $x = 0$ (表面)到 $x = d_p$ 进行积分,则得到 $Q_0 - Q_{d_p} = 0.865 Q_0$ 。也就是说,在厚度为 d_p 的薄层内吸收了绝大部分的能量。

由 d_p 的表达式可以知道, d_p 与材料电阻率 ρ 、导磁率 μ 、电源工作频率 ω 有关。因此,材料不同,应采用不同的工作频率。例如,对 Al_2O_3 ,其熔点温度为 $2053^\circ C$,熔体电阻率为 $0.1 \Omega \cdot cm$,应选用 $1-6 MHz$ 的频率,相应的 d_p 是 $1.5-0.6 cm$ 。对 ZrO_2 ,其熔点温度为 $2730^\circ C$,选用 $1-6 MHz$ 的频率时, d_p 是 $1-0.3 cm$ 。

由上面的分析可知,电源的工作频率的选择是非常重要的,一般可以根据下面几个因素综合确定:

1. 待熔材料的电性质,特别是熔体的导电性。导电性好,可选用低一些的频率;反之应选高一些的频率。

2. 待熔材料的熔点高低。若要熔制熔点高的材料,需要高一些的频率。这样可以增加功率密度,提高熔化温度。

3. 设备的经济性和适应性。若选用的工作频率高时,设备投资大,能量辐射损失也会增大。因此,在保证熔制效果的前提下,应尽量选低一些的工作频率。但工作频率低时,功率密度降低, d_p 加大,使最高加热温度受到限制。

综上所述,电源工作频率的选择可以通过理论计算再结合实际经验来确定。实验表明,对大多数金属氧化物的熔体,频率 f 为 $0.5-10 MHz$ 一般都能满足要求。

二、熔制过程

由上面分析可以看出,熔化高温非金属材料,必须用一种方法先形成一定的小熔区,来作为“种子”熔体。用聚光加热、等离子焰等方法都能达到要求,但设备复杂。最简单的办法是在料的中心放少量相应的金属片或粉末,接通高频电源,利用金属加热及氧化放热使一小部分原料熔化。从热平衡的角度来看,下式是成立的:

$$Vp + q_1 \geq C_k(T_m - T_0)S + q_2,$$

式中 Vp 为起熔时导电区所吸收的功率(V 为体积, p 为单位体积的功率), q_1 为金属氧化时放出的热量, S 为熔区表面积, C_k 为导热系数, T_m 为熔区温度, q_2 为熔解吸收热量, T_0 为冷壳温度。

这就是说,在局部起燃区,吸收的功率与氧化放热之和要大于(或等于)由熔区向外传出的热量与熔解吸热之和,这样熔区才能扩大。但这段时间是很短的。金属很快氧化完毕,形成一个空心球状熔区,这时吸收的热量等于输入的有效功率。即

$$Vp = V_a \cdot I_a \cdot \eta,$$

式中 V_a 为振荡器的板极电压, I_a 为振荡器的板极电流, η 为效率。

将此式代入上面的热平衡方程式,则得

$$V_a I_a \eta - q_1 \geq C_k(T_m - T_0)S.$$

假定熔区球形, $S \approx \pi D_L^2$, q_2 用 η' 来考虑,则得出熔区直径 D_L 与输入功率有下面关系:

$$D_L^2 \propto \frac{V_a \cdot I_a \cdot \eta'}{\pi C_k(T_m - T_0)}.$$

该式说明,熔泡大小与输入功率有关,若输入功率增加(在初期主要依靠提高板压 V_a),则熔泡扩大,直到平衡为止。另外对于不同材料, C_k 越大,则同样 D_L 必须输入更大的功率。因为输入功率受到设备匹配的限制,所以起燃 C_k 大的材料难一些。

实际上随着 D_L 的变化, I_a, η' 也都在变化。为了满足热量平衡式的要求, V_a 也必须按一定

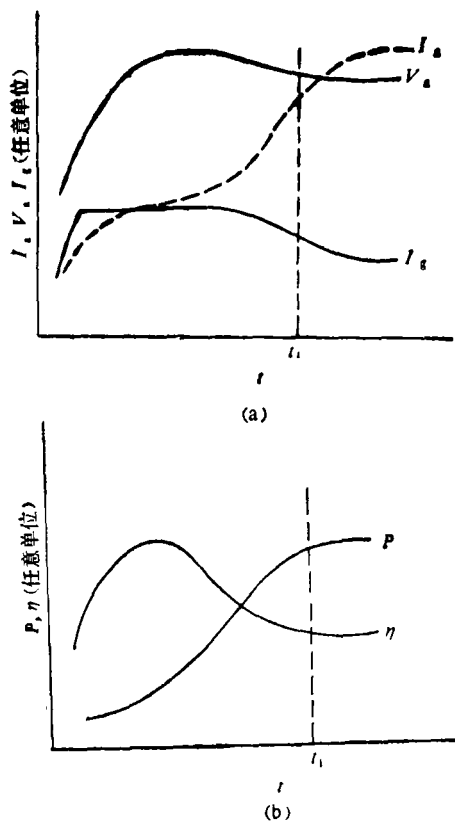


图 2

(a) I_a, V_a, I_g (栅流) 随时间变化的规律;
 (b) η, P (总功率 $P = Vp$) 随时间变化的规律

的程序调节。图 2 是起燃过程中各参数的变化规律。首先使 V_a 快速上升，在保持 I_g 不过载的情况下，设备中的振荡器是在过压状态运行。在 I_g 的最大允许值下，升高板压使熔泡形成并扩大。此时 I_a 也随之上升，吸收功率增加，直到 V_a, I_a, I_g 基本稳定为止。图 3 是冷坩埚熔化材料时起燃过程示意图。

三、稳定立方氧化锆晶体生长

根据上述原理及要求，我们研制了一套专用的高频冷坩埚设备，具体参数如下：

- 电源视在功率：180kVA；
- 高频振荡功率：> 100kW；
- 频率：1—6MHz，可调；
- 板极电压：5—14kV，稳压可调；
- 电路方案：调栅电容三点式。

物理

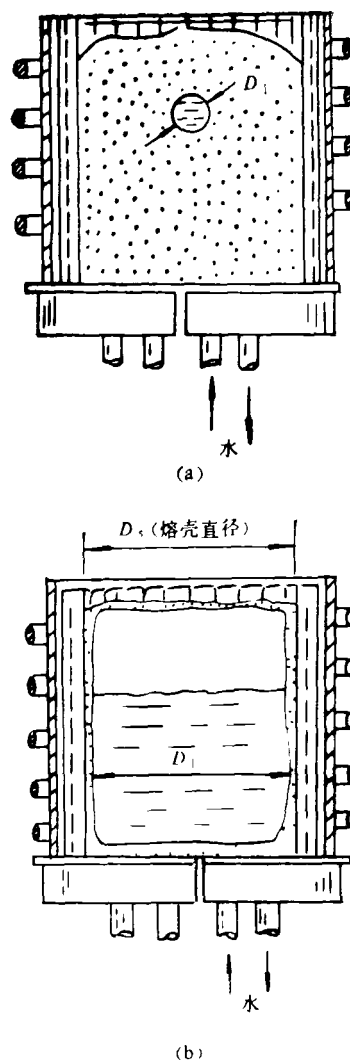


图 3

(a) 小熔泡；(b) 稳定熔体

冷坩埚是用水冷紫铜管作成栅状的结构，下部采用分离式结构，以切断高频电流但又能顺利透入电磁能量。由于铜管中有高压冷却水流，容易使原料形成 1—2mm 的薄壳，以支持熔体，这就是冷坩埚或壳熔 (skull melting) 法名字的来源。外壳 (铜栅坩埚) 直径约 150—300 mm，外套用石英管，起支持隔离作用。

用这套设备成功地生长了钇稳定立方氧化锆晶体，并试验熔化了其他一些氧化物。

生长立方氧化锆单晶时，首先将 ZrO_2 与 Y_2O_3 的粉末按一定比例均匀混合，放入冷坩埚

内,上部放一定量的金属钼片,再盖以料粉。接通电源,此时是空载状态,极易起振。由于感应加热,使金属片吸收高频能量并迅速燃烧放热,使少量原料熔化。因熔体导电性能良好,吸收功率增加,又因熔体周围是原料粉末,导热性差,所以熔泡迅速扩大并接近水冷铜管,向外传热也增加,以形成稳定的熔体。

形成稳定熔体后,用坩埚下降法使坩埚下降,在熔体底部靠自发生成核,择优生长,生长出稳定立方氧化钼晶体。晶体呈多棱柱状,侧面为贝壳状习性面,结晶完整,晶体透明。这种晶体易于用稀土元素和过渡元素染色,颜色绚丽,已大

量用作装饰材料,少量用于光学及电子学领域。

立方氧化钼晶体性质如下:

比重: $\sim 6.0 \text{ g/cm}^3$;

硬度: M8—8.5;

折射率: 2.18—2.22;

色散: 0.06;

无色晶体透过率: $400\text{nm}—5.5\mu\text{m}$, $\sim 80\%$;

晶格常数: 立方 $a_0 = 5.1434 \text{ \AA}$ (含 Y_2O_3 9%mol)。

参 考 文 献

- [1] E. Kaldis, *Current Topics in Materials*, Vol.1, North-Holland Publishing Co.,(1978).

表面分析中深度剖析用的标准参考材料

最近十年中,无论是国外或国内,表面分析都得到了迅速的发展,而离子束蚀刻技术已成为一种表面元素组成的深度剖析和固体界面分析的方法。但是离子轰击的溅射速率常常不稳定,界面分析的分辨率也不易达到最佳状态。通过使用标准参考材料,不仅可以校准溅射速率和蚀刻深度,而且还可以检查离子束流的稳定性和选择最佳溅射条件,从而得到最好的界面分辨率。

最近一、二年中,国外已研制了两种深度剖析用的标准参考材料。一种是英国特丁顿国家物理实验室研制的五氧化二钽/钽参考材料(编号为 S7B83)^[1,2]。其制备方法如下:将金属钽薄片置于稀草酸溶液中作为阳极,在恒流条件下使其表面氧化形成一层 Ta_2O_5 。氧化后的钽片分别置于乙醇、丙酮和蒸馏水中用超声波清洗,最后在空气中晾干备用。 Ta_2O_5 的厚度分 30nm 和 100nm 两种,它们的界面分辨率分别为 1.4nm 和 1.7 nm。界面分辨率 ΔZ 定义为

$$\Delta Z = Z_L \Delta t / t,$$

其中 Z_L 为覆盖层(如 Ta_2O_5) 的厚度; Δt 是用俄歇电子能谱作深度剖析时,在界面处某元素的俄歇信号强度从 84% 降低到 16% 所需要的时间; t 是从开始溅射至达到界面所需的时间。 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 参考材料的特点是有分明的界面,它适用于精密测量界面分辨率时作为参考。

另一种标准参考材料是周期间隔的镍/铬多层薄

膜(编号为 SRM 2135)^[3]。它由美国材料测试学会和国家标准局研制。选用 Ni 和 Cr 作为多层标准参考材料的原因是, Ni 和 Cr 的原子量及溅射产额相近,因而择优溅射现象可以忽略。采用多层结构的优点是,可以避免表面污染带来的误差等等。这种多层膜的制备方法如下:用特殊抛光的硅薄片作为基片,用等离子束溅射镀膜仪首先在基片上镀一薄层无定形硅(该等离子束溅射镀膜仪可以一次蒸镀四种材料而不需破坏真空,镀膜时的真空度为 10^{-7} Torr),然后在硅上镀一层 Cr,再在 Cr 上镀一层 Ni, Cr 和 Ni 如此交替镀膜,一共九层,每层厚约 60 nm。这九层中有 Cr 五层, Ni 四层,最外层是 Cr。Ni 和 Cr 的纯度都在 99.99% 以上。溅射镀膜速率由石英微量天平监测。这种 Ni/Cr 多层标准参考材料有良好的重现性,适用于深度剖析时用作校准材料。

(赵良仲)

参 考 文 献

- [1] J.M. Sanz and S. Hofmann, *Surface and Interface Anal.*, 5-5 (1983), 210.
 [2] C. P. Hunt, M.T. Anthony and M.P. Seah, *Surface and Interface Anal.*, 6-2 (1984), 92.
 [3] J. Fine and B. Navinsek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3-3 (1985), 1408.