

## 撤稿声明

撤稿文章名: 蓝宝石长晶过程中Ga元素的性能研究  
作者: 鲁雅荣, 康森, 韩斌, 丁钰明, 石天虎, 滕斌, 韩凤兰  
\* 通讯作者: llr@tdgcore.com  
期刊名: 材料科学 (MS)  
年份: 2020  
卷数: 10  
期数: 4  
页码 (从X页到X页): 273-277  
DOI (to PDF): <https://doi.org/10.12677/MS.2020.104033>  
文章ID: 1280975  
文章页面: <http://www.hanspub.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=35197>  
撤稿日期: 2020.9.7

### 撤稿原因 (可多选):

- 所有作者  
 部分作者:  
 编辑收到通知来自于
- 出版商  
 科研机构:  
 读者:  
 其他:

撤稿生效日期: 2020.9.7

### 撤稿类型 (可多选):

- 结果不实  
 实验错误  
 数据不一致  
 分析错误  
 内容有失偏颇  
 其他:  
 结果不可再得  
 未揭示可能会影响理解与结论的主要利益冲突  
 不符合道德  
 欺诈  
 编造数据  
 虚假出版  
 其他:  
 抄袭  
 自我抄袭  
 重复抄袭  
 重复发表 \*  
 侵权  
 其他法律相关:  
 编辑错误  
 操作错误  
 无效评审  
 决策错误  
 其他:

### 其他原因:

因该文研究内容另作他用, 作者主动申请撤稿。

### 出版结果 (只可单选)

- 仍然有效.  
 完全无效.

### 作者行为 失误(只可单选):

- 诚信问题  
 学术不端  
 无 (不适用此条, 如编辑错误)

\* 重复发表: "出版或试图出版同一篇文章于不同期刊."

历史

作者回应:

是, 日期:

否

信息改正:

是, 日期:

否

说明:

“蓝宝石长晶过程中 Ga 元素的性能研究”一文刊登在 2020 年 4 月出版的《材料科学》2020 年第 10 卷第 4 期第 273-277 页上。因该文研究内容另作他用, 作者主动申请撤稿。编委会现决定撤除此稿件, 保留原出版出处:

鲁雅荣, 康森, 韩斌, 丁钰明, 石天虎, 滕斌, 韩凤兰. 蓝宝石长晶过程中 Ga 元素的性能研究[J]. 材料科学, 2020, 10(4): 273-277. <https://doi.org/10.12677/MS.2020.104033>

所有作者签名:

鲁雅荣 康森 韩斌 丁钰明

石天虎 滕斌 韩凤兰

# Study on the Properties of Ga Element in the Process of Sapphire Crystal Growth

Yarong Lu<sup>1</sup>, Sen Kang<sup>1</sup>, Bin Han<sup>1</sup>, Yuming Ding<sup>1</sup>, Tianhu Shi<sup>1</sup>, Bin Teng<sup>1</sup>, Gang Yue<sup>1</sup>, Fenglan Han<sup>2</sup>

<sup>1</sup>TDG Yinxia New Material Co., Ltd., Yinchuan Ningxia

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan Ningxia

Email: llr@tdgcore.com

Received: Apr. 2<sup>nd</sup>, 2020; accepted: Apr. 15<sup>th</sup>, 2020; published: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2020

## Abstract

In this paper, the influence of Ga element on the growth of large-sized sapphire crystal and the possible forms of elements are studied by two group crystal experiments. The crystal was grown by KY method and the contents of impurity element were detected by GDMS method. Specifically, ultra-high purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials with Ga content of <0.1 ppm and 14 ppm are inputting. It is contrastively analyzed the content of Ga in the crystal, bottom material and ash. The results show that the crystal quality of the two groups is well, and there is almost no Ga element in the crystal and the substrate. However, there is a certain correlation between the Ga content in the raw material and the ash. The higher Ga content in the raw material, the higher Ga content volatilized to the ash. The analysis shows that Ga element in raw material combines with O, S, P and other elements in solution to form compounds with lower melting point, such as Ga<sub>2</sub>O, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and GaP. In the process of crystal growth, with the decrease of power, these compounds will fall to the lower temperature positions such as the upper insulation screen, top chamber and furnace wall, and finally accumulate in the ash in the form of solid.

## Keywords

Sapphire, Impurity Element, Ga, GDMS

## 蓝宝石长晶过程中Ga元素的性能研究

鲁雅荣<sup>1</sup>, 康森<sup>1</sup>, 韩斌<sup>1</sup>, 丁钰明<sup>1</sup>, 石天虎<sup>1</sup>, 滕斌<sup>1</sup>, 乐刚<sup>1</sup>, 韩凤兰<sup>2</sup>

<sup>1</sup>天通银厦新材料有限公司, 宁夏 银川

<sup>2</sup>北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏 银川

Email: llr@tdgcore.com

收稿日期: 2020年4月2日; 录用日期: 2020年4月15日; 发布日期: 2020年4月22日

## 摘要

本文通过两组长晶实验,对比研究了大尺寸蓝宝石晶体生长过程中Ga元素对晶体生长的影响及元素可能的存在形式。实验采用泡生法进行长晶,使用辉光放电质谱仪进行杂质元素检测。具体是通过投入Ga元素含量为<0.1 ppm和14 ppm的超高纯氧化铝原料,对比分析所产出晶体、底料、炉灰中Ga元素的含量。研究得到,两组实验产出晶体品质良好,晶体和底料中几乎不含Ga元素。但是原料和炉灰中的Ga含量呈现一定的相关性,原料中Ga含量越高,挥发到炉灰中的Ga含量越高。分析认为,原料中的Ga元素与溶液中的O、S、P等元素结合形成熔点较低的化合物,如Ga<sub>2</sub>O、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GaS、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、GaP。这些化合物在晶体生长过程中,随着功率的降低,会落到上保温屏、顶腔、炉腔壁等温度较低的位置,最终以固体形式富集到炉灰中。

## 关键词

蓝宝石, 杂质元素, 镓, 辉光放电质谱仪

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

蓝宝石具有优异的物理、机械和化学性能。其硬度高(莫氏硬度为9)、熔点高(2050℃)、强度高、耐腐蚀且光学特性优异。目前,高品质、大尺寸化是蓝宝石的发展趋势。但是随着晶体尺寸的增大,晶体出现开裂、气泡、多晶及其他质量问题风险也随之增加。研究表明原料的纯度是影响晶体品质最直接、最重要的因素[1]。另一方面,在原料纯度相同的前提下,随着所投入原料的重量越大,炉体中的杂质含量就会越高,从而导致可能进入到晶体中的杂质就会越多,进而对晶体生长带来很大风险,严重降低晶体品质。

目前使用较多的原料为5N级高纯氧化铝,纯度为99.999%。国内外氧化铝原料制造技术也已经非常成熟,但是为满足大尺寸蓝宝石晶体生产需求,原料的纯度依旧需要进一步的提升。然而,事实上,由于制造方法和生产工艺的限制,原料纯度的大幅提升将非常困难。例如,对于改良拜耳法氧化铝制备技术,钠离子的脱除是其品质提升的关键;而对于无机铝盐热分解法,其K、Ga、卤素等杂质的分离过程复杂,难以除去[2]。因此,在保证蓝宝石品质的前提下,需要有针对性地降低对晶体生长影响较大的杂质元素的含量,以此避免盲目投入大量资金提高原料纯度。

高纯氧化铝制备主要以工业氧化铝为原料,基于工业氢氧化铝制备技术,通过配料、溶出、杂质分离、洗涤等,同时采用稀土分离、吸附、助滤以及熔融技术,以获得高纯氧化铝产品[3]。Ga元素主要富集在铝土矿中,其镓金属的回收主要是通过氧化铝生产[4]。其检测方法有很多,包括等离子质谱法、辉光放电质谱法(Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS)、中子活化法(NAA)、原子吸收光谱法、分光光度法、荧光光度法等[4][5]。

## 2. 实验材料与步骤

### 2.1. 实验材料

超高纯氧化铝原料购买自原料生产商，分两批进行投入实验。两批原料的 GDMS 检测数据如下表所示。从表 1 可以得到两批原料所含杂质元素中除 Ga 元素含量相差高达 14 ppm 以外，其他杂质元素水平相当。具体是批次 1 中 Ga 元素含量在检出极限以下，为 <0.1 ppm，批次 2 中 Ga 元素的含量高达 14 ppm，原料纯度比批次 1 高 13 ppm。

**Table 1.** GDMS test data of two batches of raw materials

**表 1.** 两批原料 GDMS 元素检测数据

批次	含量/ppm	■	■	■	■	■	■	■	■	■	总计
批次 1		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
批次 2		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

### 2.2. 测试方法

元素检测在苏州博飞克分析技术服务有限公司进行，采用仪器是 AstruM/VG9000 型辉光放电质谱仪。该设备配备双通道辉光放电气体(Ar, Kr)，可解决质谱干扰问题，提供最佳检测极限。

### 2.3 实验步骤

由于 400 kg 级晶体生长周期较长，因此实验分两组在两个炉台上同时进行，每组实验投入同批次原料两次，并对相应实验中原料、晶体、底料和炉灰进行连续追踪测试研究。

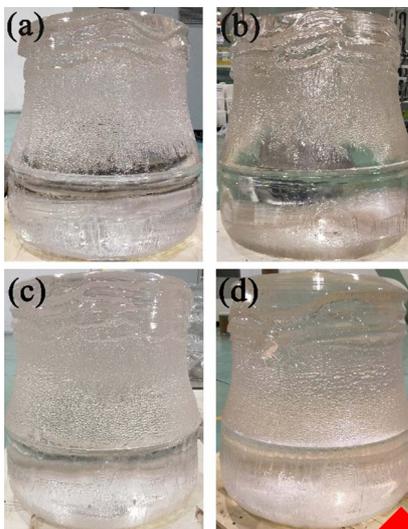
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 实验结果

为研究 Ga 元素在蓝宝石晶体生长过程中对晶体品质的影响及其杂质元素含量的可能去向，本文将通过两组对比实验展开研究。由于实验周期较长以及防止相互干扰，两组实验在不同的炉台上进行。实验产出晶体外观如图 1 所示。

图 1 显示了两批原料产出晶体的实物图，其中图(a)、(b)是批次 1 产出晶体，图(c)、(d)是批次 2 产出晶体。从图 1 可以看出，两种批次原料所产出晶体品质良好，色泽鲜亮、透光性好、无明显气泡并呈现“梨形”状。将所产出晶体及其对应底料、炉灰进行 GDMS 检测，具体检测结果如表 2 所示。

从表 2 可以看到，两批原料产出晶体中 Ga 元素含量都很小，都在仪器的检出极限以下；底料中 Ga 元素含量也与晶体表现出相同的性质



**Figure 1.** The physical crystal figure produced in the experiment: (a) Batch 1-1; (b) Batch 1-2; (c) Batch 2-1; (d) Batch 2-2  
**图 1.** 实验产出晶体实物图: (a) 批次 1-1; (b) 批次 1-2; (c) 批次 2-1; (d) 批次 2-2

**Table 2.** Test results of Ga elements in raw material, crystal, bottom material and ash  
**表 2.** 原料、晶体、底料、炉灰 Ga 元素检测结果

Sample	Batch	Raw material	Crystal	Bottom material	Ash
1	1-1	██████████	██████████	██████████	██████████
2	1-2	██████████	██████████	██████████	██████████
3	2-1	██████████	██████████	██████████	██████████
4	2-2	██████████	██████████	██████████	██████████

### 3.2. 结果与讨论

对于泡生法长晶，其长晶过程具有一定的排杂特性，原料中引入的杂质会随着热流从中心向边缘排放，而坩埚中产生的杂质则从外向内扩散。当晶体生长速度不是过快也不会过慢，以及溶液中的杂质浓度较低时，这些杂质最终都会被排除到底料中

因此，在高温环境下，原料中的 Ga<sup>3+</sup> 离子就可能与氧发生反应，生成一氧化镓和氧化镓： $2Ga + O_2 \rightarrow Ga_2O$ 、 $4Ga + 3O_2 \rightarrow Ga_2O_3$ ；同时，镓元素具有一定的“亲硫”特性，溶液中的镓元素也可能会与高温下热场中挥发的 S 元素反应，生成一硫化镓和硫化镓： $Ga + S \rightarrow GaS$  和  $2Ga + 3S \rightarrow Ga_2S_3$ ；另外，镓也可能与

溶液中的 P 反应,生成 GaP [7]。进一步分析对应化合物的熔点,  $\text{Ga}_2\text{O}$  ( $700^\circ\text{C}$ )、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $1900^\circ\text{C}$ )、 $\text{GaS}$  ( $950^\circ\text{C}$ )、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $1255^\circ\text{C}$ )、 $\text{GaP}$  ( $1465^\circ\text{C}$ )都低于氧化铝的熔点  $2050^\circ\text{C}$

因此,即使  $\text{Ga}^{3+}$ 的离子半径与电价都与  $\text{Al}^{3+}$ 接近,但是由于镓元素容易与溶液中的 O、S、P 等元素结合形成熔点较低的化合物。

。但是,从另一方面来说,如果当原料或坩埚中产生的杂质较多,在上保温屏或顶腔上就会沉积较多的杂质,当沉积物达到一定程度时,这些杂质就会掉落到晶体表面,导致晶体出现杂质多晶、开裂,严重影响晶体品质。

#### 4. 结论

本文主要研究了大尺寸蓝宝石晶体生长过程中杂质元素 Ga 元素的影响及可能存在形式。具体是通过投入不同 Ga 含量的超高纯原料,对比所产出晶体、底料、炉灰中 Ga 元素含量,分析 Ga 元素对大尺寸晶体生长的影响及元素去向。研究得到,两组实验产出晶体品质良好,晶体和底料中几乎不含 Ga 元素。但是原料和炉灰中的 Ga 含量呈现一定的相关性,原料中 Ga 含量越高,挥发到炉灰中的 Ga 含量越高。分析认为,原料中的 Ga 元素与溶液中的 O、S、P 等元素结合形成熔点较低的化合物,如  $\text{Ga}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaS}$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{GaP}$ 。这些化合物在晶体生长过程中,随着功率的降低,会落到上保温屏、顶腔、炉腔壁等温度较低的位置,最终以固体形式富集到炉灰中。

#### 基金项目

感谢宁夏回族自治区科技攻关计划,大尺寸蓝宝石晶体品质控制技术研究项目(2018BDE13005)的支持。

#### 参考文献

- [1] 任国浩. 钨酸铅晶体中微量杂质元素的分布特征及其对晶体性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2002, 31(5): 445-450.
- [2] 韩东战, 王中林, 王建文. 高纯氧化铝制备技术及应用研究进展[J]. 铝镁通讯, 2012(1): 8-11.
- [3] 简双. LED用高纯氧化铝制备的细化与烧结工艺的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2014.
- [4] 涂光炽, 高振斌, 胡瑞. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [5] 王水婷, 李凤菊, 冶保献, 等. Ga 的分析研究进展[J]. 中州大学学报, 2003 (4): 124-126.
- [6] 樊志远. 天通公司大尺寸蓝宝石 C 向长晶控制系统设计与实现[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2014.
- [7] 姚守拙, 朱元保, 何双娥, 等. 元素化学反应手册[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 1988.
- [8] 刘建婧, 姚素玲, 朱本康, 等. 煤中镓元素富集规律特性研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(1): 150-156.