

关于提拉红宝石晶体质量与生长参数的初步研究*

喻先铎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

红宝石单晶是激光技术中广泛应用的工作物质之一。随着激光技术的发展,对晶体质量的要求也越来越高。但是,由于红宝石的熔点高,熔体粘度大,对于生长优质的晶体,则又造成很大的困难。往往由于生长条件不够恰当,而使晶体含有大量的云层和气泡,甚至使宝石棒纵向失透,难以产生激光振荡,失去使用价值。为了提高红宝石晶体的质量,必须首先解决云层和大的气泡。

一、云层、气泡形成原因

在我们实验的早期阶段,经常出现云层,对它进行仔细地观察,发现其形状基本与固液界面形状相同,并且多在晶体突然增粗处形成。通过切片显微镜观察,这些云层主要由微细的气泡构成,而较大的气泡则往往在晶体下部存在。因此,可以认为,气泡和云层的形成首先由于在红宝石熔体中存在着大量的气相杂质。这些杂质主要来源于原料的空隙,由于红宝石熔体粘度特别大,在化料过程中被包在熔体中。同时,由于受坩埚熔点的限制,不允许利用过热熔体来加以排除。在晶体生长过程中,这些微细的气相杂质受排杂力的作用,富集于固液界面的熔体一侧。当温度发生较大的波动时,生长速

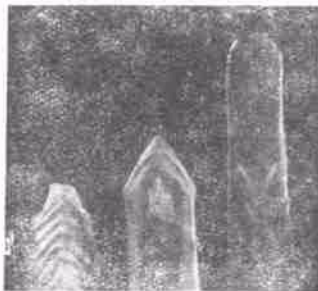


图1 早期含有云层的红宝石

度突然变化,而将界面附近的大量小气泡包入晶体,形成与固液界面形状一致的云层(图1)。

因此,为了消除云层,必须首先降低熔体中尤其是固液界面附近的气相杂质的浓度,而且也必须严格控制温度,以避免生长速度的突然增加。

二、严格的温度控制

由于红宝石熔点高达 2045°C ^[1],在用高频感应加热时,需要较高的功率(我们一般使用频率为 300k Hz 左右,功率约 18kW),因此给严格控温造成一定的困难。

国内外,对于高频加热高熔点晶体的生长多采用光信号^[2-4]或功率信号^[5,6]进行控制。由于红宝石生长温度很高,不言而喻,取光信号需要有较长的光通道,而在高温下,原料及保温材料均挥发一些物质,常使测温窗口的透过率发生变化,直接影响测温精度。另外,由于坩埚工作时温度经常在 2200°C 以上,除本身热辐射性质会发生变化外,也难以有合适的材料做光通道。例如,我们曾用内径 4mm 的氧化铝管试验,在高温时近坩埚处管壁发生软化,而使管道横截面形状发生变化,甚至闭塞。至于取功率信号,众所周知,对于控温是间接的,往往会出现功率稳定而温度漂移较大的现象。这与炉内热负载以及电压有效值的改变有关^[3],因此不宜作主控制回路^[6]。

用热偶测温,则往往会遇到所谓“高频干扰”的问题。我们通过大量实验发现,干扰并非主要来自高频感应,而是由于热偶热端位置不

* 1979年3月31日收到。

适当所造成。

首先,由于高频加热的热惯性小,若直接将热偶置于坩埚上,虽然测温灵敏度很高,但容易产生振荡,得不到良好的控制品质,严重时难以控温。同时,因铼铱丝的熔点较低,也不允许直接置于坩埚上。而若距离发热体(坩埚)太远,则灵敏度下降,达不到所需的控制精度。另外,热偶也不宜离晶体或熔体太近。因为红宝石晶体在生长时容易出现(0001)面,以致横截面往往不是圆形(当然C轴晶种生长的除外),当晶体旋转时,将使周围的温度发生周期性波动,若热偶离晶体太近,则所测温度发生周期性波动(与晶体转速一致),而熔体的流动也将使其周围温度发生波动,热偶离熔体太近,也会使控制品质大大下降,甚至失控。

因此,热偶的最合适位置应在坩埚边缘的正上方一定距离(一般2—4mm左右),可以由坩埚直接辐射至热偶,而且避免直接受晶体和熔体辐射的影响,使温度控制稳定可靠,温度波动 $< \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。为了减少外电网电压的波动以及其它偶然因素造成的影响,在控制回路中加入了负反馈,即成为“双回路控制”^[3]。

三、合适的温场

如前所述,结晶过程中由结晶排杂作用造成了固液界面附近杂质(特别是气相杂质)的富集,容易形成云层,则需要由熔体中的对流来加以消除。近年来,不少学者对合适的生长条件及熔体中的液流进行了详细的研究^[6-11]。B. Cockayne^[8]正确地指出:晶体生长的合适条件,往往是几种矛盾着的因素的调和。因此,对于液流在晶体生长中的影响,也必须一分为二地进行分析,既看到过强的液流将会使温度发生波动的消极的一面,也应看到它在清除固液界面附近的杂质,携带结晶潜热,补充“新鲜”熔体的积极作用。

近年来,通过对熔体中液流的研究,多数人认为,欲生长高质量的晶体,必须在生长系统的雷诺数(Re)不大于液流反转的临界雷诺数

($Re)_c$ 的情况下,即稳定的液流情况下,否则不稳定液流将使固液界面凹向晶体,对结晶作用不利,甚至使结晶作用中止,晶体遭到破坏^[11]。

由于红宝石生长时,虽然也常形成(0001)及(10 $\bar{1}$ 1)晶面,但它们的 Cr^{3+} 浓度与体浓度仅仅相差2%,而不象YAG的(211)小晶面上的 Nd^{3+} 浓度比体浓度高20%^[7],所以红宝石不会形成 Cr^{3+} 富集的“核心”。在我们的晶体中,也没有观察到核心。而由于红宝石熔体粘度大,必须有足够大的温度梯度才能产生足够的自然对流,以清除固液界面附近富集的有害杂质。根据这些考虑,我们选用了合适的保温腔,纵向温度曲线如图2所示。生长时,可以看到明显

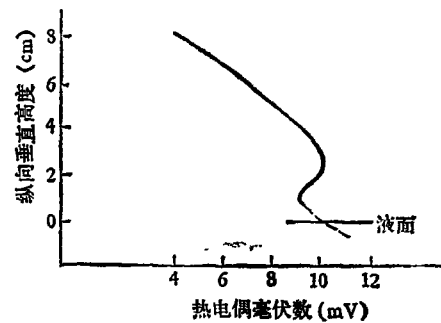


图 2

的辐射状自然对流的液流线。在实验中取转速 $\omega_s = 20$ 转/分,根据K. Takagi的公式计算,

$$Re = \pi \rho d^2 \omega_s / 2\eta \approx 200,$$

式中 d 为晶体直径,取2cm; η 为熔体粘度,取 $4 \times 10^{-2} \text{g/cm} \cdot \text{sec}$; ρ 为熔体密度,取 $4 \cdot / \text{cm}^3$ 。与一般的($Re)_c = (1-3) \times 10^3$ 相差甚远。而当改变转速时(从15到60转/分),固液界面的锥角基本不变,约为 60° 。此时的固液界面上部表面非常光洁,而尖部则较粗糙,说明液流将气相杂质携带下移,从而消除了云层,生长出质量优良的红宝石单晶(图3),并不一定过分追求平的界面。

即使在适当的对流条件下,拉速也必须低于一定数值,即 G/V 必须大于一定数值(G 为固液界面处的温度梯度, V 为拉速)。我们使用了3—4mm/h的拉速。而当拉速超过6mm/h时,云层十分严重。



图 3

已用提拉红宝石加工成了激光棒，其激光性能良好，突出的特点是光束发散角小，不修光程即为 3 毫弧度左右，而且静态和动态激光性能的测试，均较优良。

本文的实验工作，是由提拉宝石组的全体同志共同进行的，特此说明并致谢。

参 考 文 献

[1] Charles T. Lynch, Ph D. CRC Handbook of Materials Science, Vol. 1 General Properties,

1974.
 [2] Mitsuhiro Maruyama, *Japen J. Appl. Phys.*, 5 (1966), 1026.
 [3] M. N. Plooster, H. M. Dess, O. H. Nester, Chockralski Ruby, AD610600 (1965); AD618752 (1965).
 [4] 中国科学院物理研究所钽铝石榴石研究组, *物理*, 6 (1977), 271—274.
 [5] J. C. Brice, *The Growth of Crystal from Liquids*, North-Holland Pub. Comp., 1973, p. 223.
 [6] B. Cockayne, *J. Crystal Growth*, 3/4(1968), 60.
 [7] Steel G. K. Hill, *J. Crystal Growth*, 30(1975), 45.
 [8] J. R. Carruthers, *J. Crystal Growth*, 32(1976), 13.
 [9] K. Takagi, *J. Crystal Growth*, 32(1976), 89—94.
 [10] J. C. Brice and P. A. C. Whiffin, *J. Crystal Growth*, 38(1977), 245—248.
 [11] J. R. Carruthers, *J. Crystal Growth*, 36(1976), 212—214.

硅器件工艺过程中晶体滑移位错的引入和演变*

肖楠

卢因诚

(中国科学院物理研究所) (北京市半导体器件研究所)

半导体材料硅中存在的原生晶体缺陷(如位错、层错、旋涡缺陷)及半导体硅器件加工工艺过程中的诱生晶体缺陷(如外延层错、热氧化杆状缺陷、扩散导致的缺陷)都会给器件带来有害的影响。为了揭示缺陷是如何影响材料的结构和器件的性能，人们必须设法观察缺陷的位错、形貌，并研究它们是如何引入和演变的。

我们在 60kW 旋转阳极 X 光机上，用 X 射线形貌技术^[1]跟踪双极集成电路基本工艺——外延、氧化、扩散过程，观察晶体滑移位错的引入和演变，并研究了滑移位错与器件成品率之间的相关性。在这方面，国内外都有过很好的工作^[2,3]。现将我们的实验结果报告如下。

一、实 验

样品是用直拉法生长的硅单晶片：P 型，〈111〉晶向，电阻率 7—15Ω·cm，无位错；直径

35—40mm，厚度 0.35—0.40mm；正面经铬离子抛光成镜面，背面仅经粗磨，并未抛光。

将两片抛光样片，经外延、氧化、扩散，并在流程中分别拍摄其 X 射线形貌图(见图 1—4)。

将两片双与非门 BG522 的中测片(经外延、氧化、扩散、蒸铝布线等加工工序后的半成

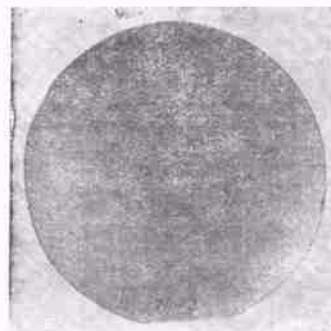


图 1 经抛光的样品工艺片 X 射线形貌图

* 1979 年 4 月 20 日收到。