

# 在宇宙空间实验室生长晶体及晶体中的生长条纹

卢因诚

(北京市半导体器件研究所)

## 一、在宇宙空间实验室生长硅和锑化镓晶体

在1983年12月发射的宇宙飞船空间实验室1号中,用区熔方法生长了元素半导体硅(实验序号 ES-321)<sup>[1-3]</sup>和 III-V 族化合物半导体锑化镓(实验序号 ES-323)<sup>[4]</sup>.

此次晶体生长实验的目的在于:

(1) 研究在失重的情况下,以区熔方法生长硅或锑化镓晶体的可能性和生长技术上的新问题;

(2) 研究在失重的情况下,掺杂剂在晶体中的分布,期望得到掺杂剂均匀分布的晶体.

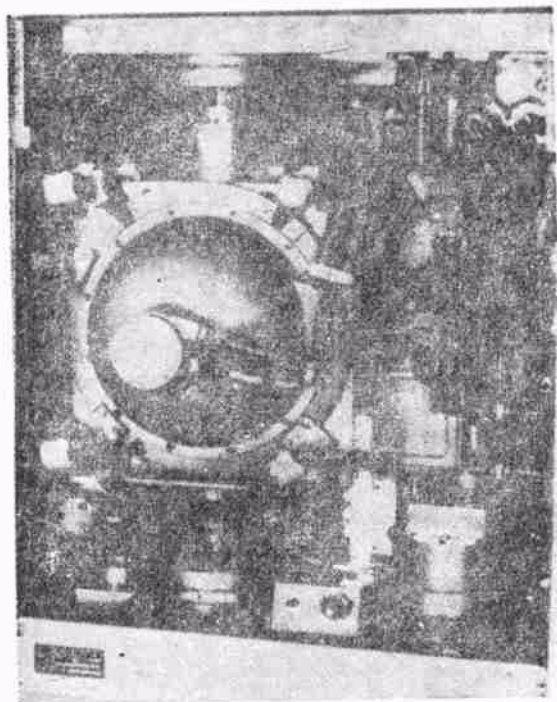


图1 安装在空间实验室中的硅单晶区熔法生长设备<sup>[1]</sup>

硅晶体和锑化镓晶体都是用熔区移动的方法在镜式加热装置中进行的. 安装在空间实验室中的晶体生长设备和镜式加热炉分别如图1和图2所示.

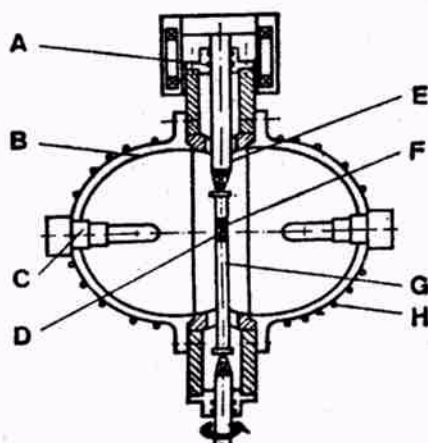


图2 镜式加热炉炉体

- A. 密封法兰; B. 炉体内壁; C. 卤光灯加热器;
- D. 椭圆共焦点; E. 晶体支撑; F. 熔区; G. 晶体;
- H. 水冷

两只作为加热源的卤光灯分别置于双椭圆的一个焦点上,在双椭圆的共焦点上形成熔区. 熔区因加热炉移动而移动.

硅晶体生长是以一定形状的多晶硅棒为原料,硼掺杂,并在氩气氛中进行的. 晶体生长开始时,提高卤光灯的功率,以使生长的晶体形成颈部,这项工作是由宇航员完成的. 之后,卤光灯的功率按程序自动控制,自动调节. 但如果需要进行功率校正,则仍可由宇航员来完成.

晶体生长参数如表1所示. 空间实验室1号中生长的硅晶体见图3中的c与d.

锑化镓晶体生长是将籽晶和含有3% 锑的镓以及掺杂剂碲都置于密封的石英安瓿中进行的. 晶体生长参数见表2.

表1 硅晶体生长参数

加热源卤光灯功率	200—800W
晶体生长速度	5mm/min
晶体转速	8转/min*
生长时间	21min

\* 当晶体生长在2—11min和17—20.5min时的晶体转速。

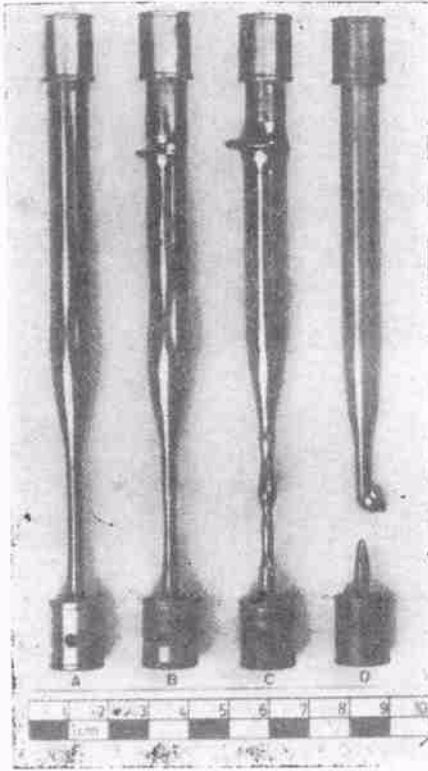


图3 硅晶体

A. 备用多晶硅棒； B. 地球上生长的硅参考晶体；  
C. 空间实验室生长的硅晶体； D. 颈部熔断的空间实验室硅晶体<sup>[1]</sup>

表2 铋化镓晶体生长参数

生长温度	530°C
生长速度	4.5mm/天
晶体转速	8转/min
晶体直径	10mm
熔区高度	6mm
生长时间	9.5h

此项铋化镓晶体生长实验原计划进行24h, 生长长度为3.5mm的晶体。但由于完全未预料到的人为的原因, 过早地关掉了计算机控制

单元, 实验只进行了9.5h, 生长了长150—200 $\mu\text{m}$ 的晶体。在地面上的模拟实验生长了长200—300 $\mu\text{m}$ 晶体。

## 二、晶体中的生长条纹

现代电子工业要求晶体不仅结构完整, 而且掺杂剂或杂质是相对均匀分布的。但通常在地球上生长的晶体中, 掺杂剂或杂质在晶体中的分布是不均匀的, 而呈条纹状分布。该条纹被称为晶体生长条纹(striation)。晶体中的生长条纹可以通过光化学腐蚀法、X-射线衍射形貌法、阴极射线荧光法和光荧光法等观察到<sup>[2]</sup>。

宇宙空间实验室的实验表明, 在失重的情况下, 以区熔法生长晶体, 尽管出现了诸如熔区加长等新的技术问题, 但无疑是可以生长晶体的。然而, 掺杂剂或杂质在晶体中的分布如何? 是否还存在晶体生长条纹呢? 这显然是一个令人关注的问题。

空间实验室的实验结果表明, 在空间实验室1号生长的硅晶体和铋化镓晶体中均仍存在晶体生长条纹。

空间实验室中用区熔法生长的硅和地球上用区熔法生长的硅参考样品的沿生长方向的纵向剖面, 经研磨、抛光后, 再经改进的Sirtl腐蚀剂[CrO<sub>3</sub>, HF, HNO<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O]腐蚀, 显现出十分明显的生长条纹。晶体纵剖面的局部如图4所示。

空间实验室里用区熔法生长的铋化镓晶体的沿生长方向的纵向剖面, 经研磨、抛光后, 再经化学腐蚀法(腐蚀剂KMnO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, HF)腐蚀, 显示出明显的晶体生长条纹, 如图5所示。

如何理解和解释宇宙空间实验室生长的晶体中的生长条纹? 其物理意义是什么? 这是一个有待深入研究的问题。

E. Bauser 和 G. A. Rozgonyi 曾把晶体中的生长条纹分为两种类型, 即I型生长条纹和II型生长条纹<sup>[3]</sup>。I型生长条纹平行于瞬时生长界面, 它们常常连续地从晶体的一边延伸

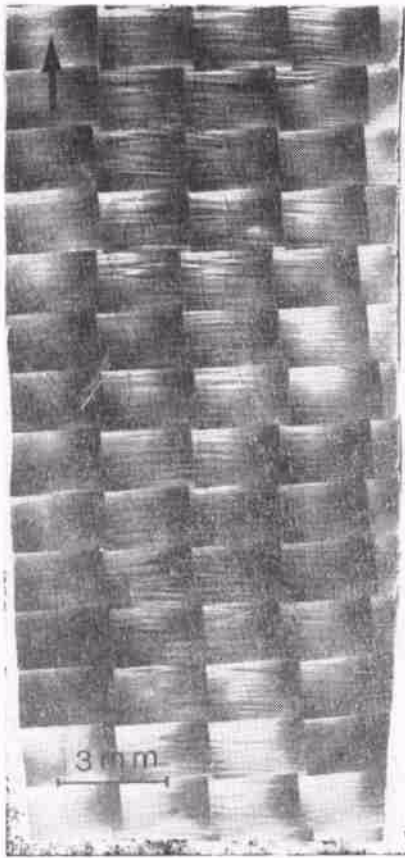


图 4 空间实验室里生长的硅晶体(见图 3 中的 C) 中的生长条纹 (箭头表示的方向为晶体生长方向)<sup>[1]</sup>

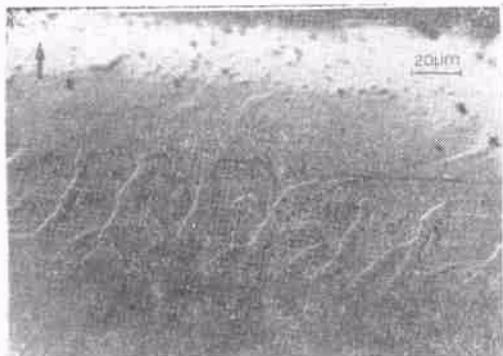


图 5 空间实验室生长的砷化镓晶体中的生长条纹 (箭头表示的方向为晶体生长方向)<sup>[2]</sup>

到晶体的另一边,并且常常是周期性的出现,如图 6 所示。I 型条纹的形成与晶体宏观生长参数相关,例如晶体生长速度、晶体转速、扩散层厚度等;也与熔体的组成相关。I 型条纹被众多的学者详尽地研究和报道过<sup>[7]</sup>。II 型生长条

物理



图 6 在地球上以 Czochralski 法生长的硅晶体中的生长条纹: I 型条纹和 II 型条纹, (箭头表示的方向为晶体生长方向)

纹不平行于瞬时的生长界面,不连续的分布,常常非周期性地出现在晶体中,亦如图 6 所示。

一些科学家把在宇宙空间实验室生长的晶体中的生长条纹归因于所谓 Marangoni 对流作用<sup>[3-4]</sup>。

在晶体生长过程中,温度场的温度梯度可以在用以生长晶体的熔体中引起对流。这种对流按梯度的不同可以分为两类:

(1) 熔体中的密度梯度。在重力场下,这种密度梯度引起 Bouyancy 对流和热熔质对流。

(2) 表面张力梯度。如果熔体有一个自由表面(例如区熔法中的熔区表面),则引起热毛细管对流(梯度平行于表面)和 Marangoni 对流(梯度垂直于表面)。

Buoyancy 对流和热熔质对流,与重力场相关;而热毛细管对流和 Marangoni 对流与重力场无关。

根据这种认识,在地球上用区熔法生长晶体,由于存在重力场和熔体自由表面,上述两类对流作用都存在。在宇宙空间实验室中用区熔法生长晶体,由于只存在微重力场和熔体

自由表面,所以 Buoyancy 对流和热熔质对流被消除了,而只存在热毛细管对流和 Marangoni 对流。正是这类对流作用,尤其是 Marangoni 对流,成为宇宙空间实验室生长的晶体中仍存在生长条纹的主要原因。

E. Bauser 和 Y. C. Lu (卢因诚)研究了 II 型生长条纹和微观生长现象的相关性,阐述了 II 型生长条纹台阶迹 (terrace trace) 和谷迹 (valley trace) 与微观生长机制的关系<sup>[8]</sup>,并对空间实验室生长的晶体中的生长条纹和地球上生长的晶体中的生长条纹进行了对比,从而提出了“动力学生长条纹”(kinetic striation)概念<sup>[9]</sup>。并用动力学生长条纹概念解释了空间实验室生长的晶体中的生长条纹<sup>[9,10]</sup>。按照 E. Bauser 和 Y. C. Lu 的观点,空间实验室生长的晶体中之所以仍存在着生长条纹,不仅仅是由于在空间存在着因熔体自由表面引起的 Marangoni 对流作用,而且还因为在晶体生长过程中,由于生长台阶的运动这一动力学因素和伴随出现的掺杂剂或杂质的微观分凝现象,导致了晶体动力学条纹的产生。所以,即使由

于重力或者熔体自由表面的存在而导致的对流作用(包括 Marangoni 对流)都消除了,仍然会在生长的晶体中观察到动力学生长条纹。

- [1] A. Eyer und H. Leiste, Zuechtung eines Silizium-Einkristalles nach dem Floating-Zone-Verfahren unter  $\mu$ g-Bedingungen im Spacelab-1, Forschungsbericht W 86-004 (Luft-und Raumfahrt. Repro-Dienst GmbH 1986).
- [2] A. Eyer, H. Leiste and R. Nische, Crystal Growth of Silicon in Spacelab-1, Proceedings of the European Symposium on Material Sciences under Microgravity. Schloss Elmau, F. R. Germany, 5—7 November 1984.
- [3] A. Nische, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 34-12(1986), 1155.
- [4] G. Nagel and K. W. Benz, *Adv. Space. Res.*, 5(1984), 23.
- [5] E. Bauser, in *Advances in Solid State Physics XXIII*, edited by P. Grosse Vieweg-Braunschweig, (1983).
- [6] E. Bauser and G. A. Rozgonyi, *Appl. Phys. Lett.*, 37 (1980), 1001.
- [7] J. R. Carruthers and A. F. Witt, in 'Crystal Growth and Characterization', editet by R. Ueda and J. B. Mullin, North Holland-Amsterdam, (1975), Chap 10.
- [8] Y. C. Lu and E. Bauser, *J. of Crystal Growth*, 71 (1985), 305.
- [9] E. Bauser and Y. C. Lu, *Wissenschaftlicher Taetigkeitsbericht, Max-Planck-Institut fuer Festkoeperforschung, Jahresbericht*, (1985), 1—61.
- [10] E. Bauser and Y. C. Lu, to be published.

## 1987 年高临界温度超导体国际会议在北京召开

由中国科学院物理研究所和北京大学现代物理研究中心联合倡议的 1987 年高临界温度超导体国际会议,于 6 月 29 日至 7 月 1 日在北京大学召开。来自美国、日本、澳大利亚、保加利亚、波兰、荷兰和我国的科技工作者近 500 名出席了这次会议。这次会议对于加强国内外学术交流,扩大我国在国际超导学术界的影晌起到了积极作用。

6 月 30 日,国务委员方毅同志在人民大会堂接见了部分参加会议的中、外代表。中国科学院院长周光召、国家科委副主任朱丽兰出席了开幕式。

会议共收到论文 213 篇,其中有国外代表的论文 13 篇。代表们普遍认为,会上的 6 篇邀请报告的内容精采,反映了当前世界上第一流的研究水平。例如,美国 IBM 公司的新型超导材料的基础研究工作和超导薄膜工作,美国 Ames 实验室在 YBaCuO 单晶方面的研究工作,日本东京大学关于新超导体电子态的研究等。

我国参加会议的人数和论文篇数是空前的,充分反映了国内 70 多个单位近几个月来在高临界温度超导材料研究工作的几个主要方面,如新超导材料系统的研究,单晶的结构及物性分析,薄膜与约瑟夫森效应

的研究,新超导材料超导机制的探索等,都取得了一些具有国际水平和自己特色的工作成果。与会的外国科学家对中国有这样大的一支队伍从事超导研究十分惊讶。他们说,中国在超导研究方面覆盖的面很宽,从基础应用到开发都有不少人在从事工作,几乎所有可能的研究手段和方法都用上去了。

在会议以大字报形式张贴的论文中,涌现出许多令人感兴趣的文章,引起了热烈的讨论。中、外学者在会上会下积极进行交流,学术气氛紧张而又活跃。

在会议的论文征集工作中,大会邀请了尹道乐、姚希贤、梁敬魁、叶维江四位同志参加了评选工作。在会议论文中,40% 的论文具有较高水平,选入了会议论文集,将由新加坡科技出版社出版后向全世界发行;40% 的论文具有较好或一般的学术水平,具有学术交流价值,选入会议论文集增集,将由《低温与超导》杂志发表;其它 20% 的论文因各种原因只将论文的题目、作者和单位列入增集中。

会上,还就筹建超导体联合研究开发中心的文献情报网和编印《超导通讯》材料等事宜,召集了有关单位的代表们进行了座谈。

(黄兴章)