

新概念晶体提拉方法及其可能的应用简介*

何亦宗 赵永刚 朱美红 曹必松

(清华大学物理系 北京 100084)

摘要 介绍了一种利用金属材料的热膨胀而产生的位移代替传统的机械电机提拉晶体的新方法.可以预见这种新型提拉方法既可以消除晶体提拉过程中由于拉速的不平滑而引进的晶体生长条纹,同时也可以作为研究晶体生长机理的有力工具.另一方面,该方法可以用来提拉这样的一类晶体,这种晶体溶质的浓度周期地分布于其中,且其周期远小于用机械电机所提拉的晶体溶质浓度的周期.同时,另一种新颖的控温方式被首次提出,即先把金属棒加热膨胀至一定的长度再冷却使之收缩.由于这种控温方式温度波动极端微小,使得金属棒收缩所产生的位移随时间的变化率达到微观的平滑极限.

关键词 热胀冷缩,晶体提拉方法,晶体生长条纹,晶体生长机理,超晶格晶体

A NOVEL METHOD FOR CRYSTAL PULLING AND ITS POSSIBLE APPLICATIONS

HE Yi-Zong ZHAO Yong-Gang ZHU Mei-Hong CAO Bi-Song

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract A new method is described for the growth of crystals pulled by the displacement via expansion of metals instead of the traditional mechanical motor. It is expected that this new method can eliminate the growth striations introduced by the fluctuation in pulling rate during crystal growth, and will be a powerful tool for studying the mechanism of crystal growth. On the other hand, the new method can also be used to pull crystals in which the concentration of the solute is distributed periodically with a period much smaller than that of crystals pulled by traditional methods. Furthermore, a novel way for temperature control during crystal growth is presented for the first time. The metal bar is first heated to high temperature, resulting in some displacement due to expansion, and then the bar contracts due to cooling after switching off the power. The rate of displacement variation with time can attain microscopically smooth limits since the temperature fluctuation is very minute.

Key words expansion on heating, contraction on cooling, crystal pulling (Czochralski technique), growth striation, crystal growth mechanism, superlattice crystal

1 提出新概念晶体提拉方法的物理背景

在晶体生长过程中,由于生长速率的起伏、对流状态的变化等各种不同的原因,影响了生长过程中溶质的分凝,在晶体中便会留下溶质浓度的不均匀层,这就是通常所说的晶体生长条纹.晶体生长条纹是晶体生长过程中经常出现的缺陷之一.它的存在破坏了晶体各种物理性能和化学成分的均匀性^[1-3].理论和实验都证明,任一时刻晶体溶质浓度等于该时刻熔体中溶质的平均浓度 C_L 和有效分凝系数 k_{eff} 的乘积. k_{eff} 的大小决定于平衡分凝系数 k_0 、晶体生长速率 v 、溶质在溶液中的扩散系数 D 和溶质边界层厚度 δ ,而 δ 的大小由熔体的流动状态决

定.

人们沿着晶体的生长方向对晶体的性能进行检测,发现在很多情况下晶体的物理化学性能出现起伏.也就是说,晶体的性能沿生长方向出现周期性或间歇性的变化^[4,5].例如,其力学性能、光学性能、铁电晶体电畴出现周期性或间歇性的变化^[6,7];在磁学性能方面也会产生磁各向异性的起伏.在化学性能方面,晶体经化学和电化学腐蚀后,发现其腐蚀速率的起伏.在晶体结构方面,可以发现沿生长方向出现点阵参数的起伏.进一步的研究和理论分析表明,晶体的性能的起伏可归因于固体中溶质浓度的起伏,

* 2000-11-27 收到初稿,2001-02-16 修回

由于浓度的起伏同时相应地引起晶体性能的起伏^[8]。

对于提拉方法生长晶体,在等径生长阶段,晶体生长速率 v 主要决定于提拉速率,如果提拉速率不平滑,就会直接在晶体中引入晶体生长条纹。

从1917年至今,晶体提拉一直采用机械电机方法,这种方法方便、实用,但却存在由于齿轮之间摩擦及齿轮与轴承之间无法理想匹配而引起的拉速不平滑,况且,齿轮的金属表面总是不平滑的(见图1)^[9]。

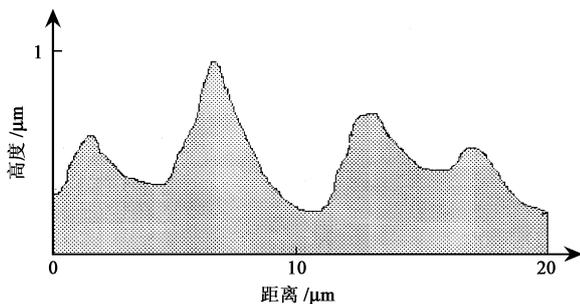


图1 经过抛光的金属表面的形貌

晶体生长条纹又是研究晶体生长的有利工具,通过生长层的研究可以得知晶体生长过程中的界面形态及其演变过程,这是因为生长层客观地记录了熔体结晶的历史。

另一方面,在科学研究和实际应用中有时需要我们人为地引进晶体生长条纹,超晶格概念早已经从半导体材料发展到电介质,在电介质超晶格研究中,人们发现许多新的物理现象,它是具有广泛实际应用前景的一类新材料。

1982年,闵乃本利用籽晶位于坩埚的非中心位置提拉具有条纹的铁电晶体^[10,11],闵的工作开拓了制备类似超晶格这样一类广泛的具有周期结构的晶体的新思路,闵在 LiNbO_3 中掺入 Y 得到了具有人为周期结构的铁电材料,其畴结构与晶体生长条纹一致,晶体生长条纹的周期在几十微米范围,显然,由于机械电机提拉速度的不平滑限制这种晶体生长条纹的周期很难进一步再细。

利用材料的热膨胀产生的位移进行晶体提拉由于其具有原子水平的平滑的特点,有可能在晶体提拉、结晶机理研究和生长结构周期更细的超晶格一类晶体中发挥比机械电机更大的作用。

2 新概念晶体提拉方法简介及其可能的应用

1999年,我们首次提出利用金属的热膨胀特性

代替传统的机械电机提拉晶体的新概念^[12,13]。我们利用 40 cm 长的铝棒,加热使之膨胀提拉出 $\phi 20 \times 4 \text{ mm}$ 的 NaCl 晶体(见图2)。而后,我们又设计出另一可以在保持加热炉膛长度一定的前提下增大膨胀量的装置^[14](见图3)。我们可以简单估计一下:对于 1 m 长的加热区($L_0 = 1 \text{ m}$),膨胀系数大的金属材料用紫铜,在室温以上其平均膨胀系数 $\alpha_1 \cong 22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,膨胀系数小的材料采用石英,其平均膨胀系数 $\alpha_2 = 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。如果用 10 组膨胀棒, $\Delta T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ (紫铜的熔点是 $1080 \text{ }^\circ\text{C}$),则总膨胀量 $\Delta L \cong 10 \times L_0 \times (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \cong 10 \text{ cm}$ 。这一膨胀量已经完全达到实用的尺寸。

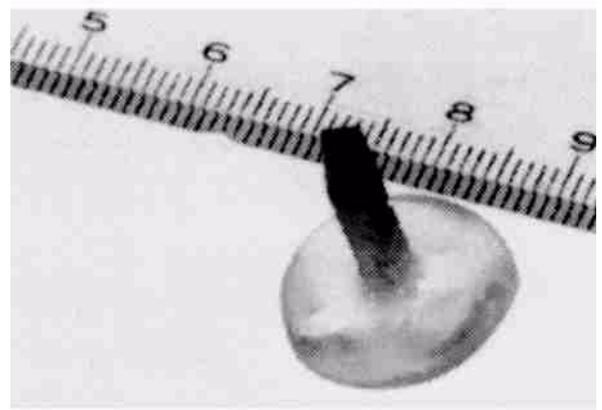


图2 首次用热膨胀法提拉出的 NaCl 晶体

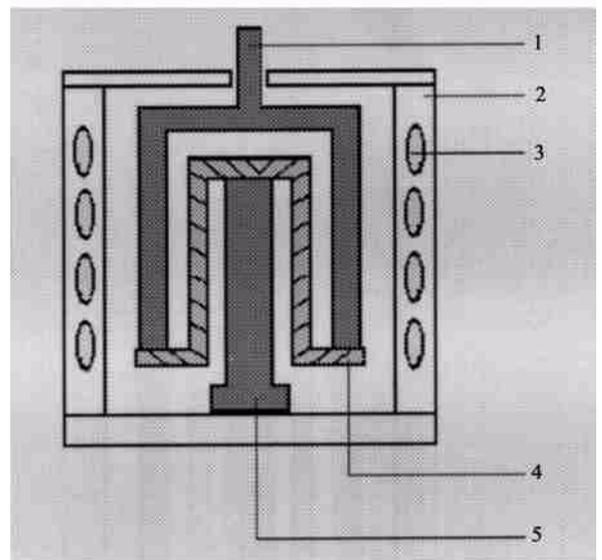


图3 可以产生大膨胀量的装置

1,5——膨胀系数大的金属材料;2——炉壳;3——加热元件;
4——膨胀系数小的或负的金属材料

热膨胀产生于原子热振动的非简谐效应,热膨胀的宏观位移是大量原子微小位移的集合,热膨胀

产生的长度变化随温度的变化其平滑程度达到原子的极限.这是它与机械电机相比较最大的优点.胀膨速率的大小由金属膨胀棒的升温速率、金属膨胀棒长度和热膨胀系数三者共同决定.尽管升温速率不可能绝对平滑,但是由于金属膨胀棒热惯性的存在,可以允许升温速率在一定范围内的不平滑.

3 另一种新颖的控温方式

另一种控温方式是,先把金属膨胀棒加热到一定的温度,然后再冷却使金属棒收缩.显然,当切断电源后金属棒降温的速率不是常数,但只要保温合适就可以使金属膨胀棒收缩速率可以控制.采用先加热金属膨胀棒然后再冷却收缩的办法,可以在很大程度上消除升温速率微小的不平滑所造成的微小影响.有关的工作正在进行.

综上所述,我们认为热膨胀法可能有如下的三大主要应用:

(1) 可以应用于研究晶体生长机理.这是因为晶体生长条纹客观地记录了熔体结晶的历史.

(2) 可以消除由于提拉速率的不平滑而引进的晶体生长条纹.

(3) 可以人为地生长出条纹间距更小的晶体生长条纹(利用把籽晶放置于偏离对称坩埚中心的方法),从而得到溶质周期分布的另一类超晶格晶体(如铁电晶体)甚至包括纳米材料的晶体——纳米晶体.

可以预言,像激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$,如果能使 Nd^{3+} 在基质中呈现周期分布,且其周期刚好是 $1.06\mu\text{m}$,这很可能会出现一些新的物理效应.而用机械电机提拉,由于其金属齿轮表面的不平滑(见图1),不可能得到条纹周期是纳米量级的晶体.

4 结论

总之,可以预见,利用金属材料的受热膨胀或先

热膨胀再冷却收缩而产生的位移代替传统的机械电机提拉晶体的新方法,由于其拉速达到原子的水平的平滑极限,既可以消除晶体提拉过程中由于拉速的不平滑而引进的晶体生长条纹,同时也可以作为研究晶体生长机理的有力工具.与传统的机械电机相比,该方法可以用来提拉溶质的浓度周期更小的广泛的一类超晶格晶体,甚至生长纳米晶体.这是一个非常值得进一步研究的课题.

参 考 文 献

- [1] Park B M *et al.* J. Crystal Growth, 1999, 67:203
- [2] Yamauchi T *et al.* Jp. J. Appl. Phys., 1992, 31:439
- [3] Wilson L O. J. Crystal Growth, 1978, 44:371
- [4] Bridges *et al.* Transistor Technology. VanNostrand, 1958, 1:107
- [5] 姚连增.晶体生长.合肥:中国科学技术大学出版社,1995.480[Yao L Z. Crystal Growth. Hefei: Press of Chinese Science and Technology University, 1995.480(in Chinese)]
- [6] 闵乃本.晶体生长的物理基础.上海:上海科学技术出版社,1982.137[Min N B. The Physics Fundament of Crystal Growth. Shanghai: The Press of Shanghai Science and Technology, 1982.137(in Chinese)]
- [7] Witt A F, Gatos H C. J. Electrochem. Soc., 1968, 115:107
- [8] Gatos H C. J. Electrochem. Soc., 1975, 122:287
- [9] Friction E R. Wear of Materials. New York: Wiley, 1965
- [10] Ming N B *et al.* J. Materials Science, 1982, 17:1663
- [11] Zhu Y Y *et al.* Optical and Quantum Electronics, 1999, 31:1093
- [12] He Y Z *et al.* Review of Scientific Instruments, 1999, 70(11):4313
- [13] 何亦宗. Br-2212 超导单晶生长及新型晶体提拉方法研究(博士论文).北京:中国科学院物理研究所,2000[He Y Z. Study on the Br-2212 Superconducting Single Crystal Growth and a Novel Pulling Method for Crystal Growth(Doctoral thesis). Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2000(in Chinese)]
- [14] Lang P L, He Y Z, Zhou F *et al.* Rev. Sci. Instrum., 2001, 72(2):1585

•物理新闻•

一句话新闻

◇对玻色凝聚的研究几乎每个月都有新的成果发表,最新的成果来自于意大利的物理学家 F.S. Cataliott,他在玻色凝聚状态下产生了一个约瑟夫森结阵列(Josephson junctions).这个成果将与光纤和生物分子的研究有重要的关联.

(云中客摘自 Science, 2001, 293:843)

◇普遍认为经典的 BCS 超导理论是不能解释高温超导产生的机理的,但最近,一批日本与美国的物理学家们证实声子与电子间的相互作用不但能解释低温超导,同时也能有效地解释高温超导的机理.

(云中客摘自 Nature, 2001, 412:510)