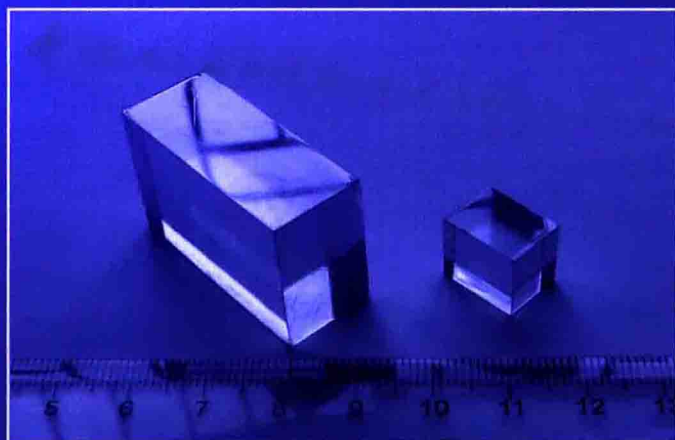


徐家跃 范世骅 等著

坩埚下降法 晶体生长

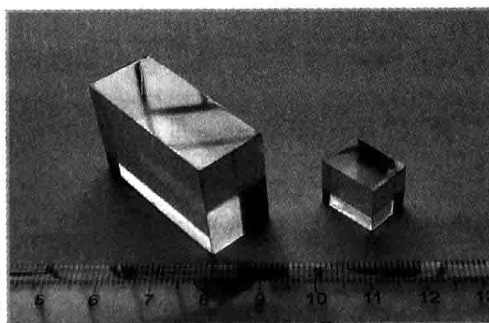
GANGUO XIAJIANGFA
JINGTI SHENGZHANG



徐家跃 范世骅 等著

坩埚下降法 晶体生长

GANGUO XIAJIANGFA
JINGTI SHENGZHANG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对坩埚下降法的历史进行总结回顾,并分章节重点介绍几种功能晶体的生长和应用,包括闪烁晶体锗酸铋、硅酸铋及其混晶,四硼酸锂压电晶体生长与应用,卤化物晶体坩埚下降法生长与闪烁性能,钨酸铅闪烁晶体及其在大科学工程中的应用,弛豫铁电单晶生长与表征进展,钨酸镉闪烁晶体的坩埚下降法生长研究,中红外非线性光学晶体磷化镉和砷化镉的生长与表征等。此外,依据研究对象和目的的不同,本书还对坩埚下降法的一些技术创新工作进行了介绍。

本书适合于高等院校材料专业师生,研究机构科研人员及半导体、太阳能、光电子等材料生产企业技术人员等学习使用。



图书在版编目 (CIP) 数据

坩埚下降法晶体生长/徐家跃,范世皓等著. —北京:
化学工业出版社, 2014. 11
ISBN 978-7-122-21864-3

I. ①坩… II. ①徐…②范… III. ①坩埚—晶体生
长 IV. ①078

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 219320 号

责任编辑: 李彦玲
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 刘砚哲
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 14 字数 352 千字 2015 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

前言

2010年10月,我应邀参加上海应用技术学院举办的上海应用材料研讨会(2010 Shanghai Workshop on Applied Materials),这是学校校庆活动的一部分,也体现学校注重应用技术的办学理念。会上我做了《中国坩埚下降法晶体生长50年》的学术报告,系统回顾了半个世纪以来中国科学家对坩埚下降法生长技术的创新与发展,以及在闪烁晶体、压电晶体、介电晶体、弛豫铁电晶体、激光晶体等功能材料领域的非凡成就。然而,国际上还没有一部关于坩埚下降法的专著。与会国内外专家一致认为,应该组织相关专家出一本专著,汇集下降法研究成果,总结下降法生长经验,深化下降法相关基础研究。会后,由上海应用技术学院材料学院院长徐家跃教授牵头,组织一批活跃在坩埚下降法晶体生长领域的一线专家撰写此书。由于作者们科研教学甚是繁忙,距交稿出版时间已经延后。但毕竟在大家的不懈努力下完成了书稿,也了却了一件心事。

在单晶材料制备的众多方法中,坩埚下降法是一种很通用的技术。中国科学家早期借鉴这种技术成功生长出具有复杂体系的云母单晶,并建立了一套具有中国特色的工业化晶体生长技术,在诸如锆酸铋、氧化碲、四硼酸锂、钨酸铅、新型弛豫铁电单晶等多种功能晶体材料研究中不断发展和完善,使中国生长的晶体材料大规模地走向世界,受到国际晶体生长界和相关应用领域的瞩目,这已是半个世纪来不争的事实。促进晶体学科的发展、把下降法技术发扬光大是本书出版的初衷,也是晶体科学家义不容辞的任务。

本书各章节由国内外晶体生长专家执笔。他们长期从事晶体生长研究,在晶体领域有过重大创新,大多获得过国家技术发明奖、科技进步奖以及省部级成果奖。他们完成的科技成果构成了本书内容的主要框架,由他们撰写相关内容是恰当的。徐家跃教授由中国科学院上海硅酸盐研究所转执教于上海应用技术学院,建立了晶体生长研究所。廖晶莹研究员、谢建军副研究员在中国科学院上海硅酸盐研究所从事闪烁晶体CWO的研究和生产,受到国际高能物理应用领域的赞赏。该所任国浩研究员先后参与和领导过 PbF_2 、 CsI 等多种卤化物晶体生长研究,成果丰硕。陈红兵教授在宁波大学材料科学与化学工程学院组建和扩大了晶体生长实验室。杨春晖教授在哈尔滨工业大学长期从事红外非线性晶体材料研究,在磷化锆铈和砷化锆铈等晶体研究方面成果尤为突出。罗军博士、张树君博士分别在中国科学院、山东大学获得博士学位后赴美国发展。罗军目前是TRS公司单晶研发部的主管、资深科学家;张树君现在是宾夕法尼亚州立大学副教授,从事压电、铁电材料研究。日本科学家石井满教授(Prof. Mitsuru Ishii)是国际知名晶体专家,也是我的老朋友。我们是在1982年美国普林斯顿大学BGO晶体和应用学术讨论会上相识的,至今已有30多年了。他是日本闪烁晶体、压电晶体领域的开拓者,从日立化学株式会社主任研究员转入湘南工业大学材料系任教,他的学生也已遍布日本晶体材料界。有石井满教授撰稿为本书增色不少。具体编写分工如下:第1章(徐家跃)、第2章(徐家跃、范世骅、廖晶莹)、第3章(徐家跃、范世骅)、第4章(任国浩)、第5章(谢建军、廖晶莹)、第6章(罗军、张树君)、第7章(陈红兵、王金浩)、第8章(杨春晖、夏士兴、朱崇强)、第9章(石井满)、第10章(徐家跃)。

晶体生长学科是一门综合性很强的学科，它植根于物理、化学、数学、地学等基础门类，又依托电子、机械、自动化、量热计量等现代技术。近半个世纪以来得以蓬勃发展的主要动力是新兴产业对新材料的需求，新技术的涌现又为新材料的应用开辟了途径。功能晶体也发展成为材料的一大门类，成为微电子器件、超声换能器件、射线探测器件、光电转换器件等高技术产业的基础。毫无疑问，没有功能晶体材料，就没有上述新兴产业。

晶体生长属于制造技术，晶体材料本身的生产也是新兴产业。中国有句古训：“工欲善其事，必先利其器。”这里所说的“器”，通常会想到设备、装备，我认为可以引申为方法和诀窍。方法的应用和诀窍的发现会很大程度上决定一项新晶体研究的成功与否。晶体生长的原理是简明的，生长方法也是有限的，但是，技术诀窍却是无限的，是因材施教而异的。只有针对具体的晶体去寻找它特有的生长规律才有可能超越前人或他人。这应该是学者遵从的坚定信念。

本书读者大多会是从事晶体生长的专业人员。我想，阅读科技书籍或者科学文献，悟出结果或结论的内在规律是重要的，理解其攻克难题的思路和技巧，达到触类旁通，更是可取的，希望阅读本书能产生这种作用。在此感谢化学工业出版社给予的大力协助。本书写作中可能有疏漏，盼读者不吝指正，以期再版时修正。

中国科学院上海硅酸盐研究所研究员、博士生导师

范世骥

2014 年 1 月

目 录

第 1 章 历史回顾 1

1.1 早期工作	1
1.2 下降法生长卤化物单晶	2
1.3 下降法生长半导体单晶	3
1.4 下降法生长氧化物晶体	5
参考文献	9

第 2 章 闪烁晶体锗酸铋、硅酸铋及其混晶 11

2.1 概述	11
2.2 锗酸铋晶体	12
2.2.1 晶体生长	12
2.2.2 晶体缺陷	14
2.2.3 晶体性能	15
2.2.4 应用举例	20
2.3 硅酸铋晶体	21
2.3.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 赝二元系相图	21
2.3.2 原料合成	22
2.3.3 晶体生长	23
2.3.4 生长缺陷	24
2.3.5 闪烁性能及掺杂改性	26
2.3.6 其他物理性能	28
2.3.7 BSO 晶体应用	29
2.4 硅锗酸铋混晶	31
2.4.1 固溶特性	31
2.4.2 晶体生长	32
2.4.3 闪烁性能	33
参考文献	34

第 3 章 四硼酸锂压电晶体生长与应用 39

3.1 概述	39
--------------	----

3.1.1	压电晶体	39
3.1.2	四硼酸锂晶体	39
3.1.3	四硼酸锂晶体生长	40
3.2	坩埚下降法生长	43
3.2.1	原料合成	43
3.2.2	下降法生长	44
3.2.3	工业化生长	46
3.3	晶体缺陷	48
3.3.1	气泡和包裹物	48
3.3.2	串芯与云层	48
3.3.3	开裂	49
3.3.4	孪晶	49
3.3.5	位错及其他缺陷	50
3.4	物理性能	51
3.4.1	基本性能	51
3.4.2	压电性能	51
3.4.3	光学性能	53
3.4.4	其他物理性能	54
3.5	SAW 性能及应用	55
3.5.1	SAW 性能	55
3.5.2	晶片加工	57
3.5.3	SAW 器件	57
3.6	总结与展望	58
	参考文献	59

第4章 卤化物晶体坩埚下降法生长与闪烁性能 62

4.1	概述	62
4.2	NaI: Tl 晶体	63
4.2.1	晶体生长	63
4.2.2	NaI:Tl 晶体的闪烁性能	64
4.3	碘化铯	64
4.3.1	晶体生长	64
4.3.2	碘化铯晶体的闪烁性能	66
4.4	BaF ₂ 晶体	67
4.4.1	晶体生长	67
4.4.2	晶体性能	67
4.5	PbF ₂ 晶体	68
4.6	SrI ₂ :Eu 晶体	69
4.6.1	晶体生长	69

4.6.2 晶体性能	70
4.7 稀土卤化物闪烁晶体—— $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ 和 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$	71
4.7.1 晶体生长	71
4.7.2 晶体性能	72
4.8 展望	73
参考文献	74

第5章 钨酸铅闪烁晶体及其在大科学工程中的应用 76

5.1 概述	76
5.2 PWO 晶体的结构特性与缺陷	77
5.2.1 PWO 晶体的结构	77
5.2.2 PWO 晶体的缺陷	79
5.3 PWO 晶体生长	81
5.3.1 PWO 晶体的提拉法生长	82
5.3.2 PWO 晶体的坩埚下降法生长	83
5.3.3 PWO 晶体的坩埚下降法生长设备	83
5.3.4 PWO 晶体的坩埚下降法生长工艺及优化	84
5.3.5 PWO 晶体定向与加工	87
5.3.6 PWO 晶体生长工艺参数总结	89
5.4 PWO 晶体闪烁性能	89
5.4.1 PWO 晶体的发光和光输出	89
5.4.2 PWO 晶体的发光衰减	91
5.4.3 PWO 晶体的辐照硬度	92
5.5 PWO 晶体的掺杂效应	94
5.5.1 一价、二价阳离子掺杂	94
5.5.2 三价阳离子掺杂	95
5.5.3 高价（五、六价阳离子）掺杂	96
5.5.4 一价阴离子掺杂	96
5.6 高光输出 PWO 晶体研究	96
5.7 PWO 晶体的应用与展望	98
5.7.1 高能物理	98
5.7.2 医用闪烁体	99
5.7.3 Cherenkov 辐射体	99
5.7.4 光电子应用	99
5.7.5 快离子导体材料	99
参考文献	100

第6章 弛豫铁电单晶生长与表征的进展 103

6.1 概述	103
--------------	-----

6.2 弛豫铁电单晶的生长	104
6.2.1 PZN-PT 和 PMN-PT	104
6.2.2 高居里温度的弛豫铁电-PT 二元系晶体	107
6.2.3 高居里温度的弛豫铁电三元系晶体	109
6.3 弛豫铁电晶体的表征	110
6.3.1 晶体取向对性能的影响	110
6.3.2 电场引发的相变	113
6.3.3 外部直流偏压下的介电性能	115
6.4 商业应用和未来展望	116
6.4.1 单晶压电驱动器	116
6.4.2 医学超声成像换能器	116
6.4.3 声呐换能器	116
参考文献	116

第7章 闪烁晶体钨酸镭坩埚下降法生长研究 120

7.1 闪烁晶体钨酸镭的研究进展	120
7.1.1 概述	120
7.1.2 晶体结构	121
7.1.3 基本性能	121
7.1.4 晶体生长方法	122
7.2 闪烁晶体钨酸镭的坩埚下降法生长	124
7.2.1 多晶料制备	124
7.2.2 晶体生长	125
7.2.3 若干生长技术问题	126
7.2.4 晶体缺陷	127
7.2.5 性能表征	131
7.2.6 掺杂晶体的研究	135
7.3 总结	135
参考文献	136

第8章 中红外非线性光学晶体磷化锗锌和砷化锗镉的生长与表征 138

8.1 概述	138
8.2 ZnGeP ₂ 晶体	139
8.2.1 ZnGeP ₂ 晶体的结构	140
8.2.2 ZnGeP ₂ 晶体的生长	140
8.2.3 ZnGeP ₂ 晶体的缺陷	143
8.2.4 ZnGeP ₂ 晶体性能与应用	148
8.3 CdGeAs ₂ 晶体	152

8.3.1 CdGeAs ₂ 晶体的结构	152
8.3.2 CdGeAs ₂ 晶体的生长	153
8.3.3 CdGeAs ₂ 晶体的缺陷	156
8.3.4 CdGeAs ₂ 晶体的应用	160
参考文献	161

第9章 日本氧化物晶体坩埚下降法生长研究 164

9.1 概述	164
9.2 磁性应用 Mn-Zn 铁氧体单晶	164
9.2.1 概述	164
9.2.2 传统坩埚下降法生长 Mn-Zn 铁氧体单晶	165
9.2.3 坩埚下降法连续进料晶体生长	166
9.2.4 小结	168
9.3 闪烁探测器用钨酸铅 PbWO ₄ (PWO) 单晶	168
9.3.1 概述	168
9.3.2 晶体生长	168
9.3.3 生长方向和坩埚厚度	169
9.3.4 熔体成分效应	170
9.3.5 X 射线衍射分析	171
9.3.6 小结	171
9.4 Bi ₄ Si ₃ O ₁₂ (BSO) 单晶生长	172
9.4.1 概述	172
9.4.2 小尺寸 BSO 晶体生长	172
9.4.3 大尺寸 BSO 晶体进展	175
9.4.4 Ce 掺杂提高 BSO 晶体辐照硬度	177
9.4.5 小结	179
9.5 Nd 掺杂 BSO——一种新型的激光晶体	179
9.5.1 概述	179
9.5.2 Nd 掺杂 BSO 晶体生长	179
9.5.3 光学性能和寿命测试	180
9.5.4 小结	181
9.6 声波器件应用大尺寸 Li ₂ B ₄ O ₇ (LBO) 晶体生长	181
9.6.1 概述	181
9.6.2 LBO 主要性能	181
9.6.3 下降法晶体生长	182
9.6.4 小结	185
9.7 总结	186
参考文献	186

10.1 概述	189
10.2 改进型坩埚下降法	189
10.3 助熔剂-坩埚下降法	191
10.3.1 通气诱导成核	191
10.3.2 ZnO 晶体生长	192
10.3.3 PZNT 晶体生长	194
10.4 底部籽晶法生长技术	197
10.4.1 底部籽晶法	197
10.4.2 PZNT 晶体生长	197
10.4.3 SLN 晶体生长	198
10.5 高温坩埚下降法生长蓝宝石	199
10.6 定向凝固生长大尺寸硅单晶	201
10.7 冷坩埚法生长钇稳定氧化锆	203
10.8 多坩埚下降法生长 GaAs 单晶	205
参考文献	207

第 1 章

历史回顾

物质从其他状态转变成晶态的过程称为晶体生长。晶体生长实际上是控制物质在一定的热力学和动力学条件下进行相变的过程。一方面,实现材料的相变并形成所需要的晶体及其形态可以通过不同的技术途径,从而决定了晶体生长是一门技术性很强的学科;另一方面,晶体生长过程是一个动态过程,需要涉及相变、材料输运、能量输运以及化学键等基础理论,因此晶体生长又是一门与物理、化学密切相关的交叉学科。晶体生长科学与技术在 20 世纪取得了许多里程碑式的进展,特别是集成电路技术、半导体产业、功能器件及晶体材料产业的快速发展,使晶体生长成为横跨物理学和化学两大学科、兼具科学和技术两方面内容的材料科学重要学科分支。早期的一些重要进展包括^[1]:

- 1902 年 Verneuil 发明了高熔点材料生长的焰熔法;
- 1904 年 Nernst 把边界层理论应用于溶液晶体生长;
- 1905 年 Spezia 奠定了水热法生长基础;
- 1918 年 Czochralski 发明了提拉法;
- 1925 年 Bridgman 提出了移动坩埚的定向凝固技术;
- 1936 年 Stockbarger 改进了 Bridgman 技术,合称 Bridgman-Stockbarger 方法;
- 1952 年 Pfann 区域提纯法和 Theurerd 浮动区熔法诞生;
- 1952 年 Burton 和 Frank 等人发展了完整晶体生长理论;
- 1964 年 Cahn 提出晶体生长动力学机理;
-

除了这些早期杰出工作外,晶体生长领域还有很多理论和技术创新值得重视,比如 GaAs 晶体生长的液封技术,蓝宝石生长的泡生法工艺等。在众多生长技术中,坩埚下降法无疑是非常独特的。从源头看,它渊源于早期 P. W. Bridgman 的工作,所以经常被称为垂直布里奇曼法 (Vertical Bridgman Method);从技术看,它已经不是简单的定向凝固,而是各种技术的集成,比如多坩埚技术、加速坩埚旋转技术、通气诱导成核技术等;从应用看,通过下降法实现了工业生产的晶体越来越多,包括卤化物、半导体和很多氧化物单晶。毫无疑问,下降法已经成为与提拉法一样重要的晶体生长技术。假如当年不是提拉法而是下降法率先成功生长出硅单晶,也许今天的集成电路硅单晶技术可能是完全不同的格局。无论如何,下降法生长技术的工业应用潜力越来越受到重视^[2]。近年来,太阳能领域中铸锭法制备多晶硅技术与下降法就有异曲同工之妙,甚至有人已经开始尝试加籽晶的铸锭硅生长实验^[3]。

1.1 早期工作

对熔体进行缓慢定向凝固是一种由来已久的单晶制备方法。P. W. Bridgman 早期工作是



想生长低熔点金属的单晶，如钨、铈、铋、碲、镉、锌及锡等^[4]。他设计一种非常简易的装置：采用一种垂直管状电炉对原料进行熔化并将装料的坩埚沿炉垂直下降，通过温度梯度区而逐渐结晶。为了获得单晶或高度取向的晶体，他还利用坩埚放肩前端之毛细现象对自发成核进行晶向选择。坩埚晃动对晶体生长不利，因此早期下降法多采用垂吊坩埚方式。该方法的优点是：坩埚和生长炉可设计成轴对称，这样可使固液界面与生长轴保持垂直，热流、对流形式和熔体分布都会更为稳定，更容易得到均质晶体。Bridgman 1925 年在 PNAS 期刊发表了相关文章（图 1-1）。

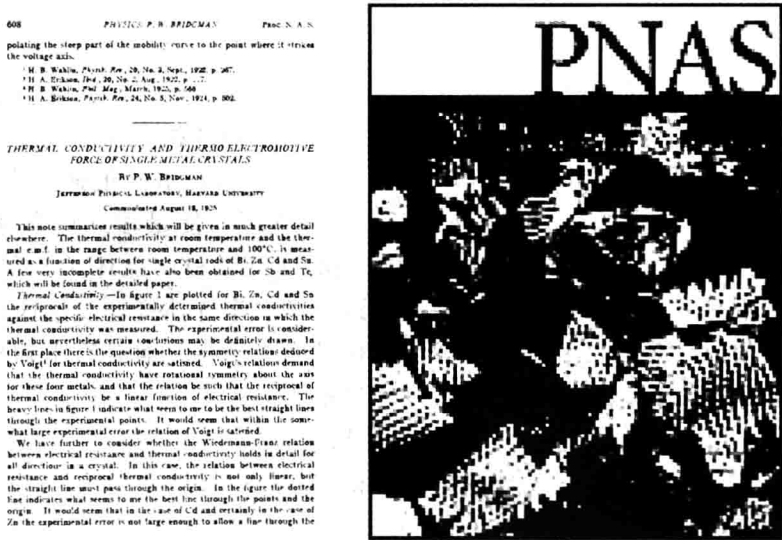


图 1-1 Bridgman 在 1925 年发表的论文首页及 PNAS 期刊封面

Stockbarger 采用类似的垂直装置进行了氟化锂晶体生长研究^[5]。他所做的改进之一就是使两炉同轴垂直放置，中间以隔板隔开，隔板中间开孔，孔径刚好能使坩埚下降时通过。上部的炉子炉温可足够熔化原料，下部的炉子炉温依经验进行调整，以获得最优质晶体。坩埚由直径 3 英寸（1 英寸=2.54cm）的铂金制成，坩埚为双层以防渗漏，且在底部做成锥形以利于自发成核。改进后的 Bridgman 炉包括包括高温区、绝热隔离区和低温区三个部分。

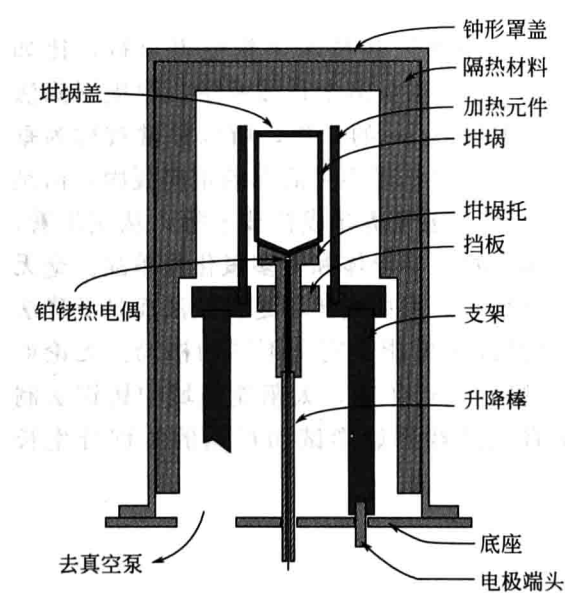


图 1-2 Stockbarger 炉示意图^[53]

上下两个温区独立控制，隔离区一般来说不另行加热或隔热效果较差。轴向温度分布形式较易通过上述两个独立的加热区进行控制和改善。Stockbarger 法的另一优点是：调整输入功率的大小，使晶体的熔点处于高低两个温区中间的隔离区，此时固液界面的轴向温度梯度远大于 Bridgman 法通常能得到的温度梯度。

Stockbarger 炉如图 1-2 所示。

1.2 下降法生长卤化物单晶

卤化物晶体是一类重要的功能材料，其中 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF 等晶体是重要的光学窗口材料， CsI 、 NaI 、 LaBr_3 、 BaF_2 、 PbF_2 等晶体是重要的闪烁材料， YLiF_4 、 LiCaAlF_6

(LiCAF)、 LiSrAlF_6 (LiSAF) 等晶体是重要的激光基质材料, LaF_3 晶体是选择性电极材料^[6~13]。自从 Stockbarger 采用该方法生长氟化锂晶体以来, 坩埚下降法一直是卤化物晶体生长的主要方法。因为大多数卤化物晶体的熔点都不太高, 并且很容易结晶, 因此比较适合下降法生长。但卤化物晶体一般都容易潮解, 易与空气中的氧气或水分反应形成氧化物杂质, 因此在原料准备过程中需要考虑脱水(脱氧)问题, 在生长过程中要考虑真空环境或惰性气体保护。下降法可以提供局部密封条件, 因此比提拉法更灵活。对于熔点不太高的卤化物晶体, 石英管是常用的坩埚和密封装置。只要把脱氧处理后的高纯原料装入坩埚或石英管, 抽真空后封口, 置于下降炉内, 就可以生长晶体了。当然, 生长高温晶体或大尺寸卤化物晶体需要真空或惰性气氛的炉膛。比如, 生长熔点在 1360°C 的 CaF_2 晶体时, 一般采用石墨坩埚, 可获得直径 350mm 以上的大尺寸晶体, 用于 UV 和 IR 镜头。由于卤化物很容易结晶, 自发成核非常容易, 控制单晶生长比较困难。一般来说, 只要晶界控制得当, 不需要籽晶就可以生长出透明晶体。但是, 因为存在晶界, 晶体极容易开裂, 因此需要长周期的退火以消除应力。通常情况下, 单晶多晶在光学性能上并无太大差异。但对于大功率激光器来说, 低应力的单晶还是非常必要的。除了下降法, 提拉法也经常用来生长卤化物单晶^[14]。

卤化物晶体种类繁多, 广泛应用于窗口、闪烁、激光等领域。对于不同成分和应用的卤化物晶体, 其生长方法也在不断发展之中。比如, 大尺寸 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 闪烁晶体可以采用热煨和热挤压技术来获得。北京人工晶体研究院采用热煨技术制备 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 晶体, 已形成集晶体生长、热煨、加工和封装于一体的 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 晶体生产线。中国科学院上海硅酸盐研究所采用铂坩埚密封的下降法工艺, 生长出板状 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 闪烁晶体以及棒状的 YLiF_4 、 LiCaAlF_6 (LiCAF)、 LiSrAlF_6 (LiSAF) 激光晶体^[10, 11, 15, 16]。采用铂坩埚的优势在于: ①铂坩埚与晶体没有黏连, 生长后很容易剥离, 不需要高温熔脱方法取出晶体; ②以高纯铂坩埚代替传统陶瓷或石英坩埚, 使晶体生长局限在相对密闭的环境下进行, 减少了坩埚带来的杂质污染; ③采用薄的铂金坩埚对晶体的挤压应力很小, 可有效降低晶体开裂的风险; ④铂金虽然属于贵金属, 但可以重复使用, 因此比传统坩埚更经济。

与氧化物不同, 空气中的氧对卤化物晶体生长非常有害, 因此要采取真空或惰性气体保护措施。20 世纪 90 年代, 中国科学院上海硅酸盐研究所发展了一种非真空坩埚下降法生长技术^[11, 17, 18]。他们分析认为, 卤化物中的氧杂质主要来自原料中残留的酸根和羟基离子以及空气中吸附的水分子, 提出在原料中掺入一种可与氧气和含氧杂质进行有效反应的脱氧剂, 借助于化学去氧实现在坩埚内部建立一个局部无氧环境, 从而摆脱对整个真空系统的依赖。采用此方法成功生长出高质量的 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 晶体, 先后为 KEK 和 SLAC 的 B-Factory 工程提供了大尺寸晶体近 18t, 为北京正负电子对撞机重大改造工程提供大尺寸 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 晶体 1920 根。该研究成果获 1997 年中国科学院技术发明二等奖和 1998 年国家技术发明三等奖。

1.3 下降法生长半导体单晶

下降法曾经被认为是不适合半导体单晶生长的, 主要原因是: 这类材料的体积在凝固时会增大几个百分点, 装料坩埚会压迫凝固的晶块从而产生较大的应力和结构缺陷, 甚至导致多晶的产生和晶体与坩埚的粘连^[19]。但是, 下降法能够显著降低成本, 对工业化有很大的吸引力。采用坩埚下降法生长 GaAs 单晶早在 1960 年就有报道, 1980 年 Gault 等人^[20]用该方法生长低位错密度 III-V 族化合物材料, 可生长 3~6 英寸半绝缘 GaAs 晶体, 位错密度在 $500\sim 5000\text{cm}^{-2}$ 不等。



早期使用石英坩埚生长 GaAs 等单晶, 通常需要在坩埚内壁制备一层碳膜, 以方便生长后晶体与坩埚分离。对石英坩埚喷砂后也会降低侵蚀作用, 因为喷砂后会产生显微粗糙表面, 熔体的表面张力使其处于石英坩埚壁凹凸表面的尖顶部, 不让熔体在表面铺开。使用石英坩埚生长高质量晶体还存在坩埚污染问题。下降法能在半导体单晶生长中有所作为, 主要得益于 PBN 坩埚和 B_2O_3 液封技术的突破。在早期工作中, 单晶成晶率低, 晶体质量不理想, 主要问题在于熔体-坩埚的接触、附着寄生成核及机械应力。采用 PBN 坩埚后, 通过加入少量 B_2O_3 在坩埚表面形成保护层, 可抑制熔体-坩埚接触, 上述问题得到了有效地解决。当采用 B_2O_3 液封技术时, PBN 坩埚内表面需要被氧化以获得好的 B_2O_3 浸润, B_2O_3 浸润层厚度达到十分之几毫米。如果条件控制得好, 可获得晶体、熔体的全液封效果。日本科学家报道采用下降法生长出 6 英寸 GaAs 晶体, 并应用于通信领域^[21]。对于蒸气压比较高的 InP、GaP 晶体, 需要设计高压装置才能实现晶体生长。下降法的优点在于: ①生长的晶体几乎都是圆柱形的, 节省材料, 便于加工; ②小的温度梯度决定了晶体内部热应力小, 位错密度低; ③通过调节富 As 原料实现化学剂量比晶体的生长; ④在生长设备中可同步实现生长后的热处理; ⑤与 LEC 比较有低的投资成本和运作成本, 操作方便。

下降法生长晶体的一个主要缺点是不能直接观察生长过程, 特别是接种状况如何主要靠温度测量及技术人员的经验和判断。有人在平底坩埚中用相同直径的籽晶成功生长了无孪晶、直径 2 英寸 (100) 取向的 InP 单晶。但是, 锥形坩埚生长很容易出现孪晶, 而且位错密度降至 3000cm^{-2} 以下仍很困难^[22]。GaAs 单晶生长通常采用小籽晶 ($\phi 5\sim 10\text{mm}$) 和锥形扩肩区, 这种设计可生长不同直径的单晶, 只要放肩角度和温度梯度控制得当。籽晶事先被放置在坩埚底部, 通过温场分布或测温可决定接种位置, 实现指定晶向的单晶生长。对于二元系 III-V 化合物半导体, 生长速率范围一般在 $0.5\sim 3\text{mm/h}$, 而对于三元系化合物, 生长速率则要更慢一些 ($0.1\sim 1\text{mm/h}$)。生长结束后要缓慢降温, 以防止热应力引起的开裂和位错, 典型降温速率在 $10\sim 50^\circ\text{C/h}$ 。下降法具有较小的温度梯度, 决定了晶体较低的位错密度。有人研究了下降法和提拉法生长的 4 英寸 GaAs 的残余应力, 发现 LEC-GaAs 的放肩部分残余应力显著大于中间部位, 而 VB-GaAs 在此两位置的应力都要小得多^[23]。放肩部分比较大的热应力一般来自生长初期。热应力的不同主要是因为两种生长方法的应力来源不同。VB 法的最大优点在于小的温度梯度, 而且晶体不受浮于表面的氧化硼的影响。提拉法固液界面温度梯度较大, 而氧化硼热导率很低, 进一步增加了 LEC 放肩部分的温度梯度。当然, 下降法最显著的优点还在于晶体都是圆柱状的, 非常适合大规模集成电路对晶片的要求。

由于生长容器简单、生长速率快、样品容易获得等优点, 下降法普遍用于生长 II-VI 宽带化合物半导体, 如 CdTe、ZnTe 和 ZnSe。为了获得化学计量比的单晶, 需要采取一些措施控制组分挥发, 具体措施有加压、双坩埚等。温度梯度 (G) 和生长速率 (R) 对于晶体生长相当关键, 对 ZnSe 单晶来说, G/R 严格控制在 $57\sim 175\text{K}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, 最合适的数据应该是 $83\text{K}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 。熔体过热到高于熔点 76K 有利于去除其中的气泡, 温度梯度在 $30\text{K}/\text{cm}$, 生长速率为 3.6mm/h 。深能级发射谱表明, 所得 ZnSe 具有很高的质量。采用 B_2O_3 液封剂和相同方法, 可生长直径 80mm 、长度 50mm 的 ZnTe 单晶^[24, 25]。

对产业化晶体生长来说, 下降法在经济上的优势很明显。与提拉法相比, 生长设备投入很低, 甚至还能够实现一炉同时生长多根晶体的高产率; 与水平法相比, 从轴对称的垂直坩埚中切下的晶片为圆形, 从水平装置得到的晶片却是 D 形的, 而晶片抛光和外延过程更适于处理圆形晶片。另外, 由于得到的晶片基本上平行于原来的固液界面, 晶片的电性能和成分也可保持均匀。采用水平装置时, 等温线并不是轴对称的, 固液界面与晶种的轴线并不垂

直。科学计量学统计显示坩埚下降法文献增长相当快^[2]。对过去十年《J. Crystal Growth》发表论文调查也表明,垂直下降装置远比水平装置受欢迎。

1.4 下降法生长氧化物晶体

晶体生长方法有很多种,有的是以科学家命名的,比如 Verneuil 法、Czochralski 法,有的是以技术特征命名的,比如水热法、热交换法。在国际上,下降法普遍被称为 Bridgman 法或 Bridgman-Stockbarger 方法,但在日本则称为“引下法”。在我国,半导体领域多数称其为垂直布里奇曼法 (vertical Bridgman method),而在氧化物领域则称为“坩埚下降法”。我们认为,这种称呼上的差别不仅仅是习惯问题,还有根本性的创新差异。就下降法的国际格局而言,半导体单晶的下降法生长主要在美国或其他发达国家,卤化物晶体下降法生长国际上大同小异,唯独氧化物晶体下降法生长的主要成就,特别是工业化生产,主要在中国。中国在氧化物功能晶体生长方面的领先地位,与坩埚下降法不无关系。可以说,下降法已经是晶体生长领域具有中国特色的一门集成技术。

我国下降法晶体生长研究肇始于 20 世纪 60 年代初的人造氟金云母 $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_4)\text{F}_2]$ 晶体项目^[26, 27]。天然矿物云母是当时电子工业、航空工业、国防工业广泛使用的一种绝缘介电材料,印度是富产这种资源的国家。但是,中国缺乏优质的云母矿物资源,而西方则把云母作为禁运物资对中国封锁。1959 年底,国家科学技术委员会在全国计划会议上提出了合成云母研究课题,承担此项任务的是中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所(现在的中国科学院上海硅酸盐研究所)。他们从组建队伍、研究苏联、美国、日本的文献到确定技术路线、设计生长炉,确定了内热法生长工艺方案,并获得了最初的大块氟金云母多晶。但是,自发成核生长无法获得大面积的云母晶片,必须采取引入晶种的办法来实现单晶生长,于是便开展了氟金云母晶体的下降法生长研究。到 1965 年,已经生长出 40cm^2 面积的单晶,



图 1-3 坩埚下降法首次突破完整云母单晶生长 (1965 年)

与日本当时的最高水平相当(图 1-3)。其后,国家科委又不失时机地下达了扩大中间试验的任务,并投资了 150 万元、40 余公斤铂金给予支持,组织了涉及 8 个单位 30 多人参加的会战,以加速合成云母的成果研发与推广。1972 年 5 月,课题组到上海无线电六厂(云母使用单位)进行试生产。中试结果表明,坩埚下降法晶体生长技术是可靠和稳定的,从组分设计、原料合成到生长参数、缺陷控制、晶体加工等一整套工艺技术都已成熟。1978 年 8 月,在波兰华沙举行的第十一届国际晶体学代表大会 (Eleventh International Congress and General Assembly of International Union of Crystallography) 上,原课题组长何崇藩先生带去的大面积合成云母晶体 ($100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 10\text{mm}$) 引起国际同行的高度赞赏,被公认为世界上最大的人工合成云母晶体^[28]。1978 年 12 月,由国家科委、国防科委、四机部、中国科学院四部委召开的现场成果鉴定会在上海召开,范世驹先生现场开炉,剥离坩埚后,一

炉多个坩埚生长的晶体全都成功,表明云母晶体的下降法生长技术在工业生产上已完全成熟。该项目 1979 年获得中国科学院科技成果一等奖和国家技术发明二等奖。



1982年2月，欧洲核子研究中心（CERN）L3 合作组负责人、诺贝尔物理学奖获得者丁肇中教授访华，向中国科学院询问中国能否生长对撞机中电磁量能器所需的锗酸铋（BGO）闪烁晶体。锗酸铋（BGO）晶体是重要的闪烁材料，国内外主要采用提拉法生长。因为有了云母晶体下降法成功经验，上海硅酸盐研究所接受了中国科学院下达的大尺寸



图 1-4 何崇藩教授和范世骧教授一起研究 BGO 晶体

BGO 晶体研制任务，组建了由何崇藩教授和范世骧教授共同负责的课题组（图 1-4）。当然，BGO 与云母的性质完全不同，技术难度也不一样。生长大尺寸 BGO 晶体时，由于熔体对铂坩埚的侵蚀，坩埚漏料时有发生，严重影响晶体成品率，甚至毁坏炉膛。这一现象被冶金学家称为铂中毒现象。为此，课题组专门建立了一整套铂金熔炼提纯工艺，解决了这一技术难题。1983年3月，中国的 BGO 晶体在与美、法、日、瑞士、荷兰等国的竞争中脱颖而出，在晶体长度和晶体均匀性指标上获得了两项第一。作为闪烁晶体，杂质对 BGO 晶体的发光性能影响很大。ppm 级杂质就将严重影响到晶体的吸收边，ppb 级杂质就会严重影响晶体的辐照损伤，因此要求高纯的原料和严格的生长过程控制。在 1983 年 9 月召开的 L3 工作组会议上，BGO 组长、法国安西粒子物理研究所所长威阿让教授对美国、法国和我国的 BGO 晶体对比测试的评价报告中指出：从萤光效率，能量分辨率和光衰减三个主要性能指标看，中国晶体均居第一。经过一段时间的研发，BGO 晶体工业化生长技术逐渐成熟^[29, 30]。1985 年，中国科学院上海硅酸盐研究所生长的 BGO 晶体，以晶体品质高、性能优异、工艺成熟等优势，“在国际竞争中击败美国、法国、荷兰、日本等国的同类产品，为欧洲核子研究中心所采用”^[31]。到 1988 年 11 月，该所提供了当时世界上最大的正负电子对撞机所需的全部锗酸铋晶体，共 12000 根，晶体总重量约 20t。图 1-5 即欧洲核子研究中心采用 BGO 晶体建造的电磁量能器。该项成果获得 1987 年第十五届日内瓦国际发明展览会金奖、1987 年中科院科技成果一等奖和 1988 年国家技术发明一等奖。1998 年以后，美国 GE 公司大量采购该所 BGO 晶体，生产最先进的核医学诊疗设备（PET）。2011 年，上海硅酸盐研究所采用下降法成功生长了长度达 500mm 的 BGO 晶体，为上海天文台建造大型宇宙探测器之关键材料^[32]。

声光晶体是指具有声光效应的一类晶体，也就是当光通过声波调制的晶体时发生散射或衍射现象，可用于制作各种声光调制器、声光偏转器、谐振器、可调滤光器等。在众

BGO 晶体研制任务，组建了由何崇藩教授和范世骧教授共同负责的课题组（图 1-4）。当然，BGO 与云母的性质完全不同，技术难度也不一样。生长大尺寸 BGO 晶体时，由于熔体对铂坩埚的侵蚀，坩埚漏料时有发生，严重影响晶体成品率，甚至毁坏炉膛。这一现象被冶金学家称为铂中毒现象。为此，课题组专门建立了一整套铂金熔炼提纯工艺，解决了这一技术难题。1983 年 3 月，中国的 BGO 晶体在与美、法、日、瑞士、荷兰等国的竞争中脱颖而出，在晶体长度和晶体均匀性指标上获得了两项第一。作为闪烁晶体，杂质对 BGO 晶体的发光性能影响很大。ppm 级杂质就将严重影响到晶体的吸收边，ppb 级杂质就会严重影响晶体的辐照损伤，因此要求高纯的原料和严格的生长过程控制。在 1983 年 9 月召开的 L3 工作组会议上，BGO 组长、法国安西粒子物理研究所所长威阿让教授对美国、法国和我国的 BGO 晶体对比测试的评价报告中指出：从萤光效率，能量分

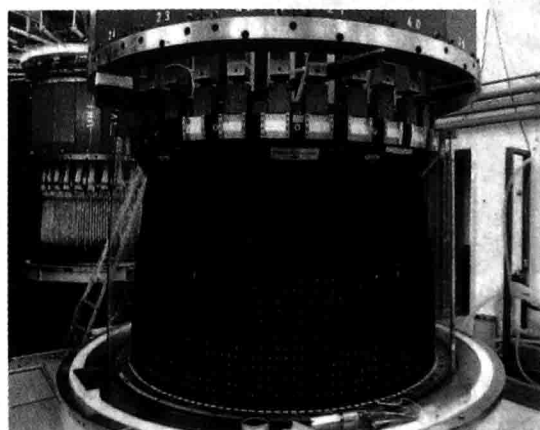


图 1-5 欧洲核子研究中心建造的电磁量能器