

空间微重力环境中的晶体生长研究进展

陈万春, 宋友庭

中国科学院物理研究所, 北京 100190

摘要 随着信息技术和生物技术的发展, 人们对于结构完整、性能完美的高品质光电子晶体和蛋白质晶体的需求愈加迫切。地面重力条件下存在自然对流, 它显著地影响热量和溶质的输运过程以及晶体/溶液界面边界层特性, 进而影响晶体的品质和性能。空间微重力环境提供了纯扩散晶体生长的理想条件, 在此条件下有可能生长出高性能的单晶体。在过去 30 多年的微重力实验中, 科学家通过搭载卫星、飞船和空间站等航天器, 开展了一系列空间晶体生长研究。本文综述几种主要晶体的实验研究进展, 内容包括: 半导体晶体、特殊功能晶体、非线性光学晶体、蛋白质晶体和食盐晶体。

关键词 空间晶体生长; 空间实验室; 卫星; 飞船; 空间站

中图分类号 O781

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.02.007

Progresses in Crystal Growth Under Microgravity in Space

CHEN Wanchun, SONG Youting

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract The crystals with high quality and perfect property are more and more required following the progress of the information and biological technologies. Under the gravity field on earth, we have the natural convection, which greatly influences the transport process of both the heat and the solute as well as the crystal/solution boundary characteristics, and therefore, the crystal quality and property. The space microgravity environment provides an ideal condition for a pure diffusion crystal growth, to grow perfect single crystals. The space crystal growth was extensively studied with the microgravity experiments over the three decade in satellite, spaceship, space laboratory and space station. This paper summarizes the progresses related with several leading crystals, such as semiconductor, special function crystal, non-linear optical crystal, protein crystal and galley salt crystal.

Keywords space crystal growth; space laboratory; satellite; spaceship; space station

0 引言

空间晶体生长是随着航空航天高技术的发展而形成的新兴学科。1969年前苏联在联盟6号飞船轨道飞行期间,首次完成了空间焊接和合金熔化与结晶实验。1968—1972年期间,美国总共发射了17颗阿波罗飞船。在阿波罗14、16和17号飞船轨道飞行期间,进行了复合材料的铸造。这是最早的空间材料科学实验。

空间环境的特点是微重力、高真空、大温差、强辐射、强辐照、粒子运动速率快。它是物理学上的极端条件。在太空中研制和生长晶体与地面有很大的区别,晶体的组分、结构和性能也受到空间环境的影响。空间晶体生长的研究目标是,

探索空间环境中晶体生长的原理、方法和规律;寻求改善晶体特性的途径;发现新晶体品种;开拓晶体的应用前景。

自1961年4月12日,前苏联宇航员加加林搭乘载人飞船驶离地球的处女航天飞行以来,世界航天大国已发射成功许多系列的航天器。如前苏联发射了东方号系列、联盟号系列飞船、进步号系列货运飞船、礼炮号系列空间站与和平号空间站,其中联盟号系列飞船已飞行四五十次。美国发射了25个不同型号的航天器,如探险号飞船系列、水星号飞船系列、双子座宇宙飞船、阿波罗系列宇宙飞船、伽利略宇宙飞船、海盗航天飞船、航天飞机以及国际空间站等,其中阿波罗系列宇宙飞船飞行17次,航天飞机飞行了100多次。

收稿日期:2011-12-13;修回日期:2012-01-12

作者简介:陈万春,研究员,研究方向为凝聚态物理,晶体生长,电子邮箱:chenwc@aphy.iphy.ac.cn

世界各国的科学家们都努力争取机会, 搭载各种各样的航天器开展科学研究。空间晶体生长实验就是热点之一。20世纪80年代, 美国科学家为探索微重力环境对于晶体性能的影响, 在空间实验室开展了从熔体中生长 PbSnTe 和 HgCdTe 晶体, 从溶液中生长 TGS、CaCO₃、TTF-TCNQ、PbHPO₃ 晶体, 从气相中生长 α-HgI₂ 和 GeSe 晶体的研究, 取得了可喜的成果。前苏联已在礼炮号、联盟号、礼炮-进步-联盟联合体以及和平号空间站上完成了 200 多项空间材料制备实验, 材料品种达 1000 多个。如半导体晶体、光电子晶体、超导体、玻璃、合金和复合材料等。

中国的空间晶体生长研究工作开始于 20 世纪 80 年代中期。中国科学院半导体研究所与原航天部 510 研究所合作, 于 1987 年搭载中国返回式卫星进行了 GaAs 单晶体的生长实验。此后, 随着中国返回式卫星的多次发射, 又多次开展了空间晶体的生长实验。中国科学院物理研究所开展了非线性光学晶体 α-LiIO₃ 的空间生长, 中国科学院生物物理研究所开展了蛋白质晶体的空间生长, 原航天部的相关研究所也在空间生长了 HgCdTe 半导体^[4]。

有关空间晶体生长研究的原理、方法和规律, 前人已有专著介绍^[1-9]。本文不涉及这方面的专题理论, 仅从空间实验方面综述几种主要晶体的实验研究进展, 内容包括: 半导体晶体、非线性光学晶体、多功能信息晶体、蛋白质晶体和食盐晶体的空间生长。选题的重点放在国际空间站组建前后空间实验。

1 半导体晶体的空间生长

当今, 数字生活已成为信息化时代的特征。计算机、激光器、光通信、光存储、光电显示等光电技术是信息化的基础。光电子技术的诞生和发展是以半导体晶体为依托的。科学家根据微重力条件下晶体生长的一般原理, 认为在空间微重力条件下有可能解决晶体杂质的偏析问题。为提高半导体晶体结构和组分的均匀性, 纷纷提出各项措施, 利用在太空轨道运行中的航天器开展空间晶体生长研究。这是开展此项实验的源动力。

1.1 空间实验

人类在太空中的第一个半导体晶体生长试验是在天空实验室-3 号上完成的。首先报道这次实验成果的是 Walter^[7], Witt 等^[8]。在 20 世纪七八十年代, 美国、前苏联和欧洲共同体各国, 使用坩埚下降法 (Bridgmen)、浮区法 (Floating zone) 和高温溶液法 (Solution(H)) 等技术, 开展了多种半导体晶体的生长试验, 如 InSb, Sn:InSb, Te: InSb 等, 这些晶体的熔点相对较低。在继后 10 年间, 中国科学工作者搭载自己国家的返回式科学卫星, 开展了多次 GaAs 单晶的生长实验。1998 年国际空间站组装完毕, 人类有了在太空中长期服役的空间实验室, 供科学家们用来探索各种与空间环境相关的科学问题, 半导体晶体就是热点之一。表 1 列出了有代表性的实验信息。

表 1 中第 2、4 列对应缩写翻译, 天空实验室 3 号 (Skylab-3, 下同); 阿波罗-礼炮试验项目 (Applo-Salyut Test

表 1 半导体晶体生长的空间实验
Table 1 Space experiments of semiconductor crystal growth

时间	飞行器	晶体	生长方法	晶体尺寸
1973-07	Skylab-3 ^[9]	InSb, Sn:InSb, Te:InSb	Bridgmen	φ14×110/mm
1974-02	Skylab-4 ^[10]	Ge, Ge:Ga, Ge:Sb	Bridgmen	φ7.9×90/mm
1975-07	ASTP ^[8,11]	Ge, Ge:Ga, Ge:Sb	Bridgmen	φ10×95/mm
1980-08	Salyut-6 ^[12]	GaSb	Bridgmen	φ8×39/mm
1984-10	FSLP ^[1]	CdTe, GaSb	Solution(H)	—
1985-11	D1 ^[2]	CdTe, GaSb, InP	Solution(H)	—
1987-09	CRES-10 ^[3]	Te:GaAs	TDM	φ9×100/mm
1988-08	CRES-11 ^[4]	Si:GaAs	TDM	φ9×100/mm
1990-10	CRES-12 ^[5]	Semi-insulating GaAs	Floating zone	φ9×100/mm
1992-08	CRES-13 ^[5]	Large size GaAs	Floating zone	φ24×85/mm
1993-05	D-2 ^[13]	Te:GaAs	Floating zone	φ20×70/mm
1993-05	D-2 ^[14]	GaInSb	Bridgmen	φ14×100/mm
2007-09	Foton-M3 ^[15-16]	Mn:GaSb	VGF	φ15×40/mm
2008-01	ISS ^[17]	Te:InSb	Directional solidification	φ12×100/mm

Project, ASTP); 前苏联礼炮 6 号 (Salyut-6); 首次空间实验室项目 (First Space Laboratory Project, FSLP); 德国空间飞行任务 1 号, 2 号 (D1, D-2; German Space Mission); 中国第 10 颗返回式卫星 (Chinese Recoverable Satellite-10, CRES-10, 下

同); 降温法 (Temperature Decreasing Method, TDM); 垂直梯度区熔法 (Vertical Gradient Freezing, VGF); 俄罗斯光子号飞船 (Foton -M3, Russian); 国际空间站 (International Space Station, ISS)。

1.2 空间实验结果

空间生长实验结果表明,在微重力条件下生长的半导体晶体,与地面对照样品相比,晶体的品质有所提高。这主要体现在单晶体的位错密度降低,孪晶和晶粒边界数减少,杂质条纹也降低,也就是说,晶体的宏观均匀性和微观均匀性都有所改善。但是由于太空轨道环境复杂,安装在航天器内的实验装置会受到诸多外部因素的影响,因而实验结果还是初步的。同时,与地面成千上万次,甚至数万次重复实验相比,空间生长实验的次数偏低,其实验结果有待进一步重复实验。以下具体简述几个空间实验结果。

1.2.1 礼炮-6号空间站上的 GaSb 晶体生长

1980年4月9日,前苏联航天员波波夫与随船工程师柳明驾驶联盟35号载人飞船与礼炮6号空间站对接,在太空飞行了185d,刷新航天记录。航天员们在飞行期间,制备了100多种材料,其中以半导体 GaSb 晶体特别引人注目。他们使用坩埚下降法在电阻炉中生长晶体。工作温度 800℃,温度梯度 60℃/cm。GaSb 多晶锭由 6N 的 Ga 和 5N 的 Sb 合成,置于密闭石英管中。料锭长 39mm,直径 8mm,在重熔 90min 后,再以 0.188mm/min 的速度缓慢提拉晶体。提拉时间达 5.5h 后,电阻炉开始降温,直到环境温度。空间所生长的晶体返回地面后,进行精细加工和品质鉴定,并与地面生长的晶体样品进行对照。

检测结果表明,空间晶体的表面没有氧化,也没有受到损伤;品质优于地面;霍尔迁移率也高于地面。表 2 各列分别是样品的电阻率、霍尔迁移率、载流子浓度和位错密度的鉴定数据^[12]。

表 2 GaSb 晶体空间和地面样品特性对照
Table 2 Characteristic properties of GaSb crystal

样品状态	温度 /K	电阻率 /($\Omega \cdot \text{cm}$)	霍尔迁移率 /($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	载流子浓度/ cm^{-3}	位错密度/ cm^{-2}
太空中	77	1.2×10^{-1}	2710	1.92×10^{16}	5×10^5
	300	7.2×10^{-2}	730	1.19×10^{17}	5×10^5
地球上	77	1.0×10^{-1}	2000	3.0×10^{16}	6.5×10^5
	300	6.1×10^{-2}	500	2.07×10^{17}	6.5×10^5

1.2.2 Foton-M3 飞船上的 Mn:GaSb 晶体生长

当今时代,随着科学的飞速发展,研制自旋电子器件已受到关注,而研制自旋电子器件的关键材料是稀磁半导体。科学家预言,稀磁半导体必将给计算机领域带来一场新的革命。稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductors, DMS)是指非磁性半导体中的部分原子被过渡金属元素(Transition Metals, TM)取代后形成的磁性半导体,因兼具半导体和磁性的性质,即在一种材料中同时具备电子电荷和自旋两种自由度。制备稀磁半导体的主要困难是磁性离子在 III-V 族半导体中的固溶度太低。在空间微重力条件下,掺质的有效分凝

系数增大,而且掺质在晶体中的分布趋于均匀。因此,中国科学院半导体研究所与俄罗斯通用飞行组装修设计局合作,搭载 Foton-M3 飞船开展了 Mn:GaSb 晶体生长^[15-16]。

生长实验是使用俄罗斯研制的结晶炉(Polizon-M)进行的。实验过程可分 4 阶段:升温 2h;恒温 3h;以 2mm/h 的速度生长晶体 28h,其间施加旋转磁场 20h(1mT 和 2mT 各 10h);降温 2h。图 1(a)真实地显示了上述实验过程。图 2 上半部(upper)和下半部(lower)分别是在空间和地面所生长的晶体照片。

图 1(b)~(c)显示空间实验阶段的区分和实验结果,包括(a)温度分布曲线;(b)实验过程的 4 阶段;(c)空间晶体样品中生长条纹分布。由图 1(c)可知,在第 1、第 4 两阶段,晶体内部没有观察到生长条纹;在第 2、第 3 两阶段,均有生长条纹,而且后者多于前者。由图不难看到,这两个阶段,实验过程中都施加了旋转磁场。在第 2 阶段,旋转磁场强度,1mT,频率,50Hz;而在第 3 阶段,则分别是 2mT,100Hz。从微重力条件下的一般理论分析,旋转磁场可有效地抑制对流,但为何出现生长条纹呢?为何 2mT 磁场强度条件下的比生长条纹 1mT 多呢?作者认为,这是由于强磁场引起热电对流造成的。

1.2.3 国际空间站上的 Te:InSb 晶体生长

在过去 30 年空间半导体晶体生长的研究中,科学家们探索的焦点始终是如何实现稳定的纯扩散晶体生长过程。理论和实验的结果表明,虽然通过施加旋转磁场可有效地抑制对流,但由于强磁场会引起热电对流,晶体生长过程还是非稳定的。为了实现可重复性的稳定纯扩散晶体生长过程,美国宇航局在国际空间站上开展了密封安瓿(带挡板)凝固(Solidification Using a Baffle in Sealed Ampoules, SUBSA)项目研究。SUBSA 空间实验项目是在微重力手套箱(Microgravity Science Glovebox, MSG)中完成的。图 3 是在手套箱中为生长 Te:InSb 晶体所设计的实验炉,该实验装置的特点是可以原位实时地观察晶体生长过程中固/液界面的形态,并传送到地面,供研究人员及时分析。该图显示,实验炉安放坩埚的区域是透明的,当料锭的温度 T 达到 InSb 的熔点 525℃时,透明区域的轴向温度梯度 $dT/dx=80\text{K}/\text{cm}$ 。

图 4 是传送到地面的原位实时图像,清晰地显示固/液界面形态^[17]。

本次在国际空间站上共做了 4 次实验,获得了 4 个 Te:InSb 晶体样品,表 3 总结了晶体生长过程中的实验参数。表中, C_0 是 Te 在熔体中的初始浓度; R 是晶体生长速率; L 是籽晶熔区长度; a 是使用称重法获得的数据; b 是使用 Hall 方法获得的数据; c 是使用二次离子谱仪(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)检测到的数据。本次实验的突出贡献是,首次获得了 Te:InSb 晶体生长过程中 Te 浓度分布的精确数据 $C(x)$ 。图 5 是 SUBSA-01 号实验样品的 $C(x)$,对照这组理论和实验曲线数据,不难计算出 Te 的扩散系数 D 。在所有 4 次实验中, $D=1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

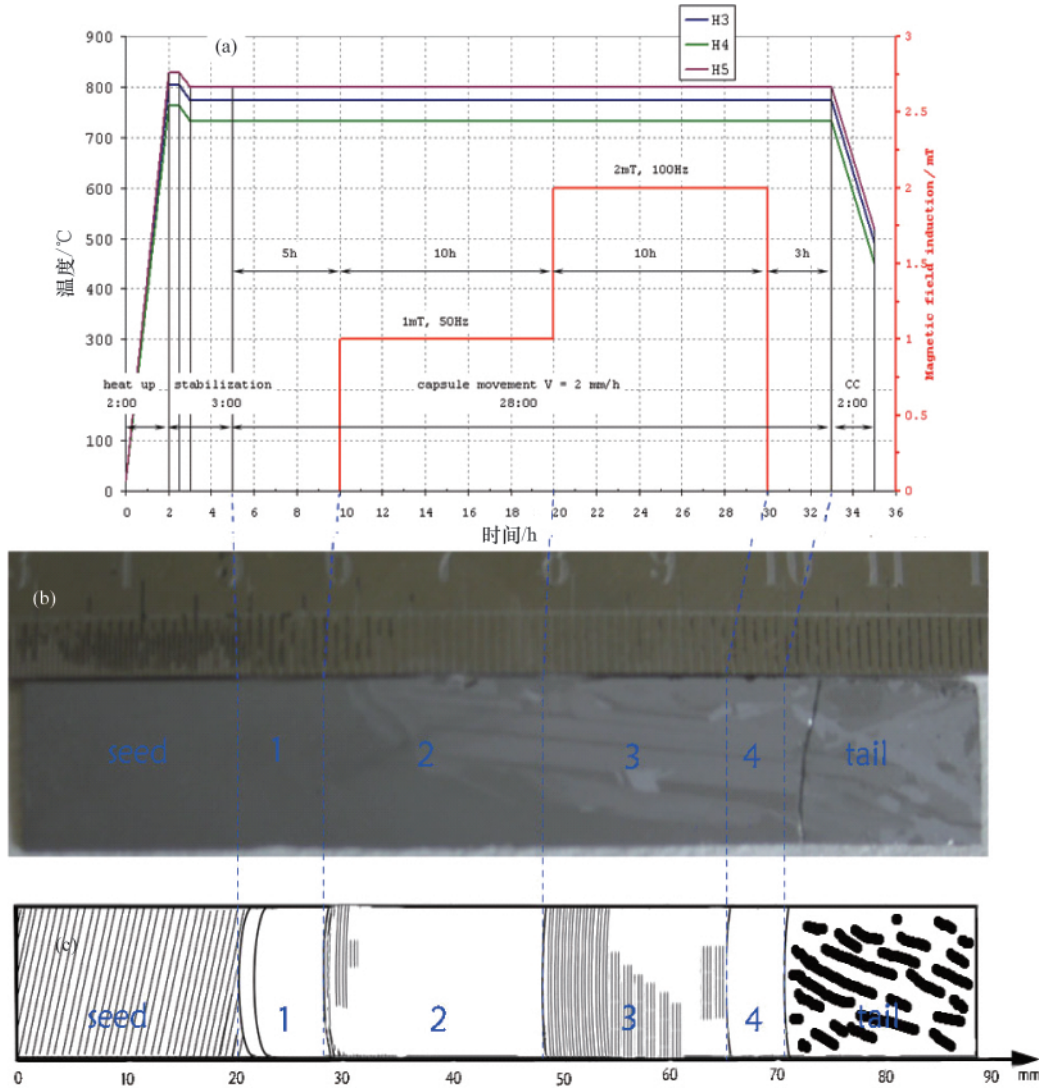


图 1 空间实验过程和实验结果: (a) 温度分布曲线; (b) 实验过程的 4 步; (c) 空间晶体样品中生长条纹分布

Fig. 1 Temperatures, test steps and specimen's striations during space crystal growth (a) Curves of temperature distribution; (b) Experimental procedure; (c) Distribution of striations

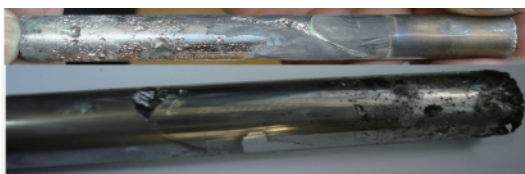


图 2 空间 (上半部) 和地面 (下半部) 所生长的晶体照片
Fig. 2 Sample of crystals grown in space (upper) and on ground (lower)

2 特殊功能晶体的空间生长

中国科学院硅酸盐研究所于 2002 年 4 月在神舟三号 (SZ-3) 飞船上成功地进行了 $Ce:Bi_{12}SiO_{20}$ 晶体的空间生长, 2007 年 9 月又搭载俄罗斯 Foton-M3 飞船开展了 $Bi_2Se_{0.21}Te_{2.79}$ 的空间生长。上述 2 种晶体在光电子器件应用方面都有特殊

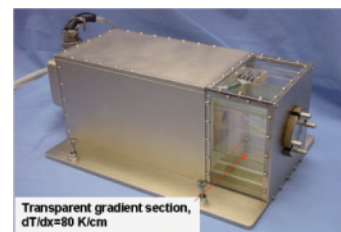


图 3 SUBSA 晶体生长实验炉
Fig. 3 SUBSA furnace with a transparent gradient region, allowing a side view of the melt. The axial gradient (dT/dz)=80K/cm

功能。

2.1 $Ce:Bi_{12}SiO_{20}$ 晶体的空间生长

掺铈硅酸铋晶体 ($Ce:Bi_{12}SiO_{20}$, $Ce:BSO$) 作为一种光功能

表 3 晶体生长过程中的实验参数

Table 3 Summary of the processing results of SUBSA investigation

样品	C_0^y	$C_{0, Hall}^y$	$C_{0, SIMS}^y$	$R/(mm \cdot h)$	L/mm
SUBSA-01	5.29×10^{18}	3.65×10^{18}	3.7×10^{18}	5	2
SUBSA-02	5.23×10^{18}	4.22×10^{18}	4.3×10^{18}	5	2
SUBSA-04	5.21×10^{18}	5.12×10^{18}	5.6×10^{18}	5	2
SUBSA-06	5.28×10^{18}	5.12×10^{18}	5.9×10^{18}	3.34	>0.1

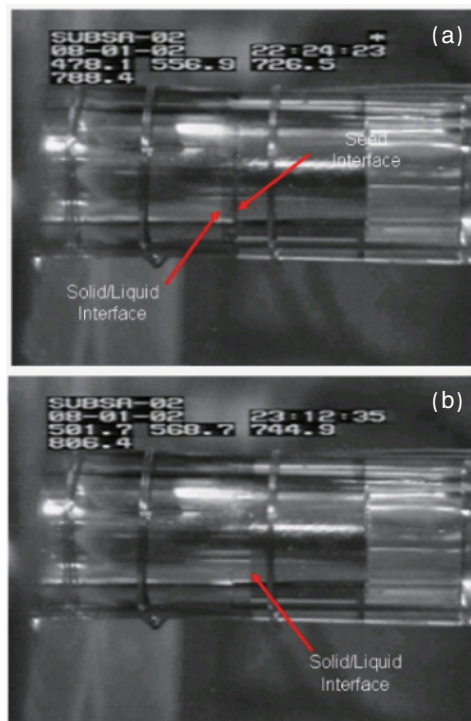


图 4 传送到地面的原位实时图像

Fig. 4 SUBSA video images showing the seeding process

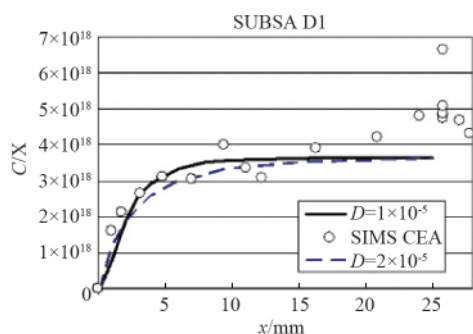


图 5 Te:InSb 空间晶体中 Te 的杂质分凝系数

Fig. 5 Coefficient of the dopant segregation in Space crystal of Te:InSb

晶体,具有线性电光效应、光电导效应、光折变效应、压电效应、旋光及法拉第旋转效应等,是一种十分有前途的多功能光信息材料,可应用于各种光学器件,如实时全息术、空间光

调制器、光信息处理、声表面波器件等。但是,晶体存在着气泡、包裹体、位错和生长条纹等宏观和微观均匀性问题,制约了它的广泛应用。基于空间微重力环境有可能解决这一问题,该研究所完成了 Ce:BSO 晶体的空间生长实验^[18-20]。

空间实验选用原料纯度为 99.99% 的 Bi_2O_3 和 SiO_2 , 按化学计量 $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 为 6:1 配料, 外加 0.01wt% (重量百分浓度) 的 CeO_2 , 经混料、熔化、浇铸成 $\text{Ce}:\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 的多晶料棒, 考虑到 Ce:BSO 的掺杂浓度很低, 纯 BSO 晶体和掺杂 Ce:BSO 晶体的结构差异小, 因此选用纯 BSO 晶体作为籽晶。使用装载在神舟三号 (SZ-3) 飞船上的多工位炉, 进行实验。采用坩埚下降法生长晶体, 生长温度为 920°C , 晶体生长速率为 4mm/h , 晶体生长的全过程为 $17\text{h}42\text{min}$, 微重力水平约为 10^{-3}g 。空间晶体样品返回地面后, 作形貌、结构和光学均匀性检测, 并与地面样品对照。

本次空间实验的主要结果是: (1) 获得了完整 Ce:BSO 晶体样品, 检验了地基实验技术参数, 确认可适用于空间飞行实验; (2) 在微重力环境中, 晶体生长的器壁效应可以有效克服, 晶体宏观完整性优于地面条件下生长的晶体; (3) X 射线摇摆曲线半峰宽的数值表明, 在空间环境下可以制备高质量的晶体; (4) 少量掺杂会引起晶体的晶格畸变, 空间晶体的晶格畸变比地面对照样品明显, 在紫蓝光波段的吸收明显大于地面。

2.2 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 的空间晶体生长

碲化铋 (Bi_2Te_3) 基晶体是在室温附近性能最佳的热电材料, 在各种致冷和温控技术中已获得广泛应用, 相应的热电器件不需要运动部件, 具有体积小、无噪声、寿命长、不释放有害物质, 对环境友好、反应灵敏、精度高、能在任意角度安装运行等特点。 Bi_2Te_3 晶体的热电性能具有很强的各向异性, 通常使用浮区法、坩埚下降法、烧结和热压等方法生长晶体。许多研究者都发现, 该晶体的化学组成和内部的结构完整性严重影响它的热电性能。基于微重力环境可改善晶体品质的设想, 1994 年俄罗斯在和平号空间站上, 使用浮区法生长了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 单晶体。他们的空间实验结果表明, 空间晶体样品中没有对流引起的生长条纹^[21]。为深入认识碲化铋基晶体在微重力条件下的特性, 特别是结晶特性对于微重力环境的依赖关系, 科学工作者完成了 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 晶体的空间生长实验^[18-20]。

2.2.1 空间实验

$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 晶锭呈长条型圆柱体, 长 90mm, 直径 10mm。空间生长实验是采用坩埚下降法完成的。先将晶锭置于石英坩埚中, 然后严格执行事前设定的飞行操作规程, 实施升温、恒温、调控和降温等一系列程序。全部实验过程可分 6 阶段, 如图 6 所示。温度梯度 $20\text{--}30^\circ\text{C}/\text{cm}$, 生长速度 10mm/h , 磁场强度, 1mT , 100Hz , 微重力水平, $1 \times 10^{-5}\text{g}$ ^[19]。图 7 是返回地面的空间实验安瓿。

2.2.2 空间实验结果

(1) 晶体宏观生长形态

图 8 是 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 晶体的宏观生长形态, 图 8 中 (a) 是

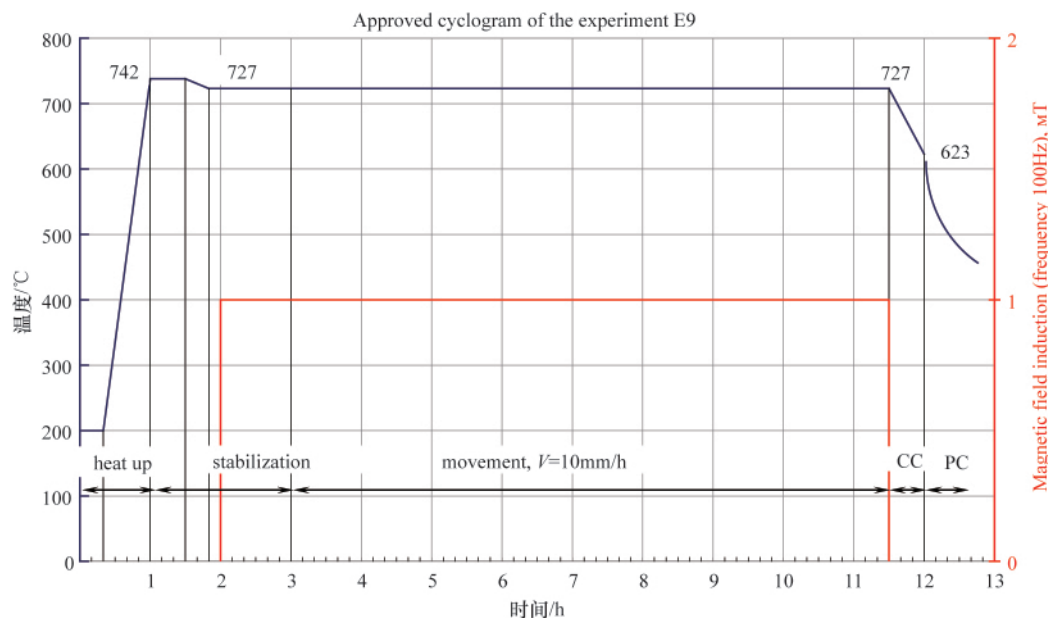


图 6 晶体空间飞行实验温度调控程序
Fig. 6 Timeline of flight experiment

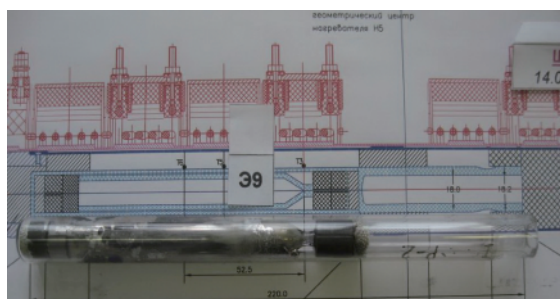


图 7 返回地面的空间实验安瓿
Fig. 7 A recovered space ampoule

空间样品;(b)是地面样品;(c)是空间样品截面。由图 8(a)可知,空间样品可区分为 3 段,在 (1) 段晶体直径 10mm,长 25mm,表面光亮,致密;在(2)段表面欠光亮,有裂缝,还有气泡;在(3)段表面有许多气泡。经仔细分析认定,裂缝是从石英坩埚中取出晶体时造成的,气泡是由于在(2)、(3)阶段,生长速度过快,远大于 10mm/h,致使熔体中的气泡来不及排出。对照图 8(a)和(b)可以看出,空间样品和地面样品的宏观生长形态是不同的。图 8(c)表明的空间样品截面是凹表面。

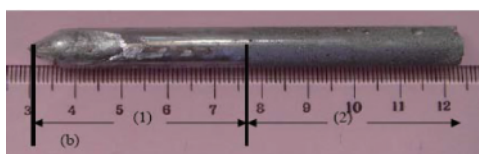
(2) 晶体的均匀性和热电性能

$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 晶体的均匀性已用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行检测,并将空间样品和地面样品作了对照。X 射线摇摆曲线证明,空间晶体的均匀性优于地面。此项研究见文献^[2]。

热电晶体的品质用性能优值 ZT 表示。 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 其中 α 是塞贝克系数, σ 是电导率, κ 是热导率, T 是绝对温度。图 9 是性能优值 ZT 与温度的关系曲线。由图可清晰地看到, $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 晶体在室温下有高 ZT 值。空间晶体的 ZT 值是 1.14, 而地面晶体的 ZT 值是 0.88, 前者比后者高 29%。



(a) 空间样品
(a) Space



(b) 地面样品
(b) Ground

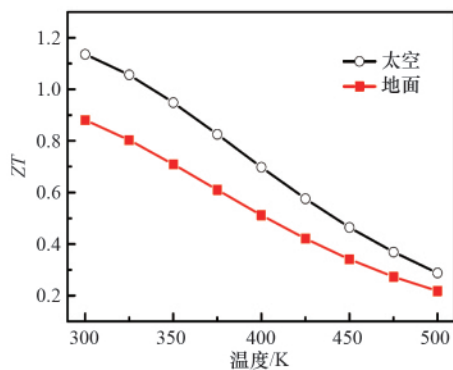


(c) 空间样品截面
(c) Section of space crystal

图 8 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 晶体生长形态
Fig. 8 Morphology of $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ crystals

3 非线性光学晶体的空间生长

微重力环境的物理特性可归纳为:流体的自然对流大大减弱;流体的静压梯度趋于零;重力场引起的沉淀现象可忽略。晶体生长过程是结晶体系从流体相跃变到固体相的相变

图9 性能优值 ZT 与温度的关系曲线Fig. 9 Temperature dependence of figure of merit ZT of samples grown in space and ground

过程,结晶过程必将随流体特性而改变,最终影响到晶体的组分、形态、结构和性能。微重力环境对于晶体生长有那些有利条件呢?首先,由于自然对流大大减弱,物质在微重力条件下的输运主要将依赖于溶质的扩散和布朗运动,因而可实现纯扩散晶体生长过程,以获得较大的浓度梯度。其次,由于重力场引起的沉淀现象消失,粒子的凝聚作用将受到抑制,自发成核的晶核数将会减少。第三,在微重力条件下,由于结晶系统受温度波动的影响较少,因而溶液系统会比重力场下均匀,固/液界面会更平坦,晶体的组分、结构和性能会得到改善。

非线性光学晶体的空间生长,使用的实验方法多数是水溶液方法。自20世纪70年代以来,水溶液晶体的空间实验已进行过多次。1973—1974年,美国在天空实验室(Skylab)上进行了酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)晶体的生长;1975—1976年间,前苏联在礼炮5号飞船上生长了钾明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);1980—1982年间生长了 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体。1983年法国人在空间实验室1号(Spacelab-1)上生长了 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。同年,美国在(Spacelab-3)上生长了TGS晶体。20世纪90年代,美国又在IML-1,IML-2以及EURECA空间平台上生长了TGS,ACP等晶体。1988年以来,中国科学院物理研究所首次在国际上成功地用水溶液法生长了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体。限于篇幅,本文仅介绍微重力场条件下 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的研究工作。

3.1 空间实验

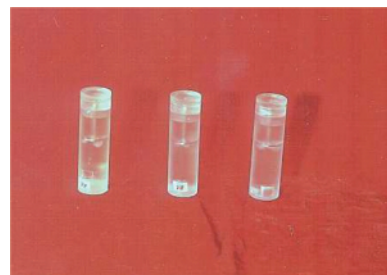
$\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体是重要的非线性光学晶体,自20世纪开始,已广泛应用于制作激光频率变换器件和超声传感器。在地面上,由于重力对流引起的生长扇形问题,造成其抗光损伤阈值偏低,不能应用于大功率受控热聚变工程。在微重力条件下,有可能解决地面上难以避免的晶体生长扇形问题,提高 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的品质。

中国科学院物理研究所搭载中国返回式科学卫星,于1988年、1992年、1994年3次成功地开展了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的空间生长实验^[23-30],事后又进行了多年的地面研究工作^[31-38]。

表4列出了几次晶体空间实验条件,表中CRES是Chinese Recoverable Satellite的英文简写,如表1所述。CRES-11,14,16分别代表中国第11,14,16颗返回式卫星。空间生长实验是在密封的结晶器中完成的。结晶器直径30mm,长100mm,可容纳70mL过饱和状态的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 溶液。该过饱和溶液是使用纯净 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体和去离子水配制而成的。表4中JF41、JF42和DM268等是实验编号; C 是过饱和溶液浓度,以wt%为单位;pH值是过饱和溶液的酸碱度; N 是结晶器中安放的籽晶数。卫星发射前,将籽晶和过饱和溶液安放到结晶器中,密封后置于冰箱中备用。籽晶的安置方式如图10所示。此图是卫星返回地面后拍摄的结晶装置实时图。

表4 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体空间实验条件和生长出的晶体数Table 4 Experimental conditions and the number of $\alpha\text{-LiIO}_3$ crystals grown in space

卫星	时间	试验	pH值	C /wt%	籽晶数 N
CRES-11	1988-08	JF41	9.28	91.2	5
		JF42	4.02	96.3	4
		JF49	7.54	96.7	5
CRES-14	1992-10	JF55	8.79	97.1	9
		JF56	3.60	97.1	9
CRES-16	1994-07	DM268	8.10	102.6	3
		DM269	11.00	101.9	3
		DM270	12.00	96.8	8
		DM271	12.00	96.8	8

图10 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体空间生长实验容器Fig. 10 Experimental cells for $\alpha\text{-LiIO}_3$ crystal growth in space

3.2 空间实验结果

如表4所示,3次空间实验共安放籽晶54片。因每片籽晶都成功地生长出了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶体,所以3次实验共获得空间晶体样品54枚。图11是从Exp.DM70中取出的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶体照片。研究人员使用光学显微镜、X射线线形术和同步辐射X射线荧光等多种方法,检测了空间 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体样品的组分、结构和物性,并与地面样品作了对照。研究结果发现:微重力条件下生长的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶体,其结构完整性和杂质分布均匀性优于地面晶体;空间晶体样品的介电常数大于地面晶体,其沿光轴方向生长率极化性能转换的临界pH值

向碱性方向平移。

(1) 晶体的形态

空间实验表明,虽然在空间环境和地面环境中生长的 α - LiIO_3 单晶,具有相似的晶体的形态,都呈现六角锥柱体,如图11所示。但在微重力条件下,晶体生长速率和生长形态与pH值之间的相互关系却与地面有显著差别。与地面环境相比,空间环境中表征晶体法向生长速率逆转的临界pH值, pH_c ,明显向酸性方向偏移。表5列出了溶液pH值对于 α - LiIO_3 生长速率的影响。表中 $R_{[000\bar{1}]}$ 和 $R_{[0001]}$ 表示沿 $[000\bar{1}]$ 和 $[0001]$ 方向的生长速率。表中数据表明,在微重力条件下,当 $\text{pH}=4.02$, $[000\bar{1}]$ 和 $[0001]$ 方向的生长速率相等,也就是 pH_c 增加了 $1.72^{[26-32]}$ 。

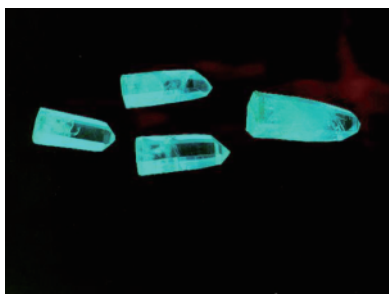


图11 从 Exp.DM70 中取出的 α - LiIO_3 单晶体
Fig. 11 An α - LiIO_3 crystal grown in space
from Exp.DM70

表5 溶液的pH值对于 α - LiIO_3 生长速率的影响
Table 5 Influence of pH on the growth rate of α - LiIO_3
crystal grown in space

太空中		地球上	
pH 值	$R_{[000\bar{1}]} / R_{[0001]}$	pH 值	$R_{[000\bar{1}]} / R_{[0001]}$
3.60	< 1.0	2.10	0.1
4.02	~1.0	2.30	1.0
7.54	~30	3.10	2.8
8.10	~35	4.02	~3.0
8.79	~40	7.00	20.0
9.28	>40	10.23	40.0

(2) 晶体的介电性

使用LRC仪器测定了晶体的介电常数。检测条件是:外加电场的电压为0.1V和0.064V,频率为10kHz到10MHz,晶体样品为z-切片,截面积为 1.0mm^2 。检测结果表明,(1)空间晶体样品的介电常数高于地面;(2)介电常数随外加电场的频率而变;(3)晶体的介电特性与重力、pH值、外加电场电压和频率呈复杂的函数关系 $^{[33-36]}$ 。

(3) 杂质分布

晶体样品的杂质分布是借助于北京同步辐射加速器,在X射线荧光分析仪上完成的。荧光面积为 $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$,沿晶体的生长方向逐步检测,步长为0.05mm。检测结果表明,空间晶体样品的杂质分布比地面样品 $^{[37-38]}$ 均匀。

4 蛋白质晶体的空间生长

宇宙起源、物质起源、生命起源和意识起源并称为当今世界4大基本科学难题。破解生命奥秘的前提是对于蛋白质的功能和三维结构有深入的认知。药物设计是生物、医药领域的研究热点,然而合理的药物设计也必需依赖于人们对蛋白质功能和结构的了解。目前,解析蛋白质三维结构所依托的主要技术是X射线衍射技术、中子衍射技术和电子衍射技术。建立在原子级分辨率上的三维结构是探究各种酶之间、基质与杂质之间、基因与蛋白质序列之间相互关系的关键。同时,分子束技术、探测器技术和计算结晶学的发展,又大大加速了高分辨衍射技术的研究。当今世界获得分辨率达衍射级高质量的蛋白质晶体已成为制约大分子晶体结构研究的瓶颈。由于在地面重力场下难以生长出高质量的蛋白质晶体,科学家们就把希望寄托在空间实验上。

4.1 实验硬设备

自1984年Littke和John在《科学》杂志首次发表空间蛋白质晶体生长的实验结果以来 $^{[9]}$,美国、前苏联、西欧、日本和中国多次搭载各种航天器,开展了微重力条件下蛋白质晶体生长研究。由于蛋白质是有生命的生物体,样品的制备、储存和转送都受到诸多限制,因而对实验硬设备的要求更苛刻。研制适合于航天器飞行状态的实验装置,就成为研究项目获得成功的关键。由于多学科空间实验仪器的设计、加工和组装任务的复杂性,靠单一的研制机构已很难完成。因而,多个国家的研究团队组成国际合作研究群体,已成为世界各国采用的基本形式。今后可能还会是循着这个方向发展。虽然各国研制的设备是多种多样的,但基本的类型是表6“硬件”栏目所列出的五种实验装置,其中包括:(1)气相扩散装置,或管式气相扩散装置(VDF;TVDF);(2)多功能蛋白质结晶装置(PCAM);(3)微重力扩散结晶装置(DCAM);(4)先进蛋白质结晶装置(APCF);(5)液-液扩散装置(LLDF)。有关各实验装置的设计参数,请查阅表6中引用的参考文献。

4.2 空间实验

迄今为止,在所有空间材料探索项目中,蛋白质晶体生长实验的次数,可能是最多的,至少是少数几个实验次数较多的项目之一。据报道,美国阿拉巴马大学伯明翰分校生物物理和工程中心(The Center for Biophysical Sciences and Engineering, CBSE, at the University of Alabama at Birmingham the University of Alabama at Birmingham)搭载航天飞机已超过39次。表6列出了21个典型的飞行实验。搭载的航天器包括:空间实验室-1(Spacelab-1);美国航天飞机(US Space Shuttle, STS);国际微重力实验室-2(International Microgravity Laboratory-2, IML-2);俄罗斯和平号空间站(Russian Mir Space Station);和平号空间站和航天飞机合作飞行项目(STS, Mir);中国返回式卫星(Chinese Recoverable Satellite);中国神舟飞船(Chinese Shen-Zhou Spaceship, SZ)。

4.3 空间实验结果

(1)如前节所述,空间蛋白质晶体生长的首创者是Littke

表 6 空间蛋白质晶体生长实验

Table 6 Space experiments of protein crystal growth

航天器	时间	硬件	样品数	蛋白质
Spacelab-1	1983	VDF ^[1]	2	2
CRES-11	1988-08	TVDF ^[2]	101	3
STS-26	1989-09	VDF ^[3]	11	4
Mir	1989-12	VDF ^[40]	2	2
CRES-13	1992-08	TVDF ^[41,42]	48	10
STS-62	1994-03	HH-PCAM ^[43]	96	4
CRES-16	1994-07	Re-VDF ^[44]	48	10
LML-2	1994-08	APCF ^[45]	15	3
STS-63	1995-02	PCAM ^[46]	378	9
STS-67	1995-03	PCAM ^[46]	378	9
STS-73	1995-10	PCAM ^[46]	756	12
		PCAM ^[46]	81	3
STS-76, Mir	1996-03	DCAM ^[46]	162	9
STS-79, Mir	1996-09	DCAM ^[46]	162	11
STS-81, Mir	1997-01	DCAM ^[46]	162	6
STS-83	1997-04	PCAM ^[46]	630	10
STS-84, Mir	1997-05	DCAM ^[46]	162	6
STS-94	1997-07	PCAM ^[46]	630	9
STS-85	1997-08	PCAM ^[46]	630	13
STS-89, Mir	1998-01	DCAM ^[46]	162	9
SZ-3	2002-03	LLDF ^[50]	5	5
SZ-8	2011-11	[*]	>10	

注:VDF:气相扩散装置 (Vapor Diffusion Facility); TVDF:管式气相扩散装置 (Tube Vapor Diffusion Facility); 手动硬件 (HH: Hand Held Hardware); PCAM:多功能蛋白质结晶装置 (Multi-user facility-based Protein Crystallization Apparatus for Microgravity); Re-VDF:改进型气相扩散装置 (Revised Vapor Diffusion Facility); APCF:先进蛋白质结晶装置 (Advanced Protein Crystallization Facility); DCAM:微重力扩散结晶装置 (Diffusion-Controlled Apparatus for Microgravity); LLDF:液-液扩散装置 (Liquid/Liquid Diffusion Facility).

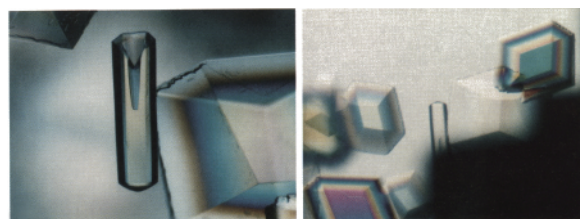
[*]2011年11月18日《科学时报》头版头条报道:“小箱子,大梦想”

和 John^[39],他们的研究目标是在微重力条件下,生长 β -半乳糖苷酶(β -galactosidase)和溶菌酶(lysozyme)两种单晶体。据他们报导:在微重力条件下生长的两种晶体尺寸都明显大于地面生长的晶体,而且结晶的总量大增, β -半乳糖苷酶增大27倍,溶菌酶增大1000倍,人们都觉得不可思议。

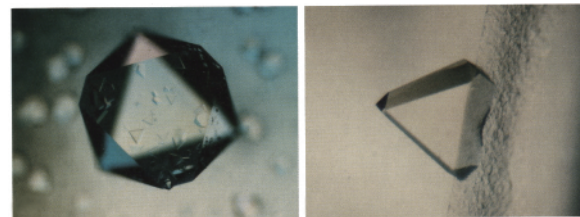
(2) 俄罗斯 Strong 和 Stoddard 等搭载和平号空间站于1989年11月到1990年2月完成了56天长周期空间实验。他们的空间样品是母鸡蛋清溶菌酶和D-氨基酸。空间实验的目标是评估和平号空间站环境能否满足蛋白质晶体生长条件的要求。实验结果表明,空间站上的温度,辐射和其他环境参数适合于蛋白质晶体生长;空间样品比地面样品尺寸大;质量也较优。他们还发现;有二个空间样品的生长形态与地面样品不同^[40]。

(3) Koszelak 等于1994年搭载国际微重力实验室2号(IML-2)使用欧洲空间局研制的APCF装置,采用液-液扩散

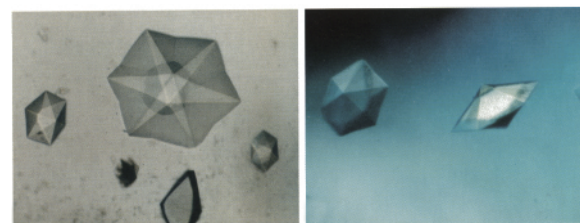
方法生长了刀豆氨酸(Canavalin)、伴烟花叶病毒(STMV)和芜菁黄叶嵌合病毒(TYMV)等3种蛋白质晶体。他们观察到,刀豆氨酸和芜菁黄叶嵌合病毒在空间环境中的生长形态有显著改变;STMV的结晶总量增大27倍。X射线衍射分析表明,空间样品的衍射分辨率也显著优于地面样品。图12是在微重力实验室中生长的蛋白质和病毒晶体照片。图中A,B是菱面体刀豆氨酸蛋白;C,D是伴烟花叶病毒;E,F是芜菁黄叶嵌合病毒^[43,45,46]。



(a) 菱面体刀豆氨酸蛋白 (a) Canavalin in rhombohedral
(b) 六方刀豆氨酸蛋白 (b) Canavalin in hexagonal



(c-d) 立方锥体伴烟花叶病毒 (c-d) Satellite tobacco mosaic virus in cubic, STMV



(e-f) 芜菁黄叶嵌合病毒 (e-f) Turnip yellow mosaic virus in hexagonal and bipyramidal, TYMV

图 12 国际微重力实验室中生长的蛋白质和病毒晶体
Fig. 12 Crystals of canavalin and virus grown on International Microgravity Laboratory

(4) 美国阿拉巴马大学伯明翰分校生物物理和工程中心的空间实验结果也表明,微重力条件有利于获得尺寸较大的优质蛋白质单晶体。他们通过X射线衍射分析技术鉴别,空间样品的分辨率比地面样品提高0.05—0.15nm。通过镶嵌结构的精细分析,还发现空间样品的衍射峰半宽度戏剧性地降低。该工程中心还进行了计算机基础理论模拟,理论研究的模拟数据也支持了他们的空间实验结果^[48,51]。

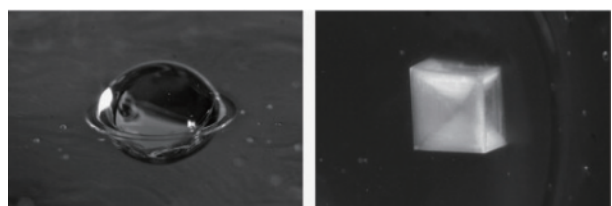
(5) 中国科学院生物物理研究所搭载中国返回式卫星和神舟飞船成功完成了数次空间实验。他们在微重力条件下生长了多种蛋白质晶体,诸如天花粉蛋白、蛋清溶菌酶、血红蛋白、出血毒素、蝮蛇毒酸性磷脂酶、蝎毒素、斑头雁血红蛋白

和伴刀豆球蛋白等等。他们的空间和地面样品的对照实验结果也表明,空间环境中生长的蛋白质单晶体,尺寸较大,单晶体品位也较高^[41,42,44,47,49,50,52]。

5 食盐晶体的空间生长

2011年6月,美国宇航员和他的瑞士合作者发表“NaCl晶体特性鉴定”的论文,报道了食盐晶体的空间生长实验及其衍射检测结果^[53]。该文给读者提供了在国际空间站(ISS)上开展微重力条件下空间生长的研究信息。

(1) 国际空间站第6批宇航员 Donald Pettite,使用他创造的薄环状结晶器,采取水溶液蒸发方法,于2002年11月—2003年05月期间,成功地完成了NaCl晶体生长实验。图13(a)显示了他们在太空中使用的三维球状结晶器。该结晶器是采用直径0.6mm的不锈钢,制成直径50mm的金属薄环,其上悬挂厚度为300 μm 的水滴。在数天(5—7d)长时间生长过程中,由于水滴蒸发需要不断补水,水滴厚度会在200—700 μm 之间变化。图13(b)显示了料斗状立方形态的NaCl晶体,其边长为1.6mm。



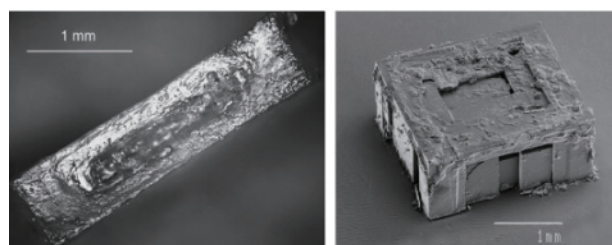
(a) 三维球状结晶器 (b) 料斗状立方形态的NaCl晶体
(a) The crystallizer (b) NaCl crystal in hopper cube

图13 空间状结晶器及空间NaCl晶体

Fig. 13 Space crystallizer and NaCl crystal grown in space

(2) NaCl晶体的结构属立方晶系,只有一个独立的晶胞参数。通过对中子衍射检测峰值的分析和计算发现空间和地面晶体样品的晶胞参数分别是 $a=5.6418\text{\AA}$ 和 5.6402\AA ,其数值差在误差范围内。由此确认空间和地面晶体样品的晶体结构和晶胞参数无区别^[54-56]。

(3) 在微重力为 10^{-6}g 条件下,生长出的NaCl晶体,呈碟状的特殊形态,其 $\langle 111 \rangle$ 晶棱方向垂直于碟面。如图14(a)所示。在地面生长出的NaCl晶体形态如图14(b)所示。这2幅照片显示空间和地面晶体样品的形态不同。

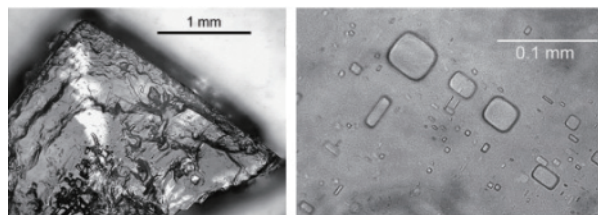


(a) 空间生长 (b) 地面生长
(a) Grown on space (b) Grown on ground

图14 NaCl晶体的生长形态

Fig. 14 The morphology of NaCl crystal

(4) 他们还观察到,在微重力条件下晶体内有包裹体,包裹体的形态不同,尺寸也不等。最大方形包裹体的尺寸可达 $6\mu\text{m}$,如图15所示。



(a) 对角线形包裹体 (b) 三维显微镜下的包裹体形态
(a) The inclusions in the diagonal line on different levels (b) The morphology of inclusions shown in a 3D microscope

图15 空间NaCl晶体内的包裹体

Fig. 15 The inclusions in NaCl crystal grown on space

6 空间晶体生长的发展前景

正如引言中所述,空间环境的特点是微重力、高真空、大温差、强辐射、强辐照、粒子快速运动。对于晶体生长实验来说,虽然空间环境很苛刻,但在以往的空间实验中,绝大多数研究课题都是在航天器(或空间实验室)内完成的。航天工程的建造者在建造航天器或空间实验室时,从安全设计考虑,都尽量避开微重力因素以外的极端条件。因而,习惯上均把空间晶体生长理解为微重力条件下的实验。诚然,空间晶体生长的发展离不开微重力科学的发展,也离不开航天科技的发展。

20世纪70—90年代,空间晶体生长的研究十分活跃,美、俄、日、德、法等国投入了大量人力、物力和财力发展载人航天科技,空间晶体生长是热点研究学科,完成了许多系列的空间实验。本文表6中总结了21次空间蛋白质晶体生长实验,其中在70—90年代期间完成的共19次,占总数的90%;在表1列出的14次半导体晶体生长的空间实验中,这一时期完成的实验,也占总数的85.7%。进入21世纪的头10年,晶体生长空间实验的次数明显减少,有二方面原因:其一,随着美国4架航天飞机从逐步退役,直到2011年全部停飞,飞行班次大大减少,降低了空间实验机遇;其二,由西方16个国家投资建造的国际空间站已组装完成,美国、俄国、日本和欧空局建造的6个空间实验舱,也已先后进入运行状态。国际空间站最大的用途是成为一个太空科研基地。据作者所知,国际空间站上的实验结果,有繁琐的审批手续,在学术刊物上正式发表的时间,比实验进行时间会迟1—2年或3—5年。我们预计未来几年将会有较多的论文发表。

中国的载人航天技术,国家已发布分3步走计划。中国首个空间实验室“天宫一号”已于2011年9月29日成功发射,这标志着第2步的开始。第2步是研制和发射空间实验室阶段,该阶段将使用空间微重力资源,进行空间材料科学实验。中国的科学家将有更多的机遇,开展空间晶体生长实

验。现今,国际上已形成一个共识,到2020年以后,国际空间站将退役,中国将建成永久性空间站。到那时,太空中唯一运行的空间站是中国的永久性空间站。我们满怀信心地预言,空间晶体生长的发展前景是光明的,未来将会沿以下几方面深入开展研究。

(1) 研究沿着基础研究和应用研究双方向发展。基础研究的目标是深入探索空间环境中晶体生长的原理、方法和规律,获得微重力条件下固/液界面反应过程的新认知,发现新晶体品种。应用研究的目标是研制高品位、高完美性晶体材料,为光电子技术和信息技术的发展打基础。

(2) 半导体晶体、特殊功能晶体、非线性光学晶体和蛋白质晶体仍将是空间晶体生长实验的主体研究方向。如果这些晶体的研究成果获得突破,空间产业化和商业化的美好理想就可实现了。

(3) 重视空间晶体生长实验的硬件研制。实验硬件的环境适应性及性能可靠性是空间晶体生长实验成功的先决条件。中国已进入研制和发射空间实验室阶段,硬件研制的前景任重道远,科学工作者必须十分重视,下大功夫。

(4) 深入开展地基理论和实验模拟研究。空间实验是十分昂贵的,机遇也是稀少的。只有在地面深入地大量理论和实验模拟研究才有可能获取空间实验的成功。

参考文献 (References)

- [1] Parker R L. 1976 Crystal growth and materials [M]. New York: North-Holland Publishing Company, 1977: 852-886.
- [2] Authier A, Benz K W, Robert M C, et al. Fluid Sciences and materials in space [M]. Berlin, New York, London, Price, Tokyo: Springer-Verlag, 1987: 405-450.
- [3] Walter H V. 空间流体科学与空间材料科学,“溶液晶体生长”[M]. 葛培文,王景涛,陈万春,等译.北京:中国科学技术出版社,1991.
Walter H V. Fluid sciences and materials in space, "solution crystal growth" [M]. Ge Peiwen, Wang Jingtao, Chen Wanchun, et al. trans. Beijing: Science and Technology Press of China, 1991.
- [4] 胡文瑞,陈万春,锤兴儒,等.中国空间科学进展[M].北京:国防工业出版社,1995.
Hu Wenrui, Chen Wanchun, Zhong Xingru, et al. National high technology books, progress of space science in China [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1995.
- [5] Hu W R, Chen W C, Zhong X R, et al. Microgravity materials science, in "space science in China" [M]. Amsterdam: Gordon & Breach Science Publishers, 1997.
- [6] 张克从,张乐溥,陈万春.晶体生长科学和技术[M].北京:科学出版社,1997.
Zhang Kecong, Zhang Lehui, Chen Wanchun. Crystal growth science and technology[M]. Beijing: China Science Press, 1997.
- [7] Walter H C. Proc 3rd space processing European symp. skylab results, NASA TMX -70252 [M]. Grenoble: American Astronautical Society Publication, 1974: 257-275.
- [8] Witt A F, Gotos H C, Lichtensteiger L E, et al. Space crystal growth of semiconductor[J]. *J Electrochem Soc*, 1978, 125: 1832-1840.
- [9] Walter H U. Generation and propagation of defects in indium antimonide [J]. *J Electrochem Soc*, 1977, 124: 250-258.
- [10] Seidensticker R G. Proc. 3rd Space processing symposium[M]. Alabama: Marshall Space Flight Center, Huntsville, 1975: 595-598.
- [11] Yue J T, Voltmer F W. Influence of gravity-free solidification on solute microsegregation[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1975, 29: 329-341.
- [12] Lendvay E, Hársy M, Görög T, et al. The growth of GaSb under microgravity conditions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 71: 538-550.
- [13] Benz K W. Single crystal growth [M]. WPF, DLR, ed. Research program of the Germany spacelab mission D-2. Koln. Germany: [s.n.], 1993: 439-486.
- [14] 陈万春.空间微重力晶体生长研究[J].硅酸盐学报,1995,23(4):420-429.
Chen Wanchun. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1995, 23(4): 420-429.
- [15] Chen N F, Chen W C, Liu Y, et al. Progress in materials researches[J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2006, 26(supp): 56-60.
- [16] Chen N F, Bai Y M, Chen W C, et al. Progress of microgravity material research during the period of 2007-2009 [J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2010, 30(5): 504-515.
- [17] Ostrogorsky A G, Marina C, Churilova A, et al. Reproducible Te-doped InSb experiments in microgravity science glovebox at the international space station [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 364-371.
- [18] 周燕飞,唐连安,艾飞,等.硅酸铋晶体的空间生长[J].无机材料学报,2003,18(1):211-214.
Zhou Yanfei, Tang Lianan, Ai Fei, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(1): 211-214.
- [19] 周燕飞,王锦昌,唐连安,等.在多工位炉上单晶生长的研究[J].无机材料学报,2004,19(2):283-288.
Zhou Yanfei, Wang Jinchang, Tang Lianan, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(2): 283-288.
- [20] Chen N F, Chen W C, Liu Y, et al. Research progress of the space growth of Ce:Bi₂SO₂₀ (BSO) in SZ-3 [J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2006, 26(supp): 56-60.
- [21] Köng F. Zone melting of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ crystals under microgravity[J]. *Cryst Res Technol*, 1998, 33: 219-232.
- [22] Zhou Y F, Li X Y, Bai S Q, et al. Comparison of space and ground grown Bi₂Se_{0.2}Te_{2.79} thermoelectric crystals [J]. *J Crystal Growth*, 2010, 312: 775-780.
- [23] 陈万春,马文漪.α-LiIO₃的空间生长[J].人工晶体,1989,18:93-96.
Chen Wanchun, Ma Wenyi. *Journal of Synthetic Crystals*, 1989, 18: 93-96.
- [24] Chen Wanchun, Mai Zhenhong, Ma Wenyi, et al. Growth of α-LiIO₃ crystal under microgravity conditions [J]. *J Crystal Growth*, 1990, 99: 1273-1275.
- [25] Mai Z H, Chen W C, Cui S F, et al. Growth of α-LiIO₃ single crystal growth in space[J]. *Chinese Physics Letter*, 1991, 8:191-194.
- [26] Chen W C, Ma W Y, Mai Z H, et al. Crystal growth of α-LiIO₃ from solution[J]. *Microgravity Q*, 1993, 3(2-4): 125-127.
- [27] Chen W C, Ma W Y, Xie A Y. Third space experiment on α-LiIO₃ crystal growth [J]. *Journal of the Industrial Utilization of Microgravity Low G*, 1995, 6(1): 10-12.
- [28] 陈万春,马文漪.α-LiIO₃的空间生长[J].人工晶体学报,1996,25(1):1-5.
Chen Wanchun, Ma Wenyi. *Journal of Synthetic Crystals*, 1996, 25(1):

- 1-5.
- [29] Chen W C. Growth of nonlinear-optical crystal of α -LiIO₃ in space[J]. *Advances in the Astronautical Sciences*, 1996, 91: 365-378.
- [30] Mai Z H, Guo H X, Chen W C, et al. Physical and chemical properties of α -LiIO₃ single crystal growth in space [J]. *Solid State Communications*, 1997, 101(6): 443-447.
- [31] Mai Z H, Chen W C, Guo H X, et al. Study of α -LiIO₃ single crystal growth in space[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 171: 512-515.
- [32] Chen W C. Space crystal growth from solution [J]. *Advances in the Astronautical Sciences*, 1997, 96: 511-521.
- [33] Chen W C, Mai Z H, Kato K. Effect of microgravity on interface structural features in space crystal growth [J]. *Chinese Physics Letter*, 1998, 15(8): 613-616.
- [34] Chen W C, Mai Z H, Kato K. Experimental evidence of influence of microgravity on the theory of impurity segregation from space crystal growth [J]. *Journal of the Japan Society of Microgravity Application*, 1998, 15(Supp. II): 514-518.
- [35] Chen W C, Li C R, Liu D D. Post-research on α -LiIO₃ crystal growth in space[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 254: 169-175.
- [36] Chen W C, Wei B. Space materials science[J]. *Chinese Journal of Space Science*, 1998, 18 (Supp.): 104-111.
- [37] Chen W C, Chen N F, Ding B Z, et al. Research progress on space materials science [J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2000, 20 (Supp): 91-105.
- [38] Du Y X, Sun Y P, Chen W C, et al. Electrical properties of the Mg²⁺: α -LiIO₃ crystal grown by the aqueous solution method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 291: 424-427.
- [39] Littke W, Protein J C. Single-crystal growth under microgravity[J]. *Science*, 1984, 225: 203-204
- [40] Roland K S, Barry L S, Anthony A, et al. Long duration growth of protein crystals in microgravity aboard the MIR space station[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1992, 119: 200-214.
- [41] 毕汝昌, 桂璐璐, 师柯, 等. 微重力下的蛋白质晶体生长[J]. 中国科学 (B 辑), 1993, 23(11): 1153-1157.
Bi Ruchang, Gui Lulu, Shi Ke, et al. *Science in China (Series B)*, 1993, 23(11) : 1153-1157.
- [42] 董君, 韩青, 储乃明, 等. 空间生长的溶菌酶晶体结构研究[J]. 科学通报, 1994, 39(24): 2264-2267.
Dong Jun, Han Qing, Chu Naiming, et al. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39(24): 2264-2267.
- [43] Daniel C C, Brenda W. Teresa M, et al. Diffusion-controlled crystallization apparatus for microgravity (DCAM): flight and ground-based applications[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 196: 602-609.
- [44] 王耀萍, 潘冀桑, 牛秀田, 等. 我国第 2 次空间蛋白质晶体生长实验[J]. 中国科学(C 辑), 1996, 26(2): 121-126.
Wang Yaoping, Pan Jishen, Niu Xiutian, et al. *Science in China (Series C)*, 1996, 26(2): 121-126.
- [45] Stanley K, John D, Cathy L, et al. Protein and virus crystal growth on international microgravity laboratory-2[J]. *Biphysical Journal*, 1995, 69: 13-19.
- [46] Daniel C C, Brenda W, Teresa M, et al. PCAM: a multi-user facility based protein crystallization apparatus for microgravity [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 196: 610-622.
- [47] 华子千, 梁学, 梁宇和, 等. 在空间微重力条件下斑头雁血红蛋白晶体生长[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1999, 35(2): 237-242.
Hua Ziqian, Liang Xue, Liang Yuhe, et al. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1999, 35(2): 237-242.
- [48] Delucas L J, Moore K M, Long M M, et al. Protein crystal growth in space, past and future [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237-239(3): 1646-1650.
- [49] 梁宇和, 查正, 华子千, 等. 空间和地面条件下斑头雁血红蛋白晶体结构的比较研究 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2001, 37 (4):483-489.
Liang Yuhe, Zha Zheng, Hua Ziqian, et al. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2001, 37(4): 483-489.
- [50] Jiang P, Fu S, Cang H, et al. Controllable and observable crystallization facility[J]. *Adv Space Res*, 2003, 32(2): 243-249.
- [51] Dold P, Ono E, Tsukamoto K, et al. Step velocity in tetragonal lysozyme growth as a function of impurity concentration and mass transport conditions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 293: 102-109.
- [52] Liu Q S, Nie Y X, Feng M F, et al. Progress on microgravity sciences in China[J]. *Chin J Space Sci*, 2006, 26(S): 150-159.
- [53] Pietro F, Jürg S, Donald P. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 324(1): 207-211.
- [54] Schefer J, Konnecke M, Murasik A, et al. Single crystal diffraction instrument TriCS at SINQ[J]. *Phys. B (Amsterdam, Netherlands)*, 2000, 276-278: 168-169.
- [55] Pettit D, Exploring the frontier: science of opportunity on the ISS[J]. *Am Ph S P*, 2009, 1534: 381-402.
- [56] Gonzalez-Ramirez L, Carrera J, Gavira J A, et al. Granada crystallization facility-2: A versatile platform for crystallization in space [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(12): 4324-4329.

(责任编辑 岳臣,张军)



《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映我国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域我国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过 300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。