微重力条件下的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体生长研究

方婧红^{1,2}, 夏朝阳^{1,2}, 王慧¹, 张阳¹, 汪超越¹, 贺欢¹, 倪津崎¹, 李勤^{1,2},
KUMAR VeluNirmal³, INATOMI Yuko^{3,4,5}, HAYAKAWA Yasuhiro⁵,
OKANO Yasunori^{5,6}, 余建定^{1,2*}

1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Kanagawa 252-5210, Japan;

4. School of Physical Sciences, SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Kanagawa 252-5210, Japan;

5. Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Shizuoka 432-8011, Japan;

6. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Osaka 560-8531, Japan

*联系人, E-mail: yujianding@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2019-08-31; 接受日期: 2019-12-01; 网络出版日期: 2020-03-02

中国科学院空间科学战略性先导科技专项(编号: XDA15051200)和上海市青年科技英才扬帆项目(编号: 17YF1421500)资助

摘要 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体是吸收波长可以在1.7–6.8 μm 范围内调控的三元半导体晶体, 在红外探测、热光伏电池领域具有重要的应用前景, 但由于其固液相线相距很远, 容易形成成分偏析和结晶缺陷, 且重力对流会增加晶体生长界面处物质输送的不均匀性, 使得地面环境下难于生长高质量的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体. 微重力环境由于抑制了自然对流, 为晶体生长提供了良好条件, 本文综述了微重力环境对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 半导体晶体成分偏析和晶体缺陷的影响, 并介绍了中国返回式微重力科学卫星实践十号上的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 三元晶体的空间生长实验成果.

关键词 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, 微重力, 晶体生长

PACS: 81.05.Ea, 81.10.Mx, 81.10.Fq

1 引言

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体可以通过改变In含量进行光电性能调控, 其晶格常数和吸收波长在6.4794–6.0959 $\text{\AA}$ 和1.7–6.8 μm 范围内控制, 可以制备成高性能的红外探测器、传感器以及热光伏电池等^[1–3]. In的加入不仅可以调控 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体的带隙, 而且会占据GaSb晶格

结构中的Ga空位(V_{Ga}), 从而减少其空位缺陷^[4].

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体虽然具有良好的光电特性, 可是 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体在生长过程中, 低熔点组分(InSb)会从晶体生长界面被排出, 在熔体中累积, 发生严重的成分偏析, 且随着In含量的增加, 更为严重^[5]. 此外, 重力引起的浮力对流不利于保持生长界面附近的热环境(如温度梯度和温场分布)等的稳定性, 难以保持单晶

引用格式: 方婧红, 夏朝阳, 王慧, 等. 微重力条件下的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体生长研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 047002

Fang J H, Xia Z Y, Wang H, et al. Study on crystal growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ under microgravity (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 047002, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0303

的稳定生长^[6,7].

众多的实验研究^[8-10]表明微重力环境是抑制复杂热对流和溶质对流的良好条件, 更有利于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 单晶的生长, 也有利于更深入地研究晶体生长过程中的溶质输运现象. 本文回顾了 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 多元半导体的空间晶体生长及其在地面上的短时间微重力条件下开展的一系列实验, 分析了微重力环境对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 半导体晶体生长的各方面影响, 并介绍了中国返回式微重力科学卫星实践十号(SJ-10)的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 空间晶体生长实验.

2 微重力环境对二元GaSb晶体缺陷的影响

天空实验室是美国第一个环绕地球的试验性航天站. 1973–1974年间一共进行了1–4号任务, 其中在天空实验室的3号和4号任务中进行了有关碲化物的二元半导体空间晶体生长实验^[11]. Witt等人^[12]在该任务中通过掺Te的InSb晶体生长, 发现空间生长的晶体中不存在生长条纹, 仅在地面中生长的籽晶中有生长条纹, 提出由于微重力环境下消除了浮力对流, 可以抑制生长条纹的产生. Yee等人^[13]在该任务中研究了重力对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 合金的晶体缺陷的影响, 通过地面和太空实验对比发现, 在空间生长的合金晶体, 孪晶数量明显少于地面生长的晶体, 在距离初始界面较远的位置, 其孪晶数量几乎为零. 地面晶体与空间晶体之间的差异可能源于对流.

1985年, Lendvay等人^[14]在礼炮六号上以Bridgman法在微重力作用下生长了高质量的GaSb晶体. 1990年, Danilewsky等人^[15]采用移动加热器法制备了Te掺杂GaSb晶体, 发现宏观上的台阶状II型条纹出现在生长的开始和结束阶段, 认为台阶条纹的形成具有一个临界生长速度. 同年, Duffar等人^[16]在空间利用Bridgman法生长GaSb晶体时, 发现了晶体与坩埚非接触生长的现象, 通过地面实验验证, 发现这种脱润湿非接触生长与坩埚的粗糙度有关, 提出使用粗糙表面坩埚在微重力和地面上生长晶体有利于提高晶体质量, 并在后续的空间实验^[17]中得到了进一步验证.

1992年10月, 第14颗中国返回式卫星尖兵1号A发射升空. Nishinaga等人^[18]通过该卫星在空间采用梯温凝固法生长了Te掺杂GaSb晶体. 本次空间晶体生长实验中, 晶体生长区域总长约25 mm. 熔融时由于体积收

缩及熔体的表面张力, 熔区的形状为向内凹的曲线, 晶体生长部分的直径小于籽晶直径, 在晶体生长过程中形成了不接触容器壁的自由表面. 此外, 地面制作晶锭可能产生的一些缺陷, 在空间熔化再结晶之后会变得更为致密, 体积减小, 也促使了自由表面的形成. 晶体生长过程中生长区域逐渐向石英管壁靠近, 最终接触石英管壁. 对晶体生长区域的不同横截面进行切割、腐蚀, 统计不同截面处的腐蚀坑密度(etich pit density, EPD), 结果如图1所示. 可以发现, GaSb晶体在空间中开始生长后的一段时间内, 位错密度略有增加. 在空间生长约8 mm后(图1中A点), 所有的位错似乎都从晶体中消失了. 在晶体生长刚要接触容器壁, 也即图1中的B点到C点, 在横截面内发现了从晶体的外围引入的孪晶, 这可能与熔体与管壁接触凝固时, 结晶引起的体积变化所引入的应变有关. 在熔体与石英管壁接触后, 由于安瓿中没有额外的空间让熔体凝固时自由膨胀, 在结晶过程中引入了较强的应变, 因此在图1中的C点和D点, 腐蚀坑密度明显剧烈增加.

综合以上研究结果表明, 微重力环境下, 二元GaSb晶体生长过程中的浮力对流大大减弱, 可以抑制由Te标记的生长条纹的产生; 同时, 像GaSb这样具有闪锌矿结构的III-V半导体晶体, 在熔化过程中体积收缩, 在微重力环境下形成非接触生长, 有效减少了晶体生长过程中的应变, 因此孪晶、位错等晶体缺陷大大减少. 综上, 微重力环境对高质量半导体晶体生长具有重要意义.

图1 腐蚀坑密度与生长距离的关系(图片修改自文献^[18])
Figure 1 Etch pit density versus the position along the growth direction (modified from ref. ^[18]).

3 三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 半导体晶体的生长方法

在对二元GaSb半导体晶体生长的研究逐渐成熟后, 研究重点逐渐转向较为复杂的三元半导体晶体生长. 但InSb与GaSb密度差、成分偏析、浮力对流等因素的存在, 给制备组分均匀的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 多晶原料棒带来不小的困难, 同时这些因素也影响着晶体生长的过程, 使得制备三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 半导体晶体十分困难. 日本研究团队提出了新的三元半导体晶体生长模型——三明治晶体生长方法. 原材料以GaSb/InSb/GaSb三层相叠的形式安置在温度梯度炉中, 如图2(b)所示. 温度加热到525°C时, InSb首先开始融化, 进一步加热后, GaSb开始融入到In-Sb熔体中, 形成In-Ga-Sb熔体, 如图2(c)所示. 温度下降时低温端生长出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 单晶, 而高温端的GaSb不断地融入到In-Ga-Sb熔体中, 如图2(d)所示. 通过这种晶体生长方式, 可以使得熔区内的组分相对稳定, 晶体生长过程中所消耗的元素能得到及时的补充.

该研究团队进一步将热脉冲技术加入三明治结构晶体生长方法中, 以研究晶体的生长速度^[19]. 在保温过程中施加周期性热脉冲, 由于碲(Te)杂质浓度受温度影响, 杂质条纹被引入到生长的晶体中. 通过观察杂质条纹的形态及分布, 就可以清楚地了解晶体生长过程中生长界面的状况, 通过测量条纹之间的距离, 即可确定晶体生长速度. 通过该方法测得了 $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$ 晶体在重力环境下的晶体生长速度. 通过该晶体生长速度和温度分布的计算, 采用合理的降温速度, 在地面环境制备了组分较为均匀的 $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$

图2 (网络版彩图)三明治晶体生长方法示意图. (a) 温度分布; (b) 三明治结构示意图; (c) 溶解过程; (d) 晶体生长过程

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of sandwich crystal growth method. (a) Temperature distribution; (b) schematic diagram of sandwich structure; (c) dissolution process; (d) crystal growth process.

晶体, 并讨论了降温速度对晶体组分分布的影响. 研究结果如图3所示^[20], 当晶体在没有冷却(0°C/h)的情况下生长时, In的含量随生长长度增加而降低. 相反, 当以 0.30°C/h 的冷却速率生长晶体时, In的含量逐渐增加, 表明冷却速率过快. 只有当冷却速率为 0.15°C/h 时, 才生长出组分均匀的 $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$ 晶体.

以上研究结果表明, 通过三明治结构晶体生长方法, 加以一定的冷却速率控制晶体生长界面的温度恒定, 可以生长得到组分均匀的 $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{Sb}$ 晶体. 这为后续的研究提供了简单可行的制备组分均匀的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体的方式.

4 微重力对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体生长界面的影响

1996年10月, Hayakawa等人^[21]在我国第17颗返回式卫星尖兵1号B上搭载日本微重力实验装置, 卫星发射升空运行15天后返回. 本次 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体生长太空实验, 和地面实验结果对比, 阐明了重力对液固界面形状和成分分布的影响, 且实验结果与数值模拟结果相吻合.

图4(a)为在地面重力环境下提拉法所生长的InSb和GaSb晶体按GaSb(111)_A-InSb-GaSb(111)_B的三明治结构摆放. 图4(b)显示了放入三明治结构试样的安瓿瓶的外形尺寸. 其外部直径为13 mm, 长度为122 mm. BN管介于石英管和样品之间. 试样两端装入了碳片, 用于调节固液两相的体积变化, 以防止安瓿瓶受挤压破裂. 将安瓿瓶抽真空至 10^{-4} Pa, 然后封装, 以隔离外界环境. 图4(c)为封装完成的安瓿瓶外观图. 白色部分

图3 不同冷却速率下晶体中In成分分布(图片修改自文献[20])

Figure 3 Indium composition profiles at different cooling rates [20].

图 4 (网络版彩图) (a) 三明治形的GaSb(111)_A-InSb-GaSb(111)_B外观图; (b) 安瓿瓶结构细节; (c) 封装后的安瓿瓶外观图^[20]

Figure 4 (Color online) (a) Outside view of GaSb(111)_A-InSb-GaSb(111)_B sandwich sample; (b) configuration of the ampoule; (c) outside view of an ampoule after sealing [20].

是BN管, 黑色部分是碳片. 采用随机振动法对安瓿进行了力学试验, 实验结果证实了安瓿用于微重力实验的安全性.

太空中的重力加速度水平为 10^{-4} – 10^{-5} G, 地面对比实验使用与太空实验相同的加热炉, 并保持除重力环境以外的其他实验条件与太空实验条件统一.

图 5 (网络版彩图)太空生长样品(a)及地面生长样品(b)的外观视图(上)、扩散区域的示意图(中)和中心区域Ga成分比例分布图(下)^[20]

Figure 5 (Color online) Outside views (top), the schematic representation of the dissolved area (middle), and the Ga composition profile around the center (bottom) of the (a) space-grown crystal, (b) earth-grown crystal [20].

图5(a)为太空生长样品的外观视图、扩散区域的示意图和中心区域的Ga成分比例的分布图, 图5(b)为作为对比的地面生长样品的外观视图、扩散区域的示意图和中心区域的Ga成分比例的分布图. 其中Ga的成分比例分布图由能量色散X射线谱仪(EDS)在 $2.0 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$ 范围内测定所得. 可以发现, 空间晶体开始生长时的固液界面与结束时的基本平行, Ga的成分分布沿径向与轴向基本均匀. 然而, 地面晶体开始生长时的固液界面与结束时的明显不平行, Ga的成分分布沿径向与轴向也明显不均匀. 这一结果表明, 在地面晶体生长过程中对流引起的溶质运输占主导地位, 并清楚地表明重力对溶质运输的影响. 进一步的数值模拟结果如图6所示, 由于液态GaSb的密度(6010 kg/m^3)小于液态InSb的密度(6320 kg/m^3), 这种密度差成为熔体流动的驱动力之一, 富含Ga的固溶体受浮力对流的影响向上部移动. Hayakawa等人^[21]认为在上部区域的固液界面处, 存在大量的Ga组分, 抑制了GaSb在上部区域的进一步溶解; 而在下部区域, 大量的In组分的堆积导致GaSb成分不足, 使得GaSb进一步溶解. 最终导致重熔生长晶体的界面形状明显不同于空间的, 该模拟结果与图5所示较吻合.

5 微重力对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体生长速度的影响

中国返回式卫星提供了长达数周的空间实验平

图 6 (网络版彩图) Ga成分分布数值模拟结果^[20]. (a) 零重力场; (b) 正常重力场(1 G)

Figure 6 (Color online) Calculated Ga composition profiles [20]. (a) Zero gravity; (b) normal gravity (1 G).

台, 可以研究晶体生长期间的溶解和多组分混合等物理现象. 但是对热量和质量传递过程的研究来说, 需要一个更长实验周期的空间平台. 国际空间站(ISS)的建设, 为解决这一问题提供了可靠的空间实验平台. 2008年, 日本宇宙航空研究开发机构(JAXA)的“合金半导体项目”正式立项. 利用ISS的日本希望号空间舱(KIBO)进行 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 三元合金的重力和晶体晶向对晶体生长影响的机理研究. 该项目包含8个实验样品, 4个在KIBO进行微重力实验, 4个在地面重力条件下进行^[22,23]. 通过对空间和地面的实验结果分析对比, 以期揭示重力和生长晶面的原子排列对生长优质三元合金半导体晶体的影响因素, 其基础理论的研究成果进一步指导在地面生长具有物性可调控的高质量 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体, 制备高速探测光电子器件, IR检测器和TPV系统的基板材料.

2016年, JAXA完成“合金半导体项目”的研究课题, 获得了一系列的科学实验结果. 项目负责人Hayakawa和Inatomi总结报道了重力和晶体晶向对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 三元合金的晶体生长的影响, 其主要结果介绍如下^[24].

5.1 样品制备和晶体生长方法

为了研究重力和晶体晶向对晶体生长的影响, JAXA采用了图7所示的 $\text{GaSb}(111)_A$ 和 $\text{GaSb}(111)_B$ 取向的单晶作为籽晶. 为了获得晶体的生长速度, 在籽晶中掺杂了Te, 制备成 $\text{GaSb}(111)_A\text{-Te}$ 和 $\text{GaSb}(111)_B\text{-Te}$ 单晶.

图 7 (网络版彩图) $\text{GaSb}(111)_A$ 和 $\text{GaSb}(111)_B$ 的原子排列结构^[23]

Figure 7 (Color online) Atomic arrangement of $\text{GaSb}(111)_A$ and $\text{GaSb}(111)_B$ [23].

晶体生长方法如前述, 以籽晶/熔区/原料的三明治结构排列: $\text{GaSb}(111)_A\text{-Te/InSb/GaSb}(111)_A$ 和 $\text{GaSb}(111)_B\text{-Te/InSb/GaSb}(111)_B$ 制备成晶体生长安瓿. 采用垂直梯度凝固法(Vertical Gradient Freezing, VGF)进行晶体生长, 并通过控制界面温度, 获得了 $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Sb}$ 单晶.

在三元晶体生长过程中, 通过一定的间隔时间进行脉冲加热的方法熔化. 由于Te偏析形成的生长条纹, 生长后的晶体利用体积比为1:1:1的 $\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{KMnO}_4$ 混合液腐蚀后显示生长条纹, 并通过测量条纹之间的距离, 计算晶体生长速率.

5.2 μG 和1 G条件下的晶体生长速度

图8显示了空间(μG)和地面(1 G)条件下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 三元合金在沿生长方向的晶体生长速率的变化. 显然, μG 下的晶体生长速率高于1 G下的生长速率. μG 样品的生长速率在生长到0.5 mm长度时为0.135 mm/h, 到

图 8 (网络版彩图) μG 和1 G样品晶体生长速率的变化^[22]

Figure 8 (Color online) Growth rate variations of μG and 1 G samples [22].

达2.4 mm长度时增加到0.16 mm/h, 生长到3 mm长度后基本稳定. 1 G样品的初始生长速率比 μG 样品要低1个数量级, 在生长到0.5 mm长度时为0.04 mm/h, 到达7.8 mm长度时增加到0.11 mm/h.

Hayakawa等人^[21]分析认为空间和地面环境下晶体生长速率不同的主要原因是, 地面上晶体生长过程中的溶质运输以对流为主导, 而微重力条件下, 由于没有对流, 溶质运输以扩散为主导. 在地面生长条件下, 晶体生长熔区中存在浓度梯度和温度梯度, 使得熔区中的溶质产生两种形式的对流, 如图9(a)所示. 一种是中间区域的强对流, 对流先从中间区域的籽晶到原料界面, 然后再通过外围返回到籽晶; 另一种是外围区域的弱对流, 对流先从外围区域的籽晶到原料界面, 然后再通过中间区域返回到籽晶. 外围对流强度比中部对流要弱得多. 中部的强对流让生长界面处的溶质浓度减小, 使得籽晶生长界面同时到达晶体生长所需要的溶质饱和浓度需要比较长的时间, 这也就导致1 G样品的初始生长速率非常小. 在微重力生长条件下, 由于没有对流, 溶解在籽晶界面处的溶质不像1 G条件下, 会随着对流向上传输至原料界面, 使得籽晶界面处容易获得均匀的溶质过饱和浓度进行晶体生长(图9(b)). 因此, 在微重力下晶体生长的起始速率远高于1 G条件. 而在1 G条件下, 由于溶质浓度梯度引起

的密度梯度, 将扩散传质变为对流传质为主, 对流减少了籽晶界面附近的溶质积累, 降低了生长界面形成饱和和溶质浓度的速度, 也降低了晶体的生长速率. 所以, 微重力下的晶体起始生长速度和平衡生长速度都比1 G条件下的高.

5.3 铟组分分布均匀性

图10显示了沿生长方向的晶体的铟组分分布. 在 μG 下, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体从20.2 mm生长到35.1 mm, 生长长度为14.9 mm. 然而在1 G下, 晶体从18.0 mm生长到30.6 mm, 生长长度为12.6 mm. 图中可见, μG 样品和1 G样品的籽晶界面处的铟组分分别为0.028和0.041, 两者铟的含量都沿生长方向逐渐减少, 其原因是随着晶体生长的进行, 生长界面向高温区域移动, 导致铟的相对量沿着生长长度的方向减少. 另外, μG 和1 G样品中铟组分分别在35.1和30.6 mm之后发生波动. 这是由于晶体生长后期的冷却过程中, 残留熔体的凝固导致了生长结束时的成分波动.

利用InSb-GaSb三元相图将In浓度数据转换为生长温度, 将不同位置的生长温度记录并拟合, 得到温度梯度. 由此可以得知 μG 样品的温度梯度为0.64°C/mm, 略高于1 G样品的0.58°C/mm.

5.4 腐蚀坑密度的变化

为了分析比较在 μG 和1 G条件下的晶体生长质量, 对不同条件下生长的晶体的腐蚀坑密度进行了研究.

图9 (网络版彩图)熔体对流和溶质扩散过程示意图^[24]

Figure 9 (Color online) Schematic of melt convection and solid diffusion processes ^[24].

图10 (网络版彩图) μG 和1 G样品中沿生长方向的铟组分分布^[22]

Figure 10 (Color online) Indium composition profile of μG and 1 G samples ^[22].

通过统计光学显微照片中 μG 和 1 G 样品腐蚀表面的凹坑密度, 可计算出样品的晶体腐蚀坑密度. 与在 1 G 条件下的EPD ($2.72 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$)相比, 在 μG 下的EPD ($2.16 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$)略有降低.

5.5 微重力下晶体晶向对生长速率的影响

图11显示了沿着3个位置所测得的生长速率曲线: $(111)_\text{A}$ 和 $(111)_\text{B}$ 样品的边缘-I(图11(a))、中间(图11(b))和边缘-II(图11(c))以及测试的晶体位置(图11(d)). 图中插图显示了初始阶段的生长速度. 在初始阶段两种晶体的生长速率差异较小, 在测试误差范围内. 然而, 从图中各个位置的后期生长速率上可以清楚地观察到 $(111)_\text{B}$ 面比 $(111)_\text{A}$ 面高, 最高增加15.4%. $(111)_\text{A}$ 面和 $(111)_\text{B}$ 面样品的饱和生长速率分别为0.13和0.15 mm/h. Kumar等人^[23]对此从晶体结构层面做出了解释. 由于Ga原子和Sb原子的原子排列和它们在各自平面上与下一原子层的结合不同, $\text{GaSb}(111)_\text{B}$ 面晶体的原子层间结合力要弱于 $\text{GaSb}(111)_\text{A}$, 使得 $\text{GaSb}(111)_\text{B}$ 面籽晶和原料晶体的溶解度大于 $\text{GaSb}(111)_\text{A}$. 因

此 $\text{GaSb}(111)_\text{B}$ 面的晶体生长速度更快.

JAXA的长时间空间实验结果表明, 空间微重力下由于没有对流, 晶体的生长速率比 1 G 条件下更高, 晶体生长质量更好. 在微重力下的扩散控制的生长过程中, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 三元合金的 $\text{GaSb}(111)_\text{B}$ 面的晶体生长速率大于 $\text{GaSb}(111)_\text{A}$ 面的生长速率.

6 高浓度铟组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体空间生长

JAXA的微重力实验采用了低浓度铟组分的三元合金 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($x=0.04$)进行了晶体生长机理的研究, 获得了空间晶体生长速率、加热速率和不同晶面的生长特性等空间晶体生长的基本参数. 随着铟组分浓度的增加, 一方面, 由 InSb - GaSb 伪二元相图可知, 随着 InSb 浓度增大, 其固相线和液相线之间的间隙增大, 成分过冷程度加深; 另一方面, 随着铟组分浓度的增加, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶格常数增大, 与作为籽晶的 GaSb 晶格常数差距变大, 晶格失配严重, 给晶体生长增加了难度. 但是 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体作为热光伏电池的半导体材料, 为

图 11 (网络版彩图) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 沿(a)边缘I、(b)中间位置、(c)边缘II的生长速率和(d)晶体表面生长速率所测位置^[23]

Figure 11 (Color online) Growth rates of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ along the (a) periphery-I, (b) middle, and (c) periphery-II; and (d) crystal surface showing the measured positions ^[23].

获得高效热光伏转换效率, 其带隙须要与对应的热辐射体的发射波长相匹配. 选择性辐射体之一的Ho掺杂 Al_2O_3 的发射波长为 $2\text{ }\mu\text{m}$, 该波长与 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 晶体的禁带宽度(0.62 eV)相匹配. 所以中日两国科学家共同合作利用我国的实践十号空间返回式卫星, 挑战在空间生长高浓度的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($x=0.11$)晶体, 制备高效的热光伏器件.

2016年, 实践十号返回式卫星升空, $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 晶体在微重力环境下进行了为期62 h的生长^[25]. 实践十号卫星成功返回地面后, 工作人员对空间实验样品进行了回收. 本课题组收到了 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 空间生长的晶体样品, 并与日本JAXA合作, 对该样品进行了分析.

本次 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 晶体在空间中的微重力生长采用的是一定温度梯度下的垂直凝固法. 实验装置参考了前期的微重力实验中的安瓿瓶设计及实验方法.

为确保空间实验顺利进行, 在前期的工作中, 我们校准了多功能炉的温度. 考虑到本次实验的目标晶体组分为 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$, 对应于相图, 析出该组成的晶体生长温度为 643°C 以及校准过程中获得的炉体设置温度与石英管内温度的温差数据, 最终, 炉体的温度设置为 705°C ^[20].

晶体生长过程分为以下几个阶段.

(1) 首先将多功能炉由室温升至晶体生长温度, 即 643°C , 此阶段用时3 h.

(2) 随后, 在该温度下保温3 h. 在此期间形成固溶体, 并在低温区达到饱和浓度后开始晶体生长.

(3) 在保温3 h结束后, 炉体温度按 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降低, 降温时间持续49 h, 此阶段即为生长组分均匀的

$\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 晶体的关键阶段. 炉内降温是为了让不断上升的晶体生长的固液界面处的温度保持相对恒定, 从而保持组分均匀.

地面对比实验是由日本JAXA协助完成的, 采用了与日本国际空间站中类似的三段式垂直温度梯度炉进行对比实验. 地面实验的加热温度控制在 655°C , 实验时长65 h.

我们采用电子探针显微分析(EPMA)对空间微重力条件下生长的 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 晶体的组分均匀性进行了测量, 结果如图12所示.

EPMA测量结果显示, 在微重力下初始晶体生长与晶体结束生长时的界面形状都近似于平面, 晶体生长区域约为 7.1 mm . 在GaSb籽晶与InSb相接的界面处, In的成分比例为0.11, 该成分比例所对应的晶体生长温度为 643°C . 由温度控制程序可知, 在该温度下持续时间为49 h. 因此我们得知, $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 晶体在49 h内生长了约 7.1 mm , 由此推算出其平均生长速度为 0.145 mm/h . In沿轴向及径向的成分分布如图12(b)和(c)所示, 测量结果显示在晶体生长区域内, 无论是沿轴向还是沿径向, In元素都表现出较好的均匀性. 通过对比生长前后In的成分分布及所记录的生长前后GaSb和InSb界面距底端位置, 发现In元素的分布位置向下(籽晶方向)移动了 0.5 mm , 向上(原料方向)移动了 4.8 mm .

地面重力条件下对比实验的EPMA测量结果如图13所示. 其中图13(a)为重力条件下所生长的样品的面扫描结果, 图13(b)和(c)分别为In沿轴向及径向的成分分布.

通过对比生长前后In的成分分布及所记录的生长

图 12 (网络版彩图)微重力下 $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ 晶体中In的成分分布. (a) EPMA成分分布图; (b) 轴向分布; (c) 径向分布^[25]

Figure 12 (Color online) Indium composition of $\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{Sb}$ under microgravity. (a) Distribution map of composition by EPMA; (b) along vertical direction; (c) along radial direction ^[25].

图 13 (网络版彩图)重力条件下 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体中In的成分分布. (a) EPMA成分分布图; (b) 轴向分布; (c) 径向分布^[25]

Figure 13 (Color online) Indium composition of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ under normal gravity. (a) Distribution map of composition by EPMA; (b) along vertical direction; (c) along radial direction^[25].

前后GaSb和InSb界面距底端位置,发现In元素的分布位置向下(籽晶方向)移动了1.7 mm,向上(原料方向)移动了1.1 mm.晶体生长区域只有1.5 mm,而在该区域内In成分比例由0.10上升至0.16.据此推算,其平均晶体生长速度为0.03 mm/h,远小于在空间中的生长速度(0.145 mm/h).但在地面对比实验中采用的降温速率和空间实验的降温速率是相同的,而炉内的温度梯度是近似的,这也就导致地面对比实验中,降温速率远远超过了与晶体的生长速度相匹配的能维持界面成分稳定的降温速率,使得固液界面处的温度不断下降,最终造成In浓度随着晶体的生长而增大,如图13(b)所示.

通过对比太空生长的和地面生长的晶体样品可以发现,InSb在地面生长的样品籽晶部分扩散区域(1.7 mm)比空间样品的(0.5 mm)大得多,而在原料部分,则是地面生长的样品中InSb的扩散区域(1.1 mm)明显小于空间样品的(4.8 mm).由于在重力条件下InSb向原料方向扩散区域小,由此推测,这是导致其生长速度明显减小的一个原因.

本次实验结果也表明,通过太空晶体生长实验,我们首次获得了In含量高达11%且成分均匀一致的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}(x=0.11)$ 三元光电晶体.

7 展望

由于 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体具有优异的光电性能和重要的应用前景,自20世纪开始,各国的研究人员在地面和空间进行了大量的研究, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体的研究从开始的只能制备多晶,到如今可以制备低In组分的单晶及高In组分的大尺寸晶粒的样品.同时,结合数值模拟计算,优化了晶体制备工艺.

但目前仅能在地面重力条件下制备低In组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 单晶,如何优化高In组分的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体的空间生长条件,以及通过空间微重力实验结果进一步指导地面晶体生长,目前依然面临多方面的挑战.

由于实践十号在轨运行时间相对较短,我们对高浓度In组分 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体在空间采用降温方式的一定温度梯度下的垂直凝固法进行了生长晶体的初步尝试.相比之下,空间站能提供更长时间的微重力实验环境.更长时间、更高质量的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 晶体空间生长将是下一步的目标.2022年左右建成的中国空间站,必将进一步促进中国空间科学研究的发展和空间技术的应用,为更多的三元半导体合金的微重力实验提供更广阔的平台.

致谢 感谢潘明祥教授、刘岩教授、潘秀红副教授、张兴旺教授、罗兴宏教授和康琦教授在本文撰写过程中以及在中国返回式微重力科学卫星实践十号实验过程中给予的帮助.

参考文献

- 1 Yeh N T, Chiu P C, Chyi J I, et al. Sb-based semiconductors for low power electronics. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 4616–4627
- 2 Rogalski A, Martyniuk P. InAs/GaInSb superlattices as a promising material system for third generation infrared detectors. *Infrared Phys Tech*, 2006, 48: 39–52
- 3 Kumar V N, Arivanandan M, Koyoma T, et al. Effects of varying indium composition on the thermoelectric properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ternary alloys. *Appl Phys A*, 2016, 122: 885
- 4 Wang L G. Study on the growth technology of GaInSb crystal by Bridgman method (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Tianjin: Tiangong University, 2016 [王利国. GaInSb晶体的布里奇曼法生长工艺研究. 硕士学位论文. 天津: 天津工业大学, 2016]
- 5 Stringfellow G B. Calculation of ternary phase diagrams of III-V systems. *J Phys Chem Solids*, 1972, 33: 665–677
- 6 Mullins W W, Sekerka R F. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *J Appl Phys*, 1963, 34: 323–329
- 7 Kim K M. Morphological instability under constitutional supercooling during the crystal growth of InSb from the melt under stabilizing thermal gradient. *J Cryst Growth*, 1978, 44: 403–413
- 8 Müller G. A comparative study of crystal growth phenomena under reduced and enhanced gravity. *J Cryst Growth*, 1990, 99: 1242–1257
- 9 Egry I. Physical property measurements of liquid metals at high temperatures under microgravity. *Mater Trans*, 2004, 45: 3235–3240
- 10 Regel L L. Investigations of gravity effect on crystal growth. Achievements and prospects. *Acta Astronaut*, 1988, 17: 1241–1244
- 11 Eddy J A. Skylab optics: An introduction. *Appl Opt*, 1977, 16: 823
- 12 Witt A F, Gatos H C, Lichtensteiger M, et al. Crystal growth and steady-state segregation under zero gravity: InSb. *J Electrochem Soc*, 1975, 122: 276–283
- 13 Yee J F, Lin M C, Sarma K, et al. The influence of gravity on crystal defect formation in InSb-GaSb alloys. *J Cryst Growth*, 1975, 30: 185–192
- 14 Lendvay E, Hársy M, Görög T, et al. The growth of GaSb under microgravity conditions. *J Cryst Growth*, 1985, 71: 538–550
- 15 Danilewsky A N, Benz K W, Nishinaga T. Growth kinetics in space- and earth-grown InP and GaSb crystals. *J Cryst Growth*, 1990, 99: 1281–1286
- 16 Duffar T, Paret-Harter I, Dusserre P. Crucible de-wetting during Bridgman growth of semiconductors in microgravity. *J Cryst Growth*, 1990, 100: 171–184
- 17 Duffar T, Serrano M D, Moore C D, et al. Bridgman solidification of GaSb in space. *J Cryst Growth*, 1998, 192: 63–72
- 18 Nishinaga T, Ge P, Huo C, et al. Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity. *J Cryst Growth*, 1997, 174: 96–100
- 19 Murakami N, Arafune K, Koyama T, et al. Measurement of growth rate by thermal pulse technique and growth of homogeneous $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ bulk crystals. *J Cryst Growth*, 2005, 275: 433–439
- 20 Yu J, Liu Y, Pan X, et al. A review on InGaSb growth under microgravity and terrestrial conditions towards future crystal growth project using Chinese recovery satellite SJ-10. *Microgr Sci Technol*, 2016, 28: 143–154
- 21 Hayakawa Y, Okano Y, Hirata A, et al. Experimental and numerical investigations on dissolution and recrystallization processes of GaSb/InSb/GaSb under microgravity and terrestrial conditions. *J Cryst Growth*, 2000, 213: 40–50
- 22 Inatomi Y, Sakata K, Arivanandhan M, et al. Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ alloy semiconductor at the International Space Station (ISS) and comparison with terrestrial experiments. *npj Microgr*, 2015, 1: 15011
- 23 Kumar V N, Arivanandhan M, Rajesh G, et al. Investigation of directionally solidified InGaSb ternary alloys from Ga and Sb faces of GaSb(111) under prolonged microgravity at the International Space Station. *npj Microgr*, 2016, 2: 16026
- 24 Hayakawa Y, Kumar V N, Arivanandhan M, et al. Effects of gravity and crystal orientation on the growth of InGaSb ternary alloy semiconductors-experiments at the international space station and on Earth. *Int J Microgr Sci Appl*, 2017, 34: 340111
- 25 Yu J, Inatomi Y, Kumar V N, et al. Homogeneous InGaSb crystal grown under microgravity using Chinese recovery satellite SJ-10. *npj Microgr*, 2019, 5: 8

Study on crystal growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ under microgravity

FANG JingHong^{1,2}, XIA ZhaoYang^{1,2}, WANG Hui¹, ZHANG Yang¹, WANG ChaoYue¹,
HE Huan¹, NI JinQi¹, LI Qin^{1,2}, KUMAR VeluNirmal³, INATOMI Yuko^{3,4,5},
HAYAKAWA Yasuhiro⁵, OKANO Yasunori^{5,6} & YU JianDing^{1,2*}

¹ Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Kanagawa 252-5210, Japan;

⁴ School of Physical Sciences, SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Kanagawa 252-5210, Japan;

⁵ Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Shizuoka 432-8011, Japan;

⁶ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Osaka 560-8531, Japan

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ is a ternary alloy with tunable properties. The wavelength of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ can be varied in the range of 1.7–6.8 μm , which is in the infrared (IR) region and makes that $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ can be used as a substrate for IR detector and thermophotovoltaic (TPV). The phase diagram reveals that there is a large temperature gap between liquidus and solidus lines, which leads to constitutional supercooling and the formation of crystal defects during the solidification process of InGaSb crystal. Moreover, convection caused by gravity will increase the inhomogeneity of transport in the liquid region near the crystal growth interface, which makes it quite difficult to grow $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ crystal. The convection will be restrained in microgravity environment, and thus, it is very beneficial for crystal growth. This article introduces the effect of microgravity on the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ crystal and the results of the space growth experiment of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ternary crystal with a high concentration of In in SJ10 recoverable scientific experimental satellite.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, microgravity, crystal growth

PACS: 81.05.Ea, 81.10.Mx, 81.10.Fq

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0303](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0303)