III-V族半导体微重力生长研究进展

尹志岗^{1,2}, 张兴旺^{1,2*}, 吴金良¹

1. 中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083;

2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

*联系人, E-mail: xwzhang@semi.ac.cn

收稿日期: 2019-05-22; 接受日期: 2019-07-19; 网络出版日期: 2019-10-11

中国载人空间站工程(编号: TGJZ800-2-RW024)、国家自然科学基金(编号: U1738114)和中国科学院空间科学战略性先导科技专项(编号: XDA15051200)资助项目

摘要 空间微重力环境为理解被地面重力场掩盖的晶体生长现象与规律、探索新的晶体制备工艺提供了独一无二的平台. 我国学者在过去的30多年里进行了III-V族半导体晶体的空间生长研究, 主要进展有: 在微重力条件下得到了器件级的半绝缘GaAs, 基于其制备的低噪声场效应晶体管和模拟开关集成电路性能明显超过地基器件; 通过抑制熔体静压力的作用, 实现了GaSb及InSb两种材料的非接触Bridgman生长, 并大幅降低了材料的位错密度; 深入研究了浮力对流、Marangoni对流及旋转磁场驱动的强制对流对组分微观偏析的影响规律; 将垂直梯度凝固法应用于半导体合金生长, 获得了组分均匀分布的GaInSb材料. 本综述回顾了以上方面的研究进展, 并对半导体空间材料科学的未来挑战进行了展望.

关键词 微重力, 晶体生长, III-V族半导体

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

1 引言

随着20世纪60年代载人航天的实现, 微重力材料科学应运而生. 空间微重力环境为得到地面条件下难以获取的高质量材料和深入理解晶体生长机制等关键材料科学问题提供了独特的平台^[1-5]. 1) 空间微重力环境下, 由重力驱动的浮力对流得以大大抑制, 为改善晶体组分化学配比均匀性及组分分布均匀性提供了难得的机遇; 2) 微重力环境有利于研究被地面重力掩盖的影响材料质量和性能的次级效应(如Marangoni对流),

从而深化对溶质输运过程及晶体生长本质规律的认识; 3) 微重力为探索新的晶体生长方法和工艺提供了特殊的环境和条件, 有助于深入理解晶体生长机理并改进地面材料制备工艺.

半导体是信息社会的基石, 也是微重力材料科学的重要研究方向之一. 特别是, III-V族半导体由于其优异的光电性质, 在通信、照明、红外探测及光伏等领域得到了越来越广泛的应用^[6,7]. 作为具有战略意义的关键光电材料, III-V族半导体是各空间强国微重力科学布局的重点, 也是我国空间材料研究关注的

引用格式: 尹志岗, 张兴旺, 吴金良. III-V族半导体微重力生长研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 047003

Yin Z G, Zhang X W, Wu J L. Growth of III-V semiconductor crystals under microgravity (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 047003, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0174

焦点. 1980年代, 林兰英院士团队^[8,9]利用返回式卫星率先开展了GaAs晶体制备的工作, 揭开了我国III-V族半导体微重力材料科学的序幕. 30余年来, 我国共计开展了10余次的III-V族半导体空间生长实验, 取得了引人瞩目的成就. 概括而言, 我国学者在III-V族半导体微重力材料领域取得的主要成果如下: 1) 借助于微重力环境, 大大优化了GaAs晶体的化学配比, 并显著降低了其缺陷浓度. 基于空间GaAs晶体, 研制了低噪声场效应晶体管和模拟开关集成电路, 性能较地基同类器件有明显提升. 2) 实现了GaSb及InSb半导体的非接触Bridgman生长, 为大幅降低材料位错密度、提高材料电学性能提供了可能的解决方案. 3) 利用俄罗斯光子号卫星, 在Mn掺杂的GaSb晶体生长过程中施加了旋转磁场, 深化了对溶质输运过程及晶体生长本质规律的认识. 4) 进行了垂直梯度凝固法等晶体生长工艺的深入探索, 在微重力环境下得到了组分均匀分布的GaInSb晶体. 本综述围绕上述研究工作进行了概括总结, 并探讨了今后可能的发展趋势及方向.

2 空间半绝缘GaAs晶体研究

自1987年开始, 林兰英研究组^[8-12]在我国返回式卫星上针对Te掺杂GaAs和Si掺杂GaAs晶体生长开展了多次实验研究. 该工作为我国首次进行的同类研究, 无前期经验可供借鉴, 研究人员在安瓿结构及生长模式方面进行了创新: 1) 晶锭与石英坩埚之间预留0.1–0.2 mm的间隙, 消除由于热膨胀系数差异造成的安瓿破裂隐患; 2) 设计了内嵌式晶锭固定结构, 确保了安瓿的抗震性和安全性; 3) 采用了悬浮式生长, 避免了接触污染, 降低了杂质浓度. 尽管当时由于空间资源的限制, 晶体生长时间较短, 也缺少原位分析手段, 但这些早期的研究工作还是取得了多方面重要的研究发现. 样品回收后的分析表明, 由于重力驱动的浮力对流得到抑制, 空间GaAs晶体中心区域未见生长条纹, 而地面晶体则遍布生长条纹. 在接近晶体表面处, 由于Marangoni对流的影响, 局部区域出现了间距约为10 μm 的超细条纹, 类似的现象在地面晶体中从未出现. 阴极发光成像证实, 在接近籽晶-晶体界面附近, 出现了近乎无位错的小区域, 而同样工艺制备的地面晶体位错密度平均为 $10^4\text{--}10^5\text{ cm}^{-2}$. 另外, 在空间Te掺杂GaAs中发现了一个地基晶体所没有的“C带”缺陷,

Wang等人^[11]通过系统研究指出其为复合缺陷.

以上工作积累为开展更有意义的半绝缘GaAs晶体生长奠定了技术基础. 半绝缘GaAs单晶是制作微波/毫米波大功率器件、光电集成电路、高速集成电路及微波单片电路的理想基底材料^[13]. 研究发现, 半绝缘GaAs单晶的均匀性、热稳定性均与单晶的化学配比有关, 而单晶材料的质量又直接关系到相关器件及电路的特性、成品率和使用寿命. 非掺杂半绝缘GaAs的高阻特性是由富As条件下形成的施主型深中心将费米能级钉扎在禁带中央而引起的^[11], 所以严格控制半绝缘GaAs单晶的化学配比显得尤为重要. 在空间生长的Te掺杂GaAs晶体中, 深能级瞬态谱等测试表明, 深能级缺陷中心的数量大为减少^[10-12]. 这似乎与制备半绝缘GaAs的要求相悖. 但实际上, 地面制备的半绝缘GaAs中As含量通常都过量了, 尽管可以满足高阻特性要求, 但晶体的电学品质尚有待提高. Wang等人^[12]指出, 在微重力环境下通过采用富As生长技术, 仍有可能产生足够的 As_{Ga} 来补偿材料中的浅受主缺陷并得到半绝缘的GaAs晶体.

后来在返回式卫星上利用Bridgman法进行的GaAs晶体生长实验证实了上述判断^[14-16]. Hall测试表明, 空间晶体电阻率大于 $2\times 10^7\ \Omega\text{ cm}$, 电子迁移率超过 $4000\text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[16]. 同时空间晶体中施主和受主的浓度比为160, 是地基材料的2倍. 以上结果说明, 空间GaAs单晶具有优异的高阻特性. 空间样品X射线摇摆曲线半高宽平均值为9.4", 且标准差只有0.08", 证明了其结构均匀性. 与之相比, 地面晶体的摇摆曲线半高宽更大, 且分布标准差更大^[16], 表明空间晶体的质量超越了地基材料. 同时, 光致荧光谱二维成像结果也证明, 空间晶体光谱强度分布的均匀性要好于地基样品(图1). 另外, 位错密度表征表明^[16], 空间晶体位错密度平均为 $2.0\times 10^4\text{ cm}^{-2}$, 最高为 $3.1\times 10^4\text{ cm}^{-2}$; 而地面晶体位错密度平均为 $5.5\times 10^4\text{ cm}^{-2}$, 最高为 $1.3\times 10^5\text{ cm}^{-2}$. 而且, 空间晶体的位错分布也较地面材料更为均匀.

半绝缘GaAs的化学配比与其电学特性密切相关. 虽然要实现高阻特性, 需要在富As条件下引入反位缺陷 As_{Ga} , 但过量的富As缺陷又会降低材料的载流子迁移率. 获得接近正化学配比的组分是实现高质量半绝缘GaAs的关键. 实验上, 通常通过库仑滴定法来测量GaAs化学配比. 这种方法需要先把待测样品碾为粉末, 制成溶液, 之后才能使用库仑滴定仪进行测量. 由于其

图 1 空间半绝缘GaAs晶体的光致荧光强度二维分布图^[16]
Figure 1 Photoluminescence mapping of space-grown semi-insulating GaAs crystal [16].

破坏性, 库仑滴定法并不是测量GaAs单晶化学配比的理想方法. 人们观察到, 与正化学配比的GaAs相比, 半绝缘GaAs产生了明显的晶格膨胀. Chen等人^[17]依据这一现象, 建立了GaAs化学配比的无损检测方法. 其中最关键的一步是建立点缺陷与晶格参数之间的定量关系. Chen等人^[18]通过弹性理论, 将点缺陷类型、浓度与半导体晶格参数大小联系起来, 建立了判定半导体晶格参数的普适物理模型. 但是, 要正确通过该模型确定GaAs的组分配比, 必须确定到底是哪种缺陷造成了半绝缘GaAs的晶格膨胀. 由于GaAs的高阻特性与反位缺陷 As_{Ga} 有关, 人们很自然地将半绝缘GaAs的晶格膨胀归因于 As_{Ga} . 由于 As_{Ga} 与深能级瞬态谱等手段观察到的EL2深中心相关, As_{Ga} 浓度实际上可以通过测量与其相关的EL2深中心的浓度来间接估计. 依据Liliental-Weber等人^[19]的数据, 可以估算EL2深中心的浓度约为 10^{16} cm^{-2} , 这样小的浓度对晶格尺寸的影响很小. 此外, 按照Chen等人^[20]建立的模型, As_{Ga} 应该使GaAs晶格收缩. 这一方面是因为As的原子半径小, 另一方面也与 As_{Ga} 带负电有关(共价四面体由于库仑力的增强而结合得更加紧密). 因此, 反位缺陷 As_{Ga} 对于GaAs晶格参数的影响是可以忽略不计的. 在排除其他可能的富As缺陷的基础上, 可断定过量As原子绝大部分以As间隙原子对的形式占据着正常的As格点位置, 造成GaAs的晶格膨胀. 根据晶格参数的弹性理论模型, 可以得到As原子对产生的晶格膨胀为^[18]

$$\Delta a / a_0 = \mu \epsilon N_c / N_0 = 8.545 \times 10^{-24} N_c, \quad (1)$$

其中 a_0 为正化学配比的GaAs晶格参数, Δa 为晶格膨胀大小, N_c 为间隙As原子对浓度, N_0 为完整晶格原子密度, μ 为弹性系数, ϵ 为弹性应变. 利用式(1), Chen等人^[16]测定了空间半绝缘GaAs晶体的化学配比, 如图2所示. 定义 $r = [\text{As}] / ([\text{As}] + [\text{Ga}])$, 用来表征GaAs的化学配比. 从图2中可以得到, GaAs化学配比 r 平均为0.50007, 且分布均匀, 标准差仅仅只有 6×10^{-6} . 地面上用直拉液封法制备的半绝缘GaAs平均化学配比都在0.50010以上, 且分布标准差更大^[14]. 制备出更接近于正化学配比的半绝缘GaAs, 这证实了微重力环境在控制组分配比和缺陷浓度方面的优势.

基于空间生长的半绝缘GaAs晶体, Chen等人^[21]制备了低噪声场效应晶体管和模拟开关集成电路, 其各项性能较地面材料制造的相同器件有明显提高. 空间晶体管的低噪声场效应晶体管平均增益大于21 dB, 平均噪声小于0.9 dB, 而地基晶体管的器件这两个参数分别为17.75和1.5 dB, 如表1所示. 此外, 利用空间GaAs晶体研制的模拟开关集成电路背栅阈值电压普遍大于8 V, 而地基器件只有6 V, 同时基于空间材料

图 2 空间半绝缘GaAs晶体的化学配比二维分布^[16]
Figure 2 Two-dimensional distribution of stoichiometry in space-grown semi-insulating GaAs single crystal [16].

表 1 低噪声场效应晶体管性能^[21]

Table 1 Characterizations of low noise FET [21]

样品	平均增益 (dB)	平均噪声 (dB)
Space-1 [#]	22.80	0.78
Space-2 [#]	21.60	0.90
Ground	17.75	0.78

制作的电路平均开启时间与光响应度指标也均明显优于地基电路. 器件级半绝缘GaAs晶体的研制成功是我国微重力材料科学最突出的成就之一.

3 非接触Bridgman生长

对于半导体晶体来说, 位错密度是决定其物理性能, 特别是电学特性的重要因素. 众所周知, 位错作为散射中心, 严重影响材料的载流子迁移率大小^[22], 而载流子迁移率又是决定半导体电学与光电器件性能的最重要指标之一. 例如, 对于红外探测器应用而言, 载流子迁移率越大, 则器件探测信噪比越高^[23]. 特别需要指出的是, 常规Bridgman生长结束后的降温冷却过程中, 由于晶体与坩埚之间的热膨胀系数差异, 二者之间存在显著的热失配. 例如, 实验中常用的石英坩埚热膨胀系数约为 $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, 要比多数半导体的热膨胀系数小约一个量级. 如此显著的热失配可在晶体中诱发可观的热应力, 在降温过程中导致大量的位错产生. 热失配严重时, 甚至会导致微裂纹等宏观缺陷的形成. 要避免这一问题, 需设法实现非接触生长 (Detached Growth), 即晶体与坩埚壁相互分离 (图3)^[24].

但在地面条件下, 实现非接触Bridgman生长具有

图 3 非接触生长弯液面区域示意图^[24]

Figure 3 Schematic of the meniscus region in the detached growth [24].

非常大的难度. 从20世纪90年代以来, 通过Duffar等人^[25]的一系列实验及理论工作^[24], 人们才搞清楚了其原因所在. 非接触生长时晶体与坩埚壁之间存在间隙, 三相交界线与坩埚壁之间依靠弯液面来连接, 而在晶体-坩埚壁间隙处(熔体下端)及熔体上端存在气体(挥发所致). 考虑弯液面处的受力平衡(图3), 可以得到

$$\begin{aligned} -(1/R_1 + 1/R_2) &= -\Delta P / \sigma \\ &= -(P_{\text{cold}} - P_{\text{hot}}) / \sigma + \rho g(L - z) / \sigma, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 P_{cold} 与 P_{hot} 分别为熔体下端及上端的气相压力, σ 为表面张力, L 为熔池深度, R_1 和 R_2 为弯液面曲率半径(面内和面外方向). 显然, 右端第一项反映了熔体上、下端气相压力对弯液面形状的影响, 第二项则代表了重力的贡献. 而等式左端则与弯液面的形状有关. 根据式(2), 结合Lyapunov动力学稳定性条件(弯液面必须向气相一侧凸出), 可以通过数值模拟得到弯液面稳定存在(即出现非接触生长)的 ΔP 值范围. Kaiser等人^[26]对Ge晶体的Bridgman生长进行了数值模拟, 得出的主要结论如下: $\alpha + \theta < 180^\circ$ (α , θ 分别为生长角和接触角)条件下稳定的非接触生长需要 ΔP 位于 $-2 \sim -1 \text{ mbar}$ 区间; $\alpha + \theta > 180^\circ$ 条件下, 考虑到晶体-坩埚间隙不能小于坩埚表面粗糙度, 出现非接触生长的理想 ΔP 范围在 $-20 \sim 0 \text{ mbar}$ 区间. 尽管对不同的体系, 非接触生长所需的 ΔP 在数值上有差异, 但上述规律是通用的. 需要强调, 半导体材料的生长角 α 差别不大, 一般位于 $10^\circ \sim 30^\circ$ 区间, 非接触生长的难易程度主要取决于接触角 θ 的大小. 无论 $\alpha + \theta < 180^\circ$ 还是 $\alpha + \theta > 180^\circ$, 大的 θ 都会使得非接触生长在动力学上更加稳定. 半导体熔体与坩埚材料之间的接触角差异很大, 如GaSb, InSb和Ge熔体与石英之间的接触角分别为 130° , $165^\circ \sim 175^\circ$ 和 117° , 而与BN之间的接触角分别为 132° , 134° 和 173° ^[26,27]. 另外, 表面污染对于接触角影响巨大, 如少量的氧污染就可使GaSb熔体/石英坩埚体系的接触角明显增加^[28]. 上述信息对于非接触Bridgman生长实验设计非常重要.

通过式(2)可知, 在地面环境下, 由重力而产生的熔体静压力对于 ΔP 有重要贡献. 半导体熔体密度通常在 5 g/cm^3 左右, 假设熔池深度为 10 cm , 则对应的熔体静压力贡献约为 -50 mbar . 由此可见, 对于 $\alpha + \theta < 180^\circ$ 和 $\alpha + \theta > 180^\circ$ 两种情况, ΔP 取值都远远偏离了非接触生长所需的条件. 由于上述原因, 在地面实验中很少能够观

观察到非接触生长, 也就不难理解了. 基于以上讨论可知, 设法补偿甚至消除熔体静压力, 是满足非接触生长所需动力学条件的必然选择. 空间微重力环境恰恰提供了消除熔体静压力的理想环境.

Nishinaga等人^[29]在我国第14颗返回式卫星上利用Bridgman法进行了Te掺杂GaSb的生长. 所制备的样品长30 mm, 直径为6 mm. 解剖分析表明, 在接近籽晶约12 mm范围内晶体与坩埚壁相互分离, 即实现了非接触生长. 在晶体后段, 晶体与坩埚壁之间又逐渐接触. 这次实验所获得的样品籽晶、非接触区及接触区均具有足够的尺寸, 为后续对比分析创造了较好的条件. 将样品沿轴向切出1.5 mm厚的(110)面切片进行了化学腐蚀处理, 以便分析位错密度及其分布信息. 在籽晶区, 位错密度约为 10^2 cm^{-2} ; 在非接触区, 晶体质量明显改善, 位错密度近乎为零; 而在后段接触生长区, 位错密度复又大大升高, 普遍位于 10^4 – 10^5 cm^{-2} , 最高竟达到 10^6 cm^{-2} . 三轴晶衍射测试结果表明, 相比籽晶区, 空间非接触生长部分具有更强的主衍射峰, 同时无明显的漫散射峰产生. 主衍射峰越强, 说明晶体结晶完整性越好; 漫散射峰越弱, 则表示晶体中的缺陷浓度更低. 三轴晶衍射所得到的结果进一步证明非接触生长对于提高晶体质量的重要作用.

进一步的分析表明, 在空间晶体的非接触区域, I型生长条纹也消失了. 一般来说, 自由表面的出现预示着Marangoni对流对于溶质输运过程有着重要的影响. 将未出现生长条纹的原因归结为: 1) 样品尺寸小, 熔体表面各部分之间温差小, 这样导致的较小的表面张力不足以驱动Marangoni对流; 2) GaSb表面出现了薄的氧化物保护层, 相当于消除了自然表面, 其出现自然有助于抑制Marangoni对流. Marangoni对流的驱动力与温度梯度相关, 因此减小温度梯度, 是控制Marangoni对流的有效手段. 但是, 对于Bridgman技术来说, 温度梯度是炉体的固有属性, 调控难度较大. 特别是对于大尺寸样品来说, 很难通过降低温差抑制Marangoni对流. 考虑到GaSb与氧之间有较强的亲和力, 在其熔体表面形成氧化层是一个合理的方案. 这种在熔体表面形成氧化层以消除组分微观偏析的方法对于其他材料体系的研究也具有重要的借鉴意义. 另外, Ostrogorsky研究组^[30,31]在InSb基材料实验中, 安瓿采用了活塞及弹簧结构, 使得安瓿内部压力条件避开了非接触生长区, 也成功抑制了自由表面的形成, 并最大限度地降

低了Marangoni对流的影响.

最近, 我们利用天宫二科学实验平台, 进行了InSb材料的微重力生长. 晶体生长采用Bridgman技术, 持续生长时间为25 h. 生长过程中控温热偶温度保持为 585°C , 生长速度则控制在2 mm/h. X射线透视成像结果显示, 空间样品安瓿结构完整, 样品籽晶区保留了约8 mm, 籽晶-晶体交界面附近晶体直径明显变小, 表现出明显的非接触生长特征. 与之对比, 地面晶体在整个范围内直径均一, 在生长过程中晶体与坩埚壁未出现分离. 样品取出后发现, 晶体表面光亮, 呈现出InSb特有的刚灰色, 说明安瓿密封良好, 生长时未出现表面氧化. 沿轴向切样后进行的化学腐蚀结果显示, 地面晶体的位错腐蚀坑密度(Etched Pit Density, EPD)与籽晶基本相当. 空间晶体接触生长区域EPD与地面晶体位于同一数量级, 但非接触区位错密度有大幅的下降. 以上结果与Ge, CdZnTe晶体中观察到的现象极为类似^[32]. 一般来说, 位错密度的降低有助于提升载流子迁移率. Hall测试结果表明, 空间晶体非接触区载流子迁移率确实较地面晶体有明显提高.

高的载流子迁移率对于InSb基器件应用具有非常重要的意义. 例如, 异常磁阻(Extraordinary Magnetoresistance, EMR)传感器是一种基于半导体-金属复合结构的器件, 其灵敏度高, 有望应用于未来磁存储信息读取技术^[33]. EMR器件由半导体基片、金属分流器和4个金属电极构成, 其结构示意图如图4所示. EMR器件基本工作原理为: 无磁场时, 电流通过金属分流器, 电阻很小; 加垂直磁场时, 电流的路径发生偏转, 一部分将通过半导体, 电阻增大; 通过两个电压引线就可以感知这种电阻变化^[34]: $\text{EMR} = [V_{34}(\text{B}) - V_{34}(0)] / V_{34}(0)$. 因此, EMR本质上是一种几何磁阻效应. EMR近乎正比于载流子迁移率的平方^[35], 因此我们在微重力条件下制备的高质量InSb晶体有利于制备出高效的EMR传感器. 原则上, 利用半导体和金属电导率在磁场下的张量形式, 可通过拉普拉斯方程求解得到器件面内电势分布, 从而求得磁阻的具体大小^[35]. 基于该器件结构, 我们利用有限元法对器件性能进行了数值模拟. 这种方法的中心思想是把待解的拉普拉斯方程归结为相应的变分问题, 然后再转化为多元的代数方程. 图4给出了模拟计算的结果, 可以看到, 器件在0.5, 1, 2和5 T磁场下磁阻值分别为 $(8 \times 10^4)\%$, $(5.1 \times 10^5)\%$, $(1.2 \times 10^6)\%$ 和 $(1.7 \times 10^6)\%$, 远远大于其他已知的物理磁

图 4 (网络版彩图)异常磁阻传感器的磁阻-磁场曲线;内插图器件结构示意图

Figure 4 (Color online) Dependence of magnetoresistance on magnetic field of the EMR device; inset illustrates the device structure.

阻效应. 以数值模拟结果为指导, 我们利用空间晶体制备的EMR器件性能显著高于地面晶体制作的器件. 在上述基础上优化器件结构(包括电极排布方式及金属分流器尺寸和形状), 可以进一步提高EMR器件性能, 相关工作目前正在进行中.

4 组分微观偏析研究

当对流的影响不可忽视, 晶体未能实现纯扩散生长时, 就会产生组分偏析, 包括宏观偏析与微观偏析. 微观偏析主要表现为生长(杂质)条纹, 其形成主要由晶体生长过程中温度起伏或生长速率起伏引起溶质浓度涨落造成, 几乎在任何晶体生长过程中都有可能产生. 微观偏析与失稳对流相联系, 而与稳定对流无关, 这是判断生长条纹出现与否的重要判据. 当然, 半导体熔体中往往同时出现多种对流形式, 这会给微观偏析相关分析带来一定的困难. 生长条纹的显露一般通过化学腐蚀来实现, 而化学腐蚀实际上是晶体表面原子和化学试剂之间的化学反应过程. 通常的化学腐蚀剂包含3种成分: 氧化剂、溶解氧化物的试剂和反应媒介. 简而言之, 化合物半导体的化学腐蚀过程分为2个步骤: 首先, 氧化剂将化合物半导体表面氧化生成金属氧化物; 然后, 反应生成的氧化物从半导体表面溶解进入试剂. 这个过程不断进行就产生了对半导体表面的持续腐蚀. 杂质富集处腐蚀速度异于其他位置, 选择性腐蚀是显露生长条纹的物理基础.

Chen等人^[36,37]以Mn掺杂GaSb空间晶体作为模型体系, 对其微观偏析的成因进行了详细研究. Mn掺杂GaSb晶体生长采用了Bridgman法, 在俄罗斯Foton-3M返回式卫星上搭载的Polizon炉内完成. 实验时, 固液面的温度梯度始终控制在 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}/\text{cm}$, 生长速率则通过步进电机移动安瓿的速度进行调控, 本工作中保持在2 mm/h的恒定值. 整个晶体生长实验过程如下: 第一步为升温阶段, 共2 h; 第二步为稳定保持阶段, 共3 h; 第三步是晶体生长阶段, 共需28 h; 最后为控温冷却阶段, 共2 h. 其中, 晶体生长阶段又分为4个步骤: 5 h的无磁场初始生长阶段; 紧接着在1 mT, 50 Hz旋转磁场下进行10 h生长; 之后修改旋转磁场大小、频率, 改为2 mT, 100 Hz, 生长时间同样为10 h; 最后3 h生长过程未加旋转磁场. 图5(a)为晶体生长时序图.

除了重力场会引起熔体中的对流之外, 对熔体施加磁场提供了新的调控溶质输运过程的方式. 通常施加的磁场有两种形式——静磁场与旋转磁场. 在地面研究中, 人们发现, 磁场需要达到若干个特斯拉, 静磁场引起的对流效应才能与自然对流相比拟. 强磁场投入成本高, 同时还易引起热电磁对流等副效应^[38], 因此在空间材料科学研究中, 施加旋转磁场是一种更为有效的方式^[39]. 显然, 在Mn掺杂GaSb熔体中, 自然对流和施加旋转磁场引起的漩涡状强迫对流熔体是两种主要的对流形式. 在空间晶体的部分区域出现了非接触生长, 自由界面的出现引入了另外一个对流形式, 即Marangoni对流. 本研究对这些对流形式的具体影响进行了仔细的梳理.

晶体回收后, Chen等人^[36,37]在晶棒中部沿轴向切出(110)取向、厚0.5 mm的晶片用于生长条纹腐蚀分析, 腐蚀剂为 $\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{KMnO}_4$ 混合试剂. 对比研究发现, 生长条纹在空间晶体上的分布并不像地面晶体那样遍布整个切片, 而是仅仅在某些区域中出现, 在另外一些区域中则没有. 实验结果显示(图5), 生长段1, 4和尾部完全没有条纹, 籽晶部分布满条纹, 而生长段2和3有断续的条纹分布. 需要强调的是, 生长段2在距离籽晶端30 mm处条纹完全消失, 而生长段3各处条纹虽然长短各异, 但生长条纹还是遍布了整个区域. Mn掺杂GaSb空间晶体生长条纹分布示意图如图5所示.

生长段1和4未施加磁场, 且未出现自由表面, 因此浮力对流是最主要的对流形式. 浮力驱动的对流, 也称

图 5 (网络版彩图) 生长时序图及生长条纹分布图^[36]
Figure 5 (Color online) Cyclogram of the GaMnSb crystal growth and the schematic of striation distribution^[36].

为自然对流, 是由于熔体在不同的温度下密度的差异在重力作用下引起的一种交换热量的方式. 浮力对流的驱动力可以用一个无量纲数——Rayleigh数(Rayleigh Number)来描述^[40,41]:

$$Ra = g\beta\Delta TL^3 / \alpha\gamma, \quad (3)$$

其中 g 为重力加速度, β 为热膨胀系数, ΔT 为温度梯度, L 为熔池深度, α 为热扩散系数, γ 为动力黏度. 很显然, Ra 与重力加速度成正比. 可以预期, 在微重力环境下浮力对流强度将大为降低. Ra 有两个临界值, Ra_1 (小)和 Ra_2 (大). 在一定的高宽比下, 当 Ra 介于 Ra_1 和 Ra_2 之间时, 熔体中的自然对流是稳定的; 当 Ra 低于 Ra_1 时, 熔体中没有自然对流; 而当 $Ra > Ra_2$ 时, 熔体中就出现不稳定的自然对流, 形成生长条纹^[40,41]. 根据Foton-3M卫星上实验时的微重力水平(约 $1 \times 10^{-6}g_0$, g_0 为地面重力加速度), 通过计算可知, 在空间晶体生长初始阶段 Ra 的值为2.3. 在初始的高宽比下, Ra 的临界值 Ra_1 和 Ra_2 均在 10^5 – 10^6 量级. 显然, 由于 Ra 远小于 Ra_2 , 自然对流对生长条纹形成的影响几乎可以忽略不计.

在晶棒中部出现了自由表面, 因此Marangoni对流的影响不可忽略. Marangoni对流表现为两种形式: 温度驱动型和组分驱动型. 温度驱动型对流称为热毛细对流, 由于半导体熔体具有小的Prandtl数(流体动力黏度与热扩散系数的比值), 热毛细对流的影响通常较为剧烈. 理论模拟证实, 在浮力对流得到抑制而存在自由表面的情况下, 对流强度可以完全由热毛细对流所主导^[42]. 热毛细对流的驱动力由Marangoni数(Ma , Mar-

angoni Number) 这一无量纲数表征, 其两个临界值定义为 Ma_1 和 Ma_2 . Ma_1 对应二维稳定对流转换到三维稳定对流的临界值, 而 Ma_2 是稳定对流转换到失稳对流的临界值, $Ma > Ma_2$ 时晶体中产生生长条纹. 文献^[36]给出 Ma_2 的经验公式如下:

$$Ma_2 = 6.9 \times 10^4 Pr^{1.36}, \quad (4)$$

其中 Pr 为Prandtl数(GaSb取0.044^[4]). 经计算, Ma_2 约为1000. 而根据自由表面轴向长度(约10 mm)得到 $Ma = -(\partial\gamma/\partial T)(\Delta T)/\alpha\gamma = 500$, 小于 Ma_2 , 因此观察不到Marangoni对流引起的杂质条纹并不奇怪. 该实验结果表明, 通过合理设计晶体生长参数(温度梯度与自由表面长度), 避免由Marangoni对流造成的轴向微观偏析是有可能的.

在生长段2, 3施加了旋转磁场. 半导体熔体是导体, 在旋转磁场作用下, 熔体中产生了强迫对流. 通常, 旋转磁场驱动的强迫对流可以用磁Taylor数(Ta_m , Magnetic Taylor Number)这一无量纲数来描述^[43,44]:

$$Ta_m = B^2 R^4 \omega \sigma \rho / 2\gamma^2, \quad (5)$$

其中 B 为磁场强度, R 为直径, ω 为角频率, σ 为电导率, ρ 为熔体密度. 当 Ta_m 小于临界值 Ta_m^c 时, 对流是稳定的; 而当 Ta_m 大于 Ta_m^c 时, 对流不稳定, 随之出现生长条纹. 在其他因素不变的情况下, Ta_m^c 随熔池高宽比(Aspect Ratio)的减小而增大. 随着晶体生长的进行, 熔池高宽比减小, 因此在区域2中(图5)产生对流的失稳-稳定转变, 在实验结果上表现为生长条纹的再次消失.

在1 mT, 50 Hz磁场(H_1)下, 磁Taylor数的计算结果为 $Ta_{m1} = 230$; 而在2 mT, 100 Hz磁场(H_2)下, $Ta_{m2} = 1840$. 根据图6, 可以得知熔体高宽比在生长段2 (H_1 作用下)介于6.7–10, 而在生长段3(H_2 作用下)高宽比则位于3.7–6.7区间. 对于临界磁Taylor数, 一直缺少精确的数学表达式, 而理论模拟结果通常与实验结果之间存在出入. 上述工作给出了临界磁Taylor数在空间微重力环境下的实验值(图6), 这对于进一步研究旋转磁场效应及指导后续实验设计具有重要的参考价值.

5 通向组分均匀半导体

根据经典的Tiller理论, 当对流可以忽略而溶质输运过程由扩散完全控制时, 可以实现稳态生长, 即固体

图 6 临界Taylor数与生长过程的关系^[36]

Figure 6 Variations of critical Taylor number with the growth process^[36].

组分为恒定值。但是, 由于存在重力引起的浮力对流, 在地面条件下利用平衡法制备掺杂半导体或半导体合金晶体时, 难以实现纯扩散生长, 造成宏观组分分布不均匀。特别是对于存在溶解度间隙的中间组分化合物半导体合金, 相关应用主要以薄膜为主, 一般利用分子束外延或金属有机物化学气相沉积(MOCVD)等非平衡技术, 通过动力学手段抑制失稳分解而实现^[45,46]。缺少组分均匀的高质量体材料, 是化合物半导体合金研究面临的主要瓶颈之一。人们尝试了各种方法, 期望抑制浮力对流, 得到组分均匀的化合物半导体合金。地面普遍采用的措施有两种: 1) 施加旋转磁场产生强制对流, 补偿熔体中的自然对流; 2) 通过控制熔池深度来减小Rayleigh数(参见式(3), Rayleigh数与熔池深度的三次方成正比), 降低自然对流驱动力。例如, Ostrogorsky等人^[47,48]设计了下沉加热器这一特殊的加热模式, 大幅降低了有效熔池深度, 并减小了炉体温场梯度, 在地面条件下实现了Ge基和InSb基晶体的准扩散生长。尽管这些方法有一定的效果, 但距离实现完全的扩散生长, 得到组分均匀的半导体合金仍然有着相当的距离。

利用微重力环境, 抑制浮力对流以制备组分均匀分布的完美晶体, 是人们开展空间材料科学实验的重要原因之一。1970年代, Witt等人^[49]基于InSb开展的空间微重力晶体生长实验发现, 沿晶体轴向的杂质分布均一, 基本符合纯扩散生长的特征。但后来在GaAs和Ge空间晶体中, 发现杂质尽管在轴向是均匀分布的,

径向分布却与期望结果有较大的差距^[50]。最近, 我们利用天宫二号实验平台开展的Mn掺杂InSb晶体生长也未能完全避免组分的宏观偏析。这些结果都说明, 空间晶体生长并不能简单归结为纯扩散过程, 实际情况要复杂得多。在实际的空间飞行器中, 重力水平虽较地面大幅降低, 但却远不是零。残余重力(准静态加速度和动态加速度)的存在对于晶体生长过程有不可忽视的影响。Rayleigh数与静态加速度线性相关, 因此静态加速度对于溶质输运过程的作用不难理解。动态加速度本身是一种瞬时作用, 但Alexander等人^[51]的工作显示, 其对溶质输运过程的作用却可持续数千秒之久。稳态生长需要在生长界面处建立稳定的溶质分布, 包括残余重力在内的任何对于这一状态的破坏, 都可能导致组分宏观偏析的出现。

Liu等人^[52]以Te掺杂GaSb为研究对象, 对微重力条件下的Bridgman生长过程进行了详细的有限元数值模拟。理论模拟尽管不能完全再现空间晶体生长具体过程, 却是理解微重力环境下对流、溶质输运及组分偏析之间相互关系的必要工具, 对于在轨工艺设计也具有重要的指导意义。结果显示, 即便在 $10^{-6}g_0$ 的静态加速度条件下, 也会产生明显的径向分凝(图7)。随着静态加速度增加至 $10^{-3}g_0$, 径向分凝不断加剧。径向组分分凝与轴向有显著差别, 它并不随重力水平单调变化。在静态加速度大于 $10^{-3}g_0$ 时, 径向偏析又有所改善。综合多个理论及实验工作, 可以得出如下明确的结论: 在无对流(无重力)及强对流(地面)两种极限条件下, 晶体组分沿径向分布均匀。空间实验多数的重力水平在 10^{-3} – $10^{-5}g_0$, 恰恰是在这一区间, 难以避免径向组分的宏观偏析。残余重力对轴向组分分布的影响相对而言并不显著, 这就导致空间晶体生长实验中经常出现的轴向组分均匀、径向偏析严重的现象。

晶体生长方法创新, 有助于解决这一困境。近年来, 以垂直梯度凝固法(Vertical Gradient Freezing Method, VGF)为代表的新的晶体制备技术在组分均匀半导体合金生长方面展示出了巨大的潜力^[53]。VGF法是一种熔体晶体生长技术, 采用三明治(籽晶区-低熔点区-原料区)样品安瓿结构, 其中籽晶区与原料区为同一种材料。加热时, 低熔点区首先融化, 高熔点的籽晶区及原料区不断溶解进入液相区, 形成合金熔体; 籽晶-熔体界面处溶质饱和时, 合金晶体生长便自然发生(图8)^[53]。此时界面处的质量平衡方程为

图 7 不同微重力水平下熔体中的组分分布^[52]. (a) $10^{-6}g_0$, (b) $10^{-5}g_0$, (c) $10^{-4}g_0$, (d) $10^{-3}g_0$, (e) $10^{-2}g_0$
 Figure 7 Concentration field in the melt under different gravity levels^[52]. (a) $10^{-6}g_0$, (b) $10^{-5}g_0$, (c) $10^{-4}g_0$, (d) $10^{-3}g_0$, (e) $10^{-2}g_0$.

图 8 (网络版彩图) GaInSb 合金的垂直梯度凝固法生长. (a) 垂直梯度凝固法生长 GaInSb 半导体合金原理图; (b) 垂直梯度凝固法所需的温场条件; (c) GaSb-InSb 赝二元相图
 Figure 8 (Color online) Growth of GaInSb alloy by the vertical gradient freezing method. (a) Schematic illustration of GaInSb growth by the vertical gradient freezing method; (b) the temperature field needed for the vertical gradient freezing method; and (c) GaSb-InSb pseudo-binary phase diagram.

$$(C_L - C_S)R = -D \frac{\partial C_L}{\partial x}, \quad (6)$$

其中 C_L 和 C_S 分别代表固-液界面两侧液相和固相中的

溶质浓度, R 为自发生长速度, D 为扩散系数. 假设 C_L 只与温度相关, 即 $C_L = C_L(T)$, 则式(6)右侧可写作

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = \frac{\partial C_L}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (7)$$

于是, 式(6)变为

$$(C_L - C_S)R = -D \frac{\partial C_L}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (8)$$

其中 $\partial T / \partial x$ 为固-液界面处的温度梯度, $\partial C_L / \partial T$ 则依赖于溶质分布, 一般情况下较为复杂. 当忽略对流的影响, 溶质传输过程仅由扩散决定时, 界面处 C_L 在给定温度下可认为取饱和值, 即与液相线对应的溶质浓度一致. 若在固定温度梯度下缓慢降温, 并使得固-液界面的温度恒定, 式(6)右侧取为定值. 也就是说, VGF 法原则上可以生长出组分均匀的多元半导体合金. 但是, 在重力场下, 只有在体系径向尺寸很小(准一维情况)时, 自然对流的影响才可近似忽略. 当体系径向尺寸较大时, 由于自然对流的作用, 界面附近溶液很容易出现过饱和或欠饱和, 上面讨论的情况不再成立. 因此, 移动液相区法在地面原则上只能制备直径很小的组分均匀晶体. 空间微重力环境独特的实验环境有助于解决这一问题. 另外, VGF 法不需要任何机械传动机构, 只需要精确的一维温场控制即可实现高质量晶体生长, 这一点对于微重力晶体生长实验尤为有利^[53]. 在微重力环境下, 任何的机械运动都可能带来 g -颤动的问题, 而 VGF 法可以完全避免上述问题. 因此, VGF 用于空间晶体生长实验, 优势异常突出.

Yu 等人^[53]利用实践十号科学卫星开展了 GaInSb 化合物半导体合金的微重力生长. GaInSb 是一种重要的光电材料, 特别适合用于高效热光伏电池的制备. 对于 1000–1500°C 的低温热光伏系统, 半导体吸收体带隙介于 0.4–0.7 eV 时转换效率最高, 传统的二元化合物半导体均不满足该条件, 但 GaInSb 合金却可做到带隙与辐射体温度的完美匹配^[54,55]. GaSb 熔点为 712°C, InSb 熔点为 525°C, GaSb-InSb 体系生长温度低, 其赝二元相图如图 8 所示. 熔点较低这一特点非常适合进行微重力晶体生长, 有利于节约空间有限的动力资源. 由于 GaSb-InSb 是一个典型的 III-V 组半导体合金体系, 基于其得到的空间晶体生长规律也可以非常方便地推广到其他的材料体系. GaInSb 晶体生长时固-液界面的温度梯度保持为 6 °C/cm, 在轨实验按照预定的流程顺

利完成. 晶体回收后解剖分析发现, GaSb/InSb/GaSb三明治晶锭结构在执行在轨生长工艺流程之后融为一个整体. 晶体直径约7 mm, 紧接籽晶处出现了自由表面, 呈现出较明显的非接触生长特征. 详细电子探针成分分析表明, 无论沿轴向还是径向, 组分分布都非常均匀(组分起伏小于2%), 明显优于传统方法如切氏法所得到的结果^[56], 达到了实验的预期目标. 此外, 半导体熔体是一种具有低Prandtl数的流体^[4], 在地面条件下很难获得稳定的对流条件, 解析求解难度极大, 这既影响对于晶体生长过程的深入理解, 也不利于导出精确的晶体生长参数. 微重力有助于隔离地面各种干扰因素, 得到溶质扩散系数等关键晶体生长参数的准确数值, 目前这方面的工作正在进行中.

6 总结与展望

作为空间资源综合开发与利用的重要组成部分, 我国学者一直在返回式卫星、飞船和天宫实验室中进行空间材料科学的实验研究. 通过努力, 我国在空间材料科学研究, 特别是III-V族半导体空间生长研究, 取得了一系列重要的成就.

1) 在返回式卫星上生长得到了器件级的半绝缘GaAs, 利用其制备的低噪声场效应晶体管和模拟开关集成电路性能大大超过地基器件; 基于GaAs空间材料研究, 我国学者澄清了半绝缘GaAs的晶格膨胀机理, 创建了预测材料晶格参数的普适物理模型, 提出了无损检测GaAs化学配比的新方法.

2) 借助于微重力环境, 抑制了熔体静压力的影响, 实现了GaSb及InSb两种材料的非接触生长. 研究表明, 非接触生长明显降低了材料的位错密度, 为提高载流子迁移率等电学性能提供了可行的技术方案.

3) 利用俄罗斯Foton-3M返回式卫星实验平台, 研究了浮力对流、Marangoni对流及旋转磁场引起的强迫对流对Mn掺杂GaSb微观偏析的影响, 加深了对微

重力条件下的溶质输运规律的认识.

4) 将垂直梯度凝固法这一新型晶体生长方法应用于GaInSb半导体合金生长, 获得了组分均匀分布的GaInSb材料, 为解决组分均匀合金体材料的平衡法制备难题提供了新的思路.

尽管我国III-V族半导体空间生长研究取得了一系列进展, 但是受条件所限, 我们的工作主要集中于点的层面, 并未在面的层次形成全面突破. 以往微重力材料科学注重具体问题研究, 现在则越来越体现出大科学的特点. 一方面, 大批量、系统性研究取代孤立的个体性研究, 成为领域主流. 另一方面, 学科交叉的重要性日益凸显, 微重力材料科学的进步离不开流体力学及理论物理等学科的协助. 第三, 原位观测等硬件系统研制在微重力材料科学研究方面的作用愈发突出, 实时、动态的晶体生长信息是深入理解微重力效应的关键, 也是创新之源. 随着我国载人航天的发展和空间站的建设完善, 为我们适应新形势下的新要求提供了关键的平台保障.

在今后的工作中, 我们需要立足于前期基础及优势材料体系, 基于空间站上的空间实验平台进行系统性研究. 前期工作显示了垂直梯度凝固法在制备组分均匀半导体合金方面的优势, 今后可尝试将这种新方法拓展到更多的材料体系. 此外, 我们在俄罗斯Foton-3M卫星上开展的工作证实旋转磁场在调控溶质输运过程的重要作用, 但工作仍不够全面系统. 伴随着空间站的建立, 我国空间实验硬件条件将会相应升级, 配备旋转磁场装置并开展后续的深入研究也就顺理成章. 在非接触生长方面, 通过获得的空间实验结果指导地面材料制备, 获取低位错密度、高载流子迁移率的地基晶体, 也是今后需要着重研究的课题. 另外, 在微重力材料理论上我们的基础较为薄弱, 通过未来开展更多和更深入的空间与地面比对实验研究, 这一局面有望得到彻底改观. 基于前期的研究积累以及我国的平台优势, 相信今后会有更多原创性的工作涌现出来.

致谢 向华北电力大学陈诺夫教授及中国科学院物理研究所潘明祥研究员在本文准备过程中提供的帮助表示诚挚的谢意.

参考文献

- 1 Gillies D C, Lehoczky S L, Szofran F R, et al. Effect of residual accelerations during microgravity directional solidification of mercury cadmium

- telluride on the USMP-2 mission. *J Cryst Growth*, 1997, 174: 101–107
- 2 Kinoshita K, Arai Y, Inatomi Y, et al. Effects of temperature gradient in the growth of $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ crystals by the traveling liquidus-zone method on board the International Space Station. *J Cryst Growth*, 2016, 455: 49–54
- 3 Borisenko E B, Kolesnikov N N, Senchenkov A S, et al. Crystal growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ by the traveling heater method in microgravity on board of Foton-M4 spacecraft. *J Cryst Growth*, 2017, 457: 262–264
- 4 Cröll A, Kaiser T, Schweizer M, et al. Floating-zone and floating-solution-zone growth of GaSb under microgravity. *J Cryst Growth*, 1998, 191: 365–376
- 5 Ostrogorsky A G, Marin C, Churilov A, et al. Reproducible Te-doped InSb experiments in microgravity science Glovebox at the International Space Station. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 364–371
- 6 Chen K, Kapadia R, Harker A, et al. Direct growth of single-crystalline III-V semiconductors on amorphous substrates. *Nat Commun*, 2016, 7: 10502
- 7 Chen S, Li W, Wu J, et al. Electrically pumped continuous-wave III-V quantum dot lasers on silicon. *Nat Photon*, 2016, 10: 307–311
- 8 Zhou B J, Zhong X R, Cao F N, et al. Melt-growth of GaAs single crystals under microgravity. *J Semicond*, 1988, 9: 548–552
- 9 Wang Z G, Shi Z W, Xu S D, et al. Electrical and optical studies of GaAs single crystals prepared under microgravity. *J Semicond*, 1988, 9: 553–557
- 10 Wang Z G, Li C J, Cao F N, et al. Electrical characteristics of GaAs grown from the melt in a reduced-gravity environment. *J Appl Phys*, 1990, 67: 1521–1524
- 11 Wang Z G, Li C J, Wan S K, et al. Spatial distributions of impurities and defects in Te- and Si-doped GaAs grown in a reduced gravity environment. *J Cryst Growth*, 1990, 103: 38–45
- 12 Wang Z, Lin L, Li C, et al. Electrical properties of semi-insulating GaAs grown from the melt under microgravity conditions. *Chin Phys Lett*, 1996, 13: 553–556
- 13 Liu S, Vabishchevich P P, Vaskin A, et al. An all-dielectric metasurface as a broadband optical frequency mixer. *Nat Commun*, 2018, 9: 2507
- 14 Lin L, Zhong X, Chen N F. Improvement of stoichiometry in semi-insulating gallium arsenide grown under microgravity. *J Cryst Growth*, 1998, 191: 586–588
- 15 Chen N F, Wang Y T, Zhong X R, et al. Structural properties of SI-GaAs grown in space. *Adv Space Res*, 1999, 24: 1211–1214
- 16 Chen N F, Zhong X, Lin L, et al. Semi-insulating GaAs grown in outer space. *Mater Sci Eng-B*, 2000, 75: 134–138
- 17 Chen N F, Wang Y, He H, et al. Nondestructive measurements of stoichiometry in undoped semi-insulating gallium arsenide by X-ray bond method. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 3890–3892
- 18 Chen N F, Wang Y, He H, et al. Effects of point defects on lattice parameters of semiconductors. *Phys Rev B*, 1996, 54: 8516–8521
- 19 Liliental-Weber Z, Lin X W, Washburn J, et al. Rapid thermal annealing of low-temperature GaAs layers. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 2086–2088
- 20 Chen N F, He H, Wang Y, et al. Stoichiometric defects in semi-insulating GaAs. *J Cryst Growth*, 1997, 173: 325–329
- 21 Chen N F, Zhong X, Lin L, et al. Comparison of field effect transistor characteristics between space-grown and earth-grown gallium arsenide single crystal substrates. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 478–479
- 22 Lee W J, Kim H J, Kang J, et al. Transparent perovskite barium stannate with high electron mobility and thermal stability. *Annu Rev Mater Res*, 2017, 47: 391–423
- 23 Peng C, Chen N F, Gao F, et al. Liquid-phase-epitaxy-grown $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{GaAs}$ for room-temperature 8–12 μm infrared detectors. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 242108
- 24 Palosz W, Volz M P, Cobb S, et al. Detached growth of germanium by directional solidification. *J Cryst Growth*, 2005, 277: 124–132
- 25 Duffar T, Dusserre P, Picca F, et al. Bridgman growth without crucible contact using the dewetting phenomenon. *J Cryst Growth*, 2000, 211: 434–440
- 26 Kaiser N, Cröll A, Szofran F R, et al. Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials. *J Cryst Growth*, 2001, 231: 448–457
- 27 Harter I, Dusserre P, Duffar T, et al. Wetting of III–V melts on crucible materials. *J Cryst Growth*, 1993, 131: 157–164
- 28 Sylla L, Paulin J P, Vian G, et al. Effect of residual gaseous impurities on the dewetting of antimonide melts in fused silica crucibles in the case of bulk crystal growth. *Mater Sci Eng-A*, 2008, 495: 208–214
- 29 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

- 30 Ostrogorsky A G, Marin C, Volz M, et al. Initial transient in Zn-doped InSb grown in microgravity. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 3243–3248
- 31 Cröll A, Volz M P. Detached bridgman growth—a standard crystal growth method with a new twist. *MRS Bull*, 2009, 34: 245–250
- 32 Schweizer M, Cobb S D, Volz M P, et al. Defect density characterization of detached-grown germanium crystals. *J Cryst Growth*, 2002, 235: 161–166
- 33 Pletikosić I, Ali M N, Fedorov A V, et al. Electronic structure basis for the extraordinary magnetoresistance in WTe_2 . *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 216601, arXiv: [1407.3576](https://arxiv.org/abs/1407.3576)
- 34 Solin S A, Thio T, Hines D R, et al. Enhanced room-temperature geometric magnetoresistance in inhomogeneous narrow-gap semiconductors. *Science*, 2000, 289: 1530–1532
- 35 Moussa J, Ram-Mohan L R, Sullivan J, et al. Finite-element modeling of extraordinary magnetoresistance in thin film semiconductors with metallic inclusions. *Phys Rev B*, 2001, 64: 184410
- 36 Chen X F, Chen N F, Wu J L, et al. Chemical etching of a GaSb crystal incorporated with Mn grown by the Bridgman method under microgravity conditions. *J Semicond*, 2009, 30: 083006
- 37 Chen N F, Bai Y M, Chen W C, et al. Progress of microgravity material research during the period of 2007–2009. *Chin J Space Sci*, 2010, 30: 504–515
- 38 Yesilyurt S, Vujisic L, Motakef S, et al. A numerical investigation of the effect of thermoelectromagnetic convection (TEMC) on the Bridgman growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$. *J Cryst Growth*, 1999, 207: 278–291
- 39 Volz M P, Walker J S, Schweizer M, et al. Bridgman growth of germanium crystals in a rotating magnetic field. *J Cryst Growth*, 2005, 282: 305–312
- 40 Müller G, Neumann G, Weber W. Natural convection in vertical Bridgman configurations. *J Cryst Growth*, 1984, 70: 78–93
- 41 Müller G, Neumann G, Matz H. A two-Rayleigh-number model of buoyancy-driven convection in vertical melt growth configurations. *J Cryst Growth*, 1987, 84: 36–49
- 42 Strelov V I, Kuranova I P, Zakharov B G, et al. Crystallization in space: Results and prospects. *Crystallogr Rep*, 2014, 59: 781–806
- 43 Barz R U, Gerbeth G, Wunderwald U, et al. Modelling of the isothermal melt flow due to rotating magnetic fields in crystal growth. *J Cryst Growth*, 1997, 180: 410–421
- 44 Lyubimova T P, Croell A, Dold P, et al. Time-dependent magnetic field influence on GaAs crystal growth by vertical Bridgman method. *J Cryst Growth*, 2004, 266: 404–410
- 45 Lu Y, Wang C, Gao Y, et al. Microstructure map for self-organized phase separation during film deposition. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 086101
- 46 Huynh S H, Ha M T H, Do H B, et al. Impact of interfacial misfit dislocation growth mode on highly lattice-mismatched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ epilayer grown on GaAs substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 102107
- 47 Ostrogorsky A G. Numerical simulation of single crystal growth by submerged heater method. *J Cryst Growth*, 1990, 104: 233–238
- 48 Ostrogorsky A G, Sell H J, Scharl S, et al. Convection and segregation during growth of Ge and InSb crystals by the submerged heater method. *J Cryst Growth*, 1993, 128: 201–206
- 49 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
- 50 Witt A F. Crystal growth and segregation under zero gravity: Ge. *J Electrochem Soc*, 1978, 125: 1832–1840
- 51 Alexander J I D, Ouazzani J, Rosenberger F. Analysis of the low gravity tolerance of Bridgman-Stockbarger crystal growth. *J Cryst Growth*, 1989, 97: 285–302
- 52 Liu Y C, Chen W C, Ge P W, et al. Computational analysis of the vertical Bridgman growth of Te doped GaSb under microgravity. *Chin Phys Lett*, 2000, 17: 775–777
- 53 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. *Microgravi Sci Technol*, 2016, 28: 143–154
- 54 Lenert A, Bierman D M, Nam Y, et al. A nanophotonic solar thermophotovoltaic device. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 126–130
- 55 Dong Q, Liao T, Yang Z, et al. Performance characteristics and parametric choices of a solar thermophotovoltaic cell at the maximum efficiency. *Energy Convers Manage*, 2017, 136: 44–49
- 56 Tsaur S C, Kou S. Growth of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloy crystals by conventional Czochralski pulling. *J Cryst Growth*, 2003, 249: 470–476

Growth of III-V semiconductor crystals under microgravity

YIN ZhiGang^{1,2}, ZHANG XingWang^{1,2*} & WU JinLiang¹

¹ Key Lab of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

The low-gravity environment aboard the space provides a unique platform for both understanding the crystal-growth-related phenomena that are masked by gravity on the earth and exploring new crystal growth techniques. III-V semiconductor crystal growths were carried out under microgravity and the main results include: device-grade semi-insulating GaAs single crystal with improved stoichiometry was grown under microgravity condition, and low noise field-effect transistors and analog switch integrated circuits were fabricated and the performances were better than their terrestrial counterparts; detached Bridgman growth was realized in two model systems of GaSb and InSb by suppressing the hydrostatic pressure of melt, and largely reduced dislocation densities in the materials were observed; the contributions of buoyancy-driven convection, Marangoni convection and rotation magnetic field forced convection on the microscopic segregation were carefully studied; the vertical gradient freezing method was employed to grow semiconductor alloys and chemically homogeneous GaInSb crystal was obtained. In this review, the main progresses in these aspects are summarized and the future challenges are discussed.

microgravity, crystal growth, III-V semiconductors

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

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0174](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0174)