

# GaSb 单晶空间生长<sup>\*</sup>

葛培文<sup>①\*\*</sup> 西永颂<sup>②</sup> 李超荣<sup>①</sup> 霍崇儒<sup>①</sup> 中村卓义<sup>②</sup>  
 黄卫东<sup>②</sup> A.E. Voloshin<sup>③</sup> A.A. Lomov<sup>③</sup>

(①中国科学院物理研究所, 北京 100080; ② Department of Electronics Engineering, The University of Tokyo 7-3-1, Ilongo, Bunkyo-Ku, Tokyo 113, Japan; ③Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospekt 59 117333 Moscow, Russia)

**摘要** 空间的微重力给晶体生长提供了一个消除自然对流、由纯扩散控制的生长环境, 为提高晶体质量创造了条件, 引起晶体生长研究人员的关注。中国科学院物理研究所和日本东京大学电子工程系合作, 1992 年在中国第 14 颗返回式卫星上成功地生长了一根  $\phi 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  外形完整的 GaSb 单晶。对空间生长的晶体的研究显示: 晶体在空间生长部分无 I 类生长条纹, 表明晶体生长时既无自然对流也没有 Marangoni 对流。位错密度测定表明, 晶体在空间生长期熔体未与坩埚器壁接触时生长的晶体位错密度接近于零, 而熔体与坩埚器壁接触后位错密度迅速增高。详细叙述了该晶体的生长和研究, 分析了微重力对晶体生长的影响, 并对空间晶体生长的发展提出看法。

**关键词** 锡化镓 半导体 单晶生长 空间 微重力 返回式卫星

由于微电子技术在国防、工业、科学技术和人们日常生活中的重要作用, 半导体晶体材料已成为不可缺少的重要工业原料。地面上生长大直径无位错硅单晶的技术已非常成熟, 在巨大的市场需求驱动下, 形成了规模庞大的硅单晶生长产业。Ⅲ~V 族化合物半导体, 主要是 GaAs 和 GaSb, 是仅次于硅单晶的重要半导体材料。它们是良好的电子和光电子器件(特别是超高速器件)的基片, 也是制造太阳能电池和探头的极佳功能材料。然而, 晶体本身以及掺质的化学均匀性一直是困扰晶体质量提高的一个难题。在空间这一无热对流环境生长晶体, 则被认为是解决这一问题的途径之一。

许多作者在空间进行了生长Ⅲ~V 族化合物半导体单晶的试验<sup>[1~11]</sup>。在空间生长晶体, 与地面生长相比, 实验条件要差得多。因此, 空间晶体生长实验既有成功, 也有失败。即使是成功的实验生长的晶体, 也不能与地面上成熟工艺生长的晶体相比。尽管如此, 这些实验仍然给出了不少极有价值和令人欣慰的结果, 显示了微重力的作用和潜在的商业价值。经 20 多年的研究, 较一致的看法是, 现阶段在空间开展晶体生长研究, 主要目的在于发展空间进行晶体生长的能力, 提高对空间晶体生长一些基本问题的认识, 探索在空间生长高质量半导体晶体的可行性。具有较低熔点、地面研究又较透彻的材料, 是空间晶体生长研究的理想对象。

2000-08-08 收稿

\* 中国科学院基金资助项目

\*\* E-mail: gepw@sun.ihep.ac.cn

GaSb 是重要的化合物半导体材料, 其物理性能优于 InSb。它的熔点(712℃)虽比 InSb(525℃)高, 但比 GaAs(1 240℃)还低许多。空间生长晶体, 安全尤为重要。GaSb 的蒸汽压极低( $10^3$  Pa), 空间实验十分安全。GaSb 的这些优点, 使其成为空间半导体晶体生长研究的最佳对象之一。

本文是对 1992 年在中国第 14 颗返回式卫星上进行的一次 GaSb 单晶空间生长实验<sup>[12]</sup>, 和对这次实验结果的分析研究<sup>[13~15]</sup>的综合报道。文章将详细叙述该晶体的生长和研究, 分析微重力对晶体生长的影响, 并对空间晶体生长的发展提出看法。

## 1 生长实验

GaSb 单晶的空间生长实验, 是在中国空间技术研究院兰州物理研究所为 GaAs 单晶空间生长研制的空间晶体生长炉上进行的。在 GaAs 坩埚周围的保温棉中放置了 4 个不同条件的 GaSb 坩埚试样, 它们是:

1<sup>#</sup>: 未掺杂 GaSb 样品放在未经喷砂打磨内壁的石英坩埚中;

2<sup>#</sup>: 未掺杂 GaSb 样品放在经喷砂打磨内壁的石英坩埚中;

3<sup>#</sup>: 掺 Te 的 GaSb 样品放在未经喷砂打磨内壁的石英坩埚中;

4<sup>#</sup>: 掺 Te 的 GaSb 样品放在经喷砂打磨内壁的石英坩埚中。

采用 4 种不同状况试样的目的是, 在完成空间生长的同时, 能够了解坩埚内壁表面状况对 GaSb 晶体生长的影响。GaSb 样品的尺寸是  $\phi 6\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ , 石英坩埚的尺寸是  $\phi 10\text{ mm} \times 65\text{ mm}$ 。试样晶体的轴向为〈111〉, 让 B 面对高温端。这意味着在空间生长时籽晶表面是 B(Sb) 面。试样经切割、滚磨抛光后, 室温下用  $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 3 : 12$  的腐蚀液进行化学抛光。石英坩埚在  $10^{-4}\text{ Pa}$  的高真空下封结。为完成空间生长实验, 在地面进行了多次试验, 确定石英坩埚在空间晶体生长炉中的最佳位置。

中国第 14 颗返回式卫星于 1992 年 10 月 6 日 14 时 20 分发射升空, 1992 年 10 月 13 日 12 时 20 分成功回收。实验按预定程序进行。空间晶体生长炉 1992 年 10 月 13 日 2 时 30 分通电, 10 时 30 分断电。实验进行时无任何记录。空间实验的 4 个样品中, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 在空间完成了再结晶, 而 1<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 没有熔化。但 2<sup>#</sup> 样品没保留住籽晶, 得到的是多晶。我们在 3<sup>#</sup> 样品上, 保留了 4 mm 的籽晶, 得到一根外形完整的单晶(图 1), 取得了空间掺 Te 的 GaSb 单晶 Bridgman 生长的成功。本文的研究工作均是对这根晶体(3<sup>#</sup> 样品)进行的。

由图 1 可见, 空间实验时, 样品从一端开始熔化, 停止在距另一端 4 mm 处。未熔化部分,

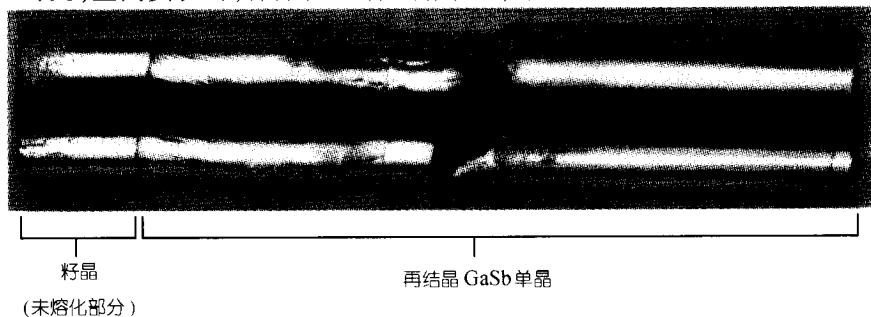


图 1 3<sup>#</sup> 样品保留了 4 mm 的籽晶, 得到一根外形完整的单晶

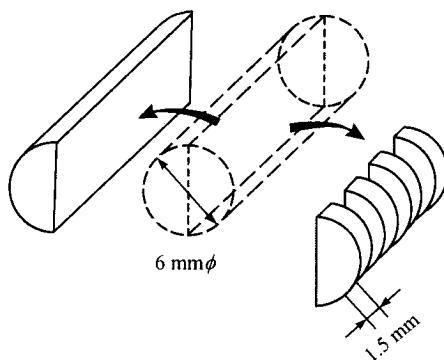


图 2 沿轴向将晶体剖成两块以(110)面为表面的晶体试样

其中一块保留为纵切片;另一半再剖成一组  
1.5 mm 厚的横切片

抛后,用  $\text{HF:HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:4:9$  的腐蚀液进行腐蚀.

图 3 是经腐蚀后晶体纵切片的局部放大照片. 照片清楚显示, 晶体的籽晶部分, 系地面生长的, 存在 I 类生长条纹, 而空间生长部分则没有 I 类生长条纹. 这与其他研究者的报道是一致的, 无论是在我们这次空间生长实验之前还是之后的空间实验. 消除 I 类生长条纹, 是空间微重力环境对晶体质量提高的一个极重要的贡献. 其原因在于微重力环境消除了重力驱动的对流.



图 3 经腐蚀后晶体纵切片的局部放大照片

需要提出的是, 除重力驱动的对流外, 表面张力驱动的 Marangoni 对流也会在晶体中引起 I 类生长条纹<sup>[16, 17]</sup>. 既然我们的晶体中不存在 I 类生长条纹, 生长时熔体中就既不存在重力驱动的对流, 也不存在 Marangoni 对流. 那么, 为什么我们这个 GaSb 生长体系不存在 Marangoni 对流呢? 在文献[15]中, 我们曾作了解释. 认为是样品尺度较小, 熔体表面各部分温差小, 因此它们之间的表面张力差也小. 小的表面张力差不足以在熔体中驱动 Marangoni 对流. 另一种解释是, GaSb 表面形成一层极薄的氧化物膜, 这样熔体也就没有自由表面, 当然也不会有 Marangoni 对流. T. Hibiya 对此作了进一步解释, 认为 GaSb 与氧的亲和力比 Si 与氧的强, 很容易形成氧化物膜<sup>1)</sup>. 如果是这样的话, 微重力环境将可能为Ⅲ~Ⅴ族化合物半导体单晶质量的提高作出重要贡献.

1) Hibiya T., 私人通信

在断电后的降温生长过程中, 起了籽晶的作用. 空间生长的前期, 空间生长的晶体直径比籽晶稍小, 熔体未与石英坩埚壁接触. 随着生长的进行, 由于 GaSb 结晶时体积膨胀, 晶体的直径慢慢增大. 到生长至 1.25 cm 处, 熔体开始与石英坩埚壁接触. 这与 Witt 等人<sup>[1]</sup>在 Skylab 上进行的 InSb 生长上观察到 InSb 未与石英坩埚壁接触的现象是一致的. 我们的实验在 GaSb 上再次证明了这一点.

## 2 生长条纹

如图 2 示, 沿轴向将晶体剖成两块以(110)面为表面的晶体试样. 其中一块保留为纵切片; 另一半再剖成一组 1.5 mm 厚的横切片. 纵切片和横切片均经机械磨

### 3 纯扩散

用光荧光分析法(spatially resolved photoluminescence, SRPL)对空间生长的晶体中 Te 含量进行了分析<sup>[15]</sup>. 图 4(a) 是 Te 含量分布曲线. 由于没有这次空间晶体生长速率数据, 我们用两种不同生长速率( $R = 2 \text{ cm/h}$  和  $R = 1 \text{ cm/h}$ )按纯扩散计算了 Te 在空间生长的晶体中的分布, 见图 4(b). 可以看出晶体中 Te 的分布是接近纯扩散控制生长模式的. 用同样的方法测定了地面生长的 GaSb 晶体中 Te 含量分布曲线(图 4(c)), 反映出与空间生长的晶体的明显区别, 其物质输运系由对流控制的. 我们的实验再次证明, 空间微重力环境里物质输运是由扩散控制的.

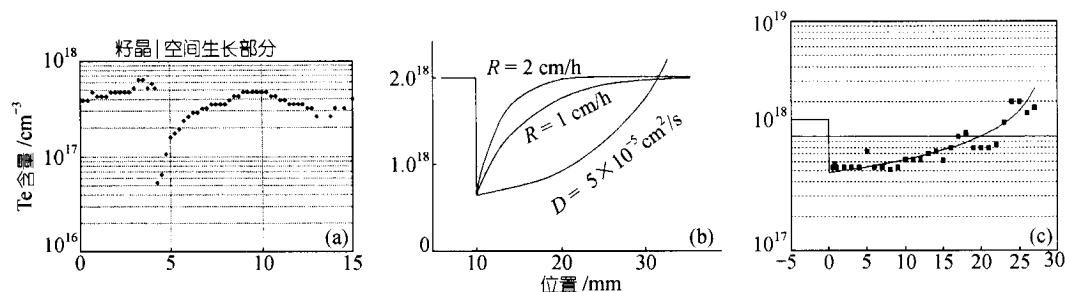


图 4 晶体中 Te 含量分布曲线

(a) 空间生长的 GaSb 晶体中 Te 含量分布曲线, (b) 用两种不同生长速率( $R = 2 \text{ cm/h}$  和  $R = 1 \text{ cm/h}$ )计算了 Te 在空间生长的晶体中的分布, (c) 地面生长的 GaSb 晶体中 Te 含量分布曲线

### 4 结构完整性和非接触生长

图 5 系空间生长的晶体横切片经腐蚀后的照片, 和由蚀坑得出的晶体位错密度轴向分布. 图 5(a)~(h)8 张照片, 分别对应于图 5(i) 中自左至右第 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 和 15 各测量点. 由图 5(i) 可清楚看出, 起初由于熔体未与石英坩埚壁接触, 空间生长晶体的位错密度虽一度稍比籽晶高, 但很快下降, 直到接近零. 当熔体与石英坩埚壁接触后, 晶体位错密度迅速升高.

摄取了空间生长晶体的纵切片的 X 射线形貌照片(图 6). 实验条件是: MoK $\alpha$  辐射, 202 衍射, 反常透射. 可以把晶体分成 4 部分: 籽晶部分(S)、孪晶生成前空间生长部分(第 1 部分)、孪晶界以后部分(第 2 部分)和结束生长部分(第 3 部分). 籽晶部分除存在生长条纹外, 还有一些位错线, 位错密度为  $10^2 \text{ cm}^{-2}$ . 这些位错线的大部分进入空间生长部分中的第 1 部分, 并在 1~2 mm 内走出晶体. 第 1 部分中, 位错密度开始也是  $10^2 \text{ cm}^{-2}$ , 后来降至零. 孪晶的形成引发了许多位错, 因此孪晶界以后部分(第 2 部分)位错密度上升至  $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . 结束生长部分(第 3 部分)由于存在因熔体与坩埚接触造成的强应力, 位错密度更上升至  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

图 6 中还能看到一些微缺陷, 无论是在地面生长的籽晶部分, 还是在空间生长部分. 为更进一步鉴别空间生长晶体的结构完整性, 用三轴晶衍射技术测定了籽晶部分和孪晶生成前空间生长部分(第 1 部分)的 TCD(triple crystal diffraction)曲线. 实验条件是, MoK $\alpha$  辐射, 单色器为 Si(220) 3 次衍射的凹型晶体, 分析器为 Si(220) 平晶单次衍射. 单色器、样品和分析器的排

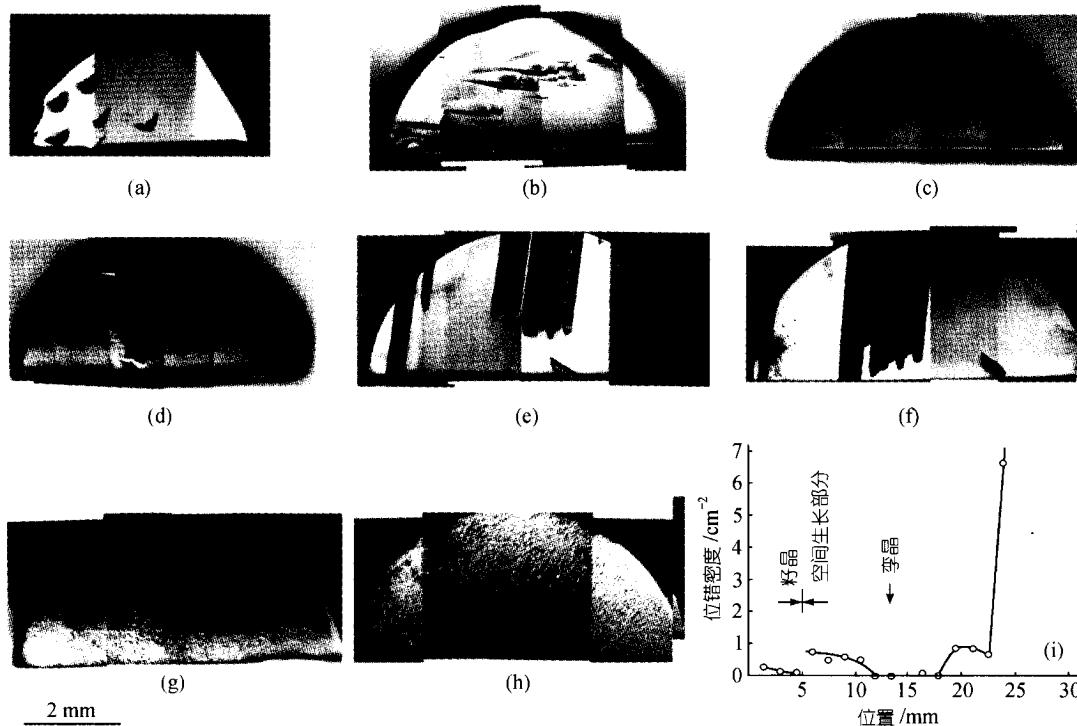


图5 空间生长晶体的蚀坑照片和位错密度轴向分布

列为( $n, -m, n$ )方式。三轴晶衍射有多种扫描方式<sup>[18]</sup>。其中之一是,样品偏离 Bragg 角一定角度,进行 $2\theta$ 扫描。图7是样品偏离(220)Bragg 角  $\alpha = \pm 60''$ 时,分析器的扫描曲线。图中,M为主衍射峰,峰位在  $\phi = 2\alpha$ ,来源于晶体的动力学衍射,与晶体的完整性直接相关;D为漫散射,峰位在  $\phi = 0$ ,来源于晶体的点缺陷散射及表面的粗糙度;P为赝峰,峰位在  $\phi = \alpha$ ,来源于单色器的衍射效应。通过晶体主衍射峰(动力学衍射)和漫散射峰的强弱可以表征晶体的完整性。主衍射峰越强,说明晶体的结构越完整,漫散射峰越弱,则表明晶体的点缺陷密度较低并且表面较平整。从图7可以看出,空间无接触生长部分的TCD 曲线的主衍射峰很强,无明显的漫散射峰,说明晶体的完整性高,晶体的结构性能好。而籽晶部分的主衍射峰很弱,说明其完整性并不高,但其漫散射却很低,因而点缺陷密度很低。对比籽晶和空间无接触生长部分的TCD 曲线,可以看出空间生长部分结构上比地面生长的籽晶部分更完整。李晶生成前空间生长部分(第1部分)晶体完美性很高的原因可能与下列因素有关:(i)样品的这部分与坩埚无接触,因而没有因坩埚的作用而形成应力、污染及异质形核等问题;(ii)生长时既无自然对流也没有 Marangoni 对流,物质运输系纯扩散控制,这样在抑制由成分不均匀形成的生长条纹的同时,也减少了由于 Te 的聚集而形成点缺陷的机会。

从空间生长的晶体在位错密度和 TCD 曲线可以看出,在空间只要实现非接触生长,也是可以生长出与地面生长的晶体在晶体结构上一样好的晶体。

## 5 讨论

要生长一根好晶体,有两个要素:成分均匀和结构完整。

成分要均匀,既要组成晶体本体的成分均匀,这在化合物半导体尤为重要,也要求掺质分布均匀。成分不均匀,将影响半导体的特性,影响用该晶体制成的器件的性能。空间微重力环境,在这点上发挥了其独特的优势。我们的实验再次证明,微重力环境,由于重力驱动的对流得到极大的抑制,在生长的晶体中消除了Ⅰ类生长条纹。其他实验者还证明,空间生长的GaAs晶体的化学配比比地面生长的晶体更接近理想配比<sup>1)</sup>。正如本文前面提到的,除重力驱动的对流外,表面张力驱动的Marangoni对流也会在晶体中引起Ⅰ类生长条纹。由于GaSb与氧的亲和力比Si与氧的亲和力强,生长时熔体表面形成一层极薄的氧化膜,GaSb生长时就没有自由表面,从而抑制了Marangoni对流的形成。这将使空间生长成为提高Ⅲ~V族化合物半导体晶体质量的有效途径。

结构要完整,特别是表征结构完整性的位错密度要低。这一点是空间生长的弱处,因为空间生长的条件比不上地面,生长装置在体积、重量、能耗、控制等诸方面都受到极严的限制。当然也有生长方法和生长工艺的原因。不少空间生长的晶体,能达到成分均匀,结构完整性则较差。我们的这次空间生

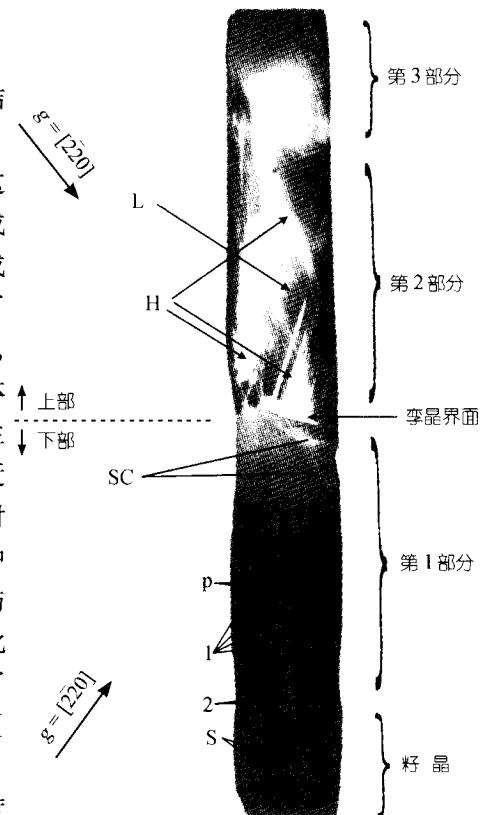


图 6 空间生长晶体的纵切片的 X 射线形貌照片 (MoK $\alpha$  辐射, (202) 衍射)

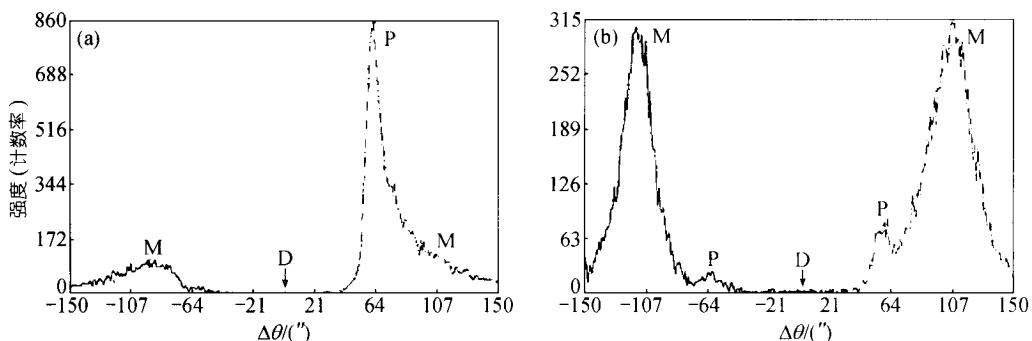


图 7 粒子和空间生长的晶体 TCD 曲线 (CuK $\alpha$  辐射, (220) 衍射)

图中 M 为主峰, 来源于晶体的动力学衍射, P 为赝峰, 来源于单色器的有限分辨率, D 为漫散射峰, 来源于晶体内部的微缺陷和晶体的表面粗糙度等; (a) 粒子, (b) 空间生长的晶体

1) 林兰英, 陈诺夫. 第四届全国微重力科学学术会议, 1999 年 9 月 21~24 日, 福建厦门

长实验表明,只要做到无接触生长,空间生长的晶体也能达到极完整的结构。

我们的实验和其他许多空间生长实验都只证明了,在空间生长半导体单晶能提高晶体质量。然而,所有空间生长的晶体均与实用要求差距甚远。要达到实用水平还有许多许多工作要做,有许多问题要深入研究。比如Ⅲ~V族化合物熔体的 Marangoni 对流,熔体在微重力下的形态,以及何种生长方法更适于空间使用等。

**致谢** 作者感谢中国空间技术研究院兰州物理研究所谢燮和奚日升研究员在空间生长上的合作,感谢日本静岡大学熊川征司和早川泰弘教授提供了高质量掺 Te 的 GaSb 单晶。德国 Freibour 大学 K. W. Benz 教授、日本 NEC 公司 T. Hibiya 教授和美国 Clarkson 大学 W. R. Wilcox 教授,对这次实验的分析使作者受益非浅,作者深表感谢。

### 参 考 文 献

- 1 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(2): 276~283
- 2 Yee J F, Lin M, Sarma K, et al. The influence of gravity on crystal defect formation in InSb-GaSb alloys. *J Crystal Growth*, 1975, 30 (2): 185~192
- 3 Walter H U. A mechanism for generation of pulsating growth and nonrotational striations during initial transient of solidification. *J Electrochem Soc*, 1976, 123(7): 1 098~1 105
- 4 Walter H U. Generation and propagation of defects in indium antimonide. *J Electrochem Soc*, 1977, 124(2): 250~258
- 5 Lendvay E, Harsy M, Goeroeg T, et al. The growth of GaSb under microgravity conditions. *J Crystal Growth*, 1985, 71(3): 583~590
- 6 周伯骏,林兰英,钟兴儒. 在太空从熔体生长 GaAs 单晶. 见:林兰英,主编. 中国微重力科学与空间实验. 北京:中国科学技术出版社,1988. 27~31
- 7 张仿清,张 莉,陈光华,等. 微重力环境下 InSb 晶体生长. 见:林兰英,主编. 中国微重力科学与空间实验. 北京:中国科学技术出版社,1988. 40~45
- 8 Zhong X, Lin L, Li X, et al. Preparation of 24 mm diameter GaAs crystal in space. *Microgravity Q*, 1993, 3: 115~118
- 9 Herrmann F M, Müller G. Growth of GaAs crystals by the floating-zone technique under microgravity. In: Sahm P R, Keller M H, Schiewe B, eds. *Scientific Results of the German Spacelab Mission D-2*. Bonn: WPF, 1995. 473~479
- 10 Cröll A, Tegetmeier A, Benz K W. Floating-zone growth of GaAs under microgravity during the D-2 mission. In: Sahm P R, Keller M H, Schiewe B, eds. *Scientific Results of the German Spacelab Mission D-2*. Bonn: WPF, 1995. 480~485
- 11 Danilewsky A N, Benz K W. THM-Growth of GaAs from GA-Solutions MD-ELI-TRABE. In: Sahm P R, Keller M H, Schiewe B, eds. *Scientific Results of the German Spacelab Mission D-2*. Bonn: WPF, 1995. 486~493
- 12 Ge P, Nishinaga T, Huo C, et al. Recrystallization of GaSb under microgravity during China returnable satellite No. 14 mission. *Microgravity Q*, 1993, 3: 161~165
- 13 Ge P, Nishinaga T, Huo C, et al. Bridgman growth of GaSb crystal: plan and ground based research. In: *46th International Astronautical Congress*: October 2-6 1995 Oslo, Norway (IAF-955-J.2.05). 1995
- 14 Nishinaga T, Ge P, Huo C, et al. Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity. *J Crystal Growth*, 1997, 194: 96~100
- 15 Nakamura T, Nishinaga T, Ge P, et al. Distribution of Te in GaSb by Bridgman technique under microgravity. *J Crystal Growth*, 2000, 211: 441~445
- 16 Cröll A, Müller W, Nitsche R. Floating-zone growth of surface-coated silicon under microgravity. *J Crystal Growth*, 1986, 79: 65~70
- 17 Cröll A, Müller W, Nitsche R. Dopant distribution in semiconductor crystals under microgravity. In: *Proceedings of 6th European Symposium on Materials Sciences Under Microgravity Conditions*: Bordeaux (ESA SP-222), 1986. 87~94
- 18 李超荣. X 射线三晶衍射及其应用. *物理*, 1994, 23(1): 46~50