

# 我国首次空间生长 GaAs 单晶 实验的结果分析

黄良甫 谢 燮 谈晓臣 张中礼 何 平

中国空间技术研究院兰州物理研究所, 兰州, 730000

1990年4月26日; 1991年1月21日收到修改稿

在空间微重力环境中,用重熔再结晶法从悬浮熔体生长了掺杂 Te-GaAs 单晶,晶体从中间断开表明长悬浮熔体的不稳定性,晶体中部未见杂质条纹说明浮力对流已消失,而外层有杂质条纹表明存在 Marangoni 对流,晶体中杂质含量减少和宏观分布不均匀,是短熔区杂质分凝机制控制和杂质 Te 从熔体挥发的结果,晶体中的高位错缺陷是快速生长和退火时产生的热应力以及界面籽晶侧的空位团崩塌造成的。

PACC: 8180; 8110F

## 一、引 言

人们期望在空间微重力环境中能长出化学组分更均匀、结构更完整的晶体,这是近20年一些发达国家竞相利用各种航天器开展晶体生长实验的主要动机。迄今在空间生长 GaAs 晶体实验已有四、五次,其中较成功的是用熔液生长法长出直径为 8mm,厚为 3.8mm 的晶体,但仅在邻近籽晶处是单晶,而且在掺杂 Te 的结晶体中有周期性的细密的杂质条纹,位错密度也并不很低<sup>[1]</sup>。

为了考察空间微重力环境对化合物半导体 GaAs 晶体生长的影响,在我国 1987 年 8 月 5 日发射的 FSW-1 返回式卫星上搭载,用重熔再结晶法进行了从悬浮熔体生长掺杂 Te-GaAs 单晶实验,获得直径为 10mm,长度分别为 10mm 和 7mm 两块火炬头状单晶。本文将介绍这次空间实验的基本原理和主要结果,重点分析空间生长晶体的形貌特征、掺杂质分布及结构缺陷情况。

## 二、实 验 原 理

我国返回式卫星是低轨道对地定向三轴稳定卫星,能提供优良的微重力环境,其准稳态微重力水平优于  $1 \times 10^{-3}g$  ( $g$  是地面标准重力加速度),姿态控制推力器对搭载炉的随机脉冲干扰幅度不超过  $2 \times 10^{-4}g$ <sup>[2]</sup>,为防止卫星上对地遥感仪器活动对微重力环境引起更大的干扰,在晶体生长期间它停止工作。

用于这次实验的掺杂 Te-GaAs 籽晶锭条是中国科学院半导体研究所提供的,直径

为 9mm, 长度为 100mm, 载流子浓度约  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 中部悬空, 两端镶嵌在外径为 17mm, 长度为 130mm 的石英安瓿中(见图 1)。为了在生长时使熔体保持在  $1 \times 10^5 \text{Pa}$  砷压的氛围中, 安瓿内先抽成高真空后再封入 18mg 砷, 并将安瓿两头冷端加热到不低于  $610^\circ\text{C}$ 。石英安瓿被置于螺旋形电阻加热器的中间, 在四周充填多层耐高温绝热材料, 并保持在高真空。

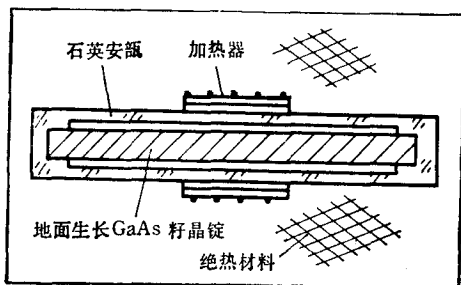


图1 GaAs 晶体生长安瓿及加热器结构示意图

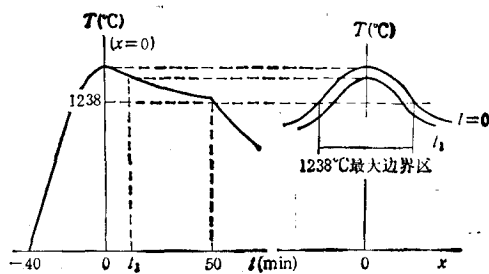


图2 GaAs 晶体生长实验原理 (a) 安瓿中部外壁的温度变化 (b) 降温时安瓿外壁的轴向温度分布

由于条件限制,这次空间生长晶体采用较简单的重熔再结晶法,安瓿中部外壁加热至GaAs 的熔点( $1238^\circ\text{C}$ )以上后,通过控制加热功率使炉膛降温,从而使悬空的GaAs 熔区两端凝固界面相向位移而重结晶。其基本原理如图2所示。

用上天的炉子和加热控制程序在地面作模拟实验时,安瓿中部外壁最高温度达到 $1265^\circ\text{C}$ ,GaAs 最大熔区长度为64mm,在降温后最初的20min内,安瓿外壁的轴向温度分布可近似用下述余弦函数拟合:

$$T = 1238 + (27 - 0.6t) \cos \frac{\pi x}{64 - 1.4t} \quad x \leq 32, t \leq 20.$$

这里  $t(\text{min})$  是炉膛的降温时间,  $x(\text{mm})$  是沿安瓿外壁距炉心的轴向距离。这时安瓿中部外壁约以  $0.6^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率降温,壁温达  $1238^\circ\text{C}$  位置的位移速率约  $0.7\text{mm}/\text{min}$ 。炉膛温度分布之所以这样安排,是为了尽可能使凝固界面前沿的温度梯度和位移速率保持一定。在降温的后期,炉膛内的轴向温度场偏离余弦分布,壁温为  $1238^\circ\text{C}$  位置的位移速率加快,同时这里的温度梯度减小。在地面生成的晶体塌落在卧放安瓿的底部,其形貌不规则,而且没有得到单晶。

### 三、实验结果与分析

搭载炉在卫星上工作时未检测安瓿管壁的温度分布。卫星返地后晶体的测试工作由中国科学院半导体研究所完成,这里仅对此作些分析和推断。

#### 1. 晶体形貌

空间生长晶体因熔体断开而成两块:一块外表光滑,呈火炬头状,我们称为1号晶体;另一块中间有个缺口,沿其轴剖切后发现缺口附近的晶体中有孔洞,并且部分熔体已回缩而包在地面生长籽晶和空间初期生长晶体的外表,我们称为2号晶体。从外形观察

可以肯定,在空间 GaAs 熔体没有接触安瓿壁,两块晶体都是从悬浮熔体生长的。经 X 射线衍射检验,1 号晶体都是单晶,2 号晶体是在单晶外还包了一层多晶和一块小角度晶界单晶。图 3 示出它们沿生长轴的剖面结构。

由图 3 可见,在空间微重力环境中熔区实际长度只有 35mm,断开位置约位于熔区的 1/3 长度处。这是微重力下从悬浮熔体生长晶体时常出现的一种现象。

在同样的加热条件下,空间的熔区约为地面熔区的一半,说明在空间熔体中的传热减弱。其主要原因是在微重力下悬浮熔体中的热对流大大减弱和热扩散放慢,而在地面重力作用下熔体接触安瓿底壁,使得通过安瓿壁直接对熔体传热加快,而且浮力对流和热扩散较强。在空间和地面,炉膛本身的热性能变化不大,因炉膛保持高真空,消除了气体对流传热的影响。

空间熔体的断裂再次表明长悬浮液桥的不稳定性。这里悬浮熔体的长度与直径比 ( $L/d$ ) 约为 4,既超出 Xu Shuo chang (徐硕昌) 根据有限长真实模型得到的维持液桥稳定的必要条件  $L/d < \pi/2^{[3]}$ ,也超出早期 Rayleigh 根据无限长液桥模型给出的判据  $L/d < \pi$ 。断裂部位不在熔区的中心,也与文献 [4] 给出的理论推算结果相符合。但是,从 1 号晶体尾部的尖端外形和 2 号晶体的缺口位置判断,熔体断裂不是发生在熔区最长时,而是在晶体生长的后期,此时这里的熔体直径已变得很小,2 号晶体中部熔体内聚集的气泡突然外逸既使晶体产生一个大缺口,又对这段细径熔体强烈扰动,从而引起破裂,这时 1 号晶体尾部尚未凝固的那部分熔体在表面张力作用下已来不及回缩而形成圆弧面,而 2 号晶体未凝固的熔体较多,尾部后来逐渐回缩才成钝角面。

2 号晶体外层特别是缺口尾部的那些多晶,是由于后期生长太快以及熔体断裂后的回缩包覆部分快速冷却而形成的。至于为什么在初期生成的单晶体尾部出现孔洞和一侧有块小角度晶界单晶,还有待进一步研究。

## 2. 杂质分布

1 号晶体沿生长轴剖切后,再在其中一块的 A, B, C 三个不同位置沿 {100} 晶面定向切割取样。

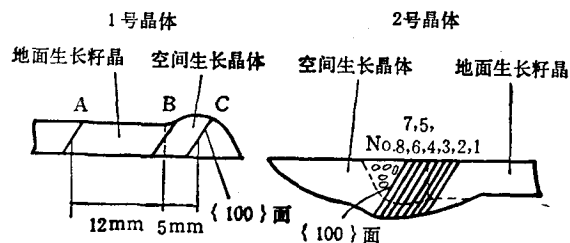


图 4 GaAs 晶体分析样品的取样位置示意图

2 号晶体沿生长轴剖切后,除在其中一块的纵剖面上取样外,还在另一块上沿 {100} 面每隔 0.5mm 定向切割取样,共 8 块,每块厚约 0.5mm。如图 4 所示,1 号晶体上的样品 A 是地面生长籽晶上切下的,样品 B 既有籽晶又有空间生长单晶;2 号晶体上的 No. 1 为籽晶样品, No. 2, 3, 4

为籽晶与空间生长晶体共存样品, No. 5, 6, 7, 8 则是空间生长晶体样品。

2号晶体一块纵剖面样品和1号晶体B、C样品经抛光与KOH溶液阳极腐蚀后,作了杂质条纹显示<sup>[5]</sup>。在放大4.4倍的纵剖面样品上,观察到地面籽晶中有清晰的周期性杂质条纹,粗的宽约 $70\mu\text{m}$ ,周期为 $180\mu\text{m}$ ,而与它邻近的空间生长单晶的中部和边缘均未观察到这种条纹。放大27.5倍观察B和C样品,其中部也没有杂质条纹,在它们的边缘附近却有,而且从表面一直延续到约2mm深处,但条纹较弱,粗的宽约 $7\mu\text{m}$ ,细的依稀可辨,周期在 $50\mu\text{m}$ 以上。

空间生长单晶边缘附近出现的杂质条纹,最可能是与时间相关的Marangoni对流引起的。因为在轨卫星上重力水平降低了4—5个数量级,GaAs熔体中浮力对流已消失,炉膛在降温过程中又不会出现温度起伏。Marangoni对流是由熔体自由表面的表面张力梯度驱动产生的,这里的GaAs熔体悬浮,而且存在温度梯度和组分浓度梯度产生的表面张力梯度,经估算,其Marangoni数已高达 $10^3$ — $10^4$ 数量级。

照理在2号晶体纵剖面样品的空间生长单晶边缘部位也应该显示出这种条纹来,因为杂质条纹事实上已深入到表面以下2mm处。在这个样品的边缘之所以未显示出来,其原因主要是空间生长单晶中的条纹太细密,B和C样品晶面的法线方向又与生长轴有一小夹角,导致它们在沿轴剖切的纵剖面上的投影更加细微,而且观察纵剖面样品只放大了4.4倍;其次是因为邻近籽晶的空间生长单晶中,杂质Te的含量已比籽晶中约低了一个数量级(后面将叙述),条纹中微分凝富集的Te量减少,导致条纹自身的分辨率不高。

空间生长单晶中部未观察到杂质条纹,表明在空间GaAs熔体中浮力对流的确已经消失,从而减小了凝固界面的热不稳定性,晶体生长速率的波动,抑制了杂质的微分凝起伏,同时表明存在于空间熔体边缘的Marangoni对流可能还未影响到熔体的中部。

用Hall系数法、电化学C-V法、阴极荧光光谱法和电子探针(分析灵敏度为100ppm)测量2号晶体No.1—8样品的载流子浓度和Te的含量<sup>[6,7]</sup>。图5是测得的No.1—8样品的平均载流子浓度( $n$ )分布。图6是No.3样品逐点测量的载流子浓度分布, $z$ 向是沿样品对称轴方向, $r$ 向则偏一个角度。可见,空间生长单晶中载流子浓度分

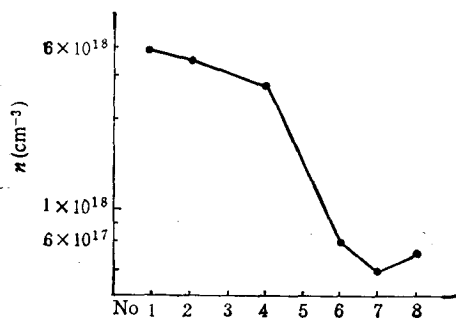


图5 Hall系数法测得的各样品平均载流子浓度分布 300K

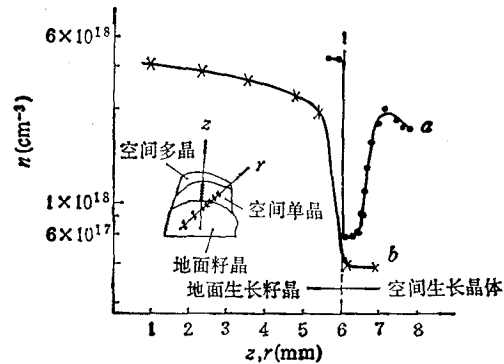


图6 No.3样品的载流子浓度分布 300K 曲线a为阴极荧光光谱法测量( $z$ 向);曲线b为电化学C-V法测量( $r$ 向)

布不均匀,平均约比地面生长籽晶的低一个数量级,从籽晶到空间生长单晶的界面附近载流子浓度陡变为很低,然后逐渐提高。另外,用电子探针测得籽晶中Te的含量高达 $2 \times$

$10^{19}\text{cm}^{-3}$ , 在空间生长单晶中却没有检测到 Te, 而在边缘的多晶晶界处 Te 的偏析竟高达 3% 以上。可惜这次没有专门测量 Te 的径向分布。

根据正常凝固时的杂质分布关系, 邻近界面的空间生长晶体中与籽晶中 Te 的浓度之比, 是表示 Te 在 GaAs 中的平衡分凝系数  $k_0$ 。图 6 大体反映了沿生长方向杂质浓度的分布规律, 因 GaAs 中的载流子浓度大体与杂质 Te 含量成比例, 只是在杂质浓度较高时杂质微沉淀更趋严重, 所以可估算出  $k_0 \leq 0.1$ 。这与地面的结果大体符合。

照理, 在扩散机制控制下晶体按一定速率生长的初始过渡区, 杂质浓度一开始就会很快上升, 但图 6 表明在  $300\mu\text{m}$  范围内杂质含量一直保持在最低值。原因可能是, 虽然生长初期安瓿外壁降温较快, 但由于熔体与籽晶界面附近从升温到降温的热惰性, 凝固界面前沿的实际降温很慢, 使得该区域的生长速率保持很低, 杂质 Te 的有效分凝系数仍然接近于  $k_0$  值。这是一个特殊生长区, 此后的生长加快, Te 浓度则相应增加。至于在晶体尾部有大量 Te 的偏析, 乃是由于熔体较短, 凝固接近完毕时, 尾部剩余很少的熔体中富集了大量的 Te。

空间生长的单晶中部杂质 Te 之所以这样贫乏, 除了与杂质分凝有关外, 还可能受 GaAs 熔体中 Te 大量挥发的影响, 因在 GaAs 熔点附近 Te 的蒸气压高达  $10^6\text{Pa}$ , 而安瓿冷端温度约在  $800^\circ\text{C}$ , 安瓿中又预先未加 Te, 从熔体大量逸出的 Te 便在冷端沉积下来。这样, 因无法确定剩余熔体中杂质 Te 的平均浓度, 故这里不能估算后来 Te 在 GaAs 中的有效分凝系数。

### 3. 结构缺陷

用熔融 KOH 腐蚀法对 1 号晶体 A, B, C 三个样品作了位错观察, 其平均位错密度变化情况如图 7 所示, 表明空间生长单晶中的位错密度几乎比籽晶中的高一个数量级, 在界面上出现密排位错, 界面籽晶侧的位错密度既比籽晶中的高, 也比界面空间生长单晶侧的高。用透射电子显微镜也观察到空间生长单晶中有一些位错线或位错网络<sup>[8]</sup>。

空间生长单晶中为什么会有这样高密度的位错呢? 我们认为, 可能主要是生长过程及其之后的退火冷却过程较快, 引起热应力增大, 进而导致位错增殖。这次实验在界面附近一开始就形成了高密度位错, 也许是又一个重要原因。起初, 晶体生长速率很慢, 界面附近杂质

Te 的浓度梯度很大, 界面籽晶侧的许多 Te 在高温下扩散进入刚生成的单晶中, 籽晶侧则留下许多空位, 并聚集成空位团, 最终崩塌而造成界面籽晶侧的高位错。图 6 曲线 b 界面籽晶侧载流子浓度的渐减现象, 表明这里已损失许多杂质 Te。虽然籽晶的遗传会使高密度位错向空间生长单晶中延伸, 但由于界面附近降温很慢, 对流大大减弱, 生长较稳定,

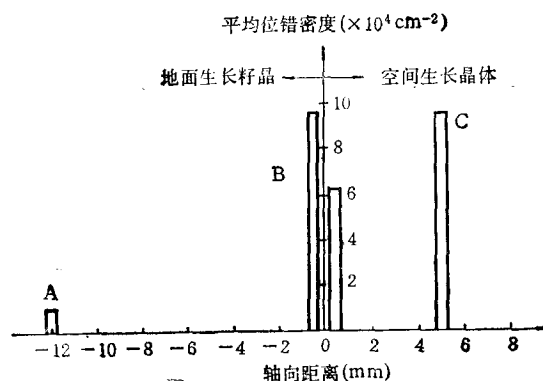


图 7 1 号晶体不同位置的平均位错密度

加上杂质贫乏,使得界面空间生长单晶侧的位错少于籽晶侧。

用透射电子显微镜和阴极荧光形貌技术还观察了 2 号晶体 No. 2 和 No. 3 样品的微缺陷特征及其分布。见到籽晶与空间生长单晶的界面是条暗线,在其两侧有宽约  $5\mu\text{m}$  的亮带,这是几乎没有发现微缺陷或微沉淀物的“清洁区”,但在籽晶中见到了密度为  $10^7-10^8\text{cm}^{-2}$ ,尺度为  $0.1-0.2\mu\text{m}$  的不规则的微缺陷,空间生长单晶中微缺陷则降低了约一个数量级。

前面位错观察时曾发现界面上存在密排位错,故这里见到的一条界面暗线是位错线,因此,由于位错线对微缺陷的吸附,导致在其附近形成没有微缺陷的“清洁区”,这个“清洁区”并不意味着是微重力条件使晶体完整性得到改善。空间生长单晶中微缺陷或微沉淀物的减少,主要是由于杂质含量大大降低的缘故。

这次空间实验是中国科学院半导体研究所、中国空间技术研究院兰州物理研究所和空间飞行器总体设计部许多同志共同完成的,在此一并致谢。

- [1] H. Rodot *et al.*, *Physica*, B **116** (1983), 168.
- [2] 黄良甫、罗崇泰,中国空间科学技术, (6) (1988), 31.
- [3] Xu Shuochang, *Proc. of Inter. Conf. on Fluid Mechanics*, Beijing, China, July. (1987), p.254.
- [4] J. Meseguer, *J. Fluid Mech.*, **130** (1983), 123.
- [5] 周伯骏等,半导体学报, **9** (1988), 548.
- [6] 王占国等,半导体学报, **9** (1988), 553.
- [7] 李成基、林兰英,中国微重力科学与空间实验首届学术讨论会文集,中国科学技术出版社,北京, (1988), 58 页.
- [8] 范缇文、林兰英,中国微重力科学与空间实验首届学术讨论会文集,中国科学技术出版社,北京, (1988), 62 页.

## ANALYSIS OF RESULTS OF CHINESE FIRST EXPERIMENT ON GaAs SINGLE CRYSTAL GROWTH IN SPACE

HUANG LIANG-FU   XIE XIE   TAN XIAO-CHEN

ZHANG ZHONG-LI   HE PING

*Lanzhou Institute of Physics of Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou, 730000*

(Received 26 April 1990; revised manuscript received 21 January 1991)

### ABSTRACT

By the method of remelting and recrystallization, the GaAs single crystal doped with Te grew from the floating melt in microgravity environment in space. The GaAs single crystal broke in the middle, showing that the long floating melt was not stable. No impurity striations were found in the middle part of the crystal, which indicated that buoyancy-driven convection disappeared, but they were observed on the outer layer of the crystal, showing that there existed Marangoni convection. The control of segregation mechanism of impurities in the short melting zone and the volatilization of Te impurity from the melt resulted in the decrease of impurity contents and nonuniform macroscopic distribution of impurities in the crystal. The dislocation defect in the crystal was due to the thermal stress caused during rapid growth and the collapse of vacancy clusters at the side of interface seed crystal.

**PACC:** 8180; 8110F