第24卷 第6期 空 间 科 学 学 报 Vol.24, No.6
2004 年 11月 CHINESE JOURNAL OF SPACE SCIENCE Nov., 2004

神舟飞船生长 GaMnSb材料过程及性能分析*

张富强 陈诺夫 吴金良 钟兴儒 林兰英
(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)
(中国科学院力学研究所国家微重力实验室)

摘 要

利用神舟 3 号飞船 (SZ-3) 上的多样品空间晶体炉制备出 GaMnSb 材料. 所设计的石英安瓿使用氧化铝棉毡和特殊设计制造的氮化硼坩锅进行减震, 经受住了严峻的力学环境的考验, 完成了材料的空间生长实验, 达到了空间生长材料的初步要求. 对空间生长的 GaMnSb 晶体进行了 X 射线能谱分析和 X 射线衍射分析, 发现空间生长的 GaMnSb 是多晶结构. 对未获得 GaMnSb 单晶的原因进行了分析, 发现空间晶体炉温度的波动和提供能量的不足是导致生成 GaMnSb 多晶结构的主要原因. 由于在晶体生长的初始阶段晶体炉提供的能量不足, 使 GaSb 单晶部分未能熔化, 从而导致 GaMnSb 材料的生长在没有籽晶的情况下进行.

关键词 神舟 3 号飞船; 微重力; GaMnSb; 稀磁半导体

1 引言

Ⅲ-Ⅴ 族基稀磁半导体是一种新型的半导体材料, 兼具磁性材料和半导体材料的特性, 在微电子和光电子领域具有广泛的潜在应用前景, 越来越引起人们的重视 [1]-[3]. 在 Ⅲ-Ⅴ 族半导体中, GaSb 是一种重要的材料, GaSb 基材料在低阈值电压激光二极管 [4],[5]、高量子效率光探测器 [6]、高频率器件 [7],[8]、光学和输运特性可裁剪的超晶格 [9] 和高效率的热光伏特电池 [10] 等方面得到了重要应用. 因此, 对 GaSb 基稀磁半导体的研究, 可以把磁性和 GaSb 的优良特性相结合, 寻找出性能更好、用途更广的材料体系.

在重力环境中, Mn 在 GaSb 中的浓度分布不均匀, 容易生成多相结构, 因而很难制备 GaMnSb 稀磁半导体的体单晶. 目前, 在重力环境中只能采用离子注入和分子束外延等方法制备稀磁半导体单晶薄膜. 在微重力环境中, Mn 在 GaSb 中的浓度分布会更加均匀, 从而使制备 GaMnSb 磁性半导体的体单晶成为可能.

在返回式卫星 [11] 和神舟 2 号 (SZ-2) 飞船上曾制备了 GaSb 材料, 积累了一定的经验. 鉴于 GaMnSb 的熔点与 GaSb 很接近, 同时在学术上也具有重要意义, 因此选择 GaMnSb 作为 SZ-3 的参试样品. 这样不仅充分利用了空间生长的机会, 同时又具有很好的连贯性和系统性. 对于材料的生长参数, 如生长温度、安瓿尺寸和生长速率等, 只需做少量修正.

* 国家载人航天工程, 国家自然科学基金项目(60176001)和国家重点基础研究专项经费(G20000365)共同资助
2004-02-28 收到原稿, 2004-07-09 收到修定稿

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

本文介绍了 SZ-3 上 GaMnSb 稀磁半导体材料的制备，并用 X 射线能谱和 X 射线衍射等方法分析了 GaMnSb 的特性.

2 GaMnSb 的空间生长

GaMnSb 在多样品空间晶体炉中进行制备. 多样品空间晶体炉依靠自动控制来完成 6 种材料的制备，为了实现材料在空间的连续生长，在多样品空间晶体炉中预先储存 6 个安瓿. 稀磁半导体单晶的空间生长能否成功就首先取决于石英安瓿结构的合理与否，所以对安瓿的设计是材料制备研究的主要前期工作.

2.1 安瓿结构设计

安瓿设计的主要硬性指标是它的外形尺寸. 合适的外形尺寸可以确保安瓿与其储存舱精密配合，使之具有良好的抗震性能. 所有 6 个安瓿的外形尺寸相同，其长度为 (218 ± 0.5) mm，其粗管的外径为 (21.9 ± 0.1) mm. 其次，要按照 SZ-3 上的具体情况在一定的范围内确定安瓿的最优化重量，最终的安瓿重量是 (165 ± 2.5) g.

因为空间不存在重力，在空间生长单晶和在地面生长单晶有很大的不同，如熔体在空间的形状、传热和传质方式等，所以对安瓿的设计要考虑空间实验的特点. 另外，飞船的发射和回收舱的着陆都会伴随强烈的震动，单晶的空间生长就必须克服这些破坏性的震动. 安瓿内部构设计的关键技术和相应的考虑如下.

(1) 安瓿管和石英零件用德国进口的高纯石英管加工，坩埚为气相热解法生长的高纯 BN.

(2) 安瓿内部结构的抗震措施之一是使用氧化铝棉毡缓冲材料，另外氧化铝棉毡还可以吸收热膨胀的应力冲击，使安瓿不致破裂.

(3) 安瓿在真空下密封. 特别要确保密封质量，否则一旦出现微漏就会使安瓿在加热时发生爆炸.

(4) 所有的安瓿零部件都要经过严格的清洁处理，包括去油、腐蚀、清洗和烘烤等. 特别注意要去除易气化物质，否则易气化物在高温下气化会导致安瓿爆炸. 缓冲材料氧化铝棉毡具有粘合剂，为防止气化，在大气中对氧化铝棉毡作长时间高温处理，去除黏合剂.

(5) 石英管内径不可能完全一致，而一旦装盛晶体的 BN 坩埚与石英管内径有一点松动，二者的碰撞就会导致安瓿破裂. 所以，使用壁厚 1 mm 以上的 BN 坩埚，并将坩埚的外径研磨至与石英管内径形成滑动配合. 但壁厚的 BN 坩埚会阻止热量的传递，为减少坩埚壁的热阻，在机床上研磨坩埚中部的外径，使坩埚中部的壁厚减薄至 0.5 mm.

2.2 飞行实验最终技术状态的确定

在 SZ-3 上生长 GaMnSb 稀磁半导体的安瓿结构与 SZ-2 上生长 GaSb 的安瓿结构基本相同. 所不同的是， SZ-3 上的参试锭料不是一根完整的 GaSb 单晶，而是由一段长 4 cm 作为籽晶的 GaSb 单晶 ($\phi 15\,\text{mm} \times 40\,\text{mm}$) 和一段长 2 cm 的 $Ga_{1-x}Mn_xSb$ 多晶材料 ($\phi 15\,\text{mm} \times 20\,\text{mm}$) 组成，其中 $x = 0.05$—0.10.

GaMnSb 的熔点略高于 GaSb，为确保 GaSb 单晶和 GaMnSb 多晶能够同时熔化，又能保留部分 GaSb 单晶不容化，作为籽晶，进行了反复的地面模拟试验，并最终确定了在空间生长 GaMnSb 的工艺条件. 在生长过程中对炉丝的温度进行监测，因为炉丝温度比

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

安瓿温度约高 40°C，所以设置的生长温度为 800°C.

3　空间生长结果及分析

3.1　GaMnSb 晶体的空间生长过程

在 SZ-3 上，GaMnSb 的生长历时 14 h. 所设计的石英安瓿承受住了载人飞船发射时的剧烈震动，安瓿外形完好无损，并且内部仍然维持了较高的真空度（见图 1）.

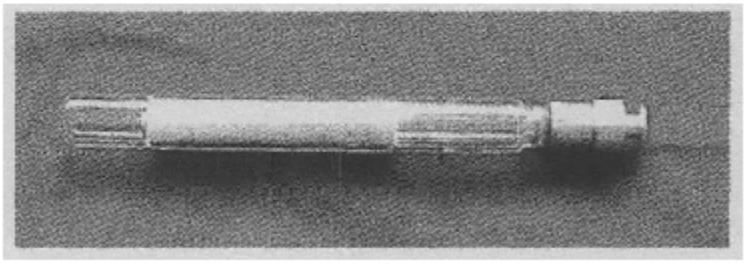

图 1　完成空间生长实验后回收的 GaMnSb 安瓿

Fig.1　The recovered GaMnSb ampoule after the space growth.

打开安瓿后发现 GaSb 单晶全部没有熔化，与 GaMnSb 多晶锭料完全分开，表明 GaMnSb 的空间生长是在没有籽晶的情况下进行的. 整个 GaMnSb 锭料的表面显示出熔化的特征，这说明 GaMnSb 多晶锭料已经熔化. 将空间生长的 GaMnSb 锭料表面用细砂纸打毛，用肉眼就可以判断出空间生长的 GaMnSb 晶锭仍然是多晶.

GaMnSb 空间生长的温度曲线和样品位置曲线如图 2 所示. 图中的 $T1$—$T5$ 段为升炉温的过程，$T5$—$T6$ 段是锭料熔化的过程. 从图中的实测温度曲线可见，在 $T5$—$T6$ 段

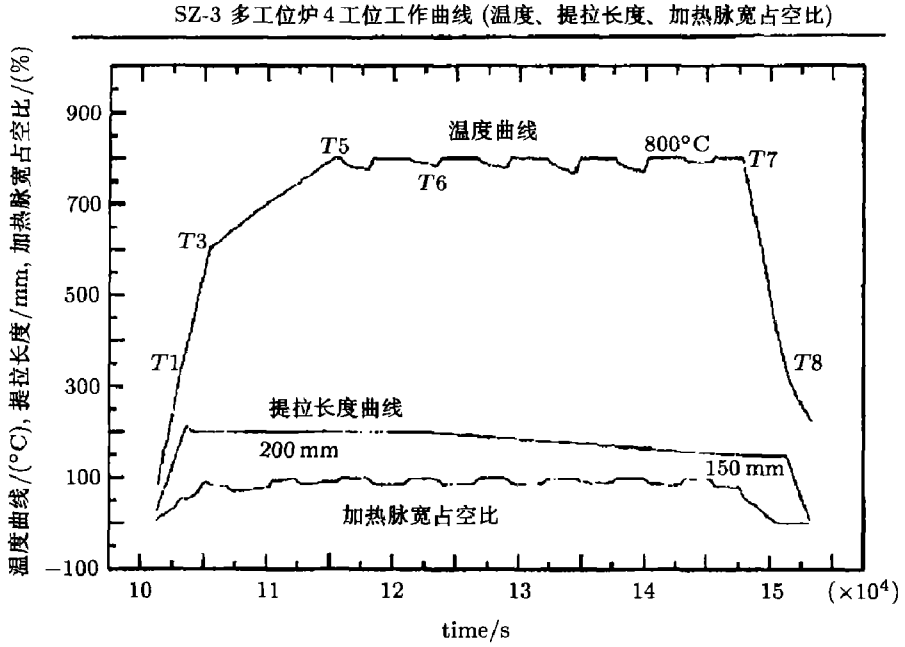

图 2　GaMnSb 空间生长的工作曲线

Fig.2　The work curves of the space growth of GaMnSb

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

温度并没有保持在预设的 800°C, 而出现了较大的温度有波动, 未能稳定的维持在 800°C. 空间晶体炉温度的波动产生了两种结果: (1) 产生了多次快速降温过程, 而且降温的时间长, 降温的幅度也很大; (2) 产生了多次低于预定温度的过程, 这对单晶的生长产生极其不利的影响. 温度的波动使 GaSb 单晶完全没有熔化, 籽晶和 GaMnSb 多晶锭料分离, 从而使 GaMnSb 晶体的生长是在没有籽晶的情况下进行的. 图 3 中的功耗曲线也反映了这种波动, 总功率的不足使 GaSb 单晶未能熔化. 因此, 总能量的不足和炉温的大幅度波动及快速降温是未获得单晶的主要原因.

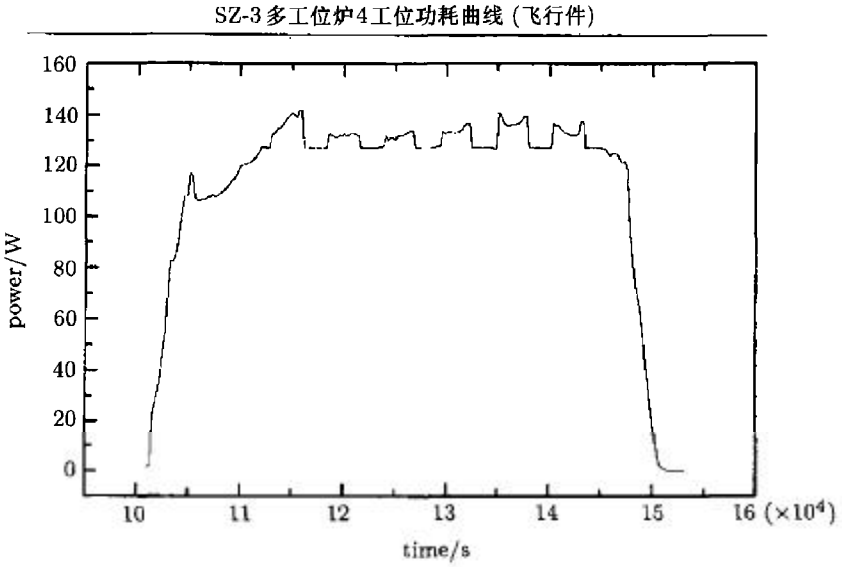

图 3 GaMnSb 空间晶体炉的功耗曲线

Fig.3 The power curve of the space crystal furnace for GaMnSb

3.2 空间生长 GaMnSb 晶体的显微特征

将空间生长的 GaMnSb 晶棒切片, 并用 306 号金刚砂研磨. 把晶片清洗干净后, 在显微镜下进行晶相观测 (见图 4), 发现切片内有直径为 0.1—0.2 mm 的气孔, 但数量不多. 从图 4 也可看出, GaMnSb 晶锭仍然是多晶. GaMnSb 晶体中的 Sb 和 Mn 均为挥发性元素, 它们的平衡蒸汽压都很低, 但由于熔体在微重力条件下没有重量, 不存在静压力, 所以压力很低的蒸汽也可以在熔体中形成气泡. 由于气泡的内壁圆滑, 说明在 SZ-3 内具有很好的微重力环境.

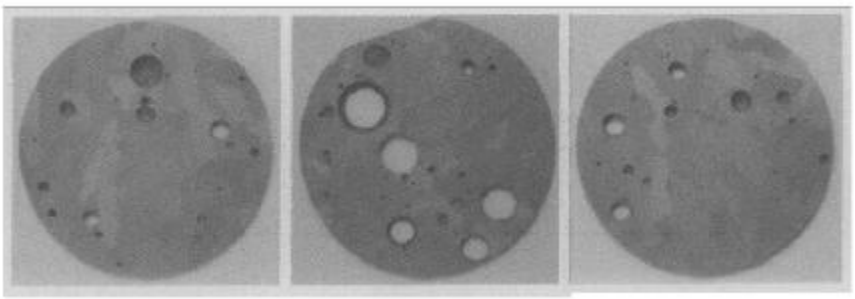

图 4 空间生长 GaMnSb 晶体的 3 个典型切片的晶相显微照片

Fig.4 The crystal-phase micrographs of three typical wafers of the space-grown GaMnSb

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

3.3　空间生长 GaMnSb 晶体的 X 射线能谱分析

对空间生长的 GaMnSb 晶体的一个典型切片进行抛光清洗后，用扫描电镜进行 X 射线能谱分析，测试是沿两个相互垂直的直径方向进行的，分析结果如图 5 和图 6 所示. 图中显示了 GaMnSb 晶体的晶相和测量线在晶片中的位置，以及 Mn、Ga 和 Sb 沿测量线的组份分布 (%). 并对晶片上的某些点进行了定量分析. 分析数据列在图的左侧. 沿测量线的组份分布和某些点的定量分析数据显示，晶体中的 Mn 分布非常不均匀. 这是因为 GaMnSb 晶锭是多晶的原因.

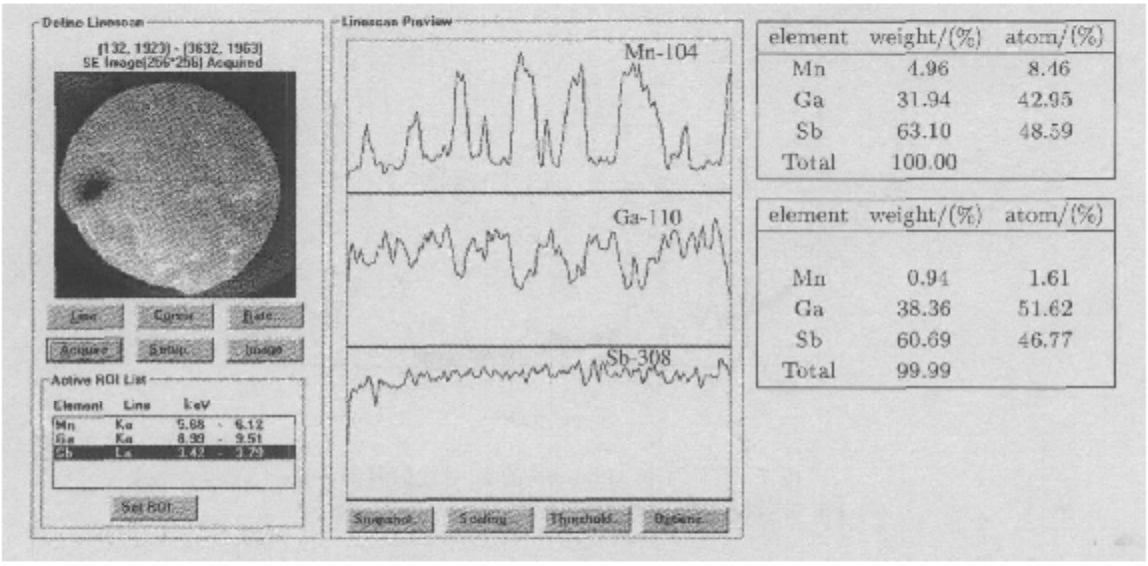

图 5　GaMnSb 晶片 26 中 Mn、Ga 和 Sb 沿测量线 1 的组份分布

Fig.5　Element distributions of Mn, Ga, and Sb along the first measure line on the GaMnSb wafer 26

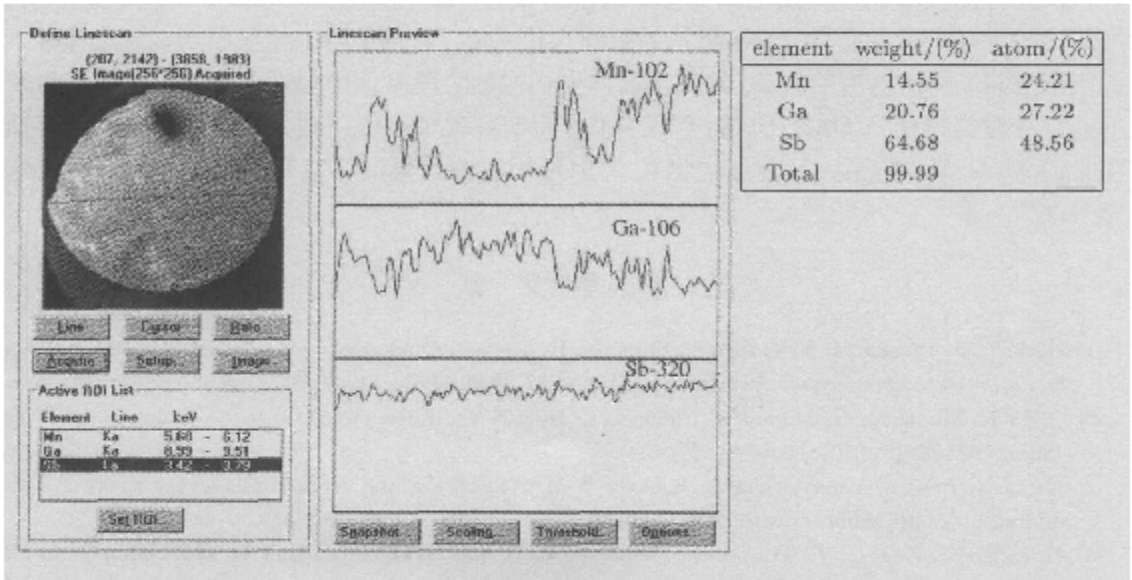

图 6　GaMnSb 晶片 26 中 Mn、Ga 和 Sb 沿测量线 2 的组份分布

Fig.6　Element distributions of Mn, Ga, and Sb along the second measure line on the GaMnSb wafer 26

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

3.4 空间生长 GaMnSb 晶体的 X 射线衍射分析

对空间生长的 GaMnSb 晶锭的典型切片进行抛光清洗后，进行 X 射线衍射分析，其中一个典型切片的分析结果如图 7 所示. 从图 7 可看出，空间生长的 GaMnSb 样品是多晶结构，图中除了有闪锌矿的 GaSb 的衍射峰外还有六角的 MnSb 的衍射峰. 在各个切片的衍射谱中，各晶相的相同衍射峰位的峰强各不相同，这是由于晶体自发结晶和晶体炉温度波动的原因.

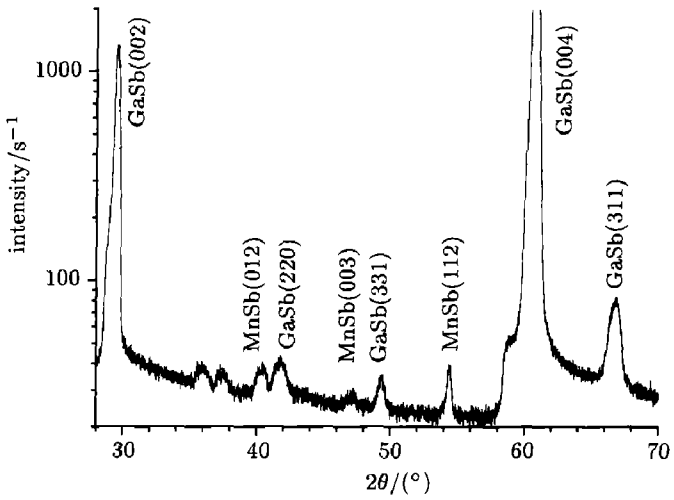

图 7 空间生长 GaMnSb 的 X 射线衍射谱
Fig.7 The XRD curve of the space-grown GaMnSb

4 结论

所设计的安瓿和多样品空间晶体炉的配合很好，装有大直径 MnGaSb 的安瓿经历了严峻的力学环境的考验，完成了材料的空间生长实验，达到了空间生长材料的初步要求. 但由于空间晶体炉温度的波动，导致在晶体生长初始阶段晶体炉提供的热量不足，使 GaSb 单晶部分没能熔化， GaMnSb 的空间生长在没有籽晶的情况下进行，最终没有获得空间生长的 MnGaSb 单晶. X 射线能谱和 X 射线衍射的结果证实空间生长的 GaMnSb 样品是多晶.

参 考 文 献

[1] Hayashi T, Tanaka M, Nishinaga T, Shimada H. Magnetic and magnetotransport properties of new Ⅲ-V diluted magnetic semiconductors: GaMnAs. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(8):4865—4867

[2] Ohno H, Munekata H, Molnar S, Chang L L. New Ⅲ-V diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(8):6103—6108

[3] Karar N, Basu S, Venkatarghavan R, Aror B M. Absorption and photoluminescence spectra of the diluted magnetic semiconductor $Ga_{1-x}Fe_xSb$. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(2):924—926

[4] Motosugi G, Kagawa T. Temperature dependence of the threshold current of AlGaAsSb/GaSb DH lasers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**(11):2303—2304

[5] Morosini M B Z *et al.* Low-threshold GaInAsSb/GaAlAsSb double-heterostructure lasers grown by LPE. *IEEE J. Quan. Elec.*, 1993, **QE-29**(6):2103—2108

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[6] Hildebrand O, Kuebart W, Benz K W, Pilkuhn M H. $Ga_{1-x}Al_xSb$ avalanche photodiodes: Resonant impact ionization with very high radio of ionization coefficients. *IEEE J. Quan. Elec.*, 1981, **QE-17**(2):284—288

[7] Segawa K *et al.* Coherent gunn oscillations in $Ga_{1-x}In_xSb$. *Elec. Lett.*, 1976, **12**(5):124—125

[8] Hilsum C, Rees H D. Three-level oscillator: a new form of transferred-electron device. *Elec. Lett.*, 1970, **6**(9):277—278

[9] Esaki L. InAs-GaSb superlattices-synthesized semiconductors and semimetals. *J. Cryst. Growth*, 1981, **52**(1-2):227—240

[10] Frass L M *et al.* GaSb booster cells for over 30% efficient solar-cell stacks. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(8):3866—3870

[11] Lendvay E *et al.* The growth of GaSb under microgravity conditions. *J. Cryst. Growth*, 1985, **71**(1-3):538—550

GROWTH PROCESS AND PROPERTY ANALYSES OF GaMnSb GROWING ON BOARD OF SZ-3 SPACECRAFT

ZHANG Fuqiang CHEN Nuofu WU Jinliang
ZHONG Xingru LIN Lanying

(*Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100083)

(*National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences*)

Abstract

The GaMnSb sample was grown in Shenzhou-3 spacecraft (SZ-3) under microgravity conditions. The designed ampoule with the alumina felt used as the buffer between the ampoule and the BN crucible to overcome the enormous vibration, and was successfully recovered after the space growth of GaMnSb. It indicates that the design is practicable.

X-ray energy spectra and X-ray diffraction were applied to analyse the structure property for the space-grown GaMnSb. The results reveal that the GaMnSb sample is polycrystalline. The main reasons are the temperature fluctuation and the energy shortage of the space crystal furnace. The energy shortage resulted in that the seed crystal was not melted, and that the GaMnSb was grown without seed crystal.

Key words Shenzhou-3 spacecraft, Microgravity, GaMnSb, Diluted magnetic semiconductors

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com