



区熔定向凝固法生长InSe半导体晶体及性能研究

吴鸿辉¹, 陆欣昱¹, 吴仪¹, 徐浩¹, 岳晓飞¹, 林思琪¹, 刘学超², 金敏^{1,3*}

1. 上海电机学院材料学院, 上海 201306

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所功能晶体与器件全国重点实验室, 上海 201899

3. 乌镇实验室, 桐乡 314500

* E-mail: jmaish@aliyun.com

收稿日期: 2025-07-24; 接受日期: 2025-09-16; 网络版发表日期: 2025-12-08

中国载人航天工程空间应用系统项目(编号: KJZ-YY-NCL405)、上海市优秀学术带头人项目(编号: 23XD1421200)、浙江省自然科学基金项目(批准号: LD25E020001)和功能晶体与器件全国重点实验室开放课题基金项目(编号: SKLFCD202505SIC)资助

摘要 半导体一直是空间材料科学研究的重点领域, 充分利用空间站独特的微重力、高真空等特殊环境开展深入研究已成为突破材料性能极限、加速新型半导体材料研发的重要途径. 硒化铟(InSe)是一种引人注目的新型半导体材料, 在超快光/电子器件领域具有巨大应用前景. 本文以前期空间站已获得的高质量InSe晶体为基础, 拟进一步开展稀土Er掺杂InSe晶体研究, 重点报道了相关地基制备工艺、结构表征及性能测试等方面的研究进展, 旨在为后续微重力实验提供可靠的技术方案和理论支撑. 利用液滴法观察熔体在石英基底上的凝固形貌, 发现随着Er含量逐渐升高至1.0 mol%, InSe与石英基底的润湿角从111.7°降低至76.4°, 说明Er掺杂显著降低了InSe熔体与石英之间的表面张力, 这种润湿性变化对空间实验样品采取特殊外形处理具有重要指导价值, 尤其是有利于实现熔体与石英管之间的脱壁现象. 采用温度梯度约 $35^{\circ}\text{C cm}^{-1}$ 的区熔定向凝固法制备了本征和1.0 mol% Er掺杂InSe晶体, 它们均未与石英坩埚发生化学反应, 说明该含量的Er掺杂有利于实现晶体的脱壁生长以及成功生长出高质量的晶体. XRD结合拉曼光谱分析表明这两种晶体均属于 γ 相结构, 化学腐蚀法揭示晶体位错密度达 $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 量级, 远大于前期空间生长的InSe晶体位错密度, 再次说明了利用空间微重力环境生长高质量InSe晶体的重要性. 显微维氏硬度法测试表明本征InSe的 H_v 硬度值为7.3 MPa, 低于Er掺杂InSe晶体的8.32 MPa, 这主要归因于Er引起了晶格畸变和弹性应变场强化. 本征InSe及Er掺杂InSe晶体均属于N型半导体材料, Er掺杂提升了载流子浓度, 但迁移率下降导致电导性能降低, 同时晶格硬化效应使热导率在整个温区内明显增强. 总体而言, 该工作可为后续空间Er掺杂InSe晶体生长实验安全性、技术可行性及高质量晶体生长关键工艺条件优化提供重要指导, 从而最大限度地提高空间实验的成功率和科学价值.

关键词 InSe半导体晶体, 区熔定向凝固法, 润湿角, 位错, N型导电

引用格式: 吴鸿辉, 陆欣昱, 吴仪, 等. 区熔定向凝固法生长InSe半导体晶体及性能研究. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 2141–2151

Wu H H, Lu X Y, Wu Y, et al. Growth and characterization of InSe semiconductor crystals via zone-melting directional solidification method (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 2141–2151, doi: 10.1360/SST-2025-0193

1 引言

在微重力环境下开展半导体材料研究已成为空间技术较先进国家和地区竞相布局的战略前沿领域。当前, 国内外在空间研究的半导体中涉及的材料体系主要有IV族元素半导体(如Si, Ge等^[1,2])、III-V族化合物半导体(如GaAs, GaSb, InSb, GaInSb等^[3-6])、II-VI族化合物半导体(如CdTe, ZnTe, Bi₂Te₃等^[7-10])。随着新型半导体材料的不断涌现及面临的发展困境, 空间站长时微重力平台为新型半导体材料的研究与发展提供了一条独特的途径。近年来, 硒化铟(InSe)作为一种突破性的新型半导体材料, 因为其独特的物理特性受到国际学界高度关注, 在超快电子器件和光电子器件领域展现出巨大的应用前景^[11]。北京大学彭练矛院士团队^[12]在*Nature*杂志报道制备出了10 nm超短沟道弹道二维InSe晶体管, 其性能首次超越Intel商用10 nm节点硅基Fin晶体管, 并将工作电压降至0.5 V, 创下二维半导体晶体管速度和能效新纪录。山东大学韩琳研究团队^[13]采用InSe晶体与Se构建InSe-Se异质结器件, 实现了mA量级开态电流、-0.7 V的低阈值电压和1.4 V回滞特性, 其场效应迁移率在长达两个月的测试中表现出优异的稳定性, 为高性能二维电子/光电子器件发展提供了新思路。美国莱斯大学Lei课题组^[14]开发的InSe基光探测器表现出突破性的488 μs超快响应速度, 较传统MoS₂探测器提升1个数量级, 展现了InSe在高速光电探测领域的独特优势。这些重要研究成果充分说明, InSe晶体在未来有望成为下一代高性能半导体材料的重要候选者。

然而, InSe晶体由于力学性能软, 在制备过程中易受复杂热应力和机械应力的作用, 导致内部通常存在非常高的位错密度, 它们将成为散射中心, 降低材料的载流子迁移率, 进而严重影响器件的性能甚至寿命^[15]。值得关注的是, 利用空间微重力环境实现低位错晶体生长已在多种半导体材料研究中取得显著成效。我国半导体材料科学先驱林兰英院士团队^[16]曾通过返回式卫星开展GaAs单晶太空生长实验, 在近籽晶-晶体界面区域观察到近乎无位错的区域。中国科学院物理研究所与日本东京大学合作在我国的返回式卫星上成功制备出Te掺杂GaSb晶体, 同样实现了位错密度趋近于零的突破性成果^[17]。近年来, 中国科学院半导体研究所张兴旺研究员团队^[18]依托天宫二号空间实验室

开展的InSb晶体生长实验, 进一步证实微重力环境可使位错密度降低1~2个数量级。2023年, 本团队^[19]在中国空间站首次开展了InSe晶体生长研究(随SZ-15返回), 成功获得了位错密度极低的晶体材料, 进而依托其研发的场效应晶体管原型器件电子迁移率与地面器件相比提高了3~4倍, 开启电流、开关比及稳定性等其他指标也得到了显著提升。这充分验证了利用微重力制备高质量InSe晶体的可行性, 并为未来开展其他组分InSe晶体生长提供了坚实的技术基础和科学依据。

元素掺杂是调控半导体材料性能的有效手段, 能为其高性能化和功能多元化发展开辟新途径。一直以来, 稀土Er掺杂因在优化InSe晶体电光性能方面的独特优势而备受关注。Er离子具有特殊的4f壳层电子构型, 可在特定波长下展现出显著光学特性, 比如Er掺杂能产生强荧光发射, 这一特性使其在光纤通信系统和光学放大器领域展现出重要应用价值^[20,21]。从电子结构角度, Er掺杂还可有效调控InSe能带结构, 通过引入额外价带和导带态, 以及在带隙中形成新的局域态, 显著提升材料光电转换效率^[22,23]。此外, Er掺杂还能精细调控InSe光致发光特性, 并可能诱导产生磁行为。通过设计掺杂浓度和晶体结构, 可实现对材料磁光性能的定向调控, 这为在磁光器件等新兴领域的应用开辟了更广阔的空间^[24,25]。由此可见, Er掺杂InSe晶体是一种很有发展前景的半导体材料, 未来在空间站上生长出更高质量的Er掺杂InSe晶体将具有重要的科研价值。

空间晶体生长实验具有成本高昂且机会稀缺的特点, 这决定了在开展空间实验之前必须进行充分的地面预研工作。本文采用区熔定向凝固法开展了InSe半导体晶体制备研究, 重点对比了非掺杂本征和Er掺杂两种InSe晶体的生长结果, 并对相关物理性能进行了研究分析。该工作可为后续Er掺杂InSe晶体空间生长实验安全性、技术可行性及高质量晶体生长关键工艺条件优化提供重要参考, 从而最大限度地提高空间实验的成功率和科学价值。

2 实验与测试

2.1 相图分析

相图是指导晶体生长的基础依据。Imai等人^[26]报道了In-Se二元体系相图, 如图1所示, 该体系可形成

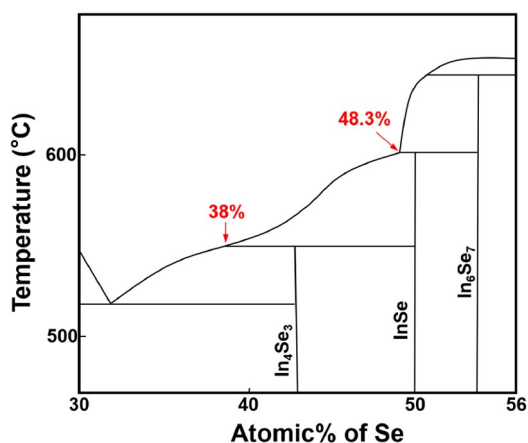


图 1 (网络版彩图)In-Se 二元体系相图^[26]

Figure 1 (Color online) In-Se binary phase diagram ^[26].

In_4Se_3 , InSe 和 In_6Se_7 等多种化合物。对于 InSe 晶体制备, 相图揭示了两种可行的路径: (1) 采用 1:1 化学计量比原料, 在熔体冷却过程中, 温度达 635°C 时 In_6Se_7 首先析出, 随后在 600°C 通过包晶反应转化得到 InSe ; (2) 采用非化学计量比配料 (Se 摩尔含量控制在 38%~48.3% 范围), 熔体在 600°C 直接析出 InSe , 随后在 550°C 发生部分 InSe 向 In_4Se_3 的包晶转变, 剩余 InSe 得以保留。理论计算表明第二条路径下 InSe 的最大理论转化率可达 83%。基于此, 本实验 In/Se 配方按 0.52:0.48 摩尔比进行设计, 以期获得尽可能大比例的 InSe 晶体。

2.2 原料合成及晶体生长

实验所用原料均为纯度 $\geq 99.99\%$ 的金属颗粒, 对于稀土 Er 掺杂含量, 分别设计了非掺杂、0.2 mol%、

0.5 mol%、1.0 mol% 4 种不同配方。将配好的原料装入直径 16 mm 的石英管, 抽真空至 10^{-2} Pa 以下采用氢氧焰熔封。为预防反应过程中石英管破裂导致样品氧化, 在石英管外部又真空密封了一只内径为 24 mm 的外石英管进行保护。随后将密封好的样品置于 700°C 摇摆炉中, 先静态反应 30 min, 再以 10 r/min 转速转动 0.5 h, 最后快速取出冷却至室温形成合金锭。该摇摆炉工艺可搅拌高温熔体, 有利于保证组分充分反应并均匀分布, 从而避免 In , Se 和 Er 因密度差异导致的重力偏析现象。这种摇摆炉原料合成工艺曾在 Ag 掺杂 SnSe 、 Bi 掺杂 InSe 、 Y 掺杂 InSe 等多种材料制备中得到成功应用^[27~29]。晶体生长主要选取了非掺杂和 Er 掺杂含量相对较高 (1.0 mol%) 的两种组分原料。经机械加工的合金锭真空封装于内径分别为 18 和 24 mm 的双层石英坩埚中, 再真空装入标准的氧化铝样品盒内。样品盒下端管体样品腔长 280 mm、内径 25 mm、外径 31 mm, 头部筒体加法兰长 100 mm。石英坩埚通过隔热环、隔热垫、铜隔热法兰、连接法兰等进行紧固。

图 2(a) 展示了随 SZ-15 返回用于非掺杂 InSe 晶体生长的标准氧化铝管样品盒及配套组件。利用区熔定向凝固炉进行 InSe 晶体生长, 生长晶体的晶锭长度设计为 ~ 80 mm。图 2(b) 是晶体炉结构示意图, 图 2(c) 是所测的炉膛内石英坩埚外温场曲线, 温度梯度大小约 35°C cm^{-1} , 该条件与空间站高温材料科学实验装置的温场环境十分接近^[15]。为使原料充分熔化但又不至于过热, 本实验将炉温设计为 715°C 。待原料在高温区熔化并保温 3 h 后, 坩埚以 1.0 mm h^{-1} 速度向下移动, 直至

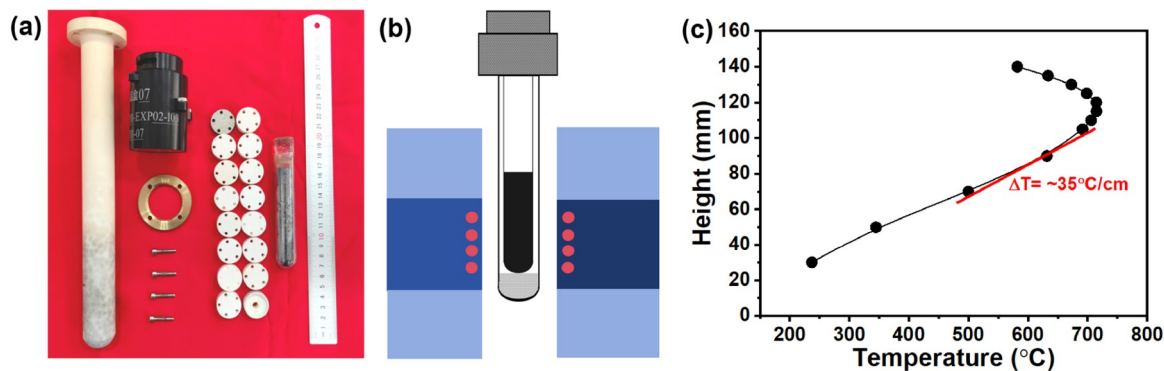


图 2 (网络版彩图)随 SZ-15 返回的氧化铝管样品盒与组件(a)、区熔定向凝固炉结构示意图(b)及炉膛内坩埚外部温场曲线(c)

Figure 2 (Color online) Alumina tube with components returned by SZ-15 (a), schematic diagram of zone-melting directional solidification furnace (b), and temperature field distribution curve outside the crucible in the furnace (c).

熔体全部结晶完成, 最后炉体以 $50\sim 60^{\circ}\text{C h}^{-1}$ 速度冷却至室温.

2.3 润湿性实验

称取之前合成好的4种配方原料各0.5 g用于润湿性测试. 实验采用特制的 60° 锥形石英坩埚, 其锥底设有直径约5.0 mm的开口, 当样品熔化后, 熔体通过底部孔洞自然滴落, 沉积于下方10 mm处的石英基片上. 整个润湿实验在真空度为 $\sim 10^{-2}$ Pa的高温炉中进行, 炉子温度设定为 700°C , 确保样品完全熔化并保持良好的液态流动性. 液滴冷却后, 使用光学润湿角测量仪测试液滴凝固之后的润湿角大小.

2.4 质量分析与性能表征

采用Bruker D8 X射线衍射仪测定晶体相结构和取向, 配合WITec Alpha300R拉曼光谱仪进行晶型确认; 利用Hitachi S-3400扫描电子显微镜观测表面形貌, 并通过配套能谱仪(EDS)分析化学成分; 使用自建霍尔测试平台测量室温下的电学性能; 采用NETZSCH LFA-467激光导热仪测试 $300\sim 750$ K温区的热扩散系数; 通过特定腐蚀液(30 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+50$ mL $\text{H}_2\text{SO}_4+300$ mL H_2O)在室温下浸泡InSe晶体获得位错腐蚀坑; 通过带金刚石方锥压头的Wilson Wlpert Tukon 2100B显微维氏显微硬度仪测试材料硬度.

3 结果与讨论

图3(a)~(d)展示了不同Er掺杂浓度对InSe熔体与石英基底润湿角的影响, 通过对比不同Er掺杂浓度(非掺杂、0.2 mol%、0.5 mol%、1.0 mol%)样品的浸润特性, 发现润湿角随掺杂浓度增加呈现明显的递减趋势: 未掺杂样品为 111.7° , 而Er掺杂样品分别降至 88° (0.2 mol%), 80.7° (0.5 mol%)和 76.4° (1.0 mol%). 这一结果表明, Er掺杂能显著增强InSe熔体与石英基底的润湿性能, 且该效应随掺杂浓度提高而增强. 为了说明Er元素是否在界面出现析晶, 在1.0 mol% Er掺杂InSe液滴凝固体的固/液/气三相交界处取样进行了EDS成分分析, 结果显示In, Se和Er 3种元素分布均匀, 未观察到明显的元素偏析现象, 如图3(e)~(g)所示.

Er掺杂能改变InSe熔体与石英基底之间的润湿性, 其直接机制在于熔体表面张力的降低, 这主要源于Er

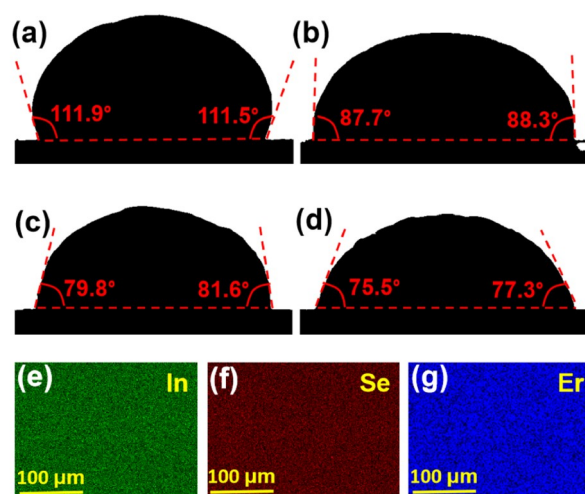


图3 (网络版彩图)非掺杂(a)、0.2 mol% (b)、0.5 mol% (c)和1.0 mol% (d) Er掺杂InSe熔体的润湿角及1.0 mol% Er掺杂InSe液滴凝固体固/液/气三相交界处样品EDS成分分析(e)~(g)

Figure 3 (Color online) Contact angles of undoped (a), 0.2 mol% (b), 0.5 mol% (c), and 1.0 mol% (d) Er-doped InSe melts, along with EDS compositional analysis of the solid/liquid/gas triple junction region in the solidified 1.0 mol% Er-doped InSe droplet (e)~(g).

原子进入晶体结构后, 导致熔体内部分子排列紧密度下降, 从而引起表面张力减小. 在空间晶体生长过程中, 这种增强的润湿性可能会抑制熔体与石英管壁之间出现脱壁现象^[30], 从而不利于高质量Er掺杂InSe晶体的获得. 针对这一潜在问题, 未来在空间样品制备阶段可考虑采取特殊的外形处理方案, 比如可通过适当减小原料棒直径使其与石英坩埚内壁形成可控的微小间隙, 或对样品外圆周进行局部平面化加工, 以促进微重力条件下熔体与坩埚壁的分离. 此外, 值得注意的是, 除润湿性外, InSe晶体的热膨胀特性也是影响脱壁行为的关键因素. 本团队曾研究该材料 a , b , c 3个方向的晶格常数随温度的变化关系, 发现随着温度降低, 三者均呈现收缩趋势, 表现出典型的热胀冷缩行为^[15], 这一特性将有利于脱壁现象的发生. 依据上述调控手段及InSe晶体的热膨胀特性, 未来有望在空间站实现整体或部分低缺陷Er掺杂InSe晶体的可控生长.

图4(a)和(e)是生长获得的非掺杂本征和Er掺杂InSe晶体, 它们均未与石英坩埚发生化学反应, 外观上具有明亮的金属光泽. 值得指出的是, Er属于镧系稀土元素, 具有较高的化学活性, 而石英坩埚的主要成分为 SiO_2 , 通常Er在高温熔融状态下会部分还原 SiO_2 中的

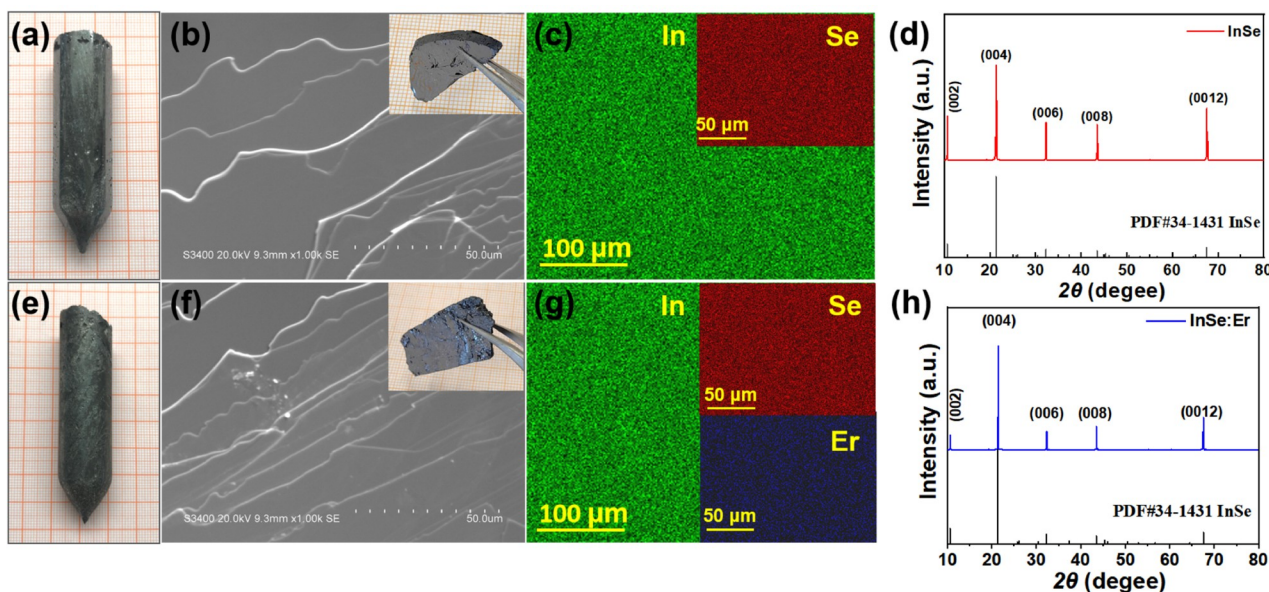


图4 (网络版彩图)非掺杂与Er掺杂InSe晶体形貌((a), (e)), 沿解理面剥离的晶片及SEM图((b), (f)), EDS成分分布((c), (g))及XRD图((d), (h))

Figure 4 (Color online) Crystal morphology of undoped InSe and Er-doped InSe ((a), (e)), cleaved flakes and SEM images ((b), (f)), EDS elemental mapping ((c), (g)), and XRD patterns ((d), (h)).

Si, 生成稀土硅氧化物(如 Er_2SiO_5 , $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等)导致坍塌腐蚀^[31]. 本工作验证了少量Er掺杂并不会影响坍塌的完整性, 这对保障未来空间实验的安全性非常重要. InSe晶体是一种典型的层状半导体材料, 层内原子通过In-Se强共价键紧密结合, 而层间则依靠较弱范德华力维系^[32]. 这种独特的键合特性使得InSe晶体能够通过机械剥离法轻松获得高质量薄片. 宏观观察显示, InSe晶体解离片表面呈现镜面般的光滑度, SEM图片可见明显的层状台阶(图4(b)和(f)). EDS分析证实, Er元素已成功掺入InSe晶体中并均匀分布, 且In:Se摩尔比与初始配料比一致(图4(c)和(g)). 此外, 粉末XRD测试结果表明, 两根晶体的粉末衍射峰均与标准PDF#34-1431卡片匹配良好(图4(d)和(h)), InSe解离片的XRD谱仅出现了{001}晶面衍射峰, 表明本研究成功制备出了高度择优取向的InSe单晶.

InSe晶体存在 β , γ 和 ϵ 3种物相结构, 由于不同物相的XRD图谱特征相似(特别是 ϵ 相和 γ 相), 仅依靠XRD测试难以准确区分晶型^[33]. 为此, 本研究进一步采用拉曼光谱对晶体结构进行确认. 图5展示了两种InSe晶体在532 nm激光激发下的拉曼光谱, 可以清晰观察到4个特征振动模式^[34].

- (1) 115 cm^{-1} 处的 $A_1(\Gamma_1^2)$ 振动模式;
- (2) 176 cm^{-1} 处的 $E(\Gamma_3^3)$ 和 $E(\Gamma_3^1)$ -TO振动模式;
- (3) 199 cm^{-1} 处的 $A_1(\Gamma_1^1)$ -LO振动模式;
- (4) 226 cm^{-1} 处的 $A_1(\Gamma_1^3)$ 振动模式.

其中, 199 cm^{-1} 处的 $A_1(\Gamma_1^1)$ -LO模式是判断非中心对称 γ 相或 ϵ 相的关键特征峰^[28,35], 这一结果排除了具有中心对称性 β 相的可能性. 结合XRD分析(ϵ 相和 γ 相的XRD图谱几乎重叠)以及本实验采用的坍塌下降法

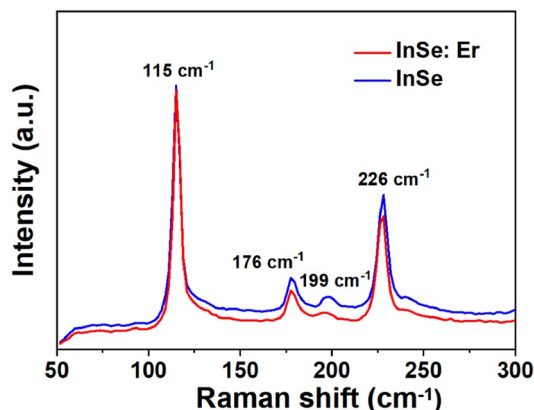


图5 (网络版彩图) InSe晶体的拉曼光谱

Figure 5 (Color online) Raman spectra of the InSe crystals.

生长条件, 可以确定所获得的晶体为 γ 相. 特别值得注意的是, Er掺杂InSe晶体 199 cm^{-1} 处的振动模式出现了轻微蓝移, 说明Er元素掺杂可能引起了InSe晶体中载流子浓度的变化.

位错作为半导体晶体中的一种线缺陷, 其存在会对电子器件的性能产生多方面影响, 主要体现在载流子输运特性、器件可靠性以及光电性能等方面^[36,37]. 化学腐蚀技术作为一种有效的缺陷表征方法, 其基本原理是利用晶体中不同位置原子键能的差异特性, 通过选择性腐蚀键合较弱的缺陷区域来揭示晶体的缺陷分布情况. 由于缺陷处的原子键合能较低, 会优先与腐蚀剂发生化学反应, 进而在晶体表面形成具有特定形貌特征的腐蚀图案, 这种技术为研究晶体缺陷提供了直观且有效的手段^[38]. 图6(a)是空间站生长的非掺杂InSe晶体(001)面的位错腐蚀坑SEM形貌, 其密度非常低. 图6(b)和(c)分别是本实验地面区熔定向凝固法生长的非掺杂和Er掺杂InSe晶体(001)面的位错腐蚀坑形貌, 它们的密度都非常高($\sim 10^4\text{ cm}^{-2}$), 这主要归因于晶体生长过程中的温度梯度诱导热应力以及晶体与石英坩埚间的界面应力共同作用所致. 这充分说明了利用空间微重力环境生长高质量Er掺杂InSe晶体的重要性. InSe晶体位错具有典型的螺型特征, 这一现象主要源于InSe独特的层状结构特性与生长动力学的协同效应, InSe晶体Se-In-In-Se共价键单元层通过范德华力堆叠的结构特性, 使得[001]方向的螺形位错滑移仅需克服弱层间作用, 相比需要断裂强共价键的刃型位错, 其形成能显著降低. 这种螺形位错与其他III-VI层状晶体(如GaS, GaSe等)的位错形貌一致, 揭示了弱层间耦合-强面内键合材料体系的共性缺陷行为规律^[39,40].

InSe晶体具有柔性特征, 有必要对其力学性能进

行表征, 因其直接关系到材料在电子器件实际应用中的机械稳定性、耐久性及集成性能. 本工作利用显微维氏硬度计测试了材料的硬度, 其硬度值 H_v 可通过压痕对角线长度(d_1 和 d_2)代入式(1)得出^[41]:

$$H_v = 1.844P / d^2, \quad (1)$$

式中, d 表示两条压痕对角线的平均值, P 为施加的载荷, 本实验中所选取的 P 值大小为 0.49 N . 图7分别给出了本征InSe和Er掺杂InSe晶体(001)晶面5个测试点的 H_v 大小. 本征和Er掺杂InSe晶体的平均 H_v 分别为 7.3 和 8.32 MPa , 可见Er掺杂将InSe的硬度值提高了约 14.0% , 这主要是因为Er作为掺杂原子进入InSe晶格, 会引起局域晶格膨胀和结构畸变, 从而在材料内部形成弹性应变场, 这种应变场能够有效阻碍位错的滑移和攀移运动, 增强材料抵抗塑性变形的能力, 最终提升其力学强度^[42].

为探究稀土元素掺杂对InSe层状半导体材料电学性能的影响, 本文对本征InSe及 $1.0\text{ mol}\%$ Er掺杂InSe晶体进行了系统的电阻率和霍尔效应测试, 相关测试结果汇总于表1中. 首先, 从电阻率数据来看, 本征InSe晶体的电阻率为 $9357\text{ m}\Omega\text{ cm}$, 而Er掺杂样品的电阻率上升至 $12818\text{ m}\Omega\text{ cm}$, 表现出电阻增大的趋势. 进一步通过霍尔测量获得载流子浓度和迁移率等参数, 两种样品均呈现出负的霍尔系数, 表明其导电类型均为N型, 即以电子为主导的载流子类型. 在载流子浓度方面, Er掺杂对InSe晶体的电子浓度产生了明显的提升作用. 具体而言, 本征InSe的电子浓度为 $0.75 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 而Er掺杂样品的电子浓度提升至 $1.22 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. 这一现象可归因于Er掺杂的施主特性, Er原子通常以三价(Er^{3+})形式取代晶格中的 In^{+} 位, 形成

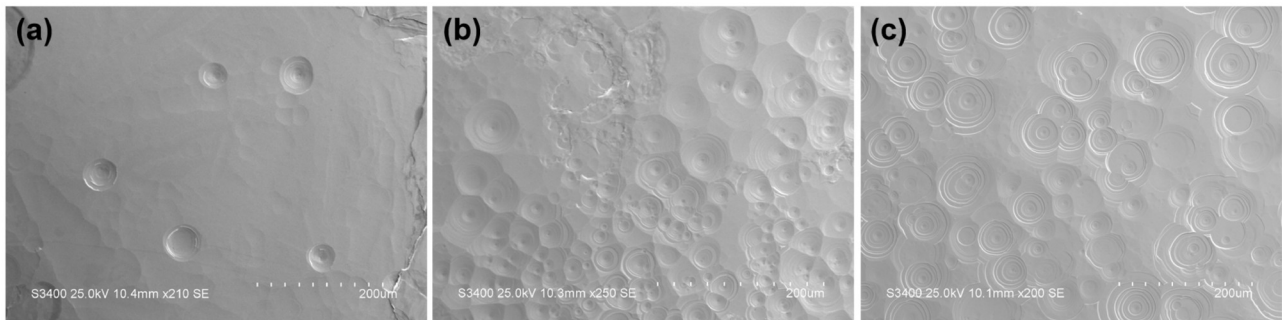


图6 (网络版彩图)空间站生长的非掺杂InSe (a), 地面生长的非掺杂InSe (b)和Er掺杂InSe (c)晶体位错腐蚀坑
Figure 6 (Color online) Dislocation etch pits of space grown undoped InSe (a), ground grown undoped InSe (b), and Er-doped InSe (c) crystals.

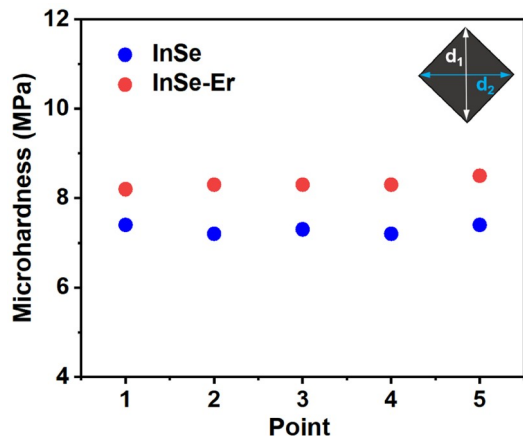


图 7 (网络版彩图)非掺杂InSe与Er掺杂InSe晶体的显微硬度值比较

Figure 7 (Color online) Comparison of microhardness values between undoped InSe and Er-doped InSe crystals.

高价施主杂质。由于每个 Er^{3+} 离子相对于 In^+ 多出两个正电荷,因此在晶体中需通过释放电子至导带以保持电中性,从而有效增加了自由载流子浓度。然而,尽管载流子浓度有所提升,Er掺杂样品的电阻率却明显升高,这一现象表明Er掺杂对迁移率产生了不利影响。霍尔测试显示,Er掺杂后样品的电子迁移率由本征InSe的 $251 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 降低至 $56 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,下降幅度

超过77%。迁移率的急剧下降主要归因于以下几个方面:首先,Er与In之间存在显著的电荷差异与离子半径不匹配,Er掺杂会引入大量的电离杂质散射中心;其次,Er的掺杂会导致局部晶格畸变甚至缺陷态的形成,这些都将显著增加电子的散射概率,抑制其迁移能力。因此,虽然载流子浓度提升,但迁移率的大幅下降导致样品整体电导率下降,从而最终体现为电阻率的增加。

晶体材料的热导率是评估其热学性能的重要参数。在本工作中,为系统分析Er掺杂对InSe晶体热输运行为的影响,测量了样品在300~750 K范围内的热扩散系数,如图8所示。并基于式(2)估算了热导率:

$$\kappa = D \times \rho \times C_p, \quad (2)$$

式中, κ 为热导率, D 为热扩散系数, ρ 为材料密度, C_p 为比热容。比热容 C_p 采用杜隆-珀蒂定律估算,即当温度高于其德拜温度 θ_D 时,原子振动趋于完全激发,此时定容比热容 C_V 接近 $3R$,因而可以用该定律来估算比热容 C_p 。其表达式如式(3):

$$C_p = 3NR / M, \quad (3)$$

式中, N 为单位质量下的原子数, R 为气体常数 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, M 为摩尔质量。

图8(a)所示为本征InSe与1.0 mol% Er-InSe晶体在

表 1 本征InSe及Er掺杂InSe晶体的导电类型、电阻率、载流子浓度、迁移率

Table 1 Conductivity type, resistivity, carrier concentration, and mobility of intrinsic InSe and Er-doped InSe crystals

晶体	导电类型	电阻率 ($\text{m}\Omega \text{ cm}$)	霍尔载流子浓度(cm^{-3})	霍尔迁移率 ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
本征InSe	N型	9357	0.75×10^{16}	251
Er掺杂InSe	N型	12818	1.22×10^{16}	56

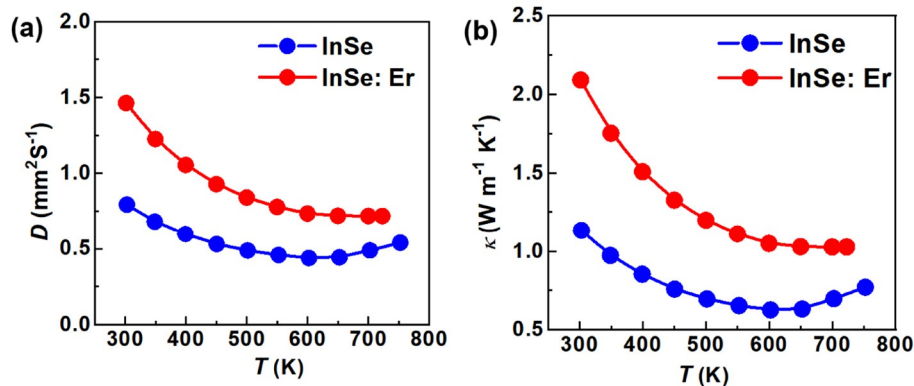


图 8 (网络版彩图)非掺杂InSe及Er掺杂InSe晶体的热扩散(a)及热导率(b)

Figure 8 (Color online) Thermal diffusivity (a) and thermal conductivity (b) of undoped InSe and Er-doped InSe crystals.

不同温度下的热扩散系数变化趋势. 从图中可以看出, 随温度升高, 两种样品的热扩散系数均呈现出下降趋势. 相比之下, Er掺杂晶体的热扩散系数在整个温度区间内均高于本征样品, 表明Er掺杂对晶体热输运能力具有强化作用. 在300 K时, 本征InSe和Er掺杂InSe两种样品的热扩散系数均达到最大值, 分别为0.79和 $1.46 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. 而随着温度的升高, 热扩散系数降低, 在高温下最低值分别为0.49和 $0.72 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

根据式(2)计算得到的热导率如图8(b)所示. 结果进一步表明, 在整个测试温区内, Er掺杂InSe晶体的热导率始终高于本征样品. 以300 K为例, 本征InSe晶体的热导率为 $1.14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 而Er-InSe样品提升至 $2.09 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 随温度升高, 两者的热导率均下降, 符合声学声子散射机制, 但Er-InSe样品保持在较高水平($1.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 明显高于本征样品的 $0.69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 考虑到材料电阻率较大, 电子热导率贡献可近似忽略, 因此总热导率可近似视为晶格热导率. 这一热导率增强现象说明Er掺杂在一定程度上强化了晶体的晶格结构稳定性, 提升了晶格刚性. 结合图6中的显微硬度测试结果, Er掺杂样品的硬度显著高于本征InSe, 进一步印证了晶格硬化的观点. 从微观机制角度分析, 这种硬化效果可能源于固溶强化和基体化学键增强两种不同机制. 固溶强化是指Er掺杂引起晶格畸变和局部应力

场阻碍位错运动, 从而提高了材料力学性能. 基体化学键增强则表示Er元素的引入可能改变In-Se键电子云分布, 增强了原子间键合强度. 这些因素协同作用从宏观上提高了声子传播能力, 导致热导率提升.

4 结论

本研究聚焦InSe晶体生长, 为未来空间微重力环境制备高质量晶体提供技术支撑. 实验发现Er掺杂使InSe熔体与石英基底润湿角从 111.7° 降至 76.4° , 显著改善了润湿性. 采用 35°C cm^{-1} 温度梯度的区熔定向凝固法制备的本征和Er掺杂InSe晶体均属于 γ 相结构, 晶体位错密度达到 $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 量级, 主要源于生长过程中的热应力和界面应力. Er掺杂使晶体硬度从7.3 MPa提升至8.32 MPa, 归因于晶格畸变和弹性应变场强化. 在电热输运性质方面, 两种晶体均为N型半导体, Er掺杂显著提高了InSe晶体的载流子浓度, 但由于引入了严重的晶格畸变和电离散射作用, 导致迁移率下降, 从而整体电导率降低; 同时, Er掺杂增强了晶体的化学键强度和结构刚性, 表现为热扩散系数和热导率在整个温区内均有所提升. 以上研究成果可为将来空间InSe晶体生长实验安全性、技术可行性及高质量晶体制备工艺优化提供重要参考.

致谢 上海电机学院InSe晶体生长实验在潘秀红、邓伟杰、陈琨、白旭东、唐梓祁等15人的通力协助下得以顺利实施, 在此深表谢忱.

参考文献

- 1 Li K, Hu W R. Influence of local magnetic fields on P-doped Si floating zone melting crystal growth in microgravity. *Cryst Growth Des*, 2003, 3: 73–78
- 2 Nakata J, Kuratani N, Tomozawa H. Ge and GaSb seedless crystal growth under microgravity conditions. *Space Forum*, 2000, 6: 213–220
- 3 Ivanov A I, Luk'yanov A N, Merisov B A, et al. Thermal conductivity of a GaAs single crystal grown in microgravity. *Low Temp Phys*, 2002, 28: 462–464
- 4 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
- 5 Yamamoto T, Takagi Y, Okano Y, et al. A numerical analysis of the influence of interface kinetics on InGaSb crystal growth under microgravity conditions (in Japanese). In: *Proceedings of the 63rd National Congress for Theoretical and Applied Mechanics*. Tokyo: Japan Natl Comm IUTAM, 2014. 33
- 6 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
- 7 Matsumoto H, Kajigaya T, Iino T, et al. Crystal growth of CdTe by Bridgman technique under microgravity environments (in Japanese). *J Jpn Soc*

- Micrograv Appl, 1997, 14: 228
- 8 Su C H, Sha Y G, Lehoczy S L, et al. Crystal growth of HgZnTe alloy by directional solidification in low gravity environment. *J Cryst Growth*, 2002, 234: 487–497
 - 9 Zhou Y F, Li X Y, Bai S Q, et al. Comparison of space- and ground-grown $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ thermoelectric crystals. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 775–780
 - 10 Sorgenfrei T. 30 years of crystal growth under microgravity conditions in Freiburg: An overview of past activities. *Cryst Res Tech*, 2018, 53: 1700265
 - 11 Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L, et al. High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 223–227
 - 12 Jiang J, Xu L, Qiu C, et al. Ballistic two-dimensional InSe transistors. *Nature*, 2023, 616: 470–475
 - 13 Jiang J, Li J, Li Y, et al. Stable InSe transistors with high-field effect mobility for reliable nerve signal sensing. *npj 2D Mater Appl*, 2019, 3: 29
 - 14 Lei S, Ge L, Najmaei S, et al. Evolution of the electronic band structure and efficient photo-detection in atomic layers of InSe. *ACS Nano*, 2014, 8: 1263–1272
 - 15 Jin M, Lin S, Xue L, et al. Growth and thermal properties of InSe crystal by using the ground simulation apparatus of China Space Station. *Mater Lett*, 2023, 337: 133970
 - 16 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
 - 17 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
 - 18 Yin Z G, Zhang X W, Wu J L. Microgravity growth of semiconductor materials (in Chinese). *Mater China*, 2017, 36: 1–11 [尹志岗, 张兴旺, 吴金良. 半导体材料的微重力生长. *中国材料进展*, 2017, 36: 1–11]
 - 19 Yu J, Zhang W, Yang S, et al. Recent advances and future prospects of space materials science. *Rev Mater Res*, 2025, 1: 100065
 - 20 Zheng D, Chen P, Liu Y, et al. Research progress on two-dimensional indium selenide crystals and optoelectronic devices. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 16952–16986
 - 21 Gürbulak B, Yildirim M, Ateş A, et al. Growth and temperature dependence of optical properties of Er doped and undoped n-type InSe. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 5133
 - 22 Kundakçi M, Gürbulak B, Doğan S, et al. Urbach tail and electric field influence on optical properties of InSe and InSe:Er single crystals. *Appl Phys A*, 2008, 90: 479–485
 - 23 Abay B, Güder H S, Efeoglu H, et al. Excitonic absorption and Urbach-Martienssen's tails in Er-doped and undoped n-type InSe. *J Phys D-Appl Phys*, 1999, 32: 2942–2948
 - 24 Babayeva R F, Naghiyev T G. Electroluminescence in rare-earth doped n-InSe crystal promising for optoelectronics. *Mod Phys Lett B*, 2023, 37: 2350058
 - 25 Abidinov A S, Babaeva R F. Extrinsic photoelectric effects in holmium- and erbium-doped n-InSe crystals under combined excitation. *Inorg Mater*, 2022, 58: 696–700
 - 26 Imai K, Suzuki K, Haga T, et al. Phase diagram of In-Se system and crystal growth of indium monoselenide. *J Cryst Growth*, 1981, 54: 501–506
 - 27 Jin M, Shao H, Hu H, et al. Single crystal growth of $\text{Sn}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}\text{Se}$ by a novel horizontal Bridgman method and its thermoelectric properties. *J Cryst Growth*, 2017, 460: 112–116
 - 28 Sui F, Li H, Qi R, et al. Atomic-level polarization reversal in sliding ferroelectric semiconductors. *Nat Commun*, 2024, 15: 3799
 - 29 Sui F, Jin M, Zhang Y, et al. Atomic insights into the influence of Bi doping on the optical properties of two-dimensional van der Waals layered InSe. *J Phys-Condens Matter*, 2022, 34: 224006
 - 30 Duffar T, Dusserre P, Picca F, et al. Bridgman growth without crucible contact using the dewetting phenomenon. *J Cryst Growth*, 2000, 211: 434–440
 - 31 Mo Y, Zhang Y, Chen Z, et al. Effect of Er dopant on the corrosion resistance of YSZ in CMAS melt: Experimental and first-principles study. *J Mater Sci*, 2021, 56: 17542–17555
 - 32 Wei T R, Jin M, Wang Y, et al. Exceptional plasticity in the bulk single-crystalline van der Waals semiconductor InSe. *Science*, 2020, 369: 542–545
 - 33 Segura A. Layered indium selenide under high pressure: A review. *Crystals*, 2018, 8: 206
 - 34 Sun M, Wang W, Zhao Q, et al. ϵ -InSe single crystals grown by a horizontal gradient freeze method. *CrystEngComm*, 2020, 22: 7864–7869

- 35 Sui F, Jin M, Zhang Y, et al. Sliding ferroelectricity in van der Waals layered γ -InSe semiconductor. [Nat Commun](#), 2023, 14: 36
- 36 Yang W W, Lu W, Xie H, et al. Growth and properties of low-dislocation 6-inch GaSb single crystal (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2025, 54: 784–792 [杨文文, 卢伟, 谢辉, 等. 低位错6英寸锑化镓单晶生长与性能研究. *人工晶体学报*, 2025, 54: 784–792]
- 37 Zhao Q S, Niu X D, Gu X Y, et al. Growth and properties of large-size ultra-high purity germanium single crystals (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2025, 54: 34–39 [赵青松, 牛晓东, 顾小英, 等. 大尺寸超高纯锗单晶的生长和性能研究. *人工晶体学报*, 2025, 54: 34–39]
- 38 Jin M, Shen H, Fan S, et al. Industrial growth and characterization of Si-doped GaAs crystal by a novel multi-crucible Bridgman method. [Cryst Res Tech](#), 2017, 52: 1700052
- 39 Lendvay E, Kuhn A, Chevy A, et al. Dislocation etching of GaSe single crystals. *J Mater Sci*, 1971, 6: 305–308
- 40 Abdullah M M, Bhagavannarayana G, Wahab M A. Growth and characterization of GaSe single crystal. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 1534–1537
- 41 Jin M, Bai X, Yang W, et al. Growth of ZnTe crystal via directional solidification method and study of its mechanical properties. *J Mater Sci*, 2021, 56: 6306–6314
- 42 Wang L, Liu T, Wu T, et al. Strain-retardant coherent perovskite phase stabilized Ni-rich cathode. [Nature](#), 2022, 611: 61–67

Growth and characterization of InSe semiconductor crystals via zone-melting directional solidification method

WU HongHui¹, LU XinYu¹, WU Yi¹, XU Hao¹, YUE XiaoFei¹, LIN SiQi¹, LIU XueChao² & JIN Min^{1,3}

¹ School of Materials Science, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China

² State Key Laboratory of Functional Crystals and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China

³ Wuzhen Laboratory, Tongxiang 314500, China

Semiconductors have long been a key research focus in space materials science. Leveraging the unique microgravity and high-vacuum conditions of space stations for in-depth studies has become a crucial approach to push the performance boundaries of materials and accelerate the development of novel semiconductor materials. Indium selenide (InSe), an emerging semiconductor material with remarkable potential, shows great promise for ultrafast optoelectronic/electronic devices. Building upon our previous success in obtaining high-quality InSe crystals aboard the space station, this study further investigates Er-doped InSe crystals, with particular emphasis on reporting ground-based research progress in crystal preparation techniques, structural characterization, and performance evaluation. The findings aim to provide both reliable technical protocols and theoretical foundations for subsequent microgravity experiments. By observing the solidification morphology of melts on quartz substrates using the droplet method, it was found that as the Er content gradually increased to 1.0 mol%, the wetting angle between InSe and the quartz substrate significantly decreased from 111.7° to 76.4°. This indicates that Er doping effectively reduces the surface tension between the InSe melt and quartz. Such wettability variation provides crucial guidance for the special shaping treatment of space experiment samples, particularly in achieving a non-contact effect between the melt and quartz tube walls. Using the zone-melting directional solidification method with a temperature gradient of $\sim 35^\circ\text{C cm}^{-1}$, both intrinsic and 1.0 mol% Er-doped InSe crystals were prepared. Neither reacted chemically with the quartz crucible, confirming that Er doping at this concentration facilitates detached crystal growth and enables the successful growth of high-quality crystals. XRD and Raman spectroscopy analyses confirmed that both crystal types exhibit an γ -phase structure. Chemical etching revealed dislocation densities of $\sim 10^4\text{ cm}^{-2}$, significantly higher than those of InSe crystals previously grown in space, further demonstrating the necessity of utilizing microgravity conditions for high-quality crystal growth. Micro-Vickers hardness tests showed that the intrinsic InSe had an H_v hardness of 7.3 MPa, lower than the 8.32 MPa of Er-doped InSe, primarily attributed to Er-induced lattice distortion and elastic strain field strengthening. Both intrinsic and Er-doped InSe crystals are n-type semiconductors. While Er doping increased carrier concentration, mobility degradation led to reduced electrical conductivity. Meanwhile, lattice hardening significantly enhanced thermal conductivity across the entire temperature range. In summary, this study provides essential guidance for the safety, technical feasibility, and optimization of key growth parameters for future space-based Er-doped InSe crystal growth experiments, thereby maximizing the success rate and scientific value of space experiments.

InSe semiconductor crystal, zone-melting directional solidification, wetting angle, dislocation, n-type conductivity

doi: [10.1360/SST-2025-0193](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0193)