

文章编号: 1672-8785(2020)04-0008-06

InSb 晶体生长固液界面 控制技术研究

赵 超 徐 兵 董 涛 刘江高 程 波 陈元瑞
彭志强 贺利军 李振兴

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 在固液界面控制方面, 对 Si 等成熟半导体的研究较多, 而对锑化铟 (InSb) 材料的研究极少。对 InSb 晶体等径段生长过程中晶体拉速、转速和坩埚转速对固液界面形状的影响进行了模拟分析以及实际的晶体生长实验。结果表明, 这三个生长参数对固液界面形状的平稳控制具有一定的效果。获得了平稳固液界面控制方法, 为后续生长更低位错密度、更均匀径向电学参数分布的 InSb 材料打下了基础。

关键词: InSb; 晶体拉速; 晶体转速; 坩埚转速; 固液界面形状; 模拟

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2020.04.002

Study on Solid-liquid Interface Control Technology for InSb Crystal Growth

ZHAO Chao, XU Bing, DONG Tao, LIU Jiang-gao, CHENG Bo, CHEN Yuan-ru,
PENG Zhi-qiang, HE Li-jun, LI Zhen-xing

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: In the aspect of solid-liquid interface control, there are many studies on mature semiconductors such as Si, but few studies on indium antimonide (InSb) materials. The effects of crystal pulling speed, rotation speed and crucible rotation speed on the shape of the solid-liquid interface during the growth of the InSb crystal in equal diameter segment were simulated and the actual crystal growth experiment was carried out. The results show that these three growth parameters have a certain effect on the smooth control of the solid-liquid interface shape. A stable solid-liquid interface control method is obtained, which lays the foundation for subsequent InSb materials with lower dislocation density and more uniform radial electrical parameter distribution.

Key words: InSb; crystal pulling speed; crystal rotating speed; crucible rotating speed; solid-liquid interface shape; simulation

收稿日期: 2020-04-04

作者简介: 赵超(1986-), 男, 山东临沂人, 硕士, 主要从事 InSb 材料方面的研究。

E-mail: zhaochaod@163.com

0 引言

作为一种闪锌矿结构材料, InSb 具有电子迁移率极高、禁带宽度窄等特点, 因此尤其适用于制备高性能、快速反应的红外探测器件^[1]。近些年, 红外探测器件已经由单元器件发展到目前 $2k \times 2k$ 甚至 $4k \times 4k$ 的超大面阵焦平面阵列(Focal Plane Array, FPA)^[2]。FPA 器件对 InSb 材料的位错密度以及径向电学参数均匀性等指标要求很高。

InSb 晶体的主流制备技术采用的是切克劳斯基(Czochralski, CZ)法。使用该方法生长的晶体产生位错的重要原因之一是生长界面的应力。当应力大于屈服应力时, 位错产生。如果晶体生长时固液界面是凹向熔体, 则会导致晶体外部先结晶, 且晶体内部结晶时受到外部的挤压应力。如果固液界面是过度凸向熔体, 则温度梯度较大, 此时会引入热应力。这两种情况均会导致晶体中的位错激增。InSb 晶体中径向电学参数分布不均匀主要是由局部“小平面对应”效应造成的。该效应在 InSb 晶体生长过程中尤为严重。平坦的固液界面能够最小化生长界面应力以及全局化“小平面对应”效应。但平坦的固液界面在生长过程中极不稳定, 很难一直保持下去。所以固液界面的控制目标是微凸形状, 同时在生长过程中固液界面需要被小心控制, 以获得高质量的 InSb 材料。不同的固液界面形状如图 1 所示。在晶体生长研究中, 针对 Si、InP 等材料的晶体生长固液界面控制研究较多, 而关于 InSb 材料的相关研究极少。因此, 本文针对 InSb 晶体生长固液界面控制进行了模拟计算以及晶体生长实验。

1 理论分析及模拟仿真

1.1 理论分析

在用 CZ 法生长晶体时, 先将高纯原材料装入炉膛, 充入保护气氛, 然后使用电阻或者感应加热将装在高纯石英坩埚中的原材料熔化, 并通过将籽晶插入熔体表面进行熔接。籽晶缓慢向上提升, 经过引晶、缩颈、转肩、等

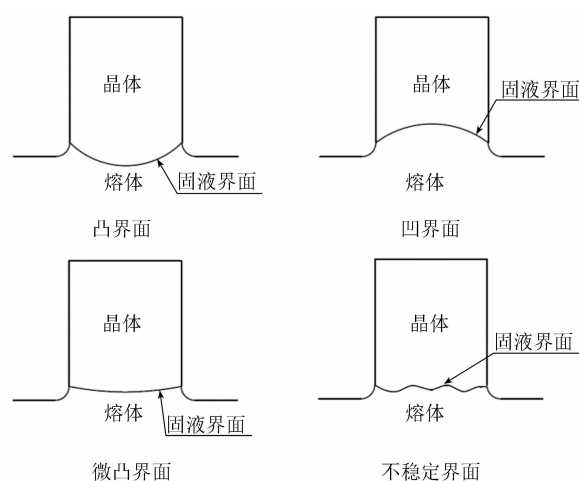


图 1 固液界面形状的示意图

径生长、收尾等过程后, 生长出晶体^[3]。在生长过程中可通过调整晶体升降旋转、坩埚升降旋转、温度梯度等多个参数来调整固液界面形状, 最终获得高质量的晶体。其中, 晶体升降旋转和坩埚旋转是很容易调整的, 所以本文围绕这三个参数对固液界面形状的影响进行实验分析。

晶体旋转会直接影响晶体的生长过程, 比如使晶体正下方熔体的等温线变密, 进而提高固液界面附近的熔体温度梯度; 对熔体施加作用力, 引起强迫对流, 从而增加熔体的径向温度对称; 使固液界面处的扩散界面层厚度发生变化, 进而影响杂质的分凝^[4]。所以晶体转速是影响固液界面形状的重要因素。转速越快, 则液面变凹; 转速越慢, 则界面变凸。另外, 晶体提拉速度也是影响固液界面形状的重要因素。拉速增大, 则固液界面由凸变凹^[5]。随着坩埚转速的增大, 结晶界面的中心区域更加凸向熔体。通常情况下, 增大坩埚转速可以使整个熔体流动的稳定性和增强, 导致科氏力产生。这会减弱由于晶体旋转而对结晶界面下方熔体的控制, 从而有利于界面的平坦化^[6]。

其他材料晶体生长过程中的固液界面形状控制研究表明, 通过改变晶体拉速、转速和坩埚转速来调整 InSb 晶体生长过程中的固液界面形状可能是有效的。在生长实验之前, 可通过软件模拟计算来分析可行性。

1.2 模拟仿真

CGsim 是一款专业的晶体生长模拟软件,可模拟 CZ 法、垂直布里奇曼 (Vertical Bridgman, VB) 法等多种晶体生长过程。它能够对晶体生长过程中的温场、流场、晶体热应力、炉体中的温度分布以及固液界面等进行分析,进而优化晶体生长过程。本文使用该软件对 InSb 晶体生长过程进行数值模拟,重点围绕晶体等径阶段的固液界面形状优化,对晶体拉速、转速和坩埚转速进行模拟分析。表 1 列出了模拟计算中使用的 InSb 材料物性参数^[7]。

图 2 所示为在不同晶体转速下用生长软件模拟出的固液界面形状。可以看出,当晶体转速增大时,固液界面形状由凸变平坦。

图 3 所示为在不同坩埚转速下用生长软件

模拟出的 InSb 固液界面形状。可以看出,当坩埚转速增大时,固液界面形状由凹变凸。

从模拟结果中可以看到,通过调整晶体以及坩埚的转速能够改变固液界面形状,但可能会出现 M 型非稳定界面,所以需通过改变其他参数(如晶体提拉速度)来细微调整固液界面形状。

图 4 所示为不同晶体拉速下固液界面形状的模拟结果。可以看到,随着晶体拉速的增大,固液界面中的凸起部分得到微调,且固液界面形状由 M 型调整为平坦型。

由以上模拟结果可知,通过配合调整晶体拉速、转速和坩埚转速等参数,可以尽量使 InSb 晶体生长过程中的固液界面平坦化,最终实现晶体质量优化。

表 1 InSb 材料的物性参数

物性参数	数值
熔体导热系数 K_L	2.20×10^{-2} cal/cm · sec · deg
固体导热系数 K_S	1.08×10^{-2} cal/cm · sec · deg
熔化潜热 L	1.15×10^{10} erg/cm ³
液相线斜率 m	-6.91×10^{-21} deg · cm ³
分凝系数 K_0	5.7×10^{-2}
熔体中溶质的体积浓度 C_0	3×10^{14} cm ⁻³
固液界面自由能 σ	134 dyne/cm
毛细管常数 $I^* (= \sigma/L)$	1.17×10^{-8} cm
熔体密度 ρ_L	6.43 (at 550 °C) g/cm ³
固体密度 ρ_S	5.76 (at 500 °C) g/cm ³
熔点 T_M	798 K

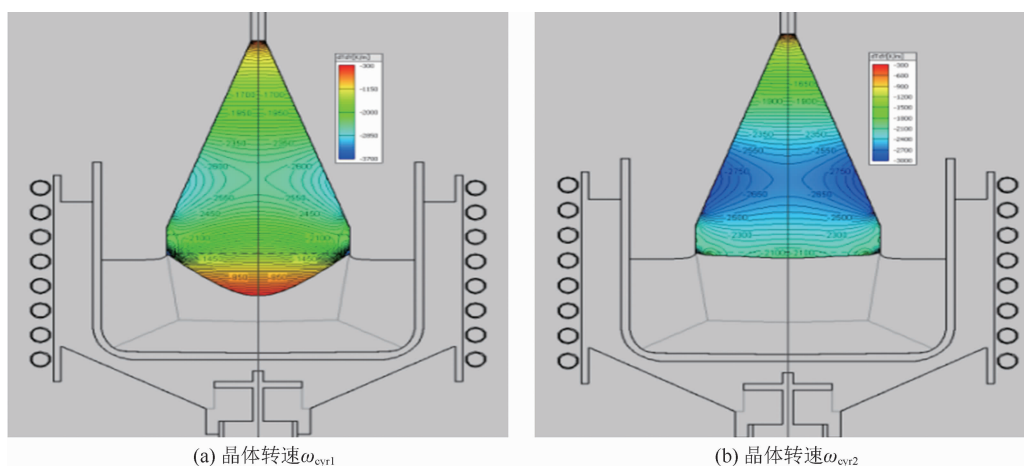
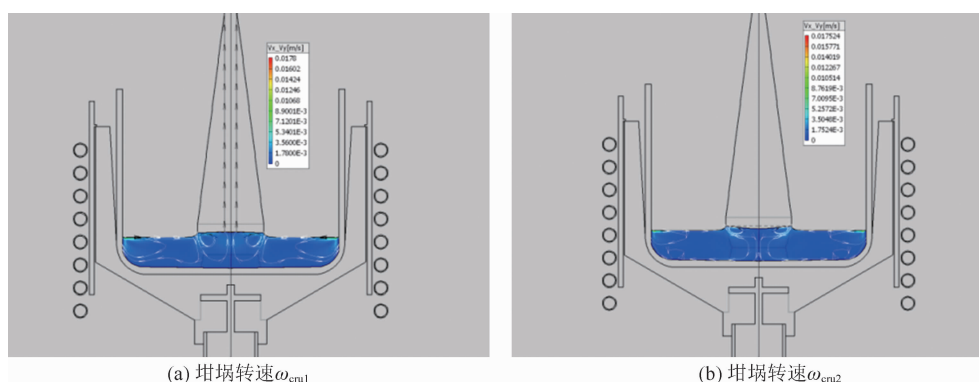
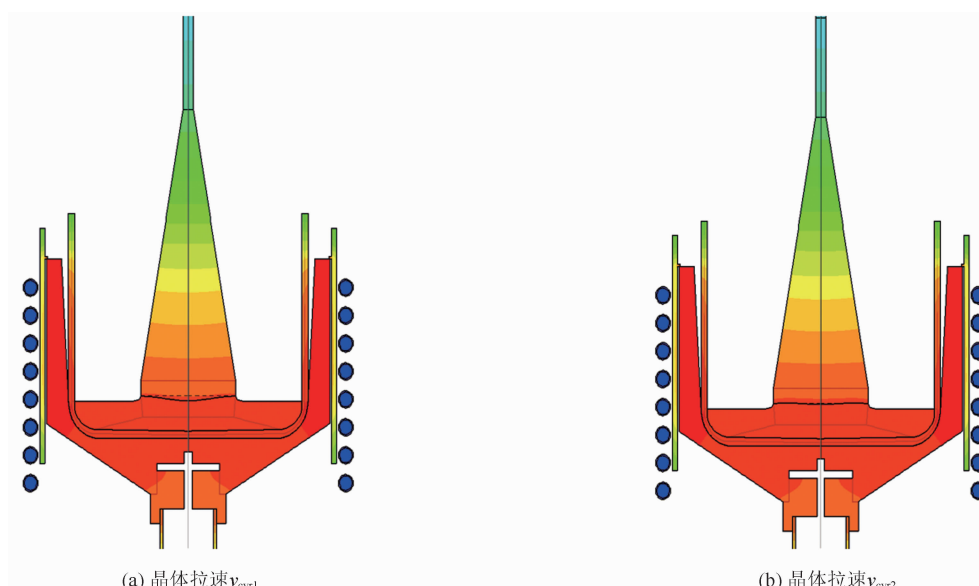


图 2 不同晶体转速下的固液界面状态($\omega_{cyr1} < \omega_{cyr2}$)

图 3 不同坩埚转速下的固液界面状态($\omega_{cru1} < \omega_{cru2}$)图 4 不同晶体拉速下的固液界面状态($v_{cyr1} < v_{cyr2}$)

2 实验

根据模拟结果,针对不同的晶体转速、拉速和坩埚转速设计了 3 次实验。在生长至等径阶段时快速提起晶体,观察晶体尾部的形貌。该形貌可以反馈当时的固液界面信息。

2.1 生长设备与固定生长参数

生长系统采用基于感应加热方式的直拉炉,其加热源为石墨坩埚。将坩埚直径设为晶体等径直径的 1.5~2 倍。使用高纯的 InSb 原材料,其装料量为 3~6 kg。晶体沿 $\langle 211 \rangle$ 晶向生长。在晶体中掺入 Te 元素进行掺杂,使其为导电 N 型,载流子浓度为 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。晶体生长气氛是含氢气的还原性气氛。经引晶、缩颈、放肩和等径过程后,在达到等径阶

段时快速提起。

2.2 变量生长参数

共进行 3 次生长实验,其变量生长参数分别为晶体转速、坩埚转速和晶体拉速(具体实验参数见表 2)。

2.3 晶体生长实验结果

按照表 2 中的实验参数进行晶体生长。生长完成后,将晶体取出拍照。图 5、图 6 和图 7 分别为实验晶体 1、2、3 的晶体尾部照片。从中可以看到,实验晶体 1 的底部呈明显凸出,表明该时刻的固液界面是凸向熔体的。随着晶体转速的增大,同时配合坩埚转速的略微增大,实验晶体 2 的底部趋于平整,但在中间尚有凸起。实验晶体 3 在增大晶体拉速后,固

表 2 晶体生长实验参数

实验晶体号	晶体转速	坩埚转速	晶体拉速
1	ω_{cyr1}	ω_{cru1}	v_{cyr1}
2	ω_{cyr2}	ω_{cru2}	v_{cyr1}
3	ω_{cyr2}	ω_{cru2}	v_{cyr2}



图 5 实验晶体 1 的尾部照片

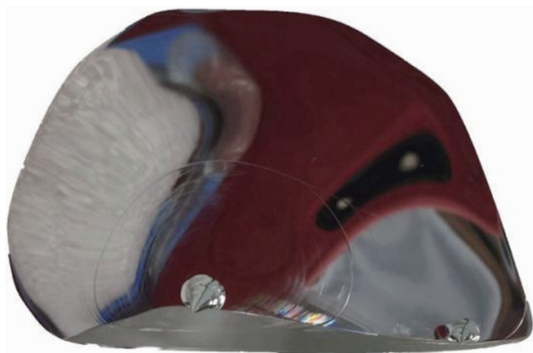


图 6 实验晶体 2 的尾部照片

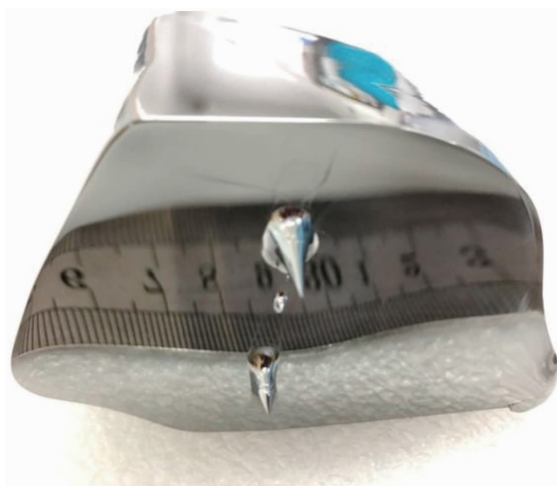


图 7 实验晶体 3 的尾部照片

液界面的中间凸起区域被拉平。因此可以得出，利用 3 种不同变量生长参数生长出的 InSb

晶体的底部形状不同。

3 结果和讨论

从 InSb 晶体生长实验结果中可看到，随着晶体转速的增大，固液界面趋于平坦。可能是因为 InSb 晶体生长时在熔体中心旋转，当增大到一定转速后，中心较冷的熔体会被“甩”到熔体边缘，在晶体下方形成一个真空区域。此时，坩埚底部的热熔体会上升并填补这一真空区域，使固液界面中心温度升高，导致其形状变平甚至变凹。这与砷化镓等晶体生长界面形状控制的解释类似。

随着坩埚转速的增大，对熔体的离心力作用加强，使得熔体流过高温的坩埚壁。携带着热量的熔体会首先流至晶体边缘，使固液界面的形状发生变化，且有凸向熔体的趋势。同时随着坩埚转速的增大，晶体旋转对熔体的搅拌作用变弱，使坩埚底部的热熔体携带到晶体中心的热量降低，导致固液界面形状凸向熔体。

晶体提拉速度的增大，会使单位时间内晶体结晶释放的潜热增加。靠近晶体边缘的潜热能通过晶体边缘迅速导出，而靠近晶体中心的潜热导出较慢，导致固液界面中心以及边缘处的温度梯度不同，造成晶体中心处的固液界面形状平坦化，并最终将 M 型固液界面调平。

4 结论

对 InSb 晶体的生长过程特别是等径过程中的固液界面控制进行了模拟计算以及实际的晶体生长实验。结果表明，通过调整晶体转速、坩埚转速和晶体拉速，可以有效地调整 InSb 晶体生长的固液界面形状。该研究为后续获得位错密度更低、杂质分布更均匀的 InSb 材料打下了基础。但在稳定固液界面所需的晶体生长各参数之间的关系以及最优区间方面仍

需作进一步研究。

参考文献

- [1] 林达荃. 铋化钢的物理特性及其应用 [J]. *物理通报*, 1963, **13**(2): 18-27.
- [2] 赵建忠. InSb 焦平面探测器的发展现状与趋势 [J]. *红外技术*, 2016, **38**(11): 905-913.
- [3] 鲁照权, 郑国俊, 董学平, 等. 基于低阶自适应模型及时滞补偿的单晶硅直径控制研究 [J]. *安徽大学学报(自然科学版)*, 2010, **34**(4): 8-11.
- [4] 张辉荣. 掺钕钙铈镓石榴石激光晶体的研制 [D]. 成都: 电子科技大学, 2005.
- [5] Scheel H J, Fukuda T. *Crystal Growth Technology* [M]. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [6] 滕冉. 大直径硅单晶的制备与数值分析 [D]. 北京: 北京有色金属研究院, 2017.
- [7] Kim K M . Morphological Instability Under Constitutional Supercooling During the Crystal Growth of InSb from the Melt Under Stabilizing Thermal Gradient [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1978, **44**(4): 403-413.