

文章编号: 1672-8785(2018)03-0009-04

# 100 mm 直径低位错密度 InSb 单晶生长研究

赵 超 彭志强 柏 伟 程 波 陈元瑞 贺利军

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

**摘 要:** InSb 是一种重要的中波红外探测器材料。为了满足更大规模、更高质量红外焦平面探测器的发展要求, 对 100 mm 直径低位错密度 InSb 单晶的生长进行了研究。通过改良生长方法、优化籽晶、改进缩颈工艺、优化热场, 最终获得位错密度小于等于  $100 \text{ cm}^{-2}$ 、直径大于等于 100 mm 的大尺寸低位错密度 InSb 晶体。晶体沿晶棒从头到尾部的位错密度分布均匀, 可用率高, 能够满足大规模高质量红外焦平面探测器的使用需求。

**关键词:** InSb; 100 mm; Czochralski; 缩颈; 籽晶

**中图分类号:** TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.03.002

## Study of Growth of 100 mm Diameter Low Dislocation Density InSb Single Crystal

ZHAO Chao, PENG Zhi-qiang, BAI Wei, CHENG Bo, CHEN Yuan-ru, He Li-jun

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

**Abstract:** InSb is an important material for medium wave infrared detectors. To meet the development requirements of larger format high quality infrared focal plane array detectors, the growth of InSb single crystals with diameter of 100 mm and low dislocation density is studied. By improving and optimizing the growth method, seed, necking process and thermal field, a large size low dislocation density InSb crystal with its dislocation density equal to or less than  $100 \text{ cm}^{-2}$  and diameter equal to or greater than 100 mm is obtained eventually. The dislocation density of the crystal is distributed uniformly from the top to the end along the crystal rod. It can satisfy the use requirements of large format high quality infrared focal plane array detectors.

**Key words:** InSb; 100 mm; Czochralski; necking; seed

### 0 引言

具有闪锌矿结构的二元金属间化合物 InSb 在 1929 年被首次发现<sup>[1]</sup>, 1952 年 Welker 首次对 InSb 进行了研究<sup>[2]</sup>, 同年 Liu 等确定了 In-Sb 相图<sup>[3]</sup>。InSb 因具有极高的电子迁移

率、小禁带宽度和很小的电子有效质量等独特的半导体性质而受到广泛的重视<sup>[4]</sup>, 被用于制备霍尔器件和中波段红外探测器<sup>[5]</sup>。InSb 在  $3\sim 5\mu\text{m}$  中波波段具有将近 100% 的量子效率, 所以常被用于制造该波段的红外探测器。

收稿日期: 2017-10-23

作者简介: 赵超(1986-), 男, 山东临沂人, 硕士, 主要从事铋化锑材料研究。

E-mail: zhaochaod@163.com

基于 InSb 材料的红外探测器已由单元、多元发展至一维线列和二维面阵焦平面阵列<sup>[4]</sup>。目前,国外公开报道的最高探测器元数的器件为 6K×1 线列和 2K×2K 面阵 FPA<sup>[6]</sup>。InSb FPA 由于制备工艺已相当成熟,已被广泛应用于红外追踪、制导、热成像、监视、侦察、预警和天文观察等军事与民用红外系统中,并取得了很好的结果<sup>[4]</sup>。

随着 InSb 焦平面阵列器件向大规模方向发展,像元数逐渐增多,小尺寸 InSb 晶片已经无法满足大规模焦平面阵列器件的需求。如图 1 所示,美国 Raytheon 公司在研制 2K×2K InSb 探测器时采用的是大于 3 in 的 82 mm 直径的 InSb 材料。同时,为降低红外探测器 I 代、II 代器件的成本,提高生产率,并为 InSb 外延薄膜材料的研制提供合格衬底,发展大尺寸 InSb 晶片材料迫在眉睫。大规模 InSb 焦平面阵列对位错密度、电学参数控制等质量指标的要求提高,位错往往与焦平面探测器上的缺陷像元相关联,所以位错密度是一个表征晶片质量的重要参数,它会直接影响器件的性能和产量。总之,发展大尺寸高质量的 InSb 晶体晶片材料刻不容缓。

经过几十年的发展,主要发达国家如美国、英国、俄罗斯、加拿大和日本等已经很好地掌握了 InSb 晶体生长和加工技术,并且将使 InSb 材料向更大尺寸和更高质量方向发展。国外已公开报道成功生长 150 mm 直径的 InSb 单晶。为缩短在该领域国内与国际上的差距,在某项目科研经费的支持下,开展了 100 mm 直径高质量 InSb 晶体的生长研究,最终成功生长并加工出了 100 mm 直径的高质量 InSb 晶片。其各项性能参数较佳,填补了国内在大尺寸 InSb 单晶生长方面的空白。本文就该 100 mm 直径低位错密度 InSb 单晶的生长技术展开讨论。

## 1 实验和方法

### 1.1 晶体生长方法

采用改良后的 Czochralski 法进行 100 mm

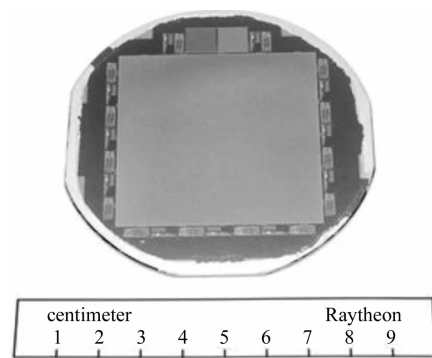


图 1 Raytheon 公司生产的中心间距为 25  $\mu\text{m}$  的 2K×2K InSb 探测器,所采用的 InSb 材料的直径为 82 mm

直径 InSb 晶体生长。选用该方法生长 InSb 单晶的一个关键原因是这种方法提供了多个过程控制参数,通过控制并优化这些控制参数能够生长出高质量的 InSb 晶体;同时它也要求晶体生长者高水平地控制晶体生长过程。Czochralski 法在生长过程中的重要参数通过秤、热偶、系统压力表来实时监控。将合成区提纯完的 InSb 多晶锭条装入坩埚内;掺入 Te 元素,获得 n 型晶体;充入含有氢气的还原气体,选用取向为  $\langle 211 \rangle$  的籽晶进行生长;籽晶一边旋转一边缓慢地拉出熔体,形成初步的晶体生长;通过精确地控制温度梯度、拉速和转速,能从熔体拉制出大的圆柱形单晶。最终的晶体直径、长度取决于坩埚尺寸、熔体质量以及整个拉制过程的时间。在整个拉制过程中,单晶必须缓慢降温,以防止滑移和晶体碎裂。

### 1.2 晶体位错密度控制

在 InSb 单晶生长中,位错产生的主要原因有:(1)位错的遗传。用籽晶生长的晶体位错较多,因位错线不能在晶体内部中断,它们将随着晶体的生长由籽晶延伸到新生长的晶体中,直到与晶体表面相交时为止。研究表明,在位错遗传时,位错只是增加它的长度而不会增加位错线的数目<sup>[7]</sup>。(2)热场温度梯度。热场的控制不仅对晶体的外形和晶体中杂质的轴向和径向分布有重要影响,也会影响晶体中的应力分布,从而对位错的产生和繁殖造成影响。随着晶体直径增大到 100 mm,晶体的表

面积增加, 晶体散热能力增强, 晶体中心处和外侧的温差会比小尺寸晶体更大。一方面, 晶体外侧由于温度过低很可能会出现横向生长, 另一方面, 由于外侧温度偏低, 很难保持平坦或者微凸的固液界面, 从而导致位错的产生。较大的晶体直径还会引入更大的内应力, 进一步导致位错的产生和增殖。

### 1.2.1 籽晶

通过制备低位错籽晶可以减轻位错遗传效应。我们选择低位错密度的小尺寸晶体, 选择位错更少的晶体段, 如图 2 所示。然后将其加工成一定晶向的低位错籽晶, 如图 3 所示。

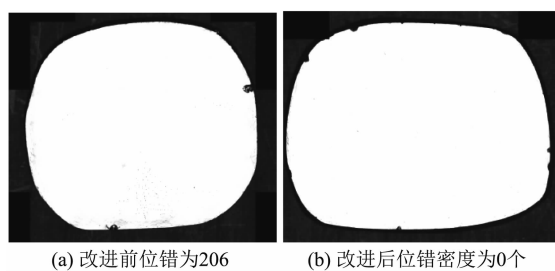


图 2 籽晶改进前后的位错密度对比



图 3 制备好的低位错籽晶

### 1.2.2 缩颈工艺

虽然使用了低位错密度籽晶来拉制晶体, 但是当将温度较低的 InSb 籽晶插入温度较高的熔体时, 它们之间的温度差所造成的热冲击以及熔液表面张力的影响会产生位错。InSb 为闪锌矿结构, 其单晶中的位错滑移面为  $\{111\}$  面。当以  $[211]$  晶向生长时, 滑移面与生长轴存在一定的夹角, 所以位错会沿滑移面延伸并

产生滑移, 最终终止在晶体表面, 采用缩颈工艺能够增强该效果。因此, 在熔接之后可设计并使用合适的缩颈工艺来减少位错。缩颈的最小长度  $L$  与直径  $D$  的关系为

$$L > D \tan \theta \quad (1)$$

式中,  $\theta$  为滑移面与生长轴的最小夹角<sup>[8]</sup>。根据以上性质, 我们采取了合适的缩颈措施。这样既排除了位错, 又使得晶体没有因为重量过大而在颈处断裂。我们设计的缩颈长度为 5~10 cm。最终的缩颈结果如图 4 所示。

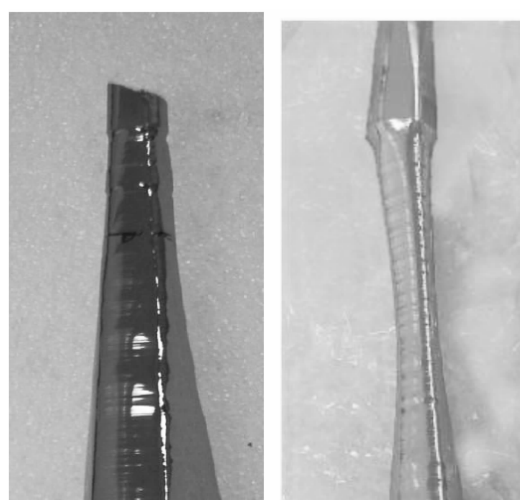


图 4 缩颈工艺优化前(左)后(右)

### 1.2.3 热场优化

在晶体生长过程中, 如果晶体中的热应力超过了产生位错的临界剪切应力, 晶体就会产生位错。晶体一旦产生了位错, 根据位错成核理论, 位错会大量增殖, 因而无法获得低位错单晶。晶体中的热应力与热场温度梯度有直接关系, 轴向温度梯度和径向温度梯度不引起位错的条件分别为<sup>[9]</sup>

$$\frac{\beta}{b} \times \frac{\partial T}{\partial z} \leq \frac{\tau}{G \times b \times R} \quad (2)$$

$$\frac{\beta}{b} \times \frac{\partial T}{\partial R} \leq \frac{\tau}{G \times b \times l} \quad (3)$$

式中,  $\beta$  为热膨胀系数,  $b$  为 Burgs 矢量值,  $G$  为切变模量,  $\tau$  为临界应力,  $R$  为单晶半径,  $l$  为单晶长度。从式(2)、式(3)可以看出, 为使单晶不产生位错, 要求单晶内的轴向温度梯度和径向温度梯度都比较小。但在生长大尺寸的

InSb 晶体时, 轴向温度梯度以及径向温度梯度又是晶体直径长大的驱动力, 不能一味地降低轴向以及径向温度梯度。所以热场配置原则是在保证晶体能够顺利长大的情况下, 尽量减小温度梯度。影响 InSb 单晶生长热场的因素有坩埚和线圈的相对位置、坩埚的保温情况、坩埚周围的保温情况、保温罩的形状及位置、保护气体的流动方向和流速、对流、熔体和晶体相对位置的变化等, 所以可以从这些因素着手进行热场梯度的调节。在 100 mm 直径 InSb 晶体生长热场设计和优化技术的研究中, 我们针对影响温度梯度的热场参数进行了分析和调整, 并调整了固液界面的径向温度梯度、晶体以及熔体中的轴向温度梯度, 调平了固液界面, 从而减少了热应力的产生。

## 2 结果与讨论

通过采用以上降低位错密度的生长方法, 我们成功生长出了直径为 100 mm 的 InSb 单晶, 如图 5 所示。



图 5 直径为 100 mm 的低位错密度 InSb 单晶

我们在工艺试验中, 通过采用改良后的 Czochralski 法, 同时优化相关控制参数和摸索确定工艺参数, 克服了装料量增加情况下晶体直径的非线性、时变、大滞后现象, 保证了晶体的平稳生长。含有氢气的还原气氛避免了 InSb 晶体氧化以及熔体中产生 InO<sub>x</sub> 浮渣, 保证了晶体表面光亮无氧化。InSb 晶体沿  $\langle 100 \rangle$  方向生长比较容易结晶, 在固液界面上保持

化学计量比相当困难。如果化学计量比失衡, 会导致籽晶生长空位和其他缺陷。沿  $\langle 110 \rangle$  方向生长较难成核结晶。在 (110)/(100) 生长界面上存在一对或者两对非对称  $\{111x\}$  小平面, 它们会导致掺杂浓度分离得不均匀, 而且对于以这些晶向生长的晶体, 在获得 (111) 方向晶片时需要倾斜  $35.3/54.7^\circ$ , 这对于材料来说是极大的浪费。晶体沿  $\langle 111B \rangle$  面生长成核后紧接着会迅速横向生长, 造成剧烈的小平面偏析, 而  $\langle 111A \rangle$  方向极易形成孪晶和多晶。沿  $\langle 211B \rangle$  方向生长是这些方向的折衷方案, 该方向较易成核且能获得电参数较均匀的大尺寸 InSb 晶体。

我们从晶体头、中、尾部各取一片晶片, 并采用硝酸-氢氟酸腐蚀剂对其进行了腐蚀。如图 6 所示, 位错线在 (111) 晶面的露头处形成了乳头状的腐蚀坑。表 1 列出了使用晶体缺陷扫描显微镜对腐蚀完的晶片进行缺陷扫描计数所得到的位错数量。

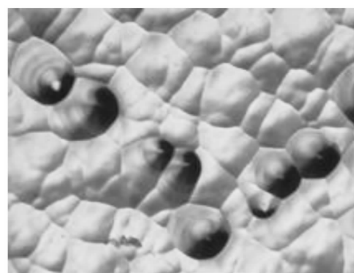


图 6 位错腐蚀坑

表 1 单晶生长工艺优化后的晶体位错密度分布

	头	中	尾
改进前/cm <sup>2</sup>	352	346	331
改进后/cm <sup>2</sup>	62	58	52

通过籽晶优选、缩颈工艺优化和降低位错遗传效应, 较明显地降低大尺寸 InSb 晶体的位错密度。同时通过改进优化热场结构和尽量减小温度梯度, 降低晶体生长过程中的热应力, 最终获得了位错密度较低且沿晶体分布较均匀的 100 mm 直径的 InSb 晶体。

(下转第 17 页)