

文章编号: 1672-8785(2018)09-0008-06

4 英寸高质量 InSb 晶体生长研究

柏 伟 庞新义 赵 超

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: InSb 晶体是制备中波红外探测器的重要材料。为了满足新一代超大规模阵列红外焦平面探测器的发展需求, 开展了大尺寸 InSb 晶体的生长研究, 解决了晶体生长的诸多关键技术, 成功地生长出了直径为 4 in 的高质量 InSb 单晶, 并加工出了高质量的 4 in InSb 抛光晶片。测试表明, 直径大于 120 mm 的晶体长度超过 100 mm, 晶体位错密度小于 100 cm^{-2} , 其电学参数均匀, 载流子浓度、载流子迁移率均满足制备高性能大规格红外焦平面探测器的要求。这为新一代超大规模阵列红外焦平面探测器的发展奠定了良好的材料基础。

关键词: 锑化铟; 晶体生长; 直径; 位错; 电学参数

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.09.002

Study of 4 Inch High-quality InSb Crystal Growth

BAI Wei, PANG Xin-yi, ZHAO Chao

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

Abstract: InSb crystal is an important material for medium wave infrared detector fabrication. To satisfy the development needs of a new generation of ultra-large-scale array infrared focal plane detectors, the growth of large size InSb crystals is studied. The key technologies for large size crystal growth are solved, 4 inch high-quality InSb single crystals are grown successfully and high-quality 4 inch polished InSb wafers are fabricated. The test results show that the length of the crystal with a diameter greater than 120 mm is longer than 100 mm. The dislocation density of the crystal is less than 100 cm^{-2} . Its electric parameters, carrier concentration and carrier mobility are conformed to the requirements for producing high performance large format infrared focal plane detectors. This lays a good material foundation for the development of a new generation of ultra-large-scale array infrared focal plane detectors.

Key words: InSb; crystal growth; diameter; dislocation; electric parameter

0 引言

InSb 作为一种 III-V 族半导体晶体材料, 有极窄的禁带宽度、极小的电子有效质量和极高的电子迁移率^[1], 它的物理化学性质稳定。

基于这些优异的性能, 其在磁阻元件和霍尔器件等工业技术领域获得了重要应用^[2]。特别值得关注的是, 由于 InSb 在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段属于本征吸收, 基于 InSb 的红外探测器拥有极高

收稿日期: 2018-08-10

作者简介: 柏伟(1990-), 男, 山东济南人, 硕士, 主要从事红外半导体材料制备及性能研究。

E-mail: yiyangluoxue@126.com

的量子效率和响应率, 因此 InSb 成为了中波红外探测器的首选材料^[3]。InSb 红外探测器经历了由单元、多元到一维线列和二维面阵的迅速发展。随着百万像素等新一代超大规模阵列红外焦平面器件的发展, 为了降低探测器的制造成本, 提高生产效率, 使得大尺寸、高质量 InSb 晶体的发展需求越来越高, 大尺寸 InSb 晶体生长技术成为了首要解决的关键问题。因此, 我们开展了大尺寸晶体生长的研究, 解决了高质量 4 in InSb 晶体生长的诸多关键技术, 包括直径控制技术、位错密度控制技术和电学参数控制技术等。通过以上关键技术的研究突破, 成功地生长出了直径为 4 in 的高质量 InSb 单晶, 并加工出了高质量的 4 in InSb 抛光晶片, 为新一代超大规模阵列红外焦平面探测器的发展奠定了良好的材料基础。

1 实验和测试

1.1 InSb 晶体生长

使用区域熔炼提纯后的 InSb 多晶原料通过提拉法进行大尺寸 InSb 晶体的生长, 晶体旋转的速率范围为 6 ~ 10 rpm, 晶体生长的速率范围为 6 ~ 15 mm/h。晶体生长过程中在炉膛内通入保护气体, 防止氧化。

1.2 位错测试

生长出的大尺寸 InSb 晶体进行 $\langle 111 \rangle$ 方向晶片切割, 切割完成的晶片用无水乙醇和去离子水进行去油去污处理, 然后使用 HF: HNO₃ = 1:1 的腐蚀液腐蚀 3 ~ 5 s, 用去离子水洗净、氮气吹干后, 使用金相显微镜进行位错腐蚀坑密度检测。

1.3 电学参数测试

去油去污处理后的 $\langle 111 \rangle$ 晶向切片经过割圆倒角、双面研磨、机械化学抛光之后进行电学参数测试, 采用范德堡法在霍尔测试系统上进行载流子浓度和载流子迁移率测试。

2 结果与讨论

图 1 为生长出的高质量 4 in InSb 晶体, 其中直径在 120 mm 左右的晶体长度超过

100 mm, 晶体形状平缓, 没有直径突变的情况。图 2 为加工出的 $\langle 111 \rangle$ 晶向 4 in InSb 晶片, 晶片的厚度为 1000 μm , 主参考边的长度为 60 mm, 次参考边的长度为 18 mm。机械化学抛光之后晶片表面的粗糙度 (R_a) 小于 1 nm, 晶片的总厚度变化 (Total Thickness Variation, TTV) 及晶片翘曲度 (Warp) 均小于 10 μm 。77 K 下的霍尔测试表明载流子浓度平均为 $3.98 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率平均为 $3.88 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 晶片的电学参数均匀, 完全能够应用于新一代高性能超大规模阵列红外焦平面探测器。



图 1 4 in InSb 晶体

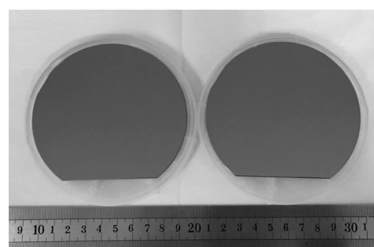


图 2 $\langle 111 \rangle$ 晶向 4 in InSb 晶片

2.1 大尺寸 InSb 晶体生长的等径控制

精确地等径控制对于获得高质量、低位错的晶体起着至关重要的作用。晶体能够等径生长的前提条件之一是, 生长过程中固液界面处的热量交换保持动态平衡, 即:

$$Q_{\text{吸收}} = Q_{\text{耗散}} \quad (1)$$

但在不加控制的条件下,这种平衡不可能保持,因为:(1)随着晶体的不断生长,散热增加,需要持续提高加热功率来补偿耗散热能;(2)晶体生长过程中,温度梯度会发生变化,需要补偿的热量是持续动态变化的参量;(3)晶体拉速变化、热场波动和气体流量变化均会导致热量交换难以维持在平衡状态。

晶体生长过程中等径控制的关键在于如何维持固液界面处的热交换平衡。可采用调节加热功率的方式进行控制,但是这种间接控制存在以下问题:(1)控制系统与被控晶体间存在纯滞后、大惯性,易产生振荡而失控;(2)热场的设计和生长工艺是先于控制而确定的,它们对等径控制起着制约作用;(3)由于晶体生长的特殊性,难以推导出被控对象的传递函数,也难以用阶跃响应测量控制效果和系统参数;(4)晶体生长后期熔体持续减少,导致热惯性减小,但散热速率不断增加,这就要求功率修正的速率和频率均要加大。基于以上问题,晶体等径控制的关键是如何减少由系统惯性和滞后引起的控制超调,如何选择合适的控制方法来适应晶体的生长条件,如何解决晶体生长工艺和控制间的矛盾等^[4]。

相较于小尺寸 InSb 晶体,4 in 晶体的装料量大,晶体的直径剧增,晶体生长过程中直径的非线性、时变、大滞后现象更严重。图 3 显示了滞后和非线性因素对晶体生长等径控制的影响。由于直径变化信号对控制信号反应的滞后以及非线性效应,晶体生长时的温场发生震荡,导致了晶体直径的起伏。

在 4 in InSb 晶体等径控制中,(1)我们使用了数据采集模块和调节控制模块构成的闭环反馈控制系统,通过上称重法来反馈晶体的生长情况。晶体生长过程中,用数据采集模块对重量信息进行实时采集,用调节控制模块对采集信息进行处理,并通过计算机对加热功率进行实时调节控制,从而实现晶体生长的直径控制^[5];(2)热场设计在兼顾工艺要求和温度梯度等条件下,尽可能地减少热容量,减小热惯



图 3 在晶体生长中滞后和非线性作用对等径控制的影响

性,这有利于获得平坦的固液界面和稳定的温场;(3)晶体生长的控制系统会引入滞后效应分析。在控制调节变化时,随之改变的加热功率首先会造成坩埚内熔体温度的变化,但无法立刻导致晶体的直径变化;熔体的温度变化首先会造成固液界面处温度梯度的变化,从而引起结晶驱动力的变化,最终导致晶体直径的变化。以上两个变化过程均需要一定的时间^[6]。我们定义滞后时间 t 为晶体直径变化后重新稳定的时刻 t_1 与控制变化起始时刻 t_0 之差($t_1 - t_0$),则:

$$t = f(D, \Delta p, X) \quad (2)$$

$$X = g(v, \omega, t', l, D', H) \quad (3)$$

式中, D 为晶体的直径, Δp 为功率的改变量, X 为综合影响因子, v, ω 分别为籽晶杆提拉速率、旋转速率, t' 为生长时间, l 为晶体的尺寸, D', H 分别为坩埚的直径、高度^[7]。针对 4 in InSb 晶体生长时面对的非线性、时变、大滞后现象,我们研究了上述因素对滞后时间的影响,确定相应参数并融入到了控制系统中,达到了良好的晶体直径变化预判,避免了直径突变情况的发生,实现了等径控制,成功生长出了大直径、高质量锑化铟晶体。

2.2 大尺寸 InSb 晶体的位错密度控制

在 InSb 晶体生长过程中位错引入的主要原因有:(1)籽晶因素:当籽晶中含有位错且

露头于生长面上时, 因其不能在晶体中中断, 它会不断扩展到新生晶体中, 这属于位错遗传^[8]; (2) 热场因素: 热场原因造成的热应力会导致位错的产生和增殖, 无法获得低位错的高质量晶体^[9,10]。热场温度梯度不会引入位错的理论判据为^[11,12]

$$\frac{\beta}{b} \times \frac{\partial T}{\partial z} \leq \frac{\tau}{G \times b \times r} \quad (4)$$

$$\frac{\beta}{b} \times \frac{\partial T}{\partial r} \leq \frac{\tau}{G \times b \times l} \quad (5)$$

式中, β 为热膨胀系数, b 为 Burgs 矢量值, τ 为临界的应力, G 为切变的模量, r 为晶体的半径, l 为晶体的长度。图 4 中显示了用提拉法生长的 InSb 晶体中热应力与位错的关系。可以看出, 位错密度随晶体中热应力的增加而上升。图 5 显示了由于晶体中应力释放产生的位错图案。应力释放导致了 $\langle 111 \rangle$ 原子面滑移, 形成了沿直线分布的位错图案。

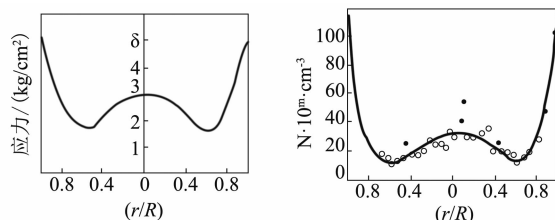


图 4 InSb 晶体中热应力与位错的关系

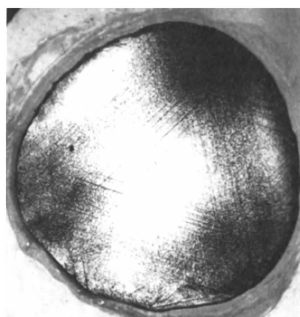


图 5 InSb 晶体中由于应力释放产生的位错图案

对于大尺寸 InSb 晶体的位错控制, 我们通过以下两方面解决: (1) 利用低位错密度籽晶结合 Dash 技术(即缩颈技术)最小化位错遗传效应。低位错籽晶的使用虽然弱化了位错遗传效应, 但在引晶过程中, 籽晶因受到热冲击和表面张力的作用会产生大量位错。闪锌矿结

构的 InSb 晶体位错的滑移面是 $\{111\}$ 面, 当以特定晶向进行晶体生长时, 其晶体生长轴和位错滑移面会有一个夹角, 位错将沿滑移面延伸和滑移, 最后终止于晶体表面, 利用缩颈技术可以强化该效果。因此, 采用合适的缩颈技术可以进行有效的位错控制。缩颈的最小长度 L 与直径 D 的关系为^[12]

$$L > D \tan \theta \quad (6)$$

式中, θ 为晶体生长轴和位错滑移面的最小夹角。



图 6 低位错 InSb 籽晶



图 7 放大 100 倍的 InSb 位错腐蚀坑图片

热场设计是生长低位错晶体的最关键环节。由式(4)、式(5)可知, 晶体不产生位错的条件是其生长界面处双向温度梯度都相对较小。但是温度梯度是结晶的驱动力, 在大尺寸 InSb 晶体生长中不能一味地减小温度梯度。因此热场设计需要在保证晶体可以顺利长大的前提下降低温度梯度。我们通过调节线圈与坩埚的相对位置、炉膛的保温状况、坩埚系统的结构、气体的流速和方向、熔体和晶体的相对位置等进行温度梯度的调节。综合以上措施, 最终

生长出了高质量低位错密度的 4 in InSb 晶体, 位错密度小于 100 cm^{-2} , 典型位错腐蚀坑形貌如图 7 所示。

2.3 大尺寸 InSb 晶体的径向掺杂均匀性控制

为了满足 InSb 材料对制备红外焦平面探测器的要求, 需要对本征晶体进行元素掺杂。采用 $\langle 111 \rangle$ 方向生长掺杂 InSb 晶体时, 在晶体的中央位置, 沿生长轴方向存在着一个核心区, 其包含的杂质浓度比其余部分高出几倍甚至十几倍, 这严重影响了晶片径向掺杂元素分布的均匀性, 更为超大规模阵列红外焦平面探测器的制备带来严重影响。研究发现这个核心区与晶体生长时的固液界面密切相关。晶体都有沿其原子密排面生长的倾向, InSb 中原子的密排面为 (111) 面。晶体生长时被横向薄层状的 (111) 面的繁殖扩展所控制, 当固液界面凸向熔体时, 其中心区域是新生的 (111) 小平面, 它在成核后会快速地以单原子层的厚度横向生长, 其生长速率比小平面外的区域要快很多, 这就造成了掺杂元素在小平面内外的分布不均。其有效分凝系数的差距为

$$K_{eff} = K / [K + (1 - K) \exp(-Vd/\zeta)] \quad (7)$$

式中, ζ 为掺杂元素在 InSb 熔体中的扩散系数, d 为固液界面的扩散层厚度, V 为凝固速率。可以看出, 凝固速率的增加会导致有效分凝系数的增加, 从而小平面内捕获了更多的杂质^[13]。Brice 基于他提出的强制生长系统中小平面动力学理论, 导出了小平面的面积表达式:

$$S^2 = 2R\Delta T/Z \quad (8)$$

式中, R 为固液界面的曲率半径, ΔT 为小平面对应的相对过冷度, Z 为固液界面处的温度梯度。可以看出小平面的面积 S 与 R 和 ΔT 正相关, 与 Z 负相关^[14]。晶体生长必须保持一定的过冷度。为减小小平面的面积, 最小化小平面对应的效应, 需要减小 R 或增大 Z 。晶体生长时, 固液界面的形状由热场分布及晶体生长参数等因素综合控制。提拉法生长 InSb 晶体时, 熔体的流动相当复杂, 熔体对流造成的扰动加速了坩埚内的温度波动, 造成了固液界面

的过热再熔化或过冷现象, 固液界面的热跳动造成了微观长晶速率的变化, 从而引起瞬间微观扩散层的厚度变化及有效分凝系数的变化, 最终造成杂质元素浓度的分布不均。大尺寸晶体生长过程中, 熔体中的强迫对流更强, 易发生湍流, 更加剧了固液界面的不稳定性。

为了制备径向掺杂均匀的 InSb 晶体, 我们首先选用了特定方向进行晶体生长, 使得 (111) 小平面与生长方向存在某一角度, 这样使新成核的 (111) 小平面的位置移动到了固液界面的边缘区域。其次, 通过设计特殊的热场结构, 使得固液界面较平坦, 小平面对应的效应最小化。此外, 由于杂质富集区域很小且位于边缘位置, 在后续晶片割圆过程中可将此区域去除, 以获得电学参数更加均匀的晶片。

我们选取 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 InSb 机械化学抛光晶片, 将其按图 8 虚线划切成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的方块, 分别进行霍尔测试, 测量其载流子浓度和迁移率等电学参数。测试结果见表 1 和表 2。可以发现, 在晶片的大部分区域内载流子浓度和载流子迁移率的差别不大, 径向掺杂浓度较均匀。

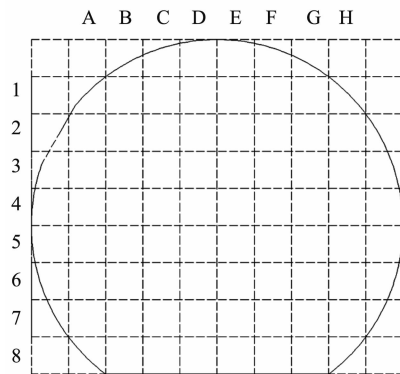


图 8 晶片电学参数径向均匀性测试的示意图

3 结论

通过对大尺寸 InSb 晶体生长的研究, 解决了晶体生长的直径控制技术、位错密度控制技术和电学参数控制技术等, 成功地生长出了直径为 4 in 的高质量 InSb 单晶, 并加工出了高质量的 4 in InSb 抛光晶片, 其位错密度低、

表 1 载流子浓度的径向分布对比

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	/	3.98E+14	3.92E+14	3.96E+14	4.10E+14	4.01E+14	3.89E+14	/
2	3.88E+14	3.94E+14	3.95E+14	3.98E+14	3.91E+14	3.94E+14	3.97E+14	4.00E+14
3	3.85E+14	3.87E+14	3.84E+14	3.91E+14	3.93E+14	4.01E+14	3.99E+14	4.12E+14
4	3.92E+14	3.88E+14	3.85E+14	3.98E+14	3.88E+14	3.87E+14	4.07E+14	4.02E+14
5	3.93E+14	3.94E+14	3.91E+14	3.89E+14	3.83E+14	3.85E+14	3.84E+14	3.91E+14
6	3.98E+14	3.97E+14	3.93E+14	3.85E+14	3.81E+14	3.90E+14	3.88E+14	3.87E+14
7	4.07E+14	3.95E+14	3.91E+14	4.09E+14	3.99E+14	3.88E+14	3.84E+14	3.79E+14
8	/	4.01E+14	4.75E+14	5.22E+14	4.93E+14	3.95E+14	3.97E+14	/

表 2 电子迁移率的径向分布对比

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	/	3.88E+05	3.94E+05	3.90E+05	3.77E+05	3.85E+05	3.97E+05	/
2	3.98E+05	3.92E+05	3.91E+05	3.88E+05	3.95E+05	3.92E+05	3.89E+05	3.86E+05
3	4.01E+05	3.99E+05	4.02E+05	3.95E+05	3.93E+05	3.85E+05	3.87E+05	3.75E+05
4	3.94E+05	3.98E+05	4.01E+05	3.88E+05	3.98E+05	3.99E+05	3.79E+05	3.84E+05
5	3.93E+05	3.92E+05	3.95E+05	3.97E+05	4.03E+05	4.01E+05	4.02E+05	3.95E+05
6	3.88E+05	3.89E+05	3.93E+05	4.01E+05	4.05E+05	3.96E+05	3.98E+05	3.99E+05
7	3.79E+05	3.91E+05	3.95E+05	3.78E+05	3.87E+05	3.98E+05	4.02E+05	4.07E+05
8	/	3.85E+05	3.25E+05	2.96E+05	3.13E+05	3.91E+05	3.89E+05	/

电学参数均匀, 为新一代超大规模阵列红外焦平面探测器的发展奠定了良好的材料基础。

参考文献

- [1] Hamidreza S. Optimisation of Cooled InSb Detectors [J]. *III-Vs Review*, 2004, **17**(7): 27-31.
- [2] 陆春明, 李喆深, 董国胜. 化学腐蚀和硫处理对 InSb(111)表面的影响 [J]. *物理学报*, 1992, **41**(4): 675-682.
- [3] 付安英, 马睿, 薛三旺. 高灵敏度室温锑化铟红外探测器研制 [J]. *现代电子技术*, 2007, **30**(2): 182-183.
- [4] 郑国俊. 直拉单晶炉等径控制系统研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.
- [5] 王美锋. PID 控制对于铌酸锂晶体生长外观的影响 [D]. 北京: 北京大学, 2013.
- [6] 孙军, 孔勇发, 李兵. 等径控制系统的改进及在光学级铌酸锂生长中的应用 [J]. *人工晶体学报*, 2004, **33**(3): 305-309.
- [7] 王志芳. 大尺寸锑化铟晶体生长等径技术研究 [J]. *红外*, 2011, **32**(1): 27-30.
- [8] 秦朗. 半导体级直拉法的工艺控制 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [9] 闵乃本. 晶体生长的物理基础 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- [10] 张亚萍, 席珍强, 张瑞丽. 锗单晶材料的生长与应用 [J]. *材料导报*, 2009, **23**(8): 14-17.
- [11] 余思明. 半导体硅材料学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992.
- [12] 王猛. $\Phi 200\text{mm}$ 低氧碳 CZSi 单晶的制备及计算机数值模拟 [D]. 天津: 河北工业大学, 2003.
- [13] 戴雨. 铈掺杂铌酸锂晶体生长及其光学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [14] 王召兵, 张庆礼, 孙敦陆. 激光晶体 $\text{Nd}_3 + \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 中的核心和小面生长 [J]. *人工晶体学报*, 2007, **36**(2): 308-310.