

文章编号: 1672-8785(2019)10-0008-06

直拉法制备锑化铟单晶的表面杂质研究

董 涛 张孟川 程 波 赵 超

(中国电子科技集团公司第十一研究所, 北京 100015)

摘 要: 制备高质量锑化铟(InSb)单晶是发展大规模红外焦平面器件以及新型高温红外探测器衬底材料的关键。而在用直拉法生长 InSb 的过程中, 表面杂质的出现会严重影响成品率。利用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)技术研究了生产中 InSb 晶体表面杂质膜层的成分, 分析了其主要来源及造成的影响, 并采取相应工艺措施进行了改进。结果表明, InSb 晶体表面杂质膜层的主要成分为 In_2O_3 、 Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 三者的混合物以及碳沾污, 其厚度不超过 40 nm。通过对单晶炉处理和保护气氛的工艺优化, 表面杂质大大减少, 为获得高质量晶体奠定了基础。

关键词: 直拉法; 锑化铟; 杂质; 成分

中图分类号: TN304.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2019.10.002

Study on Surface Impurities of Indium Antimonide Single Crystal Prepared by Czochralski Method

DONG Tao, ZHANG Meng-chuan, CHENG Bo, ZHAO Chao

(The 11th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Beijing 100015, China)

Abstract: The preparation of high-quality indium antimonide (InSb) single crystal is the key to the development of large-format infrared focal plane devices and new substrate materials for high-temperature infrared detectors. However, in the process of growing InSb by the Czochralski method, the appearance of surface impurities will seriously affect the yield. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technology is used to study the composition of the impurity layer on the surface of InSb crystals in production, the main sources and their effects are analyzed, and corresponding process measures are adopted to improve them. The results show that the main components of the impurity layer on the surface of InSb crystals are a mixture of In_2O_3 , Sb_2O_3 and Sb_2O_5 as well as carbon contamination, the thickness of which is not more than 40 nm. By optimizing the processing of the single crystal furnace treatment and the protective atmosphere, the surface impurities are greatly reduced, laying the foundation for obtaining high-quality crystals.

Key words: Czochralski method; InSb; impurity; composition

收稿日期: 2019-08-20

作者简介: 董涛(1992-), 男, 河北唐山人, 硕士, 助理工程师, 主要从事红外探测器材料研究。

E-mail: 675489691@qq.com

0 引言

作为一种 III-V 族化合物半导体材料, InSb 具有电子迁移率极高、禁带宽度窄、有效电子质量极小和物理化学性质稳定等优异特点, 现已广泛用于红外探测器和霍尔器件等方面^[1]。而制备高质量 InSb 单晶是发展大规模红外焦平面阵列器件以及提高红外探测器件生产效率并降低成本的关键。目前, 国内外公司及研究机构主要采用直拉法制备 InSb 单晶。通过缓慢提拉某种晶向的籽晶, 并将坩埚中 InSb 的熔液按照特定方向不断凝固, 可以得到具有特定晶向的 InSb 单晶体。然后经过定向切割、割圆倒角、研磨、抛光等, 最终获得 InSb 晶片^[2]。

在用直拉法生长 InSb 晶体的过程中, 无需液封, 但各种外界因素(如温度扰动、杂质集聚以及熔液表面处的氧化物浮渣等)均会对熔体表面处的状态产生不利影响, 从而增大孪晶出现的几率, 严重影响高质量单晶的产出^[3]。在拉制 InSb 晶体时, 可将含有氢气的还原性气氛用作生长时的保护气体, 以减少溶液表面浮渣的形成^[4]。因此, 减少熔体表面浮渣的产生有利于 InSb 单晶生长过程的控制, 是获得高质量单晶必须考虑的实际因素。

本文对 InSb 实际生产过程中产生的表面杂质膜层进行实验研究。利用 XPS 技术分析探讨该杂质膜层的成分及可能形成的原因, 并采取相关的实验措施来抑制杂质膜层的产生, 为 InSb 工艺线的优化提供理论和实验基础。

1 实验

采用直拉法以特定取向生长 InSb 晶体, 选取晶锭表面上明显覆有膜层的部位进行取样, 并将晶锭沿径向切割。在对取样表面进行超声丙酮清洁后, 通过扫描电子显微镜对其进行观察(结果见图 1)。在被观测表面的边缘处并未观察到明显的膜层及其与基体的分界层。采用 XPS 直接对侧表面进行测试。取样大小为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times (<)2\text{ mm}$ 。本实验通过氩离

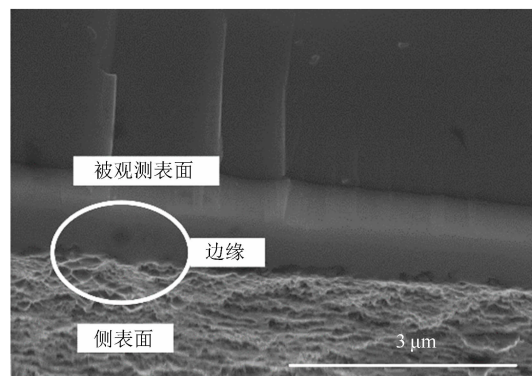


图 1 InSb 晶锭沿径向切割后的表面微观形貌

子刻蚀并控制刻蚀时间, 分析了不同深度条件下的样品成分及化学状态。

InSb 单晶生长的气氛为氢气与氮气的混合气体。将原有工艺中氢气和氮气的比例提高 4 倍, 增大氢气的流量。另外, 在装炉完成后, 增加对炉膛和管道进行抽真空充氮气的置换过程的次数, 接着再进行加热熔料工作。再者, 抽真空后, 增加低温烘烤步骤, 降温后再向炉膛充入气体。通过以上工艺措施, 观察了 InSb 晶体生长后的表面状况。

2 结果与讨论

2.1 InSb 晶体表面膜层分析

图 2 和图 3 所示分别为 InSb 晶体表面膜层 In3d 和 Sb3d 的 XPS 图谱。图 2 中的左上角为整个扫描图谱。可以看出, 晶体表面上有明显的碳沾污。究其主要原因, 一方面是样品表面会吸附空气中的碳氧化合物。另一方面, 在直拉法生长过程中, 碳的主要来源为单晶炉内由石墨材料制成的部件, 主要是石墨坩埚, 它在高温缺氧的状态下与石英坩埚、水蒸气以及残留氧等物质发生反应, 生成的 CO 又分解为 C 和 O。两者可吸附在熔体表面甚至是直接进入 InSb 熔体, 随着结晶的进行造成整个晶体的污染^[5]。根据陆春明等人^[6]的研究, 清洁的 InSb 表面可观察到由自旋-轨道耦合引起 In3d 能级分裂的两个峰 In3d_{3/2} (451.9 eV) 和 In3d_{5/2} (444.3 eV)。本文中的 In3d 能级的两个峰位值与其相同, 但由于氧化引起的 In3d 轨道电子结合能的化学位移很小, 限于 XPS 仪

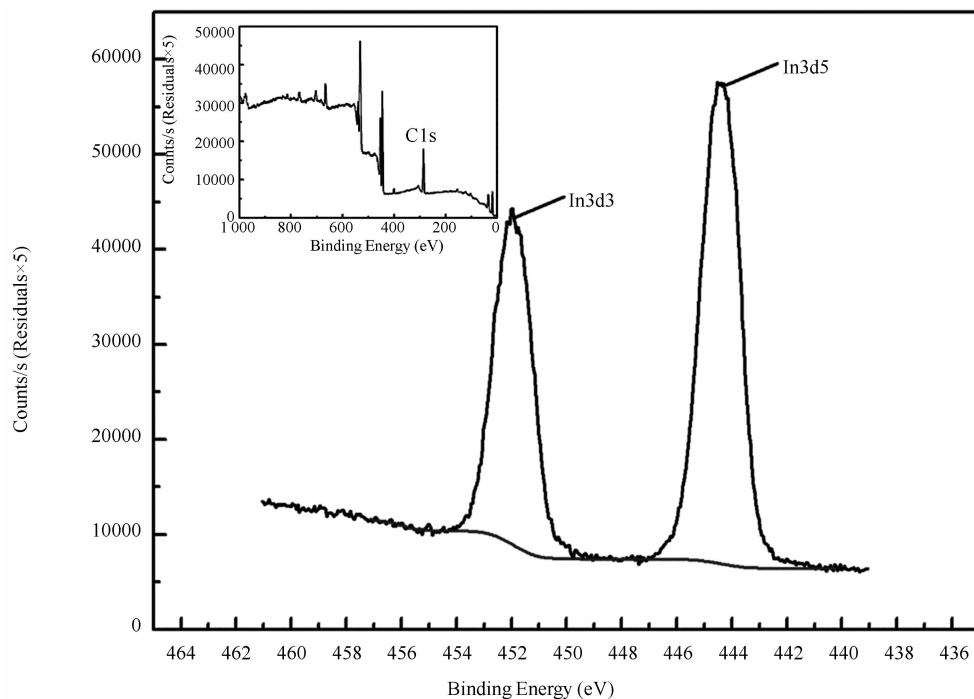


图 2 InSb 晶体表面膜层 In3d 能级的 XPS 图谱

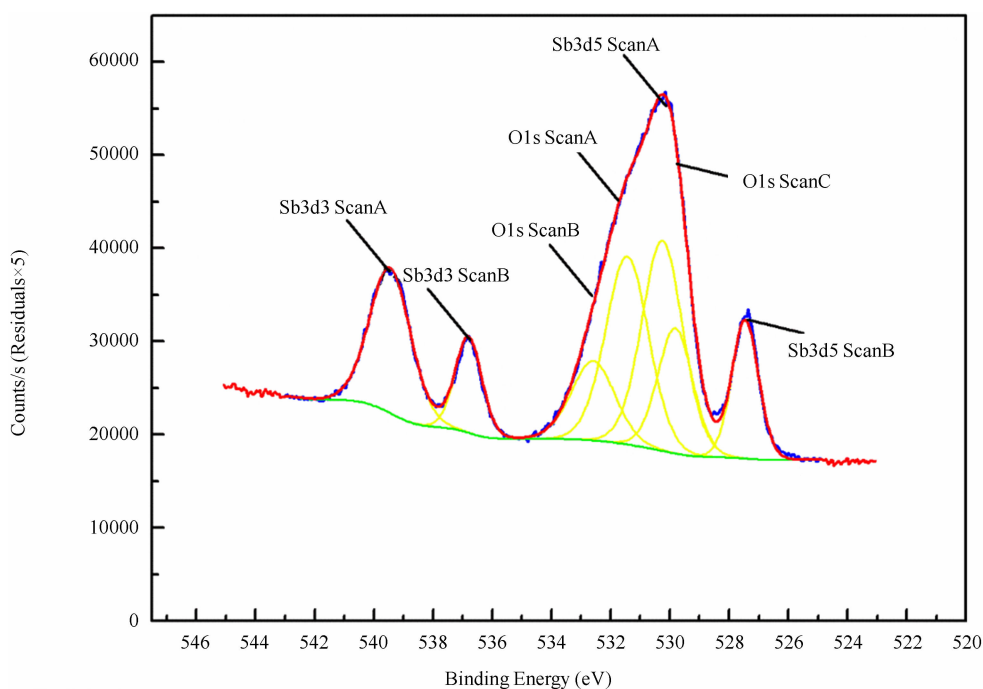


图 3 InSb 晶体表面膜层 Sb3d+O1s 能级的 XPS 图谱

器的分辨率,并不能判断 In 的化学状态^[7]。然而通过谱图观察发现,谱峰存在明显的不对称性。这就意味着,除了来自 InSb 中的 In 之外,还存在着另外化学状态的 In。

由于 O1s 的能级峰位与 Sb3d 的能级峰位有重叠,所以对 Sb3d 进行了分峰处理。根据

研究结果,在清洁的 InSb 表面上可观察到由自旋-轨道耦合引起 Sb3d 能级分裂的两个峰——Sb3d3 (537.1 eV) 和 Sb3d5 (527.8 eV)。它们来自 InSb 中的 Sb3d 芯态能级。在本文(见图 2)中, Sb3d3 ScanB (536.8 eV) 和 Sb3d5 ScanB (527.5 eV) 则来自 InSb 中的 Sb3d 芯态

能级。而由于 O 与 InSb 的反应, Sb3d3 和 Sb3d5 都出现了较大的化学位移峰 Sb3d3 ScanA (539.5 eV) 和 Sb3d5 ScanA (530.3 eV)。可以看出, 两者向高能端的化学位移分别为 2.7 eV 和 2.8 eV。这与 Iwasaki H 等人^[8]和陆春明等人^[6]已经报道的结果非常接近, 可认为是 O 与 InSb 反应生成的 Sb₂O₃ 和 Sb₂O₅ 造成了芯态能级的化学位移。另有报道^[9]指出, O1s 能级峰位约为 531 eV, 来自于 In 和 Sb 的氧化物。从本文的分峰结果中也可以看出, 除了存在于 Sb₂O₅ 的 O 之外, 同样有来自 In₂O₃ 的 O。这与上述 In 谱峰的不对称性相一致。

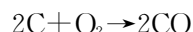
图 4 和图 5 所示分别为经不同时间氩离子刻蚀后 In3d 和 Sb3d 的 XPS 图谱。从图 4 中可以看出, 经离子刻蚀 400 s 和 1200 s 后, C1s 的谱峰完全消失, 说明在该溅射深度下, 不存在碳元素杂质。In3d 两个自旋轨道的谱峰明显变得对称。同时得到, 样品表面经氩离子刻蚀 400 s 后, 其 In3d5 能级峰的半峰宽明显变小 (见表 1), 谱峰收窄。这也进一步说明了前面对 In₂O₃ 存在的论述。从图 5 中可以看出, 经氩离子刻蚀 400 s 和 1200 s 后, 之前由于 Sb

元素化学状态改变而产生的化学位移谱峰消失, 只剩下两个自旋轨道分裂所产生的谱峰, 即认为来自 InSb 的 Sb3d 芯态能级, 说明 Sb 的氧化物在该刻蚀深度下消失。同时, 通过分析不同刻蚀时间下谱峰的半峰宽可以得到, 在刻蚀 400 s 之后, 半峰宽基本保持不变, 即认为 In 和 Sb 的氧化物在该溅射深度下均已不存在。由氩离子刻蚀时间估算, 整个膜层厚度不超过 40 nm。

2.2 表面杂质来源、影响及抑制措施

在用直拉法生长 InSb 的过程中, 虽然处于惰性气体和还原性气体的氛围下, 但仍然存在碳杂质和氧杂质。其中, 碳杂质主要来源于石墨元件与管路水汽、残留氧、热场结构件吸附的水汽等发生的反应, 而氧杂质则主要来源于残留氧气、碳反应生成物分解的氧以及极微量的石英坩埚熔解等, 由此产生的熔体浮渣, 附着于晶体表面。它们可能发生的主要化学过程如下^[5,10]:

(1) 石墨元件与残留氧气的反应:



(2) 石墨元件与水汽的反应:

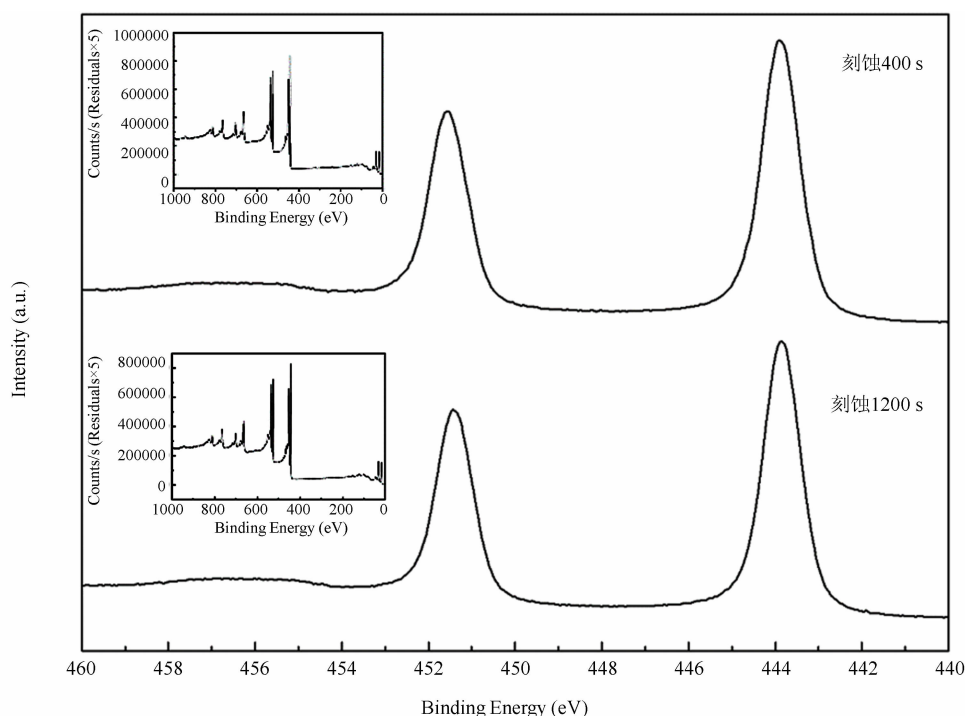


图 4 经氩离子刻蚀后 InSb 表面膜层 In3d 能级的 XPS 图谱

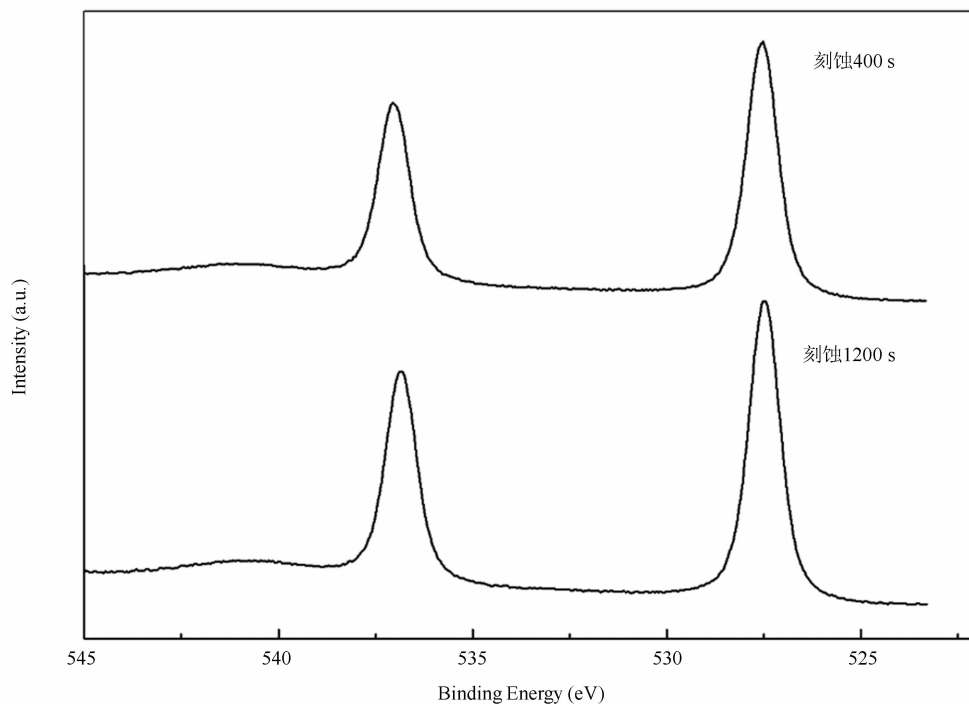
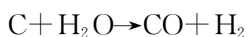


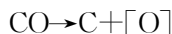
图 5 经氩离子刻蚀后 InSb 表面膜层 Sb3d 能级的 XPS 图谱

表 1 不同氩离子刻蚀时间下的 XPS 图谱结果

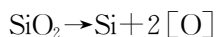
样品	结合能/eV		半峰宽/eV
	In3d5	Sb3d5	In3d5
样品表面(未刻蚀)	444.3	527.5, 530.3	1.62
刻蚀 400 s	444.2	527.6	1.04
刻蚀 1200 s	444.2	527.7	1.03



(3)生成的 CO 在熔体表面上的分解:



(4)石英坩埚释放氧的反应:



(5)熔体中 In 原子及 Sb 原子与 O 原子的反应:



一方面,由于大量表面杂质的存在会造成晶体生长过程难以控制,杂质附着在已凝固晶体表面,影响晶体的散热效率。这会引起局部温度梯度的变化,从而影响固液界面形状的改变。另外,富集在固液界面上的表面杂质有可能成为异质生长点,进而产生孪晶或杂晶等。

另一方面,碳、氧原子还可进入 InSb 熔体内,在生长界面的上端边界层通过偏析现象进入 InSb 单晶,甚至在后续器件工艺中形成二次缺陷等。这些都会对材料或器件的机械、化学和电学性能等产生影响。

通过在实验中增加氢气和氮气的比例,提高了热场中气体的流动效率,使气体带走更多的有害生成物(如 CO 等),从而减少碳沾污。另外,氢气的增加也抑制了浮游氧与 InSb 熔体的反应。通过增加对炉膛和管道进行抽真空充氮气的置换过程次数,提高了单晶炉的气密性,尽可能排除了装料过程中炉膛内残留的氧和水蒸气。再者,在装料和抽真空完成后,增加了低温烘烤的工艺步骤,尽量减少了热场结构件水汽等。结果表明,以上工艺措施取得了较好的实际效果。如图 6 所示,工艺改进后,

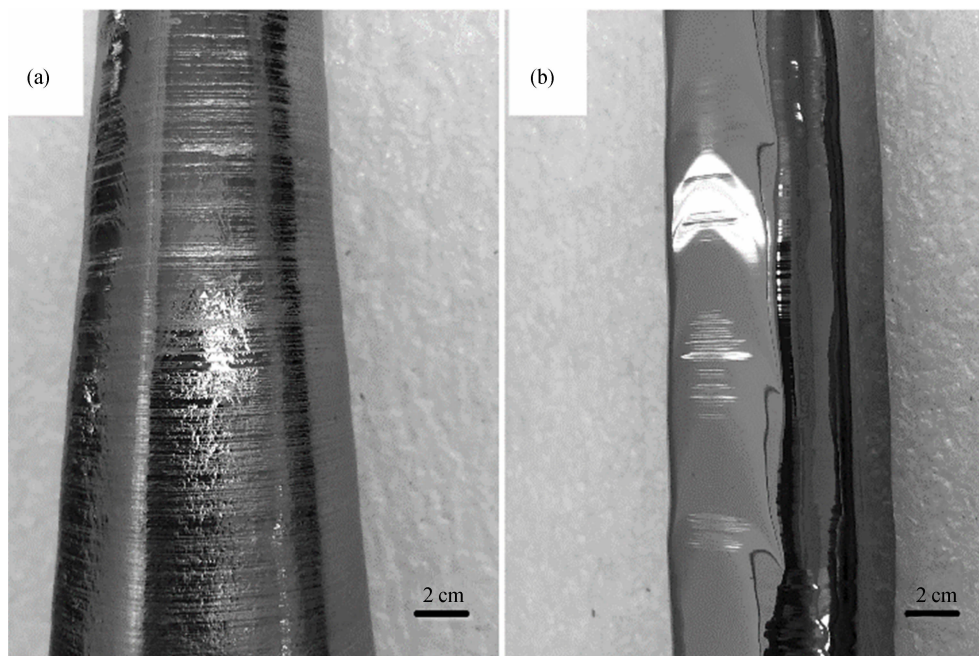


图 6 InSb 晶体的表面状态: (a)工艺改进前; (b)工艺改进后

晶体表面明显变得较为光亮, 杂质膜层大大减少。

3 结束语

利用 XPS 技术分析了直拉法生长 InSb 过程中的表面杂质问题, 得到其主要组成成分为 In_2O_3 、 Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 三者的混合物以及碳沾污。根据氩离子刻蚀时间的不同, 判断杂质氧化膜的厚度不超过 40 nm。表面杂质氧化膜的存在不仅会影响晶体生长过程的控制, 更会影响晶片质量以及后续器件性能。通过对单晶炉和气氛的工艺优化, 杂质膜层大大减少, 晶体质量得到改善。本文虽通过增加氢气流量使得表面杂质减少, 但考虑到成本以及氢气的危险性, 寻求更好的工艺手段以彻底解决表面杂质问题仍是我们下一步需要继续完成的工作。

参考文献

- [1] 赵超, 赵秀峰, 柏伟. InSb 衬底表面的氧化层研究 [J]. 红外, 2017, 38(1): 12-17.
- [2] 柏伟, 赵超, 龚志红. InSb 晶片的机械加工损伤层研究 [J]. 红外, 2017, 38(1): 6-11.
- [3] 俞振中, 金刚, 陈新强, 等. 铟化钢单晶的小平

面生长及孪晶 [J]. 物理学报, 1980, 29(1): 11-18.

- [4] 王燕华, 程鹏, 王志芳, 等. 大直径高质量铟化钢单晶的生长研究 [J]. 红外, 2009, 30(9): 9-13.
- [5] 林明献. 砷晶圆半导体材料技术 [M]. 台北: 全华科技图书公司, 2007.
- [6] 陆春明, 李喆深, 董国盛, 等. 化学腐蚀和硫处理对 InSb(111) 表面的影响 [J]. 物理学报, 1992, 41(4): 675-681.
- [7] Simchi H, Bahreani S, Saani M H. Cleaning InSb Wafers for Manufacturing InSb Detectors [J]. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2006, 33(1): 1-4.
- [8] Iwasaki H, Mizokawa Y, Nishitani R, et al. X-ray Photoemission Study of the Initial Oxidation of Cleaved (110) Surfaces of GaAs, GaP, and InSb [J]. *Surface Science*, 1979, 86(79): 811-818.
- [9] Liu W K, Santos M B. Characterization of Oxide Desorption from (001) Substrates [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1996, 14(2): 647-651.
- [10] (俄)费多洛夫著. 张启运译. 铟化学手册 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2005.