

文章编号: 1672-8785(2024)10-0021-09

基于碲化铟合成及区熔的热场研究

靳丽岩¹ 唐娟娟¹ 王 毅¹ 李早阳²

(1. 中国电子科技集团公司第二研究所, 山西 太原 030024;

2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

摘 要: 为了适应中波红外探测器的发展对碲化铟(InSb)材料的需求, 以 InSb 合成及区熔设备为研究对象, 开展了 InSb 合成及区熔的热场研究。针对两步工艺研究了组合式热场结构, 采用有限元仿真分析方法对热场进行数值模拟计算, 得到了适宜工艺的温度分布及规律。经过工艺实验, 晶锭出现 3~10 cm 的熔化区域, 获得了载流子浓度和迁移率满足要求的 N 型 InSb 锭条。研究的组合式及三段熔区的热场结构有效提高了材料制备的效率, 降低了制造成本。研究结果表明, 合成及区熔设备温度场分布符合设计要求。仿真结果为此类设备的优化与改进提供了理论依据和有效手段, 为红外探测器的发展提供了材料制备基础。

关键词: 碲化铟; 有限元分析; 合成; 区熔提纯; 热场

中图分类号: TN305 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.10.004

Research on Thermal Field Based on Synthesis and Zone Melting of InSb

JIN Li-yan¹, TANG Juan-juan¹, WANG Yi¹, LI Zao-yang²

(1. The 2th Research Institute of CETC, Taiyuan 030024, China;

2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to meet the demand for InSb materials in the development of mid-wave infrared detectors, InSb synthesis and zone-melting equipment is taken as the research object, and the thermal field of InSb synthesis and zone-melting is studied in this paper. The structure of the combined thermal field is studied for the two-step process, and the thermal field is numerically simulated by the finite element simulation analysis method. The temperature distribution and law suitable for the process are obtained. After the process experiment, the melting zone of 3-10 cm appears in the ingot, and the N-type InSb ingot with carrier concentration and mobility meeting the requirements is obtained. The combined and three-stage thermal field structure effectively improves the efficiency of material preparation and reduces the manufacturing cost. The results show that the temperature field distribution of synthesis and zone melting equipment meets the design requirements.

收稿日期: 2024-06-26

基金项目: 装发项目(2006XX0003)

作者简介: 靳丽岩(1978-), 女, 山西临汾人, 高级工程师, 主要从事半导体材料装备及工艺研究。

E-mail: jinly2000@163.com

The simulation results provide a theoretical basis and effective means for the optimization and improvement of such equipment, and provide a material preparation basis for the development of infrared detectors.

Key words: InSb; finite element analysis; synthesis; zone melting purification; thermal field

0 引言

作为一种 III-V 族半导体晶体材料, InSb 具有电子有效质量极小、禁带宽度极窄、电子迁移率极高、物理特性稳定等特点^[1-4]。InSb 材料熔点为 530℃, 77 K 下的禁带宽度为 0.228 eV, 光谱响应范围为 1~5 μm, 是易于获得高纯度、位错密度低、工艺兼容性好的晶体材料^[2,5]。基于 InSb 材料制备的器件拥有图像清晰度高、热灵敏度高的性能, 在红外探测等领域具有重要的应用。InSb 红外探测器经历了从单元向多元、从一维线列到二维面阵的发展^[2], 并且正在朝新一代智能化、数字化、集成化的技术方向发展, 在辅助驾驶、消防、安保、安全生产等领域有大量应用^[1-2]。

经过多年的发展, InSb 材料及红外器件先进技术主要由西方发达国家掌握。比如, InSb 材料生产商主要有加拿大的 5NPlus 公司、俄罗斯的 Giredmet JSC 公司和英国的 IQE 公司等。5NPlus 公司对 InSb 材料工艺进行优化, 提高了电学均匀性和低位错密度等参数, 获得了腐蚀坑密度 (Etch Pit Density, EPD) 小于 5 cm⁻² 的 6 in InSb 晶体。IQE 公司近些年一方面提升了 4~5 in InSb 材料产品的质量和标准化, 另一方面提升了 InSb 材料的尺寸, 所获得的 6 in InSb 晶体的 EPD 小于 5 cm⁻²。2021 年, Giredmet JSC 公司研发出 4 in <100> 晶向 InSb 晶体, 其位错密度达到 100 cm⁻², 载流子浓度为 $1.6 \times 10^{14} \sim 8.1 \times 10^{14}$ cm⁻³, 载流子迁移率为 $3.0 \times 10^5 \sim 5.4 \times 10^5$ cm²/(V·s)。国内的 InSb 材料已经实现由一代产品到高质量二代产品的技术迭代, 2~4 in 晶体材料的位错密度小于等于 5 cm⁻², 晶片总厚度变化 (Total Thickness Variation, TTV) 小于等于 5 μm, 材料的轴向和径向电学参数分布均匀。

2~4 in InSb 晶片实现了批量化生产, 在大尺寸方面也已经完成了 5 in InSb 材料的研制^[4]。

InSb 晶体制备过程是将一定化学计量比的金属 In 和 Sb 混合, 通过合成工艺加热至熔融状态, 冷却后生成 InSb 多晶材料。InSb 材料的载流子迁移率等电学性质对杂质很敏感, 且材料的纯度直接影响器件的性能: 纯度越高, 性能越好^[6]。InSb 多晶材料需要通过区熔工艺进行多次提纯, 将材料中心部位的载流子浓度 (77 K) 控制在 1×10^{14} cm⁻³^[7]。InSb 单晶的制备是将提纯的 InSb 多晶原料放置在坩埚内, 通过加热和充入保护气体, 缓慢提拉放置在顶部的某种晶向的籽晶, 生长得到特定晶向的 InSb 单晶体, 再经过加工获得 InSb 晶片。

对于 InSb 材料合成及区熔设备, 需具备 InSb 的合成和区熔两步工艺功能。合成工艺时, 由多个加热块同时加热, 提供均匀热场; 区熔工艺时, 由间隔的多个加热块加热, 提供多个梯度热场。本文针对合成和区熔两步工艺设计了组合式热场结构, 采用有限元仿真分析软件开展了合成及区熔工艺的热场数值模拟分析。合成和区熔工艺实验旨在获得满足性能要求的 InSb 锭条, 为红外材料的发展提供设备研发技术基础。

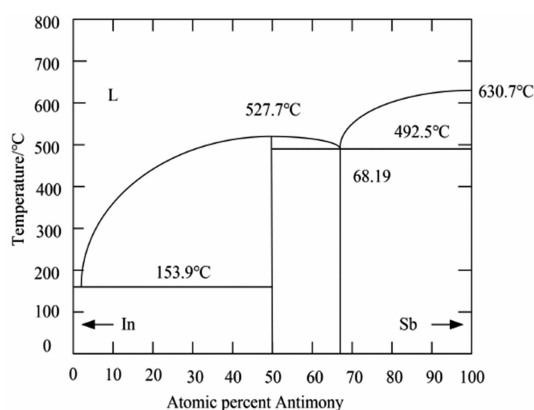
1 InSb 材料合成及区熔原理

1.1 InSb 合成

InSb 属于二元金属间化合物, 由 In 和 Sn 两种元素组成。InSb 多晶通过加热 In 和 Sb 的混合物至熔点以上直接合成^[8]。图 1 为 In-Sb 相图^[8]。可以看出, In 的熔点为 154.8℃, Sb 的熔点为 630.6℃, InSb 的熔点为 525.2℃, 在 In 和 Sn 两种单质的熔点之间。

1.2 InSb 区熔

区熔是指专门以提纯为目的的区域熔炼,

图 1 InSb 的合成相图^[8]

亦称为区域熔化、区域精炼、区域提纯等。区熔技术利用材料在熔融状态和固态中杂质的溶解度不同的特性,通过改变杂质的分布使其析出,从而达到提纯的目的。通过外加热使长条晶锭上出现一个局部熔化区域。采用运动机构驱动加热器,晶锭的熔区随之缓慢移动,晶锭材料熔化和凝固。利用材料熔融状态和固态中杂质的溶解度不同来实现提纯^[9]。

如图 2 所示,InSb 区熔工艺过程如下:通过加热使熔区从材料晶锭的头部向尾部移动,有效分布系数 k_{eff} 大于 1 的 p 型杂质将聚集于材料头部, k_{eff} 小于 1 的 n 型杂质将聚集于材料尾部^[9]。熔区从材料的头部移动到尾部,即完成一次提纯。一次提纯是远不能将材料的纯度充分提高的,因此需经过多次区熔或者在材料中采用多个熔区,使多个熔区从头部到尾部经过材料。在数十次区熔提纯后, k_{eff} 大于 1 的 p 型杂质集中于材料头部, k_{eff} 小于 1 的 n 型杂质集中于材料尾部,材料中部杂质含量很低。将杂质浓度高的头部和尾部去除,保留杂质浓度低的中间部分,便达到了提纯的目的。

2 加热系统设计

加热系统置于石英管外侧,为外加热式结构。加热系统采用 7 组加热块,每组加热块由上下两半组成,可以调整开合大小。第一组和第七组加热块具有单独的径向运动机构,可根据工艺实现包裹石英管和张开后撤离石英管。每组加热块包括加热元件、隔热层、外壳等几

部分,加热块的下半部分布置了加热元件,上半部分全部为保温材料。加热元件采用高温型铁铬铝加热丝,加热丝为回型弯曲结构。隔热层采用多晶莫来石复合材料,外壳采用不锈钢钣金结构,使加热块具有足够的机械强度。整个加热系统置于支撑台上(见图 3),支撑台通过运动机构实现左右运动。

2.1 合成过程

合成过程加热系统采用 7 组加热块共同加热,提供均匀的热场。金属 Sb 和金属 In 置于石英舟中加热熔化,冷却凝固后被制备成 InSb 多晶材料。合成加热示意图如图 4 所示。

2.2 区熔提纯

第一阶段合成的 InSb 多晶材料中含有较多的杂质,需要进行区熔提纯。此时,撤去加热块 1 和 7;开启加热块 2、4、6 的电源,使材料管上出现三个狭窄的熔区。加热块 2~6 置于一个左右运动机构上。运动机构驱动加热器缓慢向右移动,到达最右侧后快速回到起始位置,完成一个周期的区熔工艺后继续向右移动加热,开始下一个周期。整个区熔过程是材料区域熔化并实时凝结的过程。加热块向右运动,窄熔区缓慢移动,材料溶解、凝固、分离不断重复进行。经过十几个周期的左右运动,完成区熔提纯。区熔加热示意图如图 5 所示。

2.3 加热功率计算

加热系统的功率确定是设备设计的关键,炉膛尺寸与额定功率值要匹配。设备的功率可采用容积负荷法来确定。容积负荷法根据炉膛的容积大小和加热温度来确定炉子的功率。设备的总功率与炉膛容积的关系如下:炉膛容积越大,装载量越大,热损耗和蓄热量就越大^[10]。电炉功率与炉膛容积的关系为

$$P = K^3 \sqrt{V^2} \quad (1)$$

式中, P 为电炉的总功率,单位为 kW; V 为炉膛的有效容积,单位为 m^3 ; K 为综合修正系数。

经计算得到总功率 P 为 14 kW,因此每个加热块的功率为 2 kW。

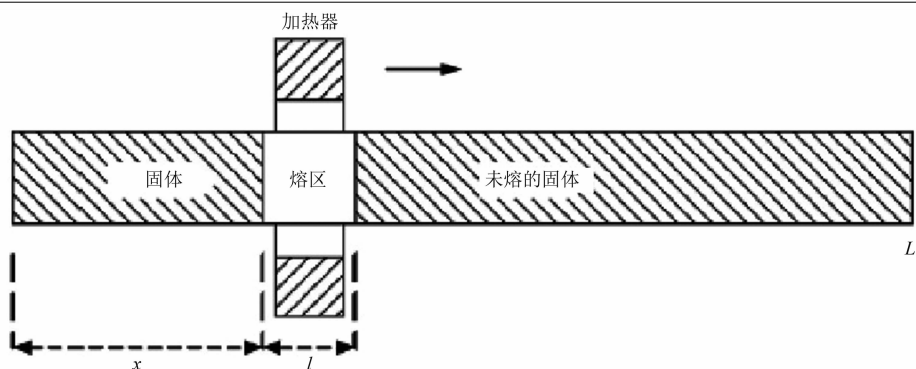


图 2 区熔示意图

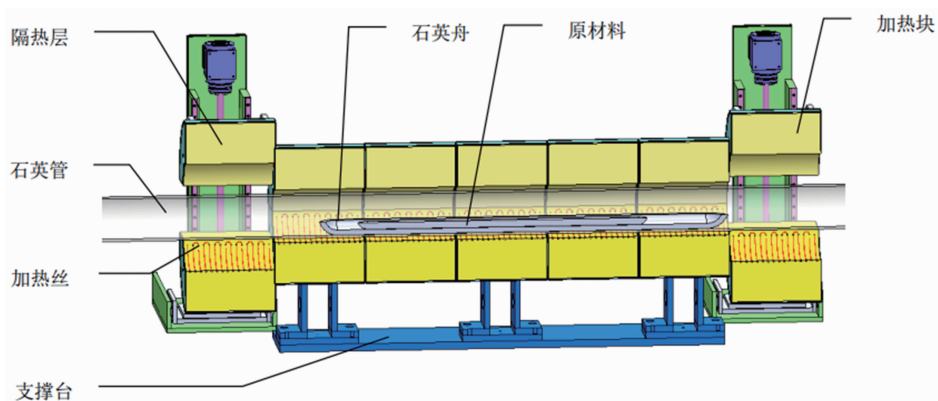


图 3 加热系统示意图

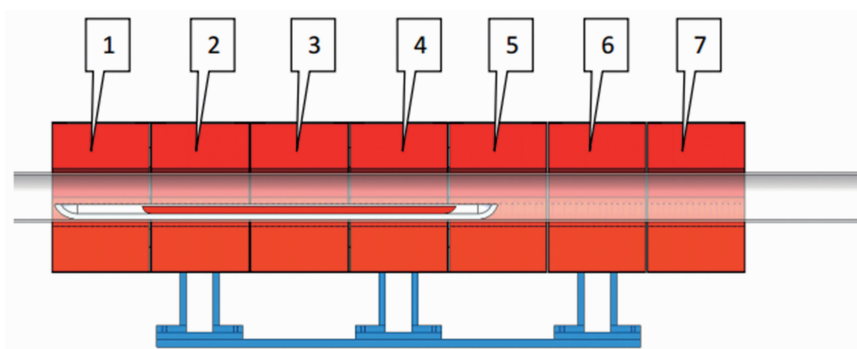


图 4 合成加热示意图

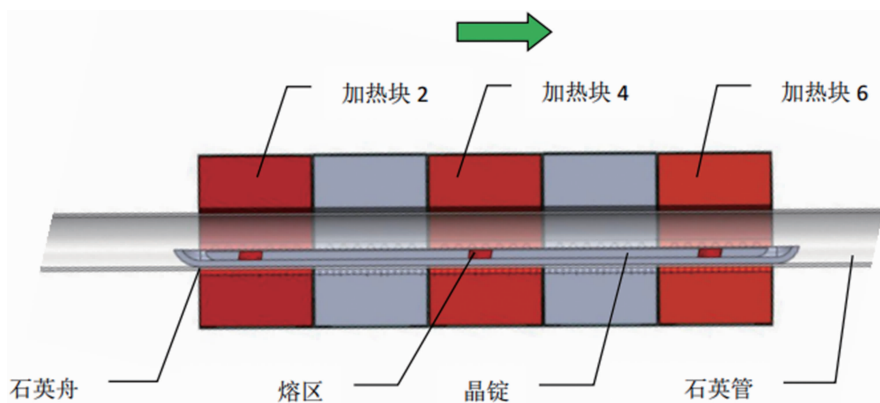


图 5 区熔加热示意图

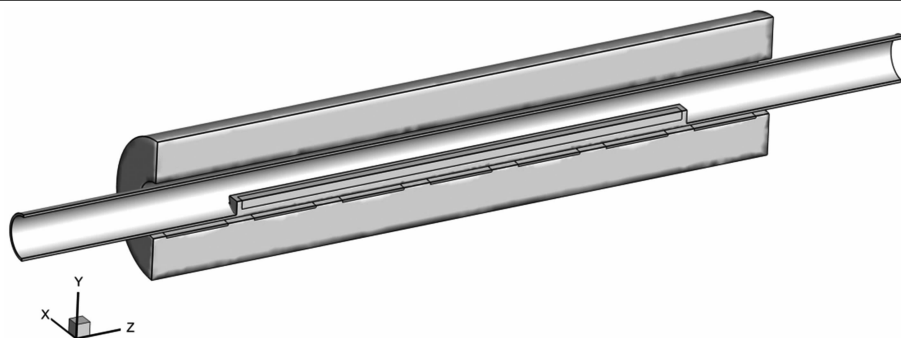


图 6 炉腔结构简化图

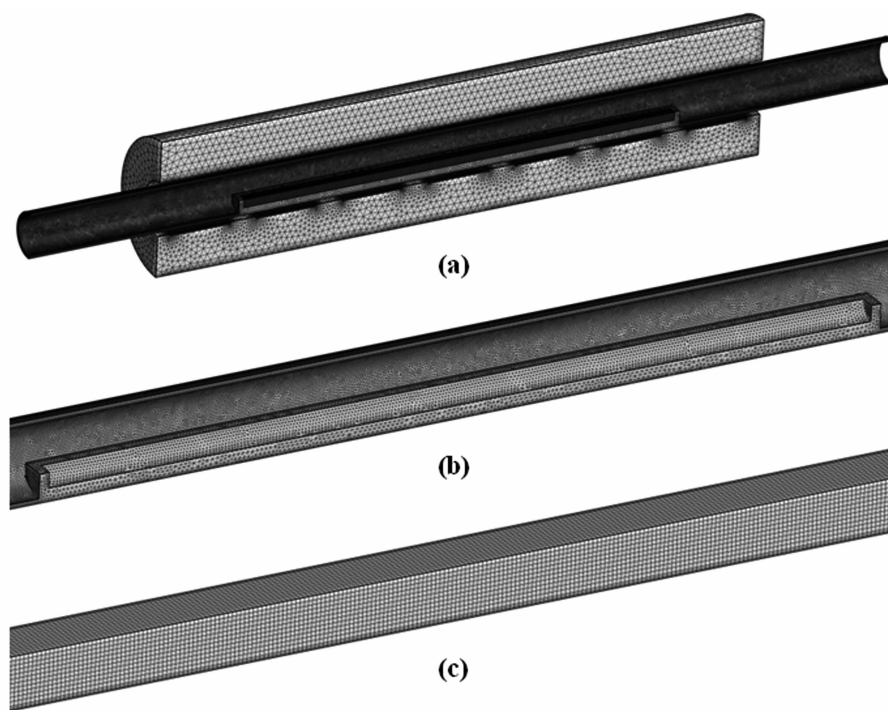


图 7 网格划分图: (a)炉腔整体网格划分; (b)石英管及石英舟网格划分(局部展示);
(c)熔体区域网格划分(局部展示)

3 热场仿真分析

建立有限元分析模型, 装入工件并进行数值模拟; 合理布置加热丝分布, 优化边界条件及热场设计, 进行区熔热场温度梯度数值模拟及仿真。

采用 Ansys Fluent 传热流动计算软件开展热场仿真分析。通过软件仿真设计, 调整加热丝布置结构、保温材料及结构、保温块布局等相关因素, 改善热场温度梯度, 有利于获得质量较好的晶体。

3.1 炉腔简化及网格划分

图 6 所示为简化后的炉腔结构, 其主要部

件为保温块、加热器、石英管、石英舟、熔体、气体等。图 7 为炉腔计算网格划分图。其中, 图 7(a)为炉腔整体网格划分图, 图 7(b)为石英管及石英舟网格划分图, 图 7(c)为熔体区域网格划分图。网格总数量约为 181 万。

3.2 边界条件及物性参数

边界条件如下:

- (1) 外壁面: 对流辐射混合边界, 假设周围环境温度为 27°C , 对流换热系数取 $6\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 保温层外侧表面发射率取 0.22。
- (2) 操作压力: 101325 Pa (1 个大气压)。
- (3) 计算状态: 熔体区域最高温度达到

800℃。

(4)功率加载：给定的加热器功率密度。

材料说明如下：

- (1)保温块：莫来石。
- (2)加热器：暂采用不锈钢材料物性参数。
- (3)石英管与石英舟：石英。
- (4)熔体：InSb。
- (5)气体：氢气。

3.3 合成工艺中的热场分布

加热状态如下：7 个加热器非均匀加热，其中加热器 1、7 的功率为 1347 W，加热器 2、6 的功率为 240 W，加热器 3、5 的功率为 245 W，加热器 4 的功率为 255 W，总加热功率约为 3919 W。

图 8 所示为炉腔整体温度分布（单位为℃）。可以发现，炉内最高温度位于两端加

热器的中心处，高达 1140℃。图 9 所示为熔体区域温度分布。当前计算条件下的熔体最高温度约为 800℃，最低温度约为 794℃。在此状态下容易实现材料整体熔化合成。

3.4 区熔工艺中的热场分布

加热状态如下：3 个加热器非均匀加热，其中加热器 2、6 的功率为 1153 W，加热器 4 的功率为 460 W，总加热功率约为 2766 W。

图 10 所示为炉腔整体温度分布（单位为℃）。可以发现，炉内最高温度位于加热器 2、6 的中心处，高达 1100℃。图 11 所示为熔体区域温度分布。当前计算条件下的熔体最高温度为 801.6℃，最低温度为 680.8℃。在此状态下可获得一定的温度梯度，容易实现一定宽度的熔区。

表 1 材料物性参数表

材料	密度/(kg/m ³)	比热/(J/kg·K ⁻¹)	导热系数/(W/m·K ⁻¹)	表面发射率
莫来石	2600	1200	0.26	0.6
不锈钢	7900	477	15	0.22
石英	2650	915	4	0.6

表 2 材料物性参数表

材料	密度/(kg/m ³)	比热/(J/kg·K ⁻¹)	导热系数/(W/m·K ⁻¹)	热膨胀系数/K ⁻¹	动力粘性系数/(kg/m·s ⁻¹)	表面发射率
熔体	6300	300	17	1×10^{-4}	1.1×10^{-6}	0.6
氢气	理想不可压缩气体	$13602+3.4T-0.003358T^2-3.9e^{-7}T^3+1.7e^{-9}T^4$	0.1672	—	8.411×10^{-6}	—

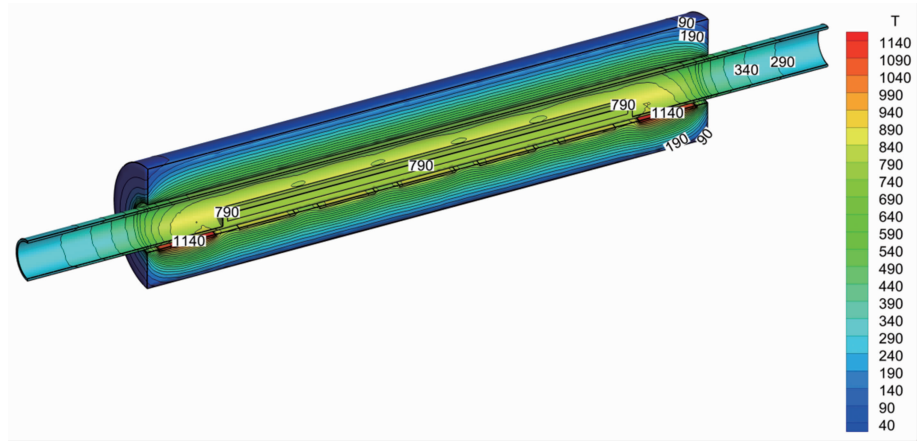


图 8 炉体整体温度分布

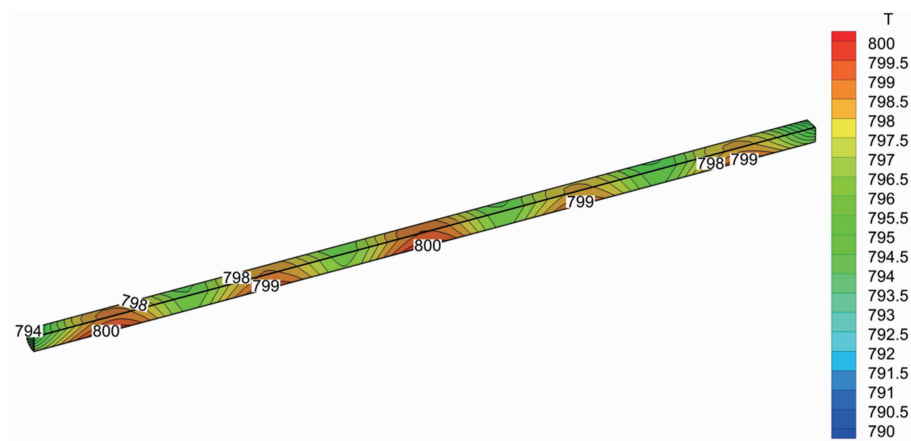


图 9 熔体区域温度分布

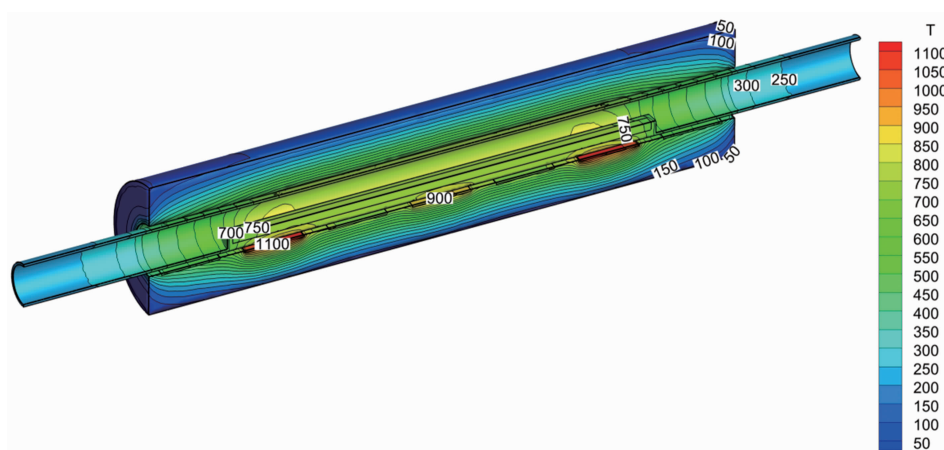


图 10 炉体整体温度分布

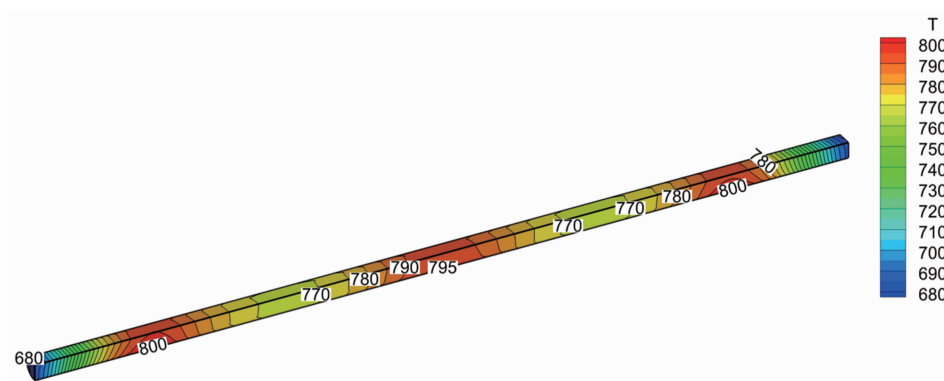


图 11 熔体区域温度分布

4 试验与测试

将 Sb 和 In 原材料按 1:1 混合置于石英舟中, 石英舟放置在设备石英管内。按合成工艺抽真空, 保持充气流通状态。7 组加热块加热, Sb 和 In 全部熔化; 关闭加热, 待自然冷却后获得 InSb 多晶材料。InSb 合成过程如图

12 所示, 可以看到熔融状态下的 InSb。

InSb 合成后, 进行区熔提纯工艺。将加热块 1、7 撤离, 加热块 2~6 置于一个左右运动机构上, 石英管内保持氢气流通状态。开启加热器 2、4、6, 控制加热温度, 晶锭出现约 10 cm 长的熔化区域。启动运动机构, 使三个



图 12 InSb 合成过程

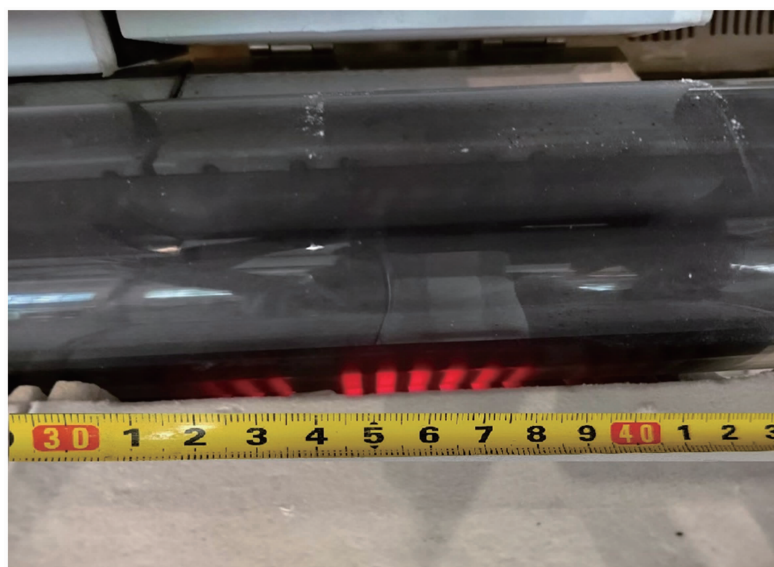


图 13 InSb 区熔过程

熔化区域从晶体的左侧缓慢向右移动，到达右侧后快速复位到左侧，完成一个周期的区熔。重复以上工艺动作，并将熔化区域逐步从约 10 cm 降到约 3 cm。经过 11 个周期的区熔提纯，冷却后获得纯化的 N 型 InSb 锭条。InSb 区熔过程如图 13 所示，图中有一段熔化区域。

将锭条两侧杂质较多的部分截去，中部获得导电类型为 N 型的区熔锭条，77 K 下载流子浓度为 $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，迁移率为 $4.8 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

5 结束语

本文通过 InSb 合成及区熔组合热场设计与有限元仿真分析，获得了满足 InSb 材料合成及区熔两步工艺需求的组合热场。区熔工艺实验中晶锭出现 3~10 cm 的熔区，经过区熔提纯获得 77 K 下载流子浓度为 $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、迁移率为 $4.8 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的 N 型区熔锭条。将有限元仿真技术与工艺实验相结合，有效提高了工艺验证的效率。研发的合成区熔设备满足了 InSb 半导体材料的工艺需求，

并可为其它材料的工艺热场的设计提供参考。本文未考虑气体流动的影响, 后续可进一步完善模型, 从而得到更加准确的仿真分析结果。

参考文献

- [1] 柏伟, 庞新义, 赵超. 4 英寸高质量 InSb 晶体生长研究 [J]. **红外**, 2018, **39**(9): 8-13.
- [2] 柏伟. 碲化铟红外焦平面探测器发展现状 [J]. **红外**, 2019, **40**(8): 1-14.
- [3] 柏伟, 金研, 李乾, 等. InSb 晶片的显微拉曼研究 [J]. **红外**, 2023, **44**(1): 11-16.
- [4] 折伟林, 赵超, 董涛, 等. 碲化铟单晶材料研究进展 [J]. **激光与红外**, 2024, **54**(2): 235-241.
- [5] 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.
- [6] 计雨辰, 王小龙. InSb 材料的表征 [J]. **激光与红外**, 2016, **46**(5): 522-526.
- [7] 徐海涛. 区域熔炼纯化有机光电材料和高分子材料的研究 [D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.
- [8] 纪亮亮. 基于垂直布里奇曼法的 InSb 和 InI 晶体生长及性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.
- [9] 颜跃勇. 区域熔融法纯化 TDI 过程研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- [10] 窦丹. 管式真空提纯炉的结构设计及节能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.