

LEC-GaSb 单晶生长技术研究

于凯,李璐杰,程红娟,张颖武

(中国电子科技集团公司第四十六研究所,天津 300220)

摘要:采用液封直拉(LEC)法进行了生长 GaSb 单晶的实验研究,对比了等摩尔比的(LiCl+KCl)和氧化硼(B₂O₃)两种液封剂作用下的生长控制效果。通过模拟了解了保温罩是如何改善系统温场的梯度,进而分析了温场对成晶的影响。对晶体单晶区域的测试结果给出了晶体内部的位错分布特点,X 线衍射(XRD)的测试结果显示该区域的晶体质量较好。

关键词: GaSb; 晶体; 液封直拉(LEC)法; 温场; 液封剂

中图分类号: TN384 **文献标识码:** A

Study on Liquid Encapsulated Czochralski GaSb Crystal Growth Technology

YU Kai, LI Lujie, CHENG Hongjuan, ZHANG Yingwu

(46th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

Abstract: The liquid encapsulated Czochralski (LEC) method is used to study the growth of GaSb single crystal, the effects of growth control under the two kinds of liquid sealing agent of equal molar ratio (LiCl+KCl) and B₂O₃ are also compared in this paper. It is clear that how the insulation cover improve the gradient of the system temperature field, and then analyze the impact of temperature field on the crystal growth. The test results from the single crystal region shows the distribution of dislocations within the crystal, XRD test results indicate the quality of the single region is also higher.

Key words: GaSb; crystal; liquid encapsulated Czochralski(LEC) method; temperature field; liquid sealing agent

0 引言

Ⅲ-V 族化合物半导体材料碲化镓(GaSb)是制备三元、四元含碲化合物,Ⅲ-V 族合金及超晶格的重要衬底材料,可用于光纤通讯、超晶格、太阳能电池^[1]、红外探测器^[2]及发光二极管^[3]等领域。

制备 GaSb 单晶的常用方法有布里奇曼(VB)法、垂直梯度冷凝(VGF)法及液封直拉(LEC)法。本文采用 LEC 法生长 GaSb 单晶。首先采用等摩尔比的 LiCl+KCl 的混合物经脱水后作为液封剂来进行 GaSb 单晶生长,发现在晶体生长过程中始终伴有一定的浮渣;然后采用脱水后的氧化硼(B₂O₃)作为液封剂进行单晶生长,同时利用软件进行了温场的模拟,进行了两次对比性实验,第一次得到了一颗多晶,第二次经过调整后的温场,得到了一颗夹晶,并对此夹晶作了相应的测试与分析。

1 实验

1.1 LEC 法简述

直拉法生长晶体过程中,晶体生长界面处于坩

埚中心区域,不与坩埚壁接触,因此不受坩埚限制,得到的晶体应力小,同时又能防止坩埚壁沾污或接触引起的杂乱晶核而形成多晶。在晶体生长过程中可直接观察生长情况,有利于控制晶体的外形。图 1 为 LEC 法生长示意图。

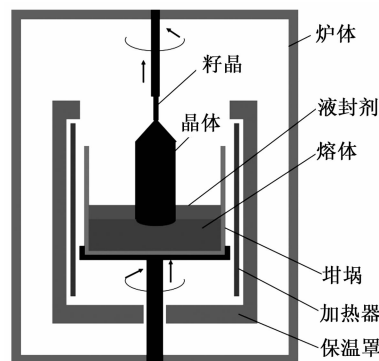


图 1 LEC 法生长示意图

采用 LEC 法生长 GaSb 单晶一般选用石墨电阻加热。为控制熔体组分,GaSb 熔体表面覆盖一层不与熔体和坩埚反应,且密度比熔体小的液封剂,在一

定气压下拉晶,借以抑制 GaSb 熔体分解和挥发。

1.2 原料及籽晶表面处理

原料采用实验室合成的 GaSb 多晶料,籽晶为 GaSb 单晶,籽晶尺寸为 $\varnothing 9 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$,实验前将原料及籽晶放入配置的腐蚀液中腐蚀 5 min,腐蚀液配方为 1:1:1(体积比)的酒石酸饱和溶液、浓盐酸及浓硝酸的混合溶液。原料腐蚀后采用去离子水冲洗干净,冷风吹干备用。

1.3 晶体生长实验

1.3.1 液封剂为等摩尔比的 LiCl+KCl 的混合物。

第一次试验用于 GaSb 单晶生长所用的液封剂为 KCl 和 LiCl 的混合物,经过两次的实验后发现,此混合物具有极强的吸水能力,在晶体融化的过程中可能与 GaSb 多晶料发生反应生成氧化物等杂质,从而影响单晶的形成。从提拉出的晶体表面可看到覆盖着较厚的杂质,如图 2 所示。



图 2 等摩尔比(LiCl+KCl)的混合物作为液封剂时生长的 GaSb 多晶

1.3.2 液封剂为 B_2O_3

采用脱水后的 B_2O_3 为新液封剂,经 2 次实验发现,在晶体完全融化后杂质减少,在引晶、拉晶过程中可视性也较好,因此,正式使用 B_2O_3 作为液封剂作了 2 次完整的生长实验。

1) 实验一

GaSb 多晶料质量为 2 000 g,籽晶晶向为 $\langle 100 \rangle$,长度为 3 cm,截面尺寸为 $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$;采用 $\varnothing 186 \text{ mm} \times 167 \text{ mm}$ 、壁厚大于 0.8 mm 的热解氮化硼(PBN)坩埚;液封剂为质量 330 g 的 B_2O_3 。

工艺参数:晶体转速为 -5.0 r/min ,籽晶上升速率为 8 mm/h ;坩埚转速为 $+5.0 \text{ r/min}$,坩埚上升速率为 2.5 mm/h ,晶体生长时压力为 $100 \sim 150 \text{ kPa}$ 。

为去除上次实验残留在生长系统中的杂质,在进行新的实验前都会对单晶炉进行空烧,所谓空烧即闭合炉体,开启真空泵给系统抽真空至一定数值,

快速升温至约 $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$,并保持 $1 \sim 2 \text{ h}$ 。在上述过程结束后充入氩气至 100 kPa 进行降温。等温度降至可开炉时,迅速装入准备好的多晶料和脱水后的 B_2O_3 ,重新对系统抽真空,最后充入高纯氩气至 100 kPa ,升温至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持恒温。

图 3 为实验结果。从宏观上看,晶体表面具有一定的金属光泽,附着杂质比利用 LiCl 和 KCl 为液封剂时少。在等径生长过程中,由于向上的提拉作用, B_2O_3 在晶体和坩埚间呈现出了圆环状,相比其原来的平面状态要高 2 cm,随着温度的下降, B_2O_3 的粘性逐渐增大,导致籽晶的转动减慢,于是减缓了降温速率,接近于恒温提拉,最终得到一颗 GaSb 多晶锭。



图 3 无保温罩下 B_2O_3 作为液封剂时生长的 GaSb 多晶

2) 实验二

GaSb 多晶料质量为 1 700 g,籽晶晶向为 $\langle 100 \rangle$,长度为 3 cm,截面尺寸为 $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ 。采用 $\varnothing 186 \text{ mm} \times 167 \text{ mm}$ 、壁厚大于 0.8 mm 的 PBN 坩埚。液封剂为质量 100 g 的 B_2O_3 。

工艺参数与实验一相同。

实验一等径生长阶段中 B_2O_3 和晶体间的粘滞性增大现象,在实验二中,坩埚的上方添加了保温罩,实验结果如图 4 所示。等径生长中期,由于保温罩的影响,籽晶的转动未出现上次实验中变缓的现象,说明生长系统的温场梯度下降,因此,导致料面温度与上次实验相比偏高,晶体底部与料面分离,晶体未全部拉出,坩埚中还剩余约 400 g 料,最终得到一颗 GaSb 夹晶锭。在夹晶线的上部为 GaSb 单晶,夹晶线的形成可能是放肩后期由于界面生长过快导致的。



图 4 有保温罩下 B_2O_3 作为液封剂时生长的 GaSb 夹晶

2 模拟分析

2.1 LEC 法生长热传导分析

如图 5 所示,晶体生长时热平衡方程为

$$J_{out,z} + J_{out,r} = J_{in} + J_g + J_{rad} \quad (1)$$

式中: $J_{out,z}$ 为晶体轴向耗散的热流; $J_{out,r}$ 为晶体径向耗散的热流; J_{in} 为晶体从熔体中传入的热流; J_g 为晶体结晶潜热热流; J_{rad} 为晶体侧面流入的热流^[4]。

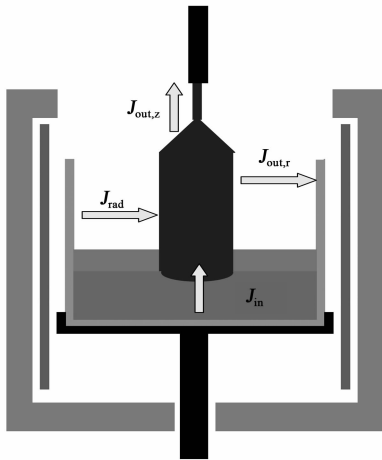


图 5 LEC 晶体生长界面热传输示意图

当晶体在放肩过程,晶体处于 B_2O_3 中, $J_{out,r}$ 和 J_{rad} 可忽略,热平衡方程可简化为

$$J_{out,z} - J_{in} = J_g = \pi R^2 v_g L_s \quad (2)$$

式中: v_g 为晶体拉速; L_s 为结晶潜热; R 为晶体半径。

由于 J_{in} 与加热温度呈正比,若 v_g 及 $J_{out,z}$ 不变,调节加热温度即可改变生长的晶体截面积 πR^2 。如果增加温度,即 J_{in} 增加,则晶体 R 减少。反之,降低温度,就能使晶体变粗。在晶体生长过程中的放肩阶段,希望晶体直径不断增大,可不断降低加热功率,即降低加热器的控制温度。若 J_{in} 和 $J_{out,z}$ 不变,那么提高拉速可减小晶体生长截面积 πR^2 ,减小拉速就可增大晶体生长截面积 πR^2 。

当晶体生长到收肩时,晶体完全处于 B_2O_3 液封中, $J_{out,z}$ 基本不变化,为使晶体径向生长停止, J_{in} 应保持不变,加热器的热功率恒定,保持温度不变。

当晶体等径生长时,晶体的肩部逐渐漏出 B_2O_3 ,若 v_g 、 R 不变,则 J_g 不变,随着 $J_{out,z}$ 的逐渐增大, $J_{out,r}$ 随着 B_2O_3 的高度的增加而逐渐减少,当 $J_{out,z} + J_{out,r} > J_{in} + J_g + J_{rad}$ 时,需采取恒温或升温,增加 J_{rad} 、 J_{in} 实现等径生长。相反需降温。

当晶体肩部完全漏出 B_2O_3 , $J_{out,z}$ 和 J_{rad} 基本不

变,如果 $J_{out,r}$ 增量 $> J_{in}$ 增量,晶体变粗,相反晶体变细。

2.2 LEC 温场模拟和实验对比分析

以 B_2O_3 为液封剂,没有放置石墨保温罩的模拟效果如图 6(a) 所示。添加保温罩后的模拟效果如图 6(b) 所示。

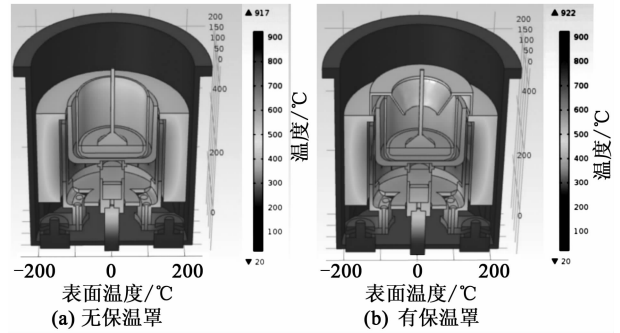


图 6 保温罩对晶体生长界面热传导的影响

模拟分析的前提条件为加热功率相同,由图 6 可看出,在添加了保温罩后,坩埚底部及晶体上方的区域中温度都偏高,这说明保温罩起到了保温效果,在一定程度上降低了晶体生长区域的温度梯度。分析从坩埚底部沿轴向上的温度分布,其模拟结果如图 7 所示。

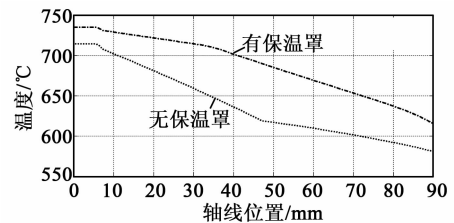


图 7 温场梯度分布曲线

在添加保温罩后,坩埚内部的温场梯度整体变小,尤其在 0~50 mm 的范围内更明显。结果表明,在保温罩存在的情况下,加热器轴线相同位置的温度较高,说明在有保温罩时,适度的减小加热功率也能达到没有保温罩时的温度效果,即可以减小加热功率 J_{in} 。根据式(2)可知,晶体生长到收肩时,晶体基本还处于 B_2O_3 液封中, $J_{out,z}$ 基本不变化,如果提拉速率 v_g 保持不变, J_{in} 变小,即晶体生长截面积 πR^2 有逐步增大的趋势,这也说明了晶体径向生长过快,正确的操作应增加提拉速率,而实验中,我们保持无保温罩时的提拉速率,因此导致了夹晶的形成。

3 实验结果与讨论

3.1 位错密度测试

将生长的 GaSb 单晶进行切割和抛光,然后在

配置的腐蚀液中腐蚀,腐蚀液配方为体积比为1:1:1的酒石酸饱和溶液、浓盐酸及双氧水的混合溶液,腐蚀温度为70℃,腐蚀5min。将腐蚀后的晶体用去离子水冲洗,冷风吹干,然后观察微观形貌。晶片微观形貌采用北京中仪远大自动化技术有限公司生产的TL-200S-OP-NP微分干涉显微镜,测试时物镜放大倍数为10。

为研究晶体内部位错分布情况,从轴向方向比较了晶体位错分布。图8为籽晶处、放肩处及等径处位错腐蚀形貌。由图可看出,在籽晶处位错密度最高(达 $1\ 200\text{ cm}^{-2}$),晶体放肩过程中,位错逐渐减少,放肩结束后,至等径生长时位错密度最低(仅 400 cm^{-2})。这说明籽晶的质量对最终生长的晶体影响不大。

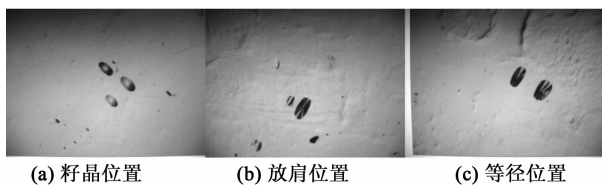


图8 轴向位错分布

3.2 XRD 测试

将晶体等径部分进行摇摆曲线测试,图9为晶体摇摆曲线。晶体半高宽为73.55弧秒(arcsec),表明晶体具有较高的质量。

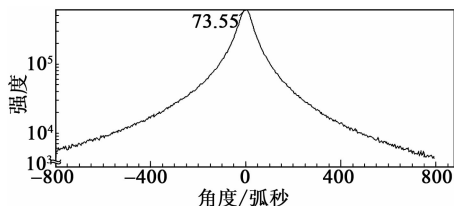


图9 GaSb单晶摇摆曲线

4 结论

采用LEC法生长GaSb单晶,研究了(KCl+LiCl)和 B_2O_3 两种液封剂下的晶体生长情况,进一步的分析了在 B_2O_3 为液封剂时,系统温场梯度对单晶生长的影响。实验的测试结果为:

1) 生长的晶体等径后的位错密度(EPD) $\leq 400\text{ cm}^{-2}$,且随着晶体的生长,晶体内部位错密度下降,表明籽晶的质量对生长的晶体无直接影响。

2) 摇摆曲线测试结果显示,晶体半高宽为73.55弧秒,表明晶体具有较高的质量。

参考文献:

- [1] 唐亮亮,也红,许玖.一种新的锌扩散过程的高性能碲化镓热光伏电池的制备[J].太阳能材料及太阳能电池,2014,122:94-98.
TANG Liangliang, YE Hong, XU Jiu. A novel zinc diffusion process for the fabrication of high-performance GaSb thermo photovoltaic cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014,122:94-98.
- [2] ROBERT R, MICHAEL M, JOHANNES S, et al. InAs/GaSb superlattice infrared detectors[J]. Infrared Physics & Technology, 2013,59:6-11.
- [3] 张开彪,王红艳. n-GaSb/p-GaAs 异质结二极管发光特性的数值分析[J]. 甘肃科技, 2007, 23(5):109-110.
ZHANG Kaibiao, WANG Hongyan. N-GaSb/p-GaAs heterojunction diode emitting numerical analysis[J]. Solar Gansu Science and Technology, 2007, 23(5):109-110.
- [4] MIYAJIMA H, KAMIANKA K, NISHIURA T. Manufacturing of 4" LEC GaAs wafers for LSIs[C]// Toronto, Canada; Paper Presented at 6th Conf on Semi-insulating III-V Materials, 1990:219-224.

《压电与声光》广告免费咨询卡

姓名:_____ 职务:_____ 职称:_____ 单位:_____

地址:_____ 邮编:_____ 电话:_____

您对本刊_____年_____期的 彩色 黑白 刊花广告

_____公司(厂家)_____产品/技术感兴趣

希望:索取公司资料 索取产品资料 询问价格 建立业务联系 其他_____

请将卡片寄往(或传真):《压电与声光》编辑部 读者服务部

通讯地址:重庆南坪 2513 信箱(400060) 电话:023-62919570 传真:023-62805284

复印有效