

锑化铟单晶中杂质的反常分凝*

俞振中 金 刚 陈新强 马可军

借助于电学及质谱分析方法测定了掺 Te, 及未掺杂 InSb 晶体横截面上的杂质浓度分布. 结果指出, 杂质在小平面上具有明显的反常分凝现象, 对于小平面效应的机制进行了讨论, 并根据热力学理论给出了一个能满意解释实验结果的具体表式.

引 言

在 InSb 红外探测器的研制过程中, 发现材料的质量对器件性能的控制尚存在着许多未知因素. 近年来, 单片及混成式 InSb 红外 C. C. D 器件, 以及应用 InSb 中的电子自旋反转喇曼效应制备远红外可调光源的研究工作正在广泛开展. 这就给如何进一步提高 InSb 材料的质量, 特别是它的均匀性问题提出了更高的要求.

实验指出, InSb 单晶横截面上杂质浓度的分布和长晶时结晶界面上“{111}小平面”的发展与性质存在着密切联系. 与 Ge, Si 相比, InSb 中的这个效应要强得多, 它使杂质富集在[111]晶向的小块区域内, 导致杂质浓度在径向上的极大起伏. 莫利等人首先用霍尔测量的方法得到了 InSb 单晶锭条横截面上杂质浓度的分布数据^[1]. 接着, 他们又用 Te 同位素照相的方法直接观察了 InSb 单晶结晶过程中[111]小平面的发展趋向^[2]. 其后, 又出现了一些关于 InSb 单晶中杂质反常分凝效应的报道^[3-5]. 然而, InSb 中这种“小平面效应”的产生机制却仍是一个尚未完全解决的问题.

本文在采用霍尔测量及质谱分析等技术对直拉与水平生长的掺 Te, 以及未掺杂 InSb 单晶横截面上的杂质浓度分布作进一步深入研究的同时, 将留鲍林最近关于从熔态长晶时杂质分凝的动力学问题的一般分析方法, 应用于 InSb 单晶的反常分凝问题的讨论上^[6,7], 根据热力学理论, 得到了一个能满意解释 InSb 中这种小平面效应的具体表达式.

实 验 方 法

除样品 V-L-13 取自于区域提纯时水平生长的 InSb 单晶锭条外, 其他晶体均是由切克劳斯基法拉得. 激光定向表明, 所有的单晶锭条与 [111] 晶向有着不同程度的偏离. T-P-16 单晶在拉制时掺入了适量的 Te, V-L-13 和 V-P-14 号样品内的杂质为剩余施主. 为了测量晶片各点的浓度, 将垂直于生长方向切下的晶片再切成许多长条, 条宽约 1.5 mm. 样品经细致的研磨清洗后, 用 In 焊上霍尔电极及电流电极. 霍尔测量在液氮温

* 1978 年 11 月 13 日收到.

度下用补偿法进行,磁场强度为 500 Gs.

为便于比较,对样品 V-P-14* 进行了离子探针成份分析,并对样品 V-P-15, D-P-18 小平面内外的杂质含量进行了质谱成份分析. 其中,在拉制 D-P-18 单晶时,故意进行了多种掺杂.

结 果 与 分 析

图 1 为用霍尔测量所得到的 InSb 单晶体锭条的横截面上的杂质浓度分布数据. 由

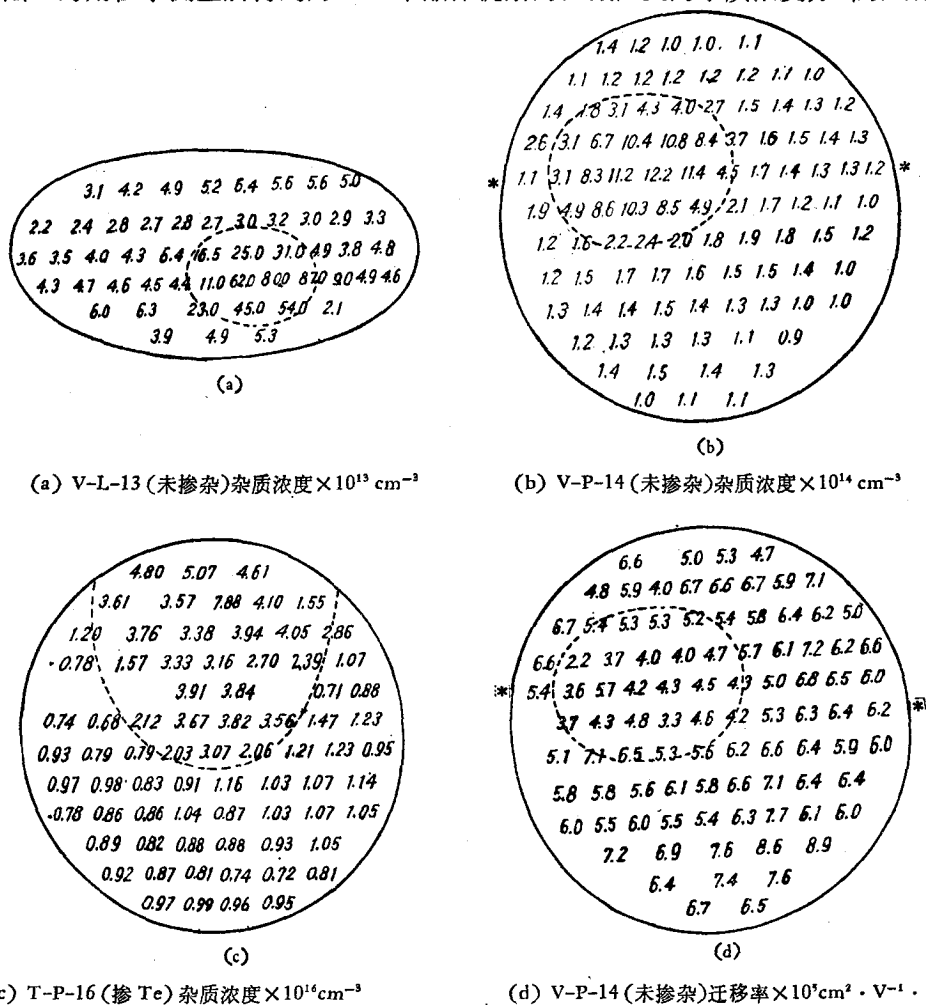


图 1 InSb 单晶横截面上杂质浓度与迁移率分布

图 1 可见,在锭条横截面上的杂质分布是很不均匀的. 对于掺 Te 及未掺杂的样品其特征图形为高浓度区集中在用虚线圈出的一小块地方,四周为较低的杂质浓度分布. 同时,正如所预料的,测量表明高杂质浓度区域对应于较低的迁移率,而低浓度区域对应于较高的迁移率. 这种单晶锭条横截面上杂质浓度的特征分布正是{111}小平面的生长的结果.

直拉 InSb 单晶中的{111}小平面,可通过在拉晶时将晶体突然脱离液面的方法直接

观察到^[8]。关于水平长晶时的结晶面的形貌, 基米雅诺夫曾以倾倒熔区的方法发现结晶面上有一个垂直于[111]晶向的平台^[9]。我们的霍尔测量数据, 也证明了水平长晶时结晶面上[111]小平面的存在。

对实验数据进行细致的观察指出, 在小平面中心处, 杂质的反常分凝效果最为显著, 越向边缘, 越不明显。显然, 这一现象表明, 这种反常分凝效应与小平面上各点的过冷度有着直接的关系。如果我们将小平面中心处的最高浓度与小平面区域以外的平均浓度之比称之为小平面比 M , 那么样品 (a), (b), (c) [见图 1 中 (a), (b), (c)] 中的 M 值分别约为 20, 9, 7.5。其结果与莫利的数据基本一致^[2]。

关于 InSb 中的剩余施主, 至今仍是一个有争议的问题。一般认为, Te 是限止 InSb 极限纯度的主要杂质^[20]。但也有人认为剩余施主可能是 In 的空位^[11]。前不久, 邹元炳又提出晶体制备过程中 Si 的沾污可能是限止 InSb 纯度的主要因素^[1]。通过对未掺杂 InSb 单晶 (特别是提纯后直接水平长出的单晶) 中小平面效应的研究, 基本上排除了在纯 InSb 晶体中剩余施主是 In 空位的可能性。而较有力地证实了 InSb 中的剩余施主是某一种杂质。从小平面比的数值来看, 似乎 Te 的可能性更大。与掺 Te 晶体相比, 在未掺杂晶体中, 小平面对比值的偏大是由于 Te 的含量较少^[12], 也可能与晶体内有少量的 P 型杂质补偿有关^[13]。然而, 这里我们尚不能排除 Si 的影响, 很可能 Te 和 Si 同时限止着 InSb 的极限纯度。

离子探针与质谱分析的数据列于表 1 和表 2 中。表 1 中的最后一栏列出了液氮温度

表 1 V-P-14* 试样中(图 1(b)中两头有*号者)杂质离子相对流强(位置 1, 2, 3 在小平面内)

相对 流强 元素	位置	1	2	3	4	5
Na		2.27	8.01	1.12	0.443	1.072
Al		1.859	1.06	0.16	0.10	0.50
Si		0.10	0.505	0.13	0.141	
K		3.4	5.56	2.0	0.829	0.357
Ca		1.3	1.04	0.11	0.073	0.3541
霍尔数据 $\times 10^{14}$		8.3 11.2	12.2 11.4	4.5 1.7	1.4 1.3	1.3 1.2

表 2 InSb 单晶中杂质含量的质谱成份分析

样品	杂质元素 含量 ppma	Si	S	Zn	Ge	Se	Te	B	Na	K
V-P-15	小平面内	<1	<0.7	<0.04	0.2	1.2	<0.1	0.03	<0.2	<0.2
	小平面外	<1	<0.7	<0.04	0.1	0.4	<0.1	0.03	<0.2	<0.2
D-P-18 (多种掺杂)	小平面内	30	7	3	0.2	6	<0.1	0.3	1.5	5
	小平面外	1	0.7	1	0.1	0.2	<0.1	1	0.5	1.5

1) 私人通讯。

下的霍尔数据。从图 1 可判断, 点 1, 2, 3 显然处于小平面对内, 并且在小平面对内各种杂质离子的相对流强显著地高于小平面对外的数据。分析表 2 中的质谱数据, 得到了与离子流强相似的结果。然而, 总的看来, 这些质谱分析的数据仅能定性地为“小平面对效应”提供一些证据。特别是表 2 中的 D-P-18 试样中, 由质谱提供的某些杂质的小平面对比与文献数据相比明显地偏高了^[2]。遗憾的是, 离子探针与质谱分析对我们感兴趣的杂质 Te 似乎很不灵敏, 因此无法提供有关它的数据。

讨 论

最近, 留鲍林从宏观的角度研究了从熔态长晶时杂质分凝的动力学条件^[6]。他根据 T-X 相图分析指出, 在从熔态生长单晶时, 杂质的分凝系数可分成两项之和:

$$K_{\text{有效}} = K_{\text{扩散}} + K_{\text{动力学}}, \quad (1)$$

其中 $K_{\text{扩散}}$ 即为布顿公式, $K_{\text{动力学}}$ 是晶体从熔体生长时, 以结晶面上的过冷度 ΔT 为热力学参量的动力学因子所确定的分凝系数增量,

$$K_{\text{动力学}} = \frac{\Delta T}{L \cdot X^L} \cdot \frac{1}{K_0^{-1} + e^{\Delta} - 1}, \quad (2)$$

式中 L 为 T-X 相图中液相线的斜率; K_0 为界面分凝系数, 在极慢的生长速度与充分搅拌的条件下, K_0 等于平衡分凝系数值 K ; X^L 为熔液中的杂质浓度; $\Delta = f\delta/D$, 而 $\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$ 。这里 f, D, ν 和 ω 分别为晶体的生长速率、溶质在液体内的扩散系数、液体的粘滞系数和晶体旋转角速度。留鲍林在 $K_0 \ll 1$ 的近似下, 推导了 L 的具体表达式, 从而解释了许多晶体生长过程中有关杂质反常分凝的实验现象。然而, 由于在 InSb 单晶中, 对于 n 型杂质 Te, $K = 0.5$, 显然不满足留鲍林的假设条件。为了进一步分析上述实验中所获得的有关 Te 在 InSb 单晶中的小平面对效应, 有必要导出一个对于任何数值的 K 均能适用的动力学因子项公式。

对于一个二元体系, 在固液相平衡时, 必定满足下列热力学关系式^[4]:

$$(X^L - X^S)\phi^L dX^L = S_{LS}dT + V_{LS}dP, \quad (3)$$

其中, X^L, X^S 分别代表杂质在液相及固相中的浓度百分比; 等式右边第一项系数为固液转化时的总的熵变, 相当于潜热被 T 除, 第二项系数 V_{LS} 代表体积的变化。函数 ϕ^L 满足关系式:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} = \frac{\partial^2 G}{\partial N_1 \partial N_2} = -\frac{X^L(1 - X^L)}{N} \phi^L. \quad (4)$$

这里 μ_1, μ_2 分别为杂质与熔剂的化学势; N_1, N_2 分别为杂质与熔剂的克分子浓度, $N = N_1 + N_2$, G 为吉布斯函数。对于稀溶液情况, 吉氏自由能可记为^[5]

$$G(T, P, N_i) = \sum_{i \geq 1} N_i u_i^0(T, P) + RT \left(\sum_{i \geq 1} N_i \log N_i - N \log N \right).$$

对于二元系统, 上式可记为

$$G = N_1 u_1^0(T, P) + N_2 u_2^0(T, P) + RT(N_1 \log N_1 + N_2 \log N_2 - N \log N), \quad (5)$$

微分得

$$\frac{\partial^2 G}{\partial N_1 \partial N_2} = -\frac{RT}{N_1 + N_2} = -\frac{X^L(1 - X^L)}{N} \phi^L$$

故 $\phi^L = \frac{RT}{X^L(1 - X^L)}$. 代入(3)式得

$$(X^L - X^S) \frac{RT}{X^L(1 - X^L)} dX^L = S_{LS}dT + V_{LS}dP. \quad (6)$$

对于我们的情况,体系的压力 P 为常数,即 $dP = 0$. 又设 $K_0 = X^S/X^L$, 代入上式得

$$\frac{1 - K_0}{1 - X^L} dX^L = \frac{S_{LS}}{RT} dT. \quad (7)$$

在稀溶液条件下, $X^L \ll 1$, 上式化为 $(1 - K_0)dX^L = \frac{S_{LS}}{RT} dT$, 即液相线的斜率为

$$L = \frac{dT}{dX^L} = \frac{1 - K_0}{S_{LS}} RT. \quad (8)$$

将(8)式代入(2)式得

$$K_{\text{动力学}} = \frac{S_{LS}\Delta T}{RTX^L(1 - K_0)} [K_0^{-1} + e^{\Delta} - 1]^{-1}. \quad (9)$$

当 $K_0 \ll 1$, (8) 式就变成留鲍林所推得的表式,在很慢的长晶速率和充分搅拌的条件下, $e^{\Delta} = 1$, 上式就化为

$$K_{\text{动力学}} = \frac{S_{LS}\Delta T}{RTX^L} \cdot \frac{K}{1 - K}. \quad (10)$$

上式为在普遍条件下适用的表明杂质反常分凝的动力学因子项。得到杂质的小平面比为

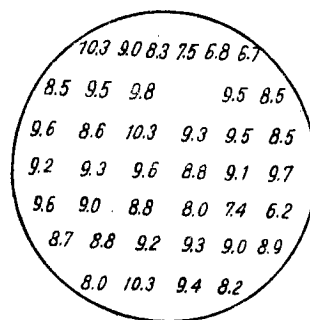
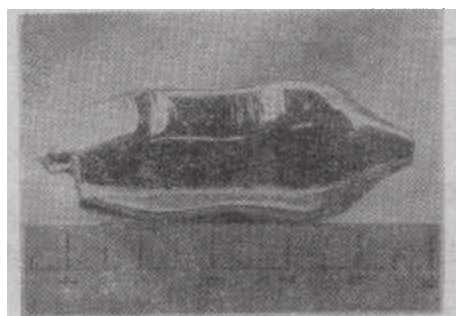
$$M = 1 + \frac{S_{LS}\Delta T}{RTX^L(1 - K)}. \quad (11)$$

由(10)式可知, $K_{\text{动力学}}$ 的值与过冷度 ΔT 成正比。由于小平面对中心处具有最大的过冷度,因此正如实验所指出的,在小平面对区域内,杂质浓度也并不均匀,而是自中心向边缘不断减少。

用(10)和(11)式估算一下 Te 在 InSb 单晶中的小平面对比及小平面对处的分凝系数值。对于 Te, 已知在小平面对区域外的平衡分凝系数 $K = 0.5$, $S_{LS}/RT = 4.45 \times 10^{-3} \text{cal}/^\circ\text{C}^{2[7]}$, 当 Te 浓度百分比为 1×10^{-6} 时,其过冷度为 $\Delta T \approx 10^{-3}^\circ\text{C}^{[7]}$. 将这些数据代入(10)和(11)式,得小平面对区域 Te 的有效分凝系数值 $K_f = 5$,小平面对比值 $M = 10$,与实验值偏离不大。

这里应指出, $K_{\text{动力学}}$ 的值与 K_0 , ΔT , X^L 等变量有关。同时 ΔT 又与杂质浓度 X^L 、杂质性质以及生长条件等因素有关。因此,对于不同的杂质与长晶条件,其小平面对效应呈现着十分复杂的关系。

由于 InSb 晶体的熔点较低,因此其小平面对效应特别明显。显然,避免这种反常分凝现象的发生,是提高 InSb 单晶质量的一个重要步骤。实验表明,采用[100]取向的籽晶拉晶,将会取得满意的效果。文献[8]已指出,在[100]单晶的结晶面上,除呈现四个边缘小平面对外,没有中心小平面对发生。图2为以[100]取向的籽晶生长的 InSb 单晶及其横截面上的杂质浓度分布。显然[100]晶向的单晶横截面上的杂质浓度是较为均匀的。



(a) [100] 单晶

(b) 横截面上浓度分布 $\times 10^{14}/\text{cm}^{-3}$

图 2 [100] InSb 单晶体及其横截面上浓度分布

在本文与文献[8]的写作过程中,得到了汤定元先生的热情指导。邹元炳、莫党先生也为我们提出了许多宝贵的修改意见。上海计量研究所的李学博、朱志敬同志协助进行了质谱与离子探针的测量。许平、曹菊英、唐荷珍、郭建华同志参加了有关的实验工作,作者在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] K. F. Hulme and J. B. Mullin, *J. Phys. Chem. Solids*, **17**(1960), 1.
- [2] J. B. Mullin, *Compound Semiconductors*, Volume 1, Preparation of III-V Compounds, p. 365.
- [3] W. P. Allred and R. T. Bate, *J. Electrochem. Soc.*, **108**(1961), 258.
- [4] Mario, D. Bauus and Harry C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.*, **109**(1962), 829.
- [5] A. J. Strauss, *Solid State Electronics*, **5**(1962), 97.
- [6] М. Д. Любалин, *Изв. АН. СССР, Неорг. материа.*, **13**(4), (1977), 596.
- [7] М. Д. Любалин, *Изв. АН. СССР, Неорг. материа.*, **13**(7), (1977), 1154.
- [8] 俞振中、金刚、陈新强、马可军, 本刊本期。
- [9] Э. А. Демьянов, *Кристаллография*, **15** (1970), 808.
- [10] 大山昌伸·渡边正幸·平原奎治郎, *应用物理* **43**(8), (1974), 854.
- [11] K. F. Hulme, *Materials Used in Semiconductor Devices*, Chap. 6, Edited by C. A. Hogarth, (1965), p. 115.
- [12] A. Trainor and B. E. Bartlett, *Solid-State Electronics*, **2**(1961), 106.
- [13] Н. Х. Абрикосов, *Изв. АН. СССР, Неорг. материа.*, **10**(2), (1974), 204.
- [14] 王作溪, *热力学*, 高等教育出版社, p. 264.
- [15] A. H. Wilson, *F. R. S. Thermodynamics and Statistical Mechanics*, p. 401.

ANOMALOUS IMPURITY SEGREGATION IN InSb SINGLE CRYSTALS

YU ZHEN-ZHONG JIN GANG CHEN XIN-JIANG MA KE-JUN

ABSTRACT

The impurity distributions on the cross-section of Te-doped and non-doped InSb single crystals are determined by means of Hall technique and mass-spectrum analysis. Results of measurements show clearly that the impurity segregation is anomalous on the facets. These phenomena are discussed in connection with the mechanism of the facet effect. An explicit expression based on thermodynamic considerations is derived and applied to explain the observed anomalous segregation phenomena.