

强磁场中晶体生长研究

康俊勇

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

户泽慎一郎

(东北大学金属材料研究所, 仙台 980, 日本)

(1994年10月6日收到)

设计和制造了一套垂直渐冷设备以研究强磁场中的晶体生长. 在强磁场和无磁场下, 测量了掺碲 InSb 熔体及其上方的温度分布; 生长了低 GaSb 组分的 InGaSb 和掺碲 InSb 晶体. 实验表明, 8.00 T 的强磁场能改善 InGaSb 混晶的质量和提高了 InSb 晶体中 Te 杂质轴向分布的均匀性. 分析认为, 这些结果是强磁场提高流体的稳定性和降低对流的速度所致.

PACC: 8110F; 6170W

1 引 言

人们早已认识到晶体生长过程中熔体里温度梯度的存在导致浮力驱动的强对流. 尽管用最小的设备并在低熔点材料的熔体里, 这种对流至少是部分湍流, 它导致生长速度的涨落, 使生长的晶体质量下降. 人们已用弱磁场和微重力场成功地抑制了湍流, 改善了半导体晶体的质量^[1-4]. 理论研究认为, 微重力场与强磁场可能消除自然对流在固液界面前沿对溶质偏析的影响, 从而生长出宏观上组分均匀的晶体^[5]. 在微重力场中人们已生长了各种各样的半导体晶体; 但是在强磁场中生长半导体晶体的工作却开展较少. 迄今仅在 3.00 T 的强磁场中生长了 HgMnTe 和掺钾 Ge 半导体晶体, 而且尚未得到沿生长方向组分分布较均匀的半导体晶体^[6,7].

磁场对自然对流的作用是通过 Lorentz 力来产生的, 因此作用力的大小随磁场强度和流体对流速度的增加而增加. 为了探讨强磁场对自然对流乃至对固液界面前沿溶质偏析的影响, 我们将在 8.00 T 强磁场中进行晶体生长研究. 这就要求磁体有足够大的内腔, 以容纳坩埚、发热体以及保温罩. 虽然有阻与超导磁体均可产生这样强的磁场, 但是有阻磁体的成本约正比于磁体内径的四次方和场强的平方, 因此我们选用超导磁体来进行研究. 另一方面, 理论分析认为 InSb 熔体具有较高的电导率, 强磁场对此熔体中的自然对流作用较大, 较易得到以扩散传输为主的生长条件. 因此, 本工作将在 8.00 T 的强磁场中生长掺碲 InSb 和低 GaSb 组分的 InGaSb 混晶, 以探讨强磁场对自然对流乃至对固液界面前沿溶质偏析的影响, 以及在强磁场中生长宏观上组分均匀晶体的可能性.

* 国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助的课题.

在本工作中,我们建立了一套可在高达 8.00 T 的超导磁体内,炉温达 1500 ℃,耐 1 013 250 Pa 的条件下生长晶体的垂直渐冷设备.在各种不同的场强下,测量了掺碲 InSb 熔体的温度分布.在 8.00 T 的场强下,生长了低 GaSb 组分 InGaSb 和掺碲 InSb 晶体.通过分析 and 比较强磁场生长晶体与无磁场生长晶体沿生长方向上组分的变化,讨论所观察到现象的物理原因.

2 实验设备

实验用的强磁场垂直渐冷晶体生长设备如图 1 所示.圆筒形超导磁体内腔产生高达 8.00 T 的场强.炉子放置于超导磁体中心,不锈钢炉壳用水冷却,在 200℃ 下可承受 1 013 250 Pa.炉内的保温罩为填装石墨毡的石墨容器.两根用石英管作电绝缘的石墨电极穿过保温罩的底部,连接发热体与直流电源.石墨外坩埚置于发热体内腔,两端分别固定在保温罩上.原料放在石英内坩埚中.

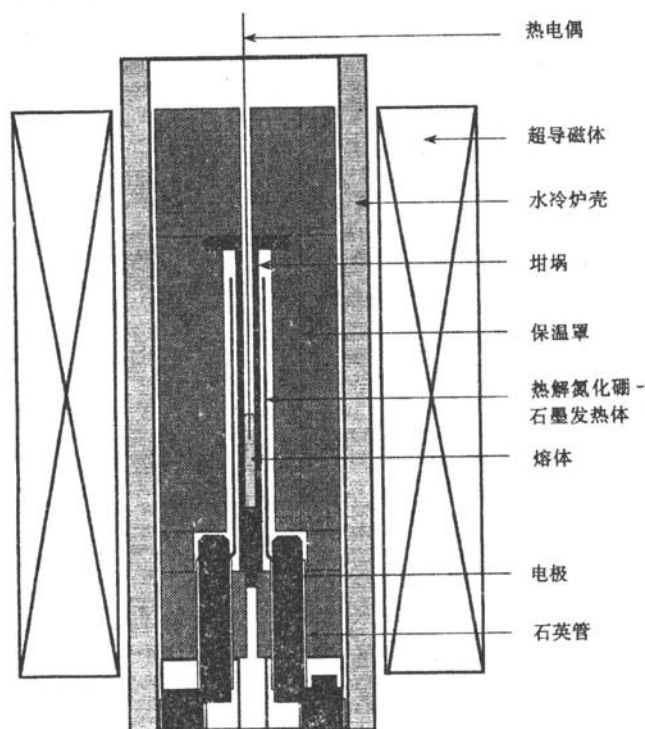


图1 强磁场垂直渐冷晶体生长设备示意图

本设备中的发热体厚度仅为 1.5 mm,如图 2 所示.它采用热解氮化硼作骨架,在其外表面蒸上一层石墨.石墨层刻成上部窄下部宽的双螺旋带(上端相连),即上部的电阻较大下部较小,使温度梯度在与重力相反的方向增大.再用一热解氮化硼薄层保护并绝缘该石墨带.为了减小强磁场对发热体中电流的作用力,螺旋带与磁场的夹角控制在 42°到 55°之间,并使相邻带中的电流方向相反,这样作用在发热体上的合力基本为零.

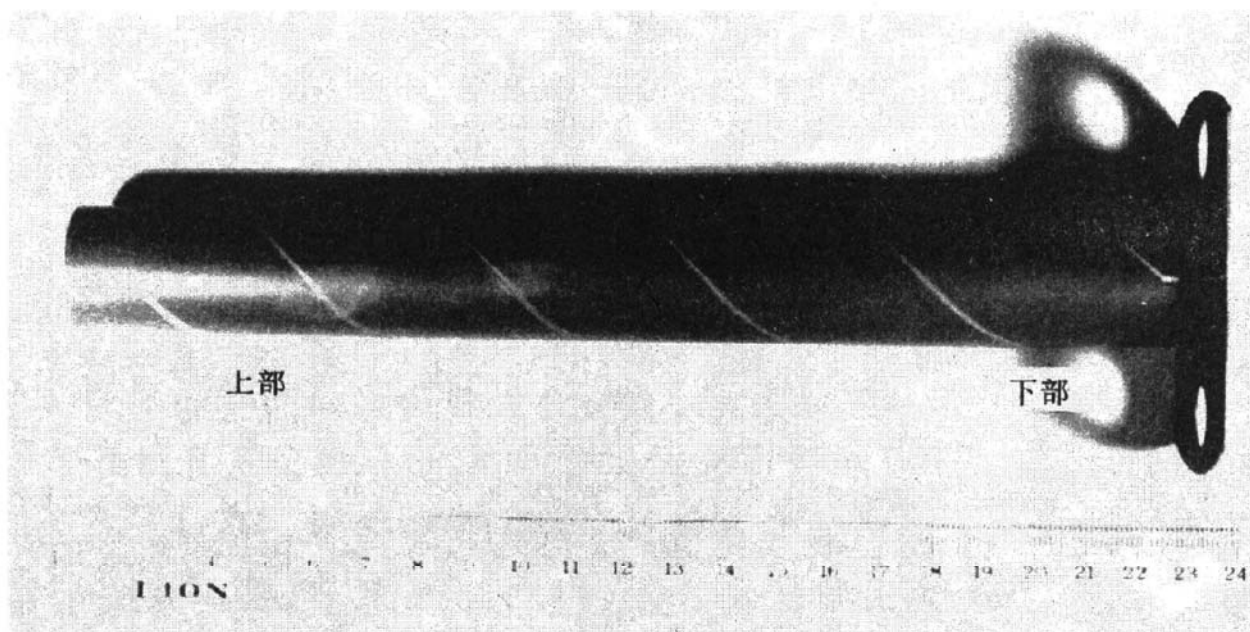


图2 垂直抗强磁场作用的热解氮化硼-石墨发热体

发热体由高稳定直流电源供电,通过可编程温度控制器监控发热体的温度.为了提高熔体的稳定性以及晶体生长的驱动力,我们选择在与重力场方向相反的高温区生长晶体.在20个不同的监控温度下,测量InSb熔体的固化位置.用多项式拟合监控温度与固化位置的关系,以此来控制晶体的生长速度.

3 实验步骤

将所要生长的InSb:Te和InGaSb多晶原料填充在直径为9 mm的筒状石英坩埚里.生长系统抽空后,充入高纯度氩气,并维持在一个大气压.用2h将炉子加热到所需的温度,而后在该温度维持3h.此时,可检测到原料熔化至所需位置已1h以上.为了测量温度的分布,将一热电偶穿过炉壳和保温罩的顶部,插入内坩埚.通过移动热电偶位置,并在热平衡后测量各个磁场强度下从固液界面到液面之上各位置的温度.

根据监控温度与固化位置的关系,控制InGaSb和InSb:Te的生长速度分别为3.5和10 mm·h⁻¹. InGaSb和InSb:Te的晶体生长过程均采用两种生长方式:一种是传统的垂直渐冷法;另一种是在部分过程中加8.00 T的强磁场.对于InGaSb晶体,先在强磁场中生长约二分之一后,关闭磁场直至生长结束.相反,对InSb:Te的生长则不加磁场,约固化了5 mm之后才加上磁场直至固化结束.然后程控炉子温度缓降到室温.

4 结果与讨论

4.1 掺碲InSb熔体轴向温度分布的测量

为了了解强磁场对熔体温度分布的影响,将长约120 mm的掺碲InSb原料放入坩

坩,而后升温将上部约 100 mm 的原料熔化.在不同的磁场强度(8.00, 4.00, 2.00, 0.00 T)中测量从固液界面到液面之上,沿中心轴的温度分布,结果如图 3 所示.测量结果表明,高至 8.00 T 的强磁场未能明显改变熔体中心的轴向温度分布.

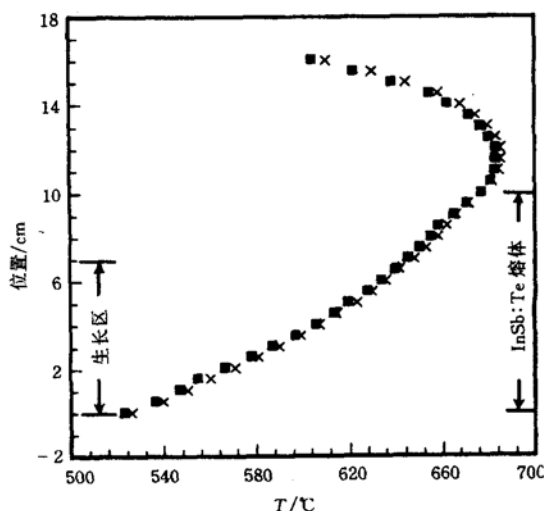


图 3 强磁场(■)与无磁场(×)中沿坩埚中心轴线的温度分布

4.2 InGaSb 晶体的生长

固化后的 InGaSb 晶体表面有若干个气泡,并在尾部有一层黑色的氧化物残渣.将晶体沿固化方向切割开,并用机械研磨后观察.在 8.00 T 强磁场中生长的晶体内气泡和裂痕少;而在无磁场生长的晶体中则有较多的气泡和裂痕.尽管在微重力场中也生长过这种混晶,但是其气泡和裂痕数反而更多^[8].这可能是振荡残余加速等因素所造成的.在我们的晶体生长系统中,生长方向和温度梯度方向都与重力场方向相反,熔体在强磁场中高度稳定^[9],因此晶体内气泡和裂痕较少.

用 X

射线能量散射谱和电子探针微分析测量得到了晶体中组分的分布.尚未观察到磁场对晶体生长向上组分的影响,这可能是因为 Ga 在 InSb 中的扩散系数较大,而熔体的对流速度随溶质扩散系数的增大而减小的缘故^[10].强磁场是通过 Lorentz 力对自然对流乃至溶质偏析产生作用的,这种作用对低流速的熔体较弱.即使强磁场抑制了熔体的自然对流,但是由于 Ga 在 InSb 中的扩散系数较大,需要生长较长的 InGaSb 晶体方能表现出扩散控制与对流生长的不同.但是目前尚不可能长时间使用超导磁体.另一方面,我们测量了生长晶体组分的径向分布,结果如图 4 所示:强磁场下生长的晶体中, GaSb 成分的径向分布呈凹形;而用传统方法生长的晶体其径向成分分布则基本上均匀.这与垂直磁场将使晶体径向组分不均的理论分析结果一致^[11].

由于生长界面为等温面,在同一生长面上生长的 InGaSb 混晶的组分应相同. GaSb 成分的径向分布呈凹形表明,强磁场中的生长界面为凹面,即熔体中存在较大的水平温差.水平温差是造成自然对流的一个因素,因此强磁场下熔体水平温差的增加将不利于磁场对熔体对流的抑制.

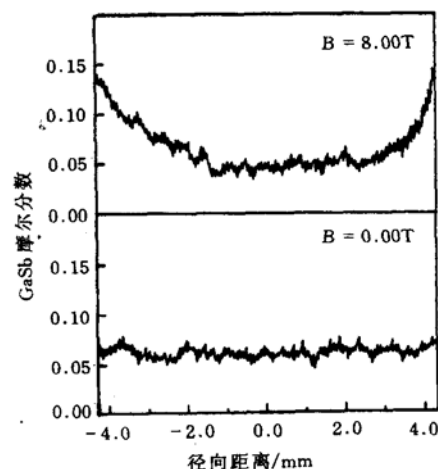


图 4 强磁场与无磁场下生长的 InGaSb 中 GaSb 组分的径向分布

4.3 强磁场对 InSb 中 Te 杂质分凝的影响

将固化后的掺碲 InSb 晶体垂直于生长方向切割, 再进行机械和化学抛光. 通过原子吸收谱化学分析和霍耳效应法测量了 InSb 晶体沿生长方向的 Te 杂质和载流子浓度分布. 如图 5 所示, 用原子吸收谱分析得到的 Te 杂质浓度与霍耳效应法测量得到的自由电子浓度非常接近. 这说明 Te 原子在近 InSb 晶体中主要形成施主, 并提供一个自由电子. 用本文方式生长的晶体, 初始部分不加磁场, 此部分中的 Te 杂质浓度与用传统方法生长的相应部分中的 Te 杂质浓度很接近. 当加上磁场后, Te 杂质浓度显著增加, 但很快在以后大部分晶体中 Te 杂质浓度增加不明显. 特别在晶体的尾部, Te 杂质浓度比用传统方法生长的约低四倍. 总的来看, 在强磁场下生长的 InSb 晶体中, Te 杂质在生长方向的分布相对均匀.

用平衡分凝系数 $k_0 = 0.5$ 计算了完全混合条件下 Te 杂质沿生长方向的分布, 结果如图 5 中曲线所示. 它与用传统方法生长的 InSb 晶体中 Te 杂质的分布较为接近. 但是, 却与强磁场下生长的晶体中 Te 杂质的分布相差较大. 根据低对流有效分凝系数模型, 有效分凝系数 k_{eff} 为对流速度的函数, 并可表示为^[10]

$$k_{\text{eff}} = \frac{1 + V_d / (v^2 L / D)}{1 + V_d / (k_0 v^2 L / D)}, \quad (1)$$

其中 V_d 为扩散层边缘的对流速度, v , L 和 D 分别为生长速度、生长界面长度和 Te 杂质在 InSb 熔体里的扩散系数. 扩散层边缘对流速度的降低将使 Te 杂质的有效分凝系数提高. 因此, 可以认为 Te 杂质分布均匀性的提高是强磁场抑制自然对流速度的结果. 但是 Te 杂质在生长方向上的分布还未能用有效分凝系数 $k_{\text{eff}} = 1$ 来描述. 理论研究认为, 对于无对流干扰的分凝, 有效分凝系数只能大到 0.95^[10]. 强磁场下生长的 InSb 中 Te 杂质沿生长方向的分布基本上已能由此临界有效分凝系数来描述. 因此, 我们认为 8.00 T 的强磁场已基本抑制了掺碲 InSb 熔体中的自然对流, 从而使 Te 杂质分布的均匀性得到很大改善.

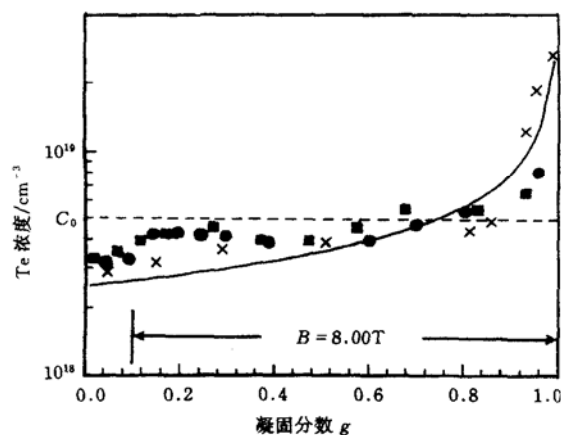


图 5 用本文方法(实圆点)与传统方法(×)生长的 InSb 中 Te 杂质沿生长方向的分布
■和×为原子吸收谱分析的结果;
●为霍耳效应测量的结果

4 结 论

本工作设计和制造了一套具有石墨-氮化硼新型发热体的可在强磁场中生长晶体的垂直渐冷设备. 在强磁场和无磁场下, 测量了掺碲 InSb 熔体及其上方的温度分布; 并生长了低 GaSb 组分的 InGaSb 和掺碲 InSb 晶体. 实验表明, 8.00 T 强磁场下生长的晶体裂

痕较少,这可能是强磁场中流体稳定性的提高所致.另外,强磁场生长的掺碲 InSb 晶体中,Te 杂质在生长方向上的分布宏观上较均匀.分析认为,这是由于强磁场对熔体中自然对流的抑制而提高了 Te 杂质的有效分凝系数所致.

感谢日本东北大学金属材料研究所的干川圭吾、福田承生教授在实验中的大力协助,厦门大学物理系的黄启圣教授有启发性的讨论.

- [1] A. F. Witt, C. J. Herman and H. C. Gatos, *J. Mater. Sci.*, **5**(1970), 822.
- [2] K. Hoshikawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), L545.
- [3] K. Terashima, T. Katsumata, F. Orito, T. Kikuda and T. Fukuda, *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**(1983), L325.
- [4] 康俊勇、干川圭吾、田岛道夫、福田承生, *J. Cryst. Growth*, **135**(1994), 623.
- [5] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, *Acta Met.*, **1**(1953), 428.
- [6] D. H. Mamthiesen, M. J. Wargo, S. Motakef, D. J. Carlson, J. S. Nakos and A. F. Witt, *J. Cryst. Growth*, **85**(1987), 557.
- [7] P. Becla, J. - C. Han and S. Motakef, *J. Cryst. Growth*, **121**(1992), 394.
- [8] J. F. Yee, M. -C. Lin, K. Sarma and W. R. Wilcox, *J. Cryst. Growth*, **30**(1975), 185.
- [9] G. Muller, in: *Crystal growth from the melt*, Crystals Vol. **12**(Springer, Berlin, 1988), Chap. 7.
- [10] A. G. Ostrogorsky and G. Muller, *J. Cryst. Growth*, **128**(1993), 207.
- [11] R. W. Series and D. T. J. Hurle, *J. Cryst. Growth*, **113**(1991), 305.

CRYSTAL GROWTH IN A HIGH MAGNETIC FIELD

KANG JUN-YONG

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

TOZAWA SHINIRRO

(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980, Japan)

(Received 6 October 1994)

ABSTRACT

A vertical gradient freeze apparatus was set up to investigate the crystal growth in high magnetic field. In the presence and absence of a magnetic field, temperature profiles were measured from solid-liquid interface to over Te-doped InSb melt, and InGaSb with low GaSb mole fraction and Te-doped InSb crystals were grown. The results of investigation show the high magnetic field of 8.00T can improve the quality of InGaSb crystal and the homogeneity of axial profile of Te impurity. These results are considered to be the consequence of the improvement of stability and the reduction of convective velocities of the melts in the high magnetic field.

PACC: 8110F; 6170W