



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105803518 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201610380259.2

(22)申请日 2016.05.31

(71)申请人 中国工程物理研究院化工材料研究所

地址 621000 四川省绵阳市绵山路64号

申请人 四川省新材料研究中心

(72)发明人 袁泽锐 康彬 唐明静 张羽
窦云巍 方攀 陈莹 尹文龙

(74)专利代理机构 四川省成都市天策商标专利
事务所 51213

代理人 李静云

(51)Int.Cl.

C30B 15/00(2006.01)

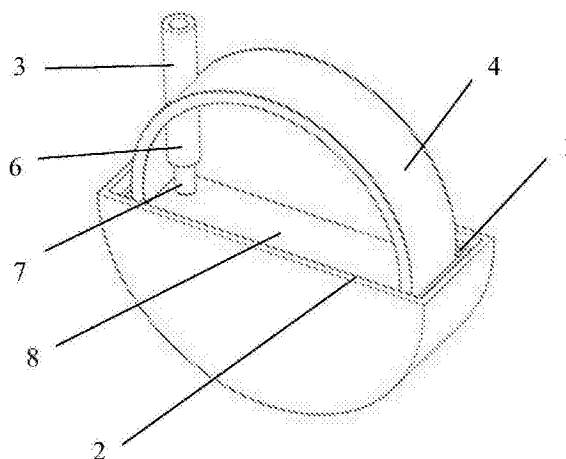
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

类提拉法单晶生长装置及方法

(57)摘要

本发明公开了一种类提拉法单晶生长装置及方法,生长装置包括一个半圆形的加热炉膛和一个与加热炉膛相匹配的圆柱形的透明的生长安瓿,所述的加热炉膛包括炉膛内壳和绕在炉膛内壳上的加热炉丝;所述的生长安瓿的上方设置有与生长安瓿内部相通的抽气管,抽气管的底部伸入生长安瓿内的部分为籽晶袋,生长安瓿两圆形侧面中心设有与旋转装置相连的圆形生长安瓿支架。本装置和方法具有传统坩埚下降法和梯度冷凝法生长工艺中熔体及生长后的晶体不与外界气氛接触,可以满足部分具有高的蒸汽压和分解压晶体生长的优势。同时弥补了传统提拉法无法生长高蒸汽压和分解压晶体和坩埚下降法及梯度冷凝法难以控制位错缺陷的缺陷。所生长晶体纯度高,位错缺陷少。



1. 一种类提拉法单晶生长装置,其特征包括一个半圆形的加热炉膛和一个与加热炉膛相匹配的圆柱形的透明的生长安瓿,所述的加热炉膛包括炉膛内壳(2)和绕在炉膛内壳上的加热炉丝(1);所述的生长安瓿的上方设置有与生长安瓿内部相通的抽气管(3),抽气管(3)的底部伸入生长安瓿内的部分为籽晶袋(6),生长安瓿两圆形侧面中心设有与旋转装置相连的圆形生长安瓿支架(5)。

2. 根据权利要求1所述的类提拉法单晶生长装置,其特征包括所述的籽晶袋(6)从上到下的内径略有降低。

3. 根据权利要求1所述的类提拉法单晶生长装置,其特征包括所述的生长安瓿用高纯石英或玻璃制作而成。

4. 根据权利要求1所述的类提拉法单晶生长装置,其特征包括所述的加热炉膛的外层包覆有保温隔热层。

5. 根据权利要求1所述的类提拉法单晶生长装置,其特征包括所述的加热炉丝(1)采用单段加热控制或多段加热控制使得生长安瓿的温度呈现下高上低。

6. 一种应用权利要求1-5任一项所述的类提拉法单晶生长装置的类提拉法单晶生长方法,其特征包括以下步骤:

步骤A:将用于单晶生长的多晶原料从生长安瓿的抽气管(3)口装入到生长安瓿内,装料时计算好多晶原料熔化后的体积,以熔化后生长安瓿内的熔体液面不高于生长安瓿侧面高度一半为宜;

步骤B:将加工好的与籽晶袋(6)相匹配的具有一定锥度的籽晶从抽气管(3)放入到籽晶袋(6)中,从抽气管(3)处对生长安瓿内部进行抽真空并封接;

步骤C:将封接好的生长安瓿以籽晶袋(6)竖直朝上的方式放入到加热炉膛内,并将生长安瓿两侧的生长安瓿支架(5)与旋转装置卡合;

步骤D:将加热炉膛进行升温,升温过程中注意观察生长安瓿内部多晶原料的熔化情况,待多晶原料完全熔化时开始保温,并保持加热功率不变;

步骤E:保温一段时间后,逆时针缓慢旋转生长安瓿,使籽晶袋(6)中的籽晶缓慢接近熔体液面,旋转过程中注意观察籽晶底部的熔化情况,若籽晶在接近熔体液面之前就有熔化现象,需要适当降低加热炉膛加热功率;当籽晶底部与熔体液面接触后,调整加热功率进行籽晶熔接;

步骤F:籽晶熔接后,停止旋转,待籽晶底部充分熔化后,顺时针旋转生长安瓿,通过控制旋转速率和加热炉膛加热功率来实现晶体生长的缩肩和放肩;

步骤G:继续顺时针旋转生长安瓿,生长过程中注意监控晶体表面的发展情况,并根据需要进行调整旋转速率和加热炉膛加热功率;

步骤H:待生长安瓿内熔体全部结晶后,对加热炉膛降温冷却,取出安瓿,敲开生长安瓿取出晶体。

7. 根据权利要求6所述的类提拉法单晶生长方法,其特征包括步骤G中根据需要进行调整旋转速率和加热炉膛加热功率的具体操作如下:若晶体表面在逐渐收窄,可以适当降低加热功率,降低旋转速率;若晶体表面扩大得过快,可以适当增加加热功率,提高旋转速率。

类提拉法单晶生长装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种晶体生长技术,具体涉及一种类提拉法单晶生长装置及方法,该装置和方法通过旋转密闭安瓿来实现类提拉法单晶生长技术。

背景技术

[0002] 从熔体中进行单晶生长是晶体生长中最常用的一种方法,经过多年的发展和不断改进已经衍生出提拉法,坩埚下降法,梯度冷凝法和泡生法等多种晶体生长方法,被广泛采用于多种单晶的生长中。

[0003] 提拉法是熔体法中最常用的一种方法。其具体做法是将构成晶体的原料放在坩埚中加热熔化,在熔体表面接籽晶提拉熔体,在受控条件下,使籽晶和熔体在交界面上不断进行原子或分子的重新排列,随降温逐渐凝固而生长出单晶体。坩埚下降法是将用于晶体生长用的材料装在圆柱型的坩埚中,缓慢地下降,并通过一个具有一定温度梯度的加热炉,炉温控制在略高于材料的熔点附近。在通过加热区域时,坩埚中的材料被熔融,当坩埚持续下降时,坩埚底部的温度先下降到熔点以下,并开始结晶,晶体随坩埚下降而持续长大。梯度冷凝法与坩埚下降法相似,也是将生长原料封装在坩埚内进行高温熔融,不同的是坩埚下降法是温场不变,通过将装有熔融多晶料的生长安瓿从高温段缓慢平移到低温段实现结晶生长。而梯度冷凝法是固定生长安瓿不动,通过逐段降温的方式来进行单晶生长。泡生法的原理是先将原料加热至熔点进行熔融,再以单晶之晶种接触到熔体表面,在晶种与熔体的固液界面上开始生长和晶种相同晶体结构的单晶,晶种以极缓慢的速度往上拉升,但在晶种往上拉晶一段时间以形成晶颈。该步的做法与提拉法的做法一致。待熔体与晶种界面的凝固速率稳定后,晶种便不再拉升,也没有作旋转,仅以控制冷却速率方式来使单晶从上方逐渐往下凝固,最后凝固成一整个单晶晶锭。该步的做法与梯度冷凝法相似。

[0004] 相比较而言,提拉法和泡生法生长系统中由于存在与外界联动的提拉装置,生长安瓿内部环境无法与外界完全隔离,在生长过程中需要通以循环保护气体进行保护,以避免高温熔体受外界氧环境污染。因此只适合于同成分的结晶物质熔化,不分解,不与周围反应的单晶材料生长。目前的半导体单晶Si、Ge等都是采用提拉法生长。坩埚下降法和梯度冷凝法由于采用了密闭安瓿设计,生长过程中不会受到外界污染,可以用于具有高蒸汽压或高分解压化合物单晶生长。提拉法,泡生法和坩埚下降法与梯度冷凝法各有优缺点。提拉法生长单晶可以在籽晶熔接的过程中采用缩颈工艺减少位错密度,生长出无位错单晶。但容易受外界污染,容易导致因挥发造成的泄漏,无法生长具有高分解压的单晶等缺陷。坩埚下降法和梯度冷凝法采用的密闭安瓿设计可以有效较少污染,并且具有生长工艺简单的优点,但却无法用于具有反常热膨胀的晶体生长,籽晶熔接困难,同时也很难控制位错的数量。泡生法结合了提拉法和梯度冷凝法的部分优点,可以控制位错密度,但由于采用的是开放的安瓿环境,受到外界污染和泄漏还是难以避免。

[0005] 本发明设计了一种全新的生长安瓿和生长系统结构,改变了传统提拉法单晶生长无法在封闭的安瓿环境中实现的困境,可以大大提高提拉法单晶生长的质量,为优质单晶

的生长提供新的方法选择。

发明内容

[0006] 本发明的目的是解决传统提拉法单晶生长无法在封闭的安瓿环境中实现的困境，可以大大提高提拉法单晶生长的质量，降低生长成本，为优质单晶的生长提供新的方法选择，本发明提供了一种类提拉法单晶生长装置及生长方法。

[0007] 为了达到上述的技术效果，本发明采取以下技术方案：

[0008] 一种类提拉法单晶生长装置，包括一个半圆形的加热炉膛和一个与加热炉膛相匹配的圆柱形的透明的生长安瓿，所述的加热炉膛包括炉膛内壳和绕在炉膛内壳上的加热炉丝；所述的生长安瓿的上方设置有与生长安瓿内部相通的抽气管，抽气管的底部伸入生长安瓿内的部分为籽晶袋，生长安瓿两圆形侧面中心设有与旋转装置相连的圆形生长安瓿支架。

[0009] 进一步的技术方案是，所述的籽晶袋从上到下的内径略有降低。

[0010] 进一步的技术方案是，所述的生长安瓿用高纯石英或玻璃制作而成。

[0011] 进一步的技术方案是，所述的加热炉膛的外层包覆有保温隔热层。

[0012] 进一步的技术方案是，所述的加热炉丝采用单段加热控制或多段加热控制使得生长安瓿的温度呈现下高上低。

[0013] 下面对本发明的类提拉法单晶生长装置做详细的说明。

[0014] 加热炉膛为半个圆柱形，横断面为半圆形，从顶部俯视为一具有一定宽度的长方形加热槽，该结构炉膛设计是为了方便圆柱形生长安瓿在加热炉膛内进行旋转，并保证生长安瓿在旋转过程中加热炉膛内的温场保持基本稳定。生长安瓿的外径略小于加热炉膛的内径，其横向宽度略小于加热炉膛的横向宽度。

[0015] 生长安瓿两圆形侧面中心设有与旋转装置相连的圆形生长安瓿支架，在生长过程中，生长安瓿通过生长安瓿支架与旋转装置相连，并在旋转装置的驱动下进行旋转。

[0016] 为了实现熔体内的温度呈现下高上低的分布趋势，对加热炉膛可以采用单段加热控制或多段加热控制，相对于单段加热控制，多段加热控制具有更好的调节空间。

[0017] 对于加热炉膛的设计不必局限于本案中的套式炉膛设计，主要能实现生长安瓿内熔体温度呈现下高上低趋势，保证籽晶及生长后晶体处于生长安瓿上方不被重新熔化，在生长过程中能够实现温场与固液界面动态平衡可调的加热炉设计即可。

[0018] 所述籽晶袋的设计不必局限于本案中所述的锥形圆管设计。在实际操作过程中，可以根据籽晶及籽晶袋的加工难易程度设计成方形或其他有利于籽晶加工放置又不会导致籽晶滑落至熔体中的方式。

[0019] 所述旋转装置是指可以通过生长安瓿两端的生长安瓿支架与生长安瓿相连并带动生长安瓿逆时针或顺时针旋转的机械装置。旋转装置需要具备在超低旋转速率下速率可控，旋转平稳且无抖动现象，否则会影响到所生长晶体的质量。

[0020] 为了保证生长系统的稳定工作，在本案所述基本生长设施外围需要添加一些保温隔热设施，以避免系统在使用过程中受外界气流和辐射传热的影响，维护系统内部温度稳定。

[0021] 本发明还提供了类提拉法单晶生长方法，包括以下步骤：

[0022] 步骤A:将用于单晶生长的多晶原料从生长安瓿的抽气管口装入到生长安瓿内,装料时计算好多晶原料熔化后的体积,以熔化后生长安瓿内的熔体液面不高于生长安瓿侧面高度一半为宜;

[0023] 步骤B:将加工好的与籽晶袋相匹配的具有一定锥度的籽晶从抽气管放入到籽晶袋中,从抽气管处对生长安瓿内部进行抽真空并封接;

[0024] 步骤C:将封接好的生长安瓿以籽晶袋竖直朝上的方式放入到加热炉膛内,并将生长安瓿两侧的生长安瓿支架与旋转装置卡合;

[0025] 步骤D:将加热炉膛进行升温,升温过程中注意观察生长安瓿内部多晶原料的熔化情况,待多晶原料完全熔化时开始保温,并保持加热功率不变;

[0026] 步骤E:保温一段时间后,逆时针缓慢旋转生长安瓿,使籽晶袋中的籽晶缓慢接近熔体液面,旋转过程中注意观察籽晶底部的熔化情况,若籽晶在接近熔体液面之前就有熔化现象,需要适当降低加热炉膛加热功率;当籽晶底部与熔体液面接触后,调整加热功率进行籽晶熔接;

[0027] 步骤F:籽晶熔接后,停止旋转,待籽晶底部充分熔化后,顺时针旋转生长安瓿,通过控制旋转速率和加热炉膛加热功率来实现晶体生长的缩肩和放肩;

[0028] 步骤G:继续顺时针旋转生长安瓿,生长过程中注意监控晶体表面的发展情况,并根据需要进行调整旋转速率和加热炉膛加热功率;

[0029] 步骤H:待生长安瓿内熔体全部结晶后,对加热炉膛降温冷却,取出安瓿,敲开生长安瓿取出晶体。

[0030] 进一步的技术的方案是,步骤G中根据需要进行调整旋转速率和加热炉膛加热功率的具体操作如下:若晶体表面在逐渐收窄,可以适当降低加热功率,降低旋转速率;若晶体表面扩大得过快,可以适当增加加热功率,提高旋转速率。

[0031] 本发明的生长方法通过旋转密闭生长安瓿的方式实现籽晶的熔接和提拉生长。本发明与传统提拉法生长的区别在于本发明所述方案中熔体及生长后晶体不与外界气氛相接触,可以提高所生长晶体的纯度,降低缺陷密度。

[0032] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0033] 本发明的生长方法既具有传统提拉法生长工艺中可以引入缩颈和放肩工艺来消除位错缺陷的优点,又具有传统坩埚下降法和梯度冷凝法生长工艺中熔体及生长后的晶体不与外界气氛接触,可以满足部分具有高的蒸汽压和分解压晶体生长的优势。同时弥补了传统提拉法无法生长高蒸汽压和分解压晶体和坩埚下降法及梯度冷凝法难以控制位错缺陷的缺陷。所生长晶体纯度高,位错缺陷少。

附图说明

[0034] 图1为加热炉膛的结构示意图;

[0035] 图2为生长安瓿的结构示意图;

[0036] 图3为单晶生长过程中生长安瓿内部的结构示意图;

[0037] 图4为本发明类提拉法单晶生长装置的结构示意图;

[0038] 图5为单晶生长过程中不同阶段内生长安瓿内部的结构示意图。

[0039] 其中,1为加热炉丝;2为炉膛内壳;3为抽气管;4为生长安瓿外壳;5为生长安瓿支

架;6为籽晶袋;7为籽晶;8为熔体液面;9为熔体;10为缩颈及放肩;11为晶体表面。

具体实施方式

[0040] 下面结合本发明的附图和实施例对本发明作进一步的阐述和说明。

[0041] 一种类提拉法单晶生长装置,包括一个半圆形的加热炉膛和一个与加热炉膛相匹配的圆柱形的透明的生长安瓿。如图1所示,加热炉膛包括炉膛内壳2和绕在炉膛内壳上的加热炉丝1。如图2和3所示,所述的生长安瓿的上方设置有与生长安瓿内部相通的抽气管3,抽气管3的底部伸入生长安瓿内的部分为籽晶袋6,生长安瓿两圆形侧面中心设有与旋转装置相连的圆形生长安瓿支架5。

[0042] 根据本发明的一个具体实施例,所述的籽晶袋6从上到下的内径略有降低。

[0043] 根据本发明的一个具体实施例,所述的生长安瓿用高纯石英或玻璃制作而成,即生长安瓿外壳4采用高纯石英或玻璃制作而成。

[0044] 根据本发明的一个具体实施例,所述的加热炉膛的外层包覆有保温隔热层。

[0045] 根据本发明的一个具体实施例,所述的加热炉丝1采用单段加热控制或多段加热控制使得生长安瓿的温度呈现下高上低。

[0046] 图4示出了类提拉法单晶生长装置的结构示意图,生长安瓿放置于加热炉膛中。

[0047] 本发明类提拉法单晶生长方法,包括以下步骤:

[0048] 步骤A:将用于单晶生长的多晶原料从生长安瓿的抽气管3口装入到生长安瓿内,装料时计算好多晶原料熔化后的体积,以熔化后生长安瓿内的熔体液面8不高于生长安瓿侧面高度一半为宜;

[0049] 步骤B:将加工好的与籽晶袋6相匹配的具有一定锥度的籽晶从抽气管3放入到籽晶袋6中,从抽气管3处对生长安瓿内部进行抽真空并封接;

[0050] 步骤C:将封接好的生长安瓿以籽晶袋6竖直朝上的方式放入到加热炉膛内,并将生长安瓿两侧的生长安瓿支架5与旋转装置卡合;

[0051] 步骤D:将加热炉膛进行升温,升温过程中注意观察生长安瓿内部多晶原料的熔化情况,待多晶原料完全熔化时开始保温,并保持加热功率不变;

[0052] 步骤E:保温一段时间后,逆时针缓慢旋转生长安瓿,使籽晶袋6中的籽晶7缓慢接近熔体液面8,旋转过程中注意观察籽晶7底部的熔化情况,若籽晶7在接近熔体液面8之前就有熔化现象,需要适当降低加热炉膛加热功率;当籽晶7底部与熔体液面8接触后,调整加热功率进行籽晶熔接;

[0053] 步骤F:籽晶熔接后,停止旋转,待籽晶底部充分熔化后,顺时针旋转生长安瓿如图5所示,通过控制旋转速率和加热炉膛加热功率来实现晶体生长的缩颈和放肩10;

[0054] 步骤G:继续顺时针旋转生长安瓿,生长过程中注意监控晶体表面11的发展情况,并根据需要进行调整旋转速率和加热炉膛加热功率;

[0055] 步骤H:待生长安瓿内熔体全部结晶后,对加热炉膛降温冷却,取出安瓿,敲开生长安瓿取出晶体。

[0056] 进一步的技术方案是,步骤G中根据需要进行调整旋转速率和加热炉膛加热功率的具体操作如下:若晶体表面在逐渐收窄,可以适当降低加热功率,降低旋转速率;若晶体表面扩大得过快,可以适当增加加热功率,提高旋转速率。

[0057] 实施例1:

[0058] 步骤A:将用于单晶生长的磷锆锌多晶原料从生长安瓿的抽气管3口装入到生长安瓿内,装料时计算好多晶原料熔化后的体积,以熔化后生长安瓿内的熔体液面8不高于生长安瓿侧面高度一半为宜;

[0059] 步骤B:将加工好的与籽晶袋6相匹配的具有一定锥度的籽晶从抽气管3放入到籽晶袋6中,从抽气管3处对生长安瓿内部进行抽真空并封接;

[0060] 步骤C:将封接好的生长安瓿以籽晶袋6竖直朝上的方式放入到加热炉膛内,并将生长安瓿两侧的生长安瓿支架5与旋转装置卡合;

[0061] 步骤D:将加热炉膛进行升温,升温过程中注意观察生长安瓿内部多晶原料的熔化情况,待多晶原料完全熔化时开始保温,并保持加热功率不变;

[0062] 步骤E:保温一段时间后,逆时针缓慢旋转生长安瓿,使籽晶袋6中的磷锆锌籽晶7缓慢接近熔体液面8,旋转过程中注意观察磷锆锌籽晶7底部的熔化情况,若磷锆锌籽晶7在接近熔体液面8之前就有熔化现象,需要适当降低加热炉膛加热功率;当磷锆锌籽晶7底部与熔体液面8接触后,调整加热功率进行籽晶熔接;

[0063] 步骤F:磷锆锌籽晶熔接后,停止旋转,待磷锆锌籽晶底部充分熔化后,顺时针旋转生长安瓿如图5所示,通过控制旋转速率和加热炉膛加热功率来实现晶体生长的缩肩和放肩10;

[0064] 步骤G:继续顺时针旋转生长安瓿,生长过程中注意监控晶体表面11的发展情况,并根据需要进行调整旋转速率和加热炉膛加热功率,若晶体表面在逐渐收窄,可以适当降低加热功率,降低旋转速率;若晶体表面扩大得过快,可以适当增加加热功率,提高旋转速率;

[0065] 步骤H:待生长安瓿内熔体全部结晶后,对加热炉膛降温冷却,取出安瓿,敲开生长安瓿取出晶体。由于采用了籽晶缩颈工艺,所生长晶体的位错密度可降低至 $10^2/\text{cm}^2$ 数量级,并具有稳定和可重复的优点。晶体的抗激光损伤阈值相对于传统布里奇曼法生长晶体得到进一步增强。

[0066] 上述的实施例进一步验证了本发明所述方法解决了传统布里奇曼法籽晶熔接困难和无法实现籽晶缩颈的问题。某些晶体由于存在高蒸汽压和分解压又无法直接用提拉法来生长,本发明的方法可以让这类具有高蒸汽压和分解压的晶体能够用传统的提拉法来生长。

[0067] 为了防止晶体与安瓿的粘连,生长前先对生长安瓿内部下半部分进行镀碳处理,生长过程中严格控制好熔体表面与熔体上方安瓿内的温度差值在 $5-10^\circ\text{C}$ 左右。

[0068] 磷锆锌在其熔点附近具有大约2个大气压的分解压,因此无法采用常规的提拉法进行单晶生长。采用梯度冷凝法或坩埚下降法进行磷锆锌单晶生长可以有效抑制分解,能够生长出尺寸较大的单晶,但所生长晶体位错缺陷密度难以控制,导致晶体的光学性能及激光损伤阈值难以提高,限制了其在高功率中红外激光中的应用。采用本发明所述方案来进行磷锆锌单晶生长,为了防止晶体与安瓿的粘连,生长前先对生长安瓿内部下半部分进行镀碳处理,生长过程中严格控制好熔体表面与熔体上方安瓿内的温度差值在 $5-10^\circ\text{C}$ 左右,可以有效抑制生长过程中熔体分解。同时采用缩颈和放肩技术,可以有效抑制位错的生长,能够生长出较梯度冷凝和坩埚下降法具有更低位错密度甚至无位错的磷锆锌单晶体。

[0069] 综上所述,利用本发明所述方法在晶体生长过程中,安瓿内的晶体及熔体处于一种全封闭的状态,避免了外界气氛的干扰。可用于易挥发性晶体的生长。同时本发明所述方案中的缩颈与放肩过程可以有效降低晶体中的位错缺陷密度,提高晶体品质。

[0070] 尽管这里参照本发明的解释性实施例对本发明进行了描述,上述实施例仅为本发明较佳的实施方式,本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,应该理解,本领域技术人员可以设计出很多其他的修改和实施方式,这些修改和实施方式将落在本申请公开的原则范围和精神之内。

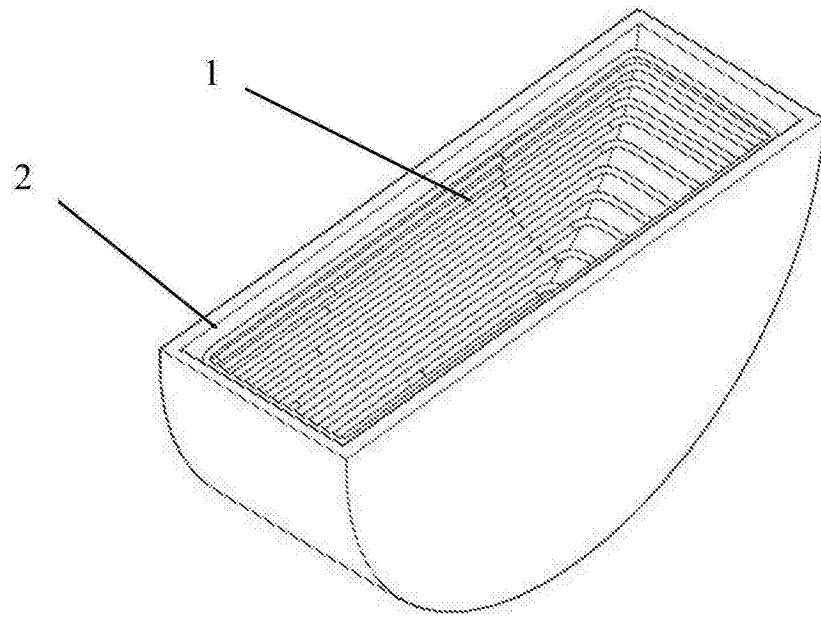


图1

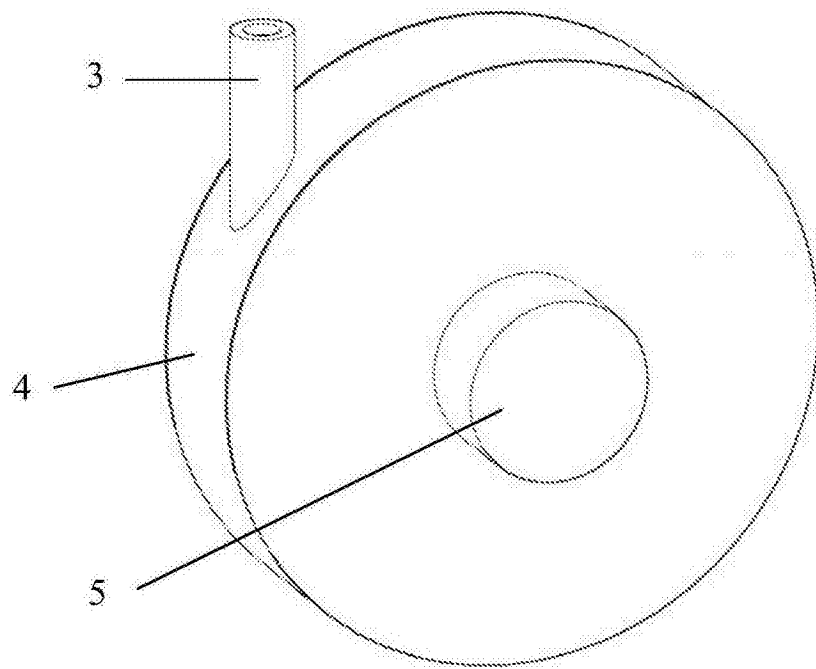


图2

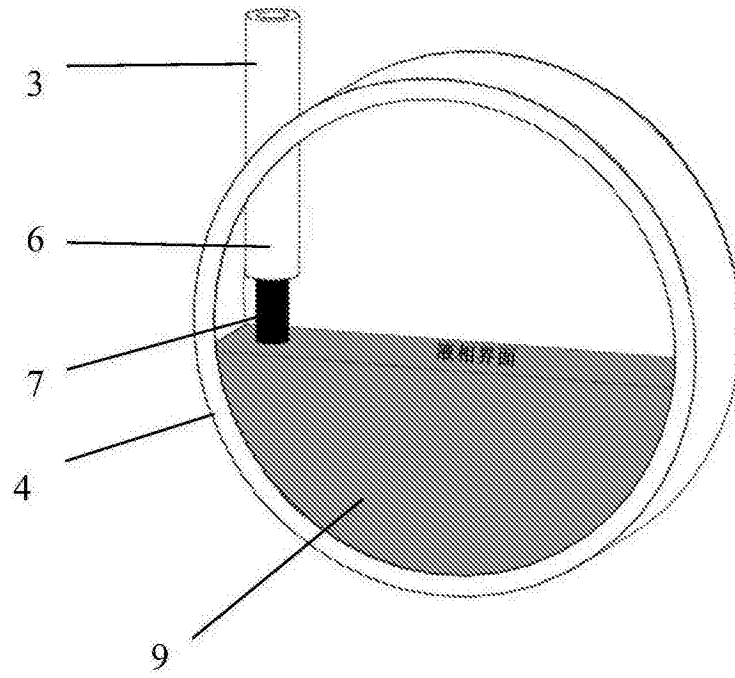


图3

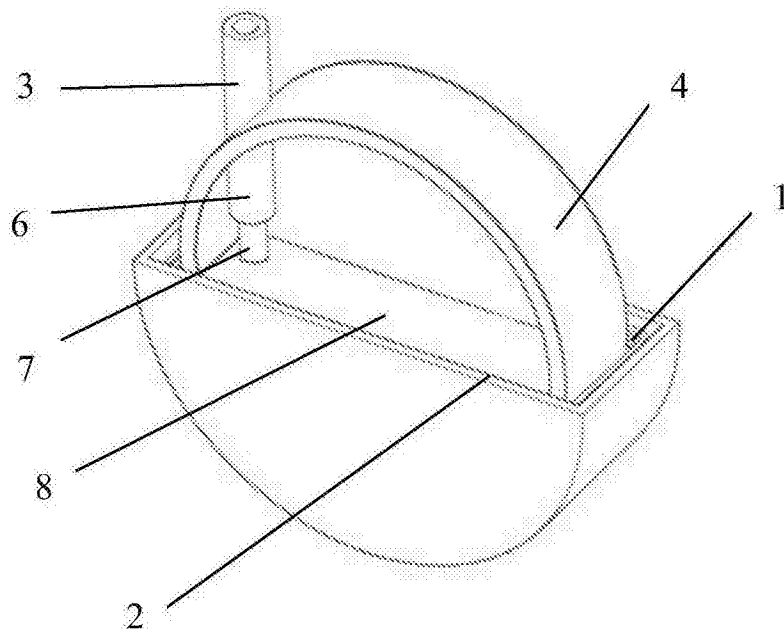


图4

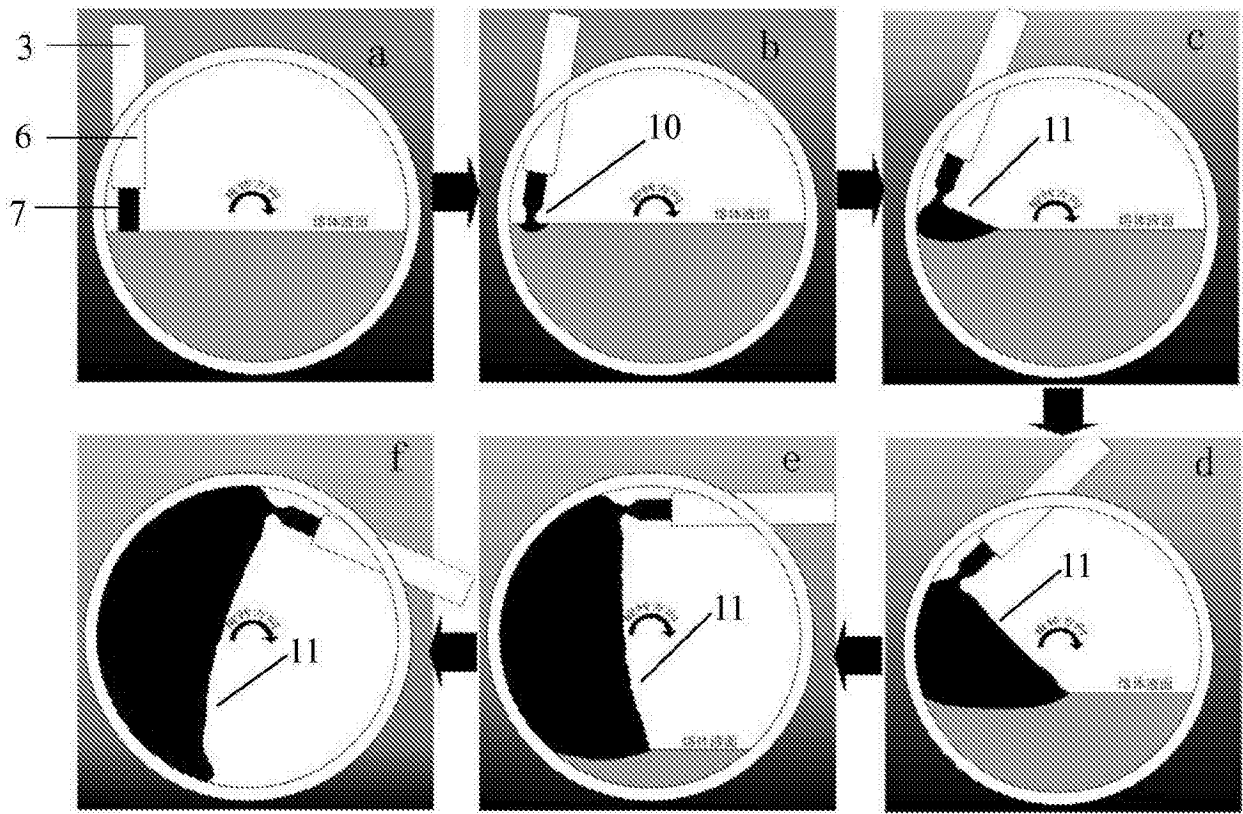


图5