

碲铟汞晶体的生长及其电学特性*

王领航[†] 董阳春 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 利用垂直 Bridgman 法成功生长了 $\text{Hg}_{3-3x}\text{In}_{2x}\text{Te}_3$ (MIT) ($x = 0.5$) 单晶体, 并用 XRD, RO-XRD 及霍尔测量对晶体的结晶质量及电学性能进行了研究. 结果表明, 所生长的晶体为单相的高质量单晶体; 切割晶面为 (311) 面, 位于 $\theta = 23.86^\circ$, 晶面偏离角 $\phi = 2.9^\circ$, 取向分散度 $\text{FWHM} = 0.3^\circ$; 晶体的导电类型为 n 型, 电阻率为 $4.79 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $2.83 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $4.6 \times 10^2 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. 晶体的费米能级位于禁带中线以上 8meV 处, 载流子浓度的计算值和实验测量值基本符合.

关键词: $\text{Hg}_{3-3x}\text{In}_{2x}\text{Te}_3$; 晶体生长; 垂直布里奇曼法; 光电半导体材料; 近红外探测器

PACC: 7280E; 8110F; 2940P

中图分类号: O782 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)07-1069-03

1 引言

碲铟汞 ($\text{Hg}_{3-3x}\text{In}_{2x}\text{Te}_3$) (MIT) 是直接跃迁窄带隙的 II-VI/III-VI 族化合物, 是一种新型的用于近红外光电探测的光电导材料. 当 $x = 0.5$ 时, MIT 为缺陷闪锌矿结构^[1], 晶体结构中存在大量的空位, 空位浓度高达 10^{21}cm^{-3} ^[2], 在 Te 原子和空位间反平行自旋不共用电子对形成化学性能稳定的 sp^3 杂化电子云. 因此, MIT 晶体对多种杂质具有相当大的固溶度, 具有良好的抗电离辐射性能, 对大气中原子的表面吸收呈惰性, 稳定性较好. 同时, MIT 晶体的费米面处于禁带中线附近, 受引入杂质的影响很小, 具有较高的双极电导率和良好的本征导电性. 目前, 对于 MIT 晶体的研究还处于起步阶段, 晶体生长的报道同样较少. 本研究用垂直 Bridgman 法 (VB) 制备了 MIT ($x = 0.5$) 单晶, 并对晶体的结晶质量及电学性能进行了初步测试, 结果表明, 晶体具有良好的结晶质量及电学性能.

2 实验

2.1 晶体生长

MIT 晶体生长采用垂直 Bridgman 法. 原料采用均为 7N 的高纯原料. 首先对长晶石英坩埚进行清洗以减少杂质的引入以及侧壁成核的几率, 然后

将高纯原料按配料比例装入坩埚中, 再抽真空至 $2.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 后, 将坩埚封结. MIT 多晶的合成在自设计的单温区合料炉中进行. 将封装有原料的坩埚置入合料炉的恒温区, 通过直接反应制备多晶. 晶体的生长在两温区晶体生长炉中进行, 采用多晶合成和晶体生长在同一坩埚中进行的方法, 避免二次污染. 多晶合成结束后, 从合料炉中取出坩埚固定在晶体生长炉内, 然后升温至 1040K 并进行保温以使熔体均匀化, 再以 1mm/h 的速度从高温区向低温区下降坩埚进行晶体生长, 生长炉内的温度梯度约为 10K/cm. 生长结束后, 对所生长的晶锭进行原位退火, 以去除残余应力以及使晶体成分均匀化.

2.2 试样制备

将生长的晶锭垂直于轴向切割成厚度为 1.5mm 的晶片用于测试. 对切割晶片分别采用 w14 和 w5 号金刚石研磨膏进行粗磨和细磨, 直到表面无肉眼可见的划痕, 然后再用 MgO 粉的悬浊液做抛光液进行长时间的抛光, 最后用 Br_2 甲醇溶液对晶片进行化学抛光, 以去除机械抛光在晶片表面造成的损伤层, 将晶片表面清洗干净, 以备测试.

3 结果与讨论

3.1 晶体的 X 射线衍射分析

用 D/max 2400 型 X 射线衍射仪对所生长晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 50336040), 西北工业大学博士创新基金 (批准号: CX200606) 和西北工业大学研究生种子基金 (批准号: 200612) 资助项目

[†] 通信作者. Email: uswlh@163.com
2006-12-14 收到, 2007-03-02 定稿

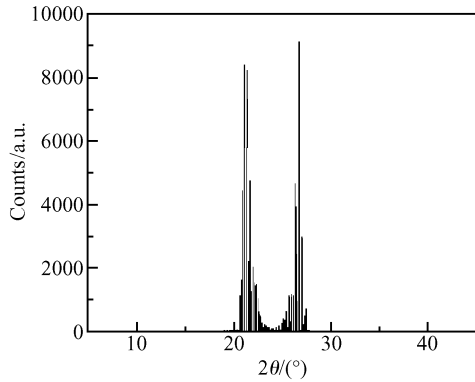


图 1 MIT 晶体的 RO-XRD 蝴蝶图

Fig. 1 RO-XRD pattern of (311) face of as-grown MIT single crystal

体的特性进行了表征. 对晶体的 X-ray 多晶粉末衍射分析表明, 所生长的 MIT 晶体为缺陷闪锌矿结构, 晶格常数 $a = 0.6293\text{nm}$, 说明它是单相 MIT 晶体. 对其做 X 射线单晶衍射实验, 结果表明所生长的 MIT 晶体的 X 射线单晶衍射峰只有一个, 没有其它杂峰, 切割晶面为 (311) 面. 并且该峰形尖锐, 对称性良好, 半峰宽较小, 表明所生长的 MIT 晶体是高质量的完整单晶体.

用 RO-XRD 方法^[3]进一步研究了晶体的结晶质量, 并且详细分析了 (311) 面的精细结构, MIT 晶体的 RO-XRD 蝴蝶图如图 1 所示. (311) 晶面位于 $\theta = 23.86^\circ$, 晶面的偏离角即晶片表面与 (311) 晶面间的夹角 $\phi = 2.9^\circ$, 取向分散度即晶面偏离角的变化区间 (衍射线的半高宽) $\text{FWHM} = 0.3^\circ$. 衍射图中的阶梯是高斯分布阶梯线, 为单晶的特征衍射线. 高斯分布阶梯线的数量及位置与晶体中的缺陷有关. RO-XRD 分析结果证明, 所生长的 MIT 晶体为结晶良好的单晶体, 晶面的切割面与 (311) 晶面偏离较小.

3.2 晶体的电学性能

采用 H7000 型霍尔测量设备对 MIT 晶体的电学性能进行了研究. 采用范德堡法在室温下测量晶体的电阻率. 为了保证测试结果的有效性, 在测试样品表面上作钢电极, 并用银丝作为引线. 对所作电极的欧姆接触进行了测试, I - V 曲线表明测试样品上所做的电极具有良好的欧姆特性. MIT 晶体的电学性能如表 1 中所示. 测试样品的导电类型为 n 型, 电阻率为 $4.79 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $2.83 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $4.6 \times 10^2 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 其结果表明该样品比文献[4~6]报道的晶体具有更优异的性能. 载流子浓度比文献报道低 2~3 个数量级. 载流子浓度降低后, 漏电流减小, 降低了探测器的噪声, 从而提高了探测器的能量分辨率.

表 1 MIT 晶体的电学性能

Table 1 Electrical properties of MIT crystal ($x = 0.5$)

Reference	This work	Ref. [4]	Ref. [5]	Ref. [6]
Intrinsic carriers density/ cm^{-3}	2.83×10^{13}	-	1.3×10^{16}	6×10^{15}
Electrons mobility / $(\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}))$	4.6×10^2	54	150	150
Resistivity / $(\Omega \cdot \text{cm})$	4.79×10^2	-	-	33

MIT 为直接跃迁窄带隙半导体, 导带底部电子的有效质量 m_n^* 和价带顶空穴有效质量 m_p^* 分别可表示为^[7]:

$$m_n^* = \frac{E_g m_0}{E_g + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_0 a^2}} \quad (1)$$

$$m_p^* = \frac{E_g m_0}{\frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_0 a^2} - E_g} \quad (2)$$

式中 E_g 是材料的禁带宽度, $E_g = 0.73\text{eV}$ ^[1]; m_0 是电子的静止质量; \hbar 是普朗克常数; a 是一维晶格的原胞长度, $a = 0.6293\text{nm}$. 从 (1), (2) 式中可以计算出导带底电子的理论有效质量 $m_n^* = 0.163m_0$, 价带顶空穴的理论有效质量 $m_p^* = 0.242m_0$. 从而可以确定出费米能级 E_F 位置, 在室温 (300K) 下:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_0 T}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} = \frac{E_c + E_v}{2} + 8\text{meV} \quad (3)$$

其中 E_c 是导带底能量; E_v 是价带顶能量. 从上式可以看出, 费米能级基本上在禁带中线处, 约比禁带中线高出 8meV . 因此, MIT 晶体类似于本征半导体, 具有较高的双极电导率和良好的本征导电性.

在 300K 时, MIT 的本征载流子浓度 n 为^[9]:

$$n = 4.82 \times 10^{15} \left(\frac{m_p^* m_n^*}{m_0^2} \right)^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right) \quad (4)$$

其中 k_0 为玻尔兹曼常数. 从 (4) 式中可以计算得到 $n = 1.35 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$. 表 2 列出了 MIT 在室温时本征载流子浓度的计算值及测量值, 其中 N_c 是导带有效状态密度, N_v 是价带有效状态密度. 计算得到的载流子浓度与室温下 n 的测量值两者基本符合.

4 结论

(1) 利用垂直 Bridgman 法生长出了 MIT 单晶体, 其电阻率较高, 为 $4.79 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$. 电阻率的提高, 降低了器件的漏电流, 从而提高探测器的能量分辨率.

表2 300K下MIT的本征载流子浓度
Table 2 The intrinsic carriers concentration of MIT at 300K

参数	E_g/eV	m_n^*	m_p^*	N_c/cm^{-3}	N_v/cm^{-3}	n_{cal}/cm^{-3}	n_{exp}/cm^{-3}
MIT ($x=0.5$)	0.74	$0.163m_0$	$0.242m_0$	1.65×10^{18}	2.99×10^{18}	1.35×10^{12}	2.83×10^{13}

(2)用XRD和RO-XRD技术对所生长的晶体进行了研究,结果表明所生长的MIT晶体为缺陷闪锌矿结构,晶格常数 $a=0.6293\text{nm}$,是单相的高质量单晶体.切割晶面为(311)面,位于 $\theta=23.86^\circ$,晶面偏离角 $\phi=2.9^\circ$,取向分散度 $\text{FWHM}=0.3^\circ$.

(3)对MIT晶体的理论载流子浓度和费米能级进行了计算,费米能级位于禁带中线以上 8meV 处,载流子浓度的计算值和实验测量值基本符合.

参考文献

- [1] Wang Linghang, Jie Wanqi. Single-crystal growth of mercury indium telluride (MIT) by vertical Bridgman method (VB). *J Cryst Growth*, 2006, 290: 203
- [2] Weitze D, Leute V. The phase diagrams of the quasibinary systems $\text{HgTe}/\text{In}_2\text{Te}_3$ and $\text{CdTe}/\text{In}_2\text{Te}_3$. *J Alloys Compounds*, 1996, 236: 229
- [3] Guo Zhenqi, Fu Tao, Fu Hengzhi. Crystal orientation measured by XRD and annotation of the butterfly diagram. *Material Characterization*, 2000, 44: 431
- [4] Spencer P M. The semiconducting properties of $\text{HgTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ alloys. *Brit J Appl Phys*, 1964, 15: 625
- [5] Wright D A, Dahake S L. Electrical properties of $\text{Hg}_3\text{Te}_3-\text{In}_2\text{Te}_3$ alloys. *Brit J Appl Phys (J Phys D)*, 1968, 1: 831
- [6] Lewis J E, Wright D A. The electrical properties of some $\text{HgTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ alloys. *Brit J Appl Phys*, 1966, 17: 783
- [7] Fang Junxin, Lu Dong. *Solid physics (I)*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Press, 1980: 218 (in Chinese) [方俊鑫, 陆栋. 固体物理学(上册). 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 218]
- [8] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductors physics*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998: 48 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 西安: 西安交通大学出版社, 1998: 48]

Growth and Electrical Properties of Mercury Indium Telluride Crystals*

Wang Linghang[†], Dong Yangchun, and Jie Wanqi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $\text{Hg}_{3-3x}\text{In}_{2x}\text{Te}_3$ (MIT) ($x=0.5$) single crystals were successfully grown using the vertical Bridgman method (VB) and were investigated by XRD, RO-XRD, and Hall measurements. The results show that the as-grown crystal is high quality single-phase crystal. The wafer surface is (311) face, and the crystal face is located at $\theta=23.86^\circ$. The spatial deviation angle of the (311) face is $\phi=2.9^\circ$, and the degree of orientation scatter is $\text{FWHM}=0.3^\circ$. The crystal is an n-type semiconductor. The resistivity, carrier concentration, and carrier mobility are $4.79 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, $2.83 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$, and $4.6 \times 10^2 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, respectively. The Fermi level lies near the midgap and is about 8meV higher. The calculated values of the carrier concentration are in agreement with the experimental ones.

Key words: $\text{Hg}_{3-3x}\text{In}_{2x}\text{Te}_3$; crystal growth; vertical Bridgman method; photovoltaic semiconductors; NIR detector

PACC: 7280E; 8110F; 2940P

Article ID: 0253-4177(2007)07-1069-03

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50336040), the Doctorate Foundation of Northwestern Polytechnical University (No. CX200606), and the Graduate Starting Seed Fund of Northwestern Polytechnical University (No. 200612)

[†] Corresponding author. Email: uswlh@163.com

Received 14 December 2006, revised manuscript received 2 March 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics