

# Cd<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>Te 晶体的生长及其性能\*

张继军<sup>†</sup> 介万奇

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要: 通过适当的工艺措施, 采用传统布里奇曼法生长了尺寸为  $\Phi 30\text{mm} \times 120\text{mm}$  的 Cd<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>Te 晶体. 对晶体进行了 X 射线粉末衍射、X 射线双晶摇摆曲线、紫外-可见光光谱、红外透过率及电阻率测试. 测试结果表明, 晶体结构为立方型, 半峰宽较低, 吸收边为 720nm, 对应禁带宽度为 1.722eV, 晶体的红外透过率和电阻率都较高. 并讨论了晶体中的缺陷对红外透过率和电阻率的影响.

关键词: Cd<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>Te; X 射线衍射; 红外透过率; 电阻率; 紫外-可见-近红外光光谱

PACC: 0765G; 0785; 8110F

中图分类号: TN304.2\*6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)06-1026-04

## 1 引言

Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 材料是一种稀释磁性半导体材料 (diluted magnetic semiconductors, DMS). 在该材料中, 具有磁性的 Mn<sup>2+</sup> 部分无序代替了 CdTe 中的 Cd<sup>2+</sup>. 由于 Mn<sup>2+</sup> 与导带电子或价带空穴的自旋交换作用, 使其具有一些独特的磁学和磁光性质, 其中包括巨负磁阻效应、巨法拉第磁旋效应、正电荷有效 *g* 因子增长、强的圆偏振带边发光、自旋玻璃转变等<sup>[1]</sup>. 利用这些性质可以制作光电子器件和磁光器件.

同时, Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 材料也可被选择用来作为外延生长 Hg 基合金 (如 HgCdTe, HgZnTe) 的衬底材料, 它的优势体现在: (1) 在固溶度  $x = 0 \sim 0.75$  范围内, 固溶体 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 均形成闪锌矿结构; (2) 改变固溶度  $x$  值, 可方便地改变 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 材料的能隙、晶格常数、电子和空穴的有效质量等. 该化合物的晶格常数  $a$  可根据等式:  $a(\text{nm}) = 0.6482 - 0.0150x_{\text{Mn}}$  在  $0.637 \sim 0.648\text{nm}$  范围内选择; (3) 在 CdTe-MnTe 伪二元相图中, 固液两相区很窄, 表明 Mn 的分凝系数接近 1, 易于采用传统的生长方法获得组分均匀的单晶<sup>[2]</sup>.

Trivedi 等人<sup>[3]</sup> 指出只有利用布里奇曼法 (Bridgman 法) 才能从熔体中生长出单晶性能好的 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 晶体, 并利用这种方法生长出了直径达到 20mm 的 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 单晶. 但是生长直径更大、组分均匀的 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 晶体目前尚未见报道. 其中主要原因有: (1) Mn 的活性大, 在高温下容易侵蚀石英坩埚, 使坩埚产生粘舟现象, 造成坩埚的

破裂; (2) 从 CdTe-MnTe 伪二元相图中可以看到, 在晶体降温过程中存在固态相变, 固态相变容易引发孪晶. 本文采用垂直 Bridgman 法, 通过适当的工艺降低以上两方面的影响, 生长出了尺寸为  $\Phi 30\text{mm} \times 120\text{mm}$  的 Cd<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>Te 晶体. 并通过 X 射线衍射测定晶体的结构和结晶质量; 同时测试了晶体的红外透过率、紫外-可见光光谱、电阻率. 这为进一步深入地研究该晶体材料的光学、电学等特性以及器件应用打下了良好的基础.

## 2 晶体生长

晶体生长采用的原材料 Cd, Te 纯度达到 7N, Mn 的纯度为 5N, 所选用于制造坩埚的石英纯度在 6N 以上, 坩埚内径  $\Phi 30\text{mm}$ . 由于 Mn 的活性大, 在高温下容易侵蚀石英坩埚, 所以装料前在石英坩埚内表面镀了一层致密的碳膜. 将密封的原材料 Cd, Te 和 Mn 在百级超净间内打开, 严格按照化学计量比称量 (精确到  $10^{-4}\text{g}$ ), 然后装入镀有碳膜的石英坩埚中, 并在高真空 ( $1.33 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ) 下进行真空封装. 封好的原料在 1393K 的均匀温度场摇摆炉中合成为 Cd<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>Te 多晶, 然后在本实验室研制的 ACRT-II 型两温区晶体生长炉中采用 Bridgman 法进行生长. 在生长过程中, 使坩埚尖端以 1mm/h 的速度匀速下降, 经过 10K/cm 的温度梯度区后进入低温区. 经过多晶生长淘汰, 在坩埚尖端部分变为单晶. 晶体的轴向生长取向为 [110]. 长晶完成后, 使长晶炉上下温区温度快速降到固态相变温度以下即 1173K, 并在此温度下对晶锭进行长时间的原位退火. 最后生长出的 Cd<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>Te 晶锭尺寸为  $\Phi 30\text{mm} \times 120\text{mm}$ , 其照片如图 1 所示.

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50336040)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: zhangjijun222@yahoo.com

2005-09-04 收到, 2006-01-24 定稿



图 1  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶锭照片

Fig.1 Photograph of  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  ingot

对长出的晶锭用细砂纸打磨显示晶粒, 最终看到晶锭的成晶率达到了 60% 以上, 并定向切割得到了最大单晶面积为  $20\text{mm} \times 20\text{mm}$  的(111)面晶片.

### 3 晶体的测试与分析

对从坩埚中取出的  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶锭进行定向切割, 沿(111)面切割成厚度为 1.5mm、面积为  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  的  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  单晶片, 并对晶片进行机械磨抛和 5%  $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  腐蚀液中的化学抛光. 晶片最终厚度为 1.2mm. 然后测试晶体的结晶质量以及光学、电学性能.

#### 3.1 晶体的结构测试

采用 X 射线粉末衍射方法测定  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶体的结构. 粉末衍射要求晶体样品取向随机分布, 在任何方向上都有足够的可供测量的结晶颗粒. 因此, 本实验中从结晶质量相对较好的  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶锭的中间部分取一小块样品晶体, 锉成细粉后装填在特定样品板的凹槽内, 用平整光滑的玻璃板适当压紧, 获得待测定平整样品. 然后采用帕纳科公司的 X'Pert Pro 多功能 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线粉末衍射测试, 得出  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶体的 X 射线衍射图和衍射指数标准化表, 分别如图 2 和表 1 所示.

表 1  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  的 X 射线衍射谱标定数据表

Table 1 Rating data of  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  X-ray diffraction spectrum

序号	$2\theta/(\circ)$	$d_i/\text{nm}$	$N_i/N_1$	$3N_i/N_1$	$hkl$	$a/\text{nm}$
1	23.8523	0.372745	1	3	111	0.6456127
2	39.4511	0.228221	2.66755	8	220	0.6455052
3	46.6288	0.194625	3.66798	11	311	0.6454987
4	57.0299	0.161353	5.33666	16	400	0.6454103
5	62.6927	0.148071	6.337	19	331	0.6454256
6	71.5613	0.131743	8.00513	24	422	0.6454062
7	76.6576	0.124204	9.00643	27	511/333	0.6453839

注:  $N_i/N_1 = d_1^2/d_i^2 = \sin^2\theta_1/\sin^2\theta_i$ .

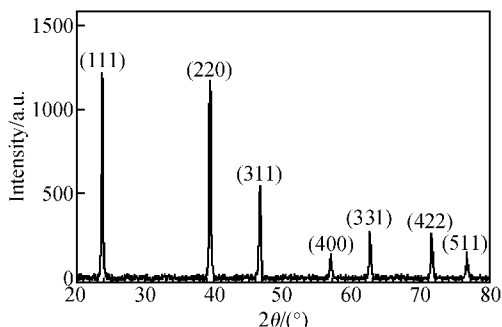


图 2  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶体的 X 射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction spectrum of  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  crystal

由表 1 中的数据可知,  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶体的结构为立方型<sup>[4]</sup>, 晶格常数为  $a \approx 0.6454\text{nm}$ .

#### 3.2 晶体的结晶质量测试

晶体的结晶质量采用 X 射线双晶摇摆曲线来表征. 晶体内的残余应力、位错、孪晶等都会对 X 射线衍射回摆曲线的结果产生影响, 使峰高变小, 峰形变宽. 并且, 一般认为, X 射线衍射回摆曲线峰的对称性与晶体的结构均匀性直接相关, 峰型左右对称, 说明在衍射面积内晶体的成分和结构比较均匀. 因此, 这种表征手段是对晶体的整体结晶质量的一个综合评价. 本实验采用帕纳科公司的 X'Pert Pro 多功能 X 射线衍射仪测试  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶片(111)面的双晶摇摆曲线, 结果如图 3 所示. 从实验可以看出, 该晶片的衍射峰位于  $\theta = 37.6991^\circ$ , 半峰宽(FWHM)仅为  $69.12''$ , 峰型尖锐, 对称性良好. 半峰宽小于 Guergouri 等人<sup>[5]</sup>采用垂直布里奇曼法生长的 CdTe 和  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$  晶体. 该结果表明,  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶片的结晶质量良好.

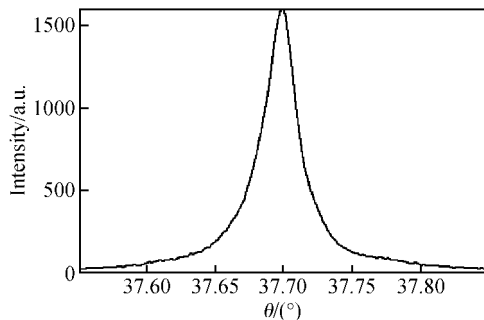


图 3  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶片(111)面 X 射线双晶摇摆曲线

Fig.3 Double crystal X-ray diffraction of the (111) face of  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  crystal wafer

#### 3.3 晶体的电阻率测试

电阻率是晶体最重要的电学参数之一. 为了使

$Cd_{1-x}Mn_xTe$  晶体应用于器件, 必须了解和控制该晶体的电学性能. 在经过化学抛光后的  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  样品晶片的两面镀上 Au 膜, 以此作为接触电极, 采用 Agilent 4155 CVIV 测试仪测试了晶体的伏安特性. 测试是在室温、暗场下进行, 这样光生载流子就可以忽略, 所用电压范围为  $0 \sim 20V$ , 采用依次扫描法, 扫描点为 101 个, 得到测试结果如图 4 所示. 图中, 电流和电压基本上是线性关系, 可见 Au 膜电极与晶片的接触为良好的欧姆接触. 由曲线经拟合计算得出: 室温、暗场条件下,  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶片的电阻率为  $1.4 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ , 高于不同文献中<sup>[1,6]</sup>所报道的生长  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶片的电阻率.

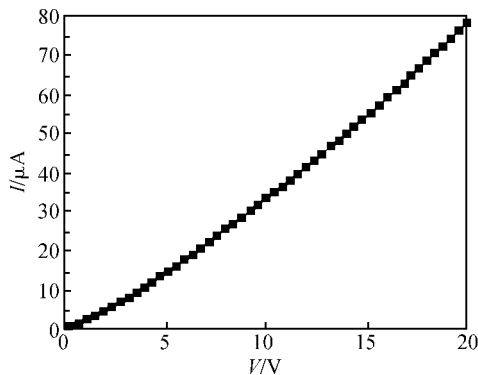


图 4  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  样品的  $I-V$  特性

Fig. 4  $I-V$  characteristics for  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  sample

一般认为影响晶体电阻率的主要原因包括晶体中的杂质浓度、Cd 空位以及位错密度<sup>[7]</sup>. 原材料中不可避免存在杂质, 杂质会在晶体中形成一系列杂质能级, 降低晶体的禁带宽度, 从而降低晶体的电阻率. 同时, 采用熔体法生长  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  晶体时, 由于 Cd 的蒸汽压较高, 一部分 Cd 会从熔体中挥发, 使晶体中产生 Cd 空位, 过量的 Cd 空位显著提高了晶体的载流子浓度, 降低了晶体的电阻率. Becla 等人<sup>[1]</sup>采用  $600^\circ C$  温度、饱和 Cd 气氛下对  $0.1 \leq x \leq 0.3$  的  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  晶片进行退火, 发现退火后晶片的电阻率提高了 2 个数量级. 其主要原因是 Cd 气氛下退火减少了晶体中的 Cd 空位和杂质. 由此可推测实验生长出的  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶体中的杂质和 Cd 空位较少.

### 3.4 晶体的红外透过测试

晶片红外透过率的测定采用美国 Nicolet 公司 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪, 测试波数范围为  $4000 \sim 500 cm^{-1}$ , 扫描次数为 16 次, 测试曲线如图 5 所示. 在测试波数范围内测得  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶体的平均红外透过率为 72.9%, 透过曲线比较平整. 而前人报道的生长  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶体的红外透过率在 60% 左右. 相比而言, 本实验室生长的  $Cd_{0.8}$ -

$Mn_{0.2}Te$  晶体红外透过率较高. Magee 等人<sup>[8]</sup>认为 CdTe 的红外透过率与位错、Te 沉淀、空位环、堆垛层错等相关. 这些结构缺陷也可能影响  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  的红外透过率. 而具体的  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  中缺陷对红外透过率的影响还需要进行进一步的研究.

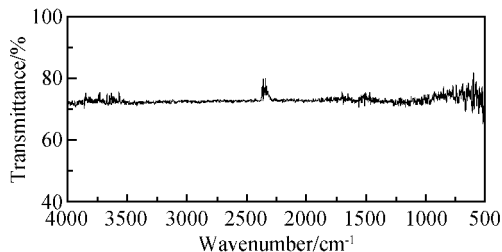


图 5  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶片的红外透过光谱

Fig. 5 IR transmittance spectrum of  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  crystal wafer

### 3.5 晶体的紫外-可见-近红外光光谱测试

室温下的紫外-可见光透过光谱可以反映组分不同的  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  晶体的吸收边变化. 我们采用岛津 UV-3150 紫外-可见-近红外光光谱仪, 室温下测试了  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶片在波长范围为  $250 \sim 2500 nm$  内的紫外-可见-近红外光透过光谱, 结果如图 6 所示. 从图中可以看到在波长大于  $720 nm$  后,  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶体的透过率达到了 70%, 曲线比较平缓, 而对  $720 nm$  波长以下的光基本不透过. 由此得到  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶体的吸收边为  $720 nm$ , 并可算出对应的禁带宽度  $E_g$  为  $1.722 eV$ . 利用 Abreu 等人<sup>[9]</sup>在室温下对  $0 < x_{Mn} < 0.3$  的  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  晶体测得的光学吸收数据, Becla 等人<sup>[1]</sup>线性拟合出了光吸收边位置能量  $E_{g0}$  和锰含量  $x_{Mn}$  的一个经验公式:

$$x = [E_{g0} (eV) - 1.462] / 1.435 \quad (1)$$

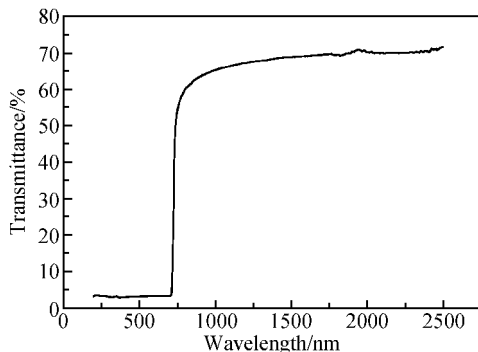


图 6  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  晶片的紫外-可见-近红外光透过光谱

Fig. 6 Ultraviolet-visible-near-infrared transmittance spectrum of  $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$  crystal wafer

采用该公式可以得出 Mn 含量的值. 将实验结果通过该公式算得本实验室生长的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  的 Mn 含量  $x = 0.181$ , 与理论值相差 0.019, 相差在实验误差 3% 范围内.

## 4 结论

(1) 采用传统布里奇曼法, 通过合适的工艺措施, 生长出了直径达到  $\Phi 30\text{mm}$ , 长度为  $120\text{mm}$  的  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶体.

(2) 测得该晶体的结构为立方型, 晶格常数为  $0.6454\text{nm}$ ; 半峰宽 (FWHM) 仅为  $69.12''$ , 表明晶体结晶质量良好; 晶体的吸收边为  $720\text{nm}$ , 对应禁带宽度为  $1.722\text{eV}$ ; 在波数范围为  $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$  内, 晶体的平均红外透过率为  $72.9\%$ ; 并测得  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  晶片的电阻率为  $1.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ .

## 参考文献

[1] Becla P, Kaiser D, Giles N C, et al. Electrical and optical properties of P- and As-doped  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *J Appl Phys*,

1987, 62:1352

[2] Triboulet R, Heurtel A, Rioux J, et al. Twin-free (Cd, Mn)-Te substrates. *J Cryst Growth*, 1990, 101:131

[3] Trivedi S B, Jagannathan G V, Kutcher S W, et al. Development of novel, band-gap engineered photorefractive semiconductors  $\text{CdMnTe} : \text{V}$  for real time optical processing. Final Technical Report, 1998:104

[4] Ma Shiliang. X-ray diffraction of metal. Xi'an: Northwest Polytechnical University Press, 1997 (in Chinese) [马世良. 金属 X 射线衍射学. 西安: 西北工业大学出版社, 1997]

[5] Guergouri K, Ferah M S, Triboulet R, et al. Study of the crystalline quality of CdTe, CdZnTe and CdMnTe substrates used for liquid phase epitaxy of  $\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$ . *J Cryst Growth*, 1994, 139:6

[6] Stankiewicz J, Aray A. Electrical properties of p-type  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  crystals. *J Appl Phys*, 1982, 53(4):3117

[7] Linskens A, Hekkert S T L, Reuss J. One and two photon spectra of  $\text{SF}_6$  molecular beam measurements. *Infrared Phys*, 1991, 32:259

[8] Magee T J, Peng J, Bean J. Microscopic defects and infrared absorption in cadmium telluride. *Phys Status Solidi A*, 1975, 27:557

[9] Abreu R A, Giriati W, Vecchi M P, et al. Temperature dependence of the absorption edge in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *Phys Lett*, 1981, 85A:399

# Growth and Properties of $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ Crystal\*

Zhang Jijun<sup>†</sup> and Jie Wanqi

(College of Material Science and Engineering, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** By optimizing growth parameters, a vertical Bridgman method is successfully used to grow a  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  crystal with a size of  $\Phi 30\text{mm} \times 120\text{mm}$ . The as-grown crystal is characterized by X-ray powder diffractometer, X-ray double-crystal diffractometer, ultraviolet visible-near infrared spectrum, and IR transmittance and resistivity measurements. The results show that the as-grown crystal has a cubic structure with lattice constant  $a \approx 0.6454\text{nm}$ , and its absorption edge is  $720\text{nm}$ , corresponding to the band gap of  $1.722\text{eV}$ . The results also show high crystallinity, high IR transmittance, and high resistivity. The effect of crystal defects on the IR transmittance and resistivity is discussed.

**Key words:**  $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ ; X-ray diffraction; infrared transmittance; resistivity; ultraviolet visible-near infrared spectrum  
PACC: 0765G; 0785; 8110F

**Article ID:** 0253-4177(2006)06-1026-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50336040)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: zhangjijun222@yahoo.com

Received 4 September 2005, revised manuscript received 24 January 2006