

加压布里奇曼法生长大直径 HgCdTe 晶体*

王 跃¹ 李全保¹ 韩庆林¹ 马庆华¹ 宋炳文¹ 介万奇² 周尧和²

(1 昆明物理研究所材料研究室, 昆明 650223)

(2 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 根据加压改进布里奇曼法, 采用“二次配料”工艺成功地生长了直径 40mm 的大直径 HgCdTe (组分 $x \approx 0.20$) 晶体。采用加压技术, 平衡部分石英安瓶内的高汞蒸汽压, 有效地避免了石英安瓶的爆裂; 采用“二次配料”工艺, 大大降低了生长温度; 合理选择温度梯度和生长速度, 获得了有较好结晶性和组分均匀性的 HgCdTe 晶体。分析表明: HgCdTe 晶片的载流子浓度 $n_{\text{eff}} \leq 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率 $\mu_{\text{eff}} \geq 1 \times 10^5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, 少数载流子寿命值 $\tau \geq 2.0 \mu\text{s}$, 80K 时简单的性能测试用光导探测器件的探测率 D^* 为 $1.1 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 。

关键词: 加压布里奇曼法; HgCdTe 晶体; 二次配料工艺; 晶体结构完整性; 组分均匀性

EEACC: 0510

中图分类号: TN 304. 2⁺ 5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)04-0440-06

1 引言

三元系碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, HgCdTe 或 MCT) 晶体是重要的红外半导体材料, 由于其禁带宽度随组分 x 值的变化而改变, 被大量用于各类优质红外探测器的制作, 在军事、资源、气象、天文等领域有着广泛的应用^[1-4]。特别是在军事侦察、导弹制导、预警, 飞机、坦克、舰艇等前视热像仪器中, 已经成为继 Si 和 GaAs 之后的第三大半导体材料, 其投资强度已超过了 GaAs^[5-7]。

对体晶 HgCdTe 材料的研制已三十多年, 各种体晶生长技术如常规 Bridgman 法^[8,9]、固态再结晶法^[10,11]、碲溶剂法^[12,13]和“Slush”(半熔法)^[14]均已趋向成熟。但由于存在冶金学上的许多困难, 如 CdTe 相对于 HgTe 较大的组分分凝和高汞蒸汽压等, 使得用生长体积大、结构完整、组分均匀和质量优良的 HgCdTe 单晶体仍很困难。一般用 Bridgman 法和固态再结晶法生长的晶体较小, 且结构缺陷较多, 应力较大, 成品率较低。

本文首次报道了用具有“二次配料”特点的加压改进 Bridgman 法生长大直径(Φ40mm) HgCdTe 晶体(组分 $x \approx 0.20$)的工艺方法和实验结果。由于采用加压技术, 以平衡石英安瓶内的高汞蒸汽压, 避免了合成和晶体生长过程中石英安瓶的爆裂; 采用“二次配料”工艺, 大大地降低了生长温度; 合理地选择温度梯度和晶体生长速度等工艺参数, 使得 HgCdTe 晶体的结晶性和组分均匀性得到了明显的改善。测试结果表明: 所得 HgCdTe 晶体有较好的结构完整性和电学特性, 质量优良。

2 生长实验

HgCdTe 晶体的生长通常要经过配料、合成和晶体生长(即拉晶)等重要工序。配料是根据红外探测器的工作波长, 按一定的化学计量比, 在洁净的环境中将 Te、Cd 和 Hg 三种原材料精确称重后封装在石英安瓶中; 合成则是在一定温度条件下让 Te、Cd 熔化, 在高温高压下让 Te、Cd 和 Hg 充分化合, 长时间摆动合成炉使其均匀, 然后急冷淬火, 在石英

* 国防科工委资助项目。

王 跃 男, 1958 年出生, 高级工程师。1982 年 1 月毕业于山东大学物理系, 1985 年获云南大学理学硕士学位, 现为西北工业大学凝固技术国家重点实验室博士。一直从事红外半导体材料的研制与特性分析, 在国内外杂志及会议上发表论文 30 余篇。

1999-12-27 收到, 2000-04-07 定稿

© 2001 中国电子学会

安瓶中形成组分均匀的多晶体。合成晶锭在晶体生长炉中在合理选择的生长条件下经拉晶后, 生长成 HgCdTe 单晶体。本实验在传统的 Bridgman 法基础上, 采用加压技术, 进行“二次配料”工艺生长出直径为 $\phi 40\text{mm}$ 的 HgCdTe 晶体。

2.1 加压技术

由于高汞蒸汽压的作用, 装有 Te、Cd 和 Hg 的石英安瓶在合成和拉晶过程中常因耐压不够而产生爆裂, 不仅使晶体生长无法进行, 造成了原材料的浪费, 更重要的是 Te、Cd 和 Hg 严重污染环境, 危害人体。

本文使用封闭的高压合成炉和高压晶体生长炉, 在石英安瓶外充入压力为 30–34atm 的氮气, 在加压条件下进行合成和晶体生长, 以平衡石英安瓶内的高汞蒸汽压, 避免了石英安瓶的爆裂, 减少了 Te、Cd 和 Hg 蒸汽对环境的污染, 特别是对人体的危害^[15]。

2.2 “二次配料”工艺

“二次配料”工艺是在初次配料合成晶锭后, 往晶锭中再次加入原材料的工艺。通过第一次配料, 按低组分化学计量比称量 Te、Cd 和 Hg 原材料, 装入石英安瓶后高真空烧封, 经合成工序后成为原始组分较低但组分均匀的 HgCdTe 合成多晶锭; 然后将装有低组分 HgCdTe 晶锭的石英安瓶打开, 填加高组分的 Te、Cd 和 Hg 原材料后再将石英安瓶高真空烧封。在较长的晶体生长过程中, 高组分的 HgCdTe 中的溶质 CdTe 向低组分 HgCdTe 的扩散, 以补充由于组分分凝导致的溶质边界层中 CdTe 溶质的消耗, 达到降低生长温度、改善 HgCdTe 晶体结晶性及组分均匀性的目的。因此, 高组分 HgCdTe 熔解, 溶质 CdTe 的扩散及晶体生长速度的匹配是获得优质 HgCdTe 晶体的关键^[16, 17]。

2.3 生长工艺参数选择

CdTe-HgTe 膜二元相图如图 1 所示, 从图 1 可知, 在 z 值约为 0.06 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 熔体中, 通过正常凝固过程可以获得组分 x 值约为 0.20 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体; 根据图 1, 可确定其生长温度。

本实验中所用的 Te、Cd 和 Hg 原材料纯度为 7N, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 合成材料的原始配料组分 z 为 0.04–0.07, 生长温度为 680–740°C, 温度梯度为 3

$-8^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$ (使用二段生长炉, 温度梯度可调), 晶体直径为 $\phi 40\text{mm}$, 长度约为 40–50mm, 晶体生长速度为 2–9mm/24h。

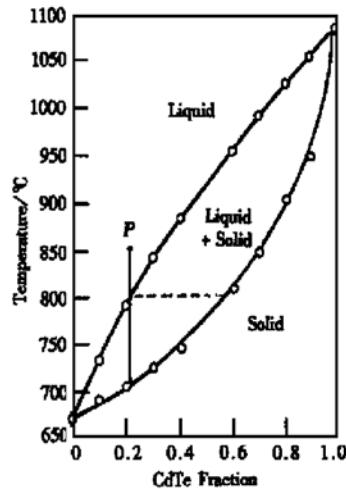


图 1 CdTe-HgTe 膜二元相图

FIG. 1 CdTe-HgTe Quasi-Binary Phase Diagram

3 实验结果

所得晶体经切片后, 在汞气氛中进行长时间的低温热处理, 然后进行特性分析与测试。

3.1 晶体结构分析

用 3H 腐蚀液在室温下对经磨抛处理过的大直径 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶片进行腐蚀 30–60s, 用金相显微镜进行观察, 按式 EPD= 照片上的腐蚀坑数 \times 放大倍率²/照片面积², 计算出晶片的蚀坑密度为 10^4 – 10^5cm^{-2} , 对于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体来说属于低位错密度范围。金相分析和 X 射线衍射分析表明: 大直径 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体结构致密, 有较好的结晶性和结构完整性, 孪晶比常规 Bridgman 法晶体大大减少(如图 2 所示的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 X 射线衍射形貌图)。

图 3 所示为典型的大直径 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 单晶的金相结构。从图中可看出, 单晶结构均匀、细腻, 没有其他的缺陷结构, 说明大直径 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的结构较好。

3.2 组分分布

工作在 8–14μm 长波段的红外探测器不仅要求 HgCdTe 晶体要有较为准确的组分 x 值, 约为 0.20–0.21mol CdTe, 并且在较大的面积上有较好

的组分均匀性,面组分偏差范围为 $\Delta x = \pm 0.005\text{mol CdTe/cm}^2$.



图 2 大直径晶体的 X 射线形貌像

FIG. 2 X-Ray Diffraction Photograph of Large-Diameter HgCdTe Wafers

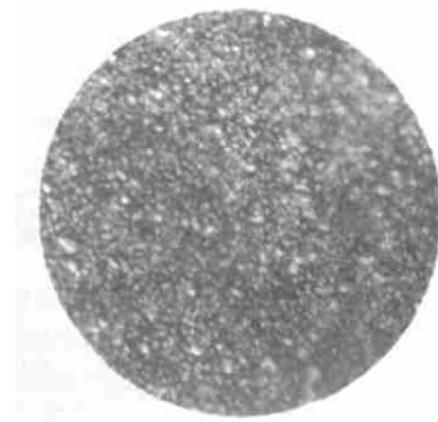


图 3 典型的大直径 HgCdTe 单晶的金相结构($\times 100$)

FIG. 3 Typical Crystal Structure of HgCdTe($\times 100$)

切割后的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶片($\varnothing 40\text{mm}$)用密度法测量其晶片的平均组分.该方法的测量误差为 $\pm 0.01\text{mol CdTe}$,所得结果的均方误差 $\sigma^2 = 0.0235$.D9911 号 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体长约 45mm,晶锭头尾没有进行切割,共得到厚度约为 0.8~1.0mm 的晶片 18 片,满足其组分要求的晶片为 10 片,测量所得到的 D9911 号 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的纵向组分分布如图 4 所示.

横坐标所示为一根晶锭从头至尾的晶片片号,纵坐标所示为每一片晶片的平均组分 x 值.
 HgCdTe 晶片经长时间约 30~45 天在汞气氛中低温处理后用红外光谱仪进行测量,得到满意的结果,红外透过率最大值超过 15%;并用红外晶体评价装置对晶片面组分进行了扫描测量.红外透过测量的误差可达到 $\pm 0.003\text{mol CdTe}$. 红外光斑面积为 1mm^2 ,扫描的面积为一直径是 14mm 的圆.由

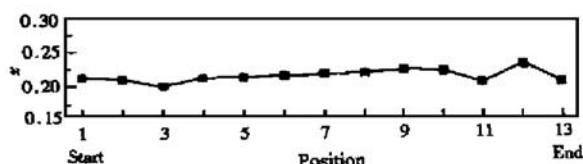


图 4 D9911 号 HgCdTe 晶体的纵向组分分布

FIG. 4 Component Profile Along D9911 HgCdTe Ingot ($\varnothing 40\text{mm}$)

于 HgCdTe 晶片面积较大,对 $\varnothing 40\text{mm}$ 的晶片进行了多次测量,其中同一晶片两个不同部分的组分分布如图 5 所示. 图中每小格面积为 1mm^2 ,上方数据为每一小格在晶片上所处的位置坐标,下方数据为此小格(面积)的平均组分 x 值. 分析表明:大直径 HgCdTe 晶片有较好的组分均匀性,组分偏差 $\Delta x \leq 0.002\text{mol CdTe/cm}^2$,达到了目前 HgCdTe 晶体组分均匀性的最好值.

3.3 电学参数分析

经长时间、汞气氛低温热处理后的 HgCdTe 晶片为 n 型, x 值为 0.21 的 HgCdTe 晶片典型电学参数为:载流子浓度 $n_{\text{nn}} = 1.56 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$,迁移率 $\mu_{\text{nn}} = 1.17 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,少数载流子寿命值 $\tau = 2.2\mu\text{s}$,所制备的性能测试用光导探测器件的探测率为 $D^* = 1.1 \times 10^{10}\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$.以上参数说明所生长的 HgCdTe 材料已达到制作优质器件的水平.

4 讨论

4.1 生长温度

常规 Bridgman 法生长 HgCdTe 晶体选用 $z = 0.20$ 的原始配料,生长温度约为 840°C .而改进 Bridgman 法生长 HgCdTe 晶体的原始配料为 $z = 0.04\sim 0.06$,生长温度大大降低,约为 $680\sim 740^\circ\text{C}$.这样,减少了由于高温生长引入的晶本结构缺陷及应力^[18, 19],改善了 HgCdTe 的结晶性和晶体结构完整性.

由于生长温度较低,汞蒸汽压相对较低;再加上合成与晶体生长均在高压合成炉与高压生长炉中进行,采用加压技术有效地避免了大直径石英安瓶的爆裂,为生长大直径 HgCdTe 晶体提供了技术保障.

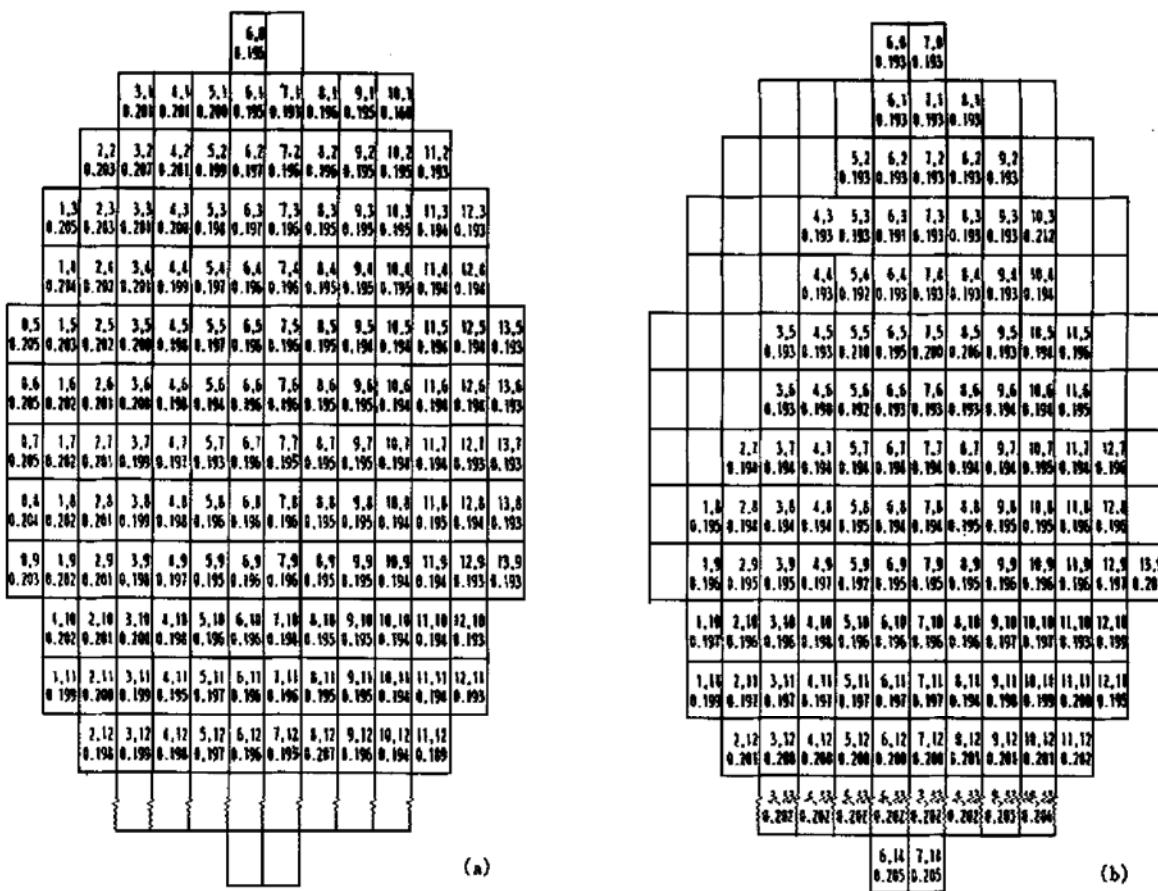


图 5 HgCdTe 晶片的横向组分分布 (a) 同一晶片某一部分; (b) 晶片另一部分

FIG. 5 Component Distribution on HgCdTe Wafer (a) A Part of Wafer; (b) Another Part of Wafer

4.2 位错密度

位错是 HgCdTe 晶体中较为常见的缺陷结构。用加压改进 Bridgman 法生长的大直径 HgCdTe 晶体, 由于生长温度比常规 Bridgman 法低, 采用较小的温度梯度和较低的生长速度, 同时没有 Te 做溶剂, Te 沉积相较少, 所以位错主要来自组分的不均匀性(包括纵向和横向组分, 宏观组分与微观组分)。因此提高与改善 HgCdTe 大直径晶体的组分均匀性是减少位错密度的关键所在。尽管目前得到的大直径 HgCdTe 晶体的位错密度为 $10^4\text{--}10^5\text{cm}^{-2}$, 属于低位错密度的 HgCdTe 晶体。

4.3 组分与组分均匀性

由于 CdTe 相对于 HgTe 较大的组分分凝, 用常规 Bridgman 法不可能生长出纵向和横向组分都均匀的 HgCdTe 晶体, 晶体的利用率较低, 要得到

结构缺陷少、组分均匀的 HgCdTe 晶体较为困难^[9, 20]。而“Slush”法生长 HgCdTe 晶体虽然生长温度低, 但所得到晶体只有一、两片满足组分的要求, 晶体的利用率更低^[14, 21]。

为了改善 HgCdTe 的组分均匀性, 提高晶体的利用率, 本文采用了独特的“二次配料”工艺, 以改善晶体的纵向和横向组分的均匀性。为了使高组分 HgCdTe 的熔解、溶质 CdTe 的扩散及晶体生长速度相匹配, 本实验中选择了较小的温度梯度 $3\text{--}8^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$, 以及较低的晶体生长速度 $2\text{--}9\text{mm}/24\text{h}$, 取得了较为满意的结果, 大大提高了 HgCdTe 晶体的利用率。

5 结论

用加压改进 Bridgman 法, 采用独特的“二次配料”工艺, 在较低的生长温度下成功地获得了优质大

直径($\varnothing 40\text{mm}$) $\text{HgCdTe}(x=0.20\text{--}0.21)$ 晶体, 主要结果如下:

(1) 采用加压技术, 平衡石英安瓶内的高汞蒸气压, 有效避免了石英安瓶的爆裂;

(2) 生长中原始配料组分 $z=0.04\text{--}0.07$, 生长温度约为 $680\text{--}740^\circ\text{C}$, 温度梯度为 $3\text{--}8^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$, 晶体生长速度为 $2\text{--}9\text{mm}/24\text{h}$. 其中生长温度比传统 Bridgman 法要低得多;

(3) 大直径 HgCdTe 晶体结构致密, 没有发现孪晶, 位错密度为 $10^4\text{--}10^5\text{cm}^{-2}$, 有较好的结晶性和结构完整性;

(4) 晶体纵向组分、横向组分均匀; 晶片面组分的偏差 $\Delta x \leq 0.002\text{mol CdTe/cm}^2$;

(5) 晶体有较好的电学特性, $n_{77} \leq 4 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, 迁移率 $\mu_{77} \geq 1 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 少数载流子寿命值 $\tau \geq 2.0\mu\text{s}$, 已达到制作优质红外探测器级的水平.

毫无疑问, 具有“二次配料”工艺特点的加压改进 Bridgman 法是生长优质 HgCdTe 体晶的又一种重要方法, 是生长 HgCdTe 晶体在冶金学上的又一次突破.

致谢 感谢在生长实验及完成本论文过程中昆明物理研究所材料研究室全体同事所给予的关心和热情帮助.

参考文献

- [1] Donald Long and Joseph L. Schmit, Mercury-Cadmium Telluride and Closely Related Alloys, *Semiconductors and Semimetals*, 1970, **5**: 175—255.
- [2] M. H. Weiler, Magneto-optical Properties of HgCdTe Alloys *Semiconductors and Semimetals*, 1981, **16**: 119—193.
- [3] Paul W. Kruse and John F. Ready, Nonlinear Optical Effects $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *Semiconductors and Semimetals*, 1981, **16**: 194—254.
- [4] R. K. Willardson, Mercury-Cadmium Telluride, *Semiconductors and Semimetals*, 1981, **16**: 18.
- [5] J. Timo Hy Tiordan, HgCdTe : Military-High Flyer, *Photonics Spectra*, 1984, **8**: 95—98.
- [6] YUAN Shixin, II-VI and III-V Compound Semiconductors, Edited by ZHEN Hanmin, Chinese Science and Technology Publishing House, Beijing, 1993, 6623[袁诗鑫, II-VI、III-V族化合物半导体, 高技术新材料要览, 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 6623].
- [7] TANG Dingyuan and Tong Feiming, Semiconductor Infrared Detectors with Narrow Gap, Research and Development for Semiconductor Devices(2), Science Press, Beijing, 1991, 1(in chinese)[汤定元, 童斐明, 窄禁带半导体红外探测器, 半导体器件研究与发展(二), 王守武主编, 北京: 科学出版社, 1991, 1].
- [8] S. L. Lehoczyk et al., Preparation and Characterization of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (Final Report), NASA, CR-161598, 1980.
- [9] P. Capper, Bridgman Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ —A Review, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 1989, **19**: 259—293.
- [10] A. W. Vere, B. W. Straughan, D. J. Williams et al., Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ by a Pressurised Cast-Recrystallize-Anneal Technique, *J. Crystal Growth*, 1982, **59**: 121—129.
- [11] R. D. S. Yadava, S. Sinha, B. B. Sharma et al., Grain Growth Mechanism During Recrystallisation of a Tellurium-Rich $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Cast, *J. Crystal Growth*, 1985, **73**: 343—349.
- [12] Ryuiti Ueda, Osamu Ohtsuki, Kouji Shirohara et al., Crystal Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Using TeAs a Solvent, *J. Crystal Growth*, 1972, **13/14**: 668—671.
- [13] R. Triborlet, T. Nguyen Duy and A. Durand, THM, a Breakthrough in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Bulk Metallurgy, *J. Vac. Technol.*, 1985, **A3**(1): 95.
- [14] T. C. Harman, Single Crystal Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Electron. Mater.*, 1972, **2**(1): 230.
- [15] WANG Yue, Growth and Defects in Large Diameter HgCdTe Crystal, Ph. D Digest for Northwest Polytechnic University, Xi'an, 2000(in Chinese)[王跃, 大直径碲镉汞晶体的生长工艺和晶体的缺陷研究, 西北工业大学博士论文, 2000年, 西安].
- [16] WANG Yue, Li Quanbao, Han Qinglin et al., Journal of Synthetic Crystal, to be published(in Chinese)[王跃, 李全保, 韩庆林等, 改进 Bridgman 法生长晶体的生长速度对固液界面形态的影响, 人工晶体学报, 待发表].
- [17] WANG Yue, Li Quanbao, Han Qinglin et al., The Growth of Large Diameter HgCdTe Crystal, SPIE, to be published.
- [18] WANG Yue, Li Quanbao, Han Qinglin et al., The Investigation of Defects in HgCdTe Crystals Growth by SSR Technique, SPIE, 1998, **3553**: 1—8.
- [19] WANG Yue, Infrared Technology, 1998, **20**(1): 1 (in Chinese)[王跃, 布里奇曼法生长碲镉汞晶体的缺陷及其展望, 红外技术, 1998, **20**(1): 1].
- [20] F. R. Szofran, D. Chandra, J. C. Wang et al., Effect of Growth Parameters on Compositional Variations in Directionally Solidified HgCdTe Alloys, *J. Crystal Growth*, 1984, **70**: 343—348.
- [21] J. L. Schmit, Growth, Properties and Applications of HgCdTe , *J. Crystal Growth*, 1983, **65**: 249—261.

Growth of Large Diameter (ϕ 40mm) HgCdTe Crystal By Pressure-Modified Bridgman Method*

WANG Yue¹, LI Quan-bao¹, HAN Qing-lin¹, MA Qing-hua¹, SONG Bing-wen¹,
JIE Wan-qi² and ZHOU Yao-he²

(1 Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

(2 State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwest Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: High-quality HgCdTe crystal ($x=0.21$) with diameter of ϕ 40mm has been grown successfully using new Pressure-Modified Bridgman (PM-Bridgman) method with starting charge of 0.06, as well as the burden technology. Suitable high pressure of N₂ outside the synthesis quartz ampoule and growth quartz ampoule can balance the high mercury pressure in the ampoules and avoid the explosion of large-diameter quartz ampoules during the synthesis and growth of HgCdTe. Twice burden technology is proposed to lower the growth temperature and get HgCdTe crystals with perfect structure, uniform composition and good electrical properties. The investigation shows that the carrier concentration of HgCdTe wafers $n_{77} \leq 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, mobility $\mu_{77} \geq 1 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ and life-time $\tau \geq 2.0 \mu\text{s}$.

Key Words: pressure-modified Bridgman method; HgCdTe crystal; twice burden technology; crystal structure perfection; composition uniformity.

EEACC: 0510

Article ID: 0253-4177(2001)04-0440-06

* Project Supported by National Defence Advanced Program of China.

WANG Yue male, born in 1958, senior engineer. He is engaged in the development and behavior analysis of infrared semiconductor materials. More than 30 paper have been published domestically and overseas.

Received 27 December 1999, revised manuscript received 7 April 2000

© 2001 The Chinese Institute of Electronics