

用改进的气相物理运输法 制备高品位 CdTe 单晶

杨柏梁¹ 石川幸雄² 一色实²

(1 中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

(2 日本东北大学素材工学研究所)

摘要 以超高纯 Te 和重复区熔法获得的超高纯 Cd 为原料, 用改进的气相物理运输法制备了高质量的 CdTe 单晶. 改进的 PV T 有效地抑制了生长安瓶封装时产生的原料氧化和沾污, 提高了生长速率和稳定性. 利用电子回旋共振, 光致发光等方法的测试结果表明, 所获得的高品位 CdTe 单晶的中性施主杂质浓度仅为 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 4.2K 下电子回旋迁移率高达 $2.5 \times 10^5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

PACC: 6150C, 3250F, 7220, 3220F

1 引言

有关 CdTe 单晶材料的研究已经有很多报道, 然而和其他 II-VI 族材料一样, CdTe 单晶中很多杂质和本征缺陷的行为及其复杂的相互作用尚未澄清, 有关 CdTe 材料的一些物理特性的研究也还有争议, 因而对这种材料的电学和光学特性还很难进行精确的控制. 所有这些严重地延滞了这种材料在应用上的发展. 提高晶体的质量是解决这些问题, 并使该材料在应用上获得突破的关键因素. 由于显著的提纯和抑制本征缺陷的效果, 气相物理运输 (Physical Vapor Transport) 又称升华法曾被广泛地用来制备高质量 II-VI 族单晶^[1~6]. 然而, 因其较差的稳定性和较慢的生长速率这种方法的应用受到限制. 许多工作表明, 在 PV T 法生长中, 晶体生长的控制步骤是气相质量运输过程^[4~6], 而原材料的表面氧化和易升华性杂质的存在会严重地影响气相的构成和组分的分压, 进而劣化质量运输效率.

本文对传统的 PV T 生长安瓶进行了改进, 使用超高纯的原料, 制备了高品位的 CdTe 单晶. 并通过电回旋共振、光致发光和红外透射进行了评价.

2 实验方法

2.1 超高纯 Cd 的制备及评价方法

我们对商品 6N 纯度的 Cd (朝日金属) 用重复区熔法做了进一步的提纯. 原料 Cd 被熔

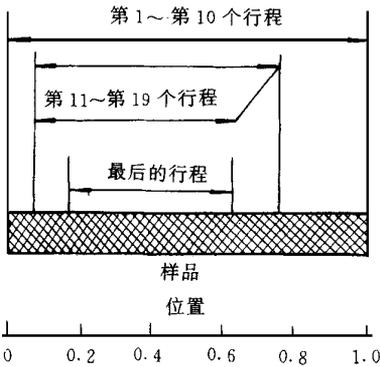


图 1 用重复区熔法提纯Cd的示意图

化在石英杯中,然后取出装入长 500mm 的石墨舟中.用 5% 的稀硝酸除去表面的氧化层,再用去离子水超声清洗.区熔是在常压的高纯氢气流中进行的,熔区宽度为 50mm,移动速度 50mm/h,共进行了 20 个行程.图 1 给出了具体的技术数据.在这一过程中,最关键的是每一行程的起始位置要与前一行程的终结位置精确地错开,以防止已经分凝的杂质被重新熔解再污染已被提纯的材料.

辉光放电质谱分析(Glow Discharge Mass Spectroscopy)是在 VG9000 上进行的.放电电压 1kV,电流 2mA,分辨率 $M/\Delta M$ 为 4500,这里 M 是杂质元素的质量.剩余电阻率比 RRR (Residual Resistivity Ratio) 是用四探针法比较室温和液氮(4.2K)温度下的电阻率.样品厚度为 1mm,宽 1.5mm,长 120mm,是冷轧成形的.表面的沾污用稀硝酸除去,然后在 100 真空条件下退火 4h 消除本征缺陷.最后,用超声焊机焊接上铂丝作电极.

2.2 CdTe 单晶的生长及评价方法

用于晶体生长的 $\Phi 2\text{mm}$ 和 $\Phi 8\text{mm}$ 的石英管在 1:1 的 HNO_3 : HF 混合液中浸泡数分钟后用去离子水超声清洗,再用 H_2O_2 焰烧成生长安瓶.为除去石英材料中的杂质,所有的部分在 1100 真空下烘烤 20h.我们对原材料装入后石英安瓶的封装工艺进行了改进,如图 2 所示.传统的方法,原料装入后,安瓶的两部分在 A 处烧结封装,同时对 B 处冷却以防止原料的氧化,但这一操作有两个缺点:(1) 高温烧结所产生的杂质很容易在被冷却的 B 处的原料和安瓶内壁附着,对其后的晶体生长造成污染;(2) 为保证晶体生长中高效率的气相质量运输,生长室的长度一般选取为 7~8cm,超过这个距离运输则严重受阻.距烧结处如此之近,即使进行冷却,原材料的氧化也不能完全避免.这两点都会显著地影响其后晶体生长时的气相质量运输和生长速率的稳定性.

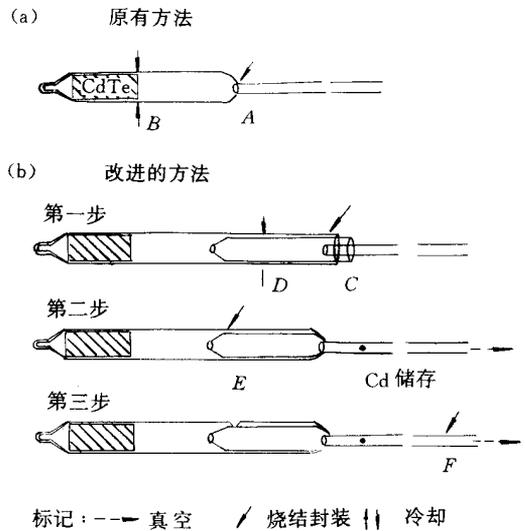
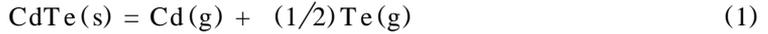


图 2 改进的 PVT 法生长安瓶的封装技术

为解决这些问题,我们附加了一个直径略细带有毛细孔($\Phi 1\text{mm}$)的石英管件,它可以恰好装入生长安瓶中.首先,这三部分在 C 处烧结封装,同时对 D 处进行冷却.由于远离烧结位置,原料的氧化被抑制.另外,杂质在冷却的 D 处凝结,加之毛细管的节流,原料位置的沾污也有效地被防止.装入用来控制生长分压的 Cd 粒后,在 10^{-5}Pa 的真空条件下将 E 处烧结封装.最后在 F 处烧结封装完毕.晶体的生长温度为 822,生长时 CdTe 源与结晶处的温度差 3~4,结晶前沿面附近的温度梯度 1~1.2 /cm. 根据文献[7]:



$$P_{\text{Cd}} = 2P_{\text{Te}_2} = 2^{1/3}K^{2/3} \tag{2}$$

对于 822 的生长温度,可以得到 Cd 源的温度为 437 。在这最小分压生长条件下,可以提供最高的生长速率且能保证晶体的化学计量比 原料是以超高纯 Cd 和 Te 为原料用布理奇曼法制备的高纯 CdTe

红外吸收和回旋共振测试用的样品尺寸为 5 × 5 × 2mm³. 先用 Al₂O₃ 粉研磨后用 1% 的溴甲醇化学机械抛光 红外吸收是在室温下 FT-IR 上,使用 DTGS 探测器进行的 回旋共振是在 4.2K,脉宽为 1.2 × 10⁻³ms 的氙灯光激发下进行的 微波频率为 35GHz 光致发光是以氙离子激光器的 514.5nm 发光为激发源在 4.2K 下进行的^[8].

3 结果与讨论

3.1 超高纯 Cd

图 3 是重复区熔(OZM)后 RRR 值沿 Cd 锭分布的结果,其中横坐标为位置,0 为始端,1 为末端,0.5 为中心 作为比较,商品 4N 的 Cd 和作为重复区熔起始材料的 6N 和 Cd(均为朝日金属公司)的 RRR 值也同时给出 4N Cd 的 RRR 值在 7000 左右,而 6N Cd 的则达到 12000 重复区熔后,杂质在 Cd 锭中的分布表现了明显的分凝现象 两端的 RRR 值较低,尤其是在末端,已经低于 4N 的纯度 这是因为在 Cd 中,除去 Ag 和 Mg 以外,其他杂质的分凝系数都小于 1,因而杂质多被分凝在末端 相对地,中央部分的 Cd 被有效地提纯 其 RRR 值高达 20000 甚至更好

表 1 半定量地给出了 6N 的 Cd,重复区熔后 Cd 锭的中部和两端的辉光放电质谱分析的结果 可以看到,重复区熔对 Si,Cl,Ni,Tl 和 Pb 等具有

表 1 Cd 中杂质的 GDM S 分析结果

元素	6N Cd	首端	中部(0.35)	末端
Al	1	< 1	1	1
Si	4	3	1	4
Cl	390	5	7	80
Fe	17	4	6	5
Ni	30	9	3	180
Co	< 1	< 1	< 1	< 1
Cu	10	< 1	< 2	< 1
Zn	12	17	7	40
In	59	58	56	11
Tl	60	7	9	160
Pb	< 10	< 2	< 2	13
RRR	1.00 × 10 ⁴	1.20 × 10 ⁴	2.00 × 10 ⁴	4.00 × 10 ³

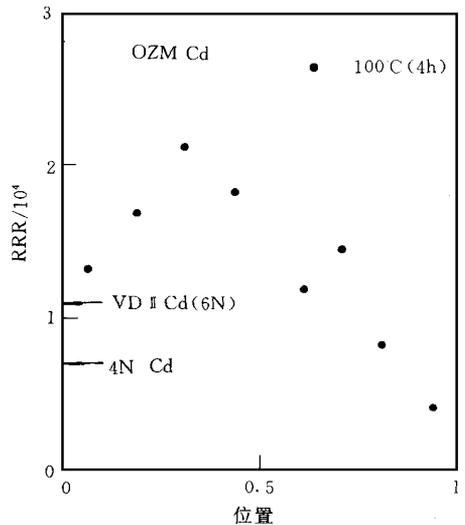


图 3 重复区熔后 Cd 锭上各位置的 RRR 值

较强的提纯效果,特别是对 Cl 的提纯尤为有效,这除了 Cl 的分凝,更主要的是 Cl 与高纯 H₂ 发生反应而被除去 在 Cd 锭 0.35 处(下称 OZM Cd)的杂质总浓度小于 0.1mass ppm. 表中给出的 RRR 值与 GDM S 的分析结果很好吻合

3.2 高品位 CdTe 单晶

改良的 PVT 方法十分有效

地改善了晶体的生长速率和稳定性 可以等到稳定的 0.25mm/h 的速率和 $\phi 2 \times 30\text{mm}^2$ 的晶体材料

图 4 给出了分别以 $6N$ 和超高纯 Cd 为原料用布理奇曼法获得的 CdTe 单晶和用改良的 PVT 法获得的单晶的光致发光谱 对于高纯 VB 法获得的 CdTe , 其带边发射只有能量为 1.5896eV 的中性受主束缚激子 (A_0, X) 的极强发光被观察到 这一发光峰已被判定为与 Cu 和 V_{Cd} 两种缺陷有关, 而在此高纯本征的材料中主要与 V_{Cd} 相关 在能量更低处, 这一发光和自由激子发光的声子半线 (FE-LO) 也被观察到 CdTe 中 LO 的能量为 21.3meV . 在 CdTe 中由于存在较强的自吸收现象, 自由激子发光很难观察到, 因而常用 FE-LO 来比较各种发光的强度 对于纯度相对较低的材料, 除了 $(A_0, X)_{1.5896\text{eV}}$ 外, 中性施主及其激发态, 电离施主, 以及与 Li/Na , P 和 Ag 相关的中性受主等的多种束缚激子发光清晰可辨, 而且伴随着很强的深能级发射 有关这些发光的认定已有过报道^[9]. 在本实验室样品中的施主杂质主要是 Cl , In , F 和 Al , 但是它们的激子束缚能很接近, 因而很难辨别 对于 $(A_0, X)_{\text{Li}}$ 和 $(A_0, X)_{\text{Na}}$ 也同样, 而这两种杂质的残留浓度又很接近, 所以标在了一起 这两个光谱的比较结果再一次证实了 OZM Cd 纯度及其对 CdTe 晶体纯度的效果

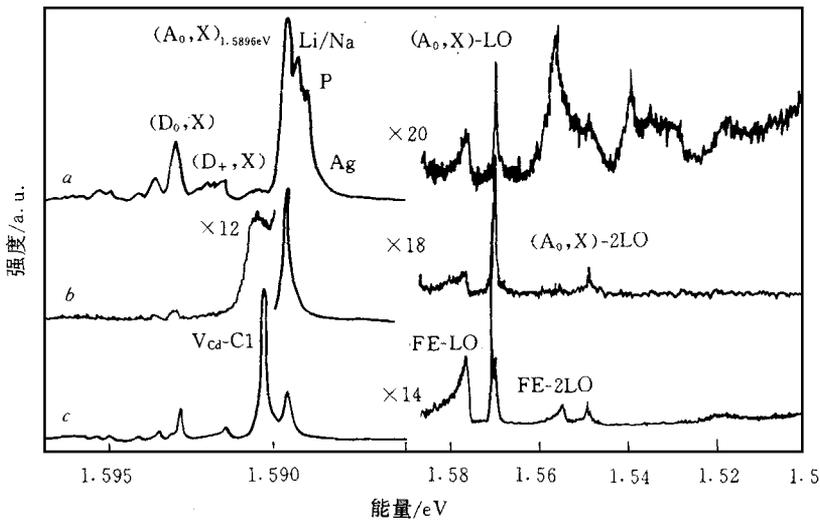


图 4 4.2K 下 CdTe 的光致发光光谱

对于 PVT 法制备的单晶, $(A_0, X)_{1.5896\text{eV}}$ 的发光被抑制, 与 $\text{V}_{\text{Cd-Cl}}$ 相关的 (A_0, X) 被充分暴露出来成为主要发光 由于以往的 CdTe 晶体中总是同时存在较高密度的 Cu_{Cd} 和 V_{Cd} , 使 $(A_0, X)_{1.5896\text{eV}}$ 这一常见的主要发光起因的研究变得困难, 有关判定很有争议 使用我们高品位的单晶材料, 这一发光的起因得到准确的判定 Cl 由于具有较高的蒸气压, 生长时存在于气相中而较难被除去 但在 CdTe 中, 对材料电学性能最具劣化影响的还是碱金属杂质^[12], 这些杂质由于其蒸气压相对较低而在 PVT 法生长中被有效地除去 自由激子的声子伴线也呈现了较强的发射, FE-2LO 也清晰地观察到甚至发射强度可和 $(A_0, X)\text{-LO}$ 比拟 这一点在以往的报道中很少看到 主要发光的半高峰宽 ($\text{Full Width at Half Maximum}$) 只有 0.2meV , 比高纯 VB 晶体的 0.35meV 显著地改善, 而普通纯的 CdTe 的半高峰宽由于多种杂质的存在很难辨别 这表明 PVT 晶体中的各种缺陷的密度及其产生的应力非常低

另外, 也有许多研究把 1.5903eV 处的发光判定为 $(A_0, X)_{1.5896\text{eV}}$ 的自旋-轨道作用的劈裂, 然而比较高纯 VB 晶体和 PV T 晶体的发光谱, 我们可以看到这一判定很有疑问, 因为如果这一发光确是与 $(A_0, X)_{1.5896\text{eV}}$ 相关, 那么它们在不同的晶体材料中的相对发射应当不变, 而在我们的实验中却没有观察到这一现象。

在电子回旋共振测试中, 根据公式^[10]:

$$1/\tau = \omega \Delta B / B \tau \quad (3)$$

$$\mu = e\tau/m^* \quad (4)$$

$$1/\tau = 20h\alpha_0^* N_D / m^* \quad (5)$$

这里 τ 是载流子的弛豫时间; ω 角频率; $B \tau$ 共振磁场; ΔB 半高宽; μ 电子迁移率; m^* 电子有效质量; α_0^* 浅施主有效玻尔半径; N_D 中性施主浓度, 我们推得 m^* 为 $0.092m_0$, 电子迁移率则高达 $2.5 \times 10^5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 这是迄今为止最高的报道值, 而 N_D 为 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。由于回旋共振实验是在光激发下进行的, 施主能级基本充满而所有施主均呈中性, 这个结果实际上很接近全体施主杂质的浓度, 表明了晶体的高纯度。

CdTe 晶体的主要应用之一是用作 Cd-HgTe 或 CdZnHgTe 材料外延生长的衬底, 作为红外窗口, 要求 CdTe 对红外线有较高且平稳的透射率。VB 晶体和 PV T 晶体的红外透射谱如图 5 所示。PV T 晶体的透射率在全测量波长范围内已经很接近其理论上的最高值 64%^[11]。红外光在 CdTe 中的消光主要产生于: (1) Te 沉淀相和析出物的散射吸收; (2) 自由载流子吸收 (n 型) 和带内跃迁 (p 型), 两者分别在短波长和长波长范围起主要作用。PV T 晶体接近完美的透射率表明该晶体材料中几乎没有析出相, 而且极弱的自由载流子吸收和带内跃迁也表明了材料的高纯度。

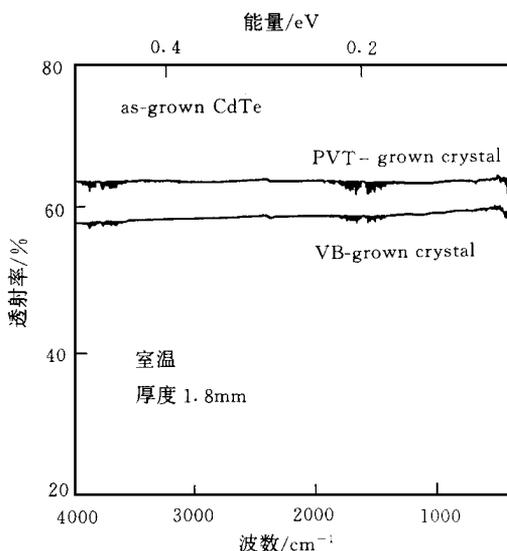


图 5 VB 法和 PV T 法获得的 CdTe 晶体的红外透射光谱

4 结束语

用高纯的原材料和改良的 PV T 法制备了高品位的 CdTe 单晶, 晶体生长的速率和稳定性显著提高。用所获得的高品位单晶, 我们研究并澄清了有关 CdTe 的一些复杂问题, 如主要发光峰 (A_0, X) 的起因, 金属杂质的不稳定性及其与本征缺陷的复杂相互作用等^[12]。另外, 我们的高品位晶体材料还提供给大阪大学, 理化学所等用于有关能带和其他物理参数的研究。这种改良的 PV T 生长技术可望用于应用大尺寸晶体的制备。

参 考 文 献

- [1] C. Geibel, H. Maier and R. Schmitt, *J. Cryst. Growth*, 1988, **86**: 386
 [2] Heribert Wiedemeier and Yan-chun Bai, *J. Electron Mater.*, 1990, **19**: 1373
 [3] Z. Golacki, J. Majewski and Makowski, *J. Cryst. Growth*, 1989, **94**: 559
 [4] Katsumi Mochizuki, *J. Cryst. Growth*, 1981, **53**: 355
 [5] N. Yellin, D. Eger and A. Schachna, *J. Cryst. Growth*, 1982, **60**: 343
 [6] Yang Bailiang, M. Isshiki, Zhang Chuanping *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1995, **147**: 399
 [7] K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, New York: Academic Press, 1978, Vol 13
 [8] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1996, **159**: 171
 [9] E. Molva, J. P. Chamonal and J. L. Pautrat, *Phys. Status Solidi B*, 1982, **109**: 635
 [10] T. Ohyama, K. Sakakibara, E. Otsuka *et al.*, *Phys. Rev.*, 1992, **46**: 9390
 [11] T. F. Deutsch, *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, **34**: 2091
 [12] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1997, **179**: 410

Growth of High Quality CdTe Single Crystals by Improved Physical Vapor Transport

Yang Bailiang¹, Y. Ishikawa², M. Isshiki²

(1 *Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences* 130021)

(2 *Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Japan*)

Received 4 April 1998, revised manuscript received 22 June 1998

Abstract Using superhigh purity Cd obtained by overlap zone melting from commercial 6N Cd, high quality CdTe single crystals are grown by improved physical vapor transport with a Cd reservoir to control the partial pressure and the stoichiometry of the crystals. The growth rate and reproducibility are much bettered. As-grown crystals are evaluated with cyclotron resonance, photoluminescence and infrared transmittance. The 4.2K electron mobility is as high as $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, the highest reported value.

PACC: 6150C, 3250F, 7220, 3220F