

# 用激光衍射计量技术对 CdTe 单晶生长的研究

杨柏梁 张传平 黄锡珉

于锡玲

(中国科学院长春物理研究所, 长春, 130021)

(山东大学晶体材料研究所, 济南, 250100)

1990年10月22日收到, 1991年1月8日修改定稿

本文首次把激光衍射计量技术应用到晶体的高温气相生长动力学的研究工作中来。在闭管无籽晶升华法制备 CdTe 单晶的实验过程中, 实时、连续、精确地测定了生长速率, 并讨论了生长速率随过饱和度 ( $\Delta T$ ) 及生长时间的变化关系。实验测试精度达  $10^{-6}$  m/s。

## 一、引言

在晶体生长动力学的研究工作中, 生长速率是一个极为重要的参数, 人们一直希望能够在晶体的实际生长状态下, 精确、连续地测得晶体的生长速率及其变化, 为研究反应历程和反应机制, 进而掌握晶体生长规律提供可靠实验依据。

晶体生长速率是指晶体界面在其法线方向上单位时间内移动的距离, 一般因晶面不同而异, 同时受生长温度、组份分压和过饱和度等诸多因素的影响。有关 ZnSe、CdTe 等 II-VI 族半导体单晶材料在气相生长中的生长速率和其它一些动力学过程的研究已有过报道<sup>[1,2]</sup>, 但以往的测试方法常常以单位时间内晶体质量的改变为依据<sup>[3]</sup>, 因而不能准确地反映出晶体各晶面的生长速率及其差异, 而且大都不能测定晶体实际生长条件下某一时刻的速率。

本实验采用的激光衍射计量技术, 简单易行, 精度高, 而且可以实时测量, 为晶体高温气相生长动力学的研究工作提供了很有价值的实验手段。

## 二、实验原理及装置

本实验基于远场夫朗和费单缝衍射原理。图 1 所示为实验装置简图。实验中我们设置了一参考物面, 使得晶体界面与参考物面之间隙相当于一单狭缝, 当平行光通过狭缝时形成远场衍射。当单缝距观察屏距离  $L \gg a^2/\lambda$  ( $a$  为缝宽,  $\lambda$  为衍射光波长) 时, 由屏上的衍射条纹即可计算得到单缝宽度:

$$a = (L \cdot n \cdot \lambda) / x_n \quad (1)$$

在上式中,  $n$  为衍射级,  $x_n$  为第  $n$  级暗条纹距中央零级条纹的距离。

晶体生长时, 若参考物面不动, 则狭缝宽度的变化就反映了晶体生长界面的移动, 这

样即可在晶体实际生长条件下, 由观察记录屏上衍射条纹的变化实时而又精确地测定各晶面的生长速率。

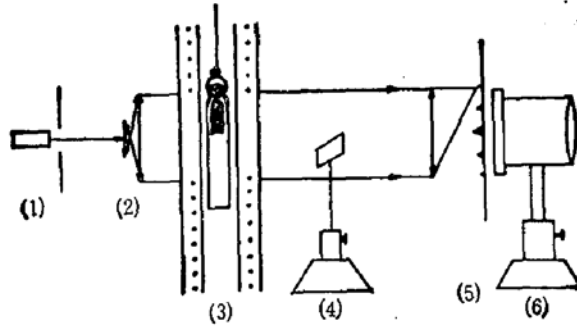


图1 激光衍射计量技术实验光路图

(1) 激光器, (2) 扩束准直镜, (3) 单晶生长炉, (4) 参考物面, (5) 记录屏, (6) 显微相机。

由于参考物面和晶体界面不在同一平面, 中心条纹两侧并不形成对称分布的条纹图样。这样由(1)式得到分离狭缝的缝宽公式<sup>[4]</sup>:

$$a = \frac{n \cdot L \cdot \lambda}{n} + \frac{l \cdot x_n}{2L} \quad (2)$$

$l$  为晶体与参考物面的分离距离, 本实验中,  $L = 816\text{mm}$ ,  $l = 450\text{mm}$ ,  $\lambda = 632.8\text{nm}$ 。所用光源为 He-Ne 激光器, 经扩束准直成一束平行光通过晶体生长炉及生长安瓶的平行窗口, 成像物镜成像在显微相机焦平面上(3.6倍)并记录下来。

根据(2)式可推知, 若  $x_n$  的测量精度为  $0.5\text{mm}$ , 则缝宽  $a$  可精确到  $1\mu\text{m}$ , 那么生长速率即可精确到  $\mu\text{m/s}$ 。

### 三、实验方法

实验中用于晶体生长的源是由高纯单质 Cd 和 Te (纯度均为 7N) 在高温炉内直接反应合成得到的。分别称取等当量的 Cd 和 Te 50 克左右, 在  $10^{-5}\text{Pa}$  以上的真空度下封装在清洗过的石英管中(内径 15mm, 长 200mm)。把 Cd 和 Te 混合均匀后置于高温炉内逐渐升温至  $900^\circ\text{C}$ 。然后连续反应 4—6 天在我们的实验中没有采用人们通常所用的分压管技术来控制组份分压, 而是通过源中的过剩 Te 来控制体系。实验中发现当过剩 Te 满足  $0 < \delta\text{Te} < 0.02\% \text{mol}$  时, 体系能得到最高生长速率, 这与 N.Yellin<sup>[5]</sup> 等人的结果很一致。这是由于组份 Cd 的分压远高于 Te 分压, 这样气相中较大优势的 Cd 组份将严重地影响到气相输运, 只有过剩 Te 存在才能中和掉这种作用效果。

图 2 是晶体生长室形状, 图 3 所示为晶体生长装置及温度分布。为了保证成核质量和晶体的取向生长, 我们选用了特殊形状的成核室<sup>[6]</sup>, 同时为得到理想清晰的衍射图样, 我们设计了带有观察窗口的单晶生长炉和具有平行平面窗口的生长安瓶。本光学实验系统对窗口质量有较高的要求。窗口要严格平行且平整, 因此选用的都是光学石英玻璃。

实验中一般选取  $T_c: 800^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T: 5^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}$ 。

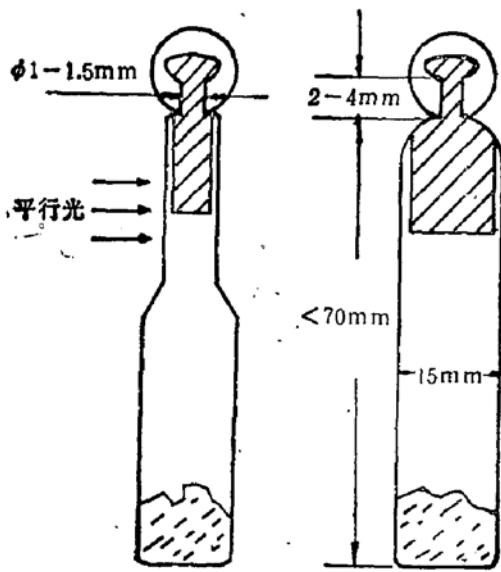
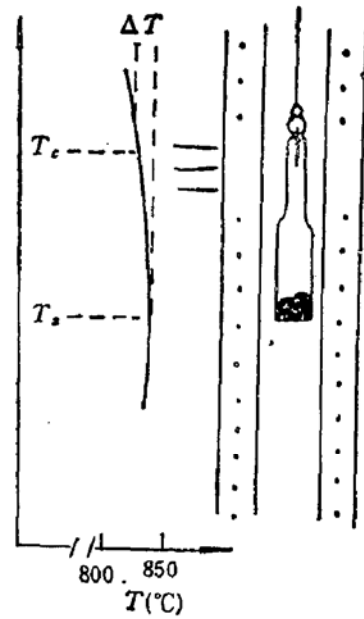


图 2 成核室及生长安瓶

图 3 CdTe 单晶生长装置及温度分布  
 $T_c$  生长温度,  $T_s$  源温度

#### 四、实验结果和讨论

图 4\* 所示照片为  $T_c = 800^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$  时经 5 小时 3 分的连续生长, 单缝衍射图样的变化, 照片 a 为生长初时拍摄的, 照片 b 为生长末时的。可以看到, 随晶体的不断生长, 晶体界面向前推移, 使得单缝越来越窄, 从而导致衍射条纹间距变大。

图 5 所示的是  $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 800^\circ\text{C}$  的条件下生长速率随时间而变化的关系曲线。可以看到在生长初期, 晶体具有较高的生长速率, 但随着生长时间的推延, 生长速率很快地降下来。导致这种结果的因素可能有:

(1) 在晶体表面同时吸附着组份原子和杂质原子。遵循着能量最低原则, 组份原子(或分子)进入晶格位置的几率要大于杂质原子, 这样随着时间的推移, 在晶体表面杂质原子被积累, 使得组份原子在吸附区域内的有效浓度不断下降, 同时原子进入晶格位置的弛豫时间增加, 导致了晶体生长速率的降低。

(2) 随着晶体的长大, 表面积也不断增加, 而生长源的表面积不断减少导致挥发量的降低, 也会影响到晶体界面的生长速度。

(3) 晶体按化学计量比严格吸附组份原子生长, 必将使得体系中气相杂质相对量的增加对组份在气相中的扩散和输运过程的阻碍作用越来越严重。同时, 我们没有采用分压管技术, 也会使组份的化学计量比的偏离越来越显著。

图 6 给出的是生长速率与过饱和度 ( $\Delta T$ ) 的关系。实验结果表明随  $\Delta T$  的增加生长

\* 图 4 见图版 I.

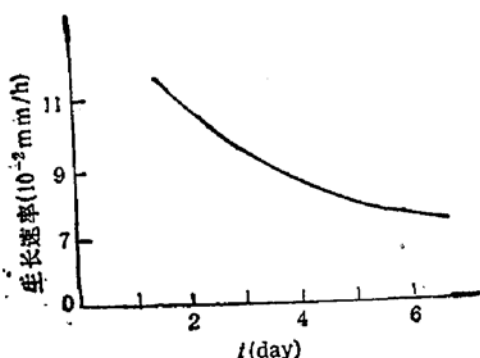


图 5 生长速率随时间变化关系

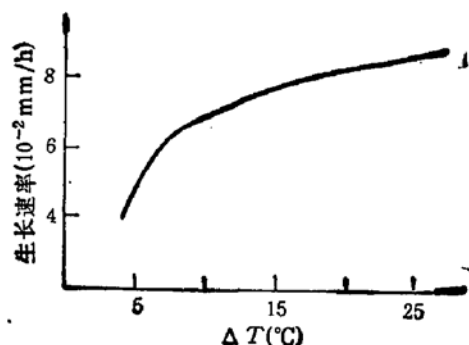


图 6 生长速率随过饱和度变化关系

速率迅速提高,然后逐渐变得平缓.这与 Katsumi<sup>[7]</sup>等人用 Te 源控制体系分压的实验结果很接近, Katsumi 认为这种状态下,晶体生长速率的控制步骤是组份的扩散输运过程.

如果假定晶体生长过程中,晶体生长截面是恒定的,图 7 所示的是以质量变化形式表示的生长速率,同时给出的还有在以扩散输运过程为控制步骤的条件下计算得到的生长速率.

在晶体生长过程中,若扩散过程为控制步骤,那么根据 Kiyosawa<sup>[8]</sup>等人的计算公式,组份输运量可表示为:

$$J_{\text{CdTe}}(\text{mg/h}) = AK_p^{1/2}(T_s)[K_p(T_s) - K_p(T_c)]P_{\text{Te}_2} \times \{[(P_{\text{Cd}}/2) - P_{\text{Te}_2}][K_p^{1/2}(T_s) - 2K_p(T_c)P_{\text{Te}_2}^{1/2}]\}^{-1}, \quad (3)$$

其中:

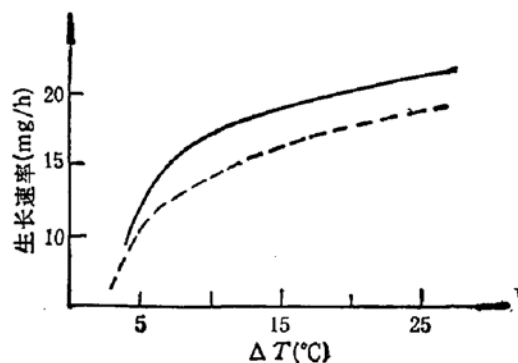
$$A = 227.1S\omega[T'(M_1 + M_2)/2M_1M_2]^{1/2} \times \{LN_0kT[\sigma_1 + \sigma_2]/2\}^{-1}. \quad (4)$$

上两式中,  $K_p(T_s)$  和  $K_p(T_c)$  分别是  $T_s$  和  $T_c$  下的平衡常数,  $P_{\text{Te}_2}$ 、 $P_{\text{Cd}}$  是 Te 和 Cd 的气相分压,  $S$  为生长安瓶截面积,  $\omega$  是 CdTe 分子量,  $\sigma$  为 Cd 和  $\text{Te}_2$  分子直径,  $L$  为安瓶长度  $N_0$  是 Avogadro 常数,  $k$  是 Boltzman 常数,  $T' = (T_s + T_c)/2$ ,  $T_s$ 、 $T_c$  分别为源温和生长温度.

图 7 表明,实验结果和理论计算值在较低  $\Delta T$  下能够很好吻合,但在较高  $\Delta T$  下相差较大,造成这种结果的因素尚不清楚. Katsumi 认为较高过饱和度下;  $\Delta P_{\text{Te}_2}$  及  $\Delta P_{\text{Cd}}$  也相应较高,得不到持续稳定的生长速率造成的.

## 五、结 束 语

本文成功地把激光衍射计量技术应用到晶体高温气相生长动力学中来,并实时地测得了不同条件下 CdTe 晶体的生长速率.实验结果表明随生长时间的推延,生长速率明显降低,同时认为本实验条件下组份的扩散输运过程为晶体生长的控制步骤.

图 7 生长速率随过饱和度变化关系  
实线: 实验曲线,虚线: 计算值

该方法可以在晶体实际生长状态下连续测定晶体动态生长过程,且精度高。不同条件下的测试结果可在同一安瓶内完成,消除了置换安瓶带来的误差。

### 参 考 文 献

- [1] P. A. Tempest and D. W. G. Ballentyne, *J. Crystal Growth* 21, 219 (1974).
- [2] M. Toyama, *Japan. J. Appl. Phys.*, 8, 855(1969).
- [3] K. Igaki, *J. Crystal Growth*, 24/25, 162(1974).
- [4] 杨国光,《近代光学测试技术》, p241,机械工业出版社(1986).
- [5] N. Yellin, *J. Crystal Growth*, 60, 343(1982).
- [6] Ximin Huang, K. Igaki, *J. Crystal Growth*, 78, 24(1986).
- [7] Katsumi Mochizuki, *J. Crystal Growth*, 53, 355(1981).
- [8] Kiyosawa, K. Igaki, *Trans. Japan. J. Appl. Phys.*, 15, 1429(1976).

## Study of CdTe Single Crystal Growth with Laser Diffraction Technique

Yang Bailiang, Zhang Chuanping, Huang Ximin

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun, 130021)

Yu Xiling

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, 250100)

### Abstract

The high purity and high quality CdTe single crystals were grown by sublimation method either under excess 0.02% of Te or not. The quantified technique of laser diffraction is based on the principle of far-field single slit diffraction, and is applied to the dynamics studies of crystal growth at high-temperature. The crystal growth ampoule and furnace with observing windows were designed, and the principle was discussed. This quantified technique can be used to measure precisely and continuously the growth rate of single crystal in real time.

The experiment conditions for better results and higher accuracy are discussed and an accuracy of 1  $\mu\text{m/s}$  is achieved in our experiment. The growth rates were measured under different degrees of supersaturation. The growth rate decrease obviously with the growth time, and the detail explanation is given. The relation between the growth rate and the degree of supersaturation is also discussed. The results suggest that the transporting rate is the control process during the crystal growth.