第7卷 第1期
1986年1月
半导体学报
CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS
Vol. 7, No. 1
Jan., 1986

用静态升华法制备 CdSe 单晶及其性质的观测

孔宏志 石伟东 王德昌
(吉林大学电子科学系)

1985年1月29日收到

本文报道了用改进了的 Piper-Polich 方法制备大尺寸优质 CdSe 单晶,并对晶体的完整性进行了观测,测量了晶体的电学参数、禁带宽度. 这些结果表明,采用这种方法制备 II-VI 族化合物半导体材料,设备简单,生长温度低,实验条件容易控制,有利于得到大尺寸、低位错密度的单晶体,是一种很有前途的方法.

一、引 言

作为一种主要的直接跃迁宽带隙 II-VI 族化合物,CdSe 被认为是响应可见光的一种极好的光电导材料,可用来制造光导摄像管靶、光二极管、光电池和X光射线、γ 射线及可见光探测器等光电器件. 尽管人们在 CdSe 的晶体制备及其应用方面已经做了多年的研究工作[1],但是由于它的熔点比较高 (1239℃),构成它的两种组元蒸气压又比较大,因而制备大尺寸优质 CdSe 单晶至今仍很困难. 从熔体中生长 CdSe 往往要采用高压生长装置,否则难以避免爆炸[2];从溶液中生长 CdSe,目前获得的晶体尺寸比较小,并无法避免晶体内残留微量溶剂这一问题[3,4]. 目前,比较多数的人采用气相方法来制备 II-VI 族化合物单晶体,但又普遍认为气相条件不易控制,重复性差[5,6].

我们采用改进了的 Piper-Polich 方法[7,8],改善了气相生长条件的控制和重复性,制备出最大尺度为直径 20mm,长度 40mm 的低位错密度 CdSe 单晶体,并且对晶体的完整性和电学参数做了初步观测.

二、晶 体 制 备

实验中所用的 CdSe 多晶,是用 5N 的 Se 和 Cd 元素,采用逐步升温和火焰加热两种方法合成的[2,9]. 单晶生长装置和典型的温度分布曲线如图1所示. 炉体为双温区管式透明电阻炉. 所用的生长安瓿由直径不同的两段石英管相接构成. 比较粗的部分的直径为 15—20 mm,用于盛源和生长晶体;其下部有一直径为 7 mm 的细长尾管,尾管在整个生长过程中处于较低温度. 尾管的上开口直径为 1.5 mm 左右,以限制向尾管中的质量输运. 由于 CdSe 多晶合成后,其组分难以准确控制,这种化学比的偏离对生长条件的影响极大[10],使封闭系统的生长实验不易重复. 当化学比偏离稍大时,导致生长速率急剧下

降[11]. 采用处于低温区的尾管后，有利于过剩组分及其它易挥发杂质优先进入尾管，可以部分消除组分偏离因素，从而使晶体生长体系趋近满足 CdSe蒸气压最小条件（$P_{Cd}=2P_{Se}$），获得较大生长速率. 此外，还可以在尾管中加入少量 Se 或 Cd 元素，调节尾管温度，控制相应的组分分压，从而控制确定的生长条件.

CdSe 多晶在 2—6 × 10^{-6} 托真空度下封入石英安瓿，置于炉中. 安瓿尖端由温度最高处匀速上升，移向低温区. 典型的生长条件为：源温 930℃，结晶区温度 915℃，尾管温度 450℃，源与结晶区间距 6 cm，结晶区温度梯度 15℃/cm，安瓿上升速率 4 mm/天. 生长周期为 10—15天. 在尾管中加入 Cd 元素条件下，生长速率极慢，石英管壁被 Cd 元素气体腐蚀情况比较严重. 用上述方法，我们制备出了直径为 15—20mm，长度为几个厘米的 CdSe 单晶体.

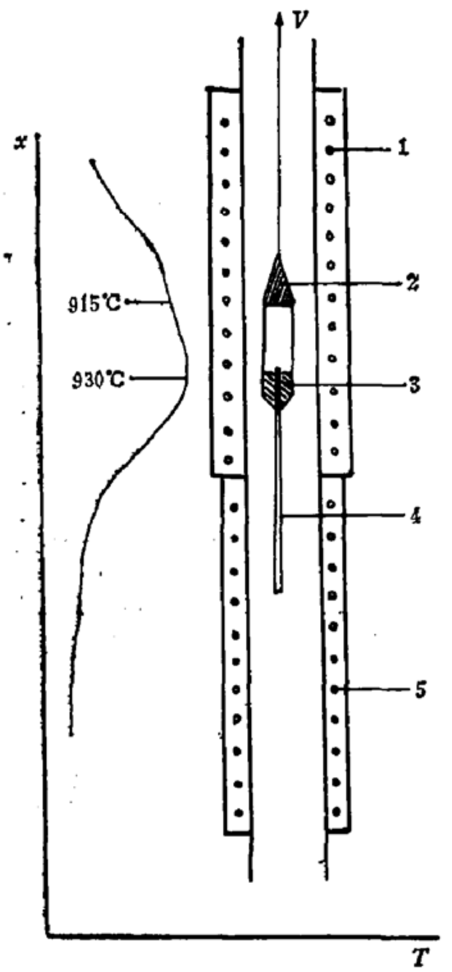

图 1 晶体生长装置
1,5炉体 2 晶体 3 源 4 尾管

三、晶体的完整性观测

1. 晶体形态及晶体结构

生长后的晶体表面形态一般与生长条件有关. 在我们所采用的典型的生长条件下，单晶具有光滑平整的自然晶面，在显微镜下观察，没有发现针孔等缺陷. 图 2 为一个成核后发育三天的晶胚照片(见图版 I)，它具有规则的六角柱形状，其表面的干涉显微镜照片条纹平直均匀（图版 I 中图 3)，在扫描电镜下放大到三万倍观察不到表面缺陷. 图 4 是生长结束后得到的一块单晶全貌照片（图版 I). 在晶体的自然晶面上有从下面反映出的坐标纸格和“吉林”二字. 图 2 与图 4 中的晶体形状有所不同，是由于生长温差、温度梯度及温场分布等生长条件的差异所致.

利用X光四圆衍射仪，在室温下对 CdSe 的晶体结构及晶格参数进行了测量，结果如表 1. 其中 a、b、c 和 α、β、γ 分别是晶胞的原基矢量长度和这些矢量间的夹角，V 是原胞体积. 这些数据表明，晶体具有纤维锌矿结构，属于六方晶系，并且测得的晶格常数与目前公布的数据符合得很好[12]. 图 5、6 分别为显示出六重对称的[0001]面和 [$1\bar{1}00$] 面的 CdSe 晶体X光背射劳厄照片. 上述结果表明，晶体生长界面比较稳定，发育良好，结构比较完整.

2. 腐蚀坑观察

CdSe 被腐蚀后，常常在其表面留下一层不易去掉的沉淀膜，给腐蚀坑的观察造成一

表 1

晶格参数	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(度)	β(度)	γ(度)	V(Å^3)
	4.3454	4.3454	7.1313	90.000	90.000	120.000	116.61
测量误差	0.0197	0.0197	0.0331	0.000	0.001	0.001	1.16

定困难[13]．实际上还没有见到有人得到它的清晰的腐蚀坑照片．我们采用了化学腐蚀剂：浓 $HNO_3$10ml ＋ H_2O20ml ＋ $K_2Cr_2O_7$4g，在室温下腐蚀抛光后的 CdSe 样品约一分钟，再用 NaOH ＋ $Na_2S_2O_3$ 除去表面沉淀膜，在[0001]面上成功地显示出了比较清晰的六角腐蚀坑（图版 I 中图 7），从而估计出晶体的位错密度为 $10^5/cm^2$ 量级，这比 Hideki Hatano 等人[14] 用 Piper-Polich 方法制备的 CdSe 晶体位错密度小了近一个数量级．

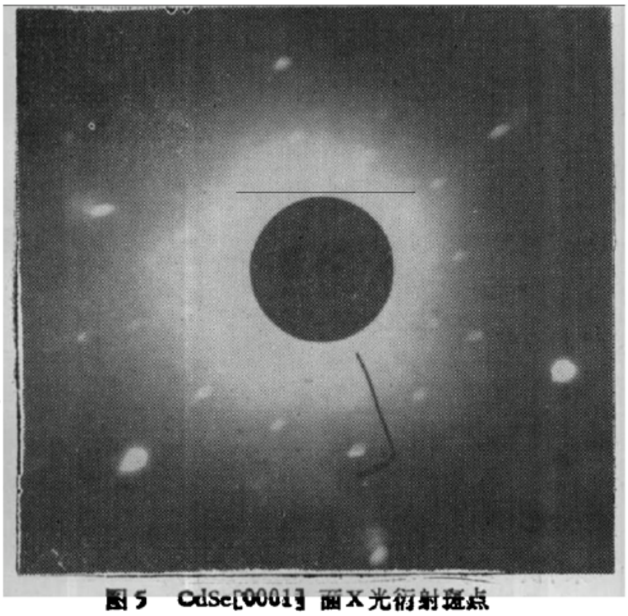

图 5　CdSe[0001] 面 X 光衍射斑点

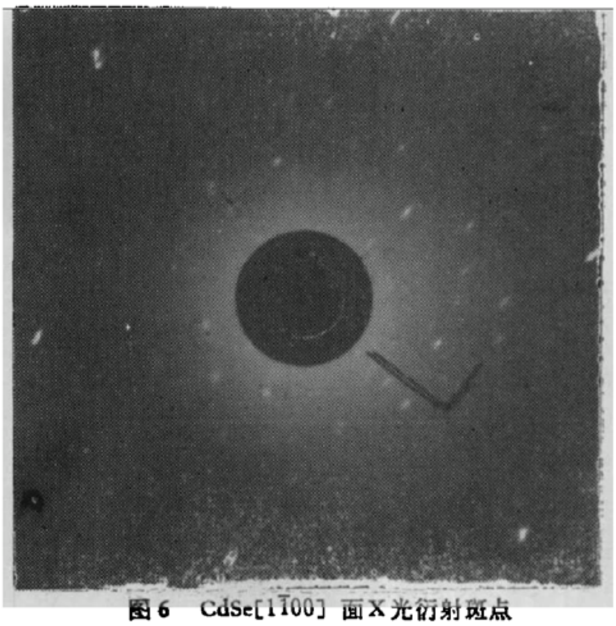

图 6　CdSe$[1\bar{1}00]$ 面 X 光衍射斑点

四、禁宽和电学参数的测定

采用表面光生伏特光谱法和液体探针表面光生伏特微分法，测量了晶体的禁带宽度，图 8 为测得的光谱曲线．由这两个实验所确定的禁宽为 1.741 eV 和 1.729 eV，这同已公布的数据基本上一致[15]．

测量电学参数的样品具有规则的长方体形状，接触电极用 In 在 450℃ 下与 CdSe 烧结形成．在磁场为 4300 高斯，电流为 1 毫安，温度区间为 77—401 K 的条件下，测量了弱磁场条件的霍尔效应．图 9 为所测得的霍耳系数 R_H、霍尔迁移率 μ_H 和电阻率 ρ 随温度 T 变化的曲线．测量结果表明，晶体为 n 型材料．在室温下，样品 2 的电阻率 $\rho = 0.21$ Ω-cm，霍尔迁移率 $\mu_H = 500\ cm^2/V\cdot s$．如果忽略霍尔迁移率与电导迁移率的差别，则室温下的载流子浓度 $n = 6.1 \times 10^{16}/cm^3$．由于 CdSe 的禁带宽度为 1.74 eV，在本实验的测量温度范围内，不会有明显的本征激发．但从图 9 中的 $\ln\mu_H$-$1/T$ 曲线上看，似乎出现了饱和趋势，这说明样品中的杂质散射可能比较大．

五、结 论

实验结果表明，静态升华法制备 II-VI 族单晶体，是一种很有希望的方法. 它具有生长温度低，有利于得到低位错密度、高纯度的大尺寸晶体等优点，而且可以有效地控制其生长条件，所用设备比较简单. 这种方法对于生长其它 II-VI 族化合物晶体也都适用.

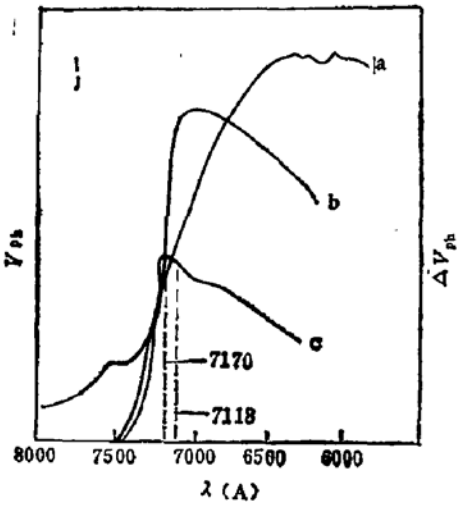

图 8

曲线 a：表面光生伏特光谱曲线.
b：液体探针表面光生伏特光谱曲线.
c：曲线 b 的微分曲线

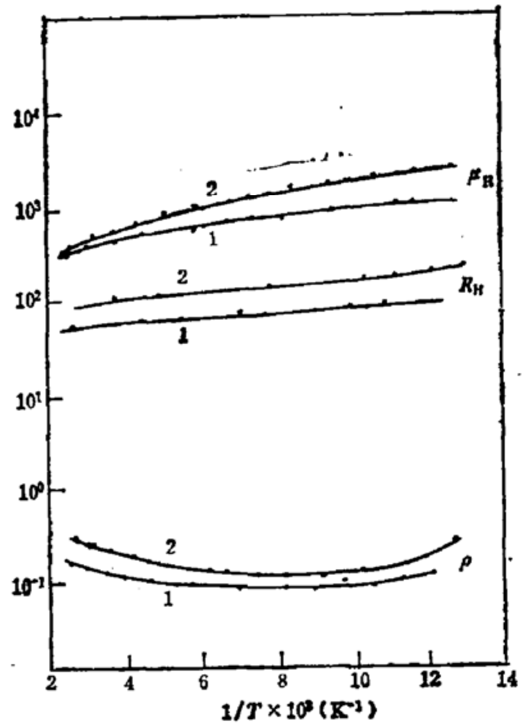

图 9

霍尔系数 R_H（厘米^3/库仑）、霍尔迁移率 μ_H（厘米^2/伏·秒）和电阻率 ρ（欧姆-厘米）随温度 T 变化的曲线. 1、2分别表示样品号数.

参 考 文 献

[1] M. Aven and J. S. Prener ed., Physics and Chemistry of II-VI Compounds, North-Holland, (1967).
[2] D. G. Thomas ed., II-VI Semiconducting Compounds, p. 389, Benjamin, New York, (1967).
[3] M. J. Rubenstein, *J. Cryst. Growth*, 3—4, 309 (1968).
[4] A. V. Simashkevich and R. L. Tsiulyanu, *J. Cryst. Growth*, 35, 269(1976).
[5] K. Nassu and J. W. Shiever. *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 375 (1972).
[6] K. F. Burr, *J. Cryst. Growth*, **9**, 183(1971).
[7] W. W. Piper and S. J. Polich, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1278(1961).
[8] H. Hartmann, *J. Cryst. Growth*, **42**, 144(1977).
[9] A. Reisman and M. Berkenblit, *J. Phys. Chem.*, **67**, 22(1963).
[10] D. W. G. Ballentyne, L. M. Rouse and E. A. D. White, *J. Cryst. Growth*, **34**, 49(1976).
[11] Masharu Toyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 1204(1966).
[12] R. K. Willardson ed., Semiconductors and Semimetals, Vol. 16, p. 55, Academic Press, New York (1981).
[13] W. J. Wösten, *J. Appl. Phys.*, **33**, 246(1962).
[14] Hideki Hatano, Yoshihiro Kokubun, Hideo Watanabe and Masanobu Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1059(1975).
[15] UK Patent (GB) 2,078, 697A (1982).

Crystal Growth and Characterization of CdSe by Sublimation

Kong Hongzhi, Shi Weidong and Wang Dechang
(Department of Electronics Science, Jilin University)

Abstract

CdSe single crystals with large size and high quality have been grown by a modified Piperpolich method. The perfection, structure, electrical properties and the band gap of the crystal have also been determined. The results show that this method is suitable for growing large size single crystals of II-VI compounds with low dislocation density and possesses the advantages of low growing temperature, simplicity in apparatus and convenience in controling the growing conditions.