

文章编号: 1672-8785(2013)08-0008-05

空间微重力汽相生长 CdZnTe 的研究进展

王 仍 李向阳 陆 液 焦翠灵 张可峰
张莉萍 邵秀华 林杏潮

(中国科学院上海技术物理研究所红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘 要: 微重力条件下汽相生长 CdZnTe 晶体可以克服浮力对流, 实现“无接触”生长, 获得厚度均匀、结构完整、纯度高的材料。本文综述了国内外空间汽相生长 CdZnTe 晶体的研究进展。

关键词: 微重力; CdZnTe; 汽相生长

中图分类号: O787+.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2013.11.002

Research Advances in Vapor Phase Growth of CdZnTe under Microgravity

WANG Reng, LI Xiang-yang, LU Ye, JIAO Cui-ling, ZHANG Ke-feng

ZHANG Li-ping, SHAO Xiu-hua, LIN Xing-chao

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Vapor phase growth of CdZnTe crystals under microgravity can overcome the convection induced by gravity and achieve growth without any contact. It is possible to get the material with uniform component, good surface, less defects and integrity structure. In this paper, the research on vapor phase growth of CdZnTe crystals under microgravity condition at home and abroad is reviewed.

Key words: microgravity; CdZnTe; vapor growth

0 引言

CdZnTe 是 HgCdTe 红外焦平面的理想衬底材料。它在较宽的红外波段内能保持良好的透光特性, 是优越的红外窗口材料。在制备 X-射线探测器、 γ 射线探测器、太阳能电池和光调制器等方面, CdZnTe 也有广阔的应用前景。

生长 CdZnTe 晶体的方法有熔体法和汽相输运法两种。熔体法能够获得大的单晶体, 但由于

是在接近 1100 °C 的熔点下生长晶体, 无法完全消除外来杂质的释放污染, 石英坩锅中的 Li、Na、K、Cu、Ag 和 Au 等浅受主杂质浓度无法完全控制, 而残余的 Al、Cl 和 I 等浅施主杂质不足以补偿这些残余的受主杂质。另外, 在高温下生长时, Cd 空位、Te 反位杂质表现出的双能级不易控制。材料孪晶严重, 位错增生。这些缺陷会导致晶体的电阻率在大范围尺寸内达不到核探测器的制备要求, 从而降低晶体材料

收稿日期: 2013-10-14

基金项目: 中国载人航天工程资助, 国家自然科学基金 (11304335), 中科院三期创新项目 (Q-ZY-87/Q-ZY-88)

作者简介: 王仍 (1980-), 女, 山东滕州人, 副研究员, 博士, 主要从事 II-VI 族半导体材料生长。

E-mail:rwang@mail.sitp.ac.cn

的利用率。

汽相输运法是在有温度梯度的炉子内利用原材料的升华作用汽相输运沉积出单晶体的。相对于熔体法, 汽相输运法生长温度较低, 可以有效减少由于高温造成的杂质污染、位错和孪晶等缺陷。由于汽相生长是一种缓慢的、完整的原子沉积过程, 生长晶体时不与容器壁接触, 因此被称为“无接触生长”。这种方法能生长出高纯度、高电阻率、晶体结构完好、位错密度低和组分均匀性好的 CdZnTe 材料。特别是在组分均匀性方面, 是熔体法无法比拟的。由于 Zn 单质在 CdZnTe 的分凝作用, 熔体法会造成生长后的锭条头部和尾部有明显的组分差异。

1 国际研究现状

国际上, 科研人员对用汽相法生长 CdZnTe 晶体做了大量研究。1996 年 Graszka^[1] 利用汽相输运法生长了质量较好的单晶锭, 该锭直径为 23 mm, 位错密度坑小于 105 cm^{-2} 。1997 年, 波兰国家科学院物理研究所采用物理汽相法 (physical vapor transport, PVT) 生长了 (001) 方向低位错密度、无孪晶线的商用 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 衬底, 典型位错密度为 $5 \times 10^3\text{ cm}^{-2}$, 双晶摆动半峰宽为 20 rad/s, 这是目前所报道的最好的 CdZnTe 单晶衬底材料。德国 Frieg 大学晶体研究所采用的 Markov 法、英国 Durham 大学 700 °C 时生长商用 CdZnTe 晶体采用的新型“多管法”等都是汽相生长法。

在汽相生长时, 汽相和固相界面间 (即高温源与低温籽晶或衬底间) 会发生多种物理过程。重力场是个干扰源, 它会产生强烈的自然对流, 甚至产生强烈的涡流, 导致晶体生长过程不稳定。但在空间微重力环境下不存在自然对流造成的“自掺杂”作用, 这便为详细研究和控制晶体的生长过程提供了条件, 为弄清输运过程、获得优质的材料和进一步开发新的晶体生长方法提供了可能^[2,3]。

在研究空间汽相生长法的初期, 美国的 Wiedemeir H 等^[4] 在该领域做出了突出的贡献。1973 年, Wiedemeir H 等在 Skylab 3 和 Skylab 4 上首次在微重力环境下进行了汽相晶体生长实验, 并在 1982 年首次用化学汽相输运方法在地

面成功地生长出了 HgCdTe 晶体。当时他预言用这种方法生长的晶体质量会大大改善, 于是便着手这一实验的空间搭载工作。经过十年的地基工作, 终于在 1992 年的 USML-1 飞行中成功地用 HgI_2 作为输运剂在 CdTe 衬底上生长出了 80 μm 厚的 HgCdTe 外延层。与在地面生长的材料相比, 空间生长的 HgCdTe 外延层的表面结构、晶体完整度、组分均匀性和载流子迁移率等都有很大的改善。1995 年 Wiedemeir H 等再次采用化学汽相法在 (100) CdTe 衬底上进行了 HgCdTe 材料的外延生长^[5]

自上世纪八十年代起, 美国 NASA 的 Marshall 空间发射中心的科学家们开展了有关 HgCdTe 材料空间制备的一系列地面基础研究工作。近年来他们的研究对象又扩展到了其它半导体材料, 例如 HgZnTe、HgMnTe、CdMnTe、CdZnTe 和 HgCdSe 等, 并进行了用强磁场搅拌 HgZnTe 和 HgMnTe 熔体的单晶生长试验。表 1、表 2 分别是前苏联 / 俄罗斯、美、日以及欧洲各国已完成的空间汽相生长薄膜或单晶的飞行任务简表。

由表 1 和表 2 可以看出, 采用汽相生长技术在较高温下 (900°) 可以生长出一系列重要的材料。国际上已经大规模地进行 II-VI 族和 III-V 族半导体材料的空间生长研究, 并取得了丰硕的结果。自 1990 年到 1993 年, 俄罗斯科学家 Dyakov Y N 等人^[7] 在 MIR 空间站上用 PVT 方法分别进行了 38 次 CdTe 单晶和 12 次 CdS 单晶汽相生长实验。在空间制备的 CdTe 单晶质量明显优于在地面上制备的样品, 其中部分空间样品已经被成功地应用到测量 γ 射线的设备上。这更坚定了科研人员在微重力条件下汽相生长 CdZnTe 晶体的决心, 因为 CdZnTe 是非常重要的功能材料。通过调节 Zn 组分, 该材料既可作为红外探测器的衬底材料又可用作高能探测器的材料, 还可以作为深空探测的太赫兹光电材料。

1998 年 10 月, 欧洲空间局 (European Space Agency, ESA) 报道了利用“无接触”汽相生长法在国际空间站上生长的 Cd(Te,Ga) 晶体^[8], 该晶体的直径达 5 cm。图 1 为 Cd(Te,Ga) 晶体的实物图。

表 1 前苏联 / 俄罗斯进行的空间汽相制备晶体和薄膜材料简表^[6]

飞行器	样品	设备	方法	传输剂	次数	时间
Salyut-6	CdS, ZnS, CdSe, 等	Splav-01	PVT		1	1978
Salyut-6	CdSe, Cd 晶体	Kristal1	PVT		1	1978
Salyut-6	Ge 晶体	Splav-01	CVT	I ₂	1	1978
Salyut-6	Ge 晶体	Kristal1	CVT	GeI ₄	1	1979
Salyut-6	CdS 晶体	Kristal1	PVT		2	1978~1980
Salyut-6	GeTe 晶体	Kristal1	PVT		5	1978
Salyut-7	CdS 晶体	Korund-1	PVT		1	1982
Salyut-7	CdSe 晶体	Kristal1	PVT		1	1982
Salyut-7	CdSe 晶体	Korund-1	PVT		1	1983
Foton-1	Si-Ge 针状晶体	Splav-02	CVT	HBr	1	1985
Foton-1	Si-Ge 针状晶体	Splav-02	CVT	HBr	1	1986
Foton-1	Si-Ge 晶体	Splav-02	CVT	HBr	1	1989
Mir	Si 外延层	Gallar-V	CVD	I ₂	5	1989~1992
Mir	CdS 柱形晶体	Gallar	PVT		1 ₂	1989~1993
Mir	ZnO 晶体	Crater	CVT	H ₂ +Ar	10	1989~1991
Mir	CdTe 晶体	Gallar	PVT		8	1990~1994
Mir	GaAs 晶体	Gallar/Crater-V	CVD	ZnCl ₂	16	1990~1993

表 2 欧、美、日已完成的空间汽相制备晶体和薄膜材料简表^[6]

飞行器	样品	方法	传输剂	国家	时间
Skylab3	GdSe, GeTe 等	PVT	GeI ₄	美国	1973
	GeSe _{0.99} Te _{0.01} 晶体	CVT	GeI ₄		
Apollo-Soyuz	GeSe _{0.98} Te _{0.02} 晶体	CVT	GeCl ₄	美国	1976
	GeS 晶体	CVT	GeCl ₄ -Ar		
STS-7	GeTe, GeSe 晶体	PVT		美国	1983
STS-61A	GeTe, GeSe 晶体	PVT		美国	1985
SL-3	HgI ₂ 晶体	PVT		美国	1985
SL-D1	Ge (外延层)	CVT	GeCl ₄ -GeI ₄	法国	1985
USML-1	HgCdTe 晶体	CVT	HgI ₂	美国	1992
Eurecal	CdTe:Cl	STM		德国	1992
SL-D2	InP (薄膜)	CVT	InCl ₃ -InCl	日本	1993
IML-1	HgI ₂ 晶体	PVT		美国	1993
Foton-11	ZnSe 晶体	CVT	I ₂	德国	1992
暴露舱	GaInAs/GaSbAs 梯度超晶格	CVT		美国	1996

2007 年 9 月, 俄罗斯发射了 Foton 卫星, 并在该卫星的 Polizon-M 装置里成功生长了 Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te:In 锭条。由于近似“无接触”生长, 在 Foton 卫星上生长的 Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te:In 晶片的质量明显优于在地面上生长的材料。NASA 马歇

尔太空飞行中心的 Palosz W 主席^[9]指出, “无接触”物理汽相输运晶体生长法具有较大的发展空间, 特别是在生长二元或三元掺杂的 II-VI 或 IV-VI 族半导体材料方面。他们做了大量关于 CdTe 和 (Cd,Zn)Te 单晶的“无接触”理论数值模

拟和生长实验^[10]。

2009 年, 俄罗斯的 Fiederle M^[11] 报道了微重力条件下在 Foton M₃ mission 飞行器上沉积 CdTe 薄膜的实验, 并与数值模拟的 CdTe 薄膜生长进行了对比。结果表明, 低温生长的实验结果与理论结果较为符合, 高温生长时沉积薄膜的厚度要比理论预测的厚。

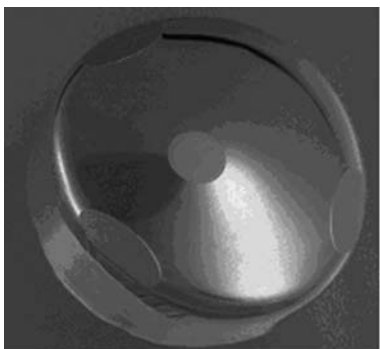


图 1 无接触汽相生长的 Cd(Te,Ga) 晶体 (直径 5 cm)

由此可见, 国际上在微重力下生长 CdTe 和 CdZnTe 晶体方面做过大量的实验和理论工作, 并且还在继续进行相关研究。

2 国内的研究现状

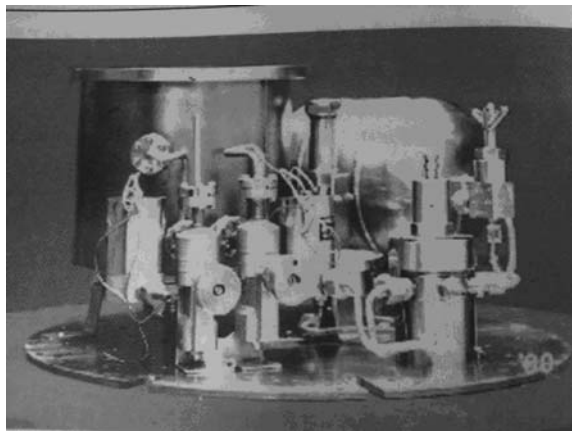


图 2 空间汽相生长装置

我国在 2000 年开始进行空间汽相生长薄膜实验的地基研究工作。经过几年的努力, 已经完成了空间实验装置的设计、研制、测试和空间环境模拟, 研制出了小型空间使用的薄膜汽相生长装置^[6], 如图 2 所示。经过大量的测试、模拟和验证工作, 该装置已经达到空间实验的要求。

2008 年, 重庆大学的伍顺发^[12] 对微重力下生长 CdZnTe 晶体进行了理论模拟, 建立了太空及地面条件下分离结晶的数学模型, 求解了 CdZnTe 晶体分离结晶弯界面的形状, 并且采用 Lyapunov 稳定性方法对分离结晶过程进行了稳定性分析, 分析了分离结晶的内部机制, 为微重力生长 CdZnTe 提供了一定的理论基础。

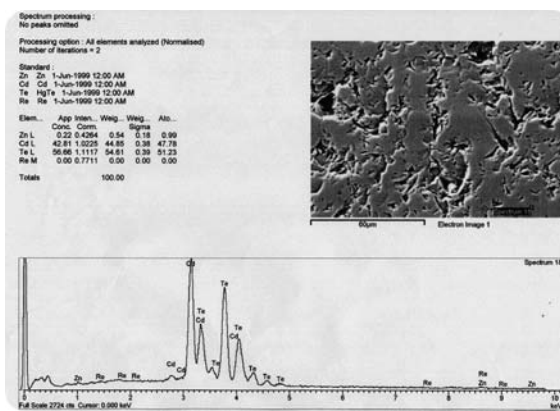
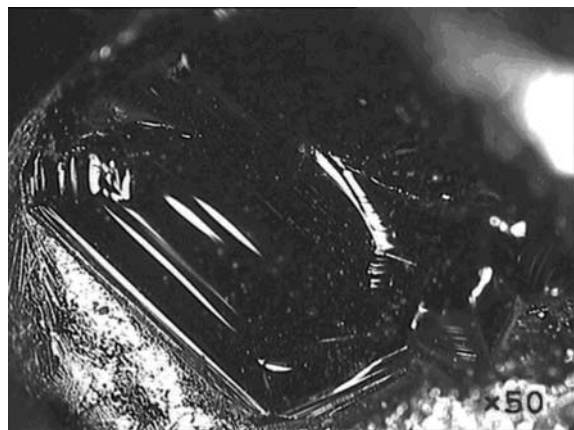
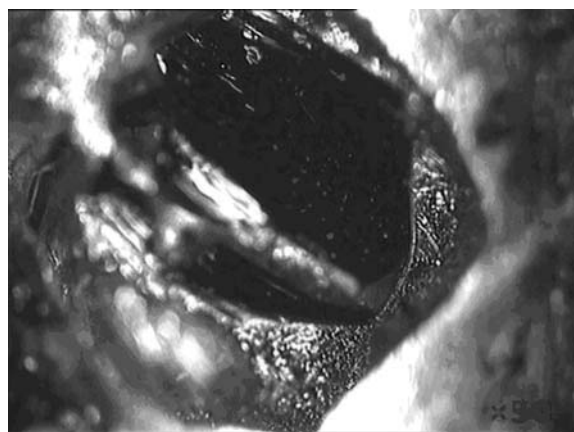


图 3 CdZnTe 样品的 SEM 及能谱图

中科院上海技术物理所从 1995 年开始对 CdZnTe 和 HgCdTe 晶体在微重力条件下传热、传质和流动进行研究^[13-16]。2002 年, 在 SZ-3 号飞船上成功地生长了 CdZnTe 晶体^[17]。图 3 给出了 CdZnTe 样品的扫描电子显微镜图像 (Scan Electric Microscope, SEM) 及能谱图。这是中国第一次在太空生长 CdZnTe 晶体。2013 年, 在天宫二号 ZnTe:Cu 晶体空间生长的地基实验中成功地生长出了 ZnTe 单晶, 如图 4 所示。上海技术物理所研究 CdZnTe 晶体已有近三十年历史, 主要研究了成晶率、夹杂物缺陷以及位错缺陷。最近在发现碲锌镉中存在线状分布的第二相 Cd 夹杂物缺陷后, 对该缺陷的起因进行了分析, 对其形貌进行了红外透射显微形貌观察, 找到了合适的 Cd 气氛热处理条件。该所在国内首次成功地运用 Cd 压控制和分布降温法获得了双晶 FWHM 为 20~25 rad/s、位错密度小于 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 的优质碲锌镉材料。此外, 上海技术物理所在 CdZnTe 晶体近空间升华实验方面也做了大量工作, 该研究主要面向太阳能电池, 已取得了相关专利。



(a)



(b)

图 4 ZnTe 单晶晶粒

3 总结

综上所述,我国已经具备了在空间微重力条件下进行半导体材料汽相生长的理论和实验条件,但对空间汽相生长 CdZnTe 晶体的研究还处于初级阶段,还有大量的科学和技术问题需要解决。国际空间站的建立和国际合作的加强,为人类进行空间实验和探索提供了新的机遇,同时也必将会推动空间微重力材料生长的进一步发展。

参考文献

- [1] Palosz W, Growth of Cadmium-zinc Telluride Crystals by Controlled Seeding Contactless Physical Vapor transport [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **169**(1):20-26.
- [2] Kaldis E, Cadoret R, Schonherr E, Crystal Growth from the Vapour Phase [M]. *Fluid Sciences and Materials Science in Space*, 1987:355.
- [3] Bechner E. Highlight of Science Results from the First International Microgravity Laboratory (IML-1) Mission [J]. *Microgravity News*, 1993, **1**:10.
- [4] Wiedemeir H, Klaessing F C, Irene E A. Crystal Growth and Transport Rates of GeSe and GeTe in Micro-gravity Environment [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1975, **31**:36-43.
- [5] Wiedemeir H, Klaessing F C, Irene E A. Growth of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Epitaxial Layers on (100)CdTe by Chemical Vapor Transport under Normal and Reduced Gravity Conditions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, **146**(1):610-618.
- [6] 姜景山. *空间科学与应用*[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] Walter H U. *空间流体科学与空间材料科学*[M]. 合肥: 中国科学技术出版社, 1991.
- [8] European Space Agency. Microgravity: A Tool for Industrial Research Applied Research on the International Space Station[R]. 1998, BR-136: 12-13.
- [9] Palosz W. Investigation of "Contactless" Crystal Growth by Physical Vapor Transport [M/OL]. http://solar-b.msfc.nasa.gov/ssl/colloquia/mmsm/oldmatscience/Palosz_pos.pdf
- [10] Palosz W, G rasza K, Durose K, et al. The Effect of the Wall Contact and Post-growth Cool-down on Defects in CdTe Crystals Grown by "Contactless" Physical Vapour Transport [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **254**(3): 316-328.
- [11] Fiederle M, Benz K W. Deposition of CdTe Films under Microgravity: Foton M3 Mission [J]. *Crystal Research and Technology*, 2009, **44**(10):1059-1066.
- [12] 伍顺发. CdZnTe 晶体分离结晶界面形状计算及稳定性分析 [D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [13] 沈杰, 何评. 布里奇曼法生长碲镉汞晶体在微重力条件下传热、传质和流动分析 [C]. 空间材料科学研讨会, 1995.
- [14] 沈杰. 布里奇曼法生长碲镉汞晶体在微重力条件下传热、传质和流动分析 [C]. 第十二届全国红外科学技术交流会, 1996.
- [15] 沈杰, 何评. THM 生长 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体在微重力条件下传热、传质和流动的一般特征 [C]. 空间材料科学研讨会, 1997.
- [16] 沈杰, 李言谨, 林杏朝, 等. THM 生长碲镉汞晶体在微重力状态下的优化生长条件研究 [C]. 空间材料科学研讨会, 1997.
- [17] Wang R, Li X Y. Growth of II-VI Semiconductor Materials under Microgravity [C]. *9th China Japan Korea workshop Asian microgravity pre-symposium*, 2012.