

# 碲锡铅单晶的水平汽相生长

司承才 于梅芳 乐洪发 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所)

**摘要**——本文应用生长速率可监控装置, 采用水平汽相生长方法制备  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  单晶。实验结果表明: 水平汽相生长符合界面稳定性条件, 其生长速率与源和长晶界面之间的温差成正比, 并且, 位错密度由于热场稳定而得到降低。用上述方法已成功地生长出直径为 30 mm 的  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x=0.2$ ) 大单晶, 最高生长速率可达每天 35 克。用 Norr 腐蚀方法对样品进行处理, 在去除切割损伤后显示出来的腐蚀坑密度低达  $10^4/cm^2$ 。

## 一、引言

$Pb_{1-x}Sn_xTe$  是一种禁带宽度可调的三元化合物半导体, 适当选择铅锡的比例, 可满意地制备出  $8\sim 14\ \mu m$  波段的红外探测器所需的材料。 $Pb_{1-x}Sn_xTe$  的均匀性早已引起人们极大的兴趣, 长波红外可调谐激光器的出现和集成光学的发展, 又给  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  材料开辟了独特的新的应用。

虽然  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  材料可用多种方法制备, 但是 Bridgman 法<sup>[1]</sup>、直拉法<sup>[2]</sup>、等温溶滴法<sup>[3]</sup> 都存在着组分不均匀及工艺复杂等缺点。1974 年, 我们利用垂直的闭管汽相运输法获得了组分均匀、直径为 18 mm 的单晶。近几年, 闭管汽相运输法由于工艺简单、组分均匀已成为  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  晶体生长的有效方法。

长期以来, 人们无法测定晶体生长速度的大小, 也很难正确了解晶体生长速度与晶体质量之间的关系。我们自行设计的特殊的水平汽相生长装置可准确知道长晶开始和结束的时间, 随时掌握晶体生长的动态过程, 并可根据需要随时改变晶体生长条件, 特别是控制“籽晶”的形成与长大, 有独特之处。水平汽相生长为缩短晶体生长周期、研究晶体生长规律、改进晶体的质量提供了方便。

用水平汽相生长的方法, 我们已成功地生长出直径为 30 mm 的  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  单晶(图 1), 用 Norr 腐蚀剂腐蚀, 暴露出的腐蚀坑密度低达  $10^4/cm^2$ , 为液相外延提供了理想的衬底。

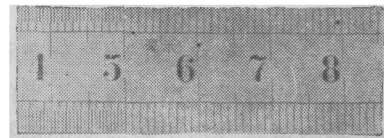
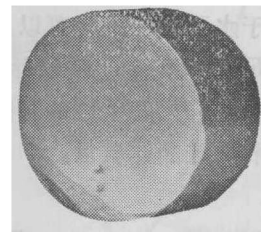


图 1 一个水平汽相生长的典型单晶

本文 1981 年 7 月 14 日收到。

## 二、实验方法

水平汽相无籽晶生长的关键是首先生长出一个较理想的小晶体来代替籽晶，而这一小晶体的形成与长晶管的形状、源和长晶端之间的温差、源的组成等因素密切相关。

水平汽相生长的方法首先是将高纯元素 Pb、Sn、Te 按一定的化学配比称量好，高真空密封在长晶管内，然后采用升华处理，将升华处理后的剩余料再次高真空密封在长晶管内，然后把长晶管连同支架一起置于三点三段式控制的水平炉内（图 2），先使长晶端温度远高于源端，让其反向运输，并清除石英管尖端的残余晶核，待反向运输结束后，精确调节炉温，使长晶端温度略低于源界面处，这时应有正向运输，运输量的大小可以从天平上的称量数根据下式算出：

$$\Delta m l_1 = \Delta M l_2, \quad (1)$$

其中， $\Delta m$  为运输量， $l_1$  为长晶管空腔长度， $\Delta M$  为砝码变化量， $l_2$  为天平悬挂点到外支点的距离。

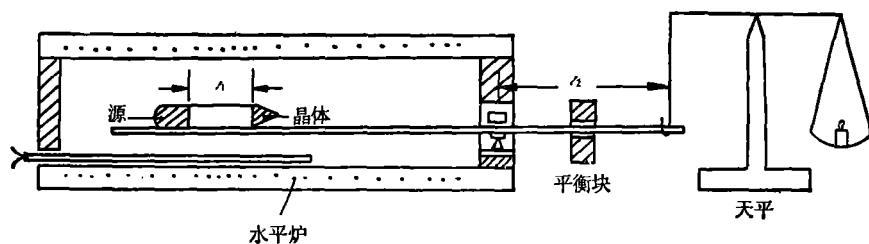


图 2 水平汽相生长装置图

经过两天左右，待小晶体长大到一定程度后再适当增大温差，等到天平上读数确认晶体生长将要结束时，开始以需要的降温速率降温。

由于水平汽相生长可以从天平上读数，随时掌握晶体生长的动态过程，并可随时改变条件来满足晶体生长的需要，因而它可以研究不同长晶速度对晶体质量的影响，可以准确地知道晶体生长开始和结束的时间，避免了垂直汽相生长中的长时间的空拉，有利于缩短晶体生长周期和改进晶体质量。

## 三、汽相生长的界面稳定性

在我们自行设计的炉温分布和长期进行的  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  的垂直汽相生长中（图 3），生长出来的晶体有时会出现高低不平的生长界面，这样的晶体往往呈多孔疏松结构，而在水平汽相生长中没有发现生长界面的高低不平。水平汽相生长的界面总是光滑的原因是，水平汽相生长时晶体和源之间不存在过饱和蒸汽，满足稳定界面条件：

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} \leq \left. \frac{dC_s}{dx} \right|_{x=0}, \quad (2)$$

$x=0$  表示生长界面的位置， $C$  为空腔内实际蒸汽浓度， $C_s$  为饱和蒸汽浓度。

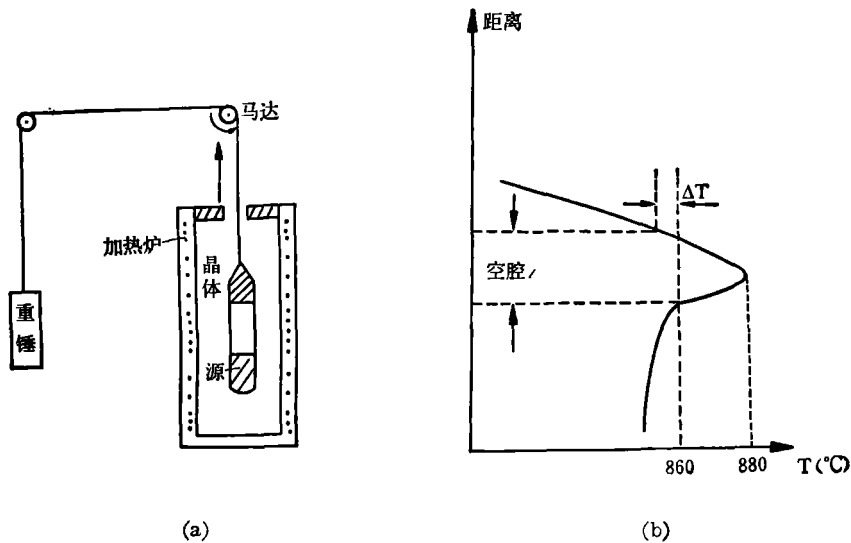


图3 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te 单晶的垂直汽相生长

(a) 实验装置 (b) 一个典型的热场

我们运用 Reed<sup>[4]</sup> 的理论对 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te 汽相生长的稳定界面的临界条件进行了具体的计算。为方便起见,假定管内蒸汽浓度分布是线性的,即

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = (C_l - C_0)/l, \quad (3)$$

饱和浓度

$$C_s = P/RT = \exp(A - \Delta H/RT)/RT, \quad (4)$$

其中,  $C_0$ 、 $C_l$  为生长界面和源界面处的蒸汽浓度,  $A$  为常数,  $l$  为空腔长度。  $P$  为蒸汽压,  $\Delta H$  为蒸发焓,  $R$  为气体常数。因此,

$$\begin{aligned} \left. \frac{dC_s}{dx} \right|_{x=0} &= \frac{dC_s}{dT} \cdot \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} \\ &= \frac{C_0}{T_0} \left[ \frac{\Delta H}{RT_0} - 1 \right] \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} \end{aligned} \quad (5)$$

把式(3)、(5)代入式(2)得:

$$l \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} \geq \frac{T_0 \left[ \frac{T_0}{T_l} \cdot \exp \frac{\Delta H}{R \cdot T_l} \cdot \frac{(T_l - T_0)}{T_0} - 1 \right]}{\Delta H/RT_0 - 1}, \quad (6)$$

式中  $T_0$ 、 $T_l$  分别为生长界面和源界面的温度。

我们可以算出式(6)的临界曲线,如图4所示。在水平汽相生长时,由于较彻底地去除了残余气体,生长速度较快,没有必要选用大温差来进行生长,因而生长条件全部集中于理论曲线的左上方(稳定区域),生长出来晶体的界面都是光滑的。相反,在垂直汽相生长中,由于生长条件有时处于理论曲线的右下方而导致生长界面的高低不平。

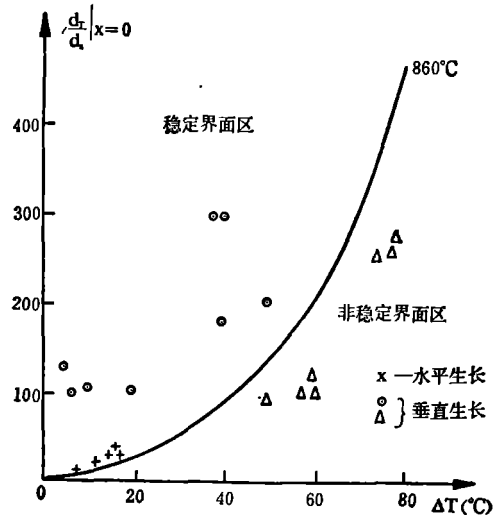


图4 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te 的界面稳定性条件和实验点

## 四、晶体生长速度

Parker<sup>[65]</sup> 和 Broddford<sup>[67]</sup> 分别用每天 3.3 克和 2~2.5 克的生长速度制备出优质  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  单晶, Zoudendyk<sup>[7]</sup> 与 Pandey<sup>[8]</sup> 采用每天 2 克的生长速度制备出同样的材料, 他们认为, 生长速度快会使晶体中的缺陷增多。

实验发现, 晶体生长速度不仅与生长时源和长晶面之间的温差成正比, 而且与长晶管内的残余气体有关<sup>[9]</sup>。

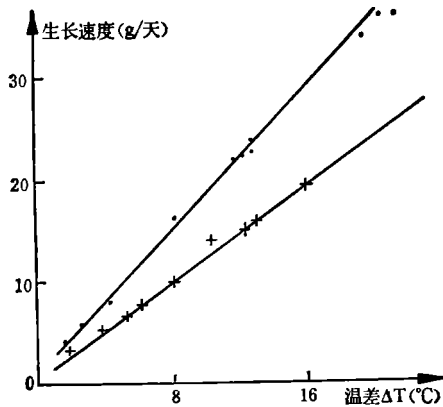


图5 生长速度与源和长晶界面之间的温差的关系

我们采用严格的配料工艺和较彻底的烘烤来去除长晶管内的残余气体。适当增大源和长晶面之间的温差, 使气相生长速度增加。

图5所示的直线是在晶体生长过程中得到的, 虽然晶体生长的速度前后相差十倍, 但只要开始生长出来的小晶体的状态良好, 尽管在晶体生长过程中温差不断加大, 仍不会降低晶体的质量, 相反, 晶体生长开始时较大的温差是造成多晶锭条的主要原因。

然而, 在垂直汽相生长中, 生长速度还受到长晶管的提拉速度的制约, 提拉速度过快, 会使生长界面和源之间的温差急剧增加, 造成晶体生长状

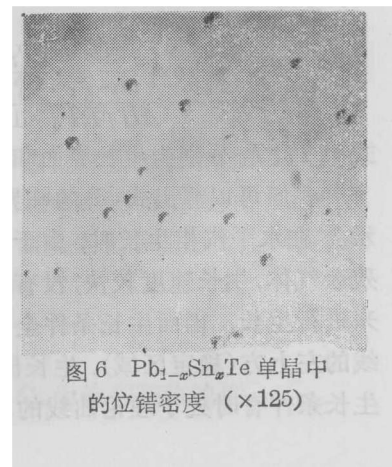
态点移向不稳定区域, 最终造成晶体质量的下降。

我们在水平炉中以每天 35 克的速度生长晶体, 经检查, 生长出来的晶体中缺陷未明显增多。

## 五、晶体中的位错密度

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  单晶中的位错密度是影响用它制成的探测器和可调谐激光器性能的重要因素之一<sup>[10, 11]</sup>, 因此, 制备低位错单晶具有非常重要的意义。我们在对  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  单晶滑移位错的研究中<sup>[12]</sup> 指出, 由于  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  材料固有的特性, 任何外界机械冲击和热冲击都可以给材料引进位错, 在位错显示过程中发现的“井”字形位错、带状位错和大小相间位错中的密集小位错都是机械损伤引起的, 只有大位错才是材料中的原生位错, 原生位错的形成机理比较复杂, 它不能消除, 只能采用适当的方式降低。

实验中发现, 直接从高温长晶炉中取出的  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  晶体, 其截面上位错分布极不均匀, 中心部分较少, 而与石英管壁接触较近的地方, 位错密度要比中心处高两个数量级。缓慢冷却的晶体, 位错分布比较均匀, 甚至出现边缘比中心位错密度低的现象。可见晶体中的位错密度与石英长



晶管和温度的分布有关。通过  $300^{\circ}\text{C}\sim 520^{\circ}\text{C}$  的退火试验所发现的位错腐蚀坑的增大和运动现象更进一步证明了,大位错是在高温中形成的,而密集的小位错、“#”字形位错和带状位错是在低温或近室温下形成的<sup>[2]</sup>。

由于在水平长晶炉中长晶管位置固定,晶体四周温度场均匀,温度梯度小,热场受外界干扰起伏小,因此,在水平炉中可生长出比垂直炉中位错密度低的晶体。

我们用直径为 30 mm 的晶体生长管生长晶体,并在晶体生长好之后采用缓慢降温,在水平炉中已成功地生长出位错密度低达  $10^4/\text{cm}^2$  的  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  单晶(图 6),它比水平生长的直径为 20 mm 的晶体中的位错密度低一个数量级,比我们垂直汽相生长的晶体中的位错密度都低。

## 六、结 论

1. 我们设计的水平汽相生长装置可随时掌握晶体生长的动态过程,解决了定量测定汽相长晶速度的问题。

2. 研究了  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  汽相生长界面稳定性条件,指出水平汽相生长容易符合稳定界面生长条件。

3. 在较彻底地去除长晶管内残余气体的基础上,水平汽相长晶速度可达每天 35 克,超过国外报道的水平,且晶体中缺陷无明显增多。

4. 水平汽相生长由于采用小温差、小温度梯度、大直径生长管,并结合较慢的降温速率,可得到位错密度低达  $10^4/\text{cm}^2$  的晶体。

## 参 考 文 献

- [1] Culawa, A. R. *Trans. Metal. Soc. AIME*, **242**(1968), 374.
- [2] Wanger, John W. *Trans. Metal. Soc. AIME*, **242**(1968), 363.
- [3] Mataka, D. J. *Cryst. Growth*, **9**(1971), 249.
- [4] Reed, T. B. *J. Cryst. Growth*, **3~4**(1968), 115.
- [5] Parker, S. G. *J. Electron. Material*, **5**(1976), 497.
- [6] Bradford A. and Wentworth, E. *Infrared. Phys.*, **15**(1975), 4.
- [7] Zoudendyk, J. A. **AD 762 344** (1973).
- [8] Pandey, R. K. *Solid State Commun* **15**(1974), 449.
- [9] 谢欣熙等,中国科学院上海技术物理研究所研究报告(摘要), 1979.
- [10] Rolls, W. Lee, R. Eddington, R. J. *Solid State Electron*, **13**(1970), 75.
- [11] Lo, W. Montgamery, G. R. *J. Appl. Phys.*, **47**(1876), 1, 267.
- [12] 于梅芳等,红外物理与技术, (1979), 4, 37.

## HORIZONTAL VAPOR PHASE GROWTH (HVPG) OF $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ SINGLE CRYSTALS

SI CHENGCAI, YU MEIFANG, LE HUNGFA, YUAN SHIXIN  
(*Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

An apparatus of controllable growth rate is used in HVPG of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  single crystals. The crystal growth rate can be measured at any time. The experimental results show that HVPG satisfies the condition of steady interface; the crystal growth rate is proportional to the difference of temperature between the source and the crystal growing interface; and the dislocation density is reduced by a steady thermal profile.

We have grown successfully large diameter ( $\phi = 30$  mm)  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) single crystals. The highest growing rate is 35g/day. The samples have been treated by Norr etch. After removing the saw damage, the etch-pit density is shown as low as  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ .