

⑤ 261-265

用涂碳石英管生长碲化物晶体的工艺分析

张素英 刘普霖 沈杰

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

TN304.25

TN304.05

摘要 用经内壁涂碳膜的石英坩埚生长 PbTe, CdTe 和 HgCdTe 等的 II~IV 族和 N~VI 族化合物晶体, 由 X 射线光电子能谱仪(XPS), 原子吸收光谱和高频红外碳硫分析技术分析了多组涂碳和未涂碳、用和未用长晶的石英管内壁及相应的晶体表面, 结果表明牢固的碳膜不会对生长晶体引进明显的碳沾污, 可以避免石英同生长晶体的粘连。

关键词 PbTe, CdTe, HgCdTe, 晶体生长, 杂质沾污, XPS.

碲化物 晶体生长 石英管 半导体

引言

化合物半导体 PbTe, CdTe 和 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 等晶体都是当代重要的光电功能材料. 制备这些材料的方法很多, 其中熔体法与其他方法相比较, 具有工艺和设备简单, 长晶速度快等优点而被广泛应用. 熔体法生长晶体时, 晶体试料与石英坩埚内壁粘连而引起裂管的现象常常发生. 在石英坩埚内壁涂上一层碳膜是防止粘连裂管的有效措施. 关于粘连的起因, 涂碳工艺, 及附加工艺与沾染的关系等问题, 我们借助 X 射线光电子能谱仪(XPS), 原子吸收光谱仪(AAS)和高频红外碳硫分析技术进行了检验分析. XPS 是一种非破坏性的检测方法, 样品制备容易, 用它不仅可以探测距表面一个平均电子自由程深度内的组成元素, 还可以由化学位移效应得知这些元素的电子态, 了解它们的化学状态, 为推断其起源、选择和改进工艺条件提供了依据.

1 实验

采用高温热解有机溶剂方法在清洁处理过的石英管内壁涂上一层均匀、致密并牢固的碳膜^[1,2], 用它作为试料合成和长晶的坩埚. 采用 ELMER PHI555 型 XPS 能谱仪, 激发光源为 MgK α 射线(1253.6eV), 功率为 280W, 光斑直径约为 5mm, 分别采用全能量扫描和窄扫描作元素鉴定和化合物分析. 以纯铜标样的 $Cu_{2p_{3/2}}$ (932.4eV) 射线作能量定标. 晶体中碳、硫分析采用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪, 其余杂质用原子吸收光谱进行测试分析.

为了对比, 分析了多组涂碳和未涂碳、用和未用长晶的石英管内壁及相应的晶体表面. 依据能谱的 XPS 标准谱^[3], 对测出的光电子能谱的谱线进行识别. 上述大部分试样的光电子能谱的谱线都观察到碳(C_{1s})的谱线和氧的 $O_{1s}(A)$ 谱线; 此外还在部分石英试料中分辨出

硅($\text{Si}_{2s}, \text{Si}_{2p}$)、碲($\text{Te}(A), \text{Te}_{3d}$)、铅(Pb_{4f})以及 Sb、S、Pb 等元素的谱线. 在晶体试样中有碲($\text{Te}(A), \text{Te}_{3p}, \text{Te}_{3d}, \text{Te}_{4d}$)的谱线, 铅($\text{Pb}_{4d}, \text{Pb}_{4f}$)的谱线和镉($\text{Cd}(A), \text{Cd}_{3p}$)的谱线, 对 $\text{C}_{1s}, \text{Te}_{3d}, \text{Pb}_{4f}, \text{Cd}_{3d}, \text{O}_{1s}$ 等谱线又作了窄扫描精细结构分析. 晶体的杂质用 HCS140 型高频红外碳硫分析仪和原子吸收光谱对比测试.

2 实验结果

窄扫描表明 C_{1s} 包含 4 种不同的价态, 即可分辨出 4 条谱线, 其能量位置分别是: 279.0 eV, 283.8 eV, 284.6 eV 和 289.0 eV, 其中 283.8 eV 谱线见于所有涂碳石英管试样, 并且很强, 应是有机溶剂高温裂解后淀积在管壁上形成的碳膜的辐射线, 但能量比石墨的谱线低 0.5 eV, 说明碳膜的结构和性质应不同于石墨. 284.6 eV 和 289.0 eV 分别是碳氢基(CH_2)_n 和碳氧基(CO)_n 化合物的束缚能, 通常起源于污染碳, 这两种价态的碳明显见于未经涂碳而用来长晶之后的石英管及晶体试样. 对照工艺条件和相应的分析数据, 其结果有:

2.1 碳膜质量同涂碳工艺的关系

图 1 为石英管内壁碳膜的光电子能谱, 曲线 1 和曲线 3 是二种不同涂碳工艺条件所得碳膜的光电子能谱, 它们均有氧峰和碳峰, 所不同的是曲线 3 的氧峰很高, 此外还测到别的杂质如 Sb、Si 等. 这说明前一工艺制备的碳膜较致密、纯度较高, 而后者结构较疏松、杂质含量较高.

2.2 碳膜的吸杂作用

图 1 中曲线 2 是经第一种涂碳工艺涂碳的石英坩埚生长碲化铅后碳膜的光电子能谱, 与曲线 1 相比较, 氧峰的强度增高而且加宽, 此外还检测到 S、N、Te、Cl 等杂质. 表 1 是用高频红外碳硫分析仪(HCS—140 型)测试碲化铅晶体内的碳与硫的含量, 用无碳膜石英坩埚生长的晶体中硫的含量为 $4.5 \times 10^{-5} \sim 5.2 \times 10^{-6}$, 而用有碳膜的石英坩埚生长的晶体中的硫含量为 $1.6 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-7}$, 低于前者, 这可能是碳膜吸附硫所具有的某些吸杂作用.

表 1 用高频红外碳、硫分析仪测量的 PbTe 晶体内碳和硫的含量
Table 1 The C and S contents in PbTe crystal grown in a quartz tube with and without carbon film measured by high frequency IR carbon sulfur analyzer

碳 膜	杂 质	
	C (%)	S (%)
本底	4.43×10^{-5}	0
牢固的碳膜	6.23×10^{-5}	$3.0 \times 10^{-7} \sim 6.8 \times 10^{-6}$
不牢的碳膜	6.10×10^{-4}	$3.8 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5}$
不用碳膜	$4.40 \times 10^{-5} \sim 2.7 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-5}$

2.3 碳膜的防杂质污染作用

用涂碳和未涂碳的石英坩埚生长碲化镉晶体, 用原子吸收光谱测量碲化镉晶体中杂质含量, 由表 2 可知, 对 Fe、Al、Cu、Si 等石英料中含量较高的几种杂质而言, 用涂碳坩埚生长的晶体的杂质含量明显地少于未涂碳坩埚生长的晶体, 表明碳膜可以防止(或者说阻挡了)长晶过程中坩埚材料的杂质对生长晶体试料的污染或高温下的渗透.

表 2 用原子吸收光谱测量的 CdTe 晶体中杂质的含量

Table 2 Impurity content in CdTe crystal grown in a quartz tube with and without carbon film measured by an atomic absorption spectrometer

样品编号	工艺条件和杂质含量(ppm)					
	石英质量	碳膜	Fe	Al	Cu	Si
CdTe-2	较好的	有	1.36	2.77	0.14	3.76
CdTe-3	较好的	无	3.38	3.88	0.75	5.21
CdTe-20	一般的	有	3.20	1.88	1.39	2.13
CdTe-15	一般的	无	5.98	3.20	5.50	1.76

图 2 是用涂碳和未涂碳的石英坩埚生长碲化镉晶体的光电子能谱,曲线 1 是未涂碳的石英坩埚生长碲化镉晶体的光电子能谱,存在碳的污染,曲线 2 是涂碳的石英坩埚生长碲化镉晶体的光电子能谱,其碳峰强度略高于前者.从高频红外碳硫分析测试结果看(见表 1),碳膜是否对生长晶体引进污染,主要取决于涂碳工艺,用具有牢固致密碳膜的石英坩埚生长的晶体,其碳的含量为 6.23×10^{-5} ,此量与未涂碳的石英坩埚生长碲化镉晶体的含碳量($4.4 \times 10^{-5} \sim 2.7 \times 10^{-4}$)相当,接近本底值,表明不会引进明显的碳污染.

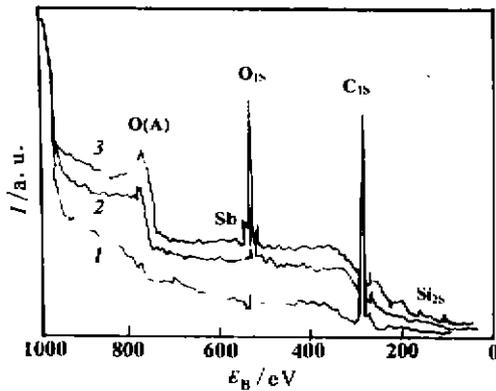


图 1 石英管内壁上碳膜的光电子能谱(XPS)

- 1—工艺 1 制备的碳膜
- 2—工艺 1 制备、并经过长晶的碳膜
- 3—工艺 2 制备的碳膜

Fig. 1 XPS of carbon film on the inner wall of a quartz tube

- 1, Carbon film made by the first coating process
- 2, Carbon film made by the first coating process and after growth of the crystal
- 3, Carbon film made by the second coating process

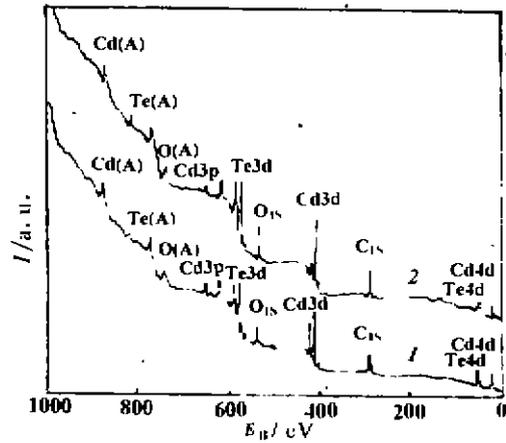


图 2 CdTe 晶体表面的光电子能谱(XPS)

- 1—未涂碳管生长的晶体
- 2—涂碳管生长的晶体

Fig. 2 XPS of CdTe Crystal

- 1, without carbon film
- 2, with carbon film

2.4 碳膜具有防止同生长坩埚粘连的作用

对比了生长碲化铅后坩埚内壁的光电子能谱,未涂碳的石英坩埚内壁上除了碳和氧外,还有 Te、Pb、Si,而涂碳的石英坩埚内壁上只检测到 C、O 和 Te. 对开裂管坩埚内壁的成分分析表明增加了几种不同组成的氧化铅和硅酸盐类化合物 $(Pb_xO_y)_n$ 、 $(Si_xO_y)_m$, 由于未涂碳的石英坩埚内壁上同时存在 O、Pb、Si, 高温下就有可能形成 Pb_xO_y 和 Si_xO_y 以及 $(Pb_xO_y)_n$ 、 $(Si_xO_y)_m$, 它们的热膨胀系数与石英不同, 又容易同 PbTe 粘在一起, 长晶过程中如有温度变化不当, 热应力将引起石英坩埚开裂. 而涂碳坩埚生长晶体后的内壁上未测到 Pb, 碳膜隔离了 Pb 及其氧化物同石英的直接接触的作用, 从而避免了粘连.

2.5 碳膜阻止正价碲化物的形成

Ⅲ~Ⅵ族和Ⅳ~Ⅵ族化合物半导体中氧的沾污是难于避免的, 它可以同主元素形成多种氧化物, 如碲化铅中形成铅或碲的氧化物, 影响晶体质量. 图 3 是 Te3d 的光电子能谱图, 曲线 1 和曲线 2 分别对应于涂碳和未涂碳石英坩埚生长的碲化铅样品. 在高束缚能边的二个峰是与碲的氧化物有关. 比较这二个峰, 可以看到曲线 2 要高于曲线 1, 而且加宽了, 表明用未涂碳坩埚生长的碲化铅中含有比较多的氧化物. 显然碳膜的存在, 能减少长晶过程中碲的氧化物的形成, 从而提高晶体的质量.

3 结语

熔体法生长Ⅲ~Ⅵ族和Ⅳ~Ⅵ族碲化物半导体, 在石英坩埚内壁上涂碳是一个重要的工艺手段. 碳膜可以隔离坩埚材料与生长晶锭, 避免石英同晶体的粘连, 防止裂管. 优质的碳膜不会明显的增加晶体中的碳沾污, 有减少某些杂质沾污和渗透的作用, 并且可以减少正价碲化物的形成, 提高晶体质量. 但是, 劣质的碳膜将会引进更多的碳和氧的沾污.

致谢 感谢复旦大学丁训民先生对本文给予有益的讨论.

参考文献

- 1 Vere A W, et al. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 72:97
- 2 Briden P M, et al. *Materials Letter*, 1985, 3:7
- 3 Wagner C D, et al. *Handbook of X-ray Photoelectronic Spectroscopy*, 1979, 39~161

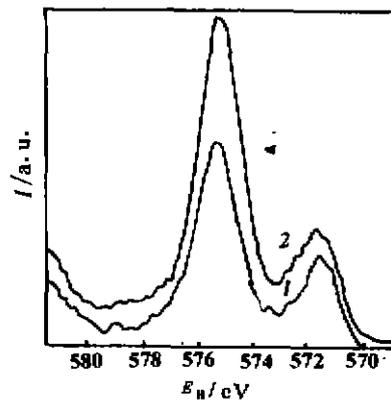


图 3 PbTe 晶体表面的 Te3d 光电子能谱(XPS)

1—涂碳管生长的晶体

2—未涂碳管生长的晶体

Fig. 3 XPS of PbTe crystal

1, with carbon film

2, without carbon film

SPECTROSCOPIC STUDY OF CARBON FILM USED FOR GROWING OF TELLURIDE CRYSTALS

Zhang Suying Liu Pulin Shen Jie

(*Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of
Sciences, Shanghai 200083, China*)

Abstract I ~ VI and IV ~ VI compound semiconductors PbTe, CdTe and HgCdTe crystals were grown from the melt in a quartz tube with carbon film by thermal decomposition (CFTD). The impurity content of the inner wall of the quartz tube without and with carbon coating before and after crystal growth as well as the corresponding crystals grown in the tube was determined by means of atomic absorption spectrometer and high frequency infrared carbon and sulfur determinator. The results show that firm carbon coating can prevent the contamination of the crystal and the sticking between the quartz tube and the crystal.

Key words PbTe, CdTe, HgCdTe, crystal growth, impurity contamination, XPS