

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150077

大尺寸硒化镉单晶生长及性能表征

张颖武, 练小正, 程红娟

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

摘要: 硒化镉(CdSe)是一种光学和电学性能优异的II-VI族半导体材料.以硫化镉(CdS)晶片作为籽晶,采用物理气相传输(PVT)法生长出大尺寸CdSe单晶,并对其晶体结构和光学性能进行了表征.EDS和Raman测试显示,在晶体生长初期形成了 $CdSe_xS_{1-x}$,随着晶体生长硫元素含量逐渐减少并最终消失,最终生长出的CdSe材料为纯相的纤锌矿型CdSe晶体材料.XRD测试显示CdSe晶体的晶格完整性较高.以上结果表明,PVT法是一种理想的大尺寸CdSe单晶生长方法.

关键词: CdSe; 大尺寸; 单晶; PVT法

中图分类号: O782⁺.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2015)06-0034-04

Growth and Properties of Large Size CdSe Single Crystal

ZHANG Yingwu, LIAN Xiaozheng, CHENG Hongjuan

(The 46 th Research Institute, China Electronic Technology Group Company, Tianjin 300220, China)

Abstract: Cadmium selenide(CdSe)is an important II-VI semiconductor with excellent optical and electrical properties. Large size CdSe single crystal was grown by using physical vapor transport(PVT)method and with cadmium sulfide(CdS) as seed crystal, and the crystal structure and optical properties of the new crystal material were characterized. EDS and Raman spectra showed that the $CdSe_xS_{1-x}$ was formed at the initial phase of the crystal growth, and then pure CdSe crystal material with wurtzite structure came into being while sulfur element disappeared gradually. The XRD spectra showed that the CdSe single crystal with high lattice perfection was obtained. The results show that PVT is a suitable method to grow large size CdSe crystal.

Key words: CdSe; large size; single crystal; PVT method

硒化镉(CdSe)是一种重要的直接跃迁带隙II-VI族半导体材料. CdSe具有纤锌矿和闪锌矿等多种晶体结构^[1-2],其中纤锌矿型CdSe晶体材料光学、电学性能优异,应用潜力巨大.一方面,它可以作为室温核辐射探测器半导体材料,具有原子序数高、密度较大、电阻率高、漏电流小,成为可能替代Si、Ge、CdTe、HgI₂等核辐射探测材料的新兴材料^[3-4].另一方面,它可以作为红外非线性光学晶体材料^[5],具有透光波段宽、光学吸收低、双折射和离散角小、相位匹配波段宽、在8~15 μm波段无声子吸收等诸多优点,是制备高功率8~15 μm固体激光器的理想材料.总之,基于该材料在光电子领域的诸多应用潜力,CdSe晶体材料生长成为许多发达国家研究的热

点之一.由于CdSe材料具有高熔点、低热导率、低层错能、高温易离解等特点,大尺寸、高质量CdSe单晶生长非常困难.目前有多种生长方法可获得CdSe晶体,包括高压垂直布里基曼(HPVB)法^[6]、高压垂直区熔(HPVZM)法^[6]、物理气相传输(PVT)法^[7]等.在国外,俄罗斯^[8]采用物理气相传输法生长出直径为40 mm的CdSe单晶,但是由于技术保密的原因,具体技术细节难以了解.在国内,四川大学^[9]采用垂直无籽晶气相(VUVG)法,获得了直径为26 mm的CdSe单晶.

本文采用PVT法进行CdSe单晶生长,获得直径45 mm的CdSe晶体材料,并对该材料的晶体结构、光学性能进行表征.结果表明,PVT法是一种理

收稿日期: 2015-06-16; 修回日期: 2015-07-30

作者简介: 张颖武(1981—),男,河北乐亭人,工程师, zhangyingwu@yeah.net.

想的大尺寸 CdSe 单晶生长方法, 该方法具有较好的应用前景.

1 实验

1.1 CdSe 晶体材料制备

PVT 法进行 CdSe 单晶生长需要大尺寸籽晶, 但大尺寸 CdSe 籽晶难以获得, 所以考虑采用其他材料作为籽晶材料. 其中, II-VI 族半导体材料之一的硫化镉 (CdS) 与 CdSe 的晶体结构、物理特性非常相近^[3]. CdS 与 CdSe 均具有纤锌矿型晶体结构, CdS 的晶格常数为 $a = 0.4135 \text{ nm}$, $c = 0.6749 \text{ nm}$, CdSe 的晶格常数为 $a = 0.430 \text{ nm}$, $c = 0.702 \text{ nm}$, 因此以 CdS 为籽晶生长 CdSe 晶体时, a 轴晶格失配度 $\delta_a = 3.8\%$, c 轴晶格失配度 $\delta_c = 3.9\%$, 这说明二者的晶格失配度较小. 而且, CdS 与 CdSe 的热胀系数非常接近, 在晶体生长后期即降温过程中, 不会因二者热胀特性的差异引起 CdSe 晶体的应力, 这对于获得高质量的 CdSe 晶体是非常有利的. 此外, 室温下测得 CdS 与 CdSe 的热导率分别为 $0.2 \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 和 $0.04 \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$, 也就是说 CdS 的热导率更大, 从而有利于 CdSe 晶体生长中释放结晶潜热, 这对于生长高质量 CdSe 单晶是有利的.

综合上述分析, 可以认为以 CdS 为籽晶采用 PVT 法有可能实现大尺寸 CdSe 晶体生长. 本课题组长期从事 CdS 单晶材料的研制工作, 在制备大尺寸 CdS 晶片方面具有独特优势, 因此本文采用本课题组自主研发的 (001) 面 CdS 晶片作为籽晶.

采用纯度为 6N 的粒状 CdSe 原料, 在使用前需进行真空高温处理, 以去除其中的镉、硒单质元素以及其他有害杂质.

CdSe 晶体生长结构示意图如图 1 所示.

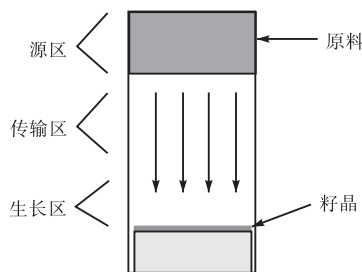


图 1 PVT 法 CdSe 晶体生长示意图

Fig. 1 Growing of CdSe single crystal by using PVT method

实验开始前, 需将籽晶放置于生长结构下部, 并将原料通过石英支撑结构放置于生长结构上部, 抽真

空至 10^{-5} Pa , 封入安瓿, 然后将安瓿放入晶体生长炉. 晶体生长炉采用多温区加热, 控温精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$, 设置源区温度 T_s 为 1300 K , 生长区温度 T_g 为 1280 K , 调节温度参数使传输区温度梯度平缓. 最终生长出直径 45 mm 的 CdSe 晶体, 如图 2 所示.

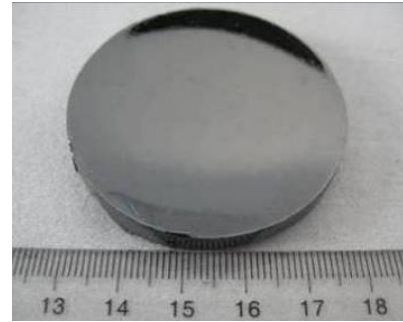


图 2 直径 45 mm 的 CdSe 晶体

Fig. 2 CdSe crystal of 45 mm in diameter

1.2 材料性能表征

对 CdSe 晶体材料进行取样测试, 首先平行于晶体生长表面取 CdSe 晶片样品, 然后对晶片表面进行双面抛光工艺, 使用体积分数 5% 的溴甲醇溶液对 CdSe 晶片表面进行化学腐蚀, 以去除表面的形变层, 最后用去离子水冲洗干净.

室温下对 CdSe 晶片进行材料性能表征. 采用能谱仪 (EDS) 对晶片样品进行成分测试. 采用拉曼光谱仪对晶片样品进行 Raman 测试, 激光光源波长为 532 nm . 采用 X 射线衍射分析仪对样品进行晶体结构的分析, 使用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 成分测试

理论上 CdS 与 CdSe 可以形成无限固溶体 $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$, 这为生长出纯相的 CdSe 材料增加了难度. 因此为分析硫元素对 CdSe 单晶生长的影响, 必须对 CdSe 晶体中的硫元素含量进行测试.

图 3 是 CdSe 晶片的 EDS 测试图, 图 3 右上小图为局部放大图, 其中标明了 $0.0 \sim 4.0 \text{ keV}$ 能量区间内所有峰对应的元素. 为便于讨论, 文中的 EDS 谱中仅标明各个元素对应的最强峰. 图 3 的测试结果表明: 测试样品中仅检测出硒元素和镉元素, 而硫元素及其他元素均未检测到. CdSe 晶片取样位置距衬底约 5 mm , 可以认为在此位置以后生长的晶体成分为化学纯的 CdSe 材料.

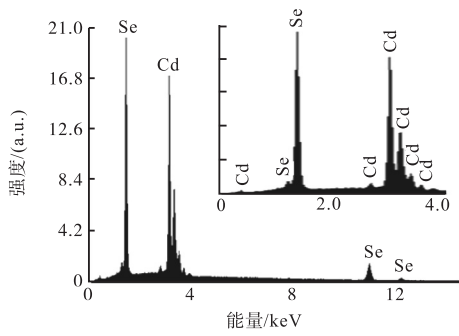


图3 CdSe晶片 EDS测试图
Fig.3 EDS spectra of CdSe sample

为进一步分析硫元素在 CdSe 生长过程中的含量变化,在籽晶表面附近进行剖面的扫描电镜 (SEM)测试.籽晶表面处的 CdSe 剖面 SEM 图及测试点 a、b、c 的位置如图 4 所示,其中 a 点更靠近籽晶方向.图 5 为测试点 a、b、c 的 EDS 测试结果.

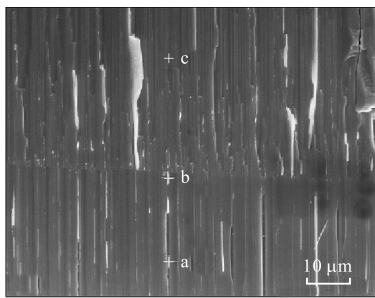


图4 CdSe剖面 SEM图
Fig.4 SEM of CdSe profile

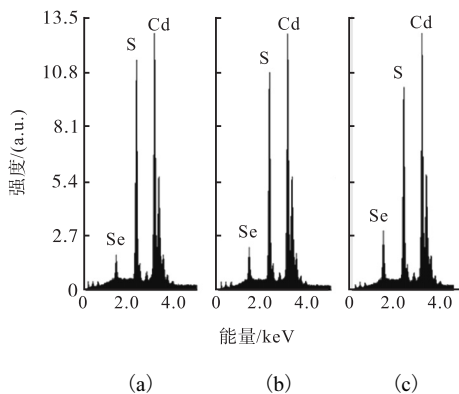


图5 CdSe剖面 EDS测试
Fig.5 EDS spectra of CdSe profile

结果表明:测试样品中仅检测出硫、硒、镉 3 种元素,其他元素含量均低于 EDS 检出限.通过图 5 不难看出:沿 a、b、c 方向上硫与硒元素的峰强比逐渐减小.也就是说,沿生长方向上硫元素含量逐渐降低,硒元素含量逐渐增高.而且随着晶体生长,硫元

素最终消失,得到化学纯的 CdSe 材料.

2.2 Raman 测试

CdSe 晶片样品的 Raman 图谱如图 6 所示.结果表明:生长的晶体为纤锌矿型晶体结构的 CdSe 材料,这也验证了图 3 的测试结果,即测试所用的 CdSe 晶片样品为纯相的 CdSe 材料.由于纤锌矿型 CdSe 为极性材料,其光学模分裂为横向光学声子(对应于图中 1#峰,峰位为 176.0 cm^{-1})和纵向光学声子(对应于图中 2#和 3#峰,峰位分别为 205.5 cm^{-1} 和 410.5 cm^{-1}),上述结果与文献[10]报道相符.

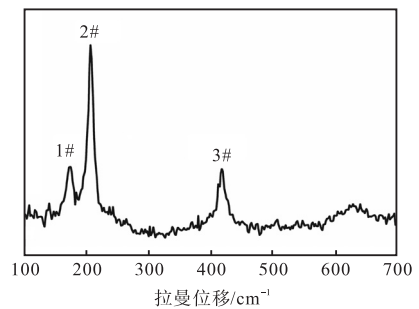


图6 CdSe晶片 Raman图谱
Fig.6 Raman spectra of CdSe sample

结合 EDS 测试结果可以看到,在晶体生长过程中,首先在 CdS 籽晶上生长出高硫元素组分的 $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ 材料,随着晶体不断生长,硫元素含量逐渐降低,而硒元素含量逐渐增加,最终生长出的晶体材料均为纯相的纤锌矿型 CdSe 材料,这就实现了从 CdS 籽晶到 CdSe 晶体材料之间的过渡,而这一过程对于减小 CdS 和 CdSe 材料的晶格失配显然是有利的.

2.3 XRD 测试

CdSe 晶片样品 X 射线衍射谱如图 7 所示.测试结果表明:CdSe 晶体生长表面为 (001) 面,这与 CdSe 籽晶表面的晶向相同.(001)面是纤锌矿型 CdSe 材料的原子密排面,因此在这个生长方向上 CdSe 具有更强的生长优势,从而可获得较大的晶体生长速率,这也是实验选择 CdS 晶片的 (001) 面作为籽晶表面的根本原因.

需要说明的是,XRD 测试中 13° 附近出现一个小峰,它对应 CdSe(001)衍射峰位置,基于晶体的 X 射线衍射消光理论,理想状态不应存在该峰,但由于晶体中可能存在的缺陷造成不完全消光,这可能是产生该小峰的一个原因.另外,即使是理想状态,由于多重衍射效应,该位置也可能出现一个较宽的峰.

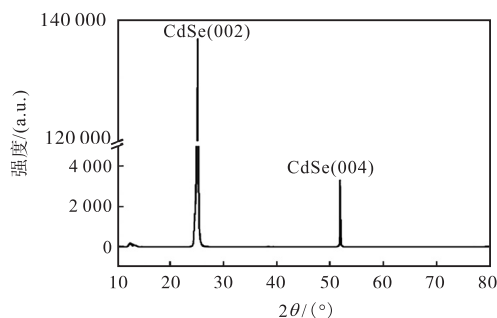


图 7 CdSe 晶片 XRD 图

Fig. 7 XRD spectra of CdSe sample

从 X 射线衍射谱中观测到衍射峰尖锐, XRD 半高宽小, 峰型对称性比较好, 这表明 CdSe 晶体的晶格完整性较高、结晶质量较好. 这说明采用 PVT 法可以生长出大尺寸、高质量的 CdSe 单晶材料.

3 结 论

(1) 以 CdS 为籽晶的 PVT 法可以生长出大尺寸 (直径 45 mm) CdSe 晶体材料. 成分测试表明, 沿生长方向上硫元素含量逐渐减少并最终消失. 结合 Raman 测试可知, 最终生长出的 CdSe 材料为纯相的纤锌矿型 CdSe 晶体材料, 这实现了从 CdS 到 CdSe 材料的过渡, 这一过程有利于减小 CdS 和 CdSe 材料的晶格失配.

(2) X 射线衍射谱显示晶体生长表面为 CdSe 的优势生长面 (001) 面, 这与 CdS 籽晶表面的晶向相同. 从 X 射线衍射谱中观测到衍射峰尖锐, 峰型对称性比较好, 这表明 CdSe 晶体的晶格完整性较高、结晶质量较好.

(3) PVT 法是一种理想的获得大尺寸 CdSe 单晶的晶体生长方法, 这为开展 CdSe 晶体材料应用技术研究奠定了基础.

参考文献:

[1] Chen H, Hayes M, Ma X, et al. Physical properties and

evaluation of spectrometer-grade CdSe single crystals [C]// SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation. International Society for Optics and Photonics, 1998: 17–28.

- [2] Frese Jr K W. A high efficiency single-crystal CdSe photoelectrochemical solar cell and an associated loss mechanism[J]. Applied Physics Letters, 1982, 40(3): 275–277.
- [3] 邓志杰, 郑安生. 半导体材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 66.
- [4] 叶林森, 赵北君, 朱世富, 等. 双温区生长 CdSe 单晶及其红外表征[J]. 功能材料, 2007, 37(11): 1746–1748.
- [5] Vodopyanov K L. Megawatt peak power 8–13 μm CdSe optical parametric generator pumped at 2.8 μm[J]. Optics Communications, 1998, 150(1): 210–212.
- [6] Kolesnikov N N, James R B, Berzigiarova N S, et al. HPVB and HPVZM shaped growth of CdZnTe, CdSe, and ZnSe crystals[C]//International Symposium on Optical Science and Technology. International Society for Optics and Photonics, 2003: 93–104.
- [7] 介万奇. 晶体生长原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 513–532.
- [8] Akimov V A, Frolov M P, Korostelin Y V, et al. Vapor growth of CdSe:Cr and CdS:Cr single crystals for mid-infrared lasers[J]. Optical Materials, 2009, 31(12): 1888–1890.
- [9] 曾体贤, 赵北君, 朱世富, 等. 红外非线性光学晶体 CdSe 生长与性能表征[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(2): 326–329.
- [10] Venugopal R, Lin P I, Liu C C, et al. Surface-enhanced Raman scattering and polarized photoluminescence from catalytically grown CdSe nanobelts and sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(32): 11262–11268.

责任编辑: 周建军