

硒化镉晶体生长及性能表征

张颖武, 李 晖, 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)是一种性能优异的II-VI族半导体材料。采用气相法生长出CdSe晶体材料,结合晶体生长动力学研究了CdSe单晶生长速率,并对其晶体结构和光学性能进行了表征。Raman测试表明生长的CdSe晶体为纤锌矿结构,属于极性材料。XRD测试表明单晶生长面为(001)面,衍射峰的半高宽较小。光学性能测试表明,CdSe材料在近红外波段内具有较好的光学透过特性。

关键词: 硒化镉(CdSe);晶体;拉曼(Raman);X线衍射(XRD)

中图分类号: TM22;O782⁺.7 **文献标识码:** A

Growth and Properties Characterization of Large Size Cdse Single Crystals

ZHANG Yingwu, LI Hui, CHENG Hongjuan

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

Abstract: Cadmium Selenide (CdSe) is an important II-VI semiconductor material with excellent properties. The CdSe single crystal was grown by the vapor phase growing technique, and the growth rate was studied from the crystal growth kinetics, then the crystal structure and optical properties of the crystal material were characterized. The Raman spectrum show that the CdSe crystal is a polar material with wurtzite structure. XRD spectrum show that the crystal growth surface is (001) surface, and the FWHM value of diffraction peak is small. The optical test shows that the CdSe has good optical transmission properities in the near-infrared band.

Key words: CdSe; crystal; Raman; XRD

0 引言

硒化镉(CdSe)是一种重要的直接带隙II-VI族半导体材料,具有闪锌矿和纤锌矿等多种结构^[1],其中纤锌矿型CdSe晶体材料有多种优良的应用特性,在太阳能电池^[2]、光电探测^[3]、核辐射探测^[4]及长波红外激光输出^[5]等领域应用潜力很大。

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法^[6]、高压垂直区熔法^[6]、物理气相传输法^[7]等。国外,俄罗斯在CdSe晶体生长方面长期占据领先地位。国内,四川大学^[8]、中国科学院安徽光学精密机械研究所^[9]、吉林大学^[10]等多家科研单位均开展了相关研究。

本文采用物理气相传输法进行CdSe单晶生长,获得了CdSe晶体材料,并对该材料的晶体结构、光学性能进行了表征。

1 实验

1.1 CdSe晶体材料制备

图1为CdSe晶体生长结构示意图。采用(001)面CdSe单晶双面抛光片作为籽晶,原料为纯度为99.999 9%的粒状CdSe。实验开始前,需将籽晶和原料放置于生长结构中,抽真空至 10^{-5} Pa并封

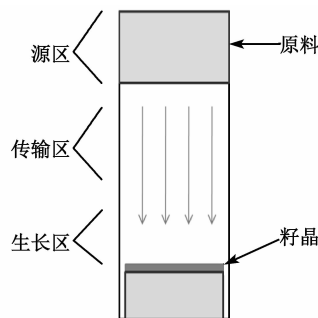


图1 PVT法CdSe晶体生长示意图

收稿日期:2015-07-21

基金项目:国家重点基金资助项目

作者简介:张颖武(1981-),男,河北人,硕士,主要从事半导体材料的研究。

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 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,调节温度参数使传输区温度梯度平缓。

1.2 材料性能表征

对 CdSe 晶体材料进行取样测试。首先,平行生长表面取晶片样品,晶片厚为 $500\text{ }\mu\text{m}$;然后,用 5% 的溴甲醇溶液对 CdSe 晶片表面进行化学腐蚀,再用去离子水冲洗干净,如图 2 所示。

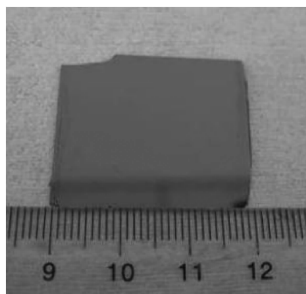


图 2 CdSe 晶片

采用拉曼(Raman)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 线衍射(XRD)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 $2\text{ }(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。采用紫外/可见/近红外光度仪测试材料的光学特性,光谱范围为 $200\sim 1\,000\text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 CdSe 晶体生长速率理论计算与分析

物理气相传输法属于气相的晶体生长方法,其晶体生长工艺过程是一个升华、凝华过程,晶体生长速率可由下式描述^[11]:

$$R_c = A(\Delta p)^2 \quad (1)$$

式中: R_c 为单位时间内的晶体生长速率; A 为结晶速率常数,随温度 T 变化有如下形式:

$$A = A_c \cdot \exp(-E_c/RT) \quad (2)$$

式中: A_c 为指前因子; E_c 为 CdSe 结晶活化能。这些数值可由热失重试验获得^[12]。

Δp 近似为原料界面处饱和蒸气压 p_s 与结晶界面处饱和蒸气压 p_c 之差,即

$$\Delta p = p_s - p_c \quad (3)$$

CdSe 的饱和蒸气压为

$$\lg p_{\text{CdSe}} = 9.93 - 11\,067/T \quad (4)$$

通过以上分析可知,晶体生长速率主要由源区温度 T_s 和生长区温度 T_c 决定,这对优化 CdSe 气相生长工艺具有重要的参考价值。然而,由于 CdSe

材料在 $1\,200\text{ K}$ 左右开始离解^[12],产生部分镉和硒单质元素蒸气,从而降低了饱和蒸气压,使 Δp 变小,导致 CdSe 晶体生长速率下降,因此,实验中 CdSe 晶体生长速率小于理论计算值。本文设定 T_s 为 $1\,300\text{ K}$, T_c 为 $1\,280\text{ K}$,图 3 为生长出的 CdSe 单晶。

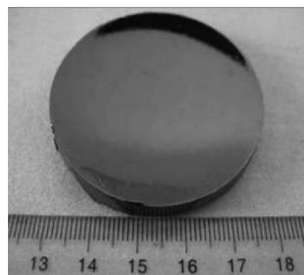


图 3 生长出的 CdSe 晶体

2.2 Raman 测试

图 4 为测得的 CdSe 晶片样品 Raman 图谱。

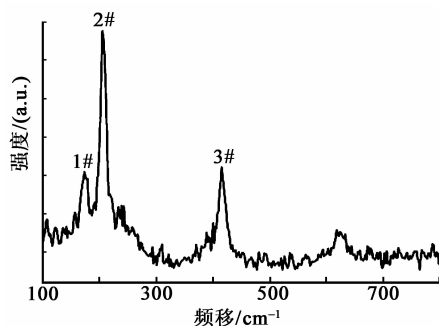


图 4 CdSe 晶片 Raman 图谱

由图 4 可见,生长的晶体为六方纤锌矿结构的 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 173.3 cm^{-1})和纵向光学声子(对应于图中 2# 和 3# 峰,峰位分别为 205.2 cm^{-1} 和 413.5 cm^{-1}),上述结果与文献[13]报道相符。

2.3 XRD 测试

图 5 为测得的 CdSe 晶片样品 XRD 图谱。

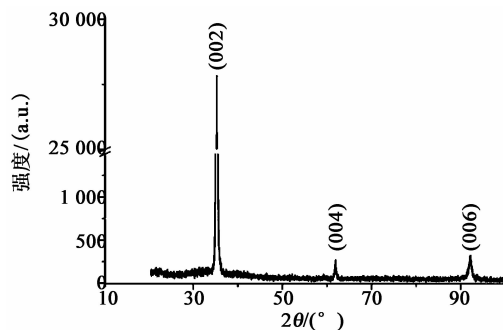


图 5 CdSe 晶片 XRD 图

由图5可见,衍射峰尖锐,对称性较好,且生长表面为(001)面,这与CdSe籽晶表面的晶向相同。

对样品进行X线双晶衍射测试,对应的衍射角为 $2\theta=25.4^\circ$,测得双晶衍射回摆曲线如图6所示,衍射峰半高宽约为108弧秒,表明晶体质量较好。

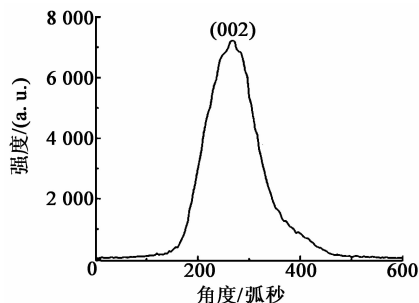


图6 $2\theta=25.4^\circ$ 时的双晶衍射回摆曲线

2.4 光学特性测试

图7为CdSe晶片样品在200~1000 nm波段的光学吸收谱。

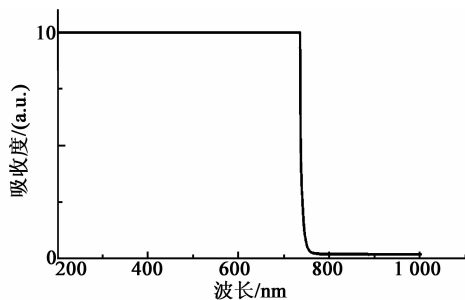


图7 CdSe晶片光学吸收谱

由图7可见,该材料的短波吸收限在730 nm左右,推算出其光学带隙约为1.70 eV,与文献[2]报道相符;同时,该材料在近红外波段内具有较好的光学透过特性。所以,CdSe可用于吸收可见光、透过近红外光的窗口材料。

3 结论

本文对CdSe晶体气相生长速率进行了研究,采用PVT法生长出CdSe单晶,并对其性能进行了表征,得到如下结论。

1) 结合气相法晶体生长动力学知识对CdSe气相生长速率进行了理论分析,表明晶体生长速率主要由源区温度 T_s 和生长区温度 T_g 决定,这对优化CdSe气相生长工艺具有重要的参考价值。

2) Raman测试表明,生长的CdSe晶体材料具有极性的纤锌矿型晶体结构。XRD谱图中衍射峰尖锐、对称性较好,且衍射峰半高宽较小,说明CdSe晶体材料的晶格完整性较好。

3) 光学特性测试表明该材料的短波吸收限约在730 nm;同时,在近红外波段内具有较好的光学透过特性。所以,CdSe可作为吸收可见光、透过近红外光的窗口材料。

参考文献:

- [1] CHEN H, HAYES M, MA X, et al. Physical properties and evaluation of spectrometer-grade CdSe single crystals [C]//S. I.: SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation, International Society for Optics and Photonics, 1998; 17-28.
- [2] FRESE 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.
- [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, 2006, 11: 1746.
- [5] VODOPYANOV K L. Megawatt peak power 8~13 μm CdSe optical parametric generator pumped at 2.8 μm [J]. Optics Communications, 1998, 150: 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]//S. I.: Proc of SPIE, 2002, 4784: 93-104.
- [7] 介万奇. 晶体生长原理与技术[M]. 北京:科学出版社, 2010.
- [8] ZENG T X, ZHAO B J, ZHU S F, et al. Optimizing the growth procedures for CdSe crystal by thermal analysis techniques [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 316: 15-19.
- [9] 吴海信,黄飞,倪友保,等. 中远红外非线性晶体材料CdSe生长及光学性能研究[J]. 量子电子学报, 2010, 27(6): 711-715.
- [10] 孔宏志,石伟东,王德昌. 用静态升华法制备CdSe单晶及其性质的观测[J]. 半导体学报, 1986, 7(1): 73-77.
- [11] 朱世富,赵北君. 材料制备科学与技术[M]. 北京:高等教育出版社, 2006.
- [12] 任锐. CdSe单晶体生长工艺与探测器性能研究[D]. 成都:四川大学, 2006.
- [13] RAYAPATI V, LIN P, 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: 11262-11268.