

在横向磁场中用 Bridgman 法 生长 HgCdTe 晶体

蓝慕杰 叶水驰 鲍海飞 周士仁 姚 枚
(哈尔滨工业大学)

摘 要 在横向磁场中用 Bridgman 法生长的晶体其轴向组分分布在中部和尾部具有相同的趋势, 在头部有三种类型的分布. 磁场通过对固液混合区对流的作用影响溶质的再分布和轴向组分分布. 突然施加磁场和中断磁场都引起轴向组分分布的突变. 当安瓿绕生长轴匀速旋转时, 晶体的径向组分分布既没有安瓿不旋转时的偏心特征, 也没有常规 Bridgman 法生长晶体的径向对称性. 尾部呈现圆锥状的凸起, 可能是旋转生长抑制胞状结构的证据.

关键词 HgCdTe Bridgman 法 磁场 组分
分类号 O782

文章编号 1005-3093(2000)01-0076-06

GROWTH OF HgCdTe CRYSTAL IN MAGNETIC FIELD BY Bridgman METHOD

LAN Mujie* YE Shuichi BAO Haifei ZHOU Shiren YAO Mei
(P.O.Box 328, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

ABSTRACT HgCdTe crystals were grown by Bridgman method in a transverse magnetic field. The composition of the center and tail of the crystal changed continually from the high value to the low value in the axial direction, and the composition distribution had the same trend in the different magnetic field, the distribution in the head of the crystal had three characterization. There was a redistribution process of the solute in the initial growth stage. The application of magnetic field influenced the redistribution of solute and the composition distribution along its axial by the convection in the solid-liquid interface. The compositional distribution in the axial direction decreased suddenly when the magnetic field was suddenly applied or removed. The compositional distribution along the axial did not change when the ampoule rotated with uniform velocity around its central axis, also which had neither the radial distribution's symmetry in standard Bridgman method, nor the deviation characterization from the central part in magnetic field, compositional distribution was uniform. The cone protrusion at the tail may provide the proof of rotation growth suppressing the cellular structural growth.

KEY WORDS HgCdTe, Bridgman method, magnetic field, composition

1999年6月14日收到初稿; 1999年6月22日收到修改稿.

本文联系人: 蓝慕杰, 哈尔滨市 150001, 哈尔滨工业大学 328 信箱

* To whom correspondence should be addressed

HgCdTe 是一种能通过改变组分而线性改变敏感波长的红外敏感材料. 用淬火-再结晶工艺难以获得足够大的晶粒^[1]; 富碲溶剂法的准平衡生长过程具有均匀的轴向组分分布, 但存在碲的夹杂^[2]; Bridgman 法工艺简单, 但晶锭的组分分布不均匀^[3]; 加速旋转坩埚技术 (ACRT) 的工艺条件过于苛刻^[4]; 半熔技术^[5]、限制两相混合法^[6]、控制热流^[7]和控制熔体混合的方法^[8]等实收率太低. 在 Bridgman 法中加磁场可改善晶锭径向组分分布的均匀性^[9,10]. 本文在横向磁场中用 Bridgman 法生长 HgCdTe 晶体.

1 实验方法

在横向磁场中用 Bridgman 法生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体. 将高纯 (5N 以上) Te、Cd 和 Hg 按 $x=0.2$ 的组分混合, 封入石英安瓿, x 为物质的量分数. 将安瓿置于生长炉的恒温区, 恒温 48h 后移到生长区. 磁场的方向垂直于晶体生长轴的方向.

各样品的生长条件为: 1# 晶锭, 在生长 14.5h (行程指示 3mm) 时加 0.3T 磁场; 2# 晶锭, 在行程 4.4mm 时加 0.3T 磁场, 行程为 15.8mm 时改为 0.45T; 3# 晶锭, 在生长开始即加 0.3T 磁场, 12.5h 后改为无磁场生长; 4# 晶锭, 开始生长时加 0.3T 磁场, 行程为 20.3mm 时改为无磁场生长, 行程为 24.7mm 时恢复磁场; 5# 和 11# 晶锭, 磁场为 0.3T; 6#、9# 晶锭为无磁场生长; 7# 晶锭, 磁场为 0.45T; 8# 晶锭, 磁场为 0.2T, 行程在 10~15mm 之间停掉磁场; 10# 晶锭, 磁场为 0.3T, 在 10~15mm 之间停掉磁场.

将晶锭以 1.2mm 的间距沿垂直于生长轴的方向切片, 以切片的序号为横坐标, 以用 X 射线光致荧光法测得的每个片子表面的平均组分 x 为纵坐标画轴向组分分布曲线. 以 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 的束斑, 1mm 的步距在切片表面用 X 射线能谱法测得微区组分, 绘制径向组分分布图.

在安瓿旋转的条件下生长晶锭时, 磁场强度为 0.3T. 安瓿的转速从 5r/min 开始, 每次提高 5r/min, 最后提高到 20r/min. 旋转安瓿时生长的晶锭表示为 $R1 \times \times$.

在分析晶锭的径向组分时, 以晶锭号 + 晶片号作为样品的编号, 前面的 1 位或 2 位数字是晶锭号, 后面 2 位数字是从头部至尾部排列的晶片顺序号, 例如, 319 表示第三只晶锭的第 19 个晶片, 1026 表示 10 只晶锭的第 26 个晶片.

2 结果与讨论

2.1 轴向组分分布

在不同强度的磁场下, 晶锭中部和尾部的轴向组分分布由高到低连续变化. 头部则有三种类型的分布特征, 如图 1 所示.

安瓿在恒温区合成后进入生长区时, 安瓿头部的温度处于相图的固液混合区, 熔体析出富 Cd 相, 因其密度较低, 因而向上浮起^[11], 从而在底部发生组分偏析, 出现富 Hg 相. 这个过程使固液混合区上部的 CdTe 含量增大并引起相反方向的扩散, 达到平衡后, 形成图 1 所示的组分分布, 这是垂直生长所特有的.

不加磁场, 上述过程伴随着晶体的生长以及固液界面的分凝, 多余的 Cd 因其分凝系数大于 1 而逐渐凝固到晶体中, 晶体的生长过程进入稳态阶段, 形成图 1a 所示的组分分布.

由于磁场对浮力对流的抑制, 使富 Cd 相的积累难以进行, 晶锭的轴向组分分布从较高的组分连续减小, 具有水平生长的组分分布特征 (图 1c). 3# 晶锭具有相同的组分分布特征, 说明磁场对固液混合区组分再分布的作用. 1# 晶锭的头部表现出不太明显的组分再分布特征. 因

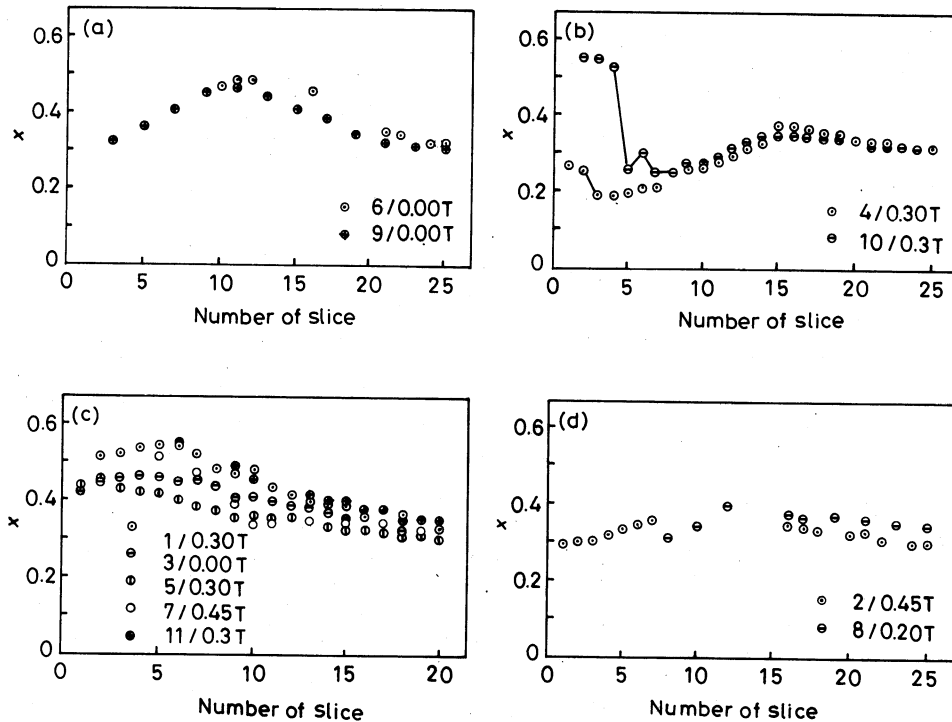


图 1 晶锭头部的轴向组分分布

Fig.1 Axial composition distribution of the head of crystals

(a) crystal 6[#] and 9[#]; (b) crystal 4[#] and 10[#]; (c) crystal 1[#], 3[#], 5[#], 7[#] and 11[#]; (d) crystal 2[#] and 8[#]

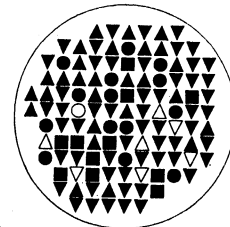
为在限制两相混合法^[12]中, 为了实现类似的再分布至少需要 48h.

图 1b 中 10[#] 晶锭的曲线体现了磁场对组分再分布的抑制. 当磁场中断时, 被抑制的再分布过程延续 (与图 1a 相比, 富 Cd 相产生的多余的 CdTe 尚未完全凝固), 界面浓度因被抑制的富 Cd 相上浮而降低, 晶体组分出现突降. 上浮的富 Cd 相使后面的组分呈现出类似于无磁场时先上升再下降的特征, 不过峰值低一些. 无磁场时以扩散和热对流两种方式进行从熔体到固液界面的溶质传输. 重新加上磁场抑制了对流传质, 使界面溶质浓度降低, 晶体组分突降. 随后由于从熔体到界面的浓度梯度的增大, 扩散流密度增大, 组分回升. 这是磁场导致组分突降的原因 (图 1d).

2.2 安瓿旋转使径向组分分布均匀化

图 2 中的图标表示 Cd 的原子百分比的范围. 可以看出, 在磁场中旋转生长的 HgCdTe 晶体, 其径向组分分布既不同于无磁场下的径向对称分布, 也不同于无旋转时的偏心分布^[10], 表现出平均化的特征.

○ 00.0-11.8
□ 11.8-12.5
△ 12.5-13.2
▽ 13.2-13.9
● 13.9-14.6
■ 14.6-15.3
▲ 15.3-16.0
▼ 16.0-100%



No.R108

图 2 安瓿旋转时晶锭的径向组分分布

Fig.2 Radial compositional map of the ingot when ampoule rotated

把晶片上两条相互垂直的直径上的组分分布绘制在一起, 以比较径向组分分布的变化 (图 3). 图 3a 中样品 R108 的两条虚线是直径附近相距 1mm 的两条平行线上的组分分布. 图中横

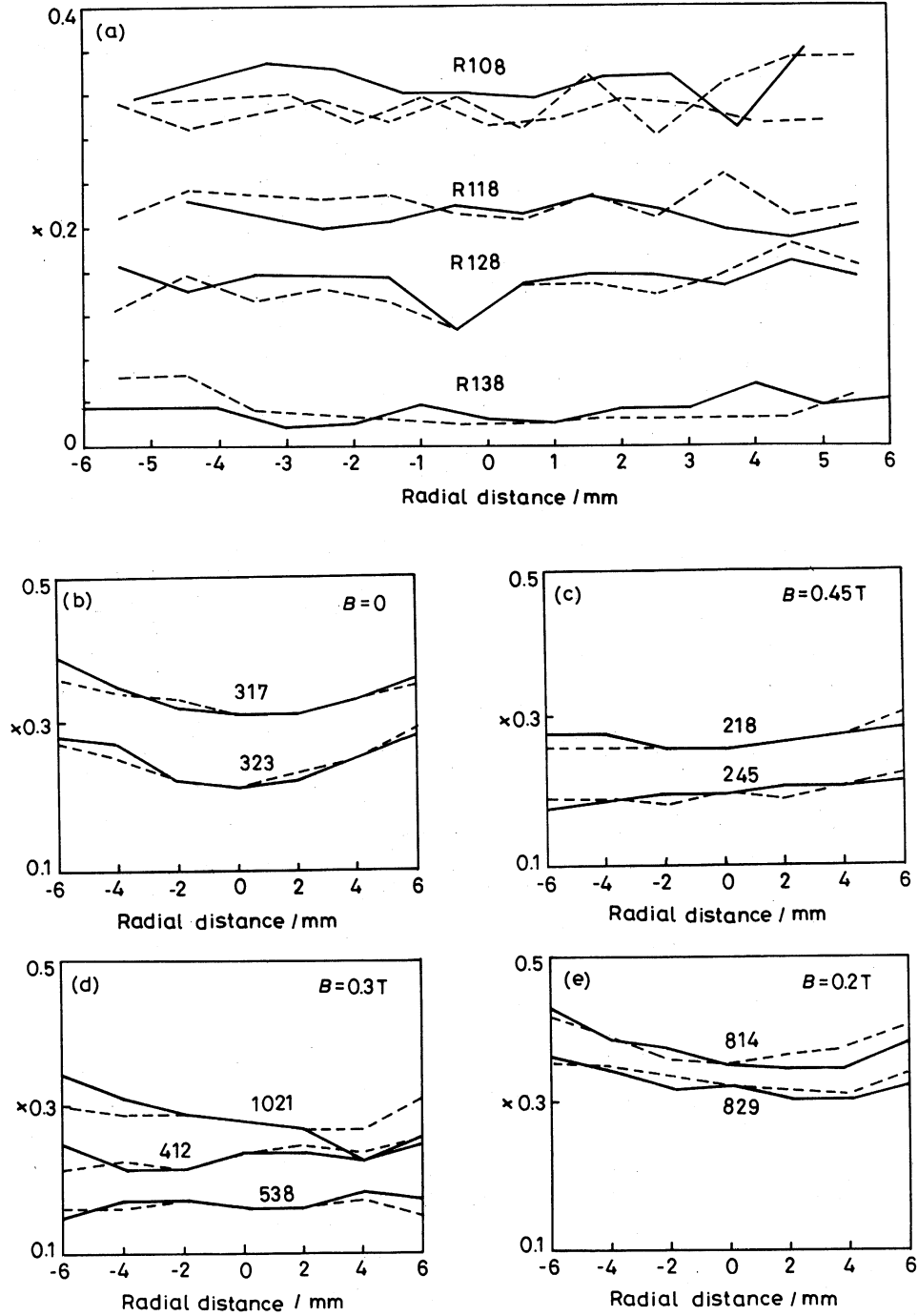


图 3 各种生长条件下的径向组分分布

Fig.3 Radial compositional distribution of ingot grown with various conditions

坐标值表示到晶片表面中心的距离, 纵坐标值是 CdTe 的物质的量分数. 图 3 表明, 随着磁场强度的增大, 由于固 / 液界面形状对组分分布的影响, 固 / 液界面从径向对称的凹形逐渐转变成偏心的凹形, 在磁场为 0.45T 时为一斜平面. 在 0.3T 磁场下旋转生长时, 固 / 液界面可以看作偏心凹形围绕生长轴的平均化, 样品的径向组分分布曲线多次起伏, 失去对称或偏心的特征, 趋于均匀化.

在无磁场时, 如果安瓿匀速旋转, 由于熔体的粘性, 晶体和安瓿壁带动熔体一起旋转. 在加速旋转情况下, 安瓿与熔体之间存在角速度差和剪切应力, 引起强制对流. 角加速度的大小及变化通过熔体的粘滞系数、密度等流体力学性质决定了对流的形式和状态, 从而影响着熔体中的传质和传热过程. 这是 ACRT 的原理^[4]. 磁场改变了对流状态和界面形状, 但是这种作用是不对称的. 安瓿匀速旋转, 改善了磁场作用的“径向均匀性”, 使偏心或倾斜的界面均匀化, 从而获得更为均匀的径向组分分布.

2.3 对晶锭尾部凸起的解释

安瓿在磁场中旋转时晶锭的尾部出现圆锥状凸起 (图 4), 可以从固 / 液界面的形态得到解释. 安瓿不旋转时, 固 / 液界面附近存在着过冷引起的胞状或枝晶结构, 使剩余的熔体平展地吸附于其中. 在旋转生长条件下, 由于熔体和固体之间的相对运动, 使杂质边界层变薄, 抑制枝晶的生长, 因而界面是平滑的, 使表面张力发生作用. 当剩余熔体脱离安瓿壁后, 生长界面散热的唯一途径是轴向散热, 造成界面凹向固体, 以利于液滴的稳定. 可见, 这种圆锥状凸起的尾部可能成为旋转生长减薄杂质边界层, 进而抑制胞状结构或枝晶生长的佐证.

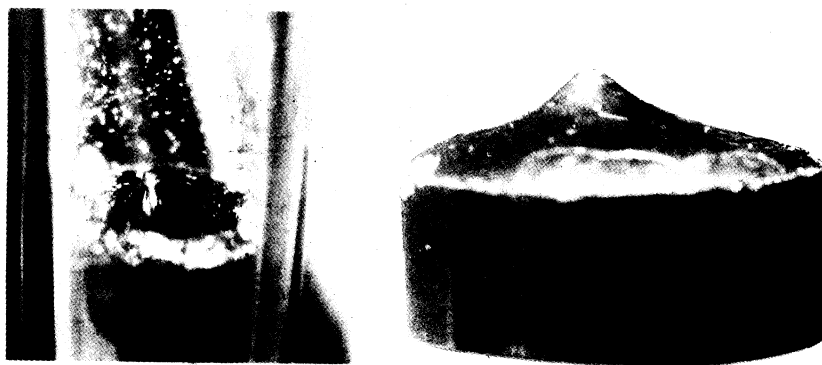


图 4 旋转生长晶锭尾部的凸起

Fig.4 Taper tail of the ingot grown with rotation

3 结 论

生长过程中, 突然施加或去掉磁场都使 CdTe 的物质的量分数突降. 在磁场中旋转安瓿生长使径向组分分布失去对称或偏心的特征, 趋于均匀化. 旋转生长可能减薄生长界面处的杂质边界层, 进而抑制胞状结构或枝晶.

参 考 文 献

- 1 B.E.Bartlett, *J.Mater.Sci.*, **4**, 266(1969)
- 2 J.K.Futdyna, *J.Appl.Phys.*, **53**, 7637(1982)
- 3 D.A.Nelson, W.M.Higgins, R.A.Lancaster, *Proc. Soc. Phpto-Opt. Instrum. Eng.*, **225**, 48(1980)
- 4 P.Capper, *J. Crystal Growth and Charact*, **19**(4), 259(1990)
- 5 J.T.C.Harman, *J.Elec.Mats.*, **1**, 230(1972)
- 6 S.Takeyama, S.Narita, *J.Jpn. Appl. Phys.*, **24**, 1270(1985)
- 7 J.C.Clayton, M.C.Davidson, *J. Crystal Growth*, **60**, 374(1982)
- 8 P.Capper, C.L.Jones, E.J.Pearce, M.J.T.Quelch, *J. Crystal Growth*, **62**, 487(1983)
- 9 C.H.Su, S.L.Lehoczky, F.R.Szofran, *J. Crystal Growth*, **109**, 392(1991)
- 10 蓝慕杰, 赵显峰, 周士仁, *激光与红外*, **26**(1), 57(1996)
- 11 J.C.Schmitm, *J. Crystal Growth*, **65**, 249(1983)
- 12 A.Rogalski, *J. Infrared Phys.*, **31**, 117(1991)