

文章编号: 1672-8785(2021)04-0030-05

## 基于亚沸蒸馏的高纯溴提纯工艺改进

孙书奎 吴 卿

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

**摘 要:** 由于碲镉汞薄膜材料中杂质的含量对红外探测器件性能的影响很大, 因此对衬底表面加工过程中使用的溴甲醇腐蚀液的纯度提出了非常高的要求。采用改进的亚沸蒸馏装置对高纯溴溶液进行了进一步的蒸馏提纯, 并根据等离子质谱分析仪(ICP-MS)的杂质含量测试结果对实验条件进行了优化。结果表明, 该方法可以进一步降低提纯溴中的杂质含量, 进而有利于提升碲镉汞红外焦平面探测器的性能。

**关键词:** 碲镉汞; 提纯; 等离子质谱分析仪

**中图分类号:** TQ406 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.04.006

## Improvement of Purification Process of High Purity Bromine Based on Sub-Boiling Distillation

SUN Shu-kui, WU Qing

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

**Abstract:** Because the content of impurity in HgCdTe thin film materials has a great influence on the performance of infrared detectors, the requirement for the purity of bromide methanol etching solution used in the substrate surface processing is very high. In this paper, an improved sub-boiling distillation device is used in further purification of high purity bromine solution, and the impurity content is further reduced by optimizing the experimental conditions according to the results of ICP-MS, which is beneficial to improve the performance of HgCdTe infrared focal plane detectors.

**Key words:** mercury cadmium telluride; purification; ICP-MS

### 0 引言

作为目前最重要的一种红外探测器材料, 碲镉汞具有禁带宽度可调、光吸收系数大、载流子寿命较长以及热激发速度低等特点<sup>[1]</sup>。虽然近年来Ⅲ-V族与 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 等超晶格量子阱探测器及材料得到了迅速发展, 但是由于基本物

理性能的限制, 它们的性能无法与碲镉汞相比拟。目前, 生长碲镉汞薄膜材料的方法主要包括液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)以及金属有机气相外延(Metal-Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD)等。其中, 在碲镉汞衬底

收稿日期: 2020-09-22

作者简介: 孙书奎(1975-), 男, 北京人, 工程师, 主要从事红外材料的相关技术研究。

E-mail: 13621242649@163.com

上采用 LPE 法生长碲镉汞薄膜的工艺是目前高性能长波及甚长波红外探测器组件的主要技术路线。

由于禁带宽度非常窄, 长波碲镉汞薄膜材料中的各种杂质和缺陷都会对探测器性能产生不良影响。因此, 如何减少材料中杂质污染的来源成为进一步提升探测器整体性能的主要方向之一。在外延生长碲镉汞薄膜之前, 碲镉汞衬底材料必须经过溴甲醇腐蚀处理来去掉表面的氧化层。此外, 为了提高衬底表面质量及平整度, 通常采用主要成分为溴以及乙二醇等其它有机溶剂的腐蚀溶液来对衬底表面进行化学抛光处理。溴甲醇溶液中的杂质元素特别是金属杂质的含量会直接影响衬底表面与外延薄膜中的杂质浓度, 甚至还会影响薄膜的晶体质量。

本文介绍了一种溴的亚沸蒸馏装置以及蒸馏条件, 并对其提纯效果进行了定量分析。

## 1 主要杂质对红外器件性能的影响

表 1 列出了碲镉汞薄膜材料制备过程中主要的杂质元素及其作用情况。I 族元素(如 Li、Na、K、Cu、Ag 等)替代金属晶格位置以及 V 族元素(如 N、P、As、Sb 等)替代 Te 的位置时呈现受主

杂质的作用。其中, As、Sb 和 P 在高汞压气氛下占据阴离子的晶格位置时呈现为受主杂质; 在低汞压下占据阳离子的晶格位置时呈现施主杂质的作用, 从而表现出两性杂质的特点。

I 族的主要杂质元素在生长以及退火过程中具有较快的扩散速率, 容易从碲镉汞衬底扩散至碲镉汞薄膜材料。在 MBE 生长过程中还发现, Cu 从衬底材料迁至碲镉汞薄膜时会导致差的电学性能。

在碲镉汞材料中, Cu 占据阳离子的晶格位置时呈现为受主杂质。在冷却过程中, 它聚集在材料缺陷的周围, 并会进一步损害材料的晶体质量以及电学性能。当前 Cu 杂质主要来源于晶体生长过程中的高温石英管。当 Cu 的杂质含量过高时, 它会成为碲镉汞薄膜材料中最主要的受主杂质背景元素。

In 在碲镉汞材料中代替 Hg 和 Cd 的晶格时呈现施主杂质的作用。在低掺杂浓度下, 它由于无需进行激活处理(激活能约为 11eV)而被广泛用于制备 n 型掺杂碲镉汞薄膜材料。但是 In 的扩散速率较高, 在 300 K 温度下的扩散系数为  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

表 1 碲镉汞薄膜材料中的掺杂元素及相关情况

元素	种类	掺杂作用	LPE		MOCVD	
			Hg	Te	Hg	Te
Li	I A	A(m)		A		
Cu	I B	A(m)	A	A		
Au	I B	A(m)	A	I		
Al	III B	D(m)	D	D		D
Ga	III B	D(m)	D	D		D
In	III B	D(m)	D	D	D	D
Si	IV A	D(m), A(t)		D		D
Ge	IV A	D(m), A(t)	D			
P	V A	A(t)		I(A)	A	I
As	V A	A(t)	A	I(A)	A	I
Sb	V A	A(t)	A	I(A)	A	
I	VII A	D(t)		D		
Fe	VIII B	I(m), D(t)	I			

注: m 表示金属格点, t 表示碲格点, A 表示受主状态, D 表示施主状态, I 表示非激活状态, I(A) 表示需要高温退火激活

V 族杂质元素在碲镉汞材料中占据 Hg 和 Cd 阳离子的晶格位置时呈现施主特性,而在占据 Te 阴离子的晶格位置时则呈现受主特性。通过高温扩散和离子注入的方式将 As 元素掺入碲镉汞材料时,它呈现出一种非激活的电补偿状态,并且不容易迁移。但是材料在 300 K 下退火时它会变成呈现施主特性,而在 400 K 下退火时则呈现受主特性。与 As 类似,碲镉汞材料中的 Sb 和 P 元素也具有受主和施主两种状态,而且退火条件更加复杂。

O 是在碲镉汞材料生长过程中被引入的杂质元素,且处于激活状态。由于 O 是施主杂质,当其含量较高时 n 型碲镉汞薄膜材料的载流子浓度会增大。通过有效控制碲镉汞薄膜材料中的 O 含量, n 型  $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$  材料在 77 K 下的载流子浓度小于等于  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , 电子迁移率为  $4 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 载流子寿命的最大值为 74  $\mu\text{s}$ 。这表明 O 在碲镉汞薄膜材料中是一种主要的背景杂质。

对于不同组分的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  材料,杂质元素的电激活率不同。例如,当  $x < 0.3$  时, Cl 的激活率非常低;而当  $x > 0.3$  时, Cl 的激活率为 100%。As 和 Sb 元素的特点与 Cl 相似。

大多数杂质元素在碲镉汞材料中是被电激活的,但也有一些杂质一直处于未激活状态,从而在能带中引入深能级,并导致少数载流子寿命的减少。特别是 Fe 和 Au 两种元素,由于在碲镉汞材料中的激活率特别低,在掺杂浓度为  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  时的载流子浓度只能达到  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  的水平。它们虽然电激活率低,但是会大大减少少数载流子的寿命,进而影响材料的电学性能。

## 2 提纯试验

为了减少溴溶液中的杂质种类及含量,对碲镉汞薄膜材料制备过程中的主要化学试剂——溴的纯度提出了更高的要求。根据溴的物化性质,采用亚沸蒸馏方法来对其进行提纯<sup>[2-3]</sup>。

### 2.1 溴的亚沸蒸馏提纯原理及装置设计

亚沸提纯主要的操作是将待提纯的液体加

热到其沸点以下的  $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 。由于该温度未达到液体的沸点,为了使大量蒸气颗粒组成的气相状态与液相保持平衡,蒸气颗粒变为分子状态。此时,蒸气中有金属离子或固体微粒的可能性极低,甚至根本不存在。然后在气相空间中放一个冷凝管表面温度远低于被加热液体温度的冷凝器,使得以分子状态存在于气相空间的蒸气又在冷凝管上冷凝成液体。将它收集起来就得到了采用亚沸蒸馏方法提纯的液体。

本文在借鉴以前水和其它试剂提纯装置的基础上,根据溴的特点改进了石英亚沸蒸馏器(见图 1)<sup>[4]</sup>,从而提高溶液温度的控制精度、稳定控制蒸馏速率以及降低杂质含量。

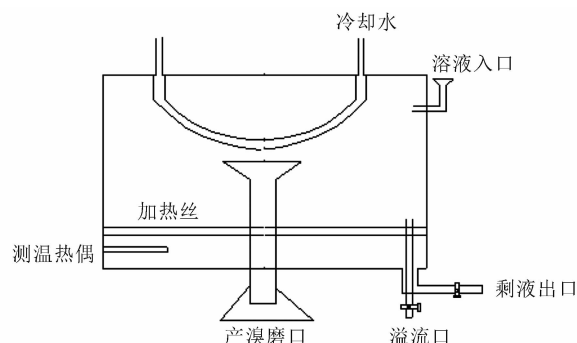


图 1 石英亚沸蒸馏装置的结构示意图

### 2.2 溴的亚沸蒸馏提纯试验过程

在试验前,严格清洗亚沸蒸馏装置以减少杂质污染。采用氢氟酸清洗石英装置内壁,再用氢氧化钠溶液反复多次清洗石英装置,然后用去离子水冲洗直到水珠不再粘附在其内壁上,接着用王水浸泡 3 h 以上,并用去离子水冲洗干净,最后采用无水乙醇进行脱水处理。

将待提纯的溴加入石英亚沸蒸馏装置中,加上冷却水并将水压调至 0.05 MPa。加热时,将溶液温度控制在溴的沸点以下(低于  $58.5^\circ\text{C}$ ),并将流速精确而稳定地控制在 100 滴/min 左右。在整个工艺过程中,需根据试验情况及测试结果不断优化溶液的加热温度,并保持稳定的蒸馏速率。丢掉最初的蒸馏液,然后持续收集提纯后的溴溶液。经过多次试验,最终确定了提纯工艺的最佳条件(见表 2)。

表 2 提纯工艺的最佳条件

提纯温度/°C	时间/h	流速/(滴/min)	产量/mL
33~38	2	100	150

### 3 杂质分析和结果讨论

半导体中微量的杂质都会对器件性能产生重大的影响。为了使杂质浓度的分析结果达到  $10^{-9}$  或  $10^{-12}$  量级, 采用灵敏度较高的 ICP-MS 来分析提纯前后对半导体器件性能影响较大的杂质元素的含量(结果见表 3)。可以看出, 采用亚沸蒸馏工艺提纯后溴溶液中的杂质含量明显减小(降至 1ppb 左右), 可以满足碲镉汞红外探测器器件对杂质含量影响的要求。

表 3 ICP-MS 对溴溶液中无机杂质的分析结果

杂质元素	提纯前/ppm	提纯后/ppm
Fe	20	0.0005
Bi	2	0.0001
Ca	20	0.001
Ti	10	0.0001
Pb	10	0.0001
Co	2	0.0001
Ni	9	0.0005
Cd	3	0.0001
Na	—	0.0014
Cu	7	0.0003
Ag	2	0.0002
Au	—	0.0001
Mn	8	0.0003
Cr	3	0.0002
Al	10	0.0003

由于碲镉汞材料制备工艺过程较长, 每个步骤都有可能引入杂质。原材料、碲镉汞衬底、石墨舟以及氢气和氩气的纯度等都会产生影响。通过优化和改进部分工艺来有效减少杂质的引入, 可将制备的长波碲镉汞薄膜中的杂质元素含量控制在非常低的水平。表 4 列出了采用 GDMS 测试的碲镉汞材料中的杂质含量数据。

### 4 结论

基于石英亚沸蒸馏装置的溴提纯法简单有

表 4 采用 GDMS 测试的碲镉汞材料中的杂质含量

杂质元素	杂质含量/ppb	杂质元素	杂质含量/ppb
Li	11	Ag	<6
Be	<4	Cd	0.016
B	<5	In	<4
C	380	Sn	<15
N	20	Sb	<65
O	970	I	<1000
F	<10	Cs	<7
Na	<4	Ba	<6
Mg	<4	La	<0.2
Al	<2	Ce	<0.4
Si	<7	Hf	<0.8
P	<2	W	<1
S	<3	Pt	<5
Cl	730	Au	<25
K	<30	Ti	<40
Ca	<30	Pb	<3
Sc	<2	Bi	<1
Ti	<1	Th	<0.3
V	<0.5	U	<4
Cr	<6	Se	<20
Mn	<10	Rb	<2
Fe	4	Sr	<0.8
Co	<1	Y	<0.6
Ni	<2	Zr	<0.7
Cu	<5	Nb	<0.5
Zn	<10	Mo	<1
Ga	<3	Ge	<9
As	<25		

效。通过改进亚沸蒸馏工艺条件, 主要杂质的含量可降低几十至几百倍。降低溴甲醇溶液中的杂质含量可以极大程度地减少该溶液在腐蚀过程中对碲镉汞衬底的污染, 进而提升 LPE 生长碲镉汞薄膜的质量。这样可以大大提高碲镉汞红外探测器材料的电学性能, 从而提高红外探测器组件的性能。

### 参考文献

- [1] 赵绪然, 裴广庆, 杨秋红, 等. 液相外延技术发展现状 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(6): 1307-1312.
- [2] Grushka E. Characterization of exponentially modified Gaussian peaks in chromatography [J]. Ana-

*lytical Chemistry*, 1972, **44**(11): 1733–1738.

- [3] Zief M, Mitchell J W. Contamination control in trace element analysis [J]. *Environmental Pollution*, 1978, **15**(4): 312.
- [4] 郑鹤鸣. 高压釜 [J]. *分析化学*, 1978, **7**(3): 244.

(上接第 8 页)

- [21] Xu Q, Zhao X, Di W, et al. Noise Mechanisms Investigation in Pyroelectric Infrared Detectors Based on Mn-doped  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.27 $\text{PbTiO}_3$  vs.  $\text{LiTaO}_3$  Single Crystals [J]. *Infrared Phys Technol*, 2014, **67**: 350–353.
- [22] Xu Q, Zhao X, Li X, et al. 3D-printing of Inverted Pyramid Suspending Architecture for Pyroelectric Infrared Detectors with Inhibited Microphonic Effect [J]. *Infrared Phys Technol*, 2016, **76**: 111–115.

(上接第 24 页)

### 参考文献

- [1] 李进武. 红外焦平面探测器快速启动的影响因素分析 [J]. *红外*, 2017, **38**(12): 13–16.
- [2] 牟宏山, 陈静, 乔育花. 快速制冷型红外焦平面成像制导系统设计 [J]. *红外与毫米波学报*, 2016, **35**(3): 310–316.
- [3] 周赞熙. 实现红外探测器快速制冷的设计考虑 [J]. *红外与激光技术*, 1989, **18**(4): 21–22.
- [4] 林国画, 孟令伟. 杜瓦热耗的影响因素分子 [J]. *激光与红外*, 2017, **47**(2): 195–197.
- [5] 于小兵. 微型杜瓦绝热与真空保持的分析 [J]. *激光与红外*, 2004, **34**(4): 275–278.