

文章编号: 1672-8785(2021)09-0014-07

# 碲锌镉晶体合成过程中的放热 控制和反应机理研究

李尚书 周昌鹤 徐 超

(中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

**摘 要:** 碲锌镉(Cadmium Zinc Telluride, CZT)是碲镉汞(Mercury Cadmium Telluride, MCT)红外焦平面器件的重要衬底材料, 其合成过程存在强烈的放热现象。因此控制放热是 CZT 多晶材料合成工艺平稳进行的基本条件。通过改变初始旋转倾角可有效调控合成反应的放热强度和放热速率: 大倾角有利于获得缓慢且稳定的工艺过程。基于实验结果和热力学计算分析可知, 合成反应经过镉-碲的液-固相反应和液-液相反应两个阶段完成。同时实验结果表明, 反应的放热量大小决定了在高温下是否会发生第二次反应。最后对二次反应发生的相关机理进行了分析。

**关键词:** 碲锌镉; 合成反应; 放热速率; 反应原理

中图分类号: TN3 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.09.002

## Study on Controllable Heat Release and Reaction Mechanism During Synthesis of CdZnTe Crystal

LI Shang-shu, ZHOU Chang-he, XU Chao

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Devices, Chinese  
Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** Cadmium zinc telluride (CZT) is an important substrate material for mercury cadmium telluride (MCT) infrared focal plane array devices. There is a strong exothermic phenomenon during the synthesis of CZT polycrystal. Therefore, controlling the heat release is the basic condition for the smooth progress of the CZT polycrystal material synthesis process. The exothermic intensity and rate of the synthesis reaction can be effectively controlled by changing the initial tilt angle, and a large tilt angle is beneficial to obtain a slow and stable process. Based on the experimental results and thermodynamic analysis, it is shown that the synthesis reaction can be divided into two stages, including liquid-solid phase reaction and liquid-liquid phase reaction between Cd and Te. Meanwhile, the experimental results show that the amount of heat released from the synthesis reaction determines whether the second reaction will occur at high temperatures. Finally, the related mechanism of the secondary reaction is analyzed.

**Key words:** CdZnTe; synthesis reaction; exothermic rate; reaction mechanism

收稿日期: 2021-01-22

作者简介: 李尚书(1992-), 男, 四川苍溪人, 博士, 主要从事碲锌镉晶体材料生长和缺陷抑制研究。

E-mail: shangshuli@mail.sitp.ac.cn

## 0 引言

MCT 红外探测器由于可覆盖整个能量探测范围(0.1~1.0 eV)而占据着红外探测领域的重要地位,如今已被广泛应用于海洋、气象、环境、资源等方面<sup>[1]</sup>。CZT 与 MCT 之间具有很好的晶格适配度,可有效降低 MCT 外延层的失配位错密度,因此成为 MCT 焦平面器件最优选择的衬底材料<sup>[2-3]</sup>。CZT 单晶是以多晶晶锭为原材料,利用垂直布里奇曼(Vertical Bridgman, VB)法、垂直梯度凝固(Vertical Gradient Freeze, VGF)法、移动加热区法(Traveling Heater Method, THM)等技术缓慢生长得到的<sup>[4-6]</sup>。

CZT 多晶材料的合成方法包括液相合成、气相合成、溶液合成和机械合金化等。其中,液相合成是使用最广泛的一项技术<sup>[7-11]</sup>。CZT 液相合成将单质作为原材料,在水平炉中对其进行相关反应合成,但具体的技术细节并未在文献中过多报道,合成机理也有待完善。液相合成技术的核心在于如何对反应放热进行有效控制,其影响因素有很多,比如单质的物料状态、合成炉的几何结构、加热速率、堆料状态等<sup>[5]</sup>。文献<sup>[12]</sup>表明,反应容器倾角和温度梯度等因素对合成过程中的放热速率和物料损失等有显著影响<sup>[12]</sup>。

本文采用液相合成法制备 CZT 多晶材料,研究合成过程中的热量控制关键因素及调控方法,并基于实验结果和理论热力学分析,阐释液相合成工艺过程中的元素相互作用和反应机理。

## 1 实验

采用高纯(7N)棒状的碲(Te)、锌(Zn)、镉(Cd)单质作为原材料。按化学计量数配比称取各单质原料,并将其装入经熏碳处理的石英安瓿中。熏碳处理的作用是避免晶料与安瓿内壁直接接触而引入杂质。然后将安瓿抽至高真空状态( $\leq 5 \times 10^{-6}$  Pa),并进一步利用氢氧焊接工艺将其密封。最后将装有原料的密封安瓿

置于合成反应炉中进行 CZT 多晶合成。为保证温场均匀稳定,合成反应炉采用两段电阻丝加热模块,并利用 PID 程序进行控温。实验中,首先将反应炉以一定升温速率升至 Te 熔点左右以开始反应。待反应结束后,进一步升温至 CZT 晶体熔点之上,并保温一定时间以确保熔体混合均匀,最后缓慢降至室温。此外,采用一支贴近安瓿外壁的热电偶监测合成过程的温度变化,并以此分析工艺参数对合成过程中热量释放程度的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物料状态对放热强度和速率的影响

以单质为原料来合成 CZT 时,存在一个强烈放热的反应过程,而且放热过程伴随着安瓿管内 Cd 压的增加。如果不对反应过程中的热量释放进行有效控制,那么瞬时增加的 Cd 压可能会超过安瓿所能承受的最大压力,从而引发安瓿炸裂和合成炉毁坏等风险。如上所述,控制合成过程的因素有多种。已有研究者对安瓿倾角和堆料方式进行了详细研究<sup>[12]</sup>。本文主要研究物料状态对 CZT 合成中反应放热强度和速率的影响。在本工艺中,影响物料在安瓿中堆放状态的因素为初始旋转倾角,即把装有物料的安瓿水平放置进合成炉后,再将合成炉倾斜旋转一定角度,最后回转至水平状态。这样可使安瓿中的物料处于不同的堆放状态,如图 1 所示。

实验分别采用 15°、30°、45°以及 60°初始倾角,研究不同初始倾角条件下的反应放热情况。图 2(a)所示为不同初始倾角对反应过程中温度变化的影响规律。可以看出,随着初始倾角的增大,反应的放热峰高度逐渐降低,四个初始倾角所对应的放热峰高度分别为 263℃、162℃、80℃以及 37℃。用单位时间内测温点的温度变化速率表征反应过程的放热速率,如图 2(b)所示。当采用较小的初始倾角(如 15°和 30°)时,反应在很短的时间内就具有很高的放热速率。经过 100 s 左右就达到约 1.0 °C/s 和 0.6 °C/s 的最大值,说明反应非常强烈。当

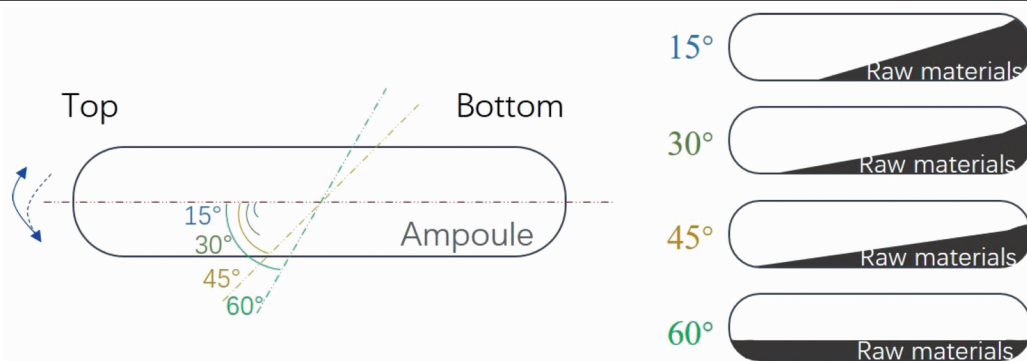


图1 CZT材料合成工艺中初始旋转倾角和物料堆放状态的示意图

将初始倾角增加到 $45^\circ$ 时,放热速率的提升明显变得缓慢,经过300 s后才达到最大值(约 $0.2\text{ }^\circ\text{C/s}$ )。继续将初始倾角增至 $60^\circ$ ,尽管达到最大放热速率的时间较短,但其 $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速率表明该反应过程非常温和、缓慢。表1列出了不同初始倾角条件下的反应平均放热速率数据。可以看出,增大倾角有利于获得平稳的反应过程。

利用初始旋转倾角调控合成反应放热的机理主要体现在改变了反应物在安瓿内的堆放状态:初始物料状态为底部含量高于前部含量;水平放置后,物料呈“三角形”分布;通过初始倾斜并增加倾斜角度后,物料状态逐渐由“三角形”分布变为“矩形”分布(如图1所示),这样物料在水平方向上的分布变得更加均匀。均匀分布可避免单质间的反应集中发生在底部低温区,使其缓慢地从高温区向低温区逐渐自蔓延发生。

此外,分别在 $15^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $60^\circ$ 初始倾角条件下进行多轮CZT多晶材料合成试验,以确定不同初始倾角所决定的反应放热峰高度范围(结果见图3)。Stage I、II、III、IV分别代表以上各个初始倾角的阶段试验。可以很明显地看出,尽管初始倾角相同,但放热峰高度并不是某一恒定数值,说明还存在其他影响合成反应放热的因素。根据实际的试验情况可知,主要因素还包括单质物料的形状大小、质量配比以及物料排列方式等。大量试验结果表明,采用 $15^\circ$ 初始倾角时,放热峰高度处在 $180\sim 260^\circ\text{C}$ 范围内;采用 $30^\circ$ 初始倾角时,放热峰高度在 $130\sim 175^\circ\text{C}$ 之间。采用更大的 $45^\circ$ 和 $60^\circ$ 初始倾角时,放热峰高度则分别处在 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 和 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 范围内。从上述结果中可以看出,随着初始倾角的增大,反应放热峰高度在整体上仍是逐渐降低的趋势,说明调节合适的初始倾角可保证合成过程的平稳、安全运行。

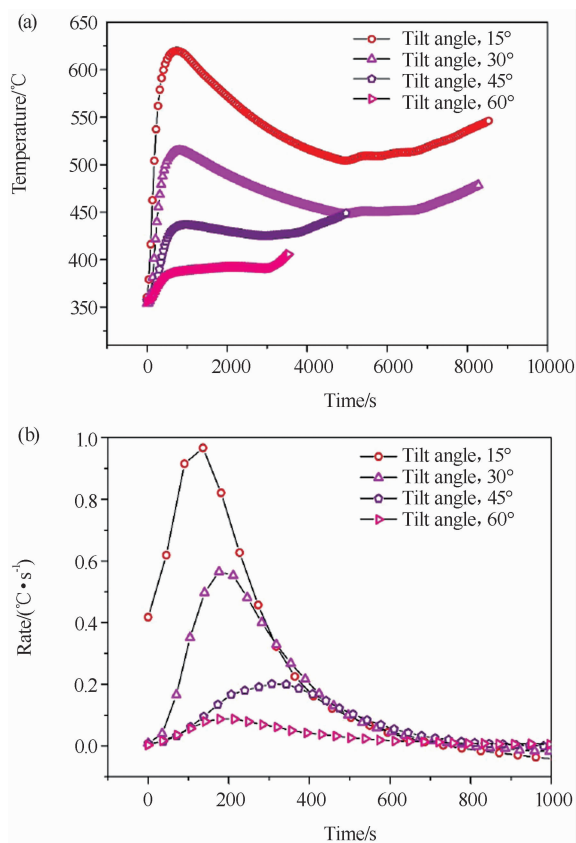


图2 不同初始倾角对合成反应放热的影响:(a)温度-时间变化曲线;(b)温度变化率-时间变化曲线

表 1 不同初始旋转倾角条件下的反应放热结果及平均放热速率

旋转倾角/ $^{\circ}$	反应起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	放热峰高度/ $^{\circ}\text{C}$	起始至峰值温度时间/s	平均放热速率/ $(^{\circ}\text{C}/\text{s})$
15	358	621	263	732	0.36
30	354	516	162	814	0.20
45	357	437	80	981	0.08
60	356	393	37	2223	0.02

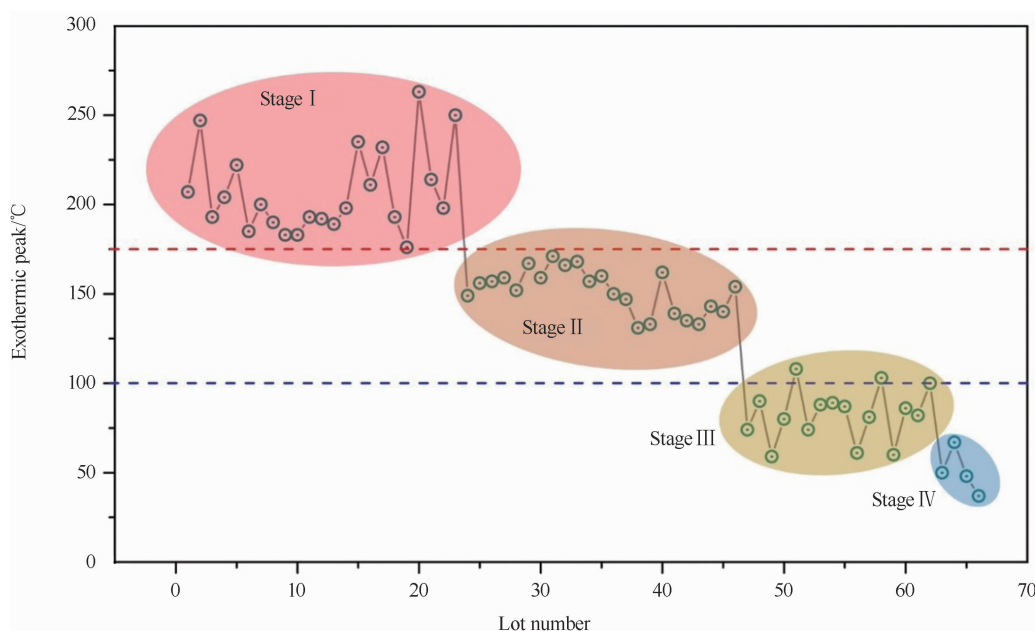


图 3 不同初始倾角对 CZT 合成反应放热峰高度范围影响的重复性试验结果

## 2.2 合成过程的反应机理

值得注意的是, 平稳缓慢的过程有利于获得合成反应的详细机理信息。我们在以上批量试验中发现, 当反应放热峰高度很低(如  $50^{\circ}\text{C}$ )时, 在后续的升温过程中会出现第二个放热峰, 说明低温时反应并未进行彻底。图 4 所示为不同初始放热峰高度情况下第二放热峰的变化规律: 初始放热峰高度越低 ( $74^{\circ}\text{C} \rightarrow 59^{\circ}\text{C} \rightarrow 48^{\circ}\text{C}$ ), 相应的第二放热峰高度就越高 ( $11^{\circ}\text{C} \rightarrow 22^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ )。以上现象说明, 低温下放热过少会导致没有足够热量驱动合成反应的持续发生。该试验还表明, 将初始放热峰高度控制在  $80^{\circ}\text{C}$  以上时, 低温下便会完全反应, 不会出现第二放热峰。

为了研究 CZT 合成过程的反应机理, 需要对该过程中可能发生的反应进行热力学分析。所需热力学数据来自于《实用无机物热力

学数据手册》和 HSC 软件数据库<sup>[13]</sup>。需要指出的是, 由于 Zn 在原料中的含量较少, 本文忽略 Zn 组分对主要反应的影响。图 5 所示为 Cd 与 Te 相互反应的标准生成吉布斯自由能变化(Gibbs Free Energy Change,  $\Delta G^{\theta}$ )曲线。可以看出, 反应的  $\Delta G^{\theta}$  值小于 0, 说明反应在工艺温度范围内是热力学可行的。另外, 图中曲线的弯折处表示在该温度条件下发生了相变反应。它们对应于 Cd、Te 和 CdTe 的熔点和沸点。表 2 列出了三者的相关物性参数。值得注意的是, 尽管固态条件下 Te 和 Cd 在热力学上可能发生反应(见图 5), 但实际反应开始的温度均高于  $350^{\circ}\text{C}$ (见表 1), 说明促进反应发生的动力学条件不足。根据实验结果和理论分析可以推测合成反应过程主要包含两个阶段: Cd 和 Te 的液-固相反应以及 Cd 和 Te 的液-液相反应。

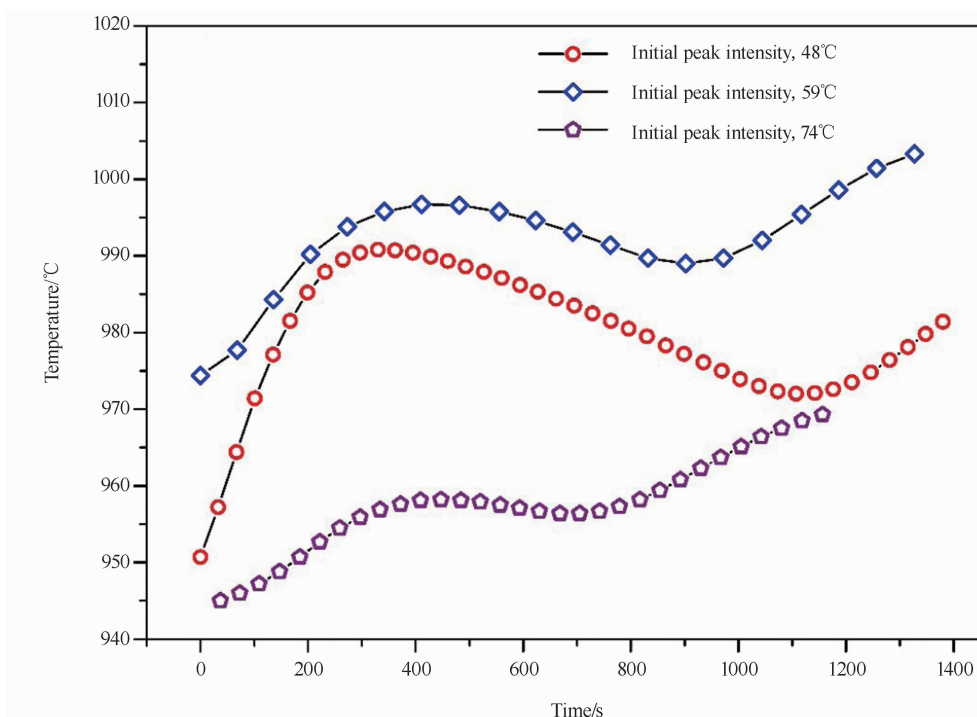


图4 不同初始放热峰高度情况下第二放热峰的温度-时间变化曲线

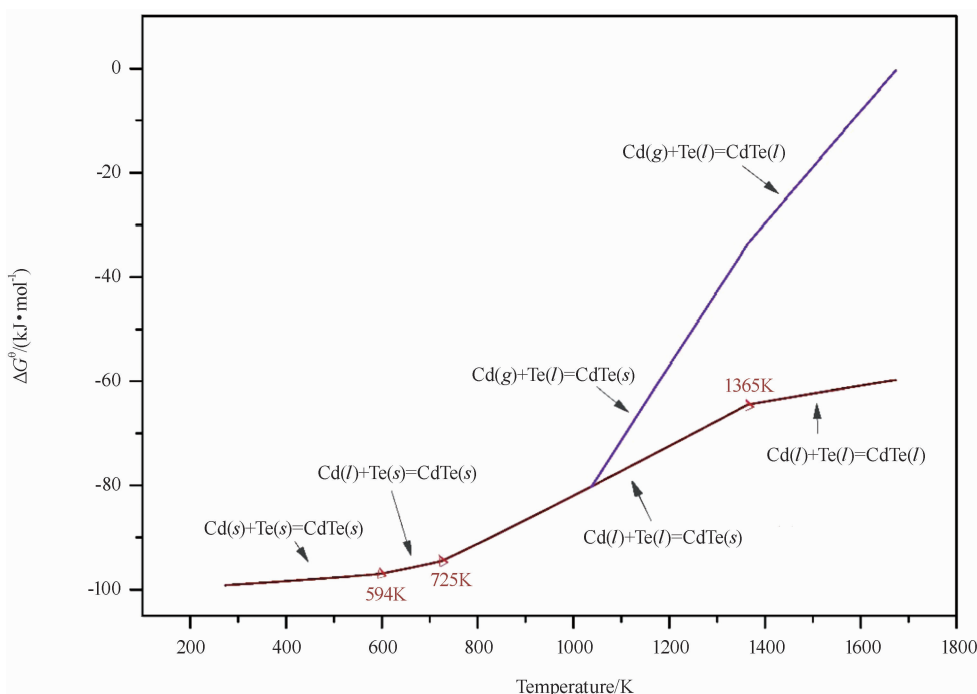


图5 合成过程中可能发生反应的标准生成吉布斯自由能变化( $\Delta G^{\ominus}$ )曲线

表2 Cd、Te 及 CdTe 的相关物性参数

材料	密度/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
Te	6.25	452	1390
Cd	8.69	321	765
CdTe	6.20	1092	—

由于熔点( $321^{\circ}\text{C}$ )较低, Cd 在升温过程中首先熔化成液态。同时, 由于 Te 的密度小于 Cd 的密度, 尚未熔化的 Te 块将浮于 Cd 液之上。液态 Cd 和固态 Te 发生反应后生成 CdTe, 如反应(1)所示。



然后前期反应释放的足够热量使温度高于 Te 熔点(452°C)。此时将发生液态 Cd 与液态 Te 之间的反应, 如反应(2)和反应(3)所示。与第一阶段反应(液-固相反应)相比, 该阶段反应(液-液相反应)更加剧烈, 且往往伴有强烈的发光放热现象。此外, 该阶段反应若能释放足够多的热量, 则生成的 CdTe 瞬时将以液态形式存在(反应(3))。因此, 液态 Cd 和 Te 将充分混合并相互反应。相反地, 该阶段反应若未能释放足够多的热量, 则生成的 CdTe 将以固态形式(反应(2))包裹未熔化的 Te 块体, 进而阻止 Cd 与 Te 的进一步反应。



此外, 尽管气相 Cd 与液相 Te 也能反应生成 CdTe(见图 5), 但其反应的  $\Delta G^\ominus$  值大于液相 Cd 与液相 Te 反应的  $\Delta G^\ominus$  值, 说明合成过程中的主要反应仍为 Te 与 Cd 的液-液相反应。

从图 4 中可以看出, 第二放热峰的起始温度高于 940°C, 表明包裹在 Te 液核心外的 CdTe 在升温至高温后熔化, 此时剩余的 Cd 液与 Te 液相互反应并释放一定热量。需要说明的是, CdTe 熔化前内部为富 Te 环境, 而外部为富 Cd 环境; 两种环境下混合物的熔点均远低于 CdTe 单相的熔点(1092°C)。由相图(见图 6)可以推测, 第二放热峰起始温度对应的内外环境过量物质含量分别约为 60% Te 和 80% Cd。值得一提的是, 溶液合成方法就是采用富 Te 原材料来降低合成过程所需的温度。

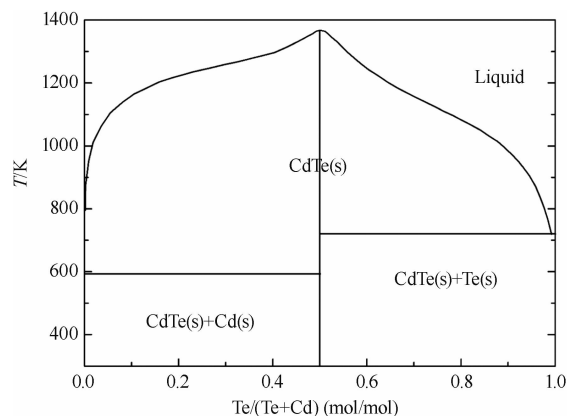


图 6 Te-Cd 二元合金相图<sup>[14]</sup>

综上所述, 采用初始旋转倾角控制 CZT 合成技术的反应原理可归纳为两条路径(见图 7)。当初始倾角较小(如 15°和 30°)时, 初始反应释放足够多的热量来熔化 CdTe, 使反应发生完全(见图 7 中的路径②), 即经过一步反应得到 CdTe。另一方面, 当初始倾角较大(如 60°)时, CdTe 无法在初始反应过程中熔化, 只有进一步升高炉温后才能熔化, 使得未反应的 Te 和 Cd 再次反应(见图 7 中的路径①), 即经过两步反应得到 CdTe。

### 3 结论

本文对 MCT 焦平面器件制造所用 CZT 衬底材料的多晶合成过程进行了研究。实验结果表明, 通过调节生长炉的初始旋转倾角可改变物料堆放状态, 进而有效控制合成反应的放热强度和升温速率(两者均随初始倾角的增大而逐渐减小)。因此, 适当增加初始倾角有利于工艺达到安全稳定的合成条件。基于实验结果和热力学计算分析了合成过程的主要反应原理。合成过程主要分为两个阶段: Cd-Te 间的液-

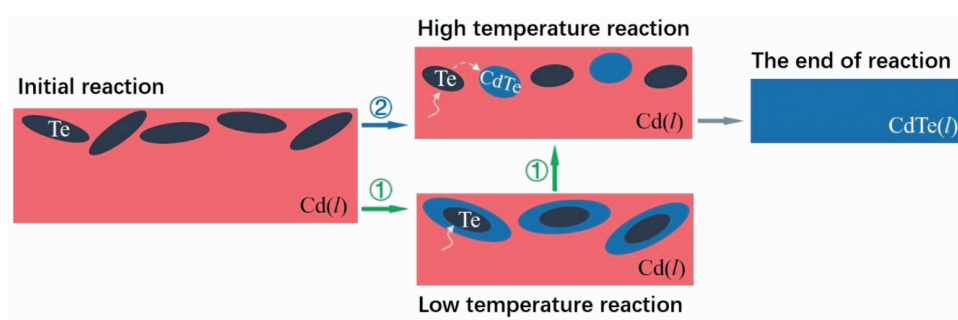


图 7 CZT 多晶材料合成过程(忽略 Zn)的反应原理示意图

固相反应和 Cd-Te 间的液-液相反应。此外,低温下初始反应的放热量也会影响实际反应行为。当放热量足够大时,所有反应可一步完成;而当放热量不足时,则会分两步完成所有反应,且第二步反应对应于合成过程的第二放热峰。另外,通过将低温下的放热峰高度控制在 80℃ 以上,可避免出现第二步反应。本研究中所涉及的放热控制技术有望应用于同样具有强烈放热反应的材料制备过程。

### 参考文献

- [1] 陈伯良,李向阳. 航天红外成像探测器 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [2] Capper P, Garland J, Kasap S, et al, Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties, and Applications [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, **47**(1): 65-68.
- [3] Gu R, Lei W, Antoszewski J, et al, Investigation of Substrate Effects on Interface Strain and Defect Generation in MBE-Grown HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(9): 4596-4602.
- [4] Zappettini A. Single Crystals of Electronic Materials [M]. Amsterdam: Elsevier, 2019.
- [5] Triboulet R, Siffert P. CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nanostructures, Crystal Growth, Surfaces and Applications [M]. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [6] Brellier D, Gout E, Gaude G, et al. Bulk Growth of CdZnTe: Quality Improvement and Size Increase [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8): 2901-2907.
- [7] Triboulet R. Fundamentals of the CdTe Synthesis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **371**(1-2): 67-71.
- [8] Triboulet R, Marfaing Y. Growth of High Purity CdTe Single Crystals by Vertical Zone Melting [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1973, **120**(9): 1260-1265.
- [9] Glass H L, Socha A J, Parfeniuk C L, et al. Improvements in Production of CdZnTe Crystals Grown by the Bridgman Method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **184-185**(1-2): 1035-1038.
- [10] Tan G. Synthesis and Optical Characterization of CdTe Nanocrystals Prepared by Ball Milling Process [J]. *Scripta Materialia*, 2003, **48**(10): 1469-1474.
- [11] Ivanov Y M. Preparation of CdTe and CdZnTe Single-Crystalline Ingots 100 mm in Diameter by a Modified Obreimov-Shubnikov Method [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**(14): 1816-1823.
- [12] 徐超,周昌鹤,孙士文,等. 碲锌镉晶体材料合成技术研究 [J]. *红外*, 2016, **37**(8): 15-20.
- [13] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [14] Liu Y, Zhang L, Di Y. Thermodynamic Descriptions for the Cd-Te, Pb-Te, Cd-Pb and Cd-Pb-Te Systems [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(10): 2033-2045.