〈材料与器件〉

原位退火对碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的影响

袁绶章,赵 文,孔金丞,王静宇,姜 军,赵增林,姬荣斌 (昆明物理研究所,云南昆明 650223)

摘要:采用传统布里奇曼法生长碲锌镉晶体,在配料过程中添加适当过量的 Cd,并在晶体生长结束 阶段的降温过程中加入晶锭原位退火工艺,晶体的第二相夹杂缺陷得到了有效抑制。根据晶体第二 相夹杂缺陷的形成机理,结合热扩散理论和碲锌镉晶体的 P-T 相图,研究了退火温度对晶体第二相 夹杂缺陷密度和粒度(尺寸)的影响,获得了抑制碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的退火条件。利用优 化的退火条件制备碲锌镉晶体,晶体第二相夹杂缺陷的尺寸小于 10 μm,密度小于 250 cm⁻²。 关键词:碲锌镉;第二相夹杂缺陷;晶锭原位退火 中**图**公类号, TP34

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2021)07-0615-07

Effect of in-Situ Post-annealing on the Second Phase Inclusion Defects in CdZnTe Crystals

YUAN Shouzhang, ZHAO Wen, KONG Jincheng, WANG Jingyu, JIANG Jun, ZHAO Zenglin, JI Rongbin (Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: Second-phase-inclusion defects in Bridgman-grown CdZnTe crystals were decreased via post-growth in-situ annealing combined with excess Cd in CdZnTe ingots. Based on the formation mechanism of the second-phase-inclusion defects in Bridgman-grown CdZnTe, the relationship between second-phase-inclusion defects and annealing temperature was studied. The size of second-phase-inclusion defects was reduced to less than 10 μ m and their density to less than 250 cm⁻² in CdZnTe at an optimized in-situ post-annealing temperature.

Key words: CdZnTe, second phase inclusion defects, in-situpost-annealing

0 引言

碲锌镉(Cd_{1-y}Zn_yTe,CZT)晶体可以通过调 节组分实现与碲隔汞(Hg_{1-x}Cd_xTe,MCT)晶格的 完美匹配,是研制高性能碲镉汞红外焦平面探测器 的首选衬底材料^[1]。在碲锌镉衬底上进行碲镉汞薄 膜外延生长时,衬底近表面的第二相夹杂缺陷会向 碲镉汞薄膜延伸形成点缺陷,在碲镉汞红外焦平面 中形成盲元,导致器件性能降低^[2-3]。因此,抑制碲 锌镉晶体中的第二相夹杂缺陷对碲镉汞红外焦平面 探测器的研制非常重要。

关于碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的抑制,目前 主要是对晶片进行饱和气氛退火。一般来说,对于 Te 第二相夹杂采用 Cd 气氛退火^[4];对于 Cd 第二相 夹杂采用 Te 饱和气氛下退火,退火后再用 Cd 饱和 气氛对 Te 气氛退火产生的小尺寸 Te 第二相夹杂进 行抑制^[5]。采用晶片退火对消除碲锌镉晶体第二项 夹杂缺陷有积极的效果,但晶片退火会对衬底表面 产生损伤,导致晶体位错增值^[6]。另外,晶片退火 是以片为单位进行工艺实施,工艺时间较长、效率 较低。本文基于碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的形成 机理、晶体的热扩散理论^[7]和对碲锌镉晶体 P-T 相 图^[8]的分析,在晶体配料时添加适当过量的 Cd,并 在晶体生长结束阶段的降温过程中对晶锭进行原位 退火,实现对晶体制备过程中的组分偏析的控制, 减少了制备晶体中的第二相夹杂缺陷。

1 实验

收稿日期: 2021-05-03; 修订日期: 2021-06-28.

作者简介: 袁绶章(1983-),男,云南泸西人,研究员,博士研究生,主要从事红外探测器材料与器件技术研究,E-mail: phelix@126.com。 通信作者: 姬荣斌(1967-),男,云南大理人,博士,研究员,博士研究生导师,主要从事半导体材料与器件研究,E-mail: 454091787@qq.com。

在百级洁净实验室内,用高纯(≥7N)碲、锌 和镉原材料按化学配比配料,将材料混合均匀后加 入适度过量的 Cd,装入多晶材料合成坩埚内。经抽 真空密封烧结后把材料和坩埚一起放入专用合成炉 内,缓慢升温到碲锌镉熔点以上并恒温一段时间后 缓慢降温得到碲锌镉多晶材料。将合成好的碲锌镉 多晶材料在百级洁净实验室内从合成坩埚中取出, 置入晶体生长的热解氮化硼(pyroliticboron nitride, PBN)坩埚内,将热解氮化硼坩埚装入石英生长管 中并进行抽真空及密封烧结后,采用垂直布里奇曼 法进行碲锌镉晶体生长。晶体生长过程中,为了满 足本文研究内容,对晶体生长各阶段的温度进行精 确控制,控制要求如图1所示。

晶体生长完成后,采用内圆切片机按晶体 <111>方向切片,晶片经磨抛处理后制成 20 mm× 25 mm×1.1 mm 的碲锌镉样品。晶片样品首先采用 3R Eurorad 测试仪对晶体的形貌特征进行测试;其 次采用型号为 BX61 的 Olympus 红外透过显微镜对晶体第二相夹杂缺陷进行测试;之后将样品用 Eversion 腐蚀剂^[8-9](Lactic Acid:HNO₃:HF=25 mL:4 mL:1 mL)腐蚀 200 s,并采用型号为 MX61 的 Olympus 金相显微镜对晶体位错进行测试。

2 结果与讨论

2.1 第二相夹杂缺陷的形成机理和形貌特征

在碲锌镉晶体的生长过程中,由于组分分凝效 应,导致在晶体生长固界面的前沿形成熔点更低、 组分偏析更大的熔体,当温场波动较大或者生长速 率不稳定时,某些组分偏析较大的熔体可能被周围的晶体包裹形成包裹体缺陷^[10]。此外,碲锌镉晶体 在高低温下各组分的最大溶解度差异较大,晶体在 生长结束后的降温过程中不可避免有析晶现象,造 成在晶体中形成大量的沉积相缺陷。碲锌镉晶体材 料中的包裹体缺陷和沉积相缺陷,虽然形成过程不 同,但它们具有相似的结构和性质。其特点是短程 有序长程无序,与周期性排列碲锌镉晶体的长程有 序特点存在较大差异,且两类缺陷的最终状态(富 Te 或者富 Cd)均与晶体生长过程中的熔体化学计 量比偏析有关。因此,在碲锌镉晶体性能和研制领 域,通常将这两类缺陷统称为晶体第二相夹杂缺陷。

碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的形貌特征^[11]可 通过红外透射显微镜从晶体的<111>方向观察,Te 的第二相夹杂缺陷主要表现为三角形和六边形,且 所有三角形和六边形的边都沿<110>晶向,如图 2(a) 所示;Cd 的第二相夹杂缺陷主要表现为六角星形状, 如图 2(b)所示。

2.2 第二相夹杂缺陷的抑制方法

根据碲锌镉晶体材料第二相夹杂缺陷的形成机 理可知,熔体化学计量比偏析是造成第二相夹杂缺 陷产生的主要原因。在熔体法制备碲锌镉晶体材料 的过程中,由于受 Cd 分压较大物理特性的影响, 导致熔体中大量的Cd挥发至生长坩埚自由空腔内, 造成熔体化学计量比的偏析。因此,为抑制晶体的 第二相夹杂缺陷的产生,需对晶体生长过程中的Cd 分压进行控制。



图 1 碲锌镉晶体生长及原位退火过程, t1为晶锭头部的温度, t2为晶锭尾部的温度, t3为坩埚空腔的温度

Fig.1 Process of CdZnTe growth and annealing, temperature of the ingot tip (t_1) , temperature of the ingot tail (t_2) and temperature of the crucible top (t_3)



图 2 碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的形貌特征: (a)为 Te 的第二相夹杂缺陷, (b)为 Cd 的第二相夹杂缺陷 Fig.2 Second phase inclusion defects in CdZnTe, Te inclusion(a) and Cd inclusion(b)

碲锌镉晶体的 Cd 分压控制目前主要有两种方法。一种是配料时添加适当过量的 Cd,使挥发以后的碲锌镉熔体达正化学计量比,从而实现无组分偏析的晶体制备过程。另一种方法是采用外置 Cd 源分压控制技术生长碲锌镉晶体。由于外置 Cd 源分压控制技术对晶体生长设备及晶体生长过程中的温度控制要求较高,实现晶体的 Cd 分压平衡生长比较困难,因此本文基于对晶体生长坩埚空腔体积的计算、溶体 Cd 分压与温度关系的计算及降温过程中 Cd 原子自扩散理论的分析,采用配料时添加适当过量 Cd 的方法制备碲锌镉晶体。制备过程中,需要对图 1 中的温度 t₁、t₂和 t₃进行精确控制,使生长过程中的 Cd 分压达到平衡和退火过程中的碲锌镉晶体处于 Cd 饱和气氛环境,从而实现低缺陷碲锌镉晶体的制备。

2.3 温度控制对碲锌镉晶体第二夹杂相缺陷的影响 根据碲锌镉晶体生长的 P-T 相图可知,组分为 0.04 的碲锌镉晶体,其熔点约 1095℃,对应的 Cd 分压约 1.72×10⁵ Pa (~950 mmHg),相应的压力与 780℃的单质 Cd 蒸气压平衡。在碲锌镉晶体材料的 制备过程中,考虑到生长过程中温度控制差异等因 素,因此坩埚空腔温度 t_3 以 780℃为中心,在 730℃~830℃范围控制。且为了保证碲锌镉晶体处 于 Cd 压过饱和气氛条件,要求空腔温度 t_3 比碲锌 镉晶体尾部的温度 t_2 高 50℃、晶体尾部温度 t_2 不小 于晶体头部的温度 t_1 (生长过程: $t_2>t_1$,退火过程: $t_2=t_1$)。此外,由碲锌镉晶体热扩散理论方程(1)可 知^[12],在 950℃条件下退火 20h,Cd 原子在碲锌镉 晶体中的扩散距离为 20 mm。因此,为了保证直径 ϕ 90 mm 碲锌镉晶体的退火充分,晶锭的退火时间均 采用 60 h,退火后的碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷随 坩埚空腔温度 t_3 的变化关系如图 4 和图 5 所示。

 $D_{CdTe} = 4 \exp(-1.5 / kT) cm^{-2} / s$ (1) 式中: k 是玻尔兹曼常数; T 是晶体温度。



- 图 3 不同组分碲锌镉晶体的 P-T 相图^[8]: 1. CdTe; 2. Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te; 3. Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te; 4. Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te; 5. Cd_{0.2}Zn_{0.8}Te; 6. Cd_{0.1}Zn_{0.9}Te; 7. ZnTe; 8. Ref[13]; 9. Ref[13]; 10. Ref[14]
- Fig.3 P-T phase diagram of CdZnTe^[8]: 1. CdTe; 2. Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te; 3. Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te; 4. Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te; 5. Cd_{0.2}Zn_{0.8}Te; 6. Cd_{0.1}Zn_{0.9}Te; 7. ZnTe; 8. Ref[13]: 9. Ref[13]; 10. Ref[14]

从图4和图5可以看出,坩埚空腔温度从730℃ 变化到 830℃时,碲锌镉晶体的第二相夹杂缺陷由 富 Te 向富 Cd 状态转变。当 t3 源温度大于 750℃时, 碲锌镉晶体的第二相夹杂缺陷为六角星形状的富 Cd 状态,表明 t₃ 温度高于 750℃时,坩埚空腔的 Cd 蒸气压大于碲锌镉溶体的 Cd 分压,晶体的生长 处于 Cd 压过饱和气氛环境中,导致溶体化学计量 比向富 Cd 侧偏析, 使制备的碲锌镉晶体中存在大 量六角星形状的 Cd 第二相夹杂缺陷。ta 温度小于 750℃,碲锌镉沉积相为 Te 沉积相,说明低于该温 度产生的 Cd 单质蒸气压小于碲锌镉溶体的 Cd 分 压,晶体的生长处于 Cd 压欠饱和环境中,溶体的 化学计量比向富 Te 侧偏析, 使制备的碲锌镉晶体中 存在大量三角形或者六边形的 Te 第二相夹杂缺陷。 t3 温度在 750℃时, 碲锌镉晶体的第二相夹杂缺陷

的形貌特征表现出无规则形状,从分布及形态无法 判断其属性,且 750℃条件下生长的碲锌镉晶体的 沉积相颗粒尺寸较小。因此, t₃ 温度为 750℃时, 认为碲锌镉熔体组分已接近正化学计量比,是晶锭 原位退火生长的最佳温度条件。

采用上述试验获得的理想 t₁温度条件(750℃), 进行了10批次碲锌镉晶体材料的制备,验证了该方 法抑制碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的可行性和重复 性,如图6和图7所示。从图中看出,碲锌镉晶体 材料的第二相夹杂缺陷密度均小于 250 cm⁻², 最小 的达 77 cm⁻², 粒度 (尺寸) 均小于 10 μ m。对比了 昆明物理研究所常规工艺生长(未进行晶锭退火) 的碲锌镉晶体材料的第二相夹杂缺陷结果,发现采 用晶锭原位退火控制生长的碲锌镉晶体材料的第二 相夹杂缺陷密度更低,结果如图8所示。

900

0

840



Size<15ur

800

820

图 5 第二相夹杂缺陷数量随空腔温度 t3 (Cd 分压)的变化关系 Fig.5 Relationship between second phase inclusion defects in CdZnTe and temperature of the crucible top t_3 (Cd partial pressure)

780

t₂/°C

Size<10µm

Size<5µm

760

S

1000

0

720

Size<5um

740



图 6 温度 t₃为 750℃条件下制备的 10 批次碲锌镉晶体的第二相夹杂缺陷特征

Fig.6 Second phase inclusion defects in CdZnTe,10 lots of run-to-run growth and post-annealing with t_3 =750°C





Fig.7 The density and the size of second phase inclusion defects in CdZnTe,10 lots of run-to-run growth and post-annealing with $t_3=750$ °C





- 图 8 两类工艺生长的碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷对比情况: (a) 常规(未含退火工艺)生长的碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷; (b) 含退火工艺生长的碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷
 - Fig.8 Second phase inclusion defects in CdZnTe: without in-situ post-annealing (a) CdZnTe with post-annealing process(b)

2.4 晶锭原位退火对碲锌镉晶体形貌和位错数量的影响

由于采用晶片退火抑制碲锌镉晶体第二相夹杂 缺陷的过程,会对晶体表面产生损伤,导致位错增 值^[6]。因此,对晶锭原位退火生长的碲锌镉晶体形 貌和腐蚀坑密度(etch pit density, EPD)进行测试, 与昆明物理研究所常规工艺生长(未进行晶锭退火) 的碲锌镉晶体形貌和 EPD 结果进行了对比。发现采 用晶锭原位退火控制生长的碲锌镉晶体形貌和 EPD 与常规工艺相当,并不会引起晶体质量下降和 位错增值,如图 9 和 10 所示。其结果表明,采用晶 锭原位退火生长技术制备碲锌镉晶体,晶体的第二 相夹杂缺陷得到有效抑制的同时,晶体的晶格完整 性和缺陷密度控制保持较高的水平。



- 图 9 两种工艺条件下生长晶体的形貌和 EPD 情况: (a) 常规(未含退火工艺) 生长的碲锌镉晶体形貌; (b) 含退火工艺生长的碲锌 镉晶体形貌; (c) 常规(未含退火工艺) 生长的晶体典型(图 10 中的第 6 批次) EPD~3×10⁴ cm⁻², (d) 含退火工艺生长的碲 锌镉晶体典型(图 10 中的第 6 批次) EPD~2.2×10⁴ cm⁻²
- Fig.9 10 lots of run-to-run X-ray diffraction image and EPD results of CdZnTe with/without in-situ post-annealing, CdZnTe without post-annealing process(a)(c), CdZnTe with post-annealing process(b)(d)





Fig.10 EPD results comparison between CdZnTe with/ without post-annealing process

3 小结

在传统布里奇曼法制备碲锌镉晶体材料的过程 中,通过控制晶锭原位退火的温度,有效抑制了晶体 第二相夹杂缺陷的数量和密度。根据碲锌镉晶体的 P-T 相图和热扩散理论,结合实验确立了退火的最佳 温度 750℃,并通过 10 批次碲锌镉晶体的制备,工艺 得到很好的重复验证。在制备的碲锌镉晶体材料中, 晶体的第二相夹杂缺陷的密度均小于 250 cm⁻²,最小 值达 77 cm⁻²,粒度(尺寸)均小于 10 μm。最重要 的是,采用晶锭原位退火技术制备的碲锌镉晶体 EPD 和形貌与常规工艺制备的相当,晶体的晶格完 整性和缺陷密度控制保持较高的水平,表明该工艺 技术是制备高质量碲锌镉晶体的有效方法。

参考文献:

- Kinch M A. HgCdTe: recent trends in the ultimate IR semiconductor[J]. J. Electron. Mater., 2010, 39(7): 1043-1052.
- [2] Chang Y, Becker C R, Grein C H, et al. Surface morphology and defect formation mechanisms for HgCdTe (211)B grown by molecular beam epitaxy[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37: 1171-1183.
- [3] 张阳, 吴军, 木胜, 等. CdZnTe中富碲沉积相缺陷引起的液相外延 HgCdTe薄膜表面缺陷[J]. 红外与毫米波学报, 2018, 37(6): 728-733. ZHANG Yang, WU Jun, MU Sheng, et al. Surface defects of liquid phase epitaxial growth of HgCdTe film induced by Te-rich precipitates in CdZnTe substrates[J]. J. Infrared Millim. Waves, 2018, 37(6):

728-733.

- [4] Belas E, Bugár M, Grill R, et al. Elimination of inclusions in (CdZn) Te substrates by post-grown annealing[J]. J. Electron. Mater., 2007, 36: 1025-1030.
- [5] Kim K, Hwang S, Yu H, et al. Two-step annealing to remove Te secondary-phase defects in CdZnTe while preserving the high electrical resistivity[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2018, 65(8): 2333-2337.
- [6] SHENG F F, YANG J R, SUN S W, et al. Influence of Cd-rich annealing on defects in Te-rich CdZnTe materials[J]. J. Electron. Mater., 2014, 43(7): 2702-2708.
- [7] Zanio Kenneth. Chemical Diffusion in Cadmium Telluride[J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(5): 1935-1940.
- [8] Everson W J, Ard C K, Sepich J L, et al. Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in mercury cadmium telluride epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, 24: 505-510.

- [9] ZHANG N, Yeckel A, Burger A, et al. Anomalous segregation during electrodynamic gradient freeze growth of cadmium zinc telluride[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **325**(1): 10-19.
- [10] Roy U N, Weiler S, Stein J. Growth and interface study of 2 in diameter CdZnTe by THM technique[J]. J. Cryst. Growth, 2010, 312(19): 2840-2845.
- [11] SHEN J, Aidun D K, Regel L, et al. Characterization of precipitates in CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ grown by vertical Bridgman-Stock barger technique[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1993, **132**(1-2): 250-260.
- [12] Zanio K. Chemical diffusion in Cadmium Telluride[J]. J. Appl. Phys., 1970, 41(5): 1935-1940.
- [13] Jordan A S, Zupp R P. Calculation of the P-T diagrams of CdTe[J]. J. Electrochem. Soc., 1969, 116(9): 1264-1285.
- [14] Lorenz M R. Phase equilibria in the system Cd-Te[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23(7): 939-947.

<书讯>

光电系统设计基础

本书于 2021 年 5 月由清华大学出版社出版,作者基于高校光电类专业培养高层次、综合性、创新性人才的需求,以及"新工科"课程建设的实际需要,从工程实际和教学出发,编著适合光学工程学科研究生和光电信息科学与工程专业高年级本科生的教材,同时也适合光电行业的技术、管理人员学习参考,提高光电系统总体技术设计能力。

本书是作者结合自己长期从事光电系统(装备)工作的经验,将基础理论与工程技术相结合,融合科研成果与心得体会的一部教材。

本书内容丰富,深入浅出;取材科研,源于工程;突出重点, 应用性强;系统全面,概念清晰;通过示例,触类旁通;层次分 明,易教易学。

《光电系统设计基础》与作者于 2019 年和 2018 年编著出版 的《光电系统设计——方法、实用技术及应用》、《光电系统环境 与可靠性工程技术》,一起构成一套有特色、有联系、有深度、有 广度的专业用书,对从事光电系统总体设计、开发的行业技术人 员,以及从事各种光电系统研究的科研人员,都具有很高的实用 参考价值。



作者简介:

吴晗平,男,1964年10月生,工学博士,教授,博士生导师。任中国光学学会光学教育专业委员会常 务委员,中国兵工学会光电子技术专业委员会委员,中国电子学会量子电子学与光电子学分会委员,教育部 学位与研究生教育发展中心评议专家,湖北省仪器仪表学会副理事长,湖北省光学学会常务理事,以及湖北 省重大科技成果转化与产业化项目、省自然科学基金项目、省创新创业战略团队项目评审专家等。同时担任 《光学精密工程》《光子学报》《中国光学》《激光与红外》《应用光学》《红外技术》《现代电子技术》《光电技 术应用》等专业学术期刊编委。曾从事光电系统(装备)的立项论证、技术研究、设计、研制、检验、试验 等一线工作近二十年,主持、承担或参与完成了多个国防高新重大光电装备研制项目和军队科研课题。曾获 省(部)级科学技术奖一等奖两次(其中国防科学技术奖一等奖一次),省(部)级科学技术进步奖三等奖四 次。出版国家军用标准一项。独撰出版学术著作(专著)四部,独撰出版教育部高等学校电子信息类专业教 学指导委员会规划教材两部。先后在国内外三十多种专业学术期刊上发表论文一百余篇。主要研究方向为光 电系统总体技术与设计,环境与可靠性工程技术,红外与紫外技术等。