

文章编号: 1672-8785(2016)08-0015-06

碲锌镉晶体材料合成技术研究

徐 超^{1,2} 周昌鹤^{1,2} 孙士文² 虞慧娴² 杨建荣²

(1. 中国科学院大学, 北京 100049;

2. 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘 要: 碲锌镉晶体是研制碲镉汞红外焦平面探测器所需的衬底材料。其制备技术由源材料合成、晶体生长、衬底加工和测试评价四个部分组成。对源材料合成工艺中的放热过程和合成料化学计量比的控制方法进行了研究。通过测量合成反应过程中石英坩埚的温度, 计算了合成反应过程的放热速率。用可视监控系统观测了碲锌镉多晶合成反应的动态过程, 揭示了影响合成反应速率的因素。在此基础上, 用温度梯度法和定向凝固法技术实现了对合成反应速率和合成料化学计量比的有效控制。

关键词: 碲锌镉; 衬底; 晶体合成; 红外

中图分类号: TN3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2016.08.003

Study of Synthesis Technology of CdZnTe Crystal

XU Chao^{1,2}, ZHOU Chang-he^{1,2}, SUN Shi-wen², YU Hui-xian², YANG Jian-rong²

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Key Laboratory of Infrared Image Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Cadmium Zinc Telluride (CZT) crystal is the substrate material required for fabricating HgCdTe infrared focal plane array detectors. Its preparing technology includes four parts: polycrystal synthesis, crystal growth, substrate processing and quality evaluation. The exothermic process of raw material synthesis and the control method of material stoichiometric ratio are studied. By measuring the temperature of the quartz crucible in the synthesis process, the exothermic rate is calculated. The dynamic process of CZT synthesis reaction is observed by a video surveillance system and the factors which have influence on the synthesis reaction rate are revealed. On this basis, the reaction rate and material stoichiometric ratio are controlled effectively by using the technologies of gradient temperature and directional solidification.

Key words: CdZnTe; substrate; crystal synthesis; infrared

0 引言

当前, 由于军事、民用以及科学研究领域需求的推动, 碲镉汞 (HgCdTe, MCT) 红外探测器

已经发展到第三代红外焦平面阵列阶段。由于其具有凝视性佳、响应高、超光谱及能耗低等固有优势, 已经成为高端红外探测器研制的热点^[1-4]。制备 MCT 外延薄膜材料的主流方法有

收稿日期: 2016-05-11

作者简介: 徐超 (1986-), 男, 安徽宣城人, 助理研究员, 博士研究生, 主要从事红外探测器用晶体材料生长及缺陷研究。E-mail: charlesxu@mail.sitp.ac.cn

液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)^[5] 和分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE)^[6] 等外延技术。Zn 组分为 4% 的碲锌镉 (CdZnTe, CZT) 晶体材料可以与 MCT 的晶格常数完全匹配, 是一种理想的红外焦平面探测器的衬底材料^[7]。

然而, 大直径高品质的 CZT 晶体材料的合成和生长^[8,9] 一直是一项十分困难的工作。首先, 在碲、锌、镉单质合成 CZT 的过程中会放出大量的反应热, 从而会对反应容器产生热冲击, 存在爆炸的危险。其次, CZT 晶体中的 Cd 元素的平衡蒸气压很高, 在生长过程中容易挥发, 导致 CZT 晶体的组分易偏离化学配比, 从而在晶体材料中形成大量的 Cd 空位或者 Te 沉淀。这些问题严重制约了成品率。

本文在研究具体因素对 CZT 合成过程的影响的基础上, 开发出了新的碲锌镉材料合成方法。通过控制合成反应的速率以及减少碲锌镉合成过程中的质量损耗, 实现了 CZT 晶体材料的高效安全合成。

1 实验

碲锌镉源材料合成时使用峨眉山市峨半高纯材料有限公司提供的高纯 7N (99.99999%) 碲 (Te)、锌 (Zn)、镉 (Cd) 单质作为原材料, 并采用内表面镀碳的石英安瓿作为反应容器。将原材料放入石英安瓿后, 在管内抽高真空度 (5×10^{-6} Pa), 用氢氧焰烧结工艺将石英坩埚封闭。实验采用自制的带有测温装置的合成反应炉。合成炉的温度可设置为均匀分布或一定梯度的温度分布。合成炉的加热系统由两段加热模块组成, 用两个独立的温度控制器对两个加热模块中间靠近加热丝的固定点的温度进行控制。合成工艺开始时, 控温温度以恒定速率增加; 当监测温度大于设定温度时, 设备自动切断加热功率, 由合成的放热反应对反应物继续加热, 维持反应所达到的温度。当监测温度开始低于系统的设定值时, 控制系统重新开始加热, 直至温度达到碲锌镉晶体的熔点温度。在降温过程中, 控制高温端和低温端的温度, 形成具有一定梯度大小的温场, 并在保持梯度的情况下开始降温, 使得晶体

各气相组分沿着梯度方向在低温端沉积凝固。当安瓿降至室温时, 在超净间内从封合位置沿着割好的凹槽截断安瓿取出碲锌镉锭条, 同时用镊子搜集安瓿存在的少量残留物。残留物的成分和结构表征由 FEI ELECTRON OPTICS B.V. 公司生产的兼带能谱分析的多功能 FEI Sirion 2000 型扫描电子显微镜测得。

2 实验结果与讨论

2.1 影响合成反应速率的因素

2.1.1 反应容器倾角

为研究影响合成反应速率的因素, 统计分析了相同梯度温场下, 容器反应倾角和反应速率的关系, 反应倾角分别为 0° 、 5° 、 10° 和 15° , 如图 1 所示。为保证反应的充分性, 反应容器中的反应物随机均匀混合, 并在均匀温场下加热; 同时用铂铑测温热偶实时测定并记录炉膛内中段的温度变化过程和从反应开始到升至最高温度的时间, 并用单位时间测温点的升温速率来表征合成反应的放热速率。

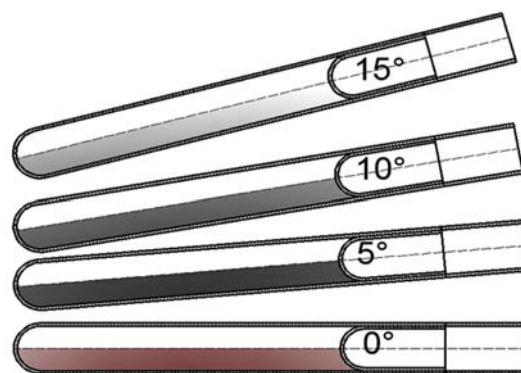


图 1 合成反应倾角示意图

实验结果 (见表 1) 表明, 容器反应倾角 θ 增大到 5° 以上时, 合成过程的放热速率开始增加。这是因为当容器倾角 θ 增加到一定数值时, 在重力的作用下, 融化后的 Cd 和 Te 开始流动, 液态 Cd 和液态 Te 之间的接触几率增加, 合成反应的速率加快, 单位时间放出的热量随之增加。因此, 实际合成过程中, 为避免反应过于剧烈而无法控制, 应采用较小的反应容器倾角。

表 1 反应倾角不同时反应速率的大小

倾角 θ	反应起始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)	到最高温度的时间 (s)	平均放热速率 ($^{\circ}\text{C/s}$)
0.0°	445	510	361	0.18
5.0°	443	514	418	0.17
10.0°	445	531	410	0.21
15.0°	445	523	205	0.38

2.1.2 反应物的排布方式

实验发现, Te 和 Cd 原料在石英安瓿中的排布方式也是影响合成速率的一个重要因素。图 2 是沿坩埚轴向按 4 层、6 层、8 层和 10 层

(Cd+Te) 排布方式进行合成的实验结果。合成时水平放置安瓿, 并将其置于 $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度场中 (安瓿的头部处于低温端, 整个安瓿反应物区的有料长度为 400 mm)。

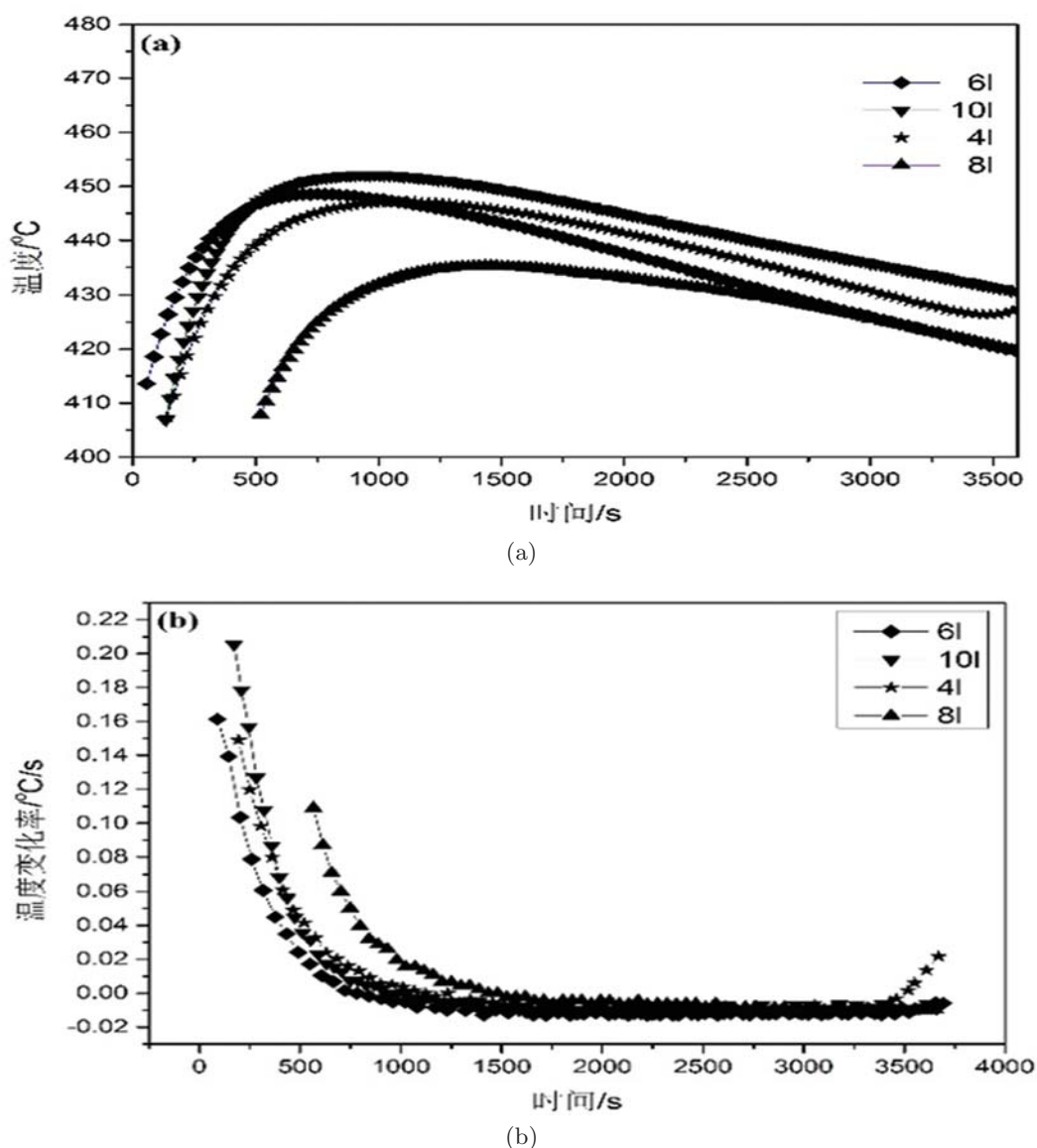


图 2 反应物按不同方式排布时的放热曲线: (a) 温度随时间变化的曲线; (b) 放热速率随时间变化的曲线

由图 2 可以看出,随着原材料的交替排布变密,反应放热速率加快。当排布方式为 4 层时,反应速率最慢;排布方式为 10 层时,反应速率最快。但是,排布方式为 8 层时,反应速率最小,反应时间最长,合成的安全性大大提高。这是由于当反应物排布过密时(如 10 层),Cd+Te 的间隔过小,融化后的接触面积过大,导致自蔓延反应太迅速。另一方面,当 Cd 和 Te 的间隔过大时,只有局部区域的反应过于剧烈,无法进行自蔓延式反应。这两种情况都不利于控制合成反应速度。因此,在本实验设定的温度梯度下,采用 8 层 Cd+Te 排布方式最合理。

2.2 合成反应损耗控制研究

在降温过程中,在石英坩埚不同部位尤其是石英坩埚封合位置会沉积较多的碲锌镉晶料,导致碲锌镉晶体的组分偏析。而配料过程中化学计量比的精确控制以及在晶体合成过程中的晶料损失控制程度和碲锌镉单晶衬底的化学计量比的偏移明显相关。化学计量比的偏移会导致碲锌镉组分富 Cd 或者富 Te,形成富 Cd 或者富 Te 的沉淀相或者夹杂相等缺陷,从而影响碲锌镉衬底的质量^[10,11]。为了明确合成过程损耗晶料的形貌和成分,对 Cd 沉积相外难以判别的黑色晶料用 SEM-EDX 进行测试,如图 3 所示。

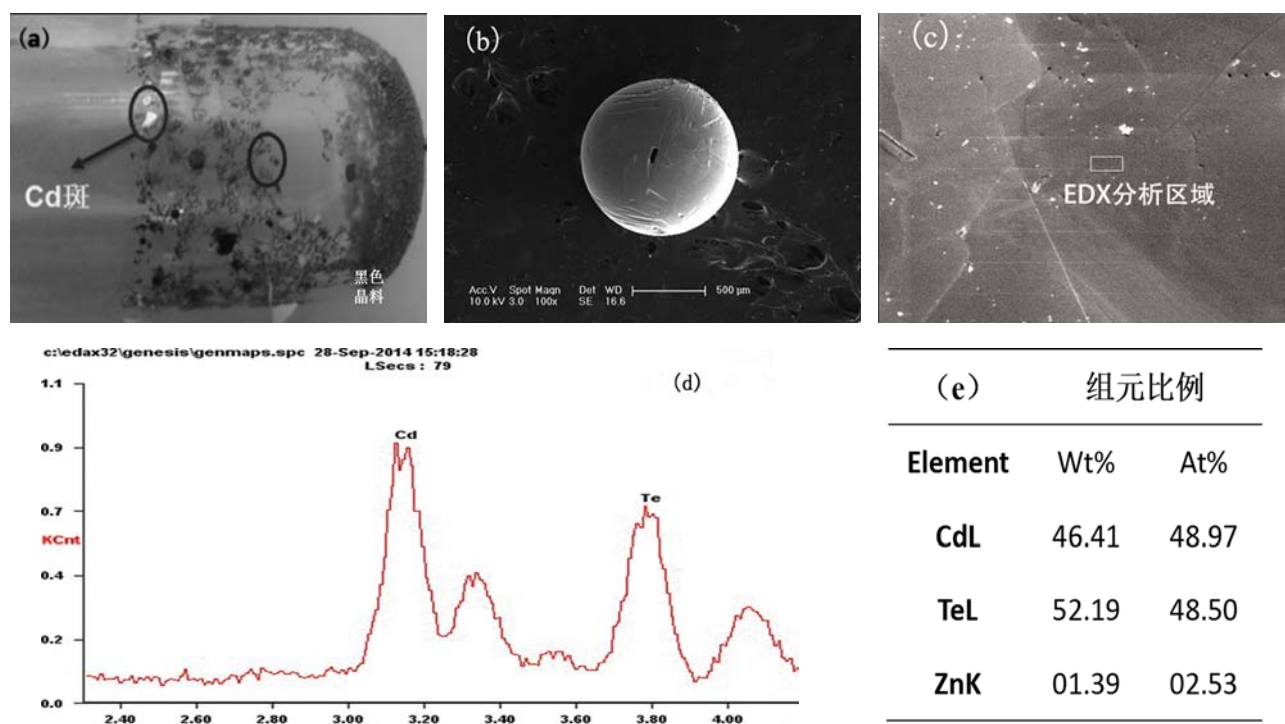


图 3 合成过程损耗晶料的扫描电镜图和 EDX 能谱分析: (a) 反应坩埚上沉积的 Cd 和黑色晶料; (b) 沉积的黑色晶料的 SEM 图像; (c) 沉积黑色晶料的微观表面; (d) c 图中选定区域的 EDX 能谱; (e) 选定区域的成分

从图 3 可以看出,石英坩埚上的沉积物主要是银色的 Cd 和偏离配比的黑色 CdZnTe,其中沉积的黑色晶料在微观结构上呈较规则的扁球形结构,这是在降温过程中由气相沉积而成的。这些沉积的碲锌镉晶料在合成结束后会随着换管生长而损失掉,如果不加以控制,会影响生长时碲锌镉晶体组分的化学计量比,在晶体中产生相关的缺陷。本实验在降温过程中采用

定向凝固的方法,使得所有的碲锌镉组分都沉积在晶锭上,避免了换管过程中的晶料损失。从图 4 可以看出,随着定向凝固梯度的增加,在石英坩埚上无序沉积的损耗组分变少。当凝固梯度达到 1.6 °C/cm 时,石英坩埚上已无碲锌镉组分沉积,因此,大的凝固梯度可以有效控制组分的损耗。

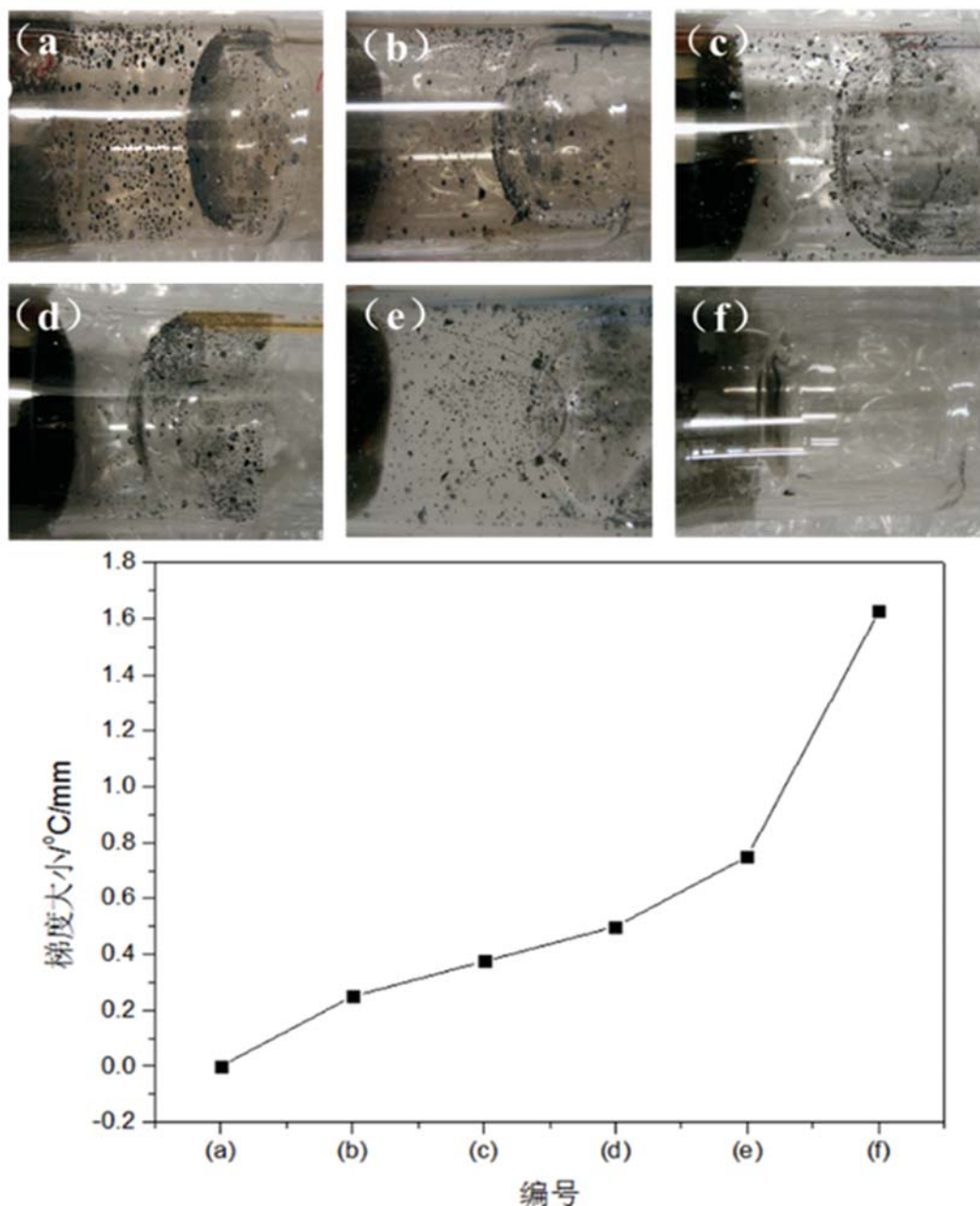


图 4 定向凝固梯度大小和组分损耗的关系

2.3 合成动态过程研究

为研究碲锌镉材料的动态合成过程, 实验设计了一台带有观察窗的水平合成炉, 并在设备的观察窗口上搭载了全高清的监控探头。通过电脑的监控软件, 记录碲锌镉单晶各组分在合成过程中发生反应的实际情况, 如图 5 所示。

研究表明, 合成过程中碲、锌、镉三种反应物处于一种比较平整的融化界面。在合成开始阶段, Cd 由于熔点较低, 先融化形成液态的 Cd,

在自身表面张力的影响下, 形成比较圆润的 Cd 液滴。尚未融化的 Te 块会浮在 Cd 之上。当反应温度进一步升高的时候, Te 块开始融化, 反应开始逐步进行。在初始反应区域, 合成反应先从和坩埚内壁接触的的边缘区域开始, 然后逐步向中心区域扩展, 直到所有的原料都开始反应。反应过程中发光发热十分剧烈。当反应充分后, 发光发热停止, 晶体逐渐黯淡, 完全转变为碲锌镉

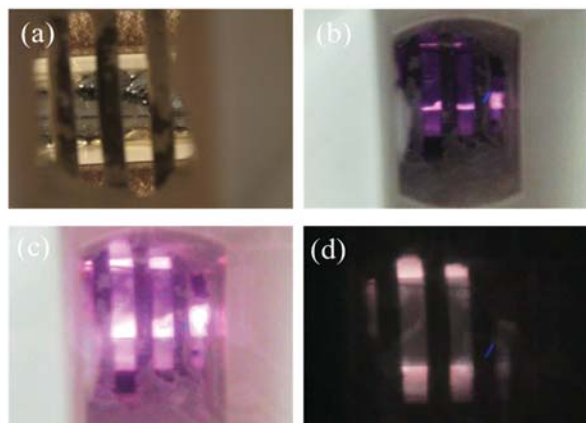


图 5 合成反应的过程: (a) Cd 开始融化时; (b) 反应开始时; (c) 反应进行时; (d) 反应结束时



图 6 合成后的锭条

化合物。图 6 为反应结束后得到的均匀致密、气孔较少的碲锌镉多晶锭条。

3 结论

重点研究了用于制造红外探测器的碲锌镉材料的合成技术。研究表明,合成时反应容器的倾角和反应物的排布方式是影响碲锌镉合成反应速率的关键因素。采用小的反应倾角和温度梯度时,合理的反应物分布间隔可以有效降低合成反应时的放热速率。通过监控系统实际观测了碲锌镉多晶合成反应的动态过程,获得了反应过程的直观图像。研究也发现,随着定向凝固梯度的增加,在石英坩埚上无序沉积的损耗组分变少。当凝固梯度达到 $1.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 时,石英坩埚上没有碲锌镉组分沉积。因此,大凝固梯度可以有效控制组分的损耗,使得所有的碲锌镉

组分都沉积在晶锭上,避免了换管生长过程中的组分损失。因此,本实验的碲锌镉晶体合成技术可以有效控制碲锌镉合成反应速率和保证碲锌镉晶体合成过程中的化学组分平衡。

参考文献

- [1] Rogalski A. Progress in Focal Plane Array Technologies [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2012, **36**(2-3):342-473.
- [2] Pistone F, Verdet S, Tribolet P, et al. Progress in MCT Large Staring Array [C]. *SPIE*, 2006, **6295**: 62950K.
- [3] Smith E P G, Bornfreund R E, Kasai I, et al. Status of Two-color and Large Format HgCdTe FPA Technology at Raytheon Vision Systems [C]. *SPIE*, 2006, **6127**: 61271F.
- [4] Reddy M, Peterson J M, Lofgreen D D, et al. HgCdTe Growth on 6 cm x 6 cm CdZnTe Substrates for Large-Format Dual-Band Infrared Focal-Plane Arrays [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(7):974-980.
- [5] Westphal G, Colombo L, Anderson J. The Application of Advanced Sensors to the Lpe Growth of Mct [C]. *P Soc Photo-Opt Ins*, 1994, **2228**:342-361.
- [6] Moug R T, Sultana H, Yao Y, et al. Optimization of Molecular Beam Epitaxy (MBE) Growth for the Development of Mid-Infrared (IR) II-VI Quantum Cascade Lasers [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41** (5):944-947.
- [7] Motakef S, Becla P, Swider S, et al. Growth of CdZnTe by the Detached Bridgman Method [C]. *SPIE*, 2012, **8507**:85070V.
- [8] 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.
- [9] James R B, Knuteson D J, Berghmans A, et al. Growth of CZT Using Additionally Zone-refined Raw Materials [C]. *SPIE*, 2012, **8507**:85070X.
- [10] Watson C C R. Structural Defects in CdTe and Related Materials [D]. Durham Thesis: University of Durham, 1993.
- [11] Gul R, Bolotnikov A, Kim H K, et al. Point Defects in CdZnTe Crystals Grown by Different Techniques [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(3):274-279.