

摘 要

长期以来, 人们为抑制或消除碲锌镉材料的缺陷一直在进行着不懈的努力, 化学腐蚀坑所对应的微缺陷和微米级尺度的体缺陷是目前最为关注且尚未能够彻底消除的缺陷, 由于它们的存在, 严重制约着碲镉汞外延材料质量和射线探测器性能的提高。本文通过观察和分析缺陷的形状、空间分布特性以及化学成分, 并根据缺陷在退火条件下以及在生长工艺改变条件下的变化规律, 对缺陷的性质有了新的认识。

通过观察材料化学腐蚀坑形的形貌及其随腐蚀深度的变化规律发现, 腐蚀坑形和大小的不同并不反映其来自不同种类的缺陷, 而是反映不同空间尺度的微缺陷在不同腐蚀程度下的结果。微缺陷具有定域特性, 并在材料中呈立体网络结构分布, 该发现将很大程度上改变以往对腐蚀坑缺陷的评价方法, 为此, 本文提出了新的评价方法。

通过观察和分析微米级尺度的体缺陷的分布特征和化学成分后发现, 碲锌镉材料中的杂质与这类缺陷的形成密切相关, 进而证实这类体缺陷实际上是一种夹杂物缺陷, 并且, 在其周围存在着微缺陷的富集效应, 其分布集中在穿越夹杂物的 $\{110\}$ 面附近。

为了进一步揭示缺陷的特性和起源, 本文研究了退火过程对碲锌镉材料中杂质、微缺陷和夹杂物的影响。结果发现, 缺陷在退火过程中会发生运动, 微缺陷和夹杂物的密度和尺寸会发生变化, 并且相互之间具有一定的关联性。通过将碲锌镉材料加工成 $200\mu\text{m}$ 线度的微台面结构, 台面阶下方材料中的微缺陷经退火后可全部去除, 从而获得局部无微缺陷的材料, 可为碲镉汞外延提供新型的衬底材料。

通过控制和改变工艺条件, 本文还发现, 在氮化硼膜(pBN)石英坩埚取代碳膜石英坩埚后, 材料中夹杂物和微缺陷的密度得到了明显的降低, 这表明碳和其他杂质是导致碲锌镉材料形成高密度、大尺寸夹杂物和微缺陷的主要因素。同时, 通过观察Cd分压控制、分步降温 and 淬火等技术对材料缺陷特性的影响, 还发现生长过程中材料化学配比的控制对夹杂物的形成有着很大的影响。

研究结果表明, 材料中的杂质和化学配比是形成碲锌镉材料缺陷的两个主要

因素,通过采用氮化硼膜(pBN)坩埚、Cd 分压控制和分步降温等技术,可将碲锌镉材料中夹杂物缺陷的尺寸控制在 $5\mu\text{m}$ 以下,密度低于 $1\times 10^3\text{cm}^{-3}$,同时微缺陷的体密度也降低到 $8\times 10^6\text{cm}^{-3}$,并可从这样的材料中获得没有夹杂物缺陷的碲锌镉衬底材料。

关键词:碲锌镉,缺陷,腐蚀坑,夹杂物,退火

Study of properties and origins of defects in CdZnTe material

Liu Congfeng (Microelectronics and Solid State Electronics)

Directed by Prof. Yang Jianrong

Abstract

Unremitting effort has been carried on for quite long time to suppress or eliminate the defects of CdZnTe materials. The micro-defects revealed by etch pits and the bulk defects with the size of several micrometers are the main defects of this material, which can not be eliminated thoroughly at present. These defects impede the improvements of the qualities of MCT epilayers and the performances of radiation detectors. In this paper, the appearance, spacial distribution and components of the defects were measured. And the effects of the annealing and growth technologies on these defects were studied. Some new experimental phenomena and knowledge about the properties and origins of these defects have been obtained.

By observing the variation of the appearances of CdZnTe etch pits with etch depth, it was found that the differences of appearances and size of etch pits come from the difference of etch states of micro-defects with different sizes, rather than defect species. The micro-defects were found to be localized in space and distribute in three-dimensional net in the materials. This discovery changes the evaluation method of the micro-defects proposed before. And new evaluation method was proposed in the paper.

It was also found that the generation of bulk defects in CdZnTe material is relative with the impurities in the material by analyzing the components of bulk defects. So bulk defects can be defined as inclusion defects. The experimental results also show that micro-defects have concentration effect around the inclusions and the most of them distribute along $\{110\}$ planes passing through the inclusions.

In order to investigate the properties and the origin of the defects further, the effects of the annealing process and the different growth technology on impurities,

micro-defects and inclusions were studied. It was found that the sizes and densities of these defects will change after the annealing. And the variable trends of these defects are consistent. When the mesa structure with the length of about 200 μm was fabricated on the surface of CdZnTe material, the micro-defects below the mesa can be eliminated thoroughly after the annealing. This method can be used to manufacture new type of substrates for HgCdTe epitaxy.

By changing the conditions of growth technologies, the change of these defects was observed in the experiments. The densities of the inclusions and micro-defects can be reduced obviously after taking pBN film as the coating of the quartz ampoules instead of the carbon-coating. This means that the defects with large size and high density in CdZnTe materials origin from the carbon impurities. At the same time, it was confirmed that the control of CdZnTe stoichiometry during the growth process can also influence the formation of inclusion defects.

The results show that the impurities and stoichiometry of CdZnTe the materials are the main factors to induce the defects of the materials. After taking the techniques, such as pBN coating, Cd pressure control and step-cooling, the sizes and densities of the inclusion defects of the materials have been reduced to the values less than 5 μm and $1\times 10^3\text{cm}^{-3}$ respectively. And the densities of the micro-defects are also reduced to the values less than $8\times 10^6\text{cm}^{-3}$. The substrates without any inclusion defects can be obtained from such CdZnTe ingot.

Key words: CdZnTe, defect, eact pits, inclusion, annealing

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：刘从峰 2008 年 2 月 1 日

学位论文使用授权说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：公开。涉密论文在解密后，以上学位论文使用授权说明适用。

论文作者签名：刘从峰 2008 年 2 月 1 日
指导教师签名：孙建芳 2008 年 2 月 1 日

第一章 引言

半导体材料发展至今已构成一个庞大的家族（见图 1.1），从单质半导体材料 Si 和 Ge 扩展到 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体材料，从半导体体材料扩展到薄膜材料、超晶格材料和量子点材料。本文所要讨论的 CdZnTe 材料是 II-VI 族化合物半导体材料中的一员，自 70 年代以来， $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体制备技术为满足碲镉汞外延对衬底材料的需求，以及 X 射线和 γ 射线探测器对光响应材料的需求而得到不断的发展。通过改变材料中 Zn 的含量， $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 材料的晶格常数

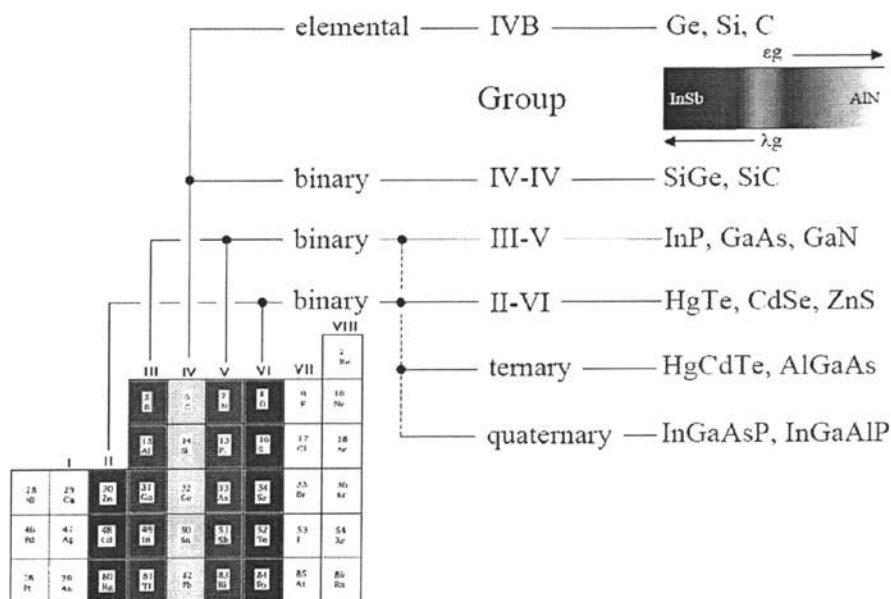


图 1.1 半导体材料家族图

可以做到与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜完全匹配，作为衬底材料使用，能最大限度地降低碲镉汞外延材料的失配位错，同时，Zn 的引入也增加了晶格强度和堆垛层错能，有利于降低位错密度和抑制孪晶的形成。作为射线探测器的应用，Zn 的引入增加其禁带宽度，有效地提高了电阻率，满足了探测器实际应用的需求。

但是，碲锌镉材料存在着生长温度高、热导率低和堆垛层错能低等不利于晶体生长的因素，至今也无法制备出像 Si 单晶那样晶体结构完美的大直径、高质量的碲锌镉单晶材料，有关碲锌镉材料制备技术的研究仍在进行之中。然而，

尽管碲锌镉材料制备技术遇到很大的困难,但是,其应用上的需求决定了碲锌镉单晶依然是当前国内外的研究热点,如何生长出大直径、低缺陷密度的 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 单晶衬底材料,对于红外焦平面技术乃至整个红外光电技术以及辐射探测器的商业应用都有着非常迫切的重要意义。

1.1 碲化镉及碲锌镉的晶体结构

碲化镉晶体在一定的压力温度范围内具有闪锌矿结构,属于立方晶系面心立方点阵, $F\bar{4}3m$ 空间群。在该结构中(如图 1.2 所示), Cd 原子和 Te 原子分别形成面心立方结构的简单晶格,体系的复式晶胞由两者的晶胞沿对角线相对位移 $1/4$ 对角线长度构成,每个原子为 4 个异族原子所包围形成四面体结构,每个晶胞包括 4 个 Cd 原子和 4 个 Te 原子。 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体是替位式的三元固溶体,也可看作是 II-VI 族化合物 ZnTe 和 CdTe 按一定比例构成的无限互溶的固溶体,其中 Zn 原子和 Cd 原子占据同一套原子格点, CdZnTe 仍为闪锌矿结构。通过改变 Zn 的组分 y 值,可以实现晶格常数在 $6.1037\sim 6.4823\text{\AA}$ 之间变化,可获得不同的物理和化学性质,满足不同的应用需求。

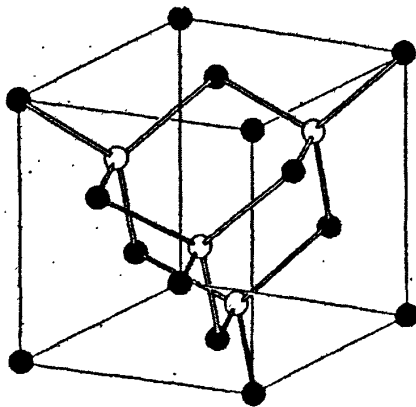


图 1.2 闪锌矿结构示意图

由于 Cd、Te 原子荷电特性的差异,(111)碲锌镉晶片两面的性质不一样。借鉴 III-V 族化合物的常用方法,如图 1.3 所示^[1],规定从一个 II 族原子到一个 VI 族原子的方向为 $[111]$,而 II 族 Cd 原子层在应用中被定义为(111)A 面,一个 VI 族原子到 II 族原子的方向为 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向,而 VI 族 Te 原子层在应用中被定义为

(111)B 面。

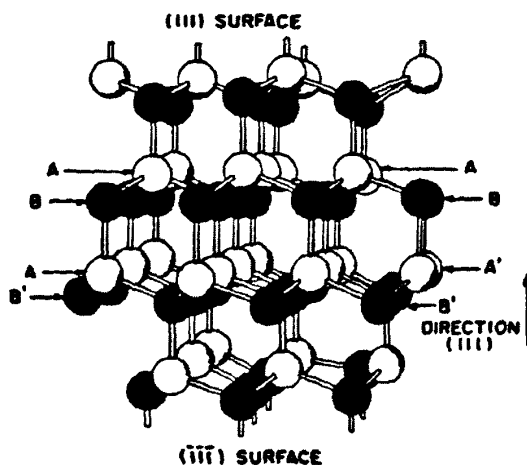


图 1.3 CdTe 的 AB 晶面定义

CdZnTe 晶体的共价键是以 sp^3 杂化轨道为基础，但是其结合性质具有一定程度的离子性。相邻的 CdTe 或 ZnTe 所共有的价电子实际上并不是对等地分布在 Te 原子和 Cd（或 Zn）原子的附近。由于 Te 有较强的电负性，成键的电子更集中地分布在 Te 原子附近。因而在 CdZnTe 晶体中，电负性较强的 Te 原子平均来说带负电，电负性弱的 Cd（Zn）原子平均来说带有正电，因此 CdZnTe 晶体是一种极性半导体材料。类似于图 1.3 所示，在垂直于[111]方向看 CdZnTe 晶体的结构时，可以看到它是由一系列的 Cd、Zn 原子层和 Te 原子层构成的双原子层堆积起来的。可见每个原子层都是一个(111)面，由于异族原子的结合带有离子性，因而这种双原子层是一种电偶极层。

1.2 碲锌镉材料的基本性能参数

表 1.1 给出了 CdZnTe 材料的基本物理性质参数，其中比较特殊的是热导率系数，同样在 300K 下，常见的半导体材料 Si 和 GaAs 分别是 1.30W/cm K 和 0.55W/cm K，相比较之下 CdZnTe 材料的热导率明显要小。由于热导率低，在 Bridgman 生长的固液界面过程中，热量很难通过晶体传导出去，结果导致固液界面难形成有利于单晶生长的凸向液体的形状，这使得制备完整大尺寸单晶材料变得非常困难。

表 1.1 碲锌镉材料的基本物理性质

性能参数	数 值	性能参数	数 值
原子系数	~50	弹性系数 c	$\sim 5.35 \times 10^{10}$ Pa
密度 ρ	~ 5.68 g/cm ³	比热 C_p	$\sim 2.5 \times 10^4$ J/k-atom(300K)
晶格常数 a	~ 6.485 Å(300K)	杨氏模量	$\sim 7.17 \times 10^4$ MPa
膨胀系数 β	$\sim 4.96 \times 10^{-4}$ /K(300K)	泊松比	0.16
热扩散系数 D_0	$\sim 6.0 \times 10^{-7}$ mm ² /s(300K)	压缩系数	$\sim 3.1 \times 10^{-3}$ k/bar-atom
平衡分凝系数	~1.35	热导率 K_0	~ 0.01 W/cm K(300K)

CdZnTe 晶体具有直接跃迁的能带结构 (如图 1.4 所示), $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 晶体的晶格常数可以随着 Zn 组分的改变而变化, 同样其禁带宽度在室温下随组分的变化可从 1.45eV (近红外) 连续变化到 2.26eV (绿光), 两者之间具有固定的依赖关系, 不同的研究人员通过实验获得了相互存有差异的一些经验公式来描述这样的关系, 如在 300K 时, F. P. Doty^[2]的实验结果是:

$$E_g(y)=1.5964+0.455y+0.33y^2$$

(1-1)

而 W. Stadler^[3]的实验结果是:

$$E_g(y)=1.606+0.322y+0.462y^2$$

(1-2)

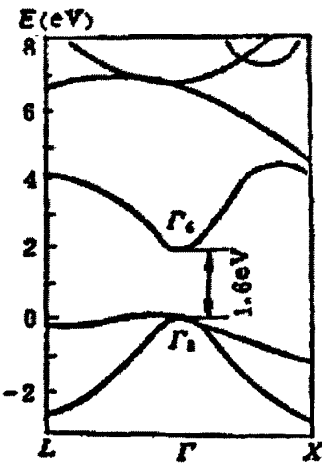


图 1.4 碲锌镉晶体的能带结构^[4]

由于碲锌镉晶体具有较宽的禁带，价带中的电子不会吸收红外光而向导带跃迁，因而不会对红外光产生本征吸收，故在红外波段透过率较高。

图 1.5 给出了 CdZnTe 材料的禁带宽度和晶格常数之间的关系，历史上有很多研究人员对碲锌镉材料禁带宽度与晶格常数的相互关系进行了精细的测量。

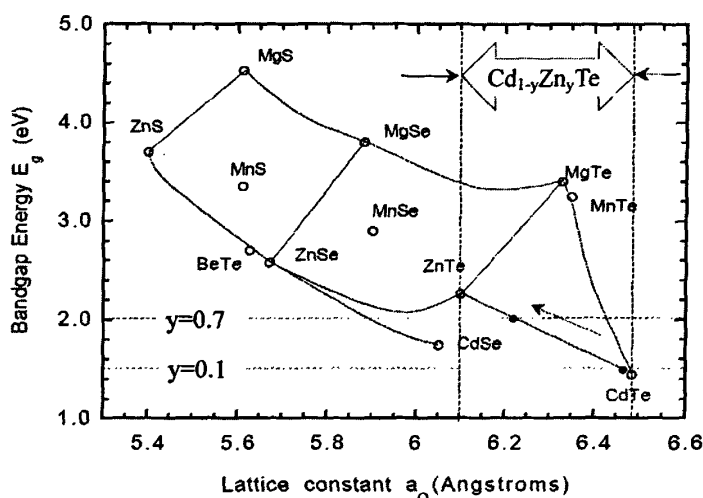


图 1.5 碲锌镉材料的禁带宽度和晶格常数之间的关系

Sylliaios^[5]通过测试 CdTe 及 ZnTe 晶格常数，得到实验拟合结果为：

$$a(y)=6.483-0.3791y \quad (a_{\text{CdTe}}=6.483\text{\AA}, a_{\text{ZnTe}}=6.1039\text{\AA}) \quad (1-3)$$

Johnson^[6]给出的关系则是：

$$a(y)=6.4823-0.3819y \quad (a_{\text{CdTe}}=6.4823\text{\AA}, a_{\text{ZnTe}}=6.1004\text{\AA}) \quad (1-4)$$

Higgins^[7]通过测定室温下不同 Zn 组分的 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体晶格常数，又获得了如下的线性关系：

$$a(y)=6.4829-0.3803y \quad (a_{\text{CdTe}}=6.4829\text{\AA}, a_{\text{ZnTe}}=6.1026\text{\AA}) \quad (1-5)$$

本文利用晶体 (220) 晶面测得的晶格常数，由 Vegard 定律获得了如下的线性关系^[8]：

$$a(y)=6.48189-0.37479y \quad (a_{\text{CdTe}}=6.48189\text{\AA}, a_{\text{ZnTe}}=6.1069\text{\AA}) \quad (1-6)$$

1.3 CdZnTe 单晶的生长技术

碲锌镉晶体的生长方法主要包括两大类：气相生长法和熔体生长法。气相生长的原理是将碲锌镉原材料密封在石英安瓿中，然后置于有温度梯度的炉中，利

用原材料的升华作用,气相输运沉积出单晶来。气相生长又可分为有籽晶生长^[9]、无籽晶生长^[10]和升华移动热区方法^[11]。气相生长的优点就是能够生长出高纯度、高电阻率、晶体结构完好的晶体,缺点就是生长速度慢,不太适用于商业应用的大规模生长。

熔体生长法的基本原理是通常采用加热的办法使固体在其熔点温度 T_m 完成固体向熔体的转变,加热提供的热量被称为熔化潜热 L ,当熔体在固液平衡温度 T_e 以下某一温度 T 处凝固时,这部分潜热又被释放出来,以降低系统的自由能 G ,此时固液两相之间自由能差值为

$$\Delta G = -\frac{L(T_e - T)}{T_e} \quad (1-7)$$

ΔG 为结晶过程提供了所需要的驱动力^[12]。其主要生长方法包括移动加热区法 (THM)^[13]、热交换法 (HEM)^[14]、垂直布里奇曼法 (VB)^[15]、水平布里奇曼法 (HB)^[16]、垂直梯度凝固法 (VGF)^[17] 和高压布里奇曼法 (HPVB)^[18] 和固态再结晶 (SSR)^[19]。垂直 Bridgman 法 (VB)^[20,21] 是一种被普遍采用的简单实用的 CdZnTe 晶体生长方法,原理上只要先把原材料或者多晶料全部熔化,然后通过缓慢移动坩埚或炉体,或移动温度分布,使熔液从坩埚头部到尾部逐步结晶,这一方法可以生长出结构好、体积大的单晶。

为了追求大直径和高质量的单晶生长,许多作者在以上生长方法的基础上,尝试了许多新技术,诸如坩埚加速旋转^[22]、在微^[23]或宏观^[24]重力下生长、镉压控制^[15]、多温区控制^[25]、籽晶技术^[26]、无振动生长^[27]、振动搅拌生长^[28]、耦合振动搅拌 (CVS)^[29]、在电场或磁场下生长^[30]以及涡旋电流监控固液界面^[31]等技术。这些新技术的应用进一步提高了单晶的生长效率,降低了缺陷密度。

Oda 等人^[32]最先使用垂直梯度凝固法 (VGF) 生长炉,成功生长出直径为 75 毫米、晶向为 $\langle 111 \rangle$ 方向并且 40~50mm 范围的长度内没有任何孪晶的碲锌镉单晶。Sen 等人^[33]使用垂直布里奇曼方法生长出直径为 50mm 的单晶。Neugebauer 等^[34]采用 VB 方法生长出了直径为 100mm 的 CdZnTe 大单晶,腐蚀坑密度为 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。T. Asahi^[35]使用精确温度控制的多区 VGF 炉生长出 100mm 直径的 $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ 单晶。

王跃在 THM 方法中外加一个高磁场^[36],生长结果显示晶体中减少了孪晶、

Te 夹杂和其他缺陷。抑制夹杂物的主要原因是减少了固液界面微结构的振幅,改善了生长界面的形态。Arun Kumar Garg 等人^[37]在使用电路模拟原理分析 GaAs 材料的基础上,对使用石墨坩埚的碲锌镉晶体生长固液界面形状进行数值分析后认为,高导热性的石墨坩埚有利于形成凸的固液界面,并使用石墨坩埚和改进型布里奇曼方法,生长出 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶锭,晶体质量有着明显提高,EPD 降低至 $2\sim3\times10^4\text{cm}^{-2}$,X 光摇摆曲线半峰宽 (FWHM) 介于 $18\sim30\text{arcsecs}$ 。Lay 等人^[21]使用十段式水平温度梯度技术,有效地避免了生长过程中安瓿或炉子的振动,增加了温度分布的稳定性,避免了固液界面的机械干扰,生长出了高质量的 CdTe 晶锭。使用带 Cd 容器的压力控制生长,可以控制生长期间的熔体化学计量配比^[38],从而降低了晶体中的第二相夹杂和沉淀物的密度。李国强^[39]也利用 Cd 补偿垂直布里奇曼法生长出结晶质量好、成分分布均匀、EPD 低、红外透过性能好且电阻率高的晶体。Muhlberg 等^[40,41]用低温度梯度(熔体温度梯度为 4K/cm ,固液界面以下温度梯度为 8K/cm)生长出的 CdTe 晶体中亚晶粒缺陷少于用大温度梯度(大于 10K/cm)生长的晶体。低温度梯度减少了热应力作用,降低了晶体的位错密度。Triboulet 等人^[11]为了进一步提高晶体的纯度和减少 Te 沉淀,提出了多次移动加热区方法和升华移动加热区方法,获得了比较好的效果。

尽管各种生长方法和新技术得到了快速的发展,Johnson^[20]从碲锌镉单晶尺寸、纯度、化学配比(夹杂量)、结晶性能、引晶应用和生产成本等六个方面的比较,得出的结论是 Cd 压控制的垂直与水平布里奇曼法是实用性较强的方法。在商业应用方面,碲锌镉单晶体仍然以布里奇曼熔体法生长为主。占世界碲锌镉单晶市场 50% 份额的美国 II-VI 公司就是采用这种方法配备改进的生长技术来生产碲锌镉晶体的,多数国内外研究单位也是采用这种方法来生长和评价碲锌镉单晶的。本文所用实验晶片均是采用改进的垂直布里奇曼熔体法进行生长的。

在不断追求生长的新方法和新技术的同时,人们还关注着对生长系统的研究。如何获得一个平的或微凸的固液界面并保持温度场和固液界面的稳定性,对于生长优质、完整的晶体是至关重要的。最先想到并且经济的方法就是进行数值计算,然后定性判断优化工艺参数的方向,为研制合适的晶体生长炉提供依据。Chang 和 Wilcox^[42]提出了一种近似传热分析,该理论是在一个理想化的系统中,假设没有熔体对流并且固液相的性质相同。他们预测,形状的界面完全取决于其

生长炉的轴向位置。他们假设熔体中浮力对流的定性影响是让界面更凹,这与更大的熔体热导率会影响界面形状的情况是一致的。Sen 和 Wilcox^[43]发展了这种分析,在系统中加入了坩埚,采用数值技术解决带来的传热问题。结果显示,坩埚的导热系数应接近熔体和晶体的热导率,以尽量减少径向温度梯度。Fu 和 Wilcox^[44]结果显示,在炉体的热冷区之间加入一个绝热区,可以使得界面区域的等温线变平,并将降低界面对扰动的敏感性。Naumann^[45]提出了一个布里奇曼晶体生长法的二维传热分析模型,通过改变绝热区长度和坩埚杆拉动速率等参数,来研究不同的初始条件对轴向梯度以及熔点等温线的形状和位置的影响。

在数值模拟的基础上,人们更想观察到实际的固液界面的形状。最简单的方法是对已部分凝固的熔体进行淬火,Capper^[46]和 Huang^[47]就使用淬火技术清楚地揭示出(Hg, Cd)Te 和(Pb, Sn)Te 凝固时固液界面的位置和形状。而为了使用非破坏性的观测方法来监控生长过程,人们利用熔点处固体与液体突变的材料特性,发展了三种原位观测 VB 法生长 CdZnTe 固液界面的方法:X-ray 摄影术^[48],超声波技术^[49],以及涡旋电流技术^[50]。X-ray 摄影术的传感器是利用物质密度变化特性来区别物质的固态及液态,超声波技术是利用固态及液态弹性张量的不同来观察固液界面的位置及形状,而涡旋电流传感器则是利用电导率的变化特性实现测量的目的。直到目前为止,只有涡旋电流技术较为成功地应用在 CdZnTe 垂直布里奇曼晶体生长工艺中^[51]。

经过几十年的研究,人们在碲锌镉材料生长技术方面已经取得很大的进展,同时,也还存在着许多不尽人意的地方,如该材料的尺寸难以像 Si 材料那样不断地增加尺寸,近 5 年来,有关碲锌镉材料最大尺寸的报道一直是 $\Phi 100\text{mm}$,除了生长技术的原因外,对材料尺寸的限制很大程度上是来自材料的晶粒尺寸的限制,碲锌镉材料目前还无法像 Si 那样获得全单晶的晶锭。在材料缺陷方面,碲锌镉衬底的腐蚀坑密度远远高于 Si 材料,正常水平是在 $10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-2}$,此外,碲锌镉材料中的微沉淀物至今也难以彻底消除。造成材料质量难以提高的主要根源在于碲锌镉材料在生长方面的技术难点还难以克服^[52],具体体现在:

(1) 较高的熔体粘度和较低的热导率,使得固化过程中放出的热量不易散发,难于形成平的或微凸向熔体的固液界面形状,容易形成孪晶或晶界以及较高密度的缺陷。这一特点也决定了对碲锌镉材料生长系统中热传导的控制比一般材

料更为重要。

(2) 堆垒层错能量较低, 相对于 Si (层错能为 0.01MJcm^{-2}) 和 GaAs (层错能为 0.005MJcm^{-2}) 材料, 碲化镉的层错能只有 0.001MJcm^{-2} , 导致在结晶过程中容易产生孪晶和层错, 并使得晶格相互倾斜和旋转, 影响到晶体的完整性。

(3) 由于临界切应力小, 在热应力以及其他因素的影响下, 容易产生大量的位错。Si、GaAs 和 CdTe 材料在近熔点的临界切应力分别为 3.6、0.7 和 0.2MPa。

(4) 熔态下各元素的分压相差较为悬殊, 因而在晶体生长阶段难于控制晶体化学配比, 容易产生大量的第二相夹杂物和沉淀物。另外从图 1.6 的固态精细化学配比相图中可以看出, 富碲和富镉的碲镉固相线在高温下所处的化学配比是不对称的, 尤其在 850°C 处富 Te 化学配比 (0.013atom%) 几乎是富 Cd 化学配比 (0.003atom%) 的 5 倍, 这也是极易产生 Te 沉淀物的重要原因。

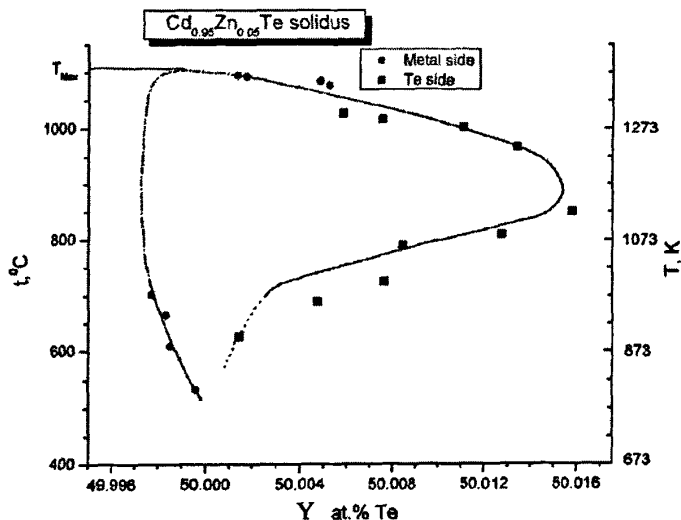


图1.6 碲镉材料固态精细化学配比相图^[53]

(5) 生长 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体时, 其组分还受 Zn 分凝效应的影响 (分凝系数 $k=1.35$ ^[54]), 根据描述的 Pfann 分凝方程式: $K_0=C/C_0=1-(1-k)\exp(-kx/l)$, 可知 CZT 晶锭中 Zn 浓度分布将沿着生长轴方向逐渐递减。采用一般的 Bridgeman 方法生长, 对于 $y=0.04$ 的熔体组分, 100mm 长晶锭的纵向组分偏离预期配比达 ± 0.02 , 1mm 尺度内的 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶片 Zn 组分不均匀特性达 8%^[54], 晶格常数的起伏将降低 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶片作为衬底使用的质量。

(6) 晶体生长温度高, 容易引入杂质扩散, 从而影响晶体质量。

因此, 要生长符合衬底要求且重复性好、成品率高的碲锌镉晶体是十分困难的, 但由于其在军事和民用上的重要应用价值, 国内外专家三十多年来从未间断过对 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体的研究。

1.4 碲锌镉晶体缺陷及评价方法

实际晶体中周期性排列的原子结构受到破坏的区域或占据该区域的物质被称作晶体缺陷。晶体缺陷在晶体中所占的总体积很小, 也就是说, 实际晶体中的绝大部分区域, 原子排列于周期性位置上。但晶体缺陷对固体的许多结构敏感的物理量(如引起形变的临界切应力、扩散系数等)有极大的影响, 晶体缺陷的研究对材料的强度、热处理等问题的研究有很重要的作用。

碲锌镉晶体缺陷主要包括: ①点缺陷, 包括空位、自填隙原子、代位原子、异类填隙原子等; ②线缺陷, 如位错; ③面缺陷, 如堆垛层错、孪晶界、反相畴界等, 面缺陷还可以包括晶体表面、晶界和相界面; ④体缺陷, 如亚结构和沉淀物等。图 1.7 示意了部分缺陷^[55]。

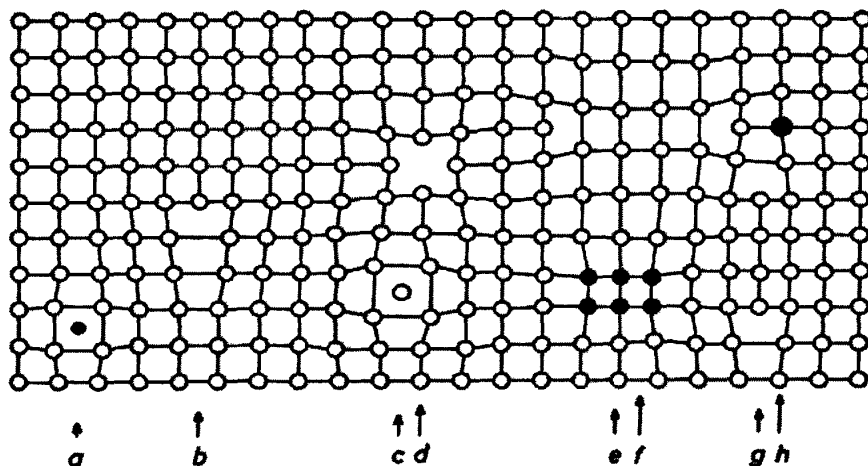


图 1.7 晶体材料中一些典型的缺陷, 包括: (a) 间隙杂质原子, (b) 刃位错, (c) 自填隙原子, (d) 空位, (e) 杂质原子沉淀物, (f) 空位型位错环, (g) 间隙型位错环和 (h) 替代型杂质原子

1.4.1 点缺陷及其评价

点缺陷指对晶体的破坏(除相关的弹性应变外)在任何方向上仅波及几个原子间距的结构缺陷。最简单的点缺陷为点阵空位和填隙原子, 前者是空缺一个原子

子的正常阵点,称为肖脱基缺陷,后者是占据点阵填隙位置的原子。一对相距较近而处于亚平衡状态的空位和填隙原子称为夫伦克耳缺陷。此外,通过淬火、辐照、掺杂、范性形变和改变化学配比等多种方式也能引入大量非平衡点缺陷。晶体中的外来原子,即杂质或溶质原子,是称作化学缺陷的另一类点缺陷,它们可以以代位或填隙方式存在。点缺陷是晶体中物质输运过程的主要媒介,也是容纳晶体对化学配比偏离的重要方式。点缺陷还可以交互作用形成多种复合点缺陷、点缺陷群(具有有序化结构)及各种广延缺陷,因而对于晶体结构敏感的许多性质有着至关重要的影响。

热平衡状态下点缺陷浓度 C 遵从统计物理规律

$$C = \exp(-u/kT) \quad (1-8)$$

这里 k 是玻耳兹曼常数; T 是绝对温度; u 是点缺陷形成能。常用金属铁、铜、铝等的室温平衡空位浓度很小,接近熔点时的空位浓度约为 10^{-4} 。自填隙原子形成能是空位形成能的 3~4 倍,其平衡浓度极小。代位原子和异类填隙原子的最大浓度由相图决定。表面空位和填隙原子的形成能和表面的取向关系很大,但都比体空位形成能小。在某些表面,它们的形成能只有体空位形成能的一半,因此它们的平衡浓度比体空位高得多。对于给定晶体中给定类型的点缺陷,其平衡浓度也与温度成指数关系,温度下降时,点缺陷平衡浓度呈指数规律下降。如果降温速度过快或点缺陷扩散激活能较大,就会在固溶体内形成过饱和点缺陷。过饱和点缺陷为异类原子时,会以“脱溶”方式凝聚为新相,而过饱和点缺陷为自间隙原子或空位时,则趋于凝聚并崩塌形成非晶沉淀物。

对于碲锌镉晶体,由于 Zn 组分较少,可能存在的本征点缺陷包括是 Cd 填隙、Cd 空位、Te 间隙、Te 空位、Te 反位和 Cd 反位原子。经过李宇杰的计算^[56],在一定的 Cd 蒸气压下,富 Te 生长 $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ 晶体时, Cd 空位为主导点缺陷,而富 Cd 生长 $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ 晶体时, Cd 填隙原子占主导,这两种情况下, Te 空位的密度都低于 10^{-12}cm^{-3} ,不影响材料的化学配比和电学性能。四川大学高德友^[57]利用正电子湮没技术来对碲锌镉半导体材料的空位浓度进行了研究。正电子在完整晶格中的湮没往往是自由湮没,但如果介质中存在缺陷,如空位、位错、微空洞等,正电子就容易被缺陷所捕获,形成捕获态。同时,正电子在缺陷处与内层芯电子湮没的几率大大减小,主要与低动量的价电子发生湮没,因此多普勒展宽谱变窄。

根据捕获态正电子寿命和多普勒展宽参数,可以判断空位的大小,由理论计算和实验总结,建立判断标准。经过计算,他们生长的晶体缺陷浓度的数量级约为 10^{-4} - 10^{-5}cm^{-3} 。

1.4.2 位错及其评价

位错是晶体材料中不同原子层之间发生相对位移所形成的一种在空间上呈线状分布的微观缺陷。位错的存在对材料的物理性能,尤其是力学性能,具有较大的影响。“位错”这一概念最早由意大利数学家和物理学家维托·伏尔特拉于1905年提出。理想位错主要有两种形式:刃位错(edge dislocations)和螺位错(screw dislocations)。混合位错(mixed dislocations)介乎前面两者之间。

刃位错:若一个晶面在晶体内部突然终止于某一条线处,则称这种不规则排列为一个刃位错。如图1.8(a)所示,刃位错附近的原子面会发生朝位错线方向的扭曲。刃位错可由两个量唯一地确定:第一个是位错线,即多余半原子面终结的那一条直线;第二个是伯格斯矢量(Burgers vector,简称伯氏矢量或柏氏矢量),它描述了位错导致的原子面扭曲的大小和方向。对刃位错而言,其伯氏矢量方向垂直于位错线的方向。

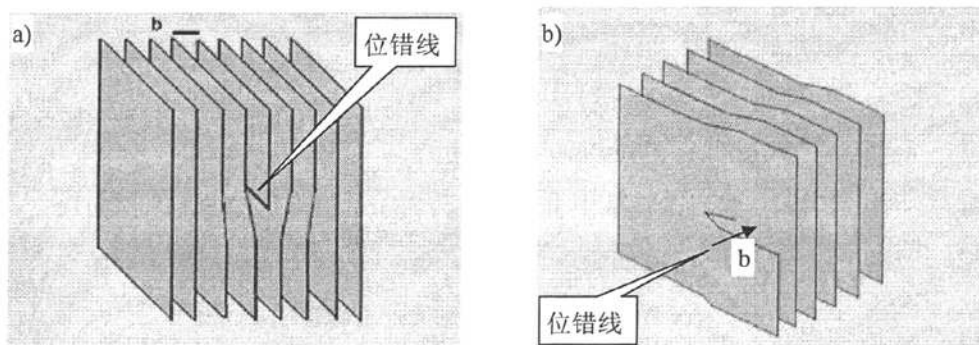


图 1.8 刃位错 (a) 和螺位错 (b) 附近的晶面排列情况

螺位错:如图1.8(b)所示,将规则排列的晶面想像成一叠间距固定的纸片,若将这叠纸片剪开(但不完全剪断),然后将剪开的部分其中一侧上移半层,另一侧下移半层,形成一个类似于楼梯拐角处的排列结构,则此时在“剪开线”终结处(这里已形成一条垂直纸面的位错线)附近的原子面将发生畸变,这种原子不规则排列结构称为一个螺位错。可以看出,螺位错的伯氏矢量平行于其位错线方向。

但实际材料中位错的伯氏矢量往往既非平行又非垂直于位错线方向, 这些位错兼具了刃位错和螺位错的特征, 称为混合位错。

材料中存在以下三种位错的起源(成核)机制: 均匀成核、晶界成核和界面成核, 其中最后一种包括各种沉淀物、分散相或增强纤维等等。而位错的增殖机制主要也有三种机制: 弗兰克-里德位错源(Frank-Read source)机制、双交滑移增殖机制和攀移增殖机制。

在 D. J. Williams 的早期工作^[58]中发现, 相比于用镀碳膜的石英安瓿生长出的 CdTe 材料, 用未镀膜的石英安瓿生长出的材料上有许多滑移线。这是由于在材料后期降温过程中, 与石英粘连上的 CdTe 材料热收缩所引起的形变。一般来说, 位错主要来源于: 从籽晶中的延伸; 由于杂质粒子、热收缩等原因造成的位错非均匀形核; 生长界面不同部分间的衔接; 空位片所形成的位错环; 受到应力或形变后位错的增殖等。

对位错的观察评价有很多种方法, 其中表面腐蚀法仍是目前晶体位错检测的主要手段。若材料中的位错线与材料表面相交(俗称位错“露头”), 则交点处附近由于位错应力场的存在, 其化学稳定性将低于表面的其它部分。若用酸性腐蚀剂(如氢氟酸和硝酸的混合溶液)对这样的表面进行腐蚀, 则位错“露头”处的腐蚀速度将远高于其它部分, 可形成一个“腐蚀坑”。晶体的位错密度定义为单位体积中位错线的总长度。通常在表面法中, 如果大部分位错线是垂直穿越被腐蚀面, 那腐蚀坑密度就被用来衡量晶体材料中的位错密度, 对于碲化镉材料, 以前的研究工作就是建立在这种假设之上的。

在常见腐蚀剂中, 最为常用的碲化镉材料腐蚀剂主要有 3 种, 包括 Inoue、Nakagawa 和 Everson 腐蚀剂。早期使用的是 Inoue 腐蚀剂^[59], Inoue 根据实验结果事实: 当晶片从表面连续腐蚀, 腐蚀坑的头部是成连续线性的; 当施加机械应力后, 腐蚀坑数目将会增加; 对于原生晶体, 腐蚀坑密度估计为 $10^3 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$, 而位错密度也应是相当于该数值的, 推断出碲化镉表面的腐蚀坑对应于晶体中的位错。在 K. Nakagawa 等人^[60]运用电致发光方法确认了 Nakagawa 腐蚀剂在碲化镉晶体(111)晶面腐蚀结果以及和晶体位错的对应关系之后, Nakagawa 腐蚀剂被公认为碲化镉材料的标准腐蚀剂, 尽管只能在(111)A面上显示腐蚀坑, Nakagawa 腐蚀剂曾是美国 II-VI 公司评价位错密度的标准腐蚀剂。Everson 腐蚀

剂^[61]满足了碲镉汞外延对(111) B面和(211) B面衬底的需求,且坑形形貌清晰,也已经成为实验室评价和分析晶体质量的专用腐蚀剂。虽然 Nakagawa 腐蚀剂在(111) A面上形成的腐蚀坑密度和 Everson 腐蚀剂在(111) B面上形成的腐蚀坑密度在数值上相当,但目前两者依然被用在各自的常用范围内。

Lu^[62]等人在比较 Inoue 腐蚀剂和 Nakagawa 腐蚀剂时,认为 Inoue 腐蚀剂只能反映一些区域缺陷或者体缺陷,而 Nakagawa 腐蚀剂可以反映单个位错,但两者腐蚀坑密度都不能对应位错密度,它们只是定性的关联。由于被公认不能全面反映晶体中的位错以及自身不稳定等问题,Inoue 腐蚀剂已经不再被人们作为标准来使用,但它作为实验室研究缺陷的最为重要的腐蚀剂之一,依然发挥着极其重要的作用。现在工业上广泛使用的是 Nakagawa 腐蚀剂,但 Wada 和 Susuki^[63]揭示了 Nakagawa 腐蚀坑密度和分布与位错周围的 Te 沉淀物密度有关系,所以使用这种 Nakagawa 腐蚀剂并不能排除位错是否受到周围 Te 沉淀物的影响。值得一提的是,我国四川大学^[64]在前人工作的基础上,发明了一种能够在室温下择优腐蚀碲锌镉单晶(110)晶面的腐蚀剂配方,为碲锌镉晶体的腐蚀研究提供了新途径。

通常腐蚀坑被人们认为都是由位错引起的,但有些作者也提到了一些不同的观点。一些腐蚀剂被认为可以只揭示局部或者体缺陷,一些腐蚀剂被认为只反映原生位错,而不反映机械引入缺陷。腐蚀法为人们提供了一种简单的材料质量检测办法,但它与位错的关系值得进一步深入研究。

另外,可以利用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope,简称 TEM)的衍射衬度来分析材料微结构中的位错,还有场离子显微镜(Field ion microscopy,简称 FIM)和原子探针(Atom probe)等技术可以在原子尺度上直接观察位错,但这些技术的局限性在于样品制备很复杂。

1.4.3 面缺陷

堆垛层错、孪晶界和晶界是最常见的面缺陷。

堆垛层错、孪晶界都是原子堆垛次序不同于正常次序而引起的面缺陷。面心立方晶体的密排面{111}的正常堆垛次序是...ABCABCABC...,偏离正常堆垛次序的两种堆垛层错是...ABCBCABC...和...ABCBABCABC...。

层错不改变最近邻原子数和最近邻原子间的距离,但改变了次近邻原子间的距离,例如在第一种层错 BCBC 中, B、B 层原子和 C、C 层原子距离发生改变。而在第二种层错 BCBAB 中,也是 B 层原子间距离发生了改变。这种改变引起的附加能量不大。

层错产生的方式有: (1)滑移,如某一 A 层原子滑移到 B,即从...ABCABCABC...到...ABCBCABCA...。(2)密排面上空位盘塌陷或填隙原子在密排面间聚集成盘(图 1.9)。

此时层错上下两侧原来的密排面相对位移,在层错周围形成位错环。位错环可进一步吸收(或放出)空位(或填隙原子)而发生攀移,此时层错面积和位错环的尺寸都将发生变化。面心立方晶体的孪晶的堆垛次序可以表示为: ...ABCABBACBA..., 中间的层原子即孪晶界,其两侧原子堆垛次序成镜面对称。孪晶界近旁 BCB 堆垛中 B、B 原子层次近邻原子距离改变,但这里受到影响的原子比上述两种层错都少一倍,因此孪晶界面能要比层错能更低。孪晶可以通过位错逐层扫过密排面而形成,也可以在再结晶过程中形成。

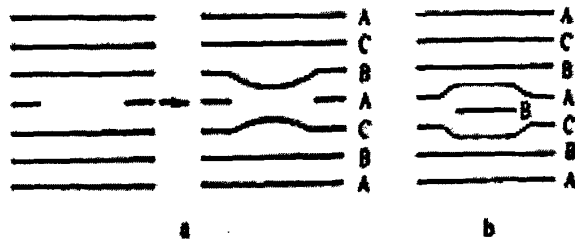


图 1.9 空位盘 (a) 和填隙原子盘 (b) 形成的层错和位错示意图

两个取向不同的晶粒之间的界面俗称晶界。在晶界面上,原子排列从一个取向过渡到另一个取向,故晶界处原子排列处于过渡状态。场离子显微镜可以观察到晶界上原子分布情况,看出晶界是只有 2~3 个原子厚度的薄层,并且使两个相邻不同取向的晶粒匹配得很好。晶界结构与相邻晶粒之间的取向差有关。取向差比较大 ($\theta > 10^\circ$) 的晶界称为大角度晶界;取向差比较小 ($\theta < 10^\circ$) 的晶界称为小角度晶界。在多晶体材料中,各晶粒之间的取向差大都在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 左右,属于大角度晶界。

堆垛层错、孪晶界及晶界等面缺陷比较容易在 CdZnTe 晶体中出现,它们主要是在晶体生长过程中形成的。这是由于 CdZnTe 的层错能为 $ESF = 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{J}/\text{cm}^2$,

而同样具有闪锌矿结构的 GaAs 的层错能为 $ESF=5\times 10^{-3}\text{M}\cdot\text{J}/\text{cm}^2$, 具有金刚石结构的 Si 的层错能为 $ESF=10\times 10^{-2}\text{M}\cdot\text{J}/\text{cm}^2$, 相比之下, CdZnTe 的层错能很小, 因此, 在生长过程中, 只要在熔体中有微小的扰动, 就很容易产生层错和孪晶。

1.4.4 体缺陷和沉淀物

如果缺陷的线度远大于晶格常数, 这种缺陷就被称为体缺陷, 亚结构(嵌镶块)、沉淀物、夹杂物、空洞和气泡等缺陷都是属于体缺陷。对于尺寸非常小的缺陷还可称为微缺陷, 如微沉淀。微沉淀和复合点缺陷或点缺陷簇团之间并没有一个严格的界限, 报道中的 Te 沉淀尺寸从 6 纳米^[65]到 100 微米^[75]。亚结构泛指晶体内部的位错排列和分布, 特指晶体划分为取向差不大(从秒到度数量级)的亚晶粒, 其晶粒间界可以归结为位错的行列或网络。沉淀物(也称沉淀相)是晶体中本征点缺陷浓度因过饱和而析出的一种缺陷, 一般可以借助透射电镜和透射显微镜等测试手段来进行观察分析此类缺陷。根据 Mie 散射理论, 使用红外透射显微镜观察内部缺陷时, 内部缺陷即将对红外光产生散射, 又可能对红外光存在吸收现象, 从而在夹杂缺陷周围产生颜色更深的红外衬度像。对碲锌镉材料表面形貌的评价主要采用光学显微镜和扫描电子显微镜。前者虽然可以直接观察较大样品, 但分辨本领、放大倍数和景深都比较低。后者就弥补了前者的不足, 能够获得更为精细的电子图像。

富 Te 或富 Cd 的第二相沉淀是 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体中常见的缺陷, 其密度和尺寸是衡量 CdZnTe 单晶质量重要的参数指标, 另外还有 Zn 沉淀物可能存在于 CdZnTe 晶体中^[66]。由于在生长阶段难于控制化学配比, Bridgman 生长的 CdTe 和 CdZnTe 晶体, 容易形成微沉淀物, 严重地降低了晶体质量, 而形成的缺陷又起到了异质成核中心的作用, 进一步促发微沉淀物的形成。已经有许多测试技术应用到碲锌镉材料的缺陷表征工作中, 包括腐蚀法、电子显微镜、红外透射显微镜、螺旋电子光谱、PL 光谱^[67]、Raman 光谱^[68]以及 X-ray 衍射等, 相比之下, 前人对 Te 沉淀物的研究比对 Cd 沉淀物的研究开展得相对多些。

在体缺陷的形貌观察方面, Sen 等^[69]归纳了 CdZnTe 晶体中夹杂物的分类, 如表 1.2 所示。其中类别 1 只在红外透过性好的材料中出现, 类别 2 只在红外透过性差的材料中出现, 揭示出夹杂成分、形状和红外透过率的关系。

表 1.2 碲锌镉晶体中夹杂物的分类

原生的 CdZnTe 晶体	类别	红外透射显微镜下的形状	对应成分
在 2.5-16 μm 范围内	1	星形	Cd
有很好的透过率	0	圆形	空洞
	2	三角	Te
在 2.5-16 μm 范围内	2	六角	Te
有强烈的红外吸收	2	不规则	Te
	0	圆形	空洞

Wada 等^[70]也用红外透射显微镜在 $\langle 111 \rangle$ 方向观察了不同尺寸 Te 沉淀物的形状, 当尺寸大于 $10\mu\text{m}$ 以上时, Te 夹杂形状有较好的晶格形貌, 红外透射显微镜分辨不出的小于 $1\mu\text{m}$ 的 Te 沉淀物, 其密度与 EPD 相当, 揭示出腐蚀坑密度与尺寸小的 Te 沉淀物密度存在某种相关性。值得指出的是大于 $10\mu\text{m}$ 的 Te 夹杂会产生严重的点阵应变, 会引起位错环的棱角化, 表面腐蚀坑呈现为星状^[63,71], 这也暗示了 Te 沉淀物可能伴随着位错的出现。Wang 和 Haasen^[72]借助 TEM 和 EDX 能谱分析确认了在 Bridgman 法生长出的 CdTe 晶界上的 Cd 沉淀物, 并发现沉淀物周围的腐蚀坑密度较高。Williams^[73]使用红外透射显微镜和 EDX 能谱分析发现了长达到 80 微米的第二相 Cd 夹杂, 腐蚀后通常周围伴有位错滑移线。但需要说明的是, 不同于前人工作, 这些 Cd 夹杂的产生并不能用固体回熔效应来解释, 而要用组分过冷机制来解释。Yadava 等^[74]探讨了 CdTe 晶体中 Te 沉淀物的形成过程以及与位错环的关系。他们认为, Te 过饱和的 CdTe 晶体中沉淀物是由 Cd 空位、Te 反位原子及 Te 填隙原子形成, 数量较多的 Te 沉淀物晶体会导致 Cd 空位, 使材料呈强 P 型, 同时会破坏组分均匀性和电子结构均匀性, 从而影响到该材料的使用。若在沉淀过程中, Te 间隙原子是数量最多并且可以移动的点缺陷, 随着聚集体积的变大, 使得富 Te 液滴受到挤压, 当压力达到临界值时, 材料中就会形成位错环。

在以往的研究报告中, 沉淀物和夹杂物的使用许多时候并未加以区别, 如单从名词上分析, 沉淀物和夹杂物的区别在于, 前者的形成与杂质无关, 而后者则是因杂质的参与所形成的缺陷。由于半导体材料中的杂质浓度很低, 检测非常困

难,并且对夹杂物中杂质的含量又没有规定,因此,实际上很难就沉淀物和夹杂物做出严格区分,只有那些杂质含量很高,或达到了检测水平的缺陷才能被确认为夹杂物,这就导致许多作者在名词的使用上产生混乱。

另一个容易产生混乱的概念是包裹物和夹杂物,包裹物和夹杂物的区别在于,前者是生长过程中由于温度波动将组分过冷的熔体直接凝固在固体内部而形成的非晶缺陷,或是熔体中固态杂质相直接包裹在固体内部而形成的缺陷,夹杂物则是在晶体形成后由于化学配比偏离或杂质浓度过饱和偏析而成,在 Zanio 和 P. Rudolph 的文章中就是将长晶时形成的包裹物称为夹杂物^[75,76]。

对于沉淀物或微沉淀物的出现,研究者们一方面通过使用生长的新方法和新技术来抑制它们的产生,另一方面又在研究能够消除晶片中已有沉淀物缺陷的方法。Williams^[74]揭示了可以在 Cd 蒸汽压下去除 Te 沉淀物,但由于扩散进来的 Cd 原子和沉淀物 Te 原子反应生成 CdTe,将会引起晶格局部空间应力场的变化,并通过位错形式释放。Tennant 等人^[77]认为目前还不能够做到完全去除沉淀物。近来研究表明^[78],只有小的沉淀物不能通过退火完全去除,但 Shin 等人^[79]却认为大尺寸的 Te 沉淀物在 600°C~800°C 的 Cd 气氛下退火也未必完全消除掉。Kim 等人的工作^[80]告诉我们经过 5 小时的退火,随着退火时间的递增,在红外波段 10 微米处的透过率从 15%单调递增到理论值 65%,退火还影响到电学性质,将 P 型 CdTe 材料改变成 N 型材料。进一步的研究结果还显示^[81],在对 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶片进行退火时,使用 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y$ ($y \sim 0.005$) 有助于防止组分挥发或者金属/非金属第二相沉淀物的形成。Vydyanath 等人^[82]建立了热迁移理论,认为 CdTe 和 CdZnTe 中的 Te 沉淀物是可以通过在以梯度温度为驱动力的作用下热迁移出表面而被去除的。根据这个理论,对于较大尺寸的沉淀物很容易去除的,而小尺寸的沉淀物由于表面张力的作用移动起来相对困难,需要通过退火扩散大量的 Cd 原子来消除它们,即金属固相扩散机制。但这种退火过程同时也增加了位错密度,降低了晶格的完整性。总之,用 Cd 源对富 Te 的 CdTe 材料退火是个普遍而又有效的做法。它一方面降低了 Te 沉淀物和夹杂的密度,同时还可能伴随着红外透过率的提高、表面层材料 X 光摇摆曲线半峰宽的展宽以及材料 p 型向 n 型转变等结果的出现。

尽管人们对碲锌镉材料中的缺陷已有了许多认识,也观察到了这些缺陷的一

些运动规律,但总的来说,对碲锌镉材料缺陷的认识在许多方面也还缺乏深度。比如,碲锌镉材料腐蚀坑密度为什么这么高?它们和什么样的工艺条件相关?它们和习惯上所讲的位错是不是一回事?同样,对于夹杂物和沉淀物的性质、与工艺条件的关系,我们也知之甚少。这些认识上的不深入很大程度地阻碍了对生长结果的分析,同样也制约着生长技术的提高。

1.5 碲锌镉材料的应用需求

CdZnTe 晶体的应用主要集中在红外焦平面探测器所需碲镉汞外延材料的衬底材料、辐射探测器和太阳能电池所使用的光敏感材料、红外窗口材料以及光调制器等领域,其中碲镉汞红外焦平面的衬底材料和辐射探测器是发展比较迅速和应用比较广泛的两个应用领域。

1.5.1 碲镉汞外延材料的衬底材料

1959年,英国Lawson等^[83]首先制成可变带隙 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 固溶体合金,提供了红外探测器设计空前的自由度。碲镉汞有三大优势:①它是一种本征激发型红外敏感材料,具有高的吸收系数和高的量子效率(可超过80%),并且有高的探测率;②通过改变Hg、Cd的配比来调节响应波段(1.5~20 μm),可以工作在各个红外光谱区段并获得最佳性能。而且晶格参数几乎恒定不变,这对制备复合禁带异质结构新器件特别重要;③同样的响应波段,工作温度较高,可工作的温度范围也较宽。碲镉汞中弱Hg-Te键(比Cd-Te键弱约30%),可通过热处理或特定途径形成P或N型,并可完成转型。另外其电学性质如载流子浓度低、少数载流子寿命长、空穴和电子的有效质量比大(10~30倍)、电子迁移率高和介电常数小等,都有利于探测器性能的提高。

正是由于碲镉汞材料的这些特点,使它成为最重要的红外探测材料,已经广泛应用于卫星、遥感及夜视等领域。特别是近年来,碲镉汞红外焦平面在军事防御系统和全球目标的侦察、监视等国防体系方面的应用以及在地球资源的探测、气象和灾害的监测、预报等涉及国民经济发展方面的应用,更加充分地体现出它的优势⁸⁴。

由于Hg蒸气压高和组分分凝系数大等问题,碲镉汞体材料的尺寸很难做大,均匀性很难做好,器件元数的发展受到了限制,为满足第一代多元光导型红外探

测技术向第二代碲镉汞混合式焦平面器件发展的需要，碲镉汞外延技术应运而生。CdTe材料因为具有和碲镉汞相近的晶体结构和晶格常数，且具有很好的红外透光特性，首先成为早期碲镉汞外延薄膜的衬底材料。但进一步的研究发现，CdTe和HgCdTe之间2~3‰的晶格失配依然会造成液相外延薄膜失配位错密度较高，于是加入不同量的Zn组分，以达到与不同波段的HgCdTe外延材料在晶格常数上更好的匹配，同时也改善了晶体的强度，自此，Cd_{1-y}Zn_yTe材料成为制备碲镉汞薄膜材料最重要的衬底材料^[85]，碲锌镉衬底技术已成为二代碲镉汞红外焦平面技术中的重要组成部分。

近年来，随着碲镉汞红外焦平面技术的进一步发展和以多色探测、大规模和智能化为主要特征的第三代碲镉汞红外焦平面技术的出现，异质衬底的碲镉汞外延技术开始越来越受到重视。表 1.3 所示，列出了这几种衬底材料的物理常数比较。

表 1.3 碲镉汞外延衬底材料的基本性质与性能比较						
衬底材料	CdTe	Cd _{0.96} Zn _{0.04} Te	Ge	Al ₂ O ₃	GaAs	Si
结 构	闪锌矿	闪锌矿	金刚石	六方	闪锌矿	金刚石
晶格常数 (Å)	6.482	6.466	5.675	-	5.6532	5.4307
熔点 (°C)	1092	1097	937	-	1237	1412
热导率 (mWcm ⁻¹ K ⁻¹)	55	55	650	419	500	1235
维氏硬度 300K (kgmm ⁻²)	40	60	-	2500-3000	360	1150-1330
热膨胀系数 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	5.31	-	6.1	5.0	5.7	4.2
腐蚀坑密度 (cm ⁻²)	10 ⁵	10 ⁴	10 ²	4×10 ³	10 ³	0
摇摆曲线半峰宽 (arcsecs)	60	20	-	-	14	7

对选择外延衬底材料来说，首先必须考虑到与碲镉汞材料的晶格匹配特性，同时，衬底和碲镉汞材料的化学相容性、热性能兼容性也是一个很重要的方面，另外，衬底本身的质量、机械性能和成本也是需要考虑的因素，对于背照射式器件还要考虑到该材料的红外透光特性。

在目前已经使用的几种衬底材料中，Al₂O₃ 衬底红外透过只能在中短波，应用于长波波段时最后必须背减薄去除衬底；而 Si 材料在红外波段存在一些吸收峰，在短波和长波段的应用时，最终也必须将 Si 衬底减薄去除；Ge 材料其他性

质与 GaAs 类似，但它在短波范围光谱吸收，仅适合外延中、长波 HgCdTe 材料。

从晶格失配度上考虑，衬底与外延材料的晶格常数最好是要匹配，晶格的失配将导致大量的位错增殖，根据 S. P. Tobin 的研究结果^[86]，失配度达 0.01% 时，外延材料的晶体性能将受到影响，尤其对于长波器件，影响更为明显，图 1.10 表明了晶格失配与半峰宽的测试关系，图 1.11 显示了量子效率随外延材料位错密度增加而下降的趋势，图 1.12 表明漏电流随着外延材料位错密度的增加而增加，图 1.13 给出了器件 R_0A 随着外延材料位错密度的增加而快速下降，这些参数的变化都最终影响到器件的性能，由此可见位错密度是制备长波碲镉汞红外焦平面器件的关键性指标^[87,88]。因此，长波碲镉汞红外焦平面器件至今仍采用碲锌镉衬底^[89]，即使在第三代红外焦平面技术中，涉及长波的器件也还是采用碲锌镉衬底^[89]。

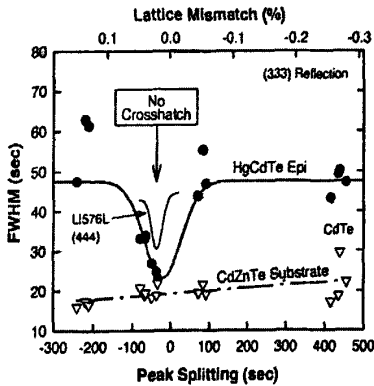


图 1.10 晶格失配度与半峰宽的关系

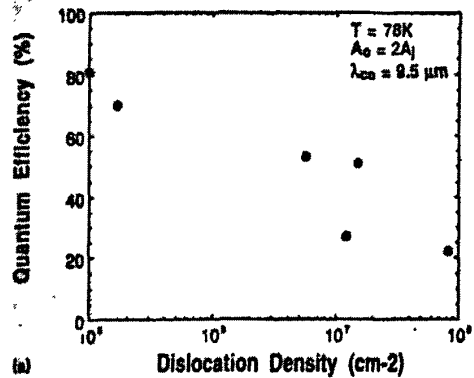


图 1.11 碲镉汞位错对器件量子效率的影响

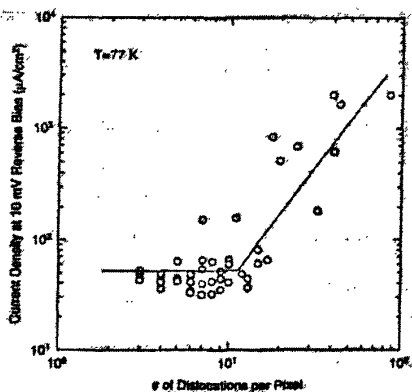


图 1.12 碲镉汞位错对器件漏电流的影响

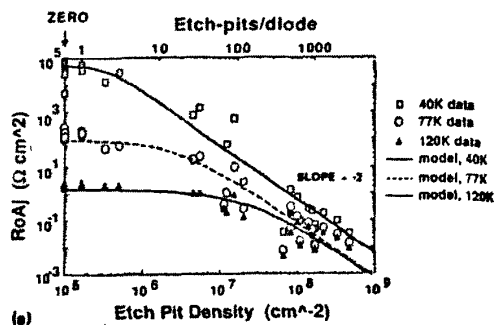


图 1.13 碲镉汞位错对器件 R_0A 的影响

为了获得高性能的长波碲镉汞红外焦平面器件，有必要通过调节 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 衬底材料中 Zn 的含量来实现与不同组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延在晶格上完全匹配。图 1.14 中给出了不同组分的 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 材料和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的禁带宽度与晶格常数的关系^[90,91,92]，晶格常数和碲镉汞组分 x 的关系式为

$$a=6.46136+0.01999x \quad (1-9)$$

根据公式 (1-6) 和 (1-9)，可以定量地确定晶格匹配条件下碲镉汞组分 x 和碲锌镉组分 y 之间的对应关系。

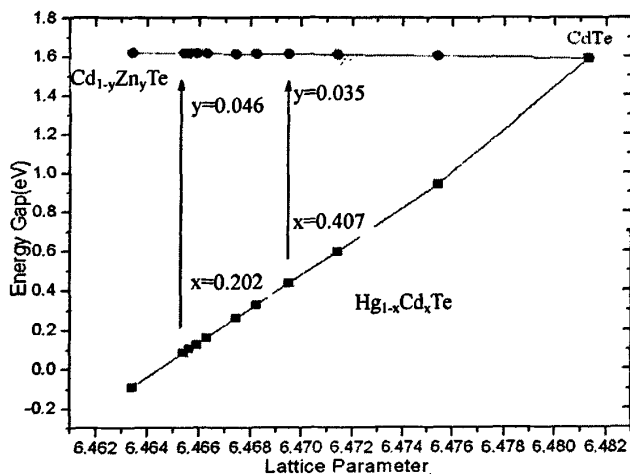


图 1.14 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 材料的晶格常数与组分 y 的关系

随着器件规模的不断扩大，器件的可靠性问题也日益突出，红外焦平面器件与硅读出电路是通过 In 柱混成互连而成，因此当探测器从室温下降到工作温度时，会引出两方面的热匹配问题，即衬底材料与碲镉汞外延薄膜之间的热胀匹配和芯片与读出电路之间的热胀匹配。衬底材料与碲镉汞外延薄膜之间的热胀匹配可以通过改进器件结构加以克服，而器件芯片与读出电路之间的热应力则必须对芯片的衬底进行减薄或彻底去除来消除，否则会导致芯片性能下降或芯片与读出电路的剥离或破裂。这从表 1.3 列出的几种材料热胀系数来看， CdZnTe 、 GaAs 、 Ge 和 Al_2O_3 的膨胀系数与 Si 的膨胀系数都有一定的差异， CdZnTe 衬底因强度较差，其承受热冲击的能力最差。为克服大规模碲镉汞红外焦平面器件的热失配问题，同时也是为了突破碲锌镉衬底在尺寸和成本上的限制，异质衬底的碲镉汞外延技术得到了重视和发展。

GaAs或Ge衬底上的碲镉汞外延材料已在中短波红外焦平面器件上取得巨大的成功,在中短波波段已完全达到了实用化的水平。为了追求更大的尺寸和更低的成本,近年来Si衬底上碲镉汞外延技术也得到了快速地发展,采用Si衬底在器件上也彻底解决了与Si读出电路的热失配问题,目前Si衬底的中短波碲镉汞红外焦平面器件的成像质量也已接近碲锌镉衬底的碲镉汞红外焦平面的水平^[93]。

但无法回避的问题是,由于Si、GaAs和Ge与碲镉汞的晶格失配度分别为16.01%、12.57%和12.50%,目前用晶格匹配的CdZnTe作衬底外延生长出来的HgCdTe薄膜腐蚀坑密度通常比其它衬底的低1~2个数量级,其碲镉汞外延材料的腐蚀坑密度均在 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 以上,长波碲镉汞红外焦平面器件的发展因此受到了限制,如何抑制晶格失配所引发的高密度失配位错已成为异质衬底上外延HgCdTe材料所需要解决的关键技术^[94]。

目前,异质外延碲镉汞材料还不能完全取代碲锌镉基的碲镉汞外延材料,碲锌镉基碲镉汞外延材料依然是高性能和长波红外探测器($\lambda_c=12 \sim 18 \mu\text{m}$)不可替代的光敏感材料,即使是在三代碲镉汞红外焦平面技术中,涉及到长波波段的多色红外焦平面器件也仍然需要使用碲锌镉作为衬底材料。从工艺技术上看,除了成本问题,CdZnTe并未从本质上制约大规模高性能碲镉汞红外焦平面器件的发展,因此,在现阶段及可预测的未来,碲锌镉衬底和异质衬底的碲镉汞外延技术仍将同时发展,发展大面积碲锌镉衬底材料对于新型长波红外焦平面技术的发展依然十分重要。

1.5.2 X射线和 γ 射线的探测器材料

对X射线及 γ 射线的探测需要具有良好能量分辨率的探测器,目前,液氮致冷的Si和Ge探测器已被广泛用于 γ 射线探测。虽然这种探测器具有优良的能量分辨率,但是冷却到液氮温度对于许多应用(如核监测、医学成像以及 γ 射线天文学等)来说过于昂贵,而且并不方便。CdTe和HgI₂之类的化合物对这类射线能够形成大的衰减系数,并能够实现室温工作,应用于X射线及 γ 射线探测的研究已有30多年。虽然HgI₂是一种性能优异的探测器材料,但HgI₂化学性质不稳定,在空气中易潮解,在室温下也会挥发,这些不利因素限制了它的广泛应用。同样,CdTe探测器由于电荷收集效率差所造成CdTe探测器的能量分辨率也较差,该问题一直限制着CdTe探测器的商业潜力。另外,CdTe的电阻率一般在

$10^8 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$, 不能满足制作高性能核探测器的要求。现在, 组分在 $0.05 \sim 0.5$ 之间 (尤其是 $y=0.1$) 的 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体, 已经成为制造室温下工作的辐射探测器的主要材料。由于 Zn 的加入, 使 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 比 CdTe 具有更高的禁带宽度、更高的电阻率、更低的泄露电流以及更低的噪声, 较低的泄露电流还允许使用较高的偏压, 这样便可以提高电荷收集效率。表 1.4 给出了以上几种半导体材料的物理参数以及应用优劣性的比较。

表 1.4 应用于 X 射线及 γ 射线探测的半导体材料比较

	Si	Ge	HgI ₂	CdTe(Cl)	Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te
平均原子序数	14	32	62	50	49
密度(g/cm ³)	2.33	5.32	6.4	5.86	6.0
禁带宽度(eV)	1.12	0.66	2.14	1.47	1.7
电子的迁移率(cm ² /V)	1.4	3.6	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ -2×10 ⁻³	8×10 ⁻⁴ -9×10 ⁻³
空穴的迁移率(cm ² /V)	0.3	2	10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁶ -6×10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴
应用比较	能否室温工作	否	否	可以	可以
	化学性质	稳定	稳定	易挥发	稳定
	电阻率	较高	较高	较高	较低
	能量分辨率	优良	优良	优良	较差

通过表 1.4 中与其他半导体材料的比较, 我们可以得知, 由于 Zn 的加入, $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 材料减少了晶体缺陷, 增加了禁带宽度, 相应地也就减小了漏电流, 提高了电阻率。直接跃迁的能带结构使得探测器具有较高的量子效率以及相对优异的电荷传输性能。另外, 碲锌镉晶体应用于 X 射线及 γ 射线的探测还具有以下优势:

(1) 碲锌镉晶体平均原子序数 Z 大, 密度高, 它与低能光子间存在着较强的光电效应。由于半导体的光电吸收系数与密度和 Z^5 成正比, 故碲锌镉晶体对 γ 射线有很好的量子效率和相当高的灵敏度。

(2) 单个探测器的面积或单块组合的阵列探测器可以做得很小, 可以在成像系统中提供较高的空间分辨率。

(3) 碲锌镉探测器有着较高的能量分辨率。

(4) 它与光子作用发生直接的能量转换, 所产生的感应电流, 远大于闪烁晶

体, 有利于它在脉冲和电流两种模式下工作。

(5) 具有高的电阻率, 即使温度较高, 探测器的漏电流仍然很低, 能够使用功率小型化混合电路或集成电路型电子设备。

(6) 可以在室温下使用, 省去了复杂、昂贵的冷却系统, 使系统得到简化, 结合成本的降低, 更利于野外使用。

CdZnTe 探测器在 X 射线与 γ 射线成像、X 射线荧光分析、天体物理研究、工业检测、环境监测、核爆监控、射线断层扫描和核医学等方面都有重要的应用。CdZnTe 晶体还被用于太阳能电池、光电调制器和量子超晶格 CdTe/ZnTe 外延的衬底材料。

1.6 本研究工作的内容、目的和意义

本研究工作所关注的问题是碲锌镉材料中的缺陷问题, 它和单晶率问题是目前制约碲锌镉衬底材料成品率的两大主要问题, 碲锌镉材料的缺陷主要有两类, 即腐蚀坑所揭示的微缺陷(习惯上也常把它看成是位错)和微米级尺度的体缺陷, 论文将从两个方面来深入了解这些缺陷的性质, 一是从缺陷的形状、空间分布特性以及缺陷的成分来揭示缺陷的性质, 二是从这些缺陷在退火条件下以及在生长工艺改变的条件下的变化规律来观察缺陷的性质, 根据所获得的实验结果, 本文对这些缺陷的性质和起源有了许多新的认识 and 了解。通过这些研究, 碲锌镉材料的质量得到了明显的提高, 并增强了对缺陷密度的控制能力。

本研究工作的主要内容将通过以下六章分别加以介绍:

- 1) 第二章介绍了碲锌镉晶体材料的生长工艺和测试技术;
- 2) 第三章对碲锌镉晶体材料表面腐蚀坑的特性进行了表征和研究;
- 3) 第四章对碲锌镉材料夹杂物的特性进行了表征和研究;
- 4) 第五章研究了碲锌镉材料缺陷在退火工艺中的变化规律;
- 5) 第六章通过改变生长工艺条件来研究缺陷的形成机理, 同时寻求抑制缺陷形成的工艺途径;
- 6) 第七章对全文进行了总结。

参考文献

- ¹ Krisanne Edwards, A finite elemental analysis of transport processes during the growth of cadmium zinc telluride in the horizontal Bridgman furnace, doctor thesis of Minnesota university (1997)
- ² F.P.Doty, J.F. Butler, J.F.Schetzina, et al, Properties of CdZnTe crystals grown by A high pressure bridgeman method [J], Journal of Vacuum Science and Engineering, 1992, 10(4): 1418-1422
- ³ W.Stadler, D.M.Hofmann, H.C.Alt, et al, Optical investigation of defects in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [J], Physics Review, 1995, B51(10): 619
- ⁴ 周永溶, 半导体材料, 北京: 北京理工大学出版社, 1992 年, P186
- ⁵ A. J. Syllaios, P.-K. Liao, B. J. Greene, H. F. Schaaake, H.-Y. Liu, G. Westphal, Application of Urbach rule optical absorption to composition measurement of $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, Journal of Electronic Materials, 1997, 26(6):567-570
- ⁶ Johnson S M, Konkel W H, Optical techniques for composition measurement of bulk and thin-film $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, Journal of Vacuum Science and Technology, 1991, B9:1897
- ⁷ Peter Capper, Properties of Narrow Gap Cadmium based compounds, England:Short Run Press Ltd, 1994, p41
- ⁸ 方维政, CdZnTe 晶体的生长、评价与衬底应用, 上海技术物理研究所博士学位论文 (2004)
- ⁹ Z. Golacki, M. Górska, J. Makowski and A. Szczerbakow, Vapour phase growth of CdTe, Journal of Crystal Growth, 1982, 56(1):213-214
- ¹⁰ W. Akutagawa and K. Zanio, Vapor growth of cadmium telluride, Journal of Crystal Growth, 1971, 11(3):191-196
- ¹¹ R. Triboulet and Y. Marfaing, CdTe growth by “multipass thm” and “sublimation thm”, Journal of Crystal Growth, 1981, 51(1): 89-96
- ¹² 张克从, 张乐惠, 晶体生长科学与技术, 上册, 第二版, 北京: 科学出版社 (1997)
- ¹³ Fritz V. Wald and Richard O. Bell, Natural and forced convection during solution growth of CdTe by the Traveling Heater Method (THM), Journal of Crystal Growth, 1975, 30(1):29-36
- ¹⁴ C.P. Khattak and F. Schmid, Growth of CdTe Crystals by the Heat Exchanger Method (HEM), Proc. SPIE Conf. on Future Infrared Detector Materials (J.W. Baars and R.E. Longshore eds.) 1989, 1106: 47-55
- ¹⁵ C. J. Johnson, Recent Progress in Lattice Matched Substrates For HgCdTe Epitaxy [A] Proc. SPIE Conf. on Future Infrared Detector Materials (J.W. Baars and R.E. Longshore eds.) 1989, 1106:56-68
- ¹⁶ K. Y. Lay, D. Nichols, S. McDevitt, B. E. Dean and C. J. Johnson, High quality, single crystal CdTe grown by a modified horizontal Bridgman technique, Journal of Crystal Growth, 1990, 86(1-4):118-126
- ¹⁷ T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi and A. Koyama, Characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals grown by the vertical gradient freezing method, Journal of Crystal Growth, 1995, 149(1-2):23-29
- ¹⁸ F.P. Doty, J.F. Butler, J.F. Schetzina, and K.A. Bowers, Properties of CdZnTe crystals grown by a high-pressure Bridgman method, J. Vac.Sci. Technol. 1992, B10:1418-1422
- ¹⁹ S. Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, R. Triboulet, Seed-free growth of (1 1 1) oriented CdTe and CdZnTe crystals by solid-state recrystallization, Journal of Crystal Growth 249 (2003) 121-127
- ²⁰ C. J. Johnson, Recent Progress in Lattice Matched Substrates For HgCdTe Epitaxy, Proc.SPIE, 1989, 1106: 56-68
- ²¹ K.Y.Lay, D.Nichols, et al., High quality, Single crystal CdTe grown by a modified horizontal Bridgman technique [J], Journal of Crystal Growth, 1988, 86: 118
- ²² Capper P O'Keefe, E O'Keefe, E, Bridgman growth and assessment of CdTe and CdZnTe using

the accelerated crucible rotation technique, *Materials Science and Engineering B*, 1993,16(1-3): 29-39

²³ D.J. Larson, J.I.D. Alexander, D. Gillies, F.M. Carlson, J.Wu and D.Black, Orbital processing of high quality CdTe compound semiconductors, *NASA Conf. Publ.* 1994, 3272 (1):129-161

²⁴ L.O. Ladeira, J. Shen, L.L. Regel, W.R. Wilcox, in: L.L. Regel, W.R. Wilcox (Eds.), *Centrifugal Materials Processing*, Plenum Press, New York, 1997, pp. 133-146.

²⁵ S. Sen, J. E. Stannard, Developments in the bulk growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ for substrates, *Prog. cryst. growth charact. mater.*, 1994, 29(1-4): 253-273

²⁶ P. Cheuvar, U. El-Hanani, D. Schneider and R. Triboulet, CdTe and CdZnTe crystal growth by horizontal bridgman technique, *Journal of Crystal Growth*, 1990, 101(1-4):270-274

²⁷ J. C. Tranchart, B. Latorre, C. Foucher, Y. LeGouge, *J. Crystal Growth*, 1985,72:268

²⁸ Y. -C. Lu, J. -J. Shiau, R. S. Feigelson and R. K. Route, Effect of vibrational stirring on the quality of Bridgman-grown CdTe, *Journal of Crystal Growth*, 1990,102(4):807-813

²⁹ Kevin T. Zawilski, M. Claudia, C. Custodio, Robert C. DeMattei and Robert S. Feigelson, Vibroconvective mixing applied to vertical Bridgman growth, *Journal of Crystal Growth*, 2003, 258(1-2):211-222

³⁰ M. Salk, M. Fiederle, K. W. Benz, A. S. Senchenkov, A. V. Egorov and D. G. Matioukhin, CdTe and $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ crystals grown by the travelling heater method using a rotating magnetic field, *Journal of Crystal Growth*, 1994,138(1-4):161-167

³¹ R. Shetty, C. K. Ard, J. P. Wallace, Application of Eddy Current Technique to Vertical Bridgman Growth of CdZnTe, *J. Electron. Mater.*, 1996, 25:1134-1138

³² O. Oda, K. Hirata, K. Imura and F. Tsujino, *Jpn. Soc. Appl. Phys (Oyo Buturi)* [in Japanese], 1986,55:1084

³³ S. Sen, W. H. Konkel, S. J. Tighe, L. G. Bland, S. R. Sharma and R. E. Taylor, Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process, *Journal of Crystal Growth*, 1990, 86(1-4):111-117

³⁴ G.T. Neugebauer, R.Ard,C.K.Lancaster and P.Norton, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1994, 2228:2

³⁵ T. Asahi, A. Koyama, Y. Taniguchi and O. Oda, Ext. Abstr. 41th Spring Meeting of the Japan Soc. Appl. Phys and Related Soc. [in Japanese], 1994

³⁶ Yue Wang, Katsuaki Kudo, Yuko Inatomi, Rongbin Ji, Tetsuichi Motegi, Growth and structure of CdZnTe crystal from Te solution with THM technique under static magnetic field, *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275:e1551-e1556

³⁷ Arun Kumar Garg, Meenakshi Srivastava, R.C. Narula, R.K. Bagai, Vikram Kumar, Improvement in crystalline quality of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) crystals grown in graphite crucible *Journal of Crystal Growth* 2004, 260:148-158

³⁸ Bell S. L, S. Sen, *J. Vac. Sci. Technol.* 1985, A3(1):112

³⁹ 李国强, 谷智, 介万奇, Cd 补偿垂直布里奇曼法生长 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体, *功能材料*, 2003, 34(1):95-97, 99

⁴⁰ M. Mühlberg, P. Rudolph, C. Genzel, B. Wermke and U. Becker, Crystalline and chemical quality of CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ grown by the Bridgman method in low temperature gradients,*Journal of Crystal Growth*, 1990,101(1-4):275-280

⁴¹ M. Pfeiffer and M. Mühlberg, Interface shape observation and calculation in crystal growth of CdTe by the vertical Bridgman method,*Journal of Crystal Growth*, 1992,118(3-4): 269-276

⁴² Chong E. Chang and William R. Wilcox, Control of interface shape in the vertical bridgman-stockbarger technique,*Journal of Crystal Growth*, 1974,21(1):135-140

⁴³ S. Sen, W.R. Wilcox, Influence of crucible on interface shape, position and sensitivity in the

- vertical Bridgman-Stockbarger technique, J. Crystal Growth 1975, 28:36-40.
- ⁴⁴ Ta-Wei Fu and William R. Wilcox, Influence of insulation on stability of interface shape and position in the vertical Bridgman-Stockbarger technique, Journal of Crystal Growth, 1980, 48(3):416-424
- ⁴⁵ R. J. Naumann, An analytical approach to thermal modeling of bridgman-type crystal growth: II. Two-dimensional analysis, Journal of Crystal Growth, 1982, 58(3):569-584
- ⁴⁶ P. Capper, J. J. G. Gosney, C. L. Jones and M. J. T. Quelch, Quenching studies in bridgman-grown $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, Journal of Crystal Growth, 1983, 63(1):154-164
- ⁴⁷ Yu Huang, William J. Debnam and Archibald L. Fripp, Interface shapes during vertical bridgman growth of (Pb, Sn)Te crystals, Journal of Crystal Growth, 1990, 104(2):315-326
- ⁴⁸ T. A. Campbell and J. N. Koster, Radioscopic visualization of indium antimonide growth by the vertical Bridgman-Stockbarger technique, Journal of Crystal Growth, 1995, 147(3-4):408-410
- ⁴⁹ R. L. Parker and J. R. Manning, Application of pulse-echo ultrasonics to locate the solid/liquid interface during solidification and melting, Journal of Crystal Growth, 1986, 79(1-3):341-353
- ⁵⁰ Kumar P. Dharmasena and Haydn N. G. Wadley, Eddy current sensing of vertical Bridgman growth of $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, Journal of Crystal Growth, 1997, 172(3-4):337-349
- ⁵¹ R. Shetty, C.K. Ard, J.P. Wallace Application of Eddy Current Technique to Vertical Bridgman Growth of CdZnTe , J. Electron. Mater. 1996, 25:1134-1138
- ⁵² P. Rudolph, Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe , Progress in Crystal Growth and Characteration, 1994, 29:275-381
- ⁵³ V.N. Guskov, J.H. Greenberg, M. Fiederle, K.-W. Benz, Vapour pressure investigation of CdZnTe , Journal of Alloys and Compounds, 2004, 371:118-121
- ⁵⁴ M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, R. Tenne and M. Roth, Zinc segregation in CdZnTe grown under Cd/Zn partial pressure control, Journal of Crystal Growth, 1992, 117(1-4):276-280
- ⁵⁵ Helmut Föll, Agglomerates of intermediate lattice atoms (Swirl defects) in silicon - its importance to basic research and technology, Yearbook of the Academy of Sciences of Göttingen (1976)
- ⁵⁶ Li Yujie, Ma Guoli, Jie Wanqi, Point defects in $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, Journal of Crystal Growth 2003, 257:219-224
- ⁵⁷ 高德友, 碲锌镉单晶体的制备与表征, 四川大学硕士学位论文 (2003)
- ⁵⁸ D. J. Williams, A. W. Vere, Sub-grain boundaries in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ and CdTe , J. Cryst. Growth (Netherlands), 1987, 83(3):341-352
- ⁵⁹ Morio Inoue, Iwao Teramoto, and Shigetoshi Takayanagi, Etch Pits and Polarity in CdTe Crystals J. A. P., 1962, 33:2578-2584
- ⁶⁰ K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Observation of dislocations in Cadmium Telluride by cathodoluminescence microscopy, A. P. L. (USA) 1979, 34:574-575
- ⁶¹ W. J. Everson, C. K. Ard, J. L. Sepich, et al. Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in Mercury Cadmium Telluride. Journal of Electronic Materials, 1995, 24(5):505
- ⁶² Y.-C. Lu, R. K. Route, D. Elwell, et al. J. Vac. Sci. Technol. 1985 Jan/Feb, A 3(1):264-270
- ⁶³ M. Wada, J. Suzuki, Characterization of Te Precipitates in CdTe crystals J. Appl. Phys. (Japan), 1988, 27:L972-975
- ⁶⁴ 高德友, 赵北君, 朱世富, 等. CdZnTe 单晶体的(110)面蚀坑形貌观察 [J], 人工晶体学报, 2004, 33 (2):180-183
- ⁶⁵ T. J. Magee, J. Peng, J. Bean, Phys. Status Solidi A (Germany) 1975, 27:557-564
- ⁶⁶ 朱基千, 华东理工大学博士论文 (1996)
- ⁶⁷ S. H. Song, J. F. Wang, G. M. Lalev, L. He, M. Isshiki Photoluminescence characterization of Cd -annealing effects on high purity CdTe single crystals Journal of Crystal Growth 2003, 252:102-106
- ⁶⁸ 裴慧元, 方家熊, 用低温 Raman 散射光谱研究不同处理的 CdZnTe 表面, 功能材料与器件学报, 2000, 6(4):397-402

- ⁶⁹ S. Sen, C. S. Liang, D. R. Rhiger, and J. E. Stannard: Reduction of CdZnTe substrate defects and relation to epitaxial HgCdTe quality, *J. Electron. Mater.*, 1996,25:1188-1195
- ⁷⁰ M. Wada, K. Durose and G. J. Russell ,Twinning in CdTe,*Journal of Crystal Growth*, 1990, 101(1-4):246-250
- ⁷¹ A. W. Vere, V. Steward, C. A. Jones, D. J. Williams and N. Shaw,Growth of CdTe by solvent evaporation,*Journal of Crystal Growth*, 1985, 72(1-2):97-101
- ⁷² N. Wang, P. Haasen *Phys. Status Solidi A* (Germany), 1991,128:37-43
- ⁷³ D. J. Williams, PhD Thesis, University of Birmingham, UK(1986)
- ⁷⁴ Yadava R. D, R. K. Bagai, and W. N. Borle, *J. Electron Mater.*, 1992,21:1001
- ⁷⁵ P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke and A. Grochocki ,Distribution and genesis of inclusions in CdTe and (Cd,Zn)Te single crystals grown by the Bridgman method and by the travelling heater method,*Journal of Crystal Growth*, 1995,147(3-4):297-304
- ⁷⁶ K. Zanio, *Semiconductors and Semimentals*, Academic Press, New York, 1978, 13:125-129
- ⁷⁷ W. E. Tennant, C. A. Cockrum, J. B. Gilpin, et al., *J. Vac. Sci. Technol.* 1992, B(10):1359-69
- ⁷⁸ M. Bruder, H.-J. Schwarz, R. Schmitt, et al., *J. Cryst. Growth* (Netherlands) 1993,11:148-51
- ⁷⁹ S. H. Shin, J. Bajaj, L. A. Moudy, D. T. Cheung, *Appl. Phys. Lett.*, 1983,43:68-70
- ⁸⁰ W. J. Kim, M. J. Park, S. U. Kim, T. S. Lee, J. M. Kim, W. J. Song and S. H. Suh ,Effect of Cd-annealing on the IR transmittance of CdTe wafers grown by the Bridgman method, *Journal of Crystal Growth*, 1990,104(3):677-682
- ⁸¹ H.R. Vydyanath, J.A. Ellsworth, R.F. Fisher, et al, Vapor phase equilibria in the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ alloy system, *J. Electron. Mater.* 1993,22:1067-1071
- ⁸² H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, J. B. Parkinson, J. J. Kennedy, B. Dean, C. J. Johnson, G. T. Neugebauer, J. Sepich, Pok-Kai Liao, Thermomigration of Te precipitates and improvement of (Cd,Zn)Te substrate characteristics for the fabrication of LWIR (Hg,Cd)Te photodiodes, *J. Electron. Mater.*, 1993,22:1073-1080
- ⁸³ Lawson W D, Nielson S, Putley E H, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe. *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, 9: 325-329
- ⁸⁴ Antoni Rogalski. Infrared detectors: an overview. *Infrared Physics and Technology*, 2002,43:187-220
- ⁸⁵ Raccach P M, Lee U. Comparative studies of mercury cadmium telluride single crystal an epitaxial. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1983, A1(3):1587-92
- ⁸⁶ S. P. Tobin, F. T. J. Smith and P. W. Norton, The relationship between lattice matching and crosshatch in liquid phase epitaxy HgCdTe on CdZnTe Substrates, *J. Electron. Materials*, 1995,24(9):1189-1199
- ⁸⁷ S. M. Johnson, D. R. Rhiger, Effect of dislocations on the electrical and optical properties of long-wavelength infrared HgCdTe photovoltaic detectors, *J. Vac. Sci. Technol*, 1992, B10(4):1499-1506
- ⁸⁸ M. C. Chen, R. S. List, D. Chandra, M.J. Bevan, L. Colombo, Key Performance-Limiting Defects in P-on-N HgCdTe LPE Heterojunction Infrared Photodiodes, *J. E. M.*, 1996, 25(8):1375-1382
- ⁸⁹ D. F. King, W. A. Radford, E. A. Patten, R. W. Graham, T. F. McEwan, J. G. Vodicka, R. E. Bornfreund, P. M. Goetz, G. M. Venzor, and S.M. Johnson, J. E. Jensen, B. Z. Nosh, and J. A. Roth, 3rd generation 1280 x 720 FPA development status at Raytheon Vision Systems, 2006, *Proc. SPIE* 6206, 62060W
- ⁹⁰ J.Bevan, N.J.Doyle and D.Snyder, A comparison of HgCdTe MOCVD films lattice- matched (Cd,Zn)Te and Cd(TeSe) substrates, *Journal of Crystal Growth*, 1990, 102:785-792.
- ⁹¹ S.J.C.Ivine, in: P.Capper (Ed.), *Properties of narrow gap cadmium based compounds* [M], INSPEC, London, 1994: 24.
- ⁹² J.M.Arias, in: P.Capper (Ed.), *Properties of narrow gap cadmium based compounds* [M], INSPEC, London, 1994: 30.
- ⁹³ P. Ballet, F. Noel, et.al., *J. Electron. Materials*, 2004, 33(6):667
- ⁹⁴ 何力, 丁瑞军, 李言谨, 杨建荣, 张勤耀, 面向第三代红外焦平面的碲镉汞材料器件研究, *激光与红外*, 2005年, 35(11):822-825

第二章 碲锌镉晶体生长与评价技术

随着第三代碲镉汞红外焦平面列阵器件规模的不断发展,对 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 衬底材料的尺寸需求也在不断增加,与此同时对该材料的质量提出了更高的要求。基于对该材料缺陷现有的认识水平,为了实现大面积材料上缺陷密度的降低,有必要对现阶段提供给外延生长的碲锌镉衬底晶片展开深入的缺陷研究。

作为外延生长用途的碲锌镉衬底,首先必须生长出含有大晶粒的晶锭以获得大面积的碲锌镉衬底单晶晶片,才有应用价值,同样,也只有对这些有效面积满足要求的单晶片开展深入的材料缺陷研究,才会对现有工艺水平的提高具有现实意义,因此本文所涉及到的研究对象都是这类有效面积达到初步要求的单晶片。

与其它制备碲锌镉材料的方法相比,布里奇曼熔体法以其低成本的优势在目前仍为国际上大多数商业公司和研究单位首选的生长方法,而 Cd 压控制的垂直与水平布里奇曼法是经过比较后被认为是实用性较强的制备方法^[1]。本文所用实验晶片也均是采用改进的垂直布里奇曼熔体法和 Cd (Cd/Zn) 压控制垂直布里奇曼熔体法进行生长的。

本章将首先介绍了本文采用的碲锌镉晶体制备技术,以及在技术实现过程中所解决的关键问题,然后介绍了对晶片的退火方法,最后还介绍了本文所涉及的晶片测试分析技术。

2.1 碲锌镉晶体生长方法、设备及生长结果

根据 CdZnTe 固熔体的赓二元相图,对于 Zn 组分小于 10% 的 CdZnTe 晶体,固、液两相平衡温度 (T_e) 近似等于熔化温度 (T_m),因此, (1-7) 关系式又可表达为:

$$\Delta G = -\frac{L(T_m - T)}{T_m} = -\frac{L}{T_m} \Delta T \quad (2-1)$$

其中, $\Delta T = T_m - T$ 为熔体的过冷度,这是 CdZnTe 晶体从熔体中生长时所需要的过冷度。

生长 CdZnTe 晶体的垂直布里奇曼法为熔体提供了一个合适过冷度的温场条件,在工艺参数受控的条件下,通过固液界面的移动而逐渐完成熔体的定向凝固

过程。如图 2.1 所示,以固液界面为界,处于高温端为熔体,处于低温段为晶体。具有一定长度的高温区可确保晶体在高温下能够形成温度一致的熔体,温度梯度区提供了晶体生长结晶驱动力的必要条件,一个相对平坦的低温区使得生长后的晶体处在恒温区内,减少晶体内部的热应力。在晶体生长过程中,首先利用坩埚底部的圆锥形尖角自发成核,有可能同时产生几个具有不同取向的晶核,由于晶体生长速度的各向异性,生长速度快的晶核逐渐淘汰生长速度慢的晶核,从而占据整个固液界面,并且随着固液界面向熔体的不断推移而最终获得只有一个主要晶粒的单晶晶锭。

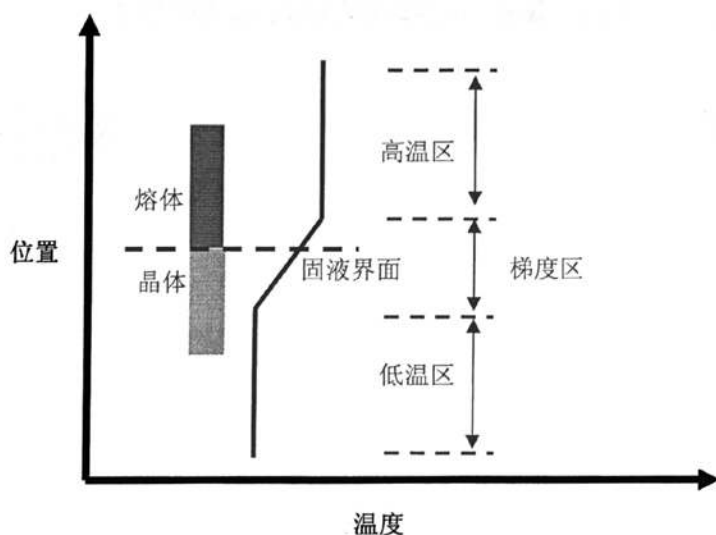


图 2.1 碲锌镉晶体垂直布里奇曼生长法示意图

在垂直布里奇曼法中,有三种工艺方式可以实现固液界面的定向移动,包括移动炉体方式、移动温场方式和移动坩埚方式。图 2.2 中显示了采用移动坩埚方式的单晶生长炉设备,它是由炉体和坩埚传动机构两部分组成。采用这种方式的优点主要是在提供晶体生长的所需温场条件下,温场还满足了足够的稳定性及控温精度。另外该晶体炉的控温系统采用的是 Eurotherm-903P 仪表,在 1000°C 以上的温度条件下控温精度可达 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$;机械系统采用步进电机,配备高精密丝杠,在低速条件下的振动不大于 $0.02\mu\text{m}$,保证了坩埚移动的稳定;温度梯度可以在 $5^{\circ}\text{C}\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 范围内调节。

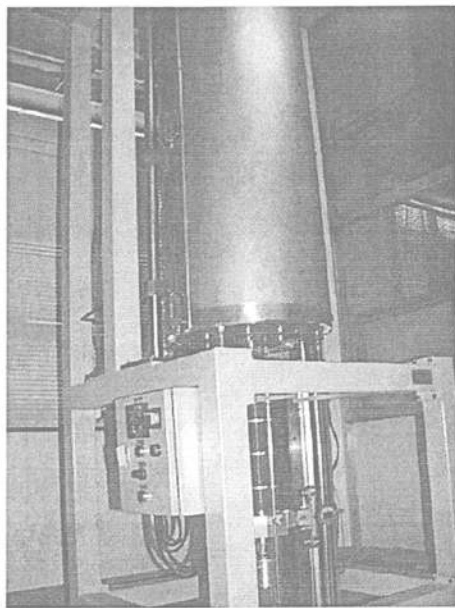


图 2.2 垂直布里奇曼法晶体生长炉设备

由于碲锌镉材料熔态下的各元素分压相差较为悬殊,因而在晶体生长阶段难于控制熔体化学配比,根据图 1.6 的精细相图结构中的固态存在范围,富碲和富镉的碲锌镉固态相线在高温下所处的化学配比严重不对称,根据正化学配比计算出的 Cd、Zn 和 Te 原材料配料获得的熔体在固液相变时很容易产生富 Te 元素的固熔体,因此我们在进行上述方法生长时,一般采取富 Cd 化学配比称料,生长的结果显示析出沉淀物密度有了明显的降低。进一步的研究表明,更好的解决方案是在熔体上方设计一个处于低温区的 Cd 泡装置,通过调整 Cd 泡温度来控制液气平衡压力以实现熔体化学配比的控制,该技术称为 Cd 压控制垂直布里奇曼生长法。如图 2.3 所示该生长方法及轴向温度分布的示意图,在整个生长过程中,安瓿内 Cd 分压将由低谷处 Cd 的平衡蒸气压(式 2-2)所决定,

$$\log_{10} P_{Cd}(atm) = -\frac{5317}{T(K)} + 5.119 \quad (2-2)$$

所决定,通过调整 Cd 泡温度即可实现对熔体化学配比的控制。根据相图,为获得正化学配比的 CdZnTe 固体,熔体应当处于 Cd 过量(约 $\Delta_{Cd}=10^{-3}at\%$)的化学配比,此时与富 Cd 的熔体平衡的蒸气几乎全部为 Cd 元素蒸气,相应的压力约为 2atm 左右,代入(2-2)关系式中即可求得 Cd 泡的温度约为 830℃。

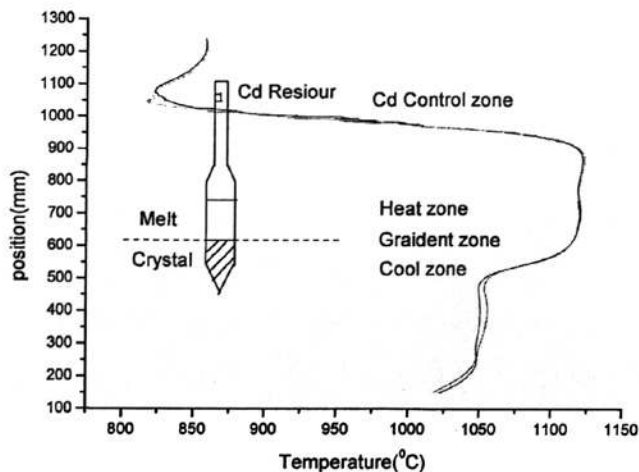


图 2.3 Cd 压控制生长方法示意图

图 2.4 显示了 Cd 压控制晶体生长炉设备，相比较图 2.2 的设备，在其结构的基础上增加了一个独立炉体用来控制 Cd 泡的温度。生长的结果显示，通过控制在生长过程中的 Cd 泡温度，不但可以实现对熔体生长时的化学配比调节功能，还能实现降温过程中化学配比控制，从而有效地抑制了缺陷的产生。同时，为了减少生长过程中 Zn 组分的损失，本文还使用一定比例的 Cd/Zn 材料来代替 Cd 材料作为压力控制源，生长结果显示，除了对沉淀物缺陷的控制效果明显外，Zn 组分的均匀性也得到了提高。

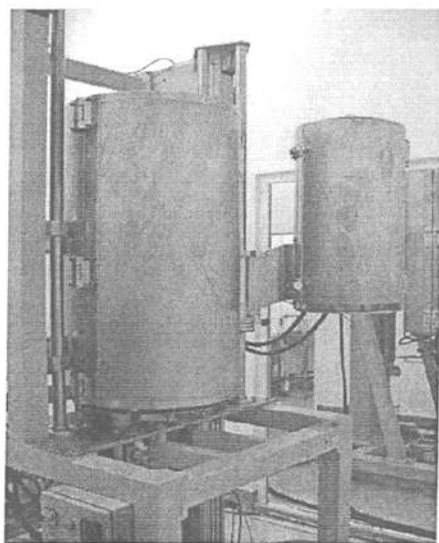


图 2.4 Cd 压控制晶体生长炉设备

很多材料的生长可以利用籽晶技术获得较大的单晶体,但对于碲锌镉材料,由于材料热导率低的原因,该技术实现起来非常不理想。目前使用垂直布里奇曼生长技术获得的晶锭大都由多个晶粒组成,这主要是由于自发核化淘汰的结果,在锥部完成淘汰过程后,基本上只有一到三个晶粒发展到生长结束,这主要取决于工艺参数协调控制的结果。较为理想的状态下,由一个主要晶粒占据固液界面并发展到晶锭生长结束,通过对该主晶粒进行定向切割获得所需要的碲锌镉衬底材料。因此,在减少晶界等缺陷的基础上不断扩大晶锭的尺寸依然是碲锌镉材料生长技术进一步发展的目标。

在建立以上生长系统的基础上,获得了既有利于大单晶粒成核和长大又能同时抑制杂质和侧向晶粒成核等不利因素的生长工艺技术,将孪晶和晶界等缺陷控制得很少,提高了单晶率,获得了应用于外延生长的大尺寸规格的单晶衬底晶片。图2.5显示了单晶率可高达90%以上的碲锌镉晶锭,可以提供外延生长用单晶衬底,规格面积尺寸可达 $60\times 40\text{mm}^2$,如图2.6所示。这些生长结果的重复性表明了对晶体生长的控制能力。

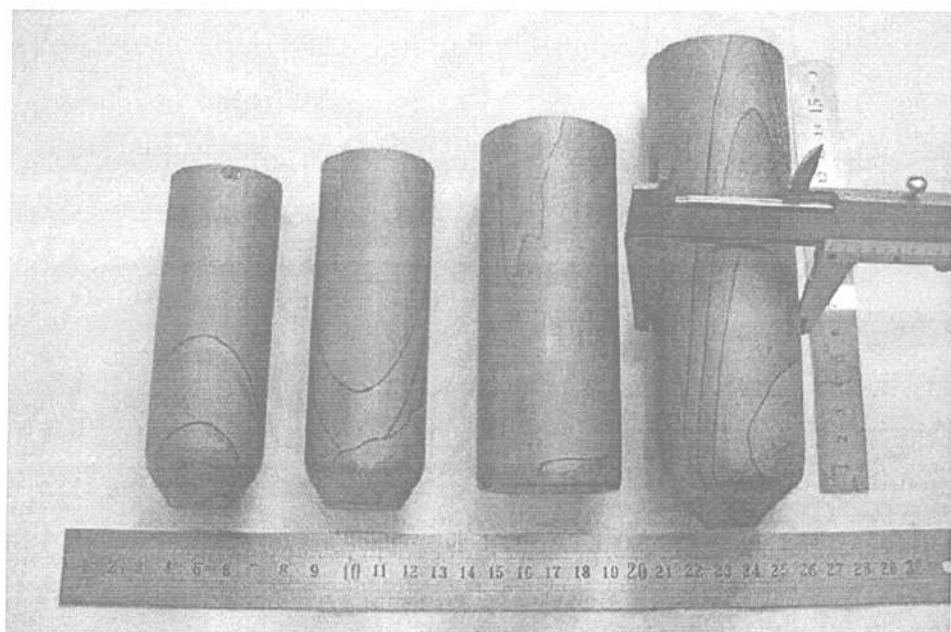


图 2.5 碲锌镉单晶锭

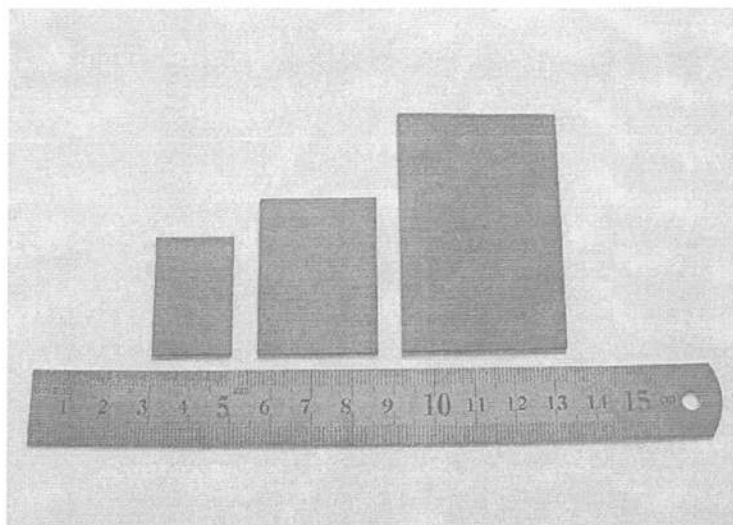


图 2.6 外延用碲锌镉单晶衬底晶片

2.2 晶体生长过程中的工艺条件控制

在建立生长系统的基础上,要实现碲锌镉晶体的高质量生长,有些影响晶体质量的工艺问题必须要考虑到,例如生长前的坩埚与镀膜处理工艺,生长时温度梯度的设计与实现以及如何保证温场的稳定性等。本小节将对这些工作的进展作简单介绍。

2.2.1 石英管镀膜工艺

垂直布里奇曼法工艺是目前生长CdZnTe晶体最常用的工艺,在该工艺中,原材料将盛放在高纯的石英管内,因此,管壁对材料的生长工艺有着很大的影响。高温下,原材料中存在的氧化物可与高纯石英坩埚起反应,这将引起CdZnTe材料与石英坩埚相互粘连,甚至使石英坩埚破裂,并且在高温下石英中的杂质也容易向生长熔体中扩散,因此,在工艺中必须将原材料与石英隔开。另外,为了获得大的单晶材料,还必须防止固液界面与管壁的交界处产生自发成核。常规的生长工艺是采用熏碳工艺在石英管内壁镀上一层表面光滑的碳膜来实现以上目的的^[2,3]。

在异形坩埚内壁镀碳膜受许多因素制约,若控制不好,在生长后的石英管内壁经常发现有明显的碳膜剥落现象,获得的晶体表面也不太平整,存在许多圆形小坑,并且晶锭中含有较多的晶界和孪晶等缺陷。针对碳膜存在的质量问题,本

文对熏碳镀膜工艺进行了研究和改进，主要的改进体现在以下几个方面：

- （1）提高熏碳原材料（有机溶剂）的纯度，改进气体携带有机溶剂的方式和控制精度。使得原材料以稳定而又均匀的方式达到石英的管壁，从而获得厚度均匀可控的碳膜。
- （2）对石英管内壁进行特殊的预处理工艺，增强碳膜的附着力。
- （3）提高熏碳镀膜工艺过程的洁净度，减少碳膜原子层附着过程中杂质沾污。
- （4）建立熏碳镀膜工艺的检验方法和标准，确保熏碳石英坩埚的质量。

熏碳镀膜工艺改进后的结果显示，石英管壁几乎没有碳膜剥落，原生晶体表面非常光亮，晶锭中的晶界和孪晶明显减少，说明碳膜和石英管内壁结合的比较牢固，碳膜起到了较好的隔离作用。

为了进一步提高晶体质量，本文继续对镀膜工艺进行了改进，采用 pBN 膜替代碳膜的石英坩埚制备工艺。表 2.1 列出了氮化硼（pBN）、石墨碳和石英的膨胀系数以及它们与碲锌镉材料的浸润角，从比较的结果来看，pBN 具有热膨胀系数小、径向热导率高以及氮化硼坩埚与 CdZnTe 熔体之间的浸润角大等优点。和石英、石墨碳一样，pBN 的热膨胀系数也小于碲锌镉材料，因而不会在降温过程中给碲锌镉晶体引入热应力。pBN 的最大好处是其强度远大于其他材料，可以有效地保证坩埚内膜的光洁度。

表 2.1 坩埚材料的物理参数比较^[4,5]

坩埚材料	氮化硼	石英	石墨	CdZnTe（作比较）
热膨胀系数（ $\times 10^{-6}K^{-1}$ ）	0.24	1.1	2.0	5.0
浸润角（与CdZnTe熔体）	125 ⁰	108 ⁰	80 ⁰	-
热导率（W/cm•K）	“a”向0.4370 “c”向0.0280	0.05	0.02	-

总之，通过对石英坩埚熏碳技术的改进，提高了碳膜质量，优化了 CdZnTe 晶体质量，由于该技术经济成本低，目前还是商业应用上主流的坩埚材料。同时，本文也开展了镀 pBN 膜的坩埚技术研究，结果表明 pBN 膜坩埚能够生长出比使用改进型熏碳石英坩埚技术更高质量的碲锌镉晶体。随着 pBN 膜坩埚制备技术的成熟和成本的控制降低，相信在未来的技术发展中将逐渐占据主导地位。

2.2.2 固液界面与温度梯度的设计

长期以来,人们对在布里奇曼系统中固液界面宏观形状的研究一直报有极大的兴趣。如果固液界面凹向熔体,则更容易传播界面-坩埚间的反作用力到晶体中去,有可能导致双晶或更高的位错密度。反之,如果界面微凸向熔体,将最大限度地减少潜在的缺陷或坩埚内壁上形成的杂散晶核向晶体中扩散^[6,7]。如果固液界面被控制为一个平面,就等于在界面附近拥有了很低的径向温度梯度和近常数的轴向温度梯度,从而最大限度地减少热应力和抑制位错缺陷的产生^[8]。

影响固液界面形态的因素主要有:温度场分布及生长温度、坩埚的热导率、晶体固熔相界面的热导率、晶体生长速率以及溶质的分凝和扩散等等。从理论上讲,合理地设计长晶温度可获得期望的生长界面形态,但由于碲化镉及其合金具有较为特殊的热物理性能,使得它们的生长不同于其它半导体材料,影响界面形状将是由包括潜热、固体热传导和熔体中的对流等多方面的综合因素决定的^[9]。

在实际长晶过程中,一个平的或微凸的固液界面有利于晶体生长,而要获得微凸的稳定的固液界面最合适的条件就是轴向温度梯度尽可能大,这样就能使相变潜热通过晶体散失掉,而且也不易于产生组分过冷,然而对于 CdZnTe 材料,这就要受到了材料热导率的限制,另外轴向温度梯度也不能无限制的增大,较大的轴向温度梯度也容易使得晶体产生热应力,当热应力超过相对低的临界剪切应力(CRSS)时,将会在晶体内部产生大量位错及层错。通常,选择 5~15K/cm 的轴向温度梯度较为合适,而在一般报道中,生长低腐蚀坑密度的 Cd(Zn)Te 晶体的温度梯度都小于 10°C/cm。另外需要控制的是生长速率 v ,一般都用坩埚移动速率,其大小可从抑制组分过冷条件给出其最大值^[10]:

$$\frac{g}{v} \geq \frac{mC_0(1-k)}{Dk} \quad (2-3)$$

式中 g 为界面处熔体的温度梯度, v 为凝固速率, m 为相图上液态线的斜率, C_0 为熔体溶质的初始浓度, D 为溶质在熔体中的扩散系数, k 为有效分凝系数。在 $g=5\text{Kcm}^{-1}$ 的条件下,临界生长速率一般不会超过 1mm/hour,事实上大多数研究组报道的 CdZnTe 晶体生长速率都不超过 2mm/hour^[11]。本文在实际生长过程中,也参考了这些研究结果。

在生长过程中,保持温度场和固液界面的稳定性对于生长优质、完整的晶体同样至关重要。一方面,采用直流电源加热和多段温区独立控制技术,可以保持

电压相对恒定,精确控制温度的空间分布,有效地防止高低温之间的辐射窜扰问题。另一方面,将控温系统的温度补偿由补偿导线补偿方式改为冰点控温方式,避免温度的起伏不利于固液界面的稳定。结果显示,炉膛内部梯度区温度起伏从 $\pm 0.8^{\circ}\text{C}$ 降到 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$,加热区温度起伏从 $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ 降到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

总之,通过以上技术措施的改进,为生长大直径、低密度缺陷的碲锌镉晶体提供了有效的工艺条件。

2.3 晶片的退火工艺

为了降低原生晶片的沉淀物和夹杂缺陷密度,改善材料的电学性质,常使用退火方法来提高碲锌镉晶体的质量。同样,借助退火工艺,通过研究缺陷在退火过程中的变化规律,可以进一步认识碲锌镉材料缺陷的性质。

如图 2.7 所示,碲锌镉材料的退火工艺是在封闭石英管中进行的,首先要将晶体表面进行粗抛和精抛处理,然后将厚度为 1.0~1.5mm 的碲锌镉晶片和气源材料一起放入石英管中,并分置石英管的两头,将退火石英管抽真空(真空度为 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 左右)密封后放入退火炉中,退火炉是采用两段温区独立控制的电阻丝加热炉,样品和源分别置于独立控制的温区中。退火实验中设定的主要工艺条件包括气源的种类、源的温度(即分压的控制)、样品温度、退火时间和降温方式等。

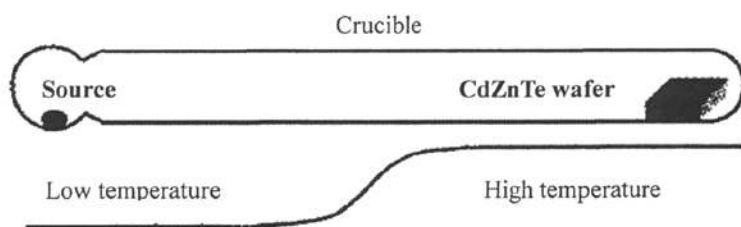


图 2.7 退火工艺示意图

气源包括 Cd 源压蒸气、Cd/Zn 源压蒸气、 H_2 和真空等种类,由于 CdZnTe 材料在高温条件下组分元素的蒸汽压较高,容易造成组分元素的挥发,因此需要提供一定的气源来维持蒸气压平衡。不同的气源,目的不尽相同,真空方式提供了退火过程中密闭石英管内部的高真空条件,Cd 源和 Cd/Zn 源是防止 Cd 和 Zn

组分的挥发, H_2 气源可以有效地防止氧杂质的引入。还有一种使用 $CdZnTe$ 多晶料掩埋的方法, 提供一定的固相蒸气压, 有利于晶片中各组分蒸气分压的调节。

降温方式中, 一种是使用控温表的程序设定以一定的降温速率进行降温, 另外一种是将样品从高温状态直接放入冷水中, 亦即淬火。

2.4 本文测试技术介绍

2.4.1 红外透射显微镜和扫描电镜

红外透射显微镜技术是一项非常有效的用来表征晶体内部夹杂缺陷形状及分布的分析手段, 根据 Mie 理论, 使用红外透射显微镜观察内部缺陷时, 内部缺陷即将对红外光产生散射, 也可能对红外光存在吸收现象, 从而在夹杂缺陷周围产生颜色更深的红外衬度像。

扫描电子显微镜 (SEM) 的基本工作原理是利用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像。由电子枪发射的能量为 $5\sim 35\text{keV}$ 的电子, 以其交叉斑作为电子源, 经二级聚光镜及物镜的缩小形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径的微细电子束, 在扫描线圈的驱动下, 在试样表面按一定时间、空间顺序作栅网式扫描。聚焦电子束与试样相互作用, 激发样品产生各种物理信号, 如二次电子、背散射电子、吸收电子、X 射线和俄歇电子等, 这些物理信号的强度随样品表面特征而变化, 然后它们分别被相应的收集器接受, 经放大器按顺序、成比例地放大后, 送到显像管的栅极上, 用来同步地调制显像管的电子束强度, 即显像管荧光屏上的亮度。这样在长余辉荧光屏上就形成一幅与样品表面特征相对应的画面——某种信息图, 如二次电子像、背散射电子像等。画面上亮度的像对比度表示该信息的强弱分布。

如果扫描电子显微镜上接有 X 射线能谱仪, 那么就可以分析表面凸凹不平的断口上的第二相的成分。X 射线能谱分析是利用样品发出的特征荧光 X 射线对样品进行成分分析的装置。当电子束与样品作用时, 可使得样品发出 X 射线。由于不同元素发出的特征 X 射线的能量不同, X 射线能谱分析仪就是利用软件的 X 射线峰识别功能, 鉴定出图谱上特征 X 射线峰是由何种元素产生。能谱图的横坐标是 X 射线的能量数值, 纵坐标是 X 射线计数, 某元素的计数越大, 表明该元素在样品中含量越高。随着各仪器厂商对能谱分析仪的不断改进, 现在新

一代能谱仪 (EDAX) 已将成份分析、微区晶体取向分析和图像处理及分析集成于一体, 极大地提高了仪器的分析性能, 已经成为显微分析不可缺少的附件。

本文使用的红外透射显微镜型号为 OLYMPUS BX51 (配 HAMAMATSU C2741 红外摄像头), 最高分辨率可达 1 μm 。扫描电子显微镜是 TESAN-Vega TS5136, 另配 Oxford Inca-Energy7378 X-ray 能谱仪。

2.4.2 傅立叶红外光谱仪

红外透过率曲线是通过傅立叶红外光谱仪的测量后获得的。傅立叶红外光谱仪的测试原理是光源发出的辐射经干涉仪后转变为干涉光, 通过样品后经探测器接收光信息, 利用软件把光信息经傅立叶变化解析得出普通的透射光谱图。傅立叶红外光谱仪具有扫描速度快、信号强、灵敏度高等特点。本文使用的是 Nicolet 670 型傅立叶红外光谱仪, 采用 DGTS 探测器, 光斑直径为 3mm, 测试波数范围介于 $400\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次。

当红外光照射 CdZnTe 晶片时, 光被晶片反射、吸收和透过, 由能量守恒定律, 有下式关系

$$1=R+K+T \quad (2-4)$$

其中 R 、 K 和 T 分别为反射率、吸收率和透过率。反射率 R 可以表示为,

$$R=\frac{(n-1)^2-k^2}{(n+1)^2-k^2} \quad (2-5)$$

其中 n 为折射率, k 为消光系数。对于中远红外波长的 CdZnTe 晶体材料, $R=0.21^{[12]}$ 。对于碲锌镉晶体来说, 影响红外透过率曲线的主要因素是晶体缺陷和杂质的吸收散射以及自由载流子吸收。

2.4.3 X 光双轴衍射技术

X 光衍射双晶半峰宽是高分辨 X 射线衍射技术评价材料晶格完整性的一个重要参数指标, X 射线衍射技术是一种非接触、无破坏的晶体质量检测技术, 它对材料的晶格完整性具有很高的灵敏度和分辨率, 是分析和评价材料晶体质量的有效手段。将 X 射线的入射角和反射角固定在满足某晶面 Bragg 衍射条件的角度, 并以经过样品表面入射和反射光线交点且与之垂直的直线为轴旋转样品, 所得到的衍射强度随角度的变化曲线被称为双晶摇摆曲线 (Rock Curve)。完整晶

体的双晶半峰宽是很窄的，扣除材料本征半峰宽和仪器展宽后，X 射线摇摆曲线半峰宽的展宽主要是由材料中的缺陷引起的。对于 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶体的厚样品，理想完整晶体的本征半峰宽 β_0 为^[13]：

$$\beta_0 = \frac{r_e \lambda^2}{\pi a_0^3} \times \frac{1 + |\cos(2\theta_B)|}{\sin(2\theta_B)} |F_{hkl}| \times \sqrt{\frac{\sin(\theta_B - \phi)}{\sin(\theta_B + \phi)}} \quad (2-6)$$

其中， a_0 为晶格常数， ϕ 为晶体表面与衍射晶面的夹角。Healey^[14]认为实际晶体最终获得的双晶衍射半峰宽与本征半峰宽度、晶粒尺寸 (L)、晶片曲率 (r)、晶体缺陷(D)及仪器本征宽度(I)等 5 项相关，表达式如下：

$$\beta_m^2 = \beta_0^2 + \beta_L^2 + \beta_r^2 + \beta_D^2 + \beta_I^2 \quad (2-7)$$

式中 β_L 与样品厚度成反比，对总的半峰宽的贡献可忽略不计。而样品表面接近平面，曲率半径 r 趋向 ∞ ， β_r 项对半峰宽的影响也可忽略。对于采用 4 个 Ge(220) 衍射面，(+,-,-,+) 配置的单色器，其测量的样品摇摆曲线半峰宽为：

$$\beta_m^2 = \left(\frac{r_e \lambda^2}{\pi a_0^3} \times \frac{1 + |\cos(2\theta_B)|}{\sin(2\theta_B)} |F_{hkl}| \times \sqrt{\frac{\sin(\theta_B - \phi)}{\sin(\theta_B + \phi)}} \right)^2 + \beta_D^2 + (36 + 223 \tan^2(2\theta_B)) \quad (2-8)$$

对于常用的(333)对称 Bragg 衍射，完美晶体的双晶衍射半峰宽接近 $\text{FWHM}=13.7$ 弧秒^[15]，实际测量获得的本征半峰宽一般都要比此本征半峰宽大，有时甚至大很多，这主要取决于式中 β_D 项（晶格缺陷）。

X 射线晶体衍射分析方法，还可以用来表征 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 的晶体组分。其原理就是先精确测定晶体的衍射角，根据下面公式，算出晶体的晶格参数，

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda_{hkl} \quad (2-9)$$

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2-10)$$

其中衍射面 $hkl=(333)$ ， n 取一级衍射， $\lambda=1.54056$ 。

然后由 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶格常数与组分的关系 (1-6) 直接推算出 Zn 组分。

本文实验中所使用的测量仪器为 Philips 的 X'Pert PRO MRD 型高分辨 X-Ray 晶体衍射仪，测试功率为 30KV×10mA，光斑大小为 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 。

2.4.4 辉光放电质谱仪 (GDMS)

辉光放电质谱 (GDMS) 是目前进行块状固态材料杂质定量分析较好的技术手段，它可以同时对多达 75 种元素的杂质分析。辉光放电质谱仪由辉光放电离

子源和质谱分析器两部分组成。辉光放电离子源（GD 源）利用惰性气体（一般是氦气，压强约 10-100Pa）在上千伏特电压下电离产生的离子撞击样品表面使之发生溅射，溅射产生的样品原子扩散至等离子体中进一步离子化，进而被质谱分析器收集检测。辉光放电属于低压放电，放电产生的大量电子和亚稳态惰性气体原子与样品原子频繁碰撞，使样品得到极大的溅射和电离。同时，由于 GD 源中样品的原子化和离子化分别在靠近样品表面的阴极暗区和靠近阳极的负辉区两个不同的区域内进行，也使基体效应大为降低。GD 源对不同元素的响应差异较小（一般在 10 倍以内），并具备很宽的线性动态范围（约 10 个数量级），因此，即使在没有标样的情况下，也能给出较准确的多元素半定量分析结果，十分有利于超纯样品的半定量分析^[16]。

GDMS 方法通常选用基体主量元素作内标，对于半定量分析，被测定元素与基体元素离子强度之比（IBR）可近似认为等于其浓度。定量分析则需通过不同元素的相对灵敏度因子（RSF）对 IBR 进行校正： $RSF_x = C_x / IBR$ 。由于 GDMS 法中被测元素离子强度受基体影响不大，在缺乏合适标样的情况下，也可以用由多种金属和合金导出的典型 RSF 值进行校正，大部分元素的分析相对误差低于 30%。在本文的测试结果中，采用的 RSF 标准也是多种金属和合金导出的典型值，因此要考虑到数据可能存在 30% 的误差，并在此基础上对结果进行比较和判断。

2.5 本章小结

本章首先介绍了本文生长所用的垂直布里奇曼的生长方法及设备，根据碲锌镉材料的相图特点，又介绍了 Cd 压控制晶体生长方法及设备，通过对这两种方法的研究与实现，能够获得单晶率大于 90% 的晶锭，可以提供 $60 \times 40 \text{ mm}^2$ 的规格单晶衬底给外延生长使用。本文的晶体缺陷研究主要是针对这些大面积的碲锌镉衬底，而对于宏观的孪晶缺陷及大角度晶界缺陷则未予以关注。

在生长工艺研究进展中，本文改进了石英管镀膜技术，有效地降低了缺陷密度，而对 pBN 膜坍塌技术的研究则进一步抑制了缺陷的形成，提高了晶体质量。从改善固液界面和控制缺陷形成的角度考虑，调整了温度梯度的设计；通过加热模块的供电模式和温控系统的温控补偿方式的改进，温场稳定性得到了明显

改善。

另外,为研究碲锌镉晶体缺陷的本质与起源,对必要的晶片退火工艺过程作了相应的介绍,并对碲锌镉晶体的综合评价技术(下文用到的测试技术与方法)和手段进行了原理性的阐述,这些都是晶体缺陷研究的重要组成部分。

参考文献

- ¹ C. J. Johnson, Recent Progress in Lattice Matched Substrates For HgCdTe Epitaxy, Proc.SPIE, 1989, 1106: 56-68
- ² Butler J F, Doty F P, Apotovsky B, et al. Gamma and X-ray detectors manufactured from Cd_{1-x}Zn_xTe grown by a high pressure Bridgman method, Materials Science & Engineering B, 1993, 16:291-295
- ³ Pfeiffer M, Muhlberg M, Interface shape observation and calculation in crystal growth of CdTe by the vertical Bridgman method, Journal of Crystal Growth, 1992, 118:269-276
- ⁴ 张克从, 张乐惠, 《晶体生长科学与技术》上册, 科学出版社, 第二版, p511.
- ⁵ Rajaram Shetty and William R. Wilcox ,Boron nitride coating on fused silica ampoules for semiconductor crystal growth,Journal of Crystal Growth, 1995,153(3-4):97-102
- ⁶ W. A. Tiller, Principles of solidification, in: J.J. Gilman (Ed.), The Art and Science of Growing Crystals, Wiley, 1963, p276.
- ⁷ J. C. Brice, Crystal Growth Processes, Halsted Press, 1986.
- ⁸ P. Penning, Generation of imperfections in germanium crystals by thermal strain, Philips' Res. Rep. 1958,13:79.
- ⁹ P. Rudolph, Melt growth of II - VI compound single crystals, in: M. Isshiki (Ed.), Recent Development of Bulk Crystal Growth, Research Signpost, Trivandrum, India, 1998.
- ¹⁰ P. Rudolph, Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe, Progress in Crystal Growth and Characteration 1994, 29:275-381
- ¹¹ S.Sen J.E.Stannard Prog.Crystal Growth and Charact. Vol.29 p253 (1994)
- ¹² 朱基千, 褚君浩, 张小平等, 退火对CdZnTe晶体质量的影响, 半导体学报, 1997, 18:782-786
- ¹³ J. E. Ayers, The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction,Journal of Crystal Growth, 1994,135(1-2):71-77
- ¹⁴ P. D. Healey, K. Bao, M. Gokhale, J. E. Ayers and F. C. Jain, X-ray determination of the dislocation densities in semiconductor crystals using a Bartels five-crystal diffractometer, Acta Cryst. 1995, A51:498-503
- ¹⁵ 方维政, CdZnTe 晶体的生长、评价与衬底应用, 上海技术物理研究所博士学位论文(2004)
- ¹⁶ 陈刚, 葛爱景, 卓尚军, 王佩玲, 辉光放电质谱法在无机非金属材料分析中的应用, 分析化学评述与进展, 2004, 32:107-112

第三章 碲锌镉材料表面腐蚀坑特性的研究

长期以来,表面腐蚀法是研究材料缺陷的主要手段,人们也习惯将腐蚀坑密度用来表征材料的位错密度参数,我国国家军用标准中《红外探测器用碲锌镉单晶材料规范》(GJB2652-96)^[1]就规范了碲锌镉单晶的位错密度参数标准是使用 EAg1 腐蚀剂的腐蚀坑密度 (EPD) 不超过 $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ 。然而,由于对碲锌镉材料腐蚀缺陷认识上的不足,几十年来该材料的 EPD 一直停留在 $10^4 \sim 10^5/\text{cm}^2$ 水平,远远高于 Si、GaAs 和 InSb 等其它半导体材料的 EPD,并且,碲锌镉衬底材料与碲镉汞外延材料的缺陷之间关系的研究也一直没有获得突破性的进展。本文的研究发现,衬底材料的腐蚀坑和文献报道的外延材料的腐蚀坑有着不同的特点,这为研究两种缺陷的关系提供了新的思路。

和文献报道的碲镉汞外延材料的腐蚀坑不同,碲锌镉衬底材料的腐蚀坑在空间分布上不具有穿越特性,腐蚀坑的形状和被腐蚀的时间有关,不同的坑形揭示了它们的内在关系,其变化过程也揭示了缺陷的大小和被腐蚀深度的不同。因此,对腐蚀坑密度的计算中,应该考虑腐蚀坑的空间分布。

腐蚀坑网络化分布现象的普遍存在,却也没有在原有的腐蚀坑密度计算和缺陷评价方法中得到体现,从扫描显微镜和 X 光貌相对晶片面缺陷分布的扫描结果可以进一步认识到原有评价手段的局限性,因此,建立新的缺陷评价方法有很大的必要性。

3.1 表面腐蚀坑的观察

最为常用的碲锌镉材料腐蚀剂主要有 3 种,包括 Inoue、Nakagawa 和 Everson 腐蚀剂^[2,3,4]。Inoue 腐蚀剂(包括 EAg1 和 EAg2)是最先被发明用于表征碲锌镉材料缺陷,虽然, EAg1 在我国的国家军用标准中《红外探测器用碲锌镉单晶材料规范》(GJB2652-96)中被采纳,但该腐蚀剂所产生的腐蚀坑密度远低于后面两种腐蚀剂所揭示的腐蚀坑密度,腐蚀坑与缺陷的关系并不明确,因此,目前已不再作为材料缺陷密度的评价方法。Nakagawa 腐蚀剂曾经是美国 II-VI 公司评价位错密度的标准腐蚀剂,并已被实验证实和 Everson 腐蚀剂所揭示的腐蚀坑密度是一致的,但是,该腐蚀剂仅在 A 面有良好的腐蚀效果,而碲镉汞外延则是在 B

面上进行, 因此, 实验中更多的是采用 B 面衬底材料有较好腐蚀效果的 Everson 腐蚀剂。

3.1.1 常用腐蚀剂所形成腐蚀坑的形状和密度

对于碲锌镉晶体材料, 由于 $\langle 111 \rangle$ 方向有极性, (111) A 面和 B 面的性质并不一样, 不同晶面上形成的腐蚀坑的形状也是不一样的, 图 3.1 给出了上述四种常用腐蚀剂在碲锌镉材料 (111) 晶面上腐蚀坑的形貌照片, 所使用的观察手段是光学显微镜和扫描电镜。

Nakagawa 腐蚀剂在 A 面上显示的腐蚀坑为三角形, 三个角呈平滑过渡, 如图 3.1(a)所示。尽管 Nakagawa 腐蚀剂已经成为检验外延衬底质量的工业标准腐蚀剂, 但由于它只能用于材料的 A 面, 且不能排除位错是否受到周围 Te 沉淀物的影响^[5], 使用它来评价衬底的缺陷密度受到了一定的限制。

Everson 腐蚀剂满足了外延对晶面的要求, 在 B 面上形成的坑形清晰, 得到了人们的认可和广泛应用, 如图 1(b)所示。仔细观察发现, 腐蚀坑的坑形有三角锥形坑和平底坑两种, 三角锥形坑的特征是锥底位于中心或者锥底偏向于三角锥形的其中一个顶点, 由两个 $\{100\}$ 和一个 $\{112\}$ 晶面构成^[6]。平底坑有时会出现多个平底坑呈梯田状叠加分布。

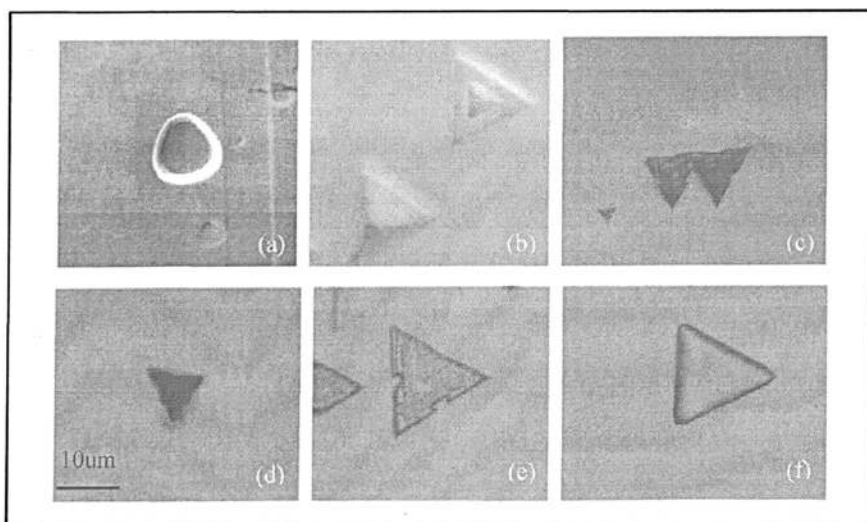


图 3.1 碲锌镉材料常用腐蚀剂在 (111) A、B 面的腐蚀坑形貌。其中 (a)、(c) 和 (d) 分别为 Nakagawa、EAg1 和 EAg2 腐蚀剂在碲锌镉 (111) A 面上的腐蚀坑形, (b)、(e) 和 (f) 分别为 Everson、EAg1 和 EAg2 腐蚀剂在碲锌镉 (111) B 面上的腐蚀坑形。

图 3.1(c)-(f)分别显示了 EAg1、EAg2 溶液在碲锌镉晶体 (111) A 面和 B 面

上形成的腐蚀坑。采用 EAg 腐蚀剂时, 腐蚀过程中需伴有轻度搅拌。和以往报道中介绍的不同, EAg2 腐蚀液在 B 面上形成的腐蚀坑是平底坑, 而不是呈现金字塔形状^[7]。另外, 该腐蚀剂在 A 面上的腐蚀坑要比 B 面上的腐蚀坑要小, 说明 B 表面 (Te 原子层) 被腐蚀的速率要大些, 其化学活性要比 Cd 原子层强些。EAg2 在 B 面的平底坑比 EAg1 在 A 面的三角锥形坑要大, 却并没有像 EAg1 在 B 面的平底坑那样会无限扩大。

然而, 上述腐蚀剂在同一位置的腐蚀结果并不存在一一对应的关系^[8]。从这些常用腐蚀剂形成腐蚀坑的密度来看, 对于同一样品, EAg1 在 (111) A 面和 B 面上的腐蚀坑密度分别约为 10^3cm^{-2} 和 $3\times 10^4\text{cm}^{-2}$; EAg2 在 (111) A 面和 B 面上的腐蚀坑密度分别约为 $2\times 10^4\text{cm}^{-2}$ 和 $1\times 10^4\text{cm}^{-2}$; Nakagawa 腐蚀剂在 A 面上的坑密度和 Everson 腐蚀剂在 B 面上的坑密度大致相当, 约为 $1\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 。

目前的研究结果显示, Nakagawa 腐蚀剂和 Everson 腐蚀剂对不同材料所揭示的腐蚀坑密度是相当的, 这表明这类腐蚀剂所产生的腐蚀坑是与材料中的某种缺陷相关的, 相比之下, 其它腐蚀剂所揭示的腐蚀坑密度要小得多, 这类低密度的腐蚀坑是与表面沾污有关还是和材料体内的缺陷相关目前并不十分清楚。由于碲锌镉材料腐蚀坑的机理都未搞清楚, 目前主要关注的还是高密度缺陷的性质和起源, 从腐蚀面选择的需求出发, 更多的研究仍将围绕 Everson 腐蚀剂及其腐蚀坑而展开。

3.1.2 Everson 腐蚀坑形的 SEM 观察与分析

腐蚀坑精细结构的观察可借助扫描电子显微镜来进行, 以前的工作^[6]显示, 在 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体 (111) 面上观察到了两种 Everson 腐蚀坑, 即平底三角形坑和锥形三角坑, 前者密度是后者密度的 5 倍左右。在 (211) 面上, 也存在着两种腐蚀坑, 包括棒状坑和三角形坑, 同样前者密度是后者密度的 5 倍左右, 如图 3.2 所示。

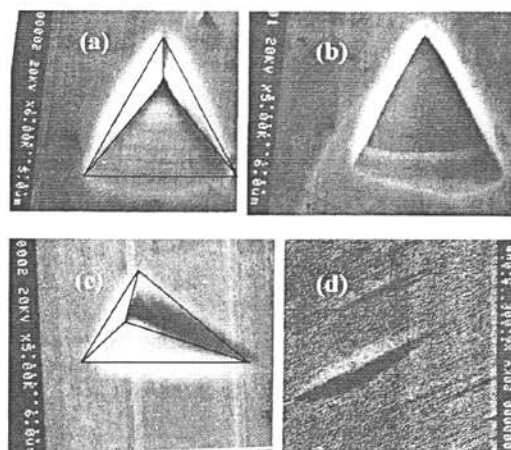


图 3.2 Everson 腐蚀剂在碲锌镉 (111) 和 (211) B 面上的腐蚀坑的 SEM 形貌。
其中 (a) 和 (b) 为 (111) B 面上的三角坑和平底坑, (c) 和 (d) 为 (211) B 面上的三角坑和棒状坑。

一般认为,碲锌镉材料的腐蚀坑形状主要由该晶面的水平腐蚀速率、垂直腐蚀速率和晶片的腐蚀/抛光速率决定。当水平腐蚀速率远远小于或相当于垂直腐蚀速率时,腐蚀坑呈三角锥形;当水平腐蚀速率大于垂直腐蚀速率,且大于晶片的腐蚀/抛光速率时,腐蚀坑呈平底坑。在硅的腐蚀工艺中,平底坑被认为是微缺陷浅蚀坑^[9]。图 3.3 给出了 Everson 腐蚀剂在碲锌镉表面的腐蚀坑扫描电镜 (SEM) 照片,选取图中虚线标识的两个腐蚀坑作进一步的放大 (见图 3.4,放大倍数分别为 8 千倍和 3.6 万倍),本文发现,三角锥形坑实际是由许多平底坑套构而成,图 3.5 给出了这类腐蚀坑的结构示意图。图 3.5 中左边显示了腐蚀坑结构的俯视图,相对应于图中右边的侧视图,腐蚀坑的边为 $\langle 110 \rangle$ 方向,腐蚀坑的面为 $\{111\}$ 面。

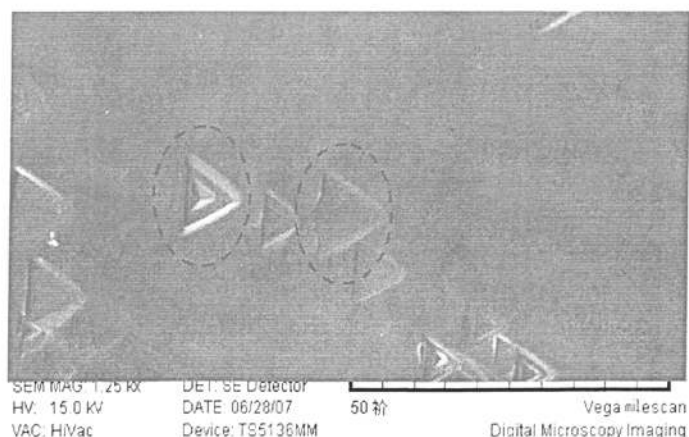


图 3.3 两种典型的 Everson 腐蚀坑 (三角锥形坑和平底坑) 的 SEM 形貌

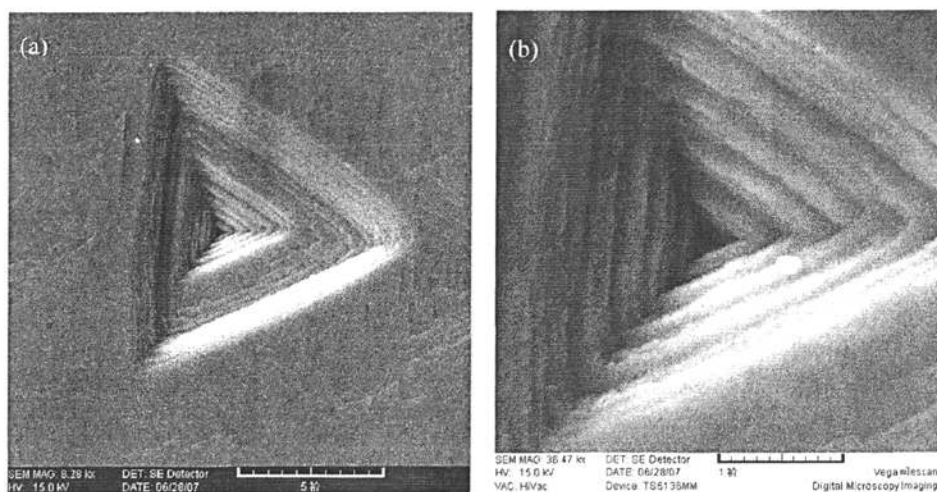


图 3.4 Everson 典型三角锥形坑的 SEM 形貌，其中 (a) 的放大倍数约为 8 千倍，(b) 的放大倍数约为 3.6 万倍。

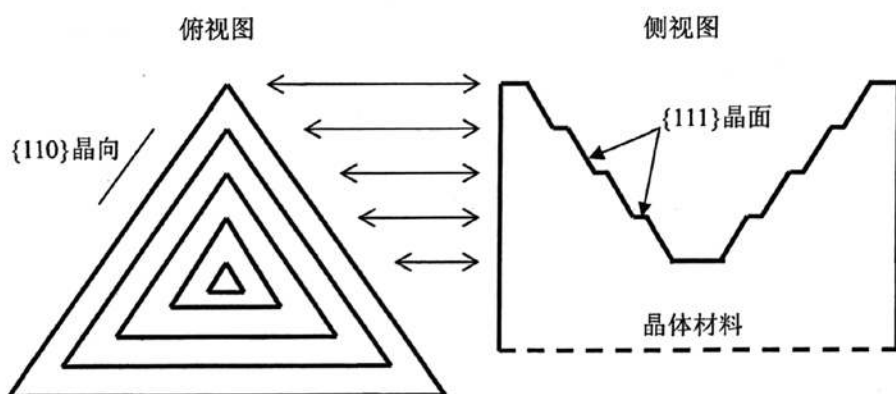


图 3.5 Everson 三角锥形坑结构示意图 (左边为俯视图，右边为侧视图)

图 3.6 则给出了平底坑放大约 8 千倍的形貌，其结构类似于三角锥形坑，也是坑形套构，不同的是套构层数相对较少，这有可能是由于晶片的腐蚀/抛光速率较大而已经抛去了多个腐蚀层，同时由于晶片水平方向的腐蚀速率较大或者对该缺陷的实际腐蚀时间较长，使得腐蚀坑边长较长。图 3.4 和图 3.6 分别显示的腐蚀坑却有着共同的结构，提示了它们在本质上的相似性，因此它们可能起源于同一类缺陷。

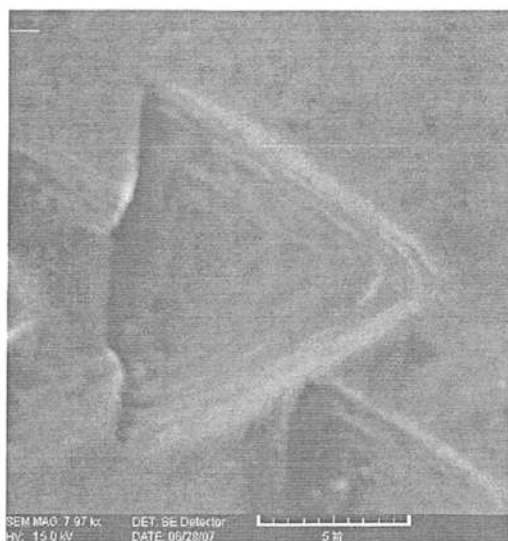


图 3.6 Everson 典型平底坑的 SEM 形貌

3.2 Everson 腐蚀坑随腐蚀深度的变化特性

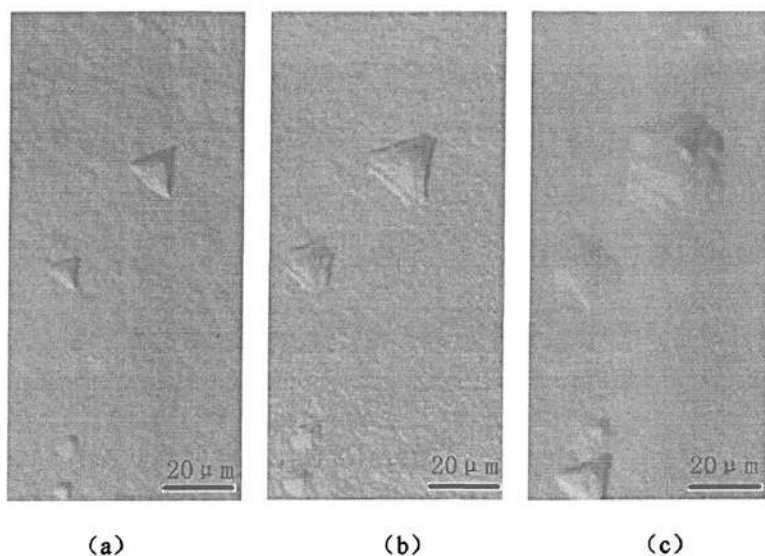


图 3.7 碲锌镉 Everson 表面腐蚀坑形貌随腐蚀深度的变化，图中 (a)、(b) 和 (c) 的腐蚀深度分别为 $2.8\mu\text{m}$ 、 $4.2\mu\text{m}$ 和 $7\mu\text{m}$ 。

图 3.7 揭示了碲锌镉 (111) B 面上 Everson 腐蚀坑随腐蚀深度的变化，从图 3.7 (a) 和图 3.7 (b) 的结果来看，腐蚀坑似乎具有连续穿越的特征，正是这个特征使得人们将腐蚀坑和位错相关联，但是，当腐蚀进一步进行时（一般不超过 $10\mu\text{m}$ ），腐蚀坑就将逐渐消失（如图 3.7c 所示），这表明缺陷或其应力场所影响

的区域范围也就局限在十微米左右的尺度。先前的结果也显示^[8], 分布在 20 微米厚度材料 A、B 面上的腐蚀坑之间并无对应关系, 对材料进行纵向腐蚀的实验结果, 也未发现腐蚀坑位置的横向移动, 腐蚀坑在碲锌镉材料中并不具有穿越特性, 这些结果说明腐蚀坑对应的缺陷是一种具有定域特性的缺陷, 这和碲镉汞材料中腐蚀坑的特性是不同的。

根据曹秀亮的结果^[10], 将 Schaake 腐蚀剂腐蚀 HgCdTe 液相外延材料 1 分钟后形成的腐蚀坑用 Br 甲醇溶液抛去后, 再次进行腐蚀, 对比前后腐蚀坑的分布后证实, 表层和 10 微米深处的腐蚀坑 90% 具有对应关系, 说明腐蚀坑在材料中具有穿越特性, 进一步的研究还发现, 腐蚀坑有两种不同的穿越方向, 即 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 211 \rangle$ 方向。这两种材料腐蚀坑特性的差异促使本文有必要对碲锌镉材料腐蚀坑所揭示缺陷的本质重新进行认识, 并对缺陷的起源进行更为深入的研究。

为了进一步弄清三角锥形坑和平底坑的关系, 本文跟踪观察了 Everson 腐蚀剂在碲锌镉晶片(111)B 面上形成的腐蚀坑随腐蚀深度的变化过程。如图 3.8 所示, 本文观察到 P1 位置的腐蚀坑由平底坑逐渐消失, P2 位置的腐蚀坑由三角锥形逐渐变为梯形台阶再变为平底坑, P3 位置的腐蚀坑由梯形台阶逐渐消失。

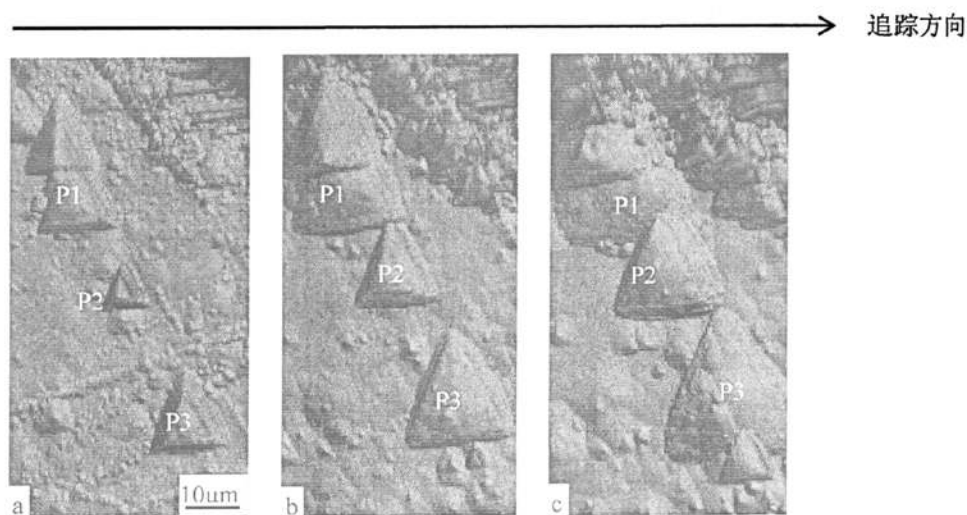


图 3.8 碲锌镉材料 Everson 腐蚀坑形貌在腐蚀剥层中的变化, 图中 P1、P2 和 P3 为三个跟踪比较的位置, (a)、(b) 和 (c) 的腐蚀深度分别为 $14.7\mu\text{m}$ 、 $18.9\mu\text{m}$ 和 $21\mu\text{m}$ 。

以上结果表明, 两种典型的三角锥形坑和平底坑实际上起源于同一种缺陷, 差异仅在于对缺陷的腐蚀程度的不同, 反映的是在空间尺度上不同大小的缺陷在

不同腐蚀程度下的表现形式。如图 3.9 所示, 缺陷在被腐蚀剥离时, 有可能存在以下状态: (a) 刚好被腐蚀掉; (b) 大部分被腐蚀, 还留小部分, 表现为平底坑; (c) 小部分被腐蚀, 大部分被保留, 表现为三角锥形坑; (d) 一半被腐蚀, 一半被保留, 坑形表现为梯形台阶; (e) 还未被腐蚀显现出来。另外还有可能呈现的两种的情况是: (f) 体积较大, 可能多次腐蚀都还存在; (g) 体积很小, 即使腐蚀的时间很短, 也立即消失。实验结果显示, 大多数材料中出现的腐蚀坑及其痕迹在 $5\mu\text{m}$ 厚度内不会消失。

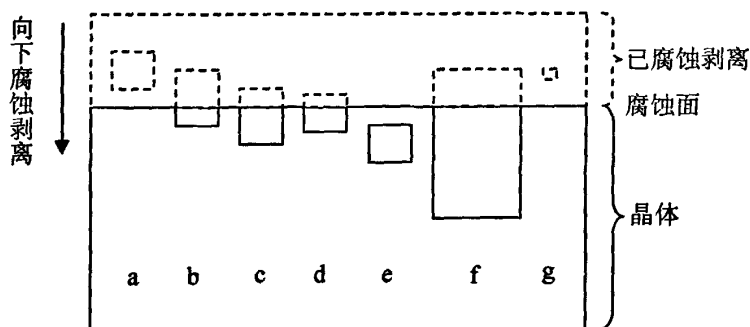


图 3.9 材料缺陷大小和腐蚀深度示意图, (a)~(g) 分别代表缺陷被腐蚀时的不同状态。

以上研究结果表明,碲锌镉材料的 Everson 腐蚀坑所揭示的缺陷,更可能是微缺陷,而不是人们习惯上认为的位错。该材料两种典型的 Everson 腐蚀坑所表现的坑形结构非常相似,由平底坑套构而成,并表现出其他材料中微缺陷的腐蚀坑特性。在随腐蚀深度的变化规律中,腐蚀坑表现出的定域特性,又明显区别于碲镉汞外延材料位错腐蚀坑的穿越特性,进一步否定其反映材料中位错的可能。同时两种典型的 Everson 腐蚀坑在剥层腐蚀变化中表现出的一致性,也进一步说明这两种腐蚀坑可能起源于同一种缺陷,不同的坑形反映的是不同空间尺寸的缺陷在不同腐蚀程度下形成的结果。结合不同腐蚀剂形成的腐蚀坑没有一一对应关系以及它们密度上的显著差异等以前研究结果,将 Everson 腐蚀坑理解成微缺陷的蚀坑更为合理。

另外，在以往材料缺陷的评价指标 EPD 中，并未考虑到腐蚀坑的空间尺度，在计算面密度 EPD 时，会对已经不存在缺陷进行计数。更为科学的计算方法应当是，用单位体积里出现的腐蚀坑的数量来反映碲锌镉材料的缺陷密度。因此，采用常规腐蚀条件，对所有腐蚀坑进行计数，除以被腐蚀层的厚度即可得到碲锌镉材料的缺陷密度。如果固定被腐蚀层的厚度，用现行的面密度数据来描述碲锌

镉材料中微缺陷的密度特性还是有效的。

3.3 腐蚀坑的网络化分布特性

在化合物单晶生长过程中,很容易形成有序的亚结构,但在碲锌镉材料中,典型特征的亚结构现象很少出现,但宏观来看腐蚀结果,材料中的腐蚀坑在表面呈非规则的网络化分布,在空间也呈现立体网络状分布,即材料由许多非规则的小网络堆积而成,腐蚀坑则聚集在这些网络的表面,立体网络结构中心区域里腐蚀坑密度明显降低,网络之间不存在晶向上的差异,由于这些微缺陷未连成片,在材料中尚未构成亚结构。在少数晶体中,含有腐蚀坑网络化结构是有利于应用的,例如用于核天体物理学的晶体衍射棱镜,当使用含有 20-50arcsec 的腐蚀坑网络化结构的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 晶体时,就会出现增强的反射能量^[11]。然而,对大多数晶体来说,腐蚀坑网络化分布的存在降低了晶体质量并影响到应用,例如 GaAs 晶片制造低噪高频器件时,由于网络化结构的存在,As_{Cd} 替位缺陷容易聚集在其中,使得中视镜的电阻出现了变化,降低了器件性能^[12]。而对于碲锌镉材料来讲,由于网络化结构的存在,将会降低衬底上的外延薄膜质量,也将影响到 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 辐射探测器的电子输运特性^[13]。因此,不同的应用需求将引导我们去调控或者抑制腐蚀坑网络化结构的产生。

控制缺陷网络化结构的生成与发展,必须首先认识该结构的形貌特点。人们已经在金属^[14,15]、元素半导体单晶^[16]和 III-V 族半导体化合物^[17,18,19]等材料上作了很多研究,如图 3.10 所示,Rudolph^[13]总结了使用各种方法生长的晶体中的腐蚀坑网络化分布形貌,这些晶体包括(a)493K 下形变的 Mo; (b)68.2MPa 下形变的 Cu-Mn; (c)垂直切克劳夫法生长的 GaAs 晶体; (d)垂直布里奇曼法生长的 CdTe 晶体; (e)垂直布里奇曼法生长的 PbTe 晶体; (f)升华法生长的 SiC 晶体; (g)垂直布里奇曼法生长的 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶体; (h)150MPa 下形变,带有迷宫结构的 NaCl 晶体; (i)垂直布里奇曼法生长的 CaF_2 晶体。

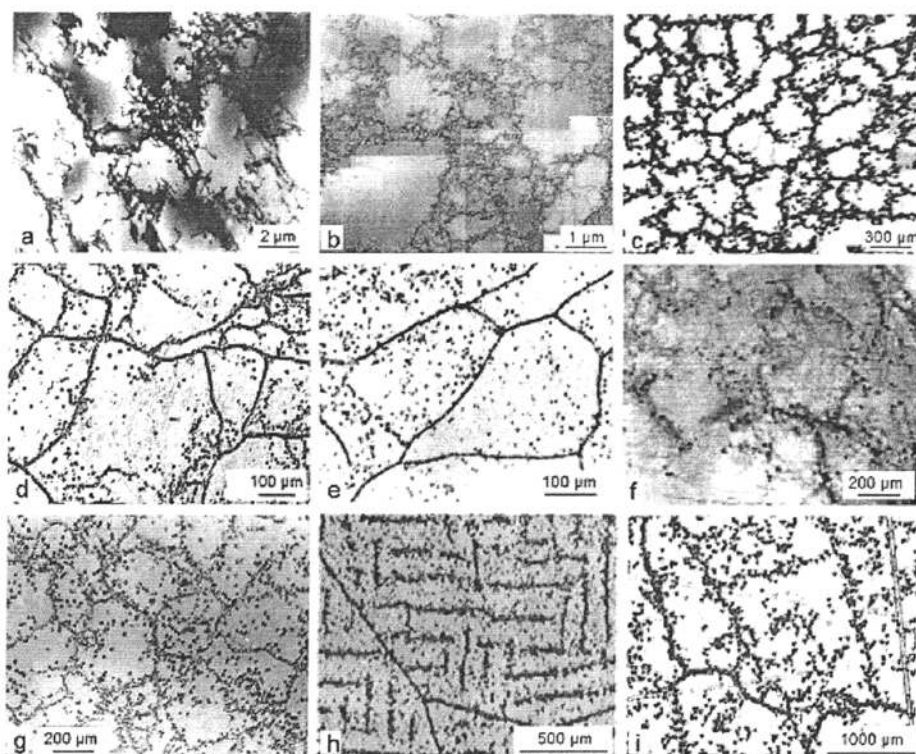


图 3.10 不同应力条件下的晶体腐蚀坑网络化分布形貌。这些晶体包括, (a)493K 下形变的 Mo; (b)68.2MPa 下形变的 Cu-Mn; (c)垂直切克劳斯基法生长的 GaAs 晶体; (d)垂直布里奇曼法生长 CdTe 晶体; (e)垂直布里奇曼法生长 PbTe 晶体; (f)升华法生长 SiC 晶体; (g)垂直布里奇曼法生长 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶体; (h)150MPa 下形变, 带有迷宫结构的 NaCl 晶体; (i)垂直布里奇曼法生长的 CaF_2 晶体。

一般认为, 这种网络化结构的形成归结于热机械应力场的作用结果, 腐蚀坑重新排列成网络化结构是由于晶体在塑性弛豫过程中受到内外应力的共同作用而形成的。也有些作者认为半导体化合物中的腐蚀坑网络化是由于组分过冷引起的界面形态不稳而导致的^[20,21], 还有报道认为这种网格结构是由包括温度梯度、晶体生长速率和掺杂量等生长条件决定的, 例如 Mühlberg^[22]和 Kinoshita^[23]等人分别描述了 PbTe 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 晶体在靠近生长温度时网格结构大小与降温速率之间的成反比的关系, 这些关系表明网络化的形成与热动力应力相关。Rudolph^[24]给出了在非掺杂 GaAs 晶体中网格结构大小和腐蚀坑密度等统计数据与计算出的热剪切应力之间的经验关系。F. Bissoli^[25]使用 DSL (Diluted Sirtl with or without Light) 方法也发现碲锌镉材料有类似网络化结构的现象, 并认为这是低电阻率且富 Te 样品所特有的。

图 3.11 给出了腐蚀坑面密度约为 $7 \times 10^4/\text{cm}^2$ 的碲锌镉材料的 Everson 表面腐蚀坑网络化结构形貌, 网络化结构的线度平均约为 $200\mu\text{m}$, 计算出结构的面密度约为 $1.3 \times 10^3/\text{cm}^2$, 另外, 本文注意到同一晶锭的晶片网络化结构形貌是相似的, 不同晶锭的晶片网络化结构形貌则有可能不一样, 由此推断该结构和晶体生长及晶片加工工艺密切相关。

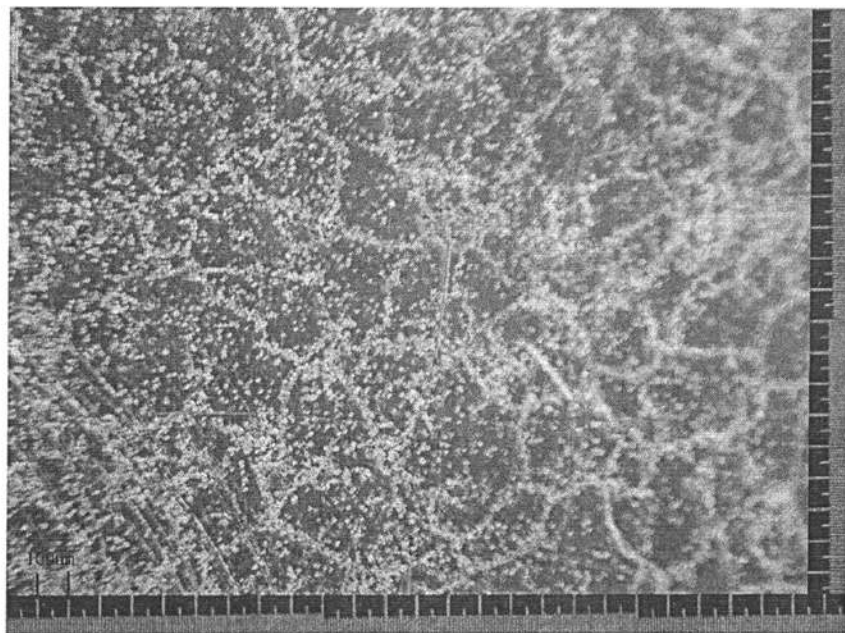


图 3.11 碲锌镉晶体 Everson 腐蚀坑的网络化结构形貌

为了更进一步了解腐蚀坑网络化结构的性质, 本文也对该结构随腐蚀深度的变化进行了观察, 结果如图 3.12 所示, 反映了腐蚀坑相应的微缺陷在晶体内呈立体网络状分布。(a)中的网络化结构是腐蚀 $10\mu\text{m}$ 后形成的, 再纵向腐蚀 $100\mu\text{m}$ 深度后呈现出 (b) 中的网络化分布, 相互比较这两种分布, 可以发现结构的网络线上, 分布的“旧”腐蚀坑不断消失, 同时产生“新”腐蚀坑, 但它们都分布在立体网络结构中。同时注意到, 网络线度尺寸发生变化, 反映了整个网络的立体结构分布特征。进一步和 (c) 中纵向腐蚀深度为 $210\mu\text{m}$ 的网络化结构作比较, 发现少数网络结构已经消失, 并有新的结构出现, 因此推断网络结构的纵向尺度与 (111) 面上的横向尺度大致相当。

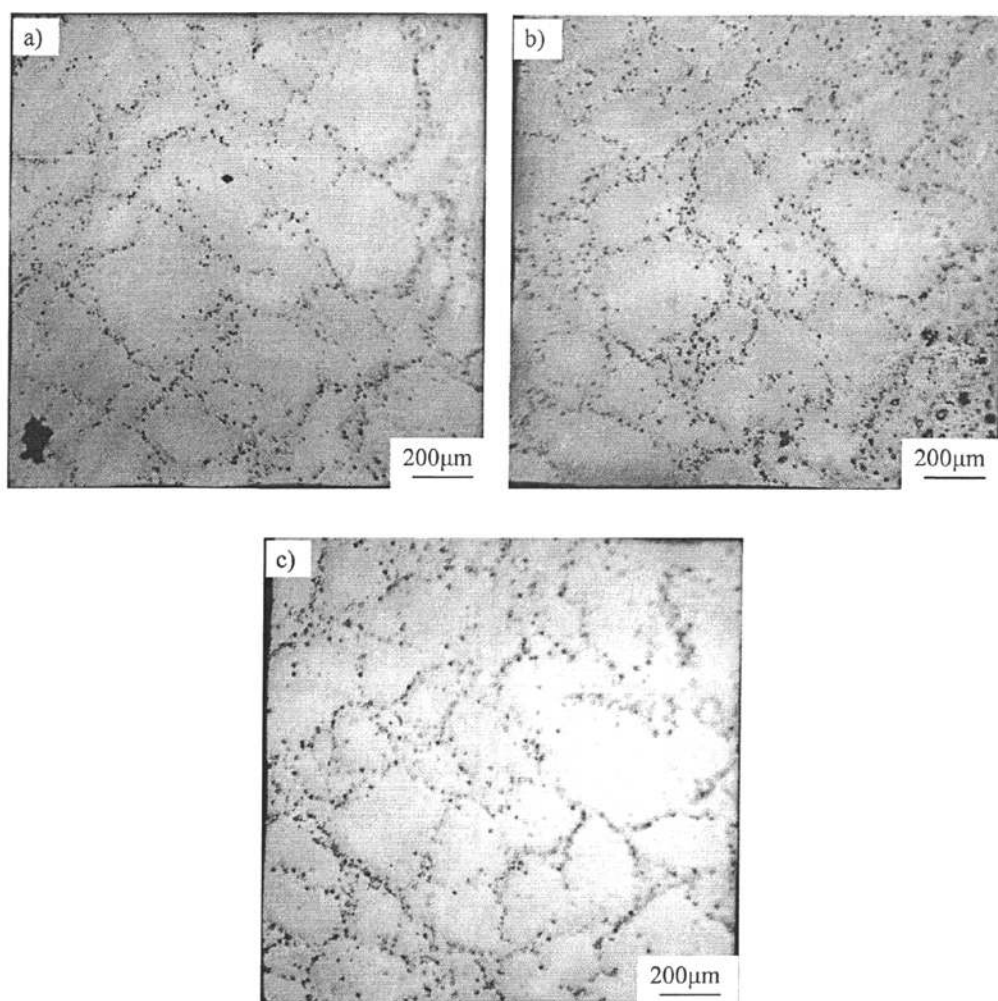


图 3.12 Everson 腐蚀坑网络化结构在不同腐蚀深度的分布，其中 (a)、(b) (c) 的腐蚀深度分别为 $10\mu\text{m}$ 、 $110\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 。

由此可见，立体网络结构尺寸或者网络的线度，显然也是衡量腐蚀坑对应的微缺陷密度的一个重要指标。图 3.13 给出了网络结构的面密度和材料表面的腐蚀坑密度之间对应关系的一组实验数据，结果表明，两者之间并不具有一一对应的关系，这是因为对于不同的样品，网络结构线上单位长度所聚集的腐蚀坑的数量是不同的。如要完整地对碲锌镉材料中微缺陷的状况作出评价，必须同时考虑网络结构的线度（或密度）和腐蚀坑的密度。

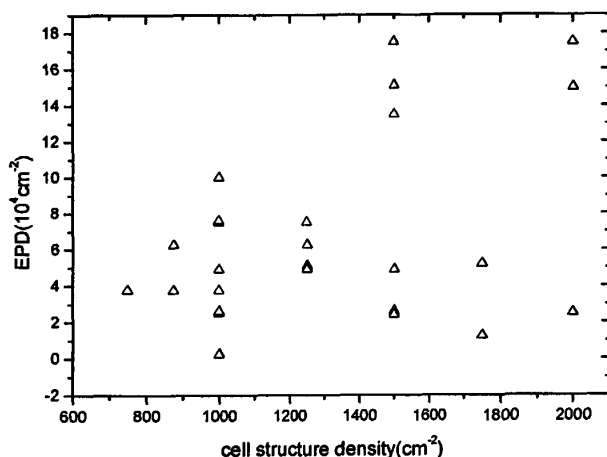


图 3.13 网络化结构密度与原有计算方法的 EPD 之间的统计关系

同时，腐蚀坑网络化分布现象的存在也对缺陷密度的计算带来了复杂性，统计腐蚀坑密度（EPD）时，一般是在显微镜较高倍数下对 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 视场区域内的腐蚀坑进行计数，如果有网格线处于该视场区域内，则腐蚀坑个数显然要增加，如果没有网格线处于该视场区域内，则腐蚀坑个数必然要减少。要准确获得腐蚀坑密度的平均值，所观察的视场应当包含多个网络结构才合理。

因此，本文提出对微缺陷新的评价方法，微缺陷的评价指标应由腐蚀坑的平均密度（EPD）和网络结构的线度两个数据组成。考虑缺陷的空间分布，在一定的腐蚀深度，对所有腐蚀坑和网络结构的个数进行计算，所得总数除以被腐蚀层的厚度即可得到碲锌镉材料的腐蚀坑平均密度和网络结构密度。计算腐蚀坑的平均密度时，如果固定被腐蚀层的厚度，也可以用现行的面密度数据来描述；计算网络结构的密度时，由于网络结构在纵向上和横向上的尺寸相当，也可以用网格线度来描述。

3.4 腐蚀坑分布特性与 X 光貌相的关系

从以上对碲锌镉材料腐蚀坑分布特性的研究可以看出，要想全面准确地了解材料微缺陷的分布特性，最好的办法是在更大视场下（甚至整个晶片表面）进行测量和数据统计分析。由于普通金相显微镜的视场有限，首先需要将整个晶面分

割成若干个视场面积，并依次拍摄图片，然后再拼接图片，进而可以获得整个晶片的腐蚀坑分布。所幸的是我们可以借助扫描显微镜来完成这项繁琐的工作，该显微镜可以依次拍摄并通过自带软件拼接来获取整个晶片的腐蚀坑分布图像。

图 3.14 是使用扫描显微镜观察到的整个晶片表面典型的腐蚀坑网络化分布，结果显示，网络化结构在晶片表面上的分布实际上也并不是均匀的，晶锭外侧容易出现更为密集的腐蚀坑网络化结构。

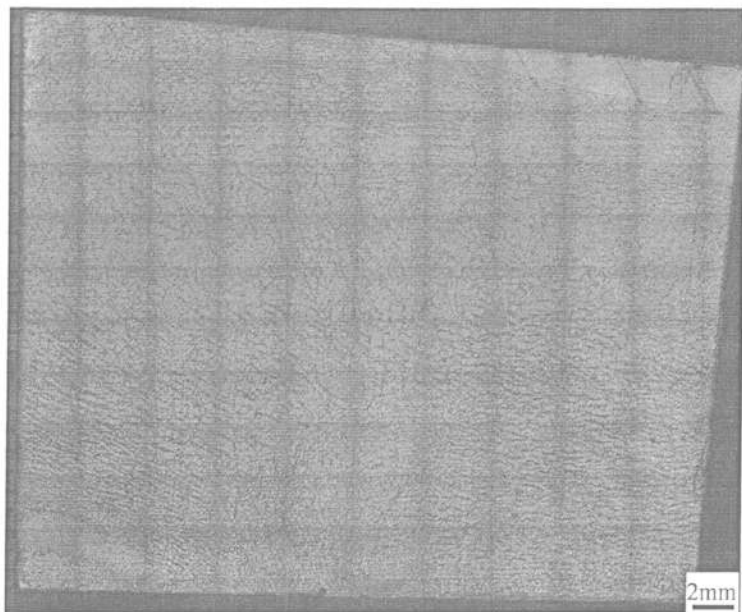


图 3.14 碲锌镉晶体 Everson 腐蚀坑网络化结构分布的扫描显微镜形貌

与此同时，本文又使用了 X 光貌相仪对该晶片表面进行了面扫描，拼接后的貌相如图 3.15 所示，与图 3.14 进行对比后发现，密集的网络结构在 X 光貌像图上是有所反映的，即网络结构的微缺陷在 X 光貌像上呈波纹状，这一点以前是不清楚的。结果表明，较高密度（一般面密度约大于 $1 \times 10^3/\text{cm}^2$ ，线度约小于 $170\mu\text{m}$ ）的网络结构已对该区域晶格完整性造成了破坏，而对面密度小于 $1 \times 10^3/\text{cm}^2$ （线度约大于 $170\mu\text{m}$ ）的网络结构区域在 X 光貌像上的反映则不明显。需要解释的是，晶体的畸变区将会使入射束的翼区也部分地参与衍射，使缺陷周围的衍射强度高于其余部分，故晶格畸变部位附近衍射出来的强度比完整部位的要高，在形貌像中衬度亦深。

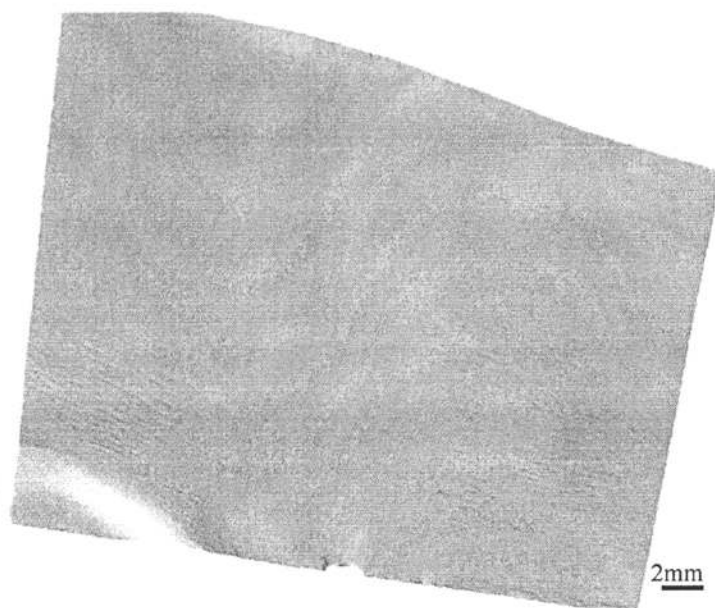


图 3.15 碲锌镉晶体 Everson 腐蚀坑网络化结构分布的 X 光貌相

X 光貌相方法是控制碲锌镉衬底质量的常规检测手段,借助于该手段也可以对微缺陷的高密度区进行检测,但由于其分辨率还不高(目前最高约 $1\mu\text{m}$),因此对于微缺陷密度不太高的材料,还是需要采用扫描显微镜来对材料的性能进行测量和评价。

3.5 本章小结

研究发现,碲锌镉材料中两种典型的 Everson 腐蚀坑(三角锥形坑和平底坑)实际上都是由单层平底坑套构而成,不同的坑形和大小反映的是不同尺寸的缺陷在不同腐蚀程度下的不同表现形式,这表明两种腐蚀坑起源于同一类缺陷,并且具有空间定域特性,虽然微缺陷的线度目前还难以确定,但和习惯上认为的位错腐蚀坑有着很大的差异,腐蚀坑应当被理解成微缺陷的蚀坑,缺陷的密度应该用体密度来表示。

微缺陷在材料中呈现立体网络结构分布,由于网络线上单位长度所聚集腐蚀坑的密度也不尽相同,如要完整地评价材料中微缺陷缺陷,必须同时考虑网络结构和腐蚀坑的体密度两个指标。如果不考虑微缺陷的线度分布并且固定腐蚀厚度的话,可以使用立体网络结构的线度和腐蚀坑的面密度这两个参数来描述材料微缺陷的状况。材料中,存在的网络结构线度一般介于 $100\sim 300\mu\text{m}$,微缺陷腐蚀

坑在大约 $10\mu\text{m}$ 的厚度内面密度一般为 $10^4\sim 10^5\text{cm}^{-2}$, 则其体密度一般为 $10^7\sim 10^8\text{cm}^{-3}$ 。

借助扫描显微镜可以进行更为全面的微缺陷评价, 但对于较高密度(一般面密度约大于 $1\times 10^3/\text{cm}^2$, 线度约小于 $170\mu\text{m}$) 的网络结构可以采用 X 光貌相方法作进一步的深入分析。

参考文献

- ¹ 中华人民共和国国家军用标准 《红外探测器用碲锌镉单晶材料规范》 GJB2652-96
- ² Morio, Inoue, Shigetoshi, Takayanagi, Shigetoshi, Takayanagi, Etch Pits and Polarity in CdTe Crystals, J. A. P., 1962,33:2578
- ³ K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Observation of dislocations in Cadmium Telluride by cathodoluminescence microscopy, A. P. L. (USA) 1979,34:574-575
- ⁴ W. J. Everson, C. K. Ard, J. L. Sepich, et al., Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in Mercury Cadmium Telluride. Journal of Electronic Materials, 1995,24(5):505
- ⁵ M. Wada, J. Suzuki Characterization of Te Precipitates in CdTe crystals J. Appl. Phys.(Japan), 1988, 27:L972-975
- ⁶ Yang Jianrong, Gu Huiming, Chen Xinqiang, Fang Weizheng and He Li ,Dislocation assessment of CdZnTe by chemical etching on both {111}B and {211}B faces,Journal of Crystal Growth, 2002,234(2-3):337-342
- ⁷ Y.-C. Lu, et al., Etch pit studies in CdTe crystals, J. Vac. Sci. Technol. 1985, A3(1):265-70
- ⁸ 刘从峰, 方维政, 涂步华, 孙士文, 杨建荣, (111)晶向碲锌镉晶片双面腐蚀的对比, 半导体学报, 2005 年 Vol.26 No.9, P1773-1777
- ⁹ 孙以才, 半导体测试技术, 北京:冶金工业出版社, 1990, P77
- ¹⁰ 曹秀亮, 杨建荣, HgCdTe 外延材料缺陷特性的研究, 半导体学报, 2006,27(8):1401-1405
- ¹¹ J. R. Weertman, D. Farkas, K. Hemker, H. Kung, M. Mayo, R. Mitra, and H. Van Swyge-hoven, MRS Bulletin, 1999,24 (2):44
- ¹² J. R. Niklas, W. Siegel, M. Jurisch and U. Kretzer, GaAs wafer mapping by microwave-detected photoconductivity, Materials Science and Engineering B, 2001,80(1-3):206-209
- ¹³ P. Rudolph, Dislocation cell structures in melt-grown semiconductor compound crystals, Cryst. Res. Technol. 2005,40(1/2):7-20
- ¹⁴ D. Kuhlmann-Wilsdorf, LEDS: Properties and effects of low energy dislocation structures, Mater. Sci. Eng., 1987,86:53-66
- ¹⁵ L. P. Kubin in: R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer (eds.), Materials Science and Technology, 1993,6:137
- ¹⁶ F. Louchet, Solid State Phenomena 1994,35-36:57
- ¹⁷ M. Jimenex-Melendo, A. Djemel, J. P. Riviere, and J. Castaing in: H. J. von Bardeleben (ed.), Defects in Semiconductors, Mat. Sci. Forum 1986,10-12:791
- ¹⁸ A. Djemel, J. Castaing, N. Burle-Durbec, and B. Pichaud, Revue Phys. Appl. 24, 779 (1989).
- ¹⁹ B. Trippelt, D. Klimm, and P. Paufler, Phil. Mag. 1994,A69:741
- ²⁰ J. L. Weyher, P. Gall, Le Si Dang, J. P. Fillard, J. Bonnafe, H. Rüfer, M. Baumgartner, and K. Löhnert, Semicond. Sci. Technol. 1992, 7: A45-A52

-
- ²¹ O. Oda, K. Hirata, K. Matsumoto, and I. Tsuboya, Growth of CdTe crustals by the vertical bridgman technique, J. Cryst. Growth 1985,71:273-276
- ²² M. Mühlberg, Kristall und Technik Investigations on the structural perfection of bridgman-grown PbTe single crystals, Crystal Research and Technology, 1980,15:565-573
- ²³ K. Kinoshita and K. Sugii, Bridgman growth of subgrain boundary free $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ single crystals, J. Cryst. Growth 1985,71:283-288
- ²⁴ P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Naumann, and M. Neubert, Studies on dislocation patterning and bunching in semiconductor compound crystals (GaAs), J. Cryst. Growth, 2004, 265:331-340
- ²⁵ F. Bissoli, J. L. Wsyher, A. Zappettini, et al., Revealing of defects in CdTe crystals by DSL etching, Cryst. Res. Technol., 2005, 40(No.10-11):1060-1063

第四章 碲锌镉材料中夹杂物缺陷的研究

除了前一章所讨论的微缺陷外,碲锌镉材料中还存在着另一类目前难以彻底消除的体缺陷,其线度在微米量级,这类缺陷在红外透射显微镜下可被直接观察到。从理论上讲,这类体缺陷的起因可能是包裹物、夹杂物和化学配比偏离引起的沉淀物,包裹物是生长过程中由于温度波动将组分过冷的熔体直接凝固在固体内部而形成的非晶缺陷,或是熔体中固态杂质相直接包裹在固体内部而形成的缺陷,夹杂物和化学配比偏离引起的沉淀物则是在晶体形成后,由于杂质浓度或化学配比偏离度随温度降低进入过饱和状态而形成的偏析物,夹杂物的形成与杂质有关,同时,化学配比偏离引起的析出也会集中出现在杂质的周围,形成伴随碲沉淀或镉沉淀的夹杂物。一般来说,包裹物的尺寸较大,常在毫米量级,在近完整晶格的晶体中,比较少见,本文不予关注。由于微米量级的体缺陷尺度较小,很难对缺陷中是否存在杂质进行检测,结果造成对这类缺陷的说法比较混乱[1,2,3]。

为了对这类体缺陷的起因进行研究,本章将对历史上曾经观察到的各类碲锌镉材料中的体缺陷进行了研究,尤其是那些在工艺条件改进前存在的尺寸较大的体缺陷,通过对这些尺度较大的体缺陷的测量和分析来了解碲锌镉材料体缺陷的性质。通过本章的研究发现,本文所研究的体缺陷实际上是夹杂物缺陷。

夹杂物是 CdZnTe 单晶中常见的体缺陷,它们的存在影响到 CdZnTe 材料作为碲镉汞外延衬底的应用,一方面,夹杂物将会吸收和散射背照射式红外焦平面器件的入射红外光,从而影响到光敏元对目标信号的探测。另一方面,夹杂物还会产生增殖位错,并可能在随后的碲镉汞外延生长中延伸到碲镉汞外延材料中,进而降低外延薄膜的质量。另外, G. S. Camarda 等人^[4]研究了 CdZnTe 晶体中 Te 夹杂的空间分布、密度和尺寸对 CdZnTe 探测器性能的影响,对于尺寸大于 $2\mu\text{m}$ 、浓度大于 10^6cm^{-3} 的 Te 夹杂会明显降低高能探测器件的能量分辨率和探测效率。因此,正确认识和评价碲锌镉材料中的体缺陷,对抑制缺陷的形成,进而提高晶体质量和满足应用需求都有着非常重要的意义。

4.1 体缺陷的形貌特征及在晶体中的分布特性

4.1.1 晶片内体缺陷的形貌特征

许多研究者使用红外透射显微镜、扫描电镜和透射电镜等技术,在碲锌镉晶体中发现了 Te 夹杂物和 Cd 夹杂物,并对它们的形貌、大小及起源作了分析与探讨,认为它们的形成可能与化学配比及生长过程的控制相关^[5,6,7,8],虽然朱基千^[9]还发现了 Zn 夹杂,但这种现象并不多见,故本文将不予讨论,本文所关注的是垂直 Bridgman 法生长的 CdZnTe 晶体中出现的其余所有不同种类的体缺陷,尺寸介于几微米到几百微米不等,其中少数几类是前人工作中没有涉及到的。借助红外透射显微技术,本文对这些体缺陷按形貌特征进行了观察和归类。

对于晶片的观察分析,首先是将碲锌镉晶体沿(111)方向切割,然后进行双面精密机械抛光使得晶片表面平滑光亮以有利于红外光的透过,最后使用红外透射显微镜进行观察,同时通过红外摄像头将图像显示在屏幕上。

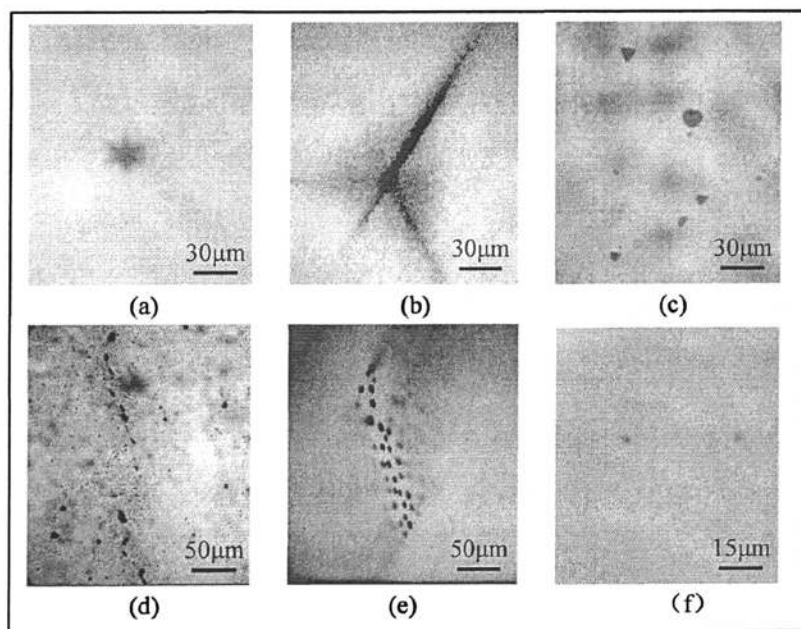


图 4.1 碲锌镉材料体缺陷的红外透射形貌

图 4.1 (f) 显示了 CdZnTe 衬底晶片中最为常见也是最难彻底消除的一种体缺陷,被定义为 F 类体缺陷,由于该类缺陷的尺寸小于 $5\mu\text{m}$,使用红外透射显微镜一般很难对其形貌特征进行辨认,并且也很难将其露出表面而进行精确定位操作,它的形成原因及起源分析遇到了很大挑战。大量的文献报道表明^[10,11],即

使对 CdZnTe 衬底晶片采用不同条件的退火工艺, 晶体中还是存在少量的微小体缺陷而不能彻底消除。为研究这类缺陷的特性及来源, 图 4.1 中列出了曾经出现过但通过晶体生长工艺的改进已基本消除的其他几类典型体缺陷, 按其形状特征、结构特点分成 A、B、C、D 和 E 五类。

图 4.1 (a) 中的星状缺陷被定义为 A 类体缺陷, 常出现在富 Cd 熔体生长的晶体中, 其特征是中间区域被较大黑点充分填充或部分填充, 同时周围区域还有红外衬度较浅的小黑点分布, 它们是以六重对称方式聚集分布的。图 4.1 (b) 被定义为 B 类体缺陷, 该类缺陷常在富 Cd 熔体生长完毕且快速降温的晶体中出现, 其特征是由较多的小尺寸黑点沿特定方向成线排列, 排列的线度一般可长达 100~150 μm , 本文发现此类体缺陷的出现与生长结束时的降温过程密切相关。图 4.1 (c) 定义为 C 类体缺陷, 缺陷呈现有规则对称的多边形结构, 一般出现在富 Te 熔体生长的晶体中。总之, 前三类缺陷与熔体化学配比及其变化密切相关, A、B 类体缺陷与熔体中 Cd 组分过量相关, 而 C 类体缺陷与熔体中 Te 组分过量相关。

图 4.1 (d) 被定义为 D 类体缺陷, 多数是以不规则大黑点为中心的、周围以小黑点带状或沙状分布, 经实验观察确认该类缺陷一般都分布在某个 (111) 晶面内。图 4.1 (e) 被定义为 E 类体缺陷, 多以大斑点面状分布出现, 同 D 类一样也是分布在晶体的某个(111)面内。众所周知, 闪锌矿晶体中孪晶面及层错一般都发生在某个(111)面内, 本章观察到的 D 类与 E 类体缺陷也是分布在晶体某个(111)面内, 这预示着 D 与 E 两类体缺陷分布特性与晶体中的微孪晶及层错的形成过程密切相关, 从能量上考虑, 微孪晶与层错等缺陷比周围晶格能量高, 富聚此类体缺陷有助于降低系统能量, 因此这类体缺陷易于富聚在这些(111)面内的特征缺陷之中。

4.1.2 晶锭内体缺陷的空间分布特征

上节发现的 D 类与 E 类体缺陷常常富聚在孪晶或微孪晶、层错面内而表现出特殊的 (111) 分布特性, F 类缺陷同 A、B 和 C 类体缺陷一样, 在晶体中分布并不是均匀的, 存在着区域化分布的特征。

为了认识体缺陷在整个晶锭的分布, 本文选取编号为 2416 的晶锭, 它的单晶率大于 90%, 是使用 Cd 压控制垂直布里奇曼方法生长的, Cd 源控制温度约

为 830°C ，降温时采用程序设计控制方式。沿着该晶锭（111）孪晶面进行切割，其生长轴方向与孪晶面的（111）晶向呈 60° 。图 4.2 是该晶锭沿轴线的剖面图，外方框代表晶锭，粗实线代表被切晶片的剖面图，No.2416-6、No.2416-13 和 No.2416-20 是晶锭上切割下来后依次编的序号，其中编号为 No.2416-13 的晶片，正好处在晶锭中间位置，该片尺寸大约为厚 1mm，长 90mm，宽 36mm。首先将切割下来的晶片依次使用 Logitech PM5 抛光机进行粗抛减薄去除损伤层，然后进行精密机械化学双面抛光使得表面平滑光亮，便于红外透射显微镜能够清晰地分辨出体缺陷的形状与尺寸。

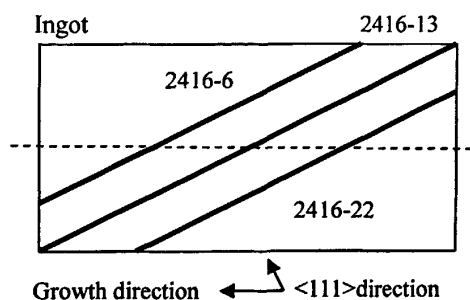


图 4.2 编号为 2416 的碲锌镉晶锭沿生长轴的剖面图

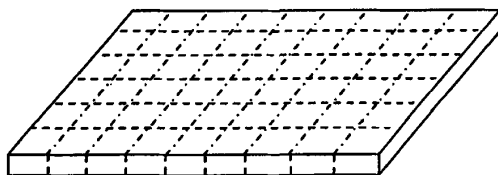


图 4.3 碲锌镉晶片划分成小块区域的示意图

在计算体缺陷的密度时，将晶片如图 4.3 所示分割成若干个小块，通过计算每个小块中体缺陷的密度，获得每个晶片体缺陷的体分布密度，然后再根据每个晶片在晶锭中的位置，就可以获得整个晶锭体缺陷的体分布密度。

图 4.4 给出了 F 类体缺陷在上述三个晶片中的体密度分布，图中横坐标和纵坐标分别代表晶片的长和宽，即可以通过坐标来定位，图中的数据为在各个晶片单位分块中夹杂物的体密度，需要说明的是，在该晶体中，通过红外透射显微镜所观察到的绝大多数体缺陷的直径约为 $2\mu\text{m}$ ，只有极少数体缺陷的直径约为 $7\mu\text{m}$ ，在计算缺陷密度时，已将尺寸较大的体缺陷按着体积比折算成若干个直径

约为 $2\mu\text{m}$ 的体缺陷。图 4.4 中三个晶片的结果显示, F 类体缺陷都集中晶片的中心轴附近, 如果将所有晶片还原到整个晶锭中, 本文发现该类体缺陷主要集中在生长中心轴附近位置, 并呈轴对称发散分布, 而晶锭的头部、尾部以及边缘基本都不存在体缺陷, 另外从体缺陷的尺寸来看, 较大尺寸的体缺陷容易出现在中心位置, 由于晶体生长炉中的温场分布正是轴对称分布, 因此, F 类缺陷的密度分布和大小都有可能决定于生长系统中轴对称分布的温度场。

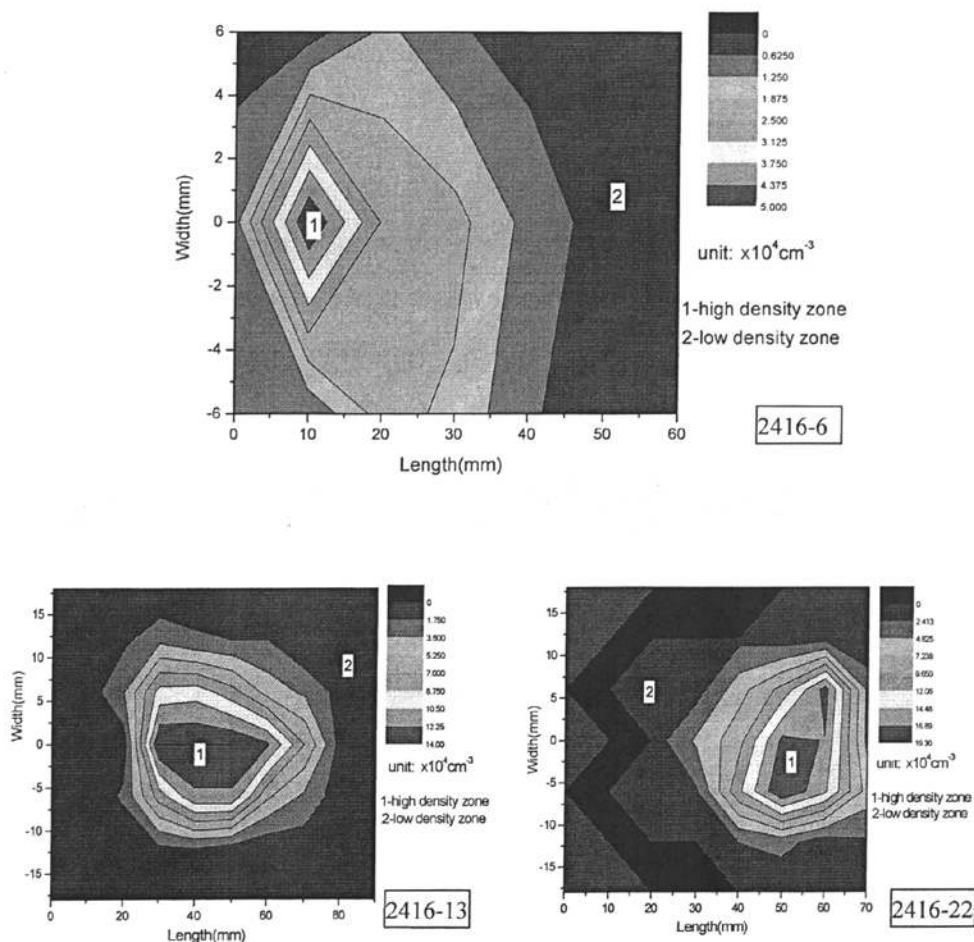


图 4.4 编号为 2416-6、2416-13 和 2416-22 晶片中 F 类体缺陷密度的分布

4.2 体缺陷的化学成分分析

关于体缺陷的形成有许多不同的说法, 是起源于生长过程中固态杂质相直接包裹在固体内部而形成的包裹物, 还是晶体降温过程中由于化学配比偏离产生的析出物, 至今认识都不统一, 因此, 有必要对体缺陷的成分进行分析和确认, 进

而分析体缺陷的形成起源。

对体缺陷的表征,需要借助表面分析技术,一般步骤是这样的:首先借助透射显微镜了解整个晶片的缺陷大致分布情况,再使用研磨、减薄抛光或者剥离等方法让缺陷露出表面,然后使用扫描电镜对样品表面的缺陷进行区域定位,最后再借助 X 光能谱分析仪进行成分分析。在这个分析过程需要用到两个技术,即扫描电子显微技术和 X 光能谱分析技术。

扫描电镜样品制备的要求是,尽可能使样品的表面结构保存好,没有变形和污染,样品干燥并且具有良好的导电性能。对于碲锌镉材料,其导电性能相对较差,故需要采取一定的办法,例如通过将导电胶翻转到样品正表面的边缘来增强信号的接收,并且避免局部由于电荷积累的放电。

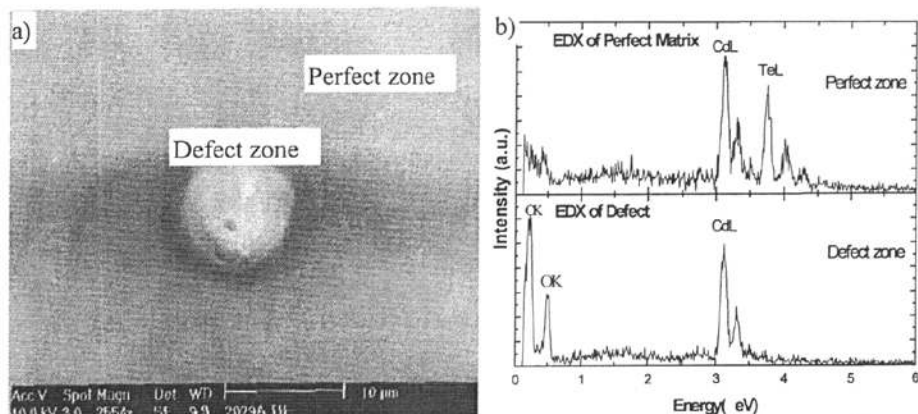


图 4.5 A 类体缺陷的 SEM 形貌 (a) 以及缺陷区和完好区的 EDX 能谱曲线比较 (b)

图 4.5(a)是 A 类体缺陷的 SEM 形貌,该体缺陷被显露在晶片表面,图中包括 2 个区域:缺陷区和完好区,它们之间有明显的界线,再使用能谱分析仪测得这两个区域的能谱曲线,如图 4.5(b)所示,注意到有三个现象,一是完好区的 Cd 原子和 Te 原子数量比正好近似为配料时设计的摩尔比;二是缺陷区主要为 Cd 原子,占据了绝大多数的原子比例;三是除了 Cd 原子,还含有相当数量的 C 和 O 原子。相比较完好区,缺陷区材料的化学配比存在着明显的偏离,第二和第三个现象则表明 A 类体缺陷的形成过程与外来杂质和主元素化学配比偏离密切相关的。一般来说,化学配比的偏离将会伴随着过饱和 Cd 空位或 Te 空位的析出,因此,它们通常是夹杂物和沉淀物共存的体缺陷,由于杂质的存在,把它们笼统

地成为夹杂物也是合理的, A 类体缺陷即为 Cd 夹杂物。对于 B 类体缺陷的成分分析结果完全相似于 A 类夹杂物, 这里就不再赘述。

使用同样的方法来分析含有 C 类体缺陷的样品, 图 4.6 (a) 是 C 类体缺陷的 SEM 形貌, 图中也包括 2 个区域, 即完好 1 区和缺陷 2 区, 再使用能谱分析仪测得这两个区域的 EDX 曲线, 图 4.6 (b) 的比较结果显示, 缺陷区的 Cd 原子与 Te 原子的比例不成摩尔比, Te 原子明显过量, 说明该缺陷为富 Te 缺陷; 在缺陷区中, 还出现了很强的碳和氧元素峰, 这说明碳和氧杂质元素可能参与了 Te 体缺陷的形成过程, 因此 C 类体缺陷为 Te 夹杂物。同时, 注意到生长坩埚内壁碳膜厚度明显减少, 此时有可能产生游离的碳原子和原子团。

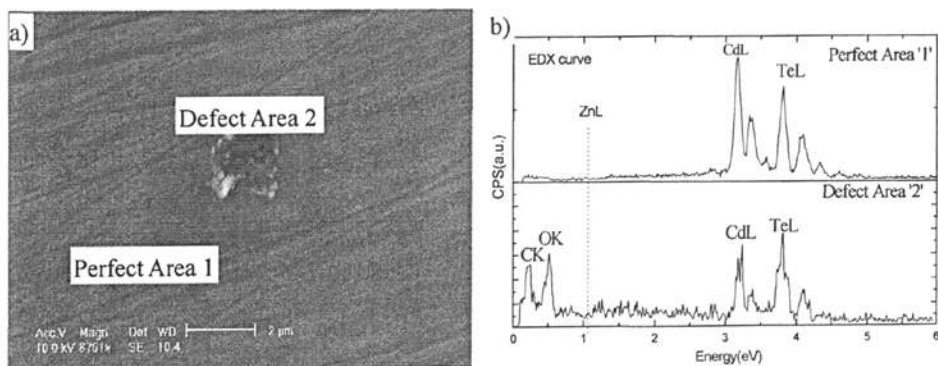


图 4.6 C 类体缺陷的 SEM 形貌 (a) 以及缺陷区和完好区的 EDX 能谱曲线比较 (b)

根据 Sen 等人的研究^[12], 考虑到 D 类体缺陷可能是空洞, 本文借助抛光技术, 并用抛光氧化铝粉来填充 (假设为空洞), 也就是将样品经过粗、精抛后将缺陷露在表面后, 再进行样品测试。图 4.7 (a) 显示了红外透射显微镜下看到的 D 类体缺陷, 经过处理后将它露出表面, 再使用扫描电镜, 获得如图 4.7 (b) 所示的 D 类体缺陷的 SEM 貌相图样, 取图中四个位置进行 EDX 图谱分析, 图 1 的位置主要是空洞, 即已经为 Al_2O_3 填充, 另外还有部分氧化物, 图 2 和 3 的位置主要是 Cd 和氧化物, 而图 4 位置则是电子扫描图样中完好区域, 其原子比接近预配组份。

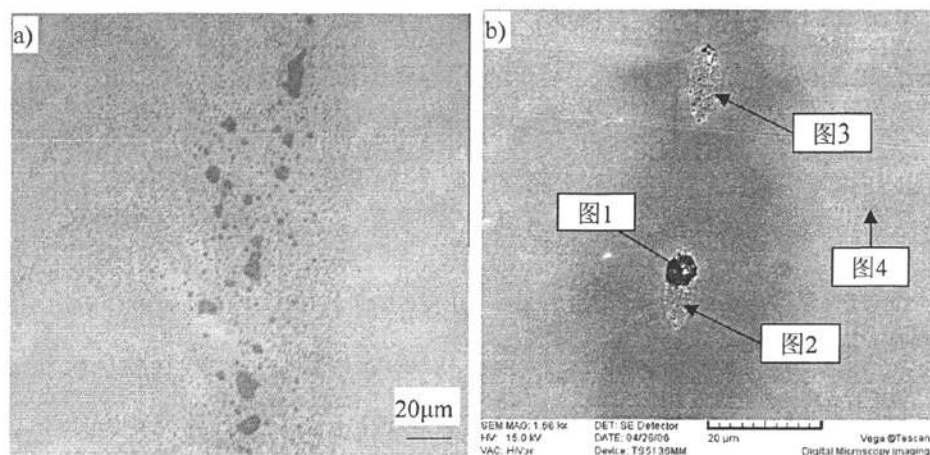


图 4.7 D 类体缺陷的红外透射形貌 (a) 和 SEM 形貌 (b)

表 4.1 D 类体缺陷元素的原子百分比

元素区域	C	O	Al	Cd	Zn	Te
图 1	4.52	67.10	21.33	5.02	/	2.03
图 2	/	35.83	0.73	63.00	/	0.45
图 3	/	39.96	0.81	58.42	/	0.81
图 4	/	/	/	48.13	2.60	49.27

表 4.1 中给出了 D 类体缺陷的各元素具体成分及其所占原子比例。该分析结果更加说明了夹杂物形成可能与在原材料中或者在生长工艺过程中氧含量没有得到很好的控制有关。James 等人的研究也表明^[13,14]除了 Cd 和 Te 等固态夹杂外, 还有气态的夹杂或者空洞, 气态的第二相物质可能来源于生长过程中的固液前沿不断积累的杂质元素。一般来说, 碲锌镉材料中的气态杂质来源于原材料和工艺过程控制, 例如 Te 原材料常吸附有 CO₂、H₂O、N₂ 和 O₂ 等杂质以及工艺过程中坩埚壁释放出的气体。E 类体缺陷的成分分析结果类似于 D 类体缺陷, 这里也不再赘述。

表 4.2 给出了图 4.1 中不同类型夹杂物的成分分析结果, A 和 B 类体缺陷的过量主元素为 Cd 元素, C 类体缺陷的过量主元素为 Te 元素, 而 D 和 E 类则是 Cd 及其氧化物夹杂, 并有可能存在空洞。同时检测到相当数量的 O 和 C 杂质, 表明杂质和夹杂物形成的关联性。由于 F 类体缺陷尺寸较小, 未能对其进行成分分析。根据上述较大尺寸夹杂物的分布和成分的分析 and 讨论, 以及和 A、C 类夹杂物在形状上的相似, F 类体缺陷有可能是由于材料中存在的氧杂质元素与晶体

过量元素作用而形成微夹杂的结果。

表 4.2 常见夹杂物的能谱分析结果

Type	A	B	C	D	E
过量主元素	Cd	Cd	Te	Cd	Cd
杂质成分	O, C	O, C	O, C	O, C	O, C

从以上结果可知,在夹杂物的形成过程中,杂质起到了关键作用,而材料中的杂质含量首先取决于 Cd、Zn 和 Te 原材料的纯度,原材料的纯度越高,晶体生长中杂质也就应该越少,但在实际工艺操作过程中,还有可能会引入新的杂质,这些工艺主要包括石英管表面处理、石英管熏碳工艺、配料工艺、合成工艺以及生长工艺等。首先是石英管的纯度以及石英管的处理工艺,高纯石英管在使用前,必须对其内表面进行去油和去除金属杂质沾污的清洗处理,如果处理不好,会引入杂质。其次是熏碳工艺的过程控制,为了防止晶料与坩埚内壁发生化学反应和黏附作用,熏碳工艺将在石英管内表面淀积一层厚度约 0.4 微米的碳膜,在合成工艺完成后发现,碳膜内壁几乎都存在变薄或少量剥落现象,游离到熔体中的 C 原子和 C 原子团沉淀将诱发夹杂物的产生,因此必须将碳膜镀得很牢,最大程度地减少其脱落可能。同样,在配料过程中,净化间的洁净程度和操作过程将影响到杂质含量,空气中氧原子或水汽在材料表面的吸附也是一种可能的杂质来源,采用真空或者高纯氮气的环境下配料的目的就在于尽量减少这类沾污。另外在合成和晶体生长过程中,高温也可能将石英管中的杂质引入到材料中,生长完成后石英管外壁存在不同程度的析晶现象证实了这种可能性。因此,为了进一步降低夹杂物缺陷,需要在工艺过程中使用高纯材料并避免杂质沾污和气体吸附。

4.3 夹杂物附近微缺陷的富集现象

在研究腐蚀坑分布特性时,本文注意到腐蚀坑容易在夹杂缺陷周围有特征地富集,该现象表明夹杂物缺陷还与微缺陷存在着某种关联,图 4.8 给出了夹杂缺陷周围腐蚀坑富集的两种典型分布特征,对夹杂物的成分分析表明,图 4.8 (a) 夹杂中心区主元素的化学配比不同于完好区域,是富 Cd 类型的夹杂物,而图 4.8 (b) 夹杂中心区主元素的化学配比等同于完好区域(见表 4.3),这表明缺陷的性能有可能存在着差异。成分检测未发现杂质并不代表这类缺陷不含夹杂物,这是因为缺陷在表面暴露的位置不一定在中心位置,或者暴露的夹杂物已被腐蚀剂

腐蚀掉。对于图 4.8 (a) 中的夹杂物, 附近微缺陷聚集范围的半径达到了 100 微米左右, 腐蚀坑(包括刚显露的和缺陷消失后留下的)的分布具有六角发散特征, 这表明微缺陷有向垂直 (111) 面并穿越夹杂物的 {110} 面里富集的趋势。对于图 4.8 (b) 中的夹杂物, 附近微缺陷聚集范围的半径约为 50 微米, 腐蚀坑(包括刚显露的和缺陷消失后留下的)的分布具有三角形特征, 这表明微缺陷具有向不垂直 (111) 面并穿越夹杂物的 {110} 面附近富集的趋势。

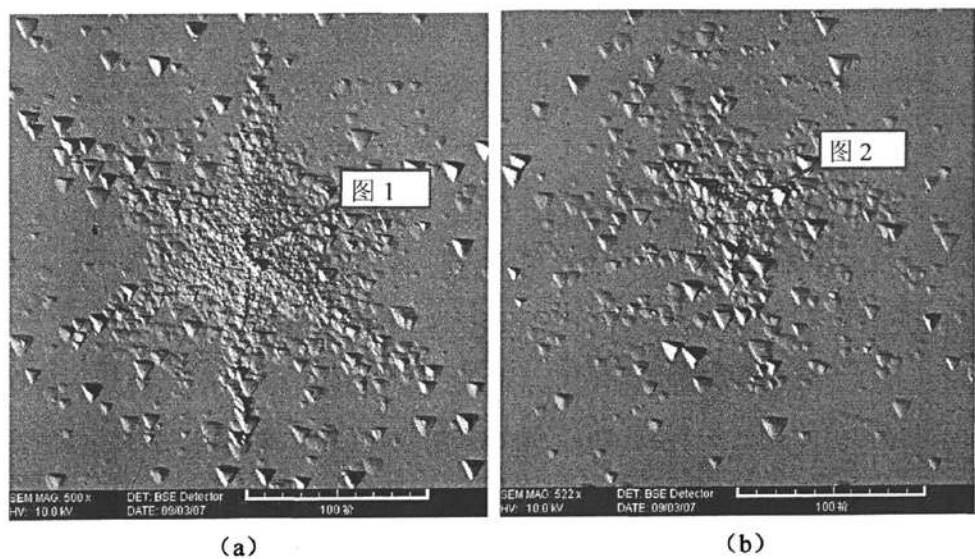


图 4.8 夹杂周围的腐蚀坑特征分布 (a) 六角发散 (b) 三角分布

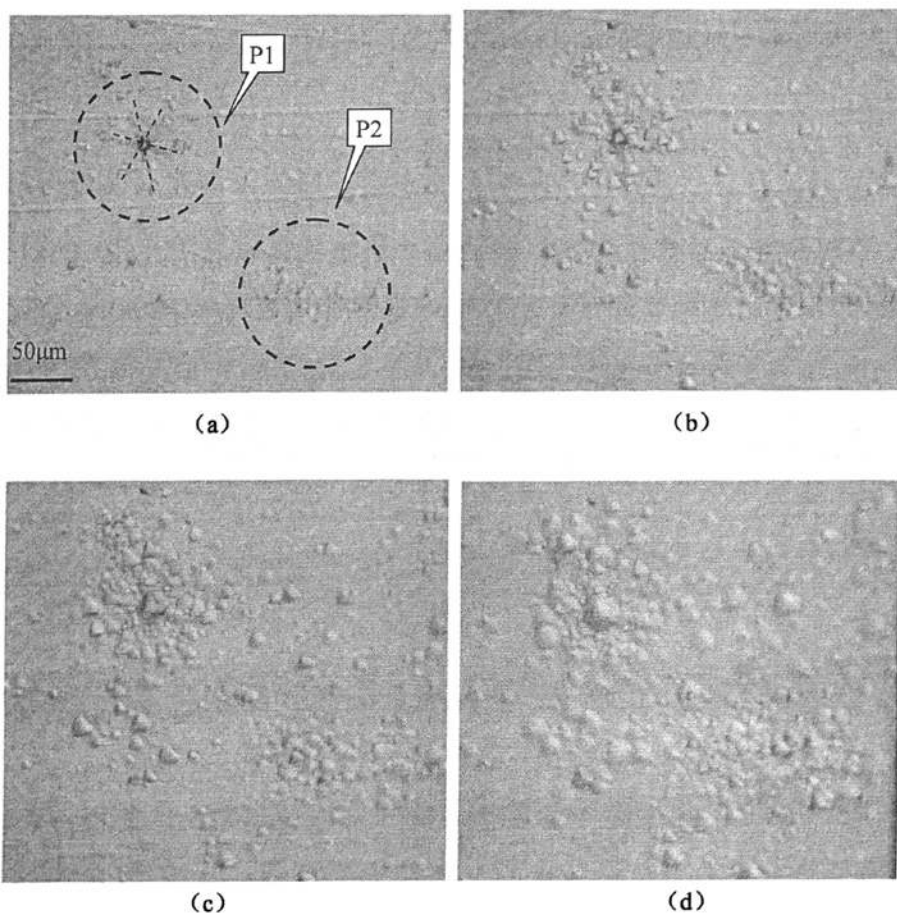
表 4.3 夹杂中心位置主元素的原子百分比

元素区域	Cd	Zn	Te
图 1	49.64	1.63	48.72
图 2	48.17	2.06	49.77

对于图 4.8 (a) 所显示夹杂物四周腐蚀坑的分布特征, Brion^[15]认为是由于 Cd 沉淀物与碲锌镉晶格不匹配产生的应力引起的, 腐蚀坑是应力释放过程中所形成的位错。Yadava 等人^[16]在描述富 Te 夹杂物周围的腐蚀坑增殖时, 也认为这是由于 Te 沉淀物在成长过程中受到固体晶格的挤压的结果, 当压力达到临界值时, 材料就会通过形成位错环来释放应力。但是根据本文的实验结果, 腐蚀坑所对应的缺陷是一些孤立的微缺陷, 它不是标准意义上的位错缺陷, 因此, 简单地用应力和位错理论来解释夹杂物和腐蚀坑之间的关系是不够全面的。

为了进一步认识夹杂物对微缺陷的影响, 本文追踪了腐蚀坑在夹杂物缺陷周

围的特征分布随腐蚀时间的变化过程。如图 4.9 (a) 所示, P1 中圈定了一个刚好露出表面或者在腐蚀表面很近位置的夹杂缺陷, 中间是个缺陷中心, 并引起周边腐蚀坑的六角发散分布, 相比较之下, 在此时 P2 圈定的位置里面, 除密度稍高外, 腐蚀坑的分布特征比较普通, 但也正是这种腐蚀坑的相对集中现象却隐含着内部某种缺陷的存在。当腐蚀时间为 30secs 和 45secs 时, 如图 4.9 (b) 和 (c) 所示, P1 位置腐蚀坑的六角发散分布逐渐变得比较模糊。进一步腐蚀到图 4.9(d) 和 (e) 深度时, 中间缺陷的腐蚀坑也从平底坑逐渐消失, 只有腐蚀坑遗迹残留在表面。与此同时, P2 位置的腐蚀坑逐渐地有方向地堆积起来。图 4.9 (f) 和 (g) 显示了 P2 位置的腐蚀坑逐渐呈现六角发散分布, 中间的缺陷也被显露出表面。最后图 4.9 (h) 显示的中心位置的缺陷也逐渐消失, 至此完成了一个夹杂缺陷对腐蚀坑的影响过程。该特征分布的变化过程, 更加清楚地揭示了微缺陷在夹杂物缺陷周围的富集现象, 同时还说明了这两种特征分布, 虽然反映了不同 $\{110\}$ 面上的微缺陷, 但它们本质是上一致的。



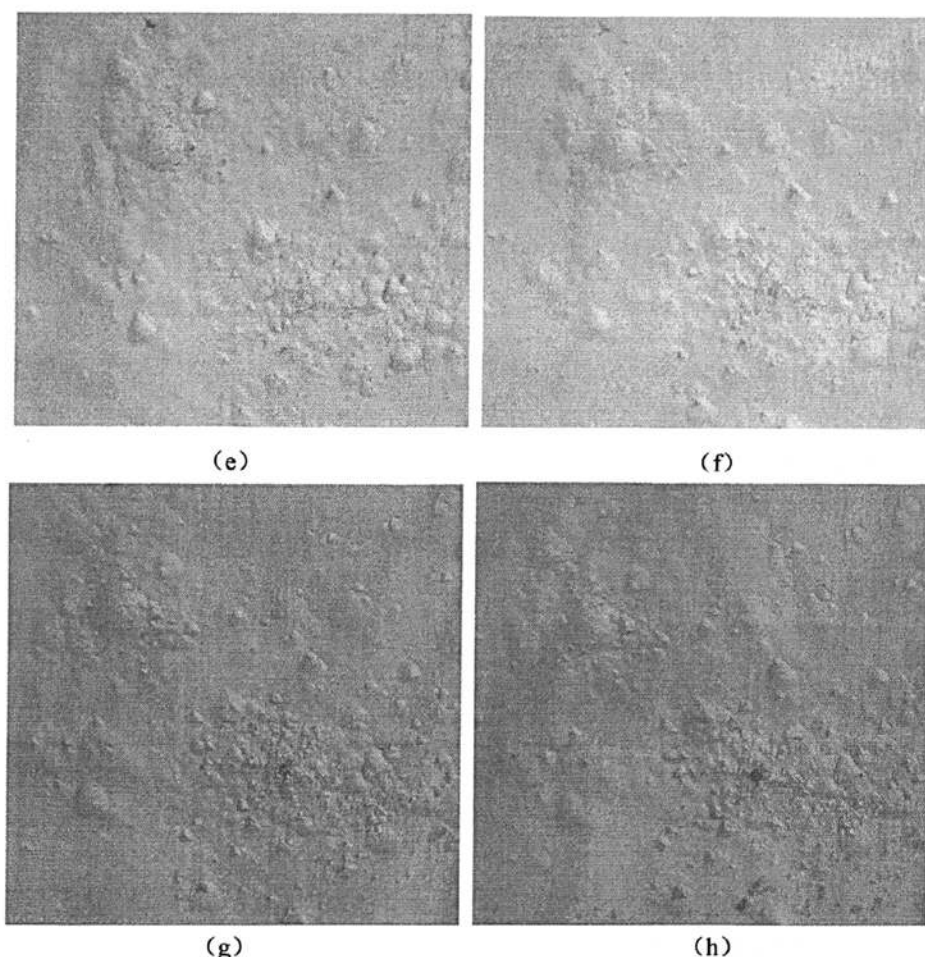


图 4.9 腐蚀坑在夹杂缺陷附近的富集随腐蚀时间的变化, 腐蚀时间分别为(a)15secs, (b)30secs, (c)45secs, (d)90secs, (e)105secs, (f)140secs, (g)170secs, (h)185secs。

以上实验显示了微缺陷在夹杂物缺陷周围的富集现象, 这一结果揭示了微缺陷具有可迁移的特性, 它们容易在晶体中向夹杂物等宏观缺陷有规律的迁移和聚集, 至于为什么在迁移的过程中同时会向穿越夹杂物的 $\{110\}$ 面富集, 合理的解释是这样的富集有利于减小迁移的势垒和整个系统的能量。当然, 这一过程肯定涉及到材料的应力作用, 但目前很难进行深入的分析。该结果还给出一个启示, 即微缺陷在晶体内部可能是可以迁移的, 对于这一问题进一步的研究将在下一章中进行。

4.4 本章小结

本章的研究结果显示, 碲锌镉材料中可能出现的体缺陷有 6 类, 其中包括通

过技术改进现已基本消除的较大尺寸的 A、B、C、D 和 E 类体缺陷, 以及目前最为常见且最难彻底消除的 F 类体缺陷, 这些缺陷可具有不同的形貌特征。从缺陷的分布上看, A、B、C 和 F 类体缺陷在晶体的几何空间分布中存在局域特征, 其中 F 类体缺陷在晶锭中呈现轴对称分布, 靠近晶锭轴心处密度较高, 晶锭边缘及周围密度较低, 甚至没有。而 D 和 E 类体缺陷则大多伴随着微孪晶或层错而出现, 并且具有沿 (111) 面分布的特征。

在对尺度较大的 A、B、C、D 和 E 类体缺陷进行成分分析后发现, 这些缺陷大多含有杂质碳和氧, 同时, 缺陷处材料的化学配比也存在明显的偏离, 这表明这类缺陷的形成过程和杂质是密切相关的, 并伴随着过饱和 Cd 空位或 Te 空位的析出, 因此, 它们通常是夹杂物和沉淀物共存的体缺陷, 由于杂质的存在, 把它们笼统地称为夹杂物也是合理的。F 类体缺陷因线度太小而无法直接对杂质进行检测, 但从形状上看, 它和较大尺寸的 A 类和 C 类夹杂物是非常相似的, 因此, 也不能排除杂质参与了 F 类体缺陷的形成。

夹杂物周围通常伴随着大量腐蚀坑的六角发散和三角形两种典型的特征分布, 揭示了微缺陷在夹杂物周围的富集现象, 它们具有向穿越夹杂物的 {110} 面富集的趋势。

参考文献

- ¹ K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, New York, 1978, 13:125-129
- ² P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke and A. Grochowski, Distribution and genesis of inclusions in CdTe and (Cd,Zn)Te single crystals grown by the Bridgman method and by the travelling heater method, Journal of Crystal Growth, 1995, 147(3-4):297-304
- ³ P. Rudolph, M. Neubert and M. Muhlberg, Defects in CdTe bridgman monocrystals caused by nonstoichiometric growth conditions, Journal of Crystal Growth, 1993, 128(1-4):582-587
- ⁴ G. S. Camada, A. E. Bolotnikov, G. A. Carini, Y. Cui, K. T. Kohman, L. Li, and R. B. James, High spatial-resolution imaging of Te Inclusions in CZT material, SPIE, 2006, 6319:63190Z
- ⁵ K. Durose and G. J. Russell, Twinning in CdTe, J. Crystal Growth, 1990, 101(1-4):246-250
- ⁶ Rai, R. S.; Mahajan, S.; McDevitt, S.; Johnson, C. J., Characterization of cadmium telluride, cadmium zinc telluride and cadmium telluride selenide single crystals by transmission electron microscopy, Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1991, 9(3): 1892-1896
- ⁷ H. G. Brion, C. Mewes, I. Hahn and U. Schaufele, Infrared contrast of inclusions in CdTe, J. Crystal Growth, 1993, 134:281-286
- ⁸ R. D. S. Yadava, R. K. Bagai and W.N. Borle, Theory of Te precipitation and Related effects in CdTe crystals, J. Electron. Mater. 1992, 21:1001-1016

- ⁹ 朱基千, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ LPE 薄膜和 CdTe-基材料的晶体质量研究, 华东理工大学博士论文 (1996)
- ¹⁰ W. E. Tennant, C. A. Cockrum, J. B. Gilpin, M. A. Kinch, M. B. Reine, R. P. Ruth., Key issues in mercury cadmium telluride based focal plane arrays: an industry perspective, *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1992, 10(4):1359-69
- ¹¹ M. Bruder, H.-J. Schwarz, R. Schmitt, et al., *J. Cryst. Growth* (Netherlands) 1993, 11:148-151
- ¹² S. Sen, C S Liang, D R Rhiger, et al., Reduction of CdZnTe Substrate defects and relation to epitaxial HgCdTe quality *J. Electron. Mater.*, 1996, 25(8):1188-1195.
- ¹³ R. B. James, T. E. Schlesinger, J. Lund, et al., $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ Spectrometers for Gamma and X-Ray Applications, In: T.E. Schlesinger and R.B. James, Editors, *Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications, Semiconductors and Semimetals*, Vol.43, New York, Academic Press, 1995.335-381.
- ¹⁴ S. Sen and J. E. Stannard, Improved quality of bulk II-VI substrates for HgCdTe and HgZnTe epitaxy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1993, 302:391-401
- ¹⁵ H. G. Brion, C. Mewes, I. Hahn and U. Schäufele, Infrared contrast of inclusions in CdTe, *Journal of Crystal Growth*, 1993, 134(3-4):281-286
- ¹⁶ R. D. S. Yadava, R. K. Bagai and W. N. Borle, Theory of te precipitation and related effects in CdTe Crystals, *J. Electron Mater.*, 1992, 21:1001-1016

第五章 碲锌镉材料缺陷在退火中变化规律的研究

有关碲锌镉材料缺陷的研究已有很长的历史,但是,从前几章的介绍可以看出,人们对它们的认识还是相当不够的,如人们习惯地将碲锌镉材料的腐蚀坑归结于材料中的位错,但第三章中所揭示的腐蚀坑的特性与位错的特性并不吻合;又如,人们对碲锌镉材料中夹杂物起源的认识也还不一致,还有它和微缺陷究竟有着怎样的关联。为了探求缺陷的起源及特性,本章将通过观察这些缺陷在退火中的变化规律来加深对缺陷本质的认识。

5.1 退火对夹杂物的影响

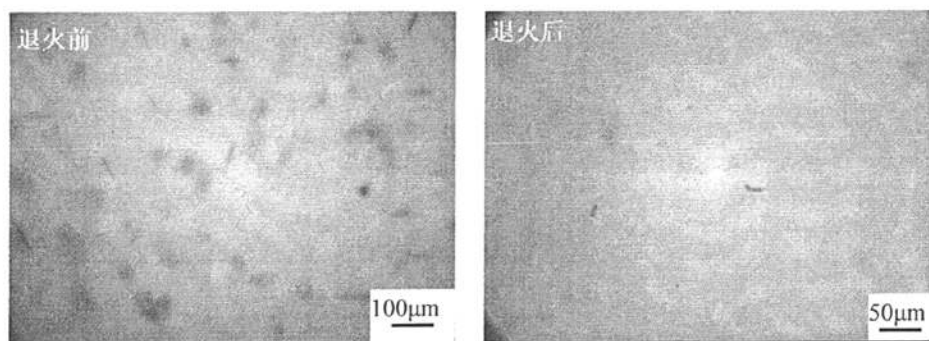
前人的工作大多数是针对 Te 夹杂物来开展研究的。通过 Cd 源气氛下的退火,降低了富 Te 碲锌镉材料中的夹杂物密度,这表明退火工艺是个普遍而又有效的改善晶体质量的做法。Vydyanath 等人^[1,2]提出了在温度梯度中 Te 热迁移和金属气相在固态中内扩散这两种机制来解释对 Te 沉淀相/夹杂物的退火结果。热迁移理论的原理就是多余的 Te 沉淀相在熔点温度以上利用温度梯度所提供的热动力,从晶体内部迁移至晶体表面。对于较大尺寸的沉淀相,这个理论能够成功地解释,而对于小尺寸的沉淀相,由于表面张力的作用而很难在晶格中移动,此时需要要用金属气相扩散机制来解释,其原理就是在 Cd 气氛中退火,气氛中的 Cd 原子扩散到 CdZnTe 晶片内,填充了 Cd 空位,或者与 Te 沉淀相/夹杂物中的 Te 原子结合生成 CdTe。

由于本文的晶片材料是通过富 Cd 配料生长后获得的,晶片中很少见到 Te 夹杂物,因此,开展的退火研究工作也就主要是针对 Cd 夹杂物,包括 A、B、D 和 E 类夹杂物,另外还对小尺寸的 F 类体缺陷进行了退火研究。表 5.1 列出了样品中夹杂物的类型以及退火实验工艺条件的设置。需要说明的是,降温方式中的程序控制是表示设计一定的程序来控制降温速率。

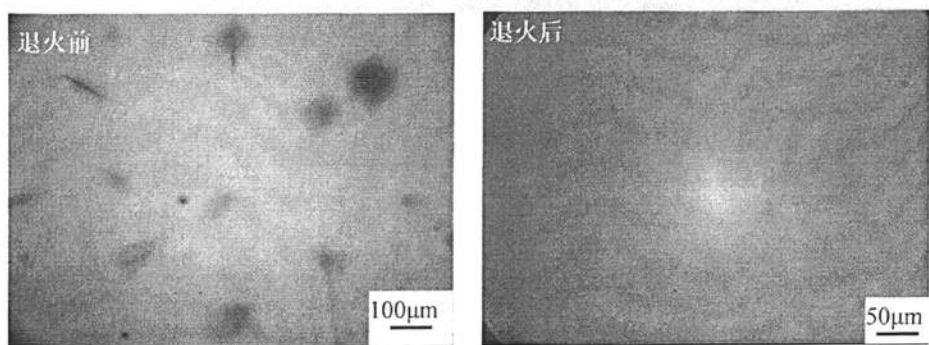
表 5.1 夹杂物类型与退火实验的工艺条件设定

样品编号	夹杂物类型	气源	源温度	样品温度	退火时间	降温方式
2054-A-6	A 类	真空	/	485 ⁰ C	168hrs	程序控制
2114-B-5	A 类	H ₂	/	600 ⁰ C	168hrs	程序控制
2114-B-4	A 类	Cd	630 ⁰ C	820 ⁰ C	168hrs	程序控制
2113-B-15	A、B 类	Cd	600 ⁰ C	660 ⁰ C	168hrs	程序控制
2054-A-5	A 类	Cd	630 ⁰ C	850 ⁰ C	36hrs	淬火
2057-B-1	A 类	Cd	600 ⁰ C	780 ⁰ C	10hrs	程序控制
2054-B-5	A 类	Cd	630 ⁰ C	850 ⁰ C	36hrs	程序控制
2028-A-21	A、B 类	Cd	630 ⁰ C	820 ⁰ C	60hrs	淬火
2028-A-18	B 类	Cd	600 ⁰ C	800 ⁰ C	18hrs	程序控制
2355-B-1	B 类	CdZnTe 粉末掩埋	/	750 ⁰ C	48hrs	快速降温
2057-B-2	D 类	Cd	600 ⁰ C	780 ⁰ C	10hrs	程序控制
2032-A-3	D 类	Cd	630 ⁰ C	820 ⁰ C	60hrs	淬火
2037-B-11	D 类	Cd	630 ⁰ C	820 ⁰ C	60hrs	程序控制
2029-C-15	E、F 类	Cd	630 ⁰ C	850 ⁰ C	36hrs	淬火

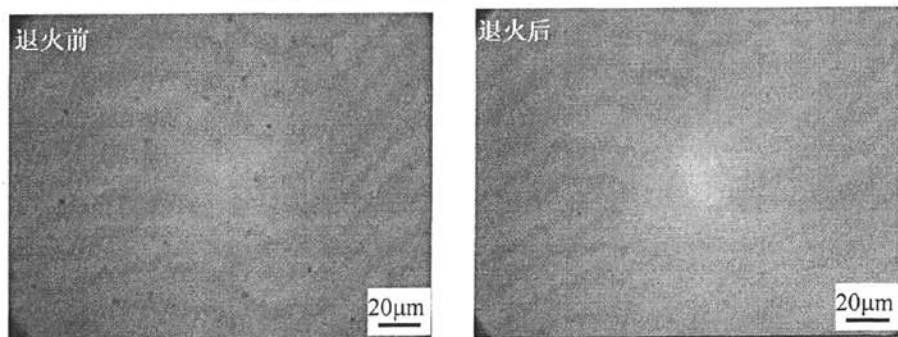
图 5.1 给出了部分样品的退火结果, 结合实验条件的设置, 本文对退火前后的晶片中的红外透射形貌进行了对比分析。其中图 5.1 (a) 显示了在 Cd 源控制下, 经过 660⁰C 长达 168 小时的退火, 2113-B-15 晶片中的 B 类夹杂物基本消失, 而尺寸较大的 A 类夹杂物密度明显减少, 但依然还有尺寸减小的夹杂物遗留在晶体内部。相比之下, 将退火温度提高到 800⁰C 后(退火时间减少为 60 个小时), 消除的效果则更好(见图 5.1 b)。虽然图 5.1 (c) 中的 F 类夹杂物的尺寸相对较小, 曾有报道^[3]认为小尺寸的很难完全消除, 但本文的实验, 通过采用 850⁰C 退火以及淬火降温方式, 可以完全消除这类小尺寸 F 类夹杂物。对于图 5.1 (d) 中 D 类夹杂物, 所设计的几种退火条件可以有效地减小其尺寸和密度, 但却没法将它们完全去除。图 5.1 (e) 中的 E 类夹杂物在退火之后的变化趋势类似于 D 类夹杂物, 不同之处在于它的形状由退火前的圆形黑斑点变成了具有一定方向的细长条, 反映出该类夹杂物在运动过程中有一定取向性。



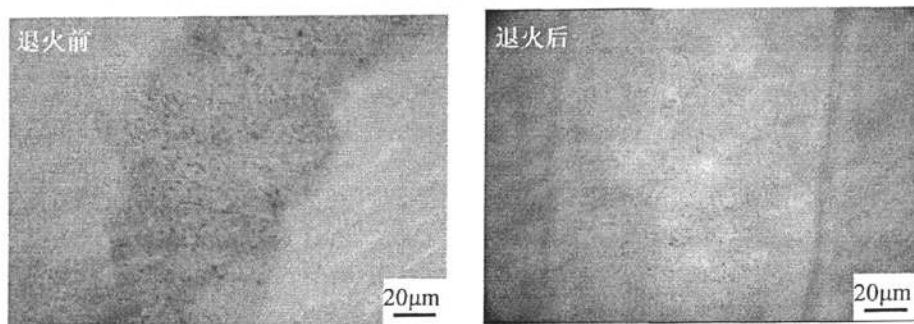
(a) 2113-B-15 晶片 (含 A、B 类缺陷) 退火前后的红外透射形貌对比



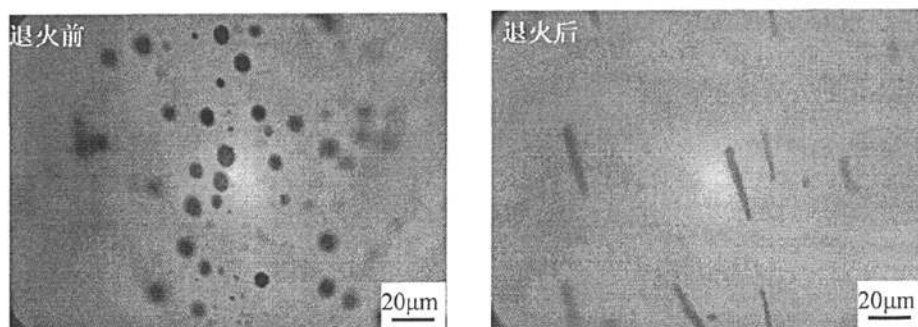
(b) 2028-A-21 晶片 (含 A、B 类缺陷) 退火前后的红外透射形貌对比



(c) 2029-C-15 晶片 (含 F 类缺陷) 退火前后的红外透射形貌对比



(d) 2032-A-3 晶片 (含 D 类缺陷) 退火前后的红外透射形貌对比



(e) 2029-C-15 晶片 (含 E 类缺陷) 退火前后的红外透射形貌对比

图 5.1 退火样品在退火前后的红外透射形貌对比, 其中左图和右图分别为退火前和退火后的红外透射形貌。

根据表 5.1 的退火工艺条件和图 5.1 给出的退火前后红外透射图中的缺陷变化结果, 可以得到以下结论:

(1) 不同的气源种类将影响退火的结果。其中以 Cd 气氛退火对消除夹杂物最为有效, 真空气氛或氢气氛也有明显的效果, 但后两种退火方式对材料表面层的影响非常大, 主元素在样品表面的挥发会严重破坏材料表面层的晶体结构, 在 Te 气氛下对样品进行退火, 甚至会样品完全蒸发掉。另外首次尝试使用碲锌镉多晶材料掩埋退火工艺, 对消除夹杂物缺陷也有明显的效果, 同时能有效地抑制主元素的表面挥发, 对晶体表面起到了保护作用。

(2) 提高退火温度可以有效地改善退火的效果。结果显示温度低于 600°C 的退火效果不太明显, 不管对于热迁移还是金属相扩散机制, 这种温度都没有提供足够的激活能来使得原子在晶格中运动, 因此对晶片的退火温度最少也应该在 600°C 之上。

(3) 除了淬火方式对消除较小尺寸的夹杂物有明显影响外, 降温方式对其他夹杂物类型缺陷的退火结果的影响并不明显, 可能的原因是本文采用的退火温度还不是很低, 根据相图, 降温方式对夹杂物的影响应该在 850°C 左右, 但在较高的温度下, Te 平衡蒸汽压的缺失将会对退火样品的结构性能产生破坏作用。

(4) 从不同类型夹杂物的退火效果来看, 退火过程对消除 A 类 Cd 夹杂物有着显著的效果, 密度和尺寸都有了明显的减少, 尤其经过 800°C 左右的退火, 很难再找到 A 类夹杂物; 退火对消除 B 类 Cd 夹杂物也是非常有效的, 并且对工艺条件没有苛刻要求, 正如前文曾经探讨过的 B 类缺陷可能和快速降温程序相

关, 退火过程为消除夹杂物提供了足够的时间和能量。退火对 D 类和 E 类夹杂物也有着明显的抑制作用, 但目前还不能将它们完全消除。退火后的 E 类夹杂物, 由退火前的斑点状变成了具有一定取向性的线条, 缺陷沿特定取向聚集将有利于缺陷形成能的降低。

(5) F 类体缺陷在退火过程中的变化, 类似于 A 类体缺陷, 进一步证实在上文中对其本质的猜想, 即有可能是由于材料中存在的氧杂质元素与晶体过量元素作用而形成的微夹杂, 或者只是由于化学配比偏离产生的微沉淀物。

总之, 在一定的工艺条件下, 退火过程对降低夹杂物密度、减小夹杂物尺寸甚至消除夹杂物的作用还是很显著的。消除这类体缺陷的机理是, 缺陷中的碲或镉沉淀物通过和扩散进入的镉原子或碲原子构成过饱和气体, 进而沿着缺陷四周向内发生气相外延, 使缺陷的尺寸减小, 当缺陷尺寸被减小到 1 微米以下, 即从红外透射显微镜中消失, 从而达到完全消除大尺寸夹杂物的目的。

在降低夹杂物密度和减小夹杂物尺寸的同时, 还必须关注退火过程对材料晶格完整性的影响, 这是在选择合适的退火条件必须要考虑的一个重要指标。图 5.2 给出了 2114-B-12 样品的摇摆曲线半峰宽的对比曲线, 原生样品的 FWHM 只有 46.44arcsecs, 经过退火后, 即使精抛光深度达到 170 μm , 其 FWHM 已经展宽到 154.8arcsecs。该样品的退火条件是镉压源端温度 600 $^{\circ}\text{C}$, 晶片端温度为 820 $^{\circ}\text{C}$, 退火时间长达 336hour, 并按着程序控制方式进行降温。由此, 本文可以推断过高温度和过长时间的退火, 将会严重降低晶格的完整性。

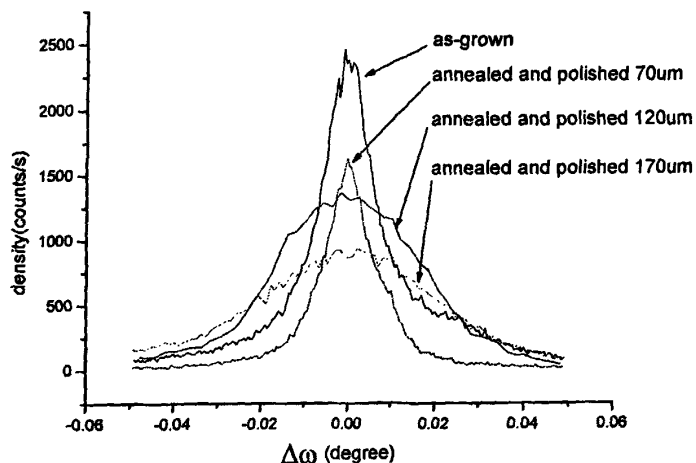


图 5.2 2114-B-12 晶片退火后 X 光摇摆曲线半峰宽的展宽

尽管退火方法能够消除碲锌镉材料中的夹杂物缺陷,但由于缺乏 Te 的平衡蒸气压,样品表面层的结构会因晶体化学配比失去平衡而受到破坏,会在表面形成一定厚度的损失层,表面损伤的深度与退火的温度和时间相关,它将决定退火工艺的可行性。经过较高温度长时间的退火,损伤深度将超过 100 μm 以上,例如如图 5.2 显示的,其晶格完整性遭到了毁灭性的破坏,进一步的实验结果表明,适当减少退火时间或降低退火温度可减少退火对表面层的损伤深度,在退火条件不变的条件下,即镉源温度 600 $^{\circ}\text{C}$,晶片端温度 800 $^{\circ}\text{C}$,并按着程序控制方式降温,如将退火时间减少到 100 小时,表面损伤层的深度一般不超过 70 微米(见图 5.3),70 微米的损伤层和常规抛光工艺中需要去除的切割应力损伤层的厚度相当,在去除这一损失层后,不会影响材料的后续使用。

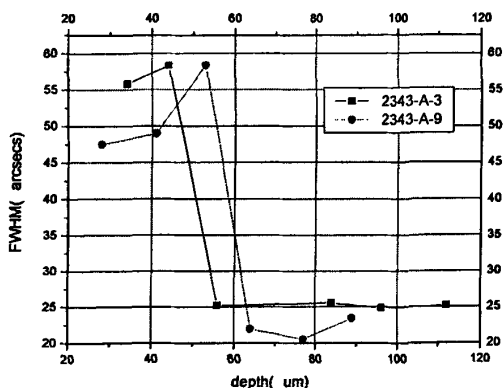


图 5.3 退火引起的晶格损伤随深度的变化

综合考虑消除夹杂的效果以及降低退火对晶片表面的损伤,经过大量实验的尝试和工艺条件的摸索,最终获得用于减少或消除碲锌镉材料夹杂物的最佳退火工艺条件是,在 630 $^{\circ}\text{C}$ 的镉气氛下,采用 820 $^{\circ}\text{C}$ 的退火温度对晶片进行 60 小时的退火。

5.2 退火对微缺陷的影响

上一章的研究结果表明,微缺陷具有可移动特性,为了系统能量的降低,容易向夹杂物等较大的体缺陷周围迁移和聚集。那么,在晶片退火过程中,微缺陷是否更容易运动,其运动过程是否与夹杂物的变化规律存在一定的关系,这是本节所要关注的问题。

在以前的工作^[4]中,曾发现退火之后碲锌镉材料的腐蚀坑密度下降了,这和有些报道的结果不太一样^[5],原因可能是所采用的退火工艺条件有所不同。我们所采用的退火温度相对较低,退火时间相对较长,为缺陷的析出提供了足够的时间。

同时,我们同时还注意到微缺陷与夹杂物在退火过程中的变化存在一定的关联。如图 5.4 所示,退火前 2355-B-22 晶片富含 B 类夹杂,在经过碲锌镉多晶料掩埋、750⁰C 下 48 小时的退火之后,夹杂物被完全消除了,与此同时腐蚀坑密度也有了明显地降低。值得关注的是腐蚀坑分布的变化,退火前腐蚀坑的分布有聚集成团的特征(如图 5.5 所示),退火后这一特征则消失了,这说明退火不仅对尺寸较大的 B 类夹杂物缺陷有影响,同时还对腐蚀坑相应的微缺陷有作用。该结果同时验证了微缺陷在晶片中的迁移规律,和微缺陷在晶体中向夹杂物的富集一样,微缺陷在晶片中也会向表面或其它缺陷附近进行迁移。

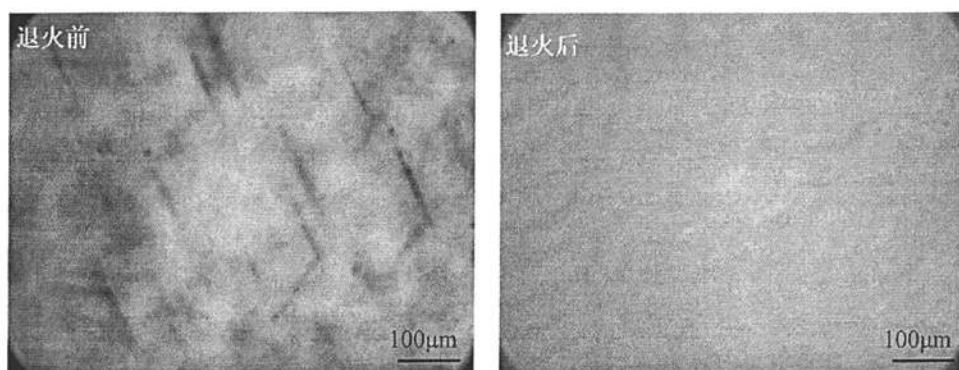


图 5.4 2355-B-22 晶片退火前后的夹杂物分布对比,左右图分别为退火前和退火后的形貌。

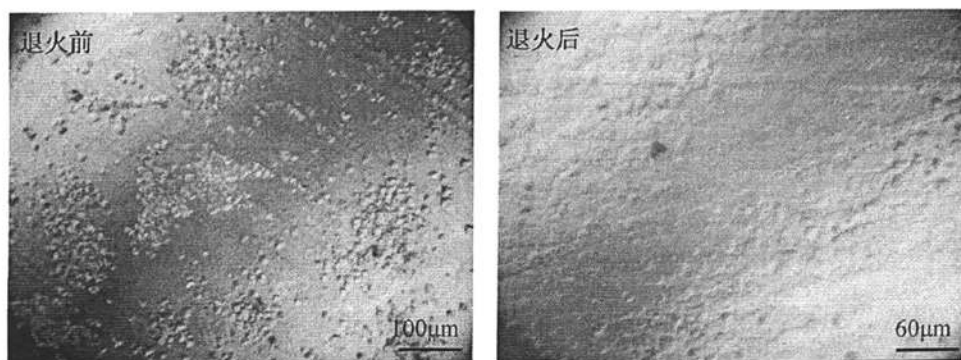


图 5.5 2355-B-22 晶片退火前后的腐蚀坑分布对比,左右图分别为退火前和退火后的形貌。

5.3 退火对微结构材料中腐蚀坑缺陷的影响

正如前文所述,材料中的微缺陷在退火作用下会向表面发生迁移,如果进一步增加材料缺陷可扩散到表面的面积,并同时减小扩散的距离,是否可以进一步降低材料中的微缺陷密度呢?为此,本文研究了退火对被加工成微台面结构后材料中微缺陷的作用。

其实,在开展该研究之前,已经发现尺寸比较小的晶片经过退火后,腐蚀坑有着向边缘聚集的现象,如编号为 2114-B-13 的材料经 800°C 样品温度和 600°C 镉源温度经 100 小时的退火后,大量腐蚀坑集中到晶片的边界区域,周边区域的 EPD 为 $5.3\times 10^8\text{cm}^{-3}$,而中间区域的 EPD 平均值为 $1.6\times 10^8\text{cm}^{-3}$,两者相差近 4 倍,但是将两者数据加权平均后刚好和退火前的 EPD ($3.3\times 10^8\text{cm}^{-3}$) 基本相当,这似乎暗含着微缺陷在退火过程中的运动变化规律。

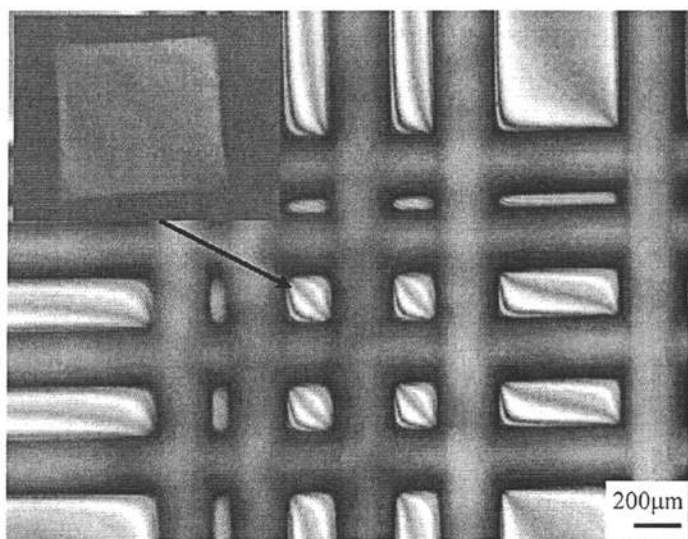


图 5.6 碲锌镉材料的台面阶俯视图,左上角为其中一个台面阶的放大图。

为了进一步验证退火条件下微缺陷向表面运动的规律,本文将碲锌镉材料加工成微型结构,即在材料表面刻成许多不同尺度的微小区域,其刻槽的深度为 $300\mu\text{m}$,如图 5.6 所示,正方形台面的边长分别为 80、200、500、1000 和 $2000\mu\text{m}$,中间槽的宽度为 $200\mu\text{m}$ 。这些样品的退火条件是: 600°C 的 Cd 源温度, 800°C 的晶片温度,退火时间为 160 小时。图 5.7 所示给出了测试过程中所选择的三个

腐蚀层面的示意图,共分三次记录表面腐蚀坑的分布情况,第一次是退火前的表面腐蚀层 L1,第二次是退火并减薄 $100\mu\text{m}$ 后的表面腐蚀层 L2,第三次是退火并减薄 $300\mu\text{m}$ 后的表面腐蚀层 L3,此时表面的台面阶已被完全减去。

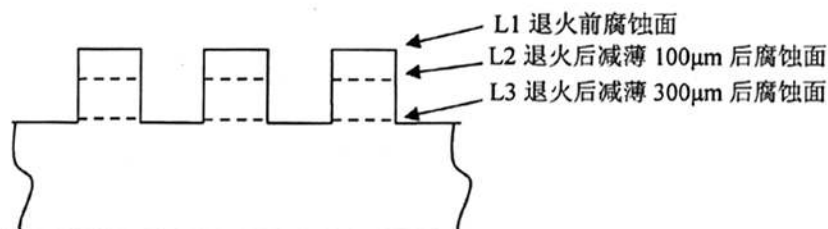
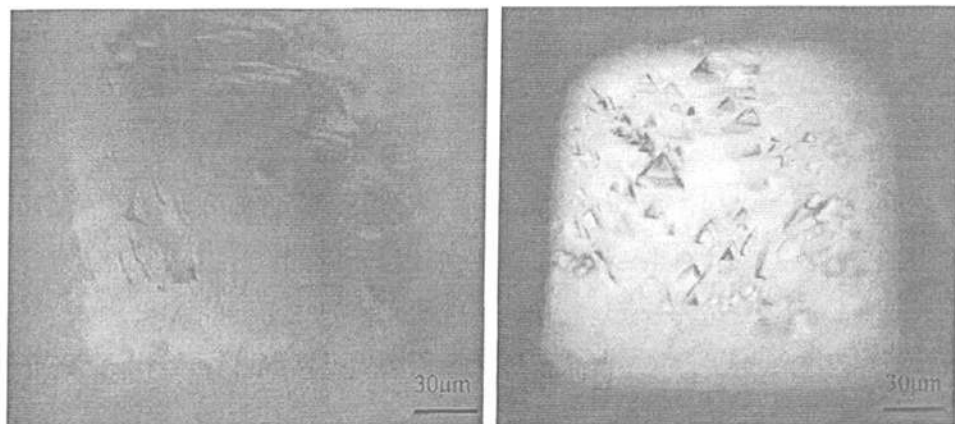


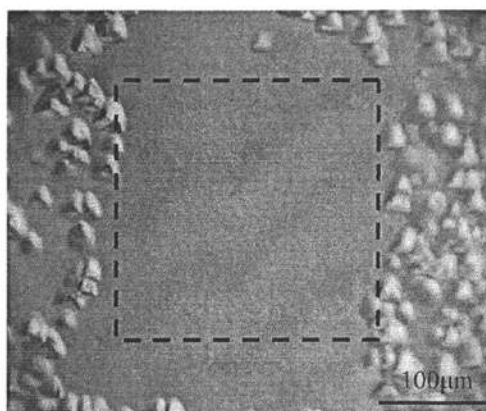
图 5.7 台面阶三个腐蚀层面的示意图,其中 L1 为退火前的腐蚀面, L2 为退火后再减薄 $100\mu\text{m}$ 后的腐蚀面, L3 为退火后再减薄 $300\mu\text{m}$ 后的腐蚀面。

对于边长只有 $200\mu\text{m}$ 的台面阶,退火之后,腐蚀坑向台面阶表层区域运动的现象非常明显,如图所示,图 5.8 (a) 显示了退火前 L1 腐蚀层上腐蚀坑的分布,图 5.8 (b) 显示了 L2 腐蚀层上腐蚀坑的分布,结果发现表面层中腐蚀坑有明显的增殖,图 5.8 (c) 显示出 L3 腐蚀层上腐蚀坑的分布,这时台面下方的区域几乎没有任何腐蚀坑。图 5.9 是多个台面结构的材料经过退火后,其体内 $300\mu\text{m}$ 处腐蚀坑的情况,所有台面下方腐蚀坑均有明显下降的现象。



(a) L1 腐蚀层面

(b) L2 腐蚀层面



(c) L3 腐蚀层面

图 5.8 边长为 200μm 的台面阶退火前后腐蚀坑的变化, 其中 (a)、(b) 和 (c) 分别显示了 L1 层面、L2 层面和 L3 层面的腐蚀坑分布。

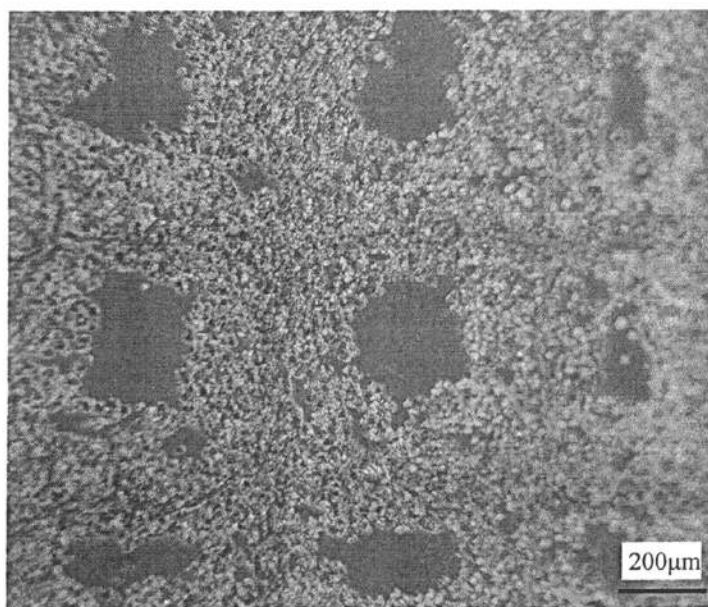


图 5.9 多个台面结构在 L3 腐蚀层面的形貌

对于边长较长的台面阶, 腐蚀坑在该台面四周的集聚现象依然明显 (见图 5.10), 近边缘区域腐蚀坑密度也有明显的下降, 但未能使中间区域的腐蚀坑完全消除。

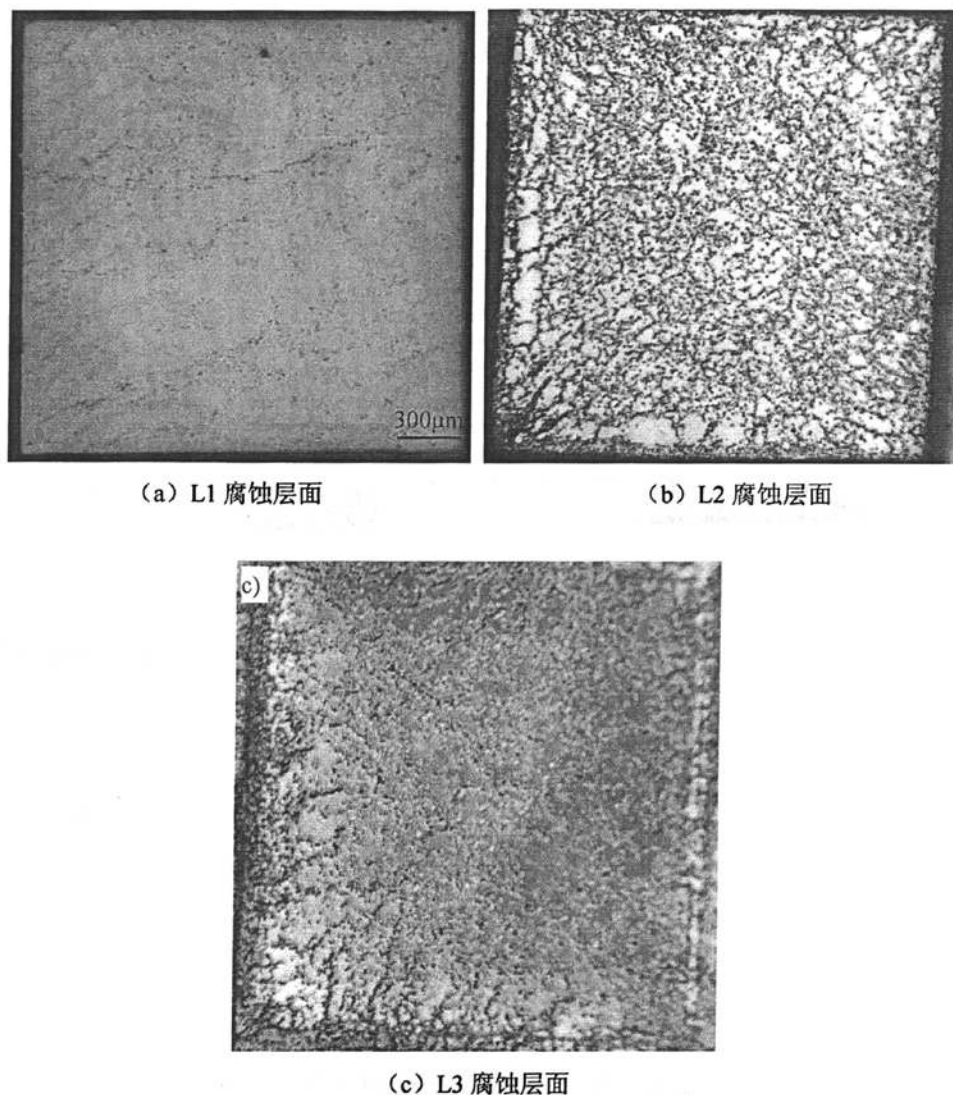


图 5.10 边长为 $2000\mu\text{m}$ 的台面阶退火前后腐蚀坑的变化，其中 (a)、(b) 和 (c) 分别显示了 L1 层面、L2 层面和 L3 层面的腐蚀坑分布。

以上现象说明两个问题，一是 Everson 腐蚀坑肯定是揭示了材料中存在的某种微小尺寸的缺陷，二是这类缺陷像 Si 材料中的杂质那样，具有类似于表面吸杂的效应。该结果同时还表明，在碲锌镉材料上制备微台面结构，通过增加材料缺陷可扩散到表面的面积以及减小扩散的距离，可使得材料中微缺陷密度大幅度下降。

在微台面结构的碲锌镉衬底上进行碲镉汞外延同样具有降低外延材料位错的功能^[6]，但该技术由于在外延过程中，台面上外延层逐渐由正方形转变为六边

形,并进一步向三角形转变,因而无法在碲镉汞红外焦平面器件中获得实际应用,平面型的具有低微缺陷密度微台面结构的碲锌镉衬底材料有可能为获得类似结构的碲镉汞液相外延提供一条新的技术路线。

5.4 退火晶片的杂质变化

由于缺乏 Te 的平衡蒸气压,样品表面层的结构会因晶体化学配比失去平衡而受到破坏,另一方面,退火过程中夹杂物和微缺陷也不断地向表面扩散和富集,又进一步破坏了表面层的晶体结构。从理论上分析,表面损伤层将为杂质提供势阱,杂质原子一旦落入势阱内便不能再跃出,即形成表面吸杂效应。由于碲锌镉材料缺陷与材料中的杂质有着密切的关系,对杂质在退火过程中的行为的研究将有助于加深对夹杂物和微缺陷性质的认识。

实验中本文选择了两组测试样品,每一组的两块样品位于同一晶片上的相邻区域,即假定每一组样品中原始的杂质浓度是相同的。第一组样品 2355-B-1 和 2355-B-4 位于晶锭的头部样品,第二组样品 2355-B-22 和 2355-B-23 位于晶锭的尾部样品,其中 2355-B-4 和 2355-B-23 晶片为原生样品,2355-B-1 和 2355-B-22 晶片是经过退火处理的样品,退火采用 CdZnTe 多晶料粉末掩埋工艺,退火温度和时间分别为 750⁰C 和 48 小时。四个样品都经过减薄抛光,并且已去除损失层。

首先本文来分析杂质在碲锌镉晶体中不同位置的分布情况,表 5.2 给出了 13 种常见杂质在四个碲锌镉材料晶片中含量的测试结果。由于这些元素在 CdZnTe 材料中的分凝系数各不相同,因此在生长过程中,它们分布在晶锭不同部位的浓度也不相同。

表 5.2 碲锌镉晶片中的杂质含量测试结果

分凝系数	元素	K_0 (文献 ^[7])	K_0 (文献 ^[8])	2355-B-4	2355-B-23	2355-B-1	2355-B-22
K<<1	Ga	0.01	1.91	<0.005	<0.01	<0.005	<0.005
	Al	0.016	3.9	0.04	1.6	1.8	0.09
	Cu	0.038	相当	<0.008	<0.007	<0.005	<0.005
	Na	0.04	0.68	0.003	0.02	0.008	0.01

	Li	0.088	相当	<0.005	<0.005	<0.001	<0.001
	Cl	0.15	相当	0.01	0.20	0.05	0.14
K<1	Ag	0.2	相当	<0.04	<0.08	<0.05	<0.05
	Mg	0.29	相当	0.05	0.01	0.01	0.04
	In	0.43	1.30	<0.03	<0.04	<0.04	<0.04
	Se	0.97	相当	<0.03	<0.07	<0.02	<0.02
K≈1	Si	1.05	相当	0.07	0.09	0.01	0.06
	K	1.21	0.55	<i>≤0.21</i>	<i>≤0.25</i>	<i>≤0.17</i>	<i>≤0.40</i>
K>1	S	3.2	相当	0.009	0.10	0.03	0.06

注：(1) K 元素可能存在测试干扰，所测数据用斜体字标识；(2) 含量为 ppm, wt；

比较未经退火的头部晶片 (2355-B-4) 和尾部晶片 (2355-B-23) 的杂质含量可以看出，根据文献 7 给出的分凝系数，Ga、Al、Na、Cl 等元素在 CdZnTe 晶体中的分凝系数小于 1，导致它们明显富集在晶锭的尾部，但部分杂质如 Cu、Li、Ag 和 In 等，虽然分凝系数小于 1，但在晶锭的头尾含量分布相差不大，甚至如 Mg 含量在晶锭的头部还略高于尾部。对于 Se、Si 和 K 在 CdZnTe 晶体中的分凝系数相当，在晶锭的头尾部含量分布相差不大，而 S 元素虽然在 CdZnTe 晶体中的分凝系数大于 1，却没有在头部富集。表 5.3 总结了这些杂质元素在该晶锭的分布规律，绝大多数杂质元素在该晶锭的分布符合生长过程中的分凝作用规律。对照文献 8 中报道的分凝系数 K_0 (见表 5.2)，发现不同的实验条件下， K_0 值会有一定的差异。

表 5.3 不同杂质元素在编号 2355 晶锭中的位置分布规律

分凝系数	元素	分布情况
K<1	Ga、Al、Na、Cl	明显富集在晶锭尾部元素
	Cu、Li、Ag 和 In	含量分布相差不大

	Mg	含量在晶锭的头部还略高于尾部
K=1	Se、Si 和 K	在晶锭的头尾含量分布相差不大
K>1	S	却在尾部富集

图 5.11 给出了原生晶片与退火晶片的杂质含量对比结果，尽管图中已标明所测得的数据可能存在最多 30% 的绝对误差，但本文依然发现，如果假设每一组样品中原始的杂质浓度是相同的话，那么退火晶片的杂质含量相比较于未退火晶片的杂质含量有着明显的变化。也就是说，在退火的作用下，杂质进行了重新分布。由图可知，与未退火晶片 2355-B-23 相比较，退火晶片 2355-B-22 中绝大部分的杂质含量降低了。

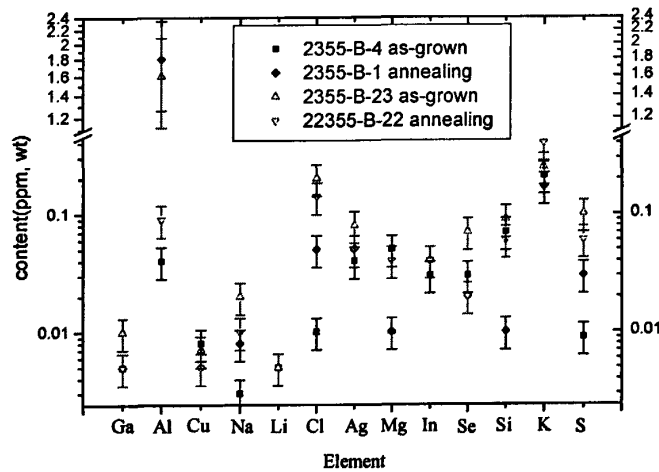


图 5.11 原生晶片与退火晶片的杂质含量对比

杂质元素在退火过程中具体的变化总结在表 5.4。根据表 5.4 的显示结果，退火样品 2355-B-22 的杂质减少趋势要比 2355-B-1 的更为明显。从腐蚀坑密度的变化来看，2355-B-1 的腐蚀坑体密度由 $7.2 \times 10^7 \text{cm}^{-3}$ 降至 $6.4 \times 10^7 \text{cm}^{-3}$ ，而 2355-B-22 的腐蚀坑体密度由 $2.24 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$ 降至 $8.2 \times 10^7 \text{cm}^{-3}$ ，后者内部微缺陷的下降更为显著，如果微缺陷和杂质相关联，则该变化趋势和材料杂质浓度的变化是吻合的。同样，再看晶片的结构完整性，2355-B-1 的双晶半峰宽由 27.0arcsecs 降到 24.1arcsecs，2355-B-22 的半峰宽由 28.4arcsecs 降到 21.6arcsecs，双晶半峰

宽及其变化与微缺陷的密度及其变化规律也是吻合的。

表 5.4 退火前后晶片杂质元素含量变化趋势

退火后杂质的变化趋势	B-4 与 B-1 晶片的测试结果	B-23 与 B-22 晶片的测试结果
增加	Al、Na、Cl、S	Mg
减少	Li、Mg、Si	Ga、Al、Na、Li、Ag、Se
相当	Ga、Cu、Ag、In、Se、K	Cu、Cl、In、Si、K、S

尽管也存在部分元素的变化趋势不一样,但总的结果表明,杂质元素在退火后将会在晶体中重新分布,大多数的杂质会向表面迁移,杂质和微缺陷在退火过程中的迁移方向和浓度变化趋势是一致的,这表明杂质、微缺陷及夹杂物之间有着相互依存的关系,杂质不仅参与了微缺陷和夹杂物的形成过程,同时,也参与了这些缺陷的运动过程。

5.5 本章小结

研究发现,碲锌镉材料中的缺陷在退火条件下是会发生变化的。采用加镉分压的退火条件工艺,可将 A 类、B 类、C 类和 F 类夹杂物的尺寸减小到 1 微米以下,即从红外透射显微镜中消失,对其他类型的夹杂物而言,退火对缺陷的尺寸和密度也有明显的抑制作用。经分析,这类体缺陷得以消除的机理是,缺陷中的碲或镉沉淀物通过和扩散进入的镉原子或碲原子构成过饱和气体,进而沿着缺陷四周向内发生气相外延,使缺陷的尺寸减小。

退火除了能减小或消除夹杂物缺陷,对腐蚀坑相应的微缺陷也有明显的作用,在退火条件下,微缺陷将向材料的表面运动,中间区域的微缺陷密度可成倍下降。将碲锌镉材料加工成微台面结构后,即增加了材料缺陷可扩散到表面的面积,并同时减小了扩散的距离,通过退火可将台面下方材料中的微缺陷全部去除,进而获得局部无任何微缺陷的材料,该技术有望被用来制备新型的碲锌镉衬底材料。

与此同时,由于退火系统的气相成分中缺乏碲分压,加上体内缺陷向表面的迁移,退火工艺也将在晶片表面造成一定厚度的损伤层。对于 1.0~1.5mm 厚度的碲锌镉材料,比较合适的工艺条件是采用 820℃ 样品温度和 630℃ 镉源温度退火 60 小时,该工艺条件所产生的损伤层不超过 70μm,经退火后的材料在使用前

需去掉表面损伤层。

在碲锌镉材料缺陷被抑制的过程中,材料的杂质浓度也随之减小,大多数的杂质将伴随微缺陷一起向表面迁移,杂质、微缺陷和夹杂物在退火过程中的变化趋势是一致的,杂质和碲锌镉材料缺陷的关联性再一次得到了证实。

参考文献

- ¹ H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, J. J. Kennedy, et al., Recipe to minimize Te precipitation in CdTe and (Cd,Zn)Te crystals[J], J. Vac. Sci. Technol, 1992,B10:1476-1484
- ² H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, J. B. Parkinson, J. J. Kennedy, B. Dean, C. J. Johnson, G. T. Neugebauer, J. Sepich, Pok Kai Liao, Thermomigration of tellurium precipitates and improvement of cadmium zinc telluride substrate characteristics for the fabrication of LWIR mercury cadmium telluride photodiodes, Journal of Electronic Materials, 1993, 22(8):1073-80
- ³ M. Bruder, H. -J. Schwarz, R. Schmitt, et al., J. Cryst. Growth (Netherlands) 1993,11:148-51
- ⁴ 刘从峰, 方维政, 涂步华, 孙士文, 杨建荣, 碲锌镉表面腐蚀坑所对应缺陷的特性研究, 激光与红外, 2005, 35 (11): P849-852
- ⁵ J. Shen, D. K. Aidun, L. L. Regel, and W. R. Wilcox, Effect of Annealing on CdTe Microstructure, Mater. Sci. Eng., 1993, B16:182-5
- ⁶ David R. Rhiger, Sanghamitra Sen, and Elie Gordon, J. electronic Materials, 2000,29(6):669
- ⁷ 李国强, 高电阻 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 的晶体生长、性能表征及退火改性西北工业大学博士学位论文 (2004)
- ⁸ MG. Astles, Impurity doping of CdTe, in Peter Capper edited "Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds", Published by INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 1994

第六章 生长工艺的改变对碲锌镉材料缺陷的影响

对碲锌镉材料缺陷行为的研究同样可以通过改变材料的生长条件来进行,对碲锌镉材料缺陷行为研究的最终目的也是设法通过改进生长工艺来抑制材料缺陷在材料中的形成。根据前面对碲锌镉材料缺陷特性研究结果的分析,发现碲锌镉材料缺陷与杂质含量和化学配比密切相关,即应当从杂质浓度和化学配比两个角度来控制碲锌镉材料缺陷的形成,因此,本章将重点关注与杂质浓度和化学配比控制相关的碳膜工艺、pBN 膜坩埚技术、生长过程中的化学配比控制与 Cd 源分压控制技术、分步降温技术及淬火降温等工艺技术对材料缺陷的影响,进一步探究缺陷的形成机理,寻求抑制缺陷形成的工艺途径。

6.1 坩埚技术的改进对碲锌镉材料缺陷的影响

碲锌镉晶体生长常规的坩埚技术是采用熏碳工艺在石英管内壁镀上一层表面光滑的碳膜,但由于原材料对碳膜的刮伤以及局部碳膜的剥落会给材料引入碳的沾污,结合前面的研究结果来看,碲锌镉材料的夹杂物很多是与碳的夹杂有关,因此,通过改进熏碳工艺或更换坩埚镀膜工艺将有助于进一步了解碲锌镉材料缺陷与杂质的关系。

6.1.1 石英坩埚碳膜工艺的改进对缺陷的影响

碳膜的质量与石英管的质量以及碳膜制备工艺密切相关,石英管的质量主要体现在内壁的光洁度,这会对制备碳膜的光洁度产生影响,碳膜制备工艺则决定了碳膜附着石英管壁的牢度和碳膜厚度的控制精度及均匀性。材料中的碳杂质主要来源于碳膜的剥落,因此,碳膜制备工艺对材料缺陷的影响应当更大。

在对熏碳镀膜工艺进行深入的研究之前,所制备的碳膜的附着力和均匀性都比较差,石英管内壁常有碳膜翘起和剥落的现象,从生长出晶锭的侧面可清楚地看到碳膜剥落的现象(如图6.1(a)所示),将晶锭从石英管中取出后,发现原生晶体的侧表面凹凸不平,存在许多圆形小坑,凹坑的形成是由于碳膜剥落导致材料直接与石英壁接触,两者之间发生粘连,一些碲锌镉材料被粘在石英管内壁上(如图6.1(b)所示)。凹坑的存在还容易引起侧壁成核,并导致晶界或孪晶的形成,图6.1(c)是这种工艺条件下生长的晶锭经过研磨后的表面形貌照片,

可以看到, 整个锭条存在着较多的晶界和孪晶。此外, 脱落的碳膜也容易被包裹到碲锌镉晶体材料中, 并且碳膜的碎屑也会以杂质或杂质团的形式在晶体中形成缺陷, 从前文对碲锌镉夹杂物缺陷的元素分析结果中, 也可以看出碳元素是夹杂物中主要的杂质元素。

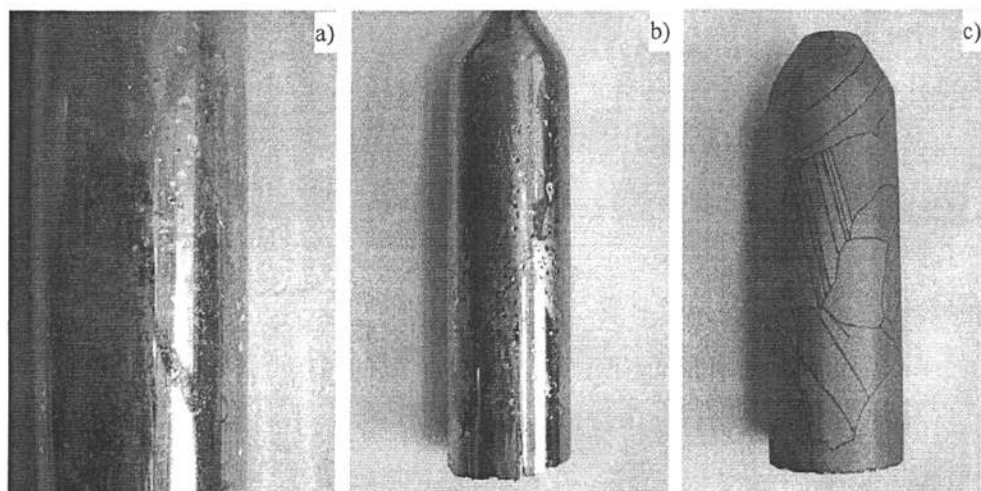


图 6.1 采用改进前熏碳工艺的生长结果 (a) 碳膜附着石英坩埚内壁的形貌 (b) 研磨前的晶锭外貌 (c) 研磨后的晶锭外貌

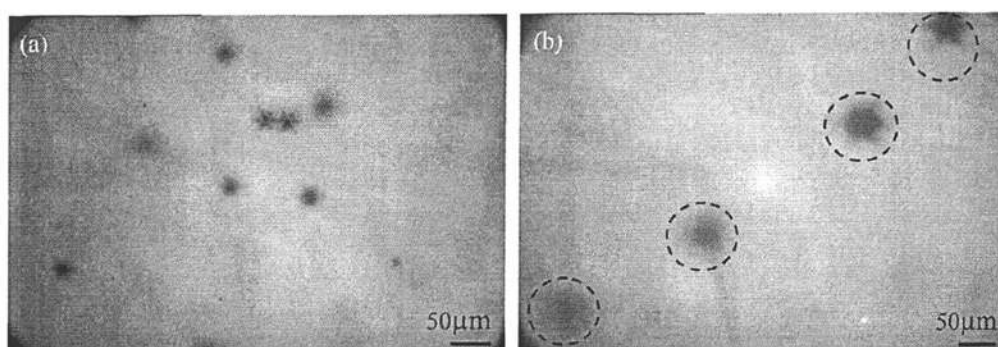


图 6.2 采用改进前熏碳工艺的生长晶体中的夹杂物存在高密度 (a) 和大尺寸 (b) 的特征

对这种工艺条件下生长的碲锌镉材料缺陷进行观察的结果是, 材料中夹杂物的密度较高或者尺寸较大, 其密度大约为 $3\sim 6\times 10^4\text{cm}^{-3}$, 或者尺寸在 $30\mu\text{m}$ 以上, 图 6.2 给出其夹杂物的典型特征图, 晶片的厚度均在 1mm 左右, 图片视场面积约为 $2.5\times 10^{-3}\text{cm}^2$, 其中图 6.2 (a) 的晶片含有 11 个尺寸大约为 $30\mu\text{m}$ 的夹杂物, 计算所得缺陷密度约为 $4\times 10^4\text{cm}^{-3}$, 图 6.2 (b) 的晶片含有 4 个尺寸大约为 $80\mu\text{m}$

的夹杂物，计算所得缺陷密度约为 $1.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 。材料中的腐蚀坑密度也较高，其中绝大多数的密度在 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以上（腐蚀厚度约为 $10 \mu\text{m}$ ），图 6.3 显示了熏碳工艺改进前对碲锌镉材料 EPD 的实际控制水平。

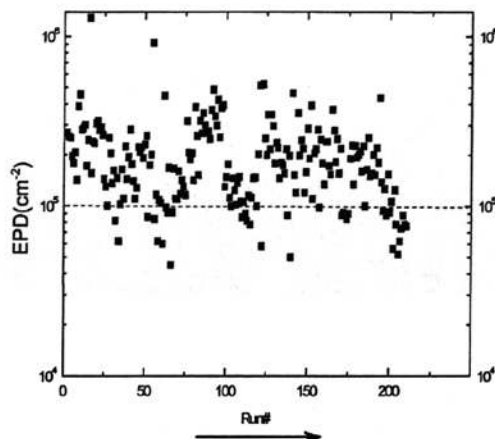


图 6.3 熏碳工艺改进前碲锌镉材料 EPD 的控制水平

针对碳膜存在的质量问题，本文对熏碳镀膜工艺进行了研究和改进，经过工艺改进后，石英管壁碳膜剥落的现象明显改善，原生晶体表面非常光亮，如图 6.4 (a) 和 (b) 所示。结果显示碳膜和石英管内壁结合的牢固度得到了明显的改善，碳膜起到了较好的隔离作用。从研磨后的晶锭表面（见图 6.4 (c)）看，晶界和孪晶也有所减少，可以沿着 (111) 孪晶面进行切割供片，这表明新的碳膜对抑制界面边缘成核也有一定的作用。

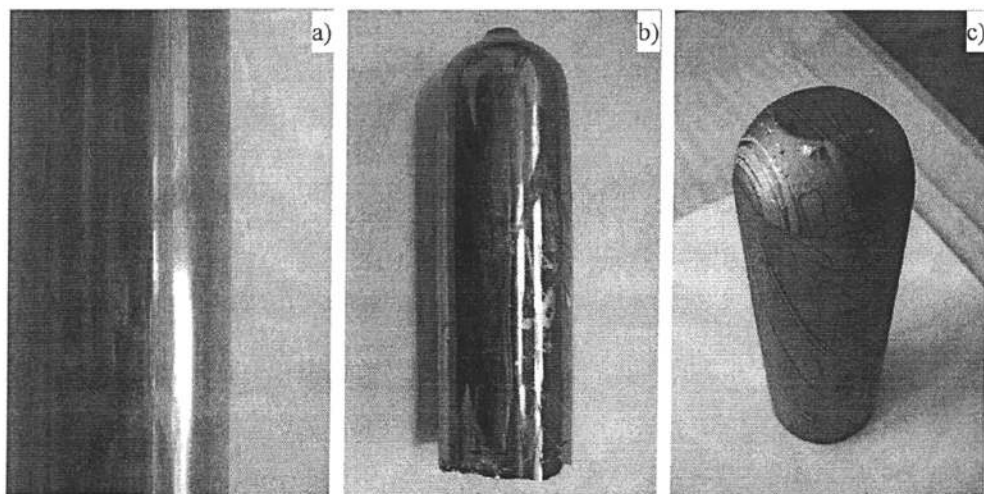


图 6.4 采用改进后熏碳工艺的生长结果 (a) 碳膜附着石英坩埚内壁的形貌 (b) 研磨前的晶锭外貌 (c) 研磨后的晶锭外貌

对材料缺陷的分析结果也显示,熏碳工艺的改进对夹杂物的形成有着很大的抑制作用,缺陷的密度降低到 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ 左右,尺寸控制在 $15 \mu\text{m}$ 以下。图6.5给出夹杂物密度的示意图,在 1mm 厚度的晶片中,含有三个尺寸大约为 $10 \mu\text{m}$ 的夹杂物,视场面积约为 $2 \times 10^{-3} \text{cm}^2$,计算所得缺陷密度约为 $1.5 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ 。晶片的腐蚀坑密度也有明显的下降,图6.6给出了熏碳工艺改进后碲锌镉材料EPD的控制水平,EPD明显降到了 $5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以下(腐蚀厚度约为 $10 \mu\text{m}$)。

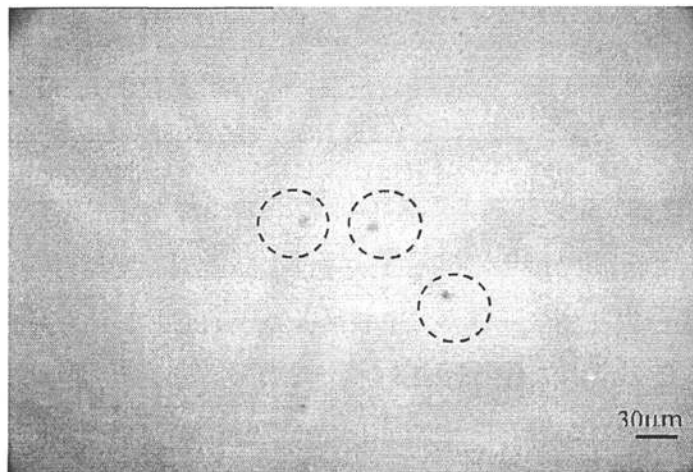


图 6.5 熏碳工艺改进后的夹杂物形貌特征

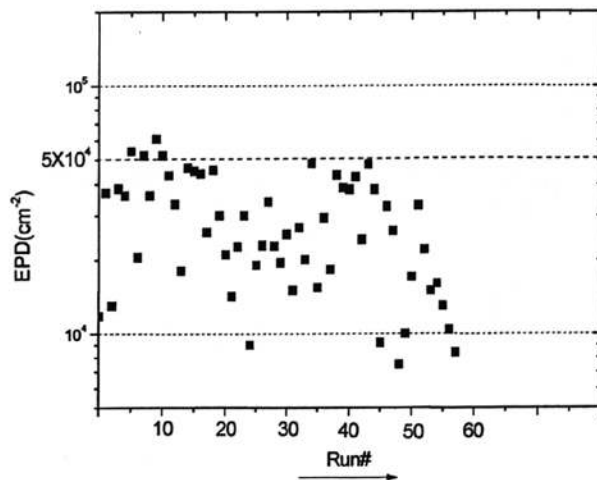


图 6.6 熏碳工艺改进后碲锌镉材料 EPD 的控制水平

以上结果表明,石英管碳膜的脱落是导致碲锌镉材料形成高密度、大尺寸夹杂物和微缺陷的主要因素。大尺寸的夹杂物的形成有两种可能性,一是由

裹在材料中的碳膜颗粒造成的，材料中过饱和的Cd空位或Te空位在降温过程中会集聚在这些杂质附近形成过量的Te或Cd；二是碳以原子的形式掺入碲锌镉材料，并且碳原子和空位在降温过程中同时聚集，形成富碲或富镉的夹杂物。两种模型在实验上均有可能，但目前难以从实验结果中加以区分。微缺陷和碳原子的关系以前并未认识到，从现有结果分析，高密度微缺陷的起源，同样也可能和材料中的杂质含量有关，同样可能是一种由过饱和的Cd空位或Te空位在碳原子附近聚集而成的析出物。

6.1.2 采用氮化硼（pBN）膜坩埚后缺陷的变化

受以上结果的启发，继续对管壁的改进能否更好地抑制碲锌镉材料的缺陷成为本文进一步的研究内容。历史上 Garg 等人^[1]曾使用石墨坩埚进行了布里奇曼法 CdZnTe 晶体的生长，相比较于常用的镀碳的石英坩埚，腐蚀坑密度（EPD）降低到 $2\sim 3\times 10^4\text{cm}^{-2}$ ，晶体完整性有着明显的提高，但结果也表明由于石墨的使用，杂质渗透到熔体中进而降低了材料的光电特性。1995 年，Rajaram Shetty^[2]提出了采用 pBN 膜替代碳膜的石英管坩埚制备工艺，一些概述性文章也提到了采用 pBN 膜坩埚的工艺技术，但均没有深入地研究 pBN 膜对碲锌镉材料缺陷的影响。

正如表 2.1 的比较，pBN 比其他材料有很多优点，而最大好处是其强度远大于石墨和碳，可以彻底避免装料过程原材料对膜的划伤，保持坩埚表面的光洁度，其次是在材料合成、生长过程中，pBN 膜与石英之间热膨胀系数的差异很小，不容易因热应力产生翘起和剥落。因此，本文在生长工艺中引入 pBN 膜管壁工艺，图 6.7 (a) 给出了采用该工艺所获得锭条的外形照片，晶体表面很光滑，研磨后发现除少量孪晶和极少晶界外（见图 6.7 (b)），晶体的成晶率也有了进一步的提高。

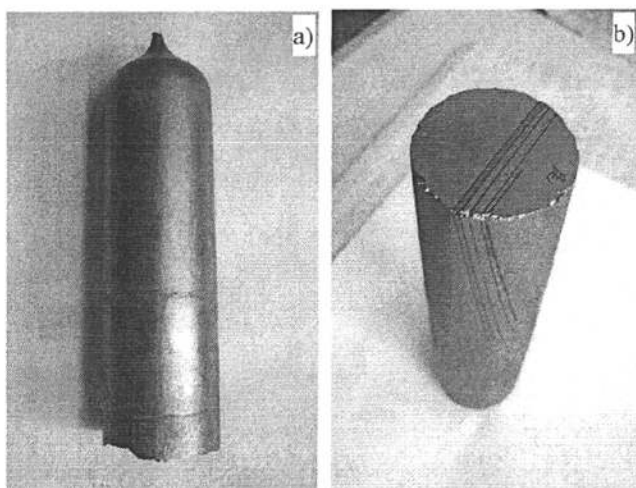


图 6.7 采用氮化硼膜坩埚工艺的生长结果 (a) 研磨前的晶锭外貌 (b) 研磨后的晶锭外貌

为了研究氮化硼膜坩埚技术对碲锌镉缺陷密度的影响, 本文选取了具有代表性的、分别使用改进型碳膜石英坩埚的2611晶锭和氮化硼膜坩埚技术生长的2636晶锭进行比较, 从这两根晶锭沿着(111)孪晶面切成的晶片中, 选择编号为2611-5和2636-5晶片来作比较。表6.1给出了这两个晶片的材料性能测试结果, 显然, 从X光摇摆曲线半峰宽的比较来看, 2636-5晶片的晶格完整性更好。从夹杂物缺陷密度的比较来看, 2636-5晶片的夹杂物尺寸进一步得到了降低, 只有 $2\mu\text{m}$, 体密度也不超过 $4\times 10^3\text{cm}^{-3}$ 。从EPD的数据比较来看, 2636-5晶片的EPD也有明显的降低, 体密度只有 $8\times 10^6\text{cm}^{-3}$ (腐蚀厚度约为 $10\mu\text{m}$, 其面密度只有 $8\times 10^3\text{cm}^{-2}$)。

表6.1 材料性能测试结果比较

编号	半峰宽	夹杂物尺寸及密度	腐蚀坑分布及密度
2611-5	28.4 arcsecs	A类夹杂, 尺寸小于 $10\mu\text{m}$ 密度 $<1\times 10^4\text{cm}^{-3}$	网格线度: $200\mu\text{m}$ EPD: $3\times 10^7\text{cm}^{-3}$
2636-5	22.3 arcsecs	F类缺陷, 尺寸小于 $2\mu\text{m}$ 密度 $<4\times 10^3\text{cm}^{-3}$	网络结构分布不明显 EPD: $8\times 10^6\text{cm}^{-3}$

图6.8还显示了这两个晶片的(111)B面Everson腐蚀坑的分布特征, 在2611-5晶片上出现的腐蚀坑网络化结构并未出现在2636-5晶片上, 取而代之的是离散的、较为均匀的腐蚀坑分布, 虽然腐蚀坑网络化结构在半导体化合物生长中是很难避免^[3], 但由于缺陷密度的降低, 没有拥有足够多的微缺陷在晶体中集聚成网络化结构, 因此随着网络结构线上腐蚀坑密度的减少, 网络结构分布也不再明显。

根据大量晶片的统计结果表明,通过应用pBN技术,碲锌镉材料的腐蚀坑面密度已经控制在 $10^3 \sim 10^4 \text{cm}^{-2}$ 范围内,这属于国际上报道的、使用各种技术所能获得的最好水平^[4,5]。

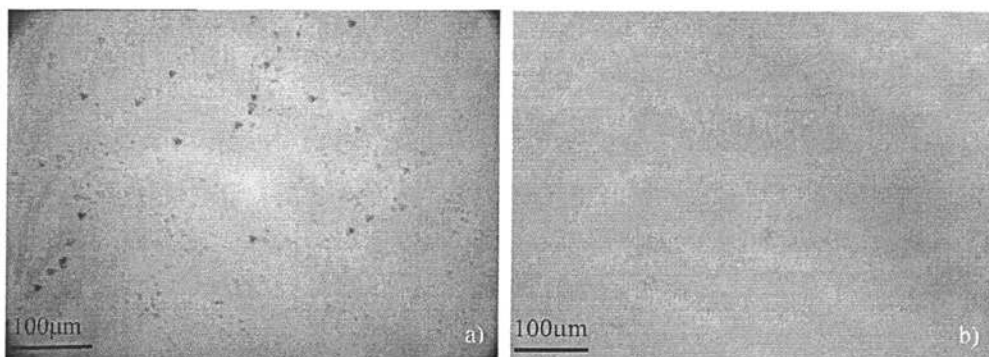


图 6.8 碲锌镉(111)B 面腐蚀坑分布特征比较,其中(a)为 2611-5 晶片,(b)为 2636-5 晶片。

采用 BN 膜生长技术后,夹杂物和微缺陷的密度具有明显的降低,这时,碳已经不可能成为缺陷形成的主要因素,由于夹杂物密度的降低和尺寸的减小,使用前文中的实验方法测出夹杂物中的杂质已经不可能,继续使用夹杂物来定义 F 类缺陷并不一定合理,因为还不能排除这些缺陷完全是由 Cd 空位或 Te 空位在降温过程中过饱和析出而成,但总的说来, F 类体缺陷除了不能确认是否含有杂质外,和 A 类、C 类等夹杂物在形态和运动规律上并无本质上的差异,因此,本文认为,其基本性质也无本质上的差异。

同时,该结果进一步证明了夹杂物以及高密度的微缺陷和碳杂质的存在着关联,对于此时的微缺陷,尽管不能和碳原子关联,但与其它杂质关联的可能性还是存在的,例如前文所讨论的可能存在的氧或其他杂质元素,当然目前也不能排除这些缺陷纯粹来自于微小的 Cd 或 Te 沉淀物。

6.2 化学配比的控制对碲锌镉缺陷的影响

前文的研究证实,碲锌镉材料的夹杂物和微缺陷与工艺中碳膜引入的 C 颗粒或 C 杂质有着直接的关系,但是, C 颗粒或 C 杂质并不是影响夹杂物、微缺陷密度和尺寸的唯一因素。通过对大量实验结果的观察,本文发现生长过程中母液和晶体的化学配比也会对碲锌镉材料的缺陷产生影响,如不同的化学配比会形成不同形状的夹杂物,为此,本文对化学配比在缺陷形成过程中的作用进行了专

门的研究。

根据热力学质量作用定律,生长过程中形成的 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 晶体中总是存在着一定的本征点缺陷,主要是镉空位或碲空位,这些缺陷的存在使得碲锌镉晶体的化学配比出现一定的偏离,这种偏离取决于生长坩埚中 Te 分压和 Cd 分压的比例和大小。在实际生长系统中,几乎无法将 Te 分压和 Cd 分压调整到晶体呈现准化学配比的状态,即系统中总是处于一定的富碲状态或富镉状态。根据相图,在这样的状态下,刚生长出的晶体随着温度下降会呈现化学配比偏离增大的现象,尤其是在富碲状态下,化学配比的偏离会相当严重,因此如何控制好化学配比也是抑制缺陷形成和长大的一个重要因素。

6.2.1 影响生长状态下材料化学配比的因素

生长状态下碲锌镉晶体的化学配比取决于母液的化学配比,也就是取决于气相中 Cd 分压和 Te 分压的配比,对母液化学配比的影响来源于三个方面,包括配料时的称量误差 Δ 、封闭石英管时因高温引起的原材料中 Cd 的挥发损失以及生长时空间气体分压之差(Cd 约占气体原子的 96%)引起的化学配比偏离。由于熔体上方生成的气相主要由 Cd 蒸气组成,Te 蒸气压可忽略。

首先,对于总重量为 W 的 CdZnTe 三元化合物 $(\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y)_{0.5-\delta}\text{Te}_{0.5+\delta}$ 原材料而言,称料误差 Δ 引起的原材料的化学匹配偏离量约为 $2\Delta/W$,以总质量为 1600g 为例,0.1g 的称量误差引起的化学匹配偏离量 δ 约为 1.25×10^{-4} 。

其次,封闭在熔体上方的 Cd 蒸气质量可用理想气体方程来估算,即克拉珀龙方程:

$$n = \frac{m_{\text{Cd}}}{M_{\text{Cd}}} = \frac{PV_c}{RT} \quad (6.1)$$

式中 n 为熔体上方密闭体积的 Cd 摩尔数, m_{Cd} 及 M_{Cd} 分别是 Cd 元素的质量及摩尔质量, P 是此温度下 CdZnTe 熔体的 Cd 平衡分压, V_c 为封管后安瓿中熔体上方自由空间体积, R 为理想气体常数, T 为熔体的温度。实际操作中,将水装入石英管,水位至石英管密封的位置,即可知道总体积 V_t ,然后根据配料时原材料的总质量计算熔化的体积 V_m ,这样就可以计算出 $V_c = V_t - V_m$ 。实际使用的石英坩埚中, V_c 约为 140cm^3 ,气相中 Cd 原子的 Mole 数可根据理想气体方程来进行计算,

$$n_{Cd} = \frac{P_{Cd}V_c}{RT} \quad (6.2)$$

式中 P_{Cd} 是 Cd 的分压, R 为气体常数, 为 $8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。根据相图 (见图 6.9), 1100°C 下富碲熔体的 Cd 分压将小于 2atm (即如图 6.9 中 A 点所出的位置), 而富镉熔体的 Cd 分压则大于 2atm (即如图 6.9 中 B 点所出的位置), 熔体究竟处于图中直线上的哪一点将由原材料的化学配比和空间的大小共同决定, 空间气相区的温度分布对结果也会有影响, 以 2atm 为例, 气相中的 Cd 原子重量约为 0.2794g , 由此对母液的化学配比的影响为 3.49×10^{-4} 。由此可见, 对熔体化学配比影响比较大的是生长空间气体分压之差引起的化学配比偏离。

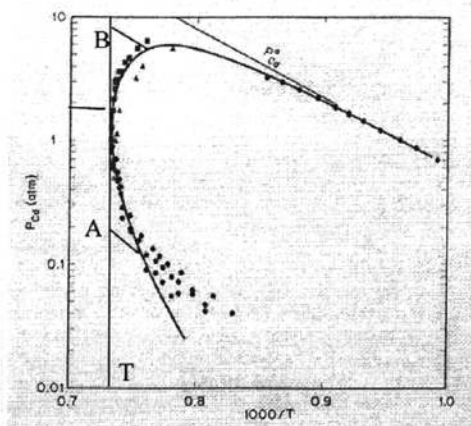


图 6.9 CdTe 材料 P-T 相图

在实际工艺中, 气相 Cd 原子引起的化学配比的偏离是可以通过原材料的化学配比来修正的, 但困难在于根据现有的相图资料, 目前还无法精确地计算出分压和熔体化学配比之间的关系, 因此, 难以根据原材料的化学配比精确地对生长石英坩埚中的 Cd 分压和 Te 分压的状态进行测算。在实际工艺中, 本文曾试图通过调整原材料的化学配比来实现准化学配比条件, 但结果发现这很难实现, 生长出来的晶片总是会出现与化学配比失配有关的 A、B、C 和 F 类夹杂物。

6.2.2 生长过程中的分压控制

更为全面地分析碲锌镉材料的整个生长过程可知, 由于生长出来的碲锌镉晶体本身存在化学配比偏离, 因此, 在生长过程中, 母液的化学配比也会随之发生变化。为寻求对化学配比进行更好的控制, 人们发明了一种利用 Cd 源来控制整个生长过程 Cd 分压的生长技术^[6], 在本文的研究中, 我们特别关注 Cd 源受控条件下生长出的碲锌镉材料气相与不受控条件下的差异。

图 6.10 给出了生长方法改进前后晶片中夹杂物密度和尺寸的变化结果, 实验中坩埚仍采用改进后的碳膜工艺, 其中图 6.10 (a) 和 (b) 分别为富 Cd 生长和 Cd 压控制生长的晶片。根据前文对相图的计算结果, 使用一定量的富 Cd 生长将有助降低化学配比的失衡程度, 但是大多数生长的结果还是避免不了夹杂物

的出现。相比较而言, Cd 压控制生长的晶体体内夹杂物缺陷密度明显减小, 甚至在透射显微镜下观察不到任何夹杂物, 即使在有夹杂物的晶片, 其密度和尺寸也明显减小, 夹杂物密度最高不超过 $1 \times 10^3 \text{cm}^{-3}$, 尺寸均小于 $5 \mu\text{m}$ 。结果显示, 830°C 的 Cd 蒸汽压能够有效地控制熔体的化学配比, 进而抑制由于非平衡化学配比而产生的析出相缺陷。

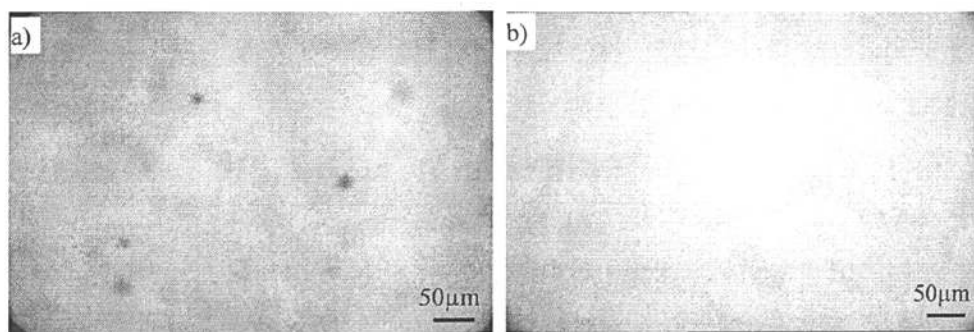


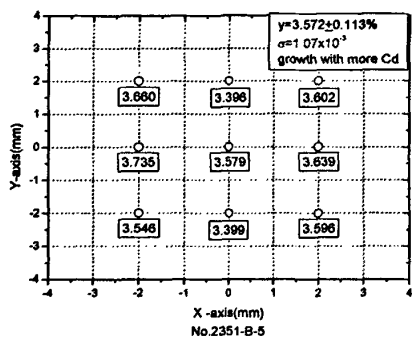
图 6.10 生长方法的改进对夹杂物缺陷的影响, 其中 (a) 为富 Cd 配料生长结果, (b) 为 Cd 压控制生长结果

进一步研究发现, Cd 压控制技术忽略了对 Zn 组分的控制, 由于熔体中的 Zn 会向 Cd 源中不断的输运, 生长的晶体都会出现 Zn 组分梯度增加的可能性。由于 Zn 组分的变化, 晶格常数也将相应变化, 这将给碲镉汞外延材料引入失配位错^[7]。

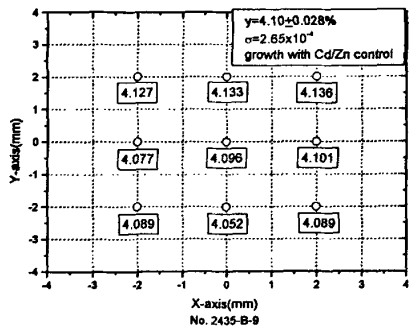
为了在降低缺陷密度的同时能保持 Zn 组分分布的均匀, 本文又对 Cd 源端控制进行了改进, 换 Cd 源为适当化学配比的 Cd/Zn 源。生长结果显示, 对夹杂物的控制效果依然很好。

为检测材料的组分均匀性, 本文借助 X 射线晶体衍射技术进行测试, 经过计算分析, 图 6.11 给出了常规生长 (使用准化学配比的原材料配料) 与 Cd/Zn 源控制生长工艺对碲锌镉材料组分均匀性影响的实验结果, 由于两个晶片在各自晶锭中所处的位置相当, 因此在这里不予考虑分凝引起的组分差异。图中编号为 2351-B-5 的晶片为常规工艺生长的材料, 预配组分为 0.04, 生长后实际测量的平均组分为 0.03572, 组分均匀性的标准误差为 0.113%, 均方差为 1.07×10^{-3} 。编号为 2435-B-9 的晶片为 Cd/Zn 源控制生长的材料, 预配组分为 0.04, 生长后实际测量的平均组分为 0.0410, 两者偏差表现减小, 晶片的标准误差只有 0.028%, 均方差为 2.65×10^{-4} , 组分均匀性也明显得到改善。

结果显示,采用 Cd/Zn 源生长工艺,在降低碲锌镉材料缺陷密度的同时,还能够有效地控制熔体中 Zn 组分的变化,并进而改善碲锌镉材料的组分均匀性。



(a)



(b)

图 6.11 不同生长方法对组分的影响, 其中 (a) 为准化学配比的常规生长, (b) 为 Cd/Zn 源压控制生长

通过 CdZnTe 相图, 可以分析 Cd 压控制生长技术和非 Cd 控制技术的差别, 图 6.12 是工艺中经常使用的碲锌镉材料的相图, 如果生长系统中 Cd 压不受控, 系统一般将处于富碲或富镉状态, 碲锌镉晶体在冷却过程中的轨迹将沿着相图 ACEB 或 ADB 线, 在冷却过程的开始阶段, 材料的化学配比偏离将逐渐增大, 越过 C 点或 D 点后, 化学配比开始减小, 但这时材料的温度已经降低, 过量的 Cd 空位或 Te 空位很难得到外界的补充, 结果晶体将沿着 CFB 冷却, 处于过饱和状态 F 点时, 过饱和的 Cd 空位或 Te 空位将析出而形成缺陷。如果相图 Cd 压受到控制, 晶体将沿着 AC'B 或 AD'B

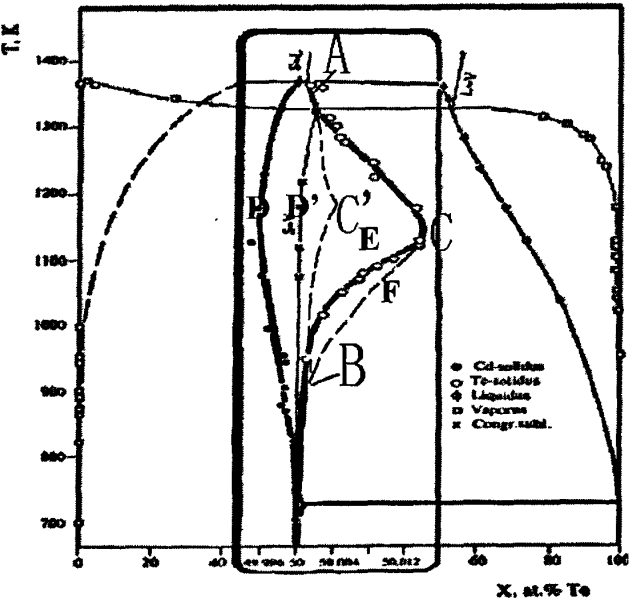


图 6.12 CdTe 材料精细化学配比相图

结果晶体将沿着 CFB 冷却, 处于过饱和状态 F 点时, 过饱和的 Cd 空位或 Te 空位将析出而形成缺陷。如果相图 Cd 压受到控制, 晶体将沿着 AC'B 或 AD'B

降温,产生过饱和的可能性将会大大降低。

Cd 压控制生长技术的结果证实了前面关于碲锌镉材料缺陷的形成与 Cd 空位或 Te 空位在降温过程中因过饱和而析出的有关推想,即它们是一种夹杂物和沉淀物共存的体缺陷。虽然夹杂物的密度和杂质相关,但其尺寸大小和化学配比偏离的程度有关,因此,缺陷的消除不仅和材料中的杂质有关,同时还和材料中的化学配比有关,并且,当杂质浓度被控制到一定的水平以后,因化学配比偏离导致的 Cd 空位或 Te 空位过饱和析出还有可能成为形成碲锌镉材料缺陷的主要因素。

6.3 降温技术对碲锌镉晶体缺陷的影响

既然降温过程会对材料缺陷的形成产生影响,那么,调整晶体的降温过程应该也能对碲锌镉材料中的缺陷产生影响。不同的降温速率是否会造成化学配比的严重失衡以及这种程度的失衡会造成哪种缺陷的形成,如何通过控制降温过程来保持晶体的化学配比平衡,进而抑制缺陷的形成,对这些问题的研究构成了本节的主要研究内容。

6.3.1 分步降温技术对缺陷的影响

根据图 6.12 中的相图可以知道,在 Cd 压控制生长方法中,主要有两个方面影响着材料在降温过程中的化学配比,一个是 Cd 压端的温度控制,另一个是晶体端的降温速率。前者决定着 Cd 蒸气压,进而影响着 Cd 蒸气原子的扩散速度,后者则决定着晶体的降温过程,也决定着熔体化学配比的偏离程度。如果保持在熔体上部空间的 Cd 蒸气压一直比较高,那么就能够保证足够的 Cd 原子扩散进入晶体和富余的 Te 原子结合,从而实现对析出相的抑制。如果晶体温度降温速率比较慢的话,那么将会给 Cd 蒸气原子足够的时间去扩散,这样也不会有沉淀相析出。在上小节利用合适的 Cd 压技术验证了第一个理论推测,而本小节则是验证后一个理论推测。

基于以上的推断,析出相的形成过程也决定于降温程序的设计,设计的关键应该是温度点的设定、降温速率的控制和降温方式。因此,本文采用分步降温技术,其主要思路是利用多段程序分步骤地、以一定慢的速度进行降温,在特定的温度点处停留并保持一定的时间,也就是说在特定的温度点(从相图中可知大约

为 850°C) 到达时, 提供足够慢的速率甚至保持温度来让 Cd 原子充分地扩散至富 Te 晶体中与多余的液态 Te 原子化合。如图 6.13 所示, 虚线显示的是原先的降温程序, 而实线则是新设计的分步降温程序, 可以看出本文增加了多个降温步骤, 降低了降温速率, 延长了保温端的时间, 调整了源压端的温度设计, 对生长坩埚的组分蒸气压进行不断地调整, 以保持整个降温过程中化学配比的平衡。

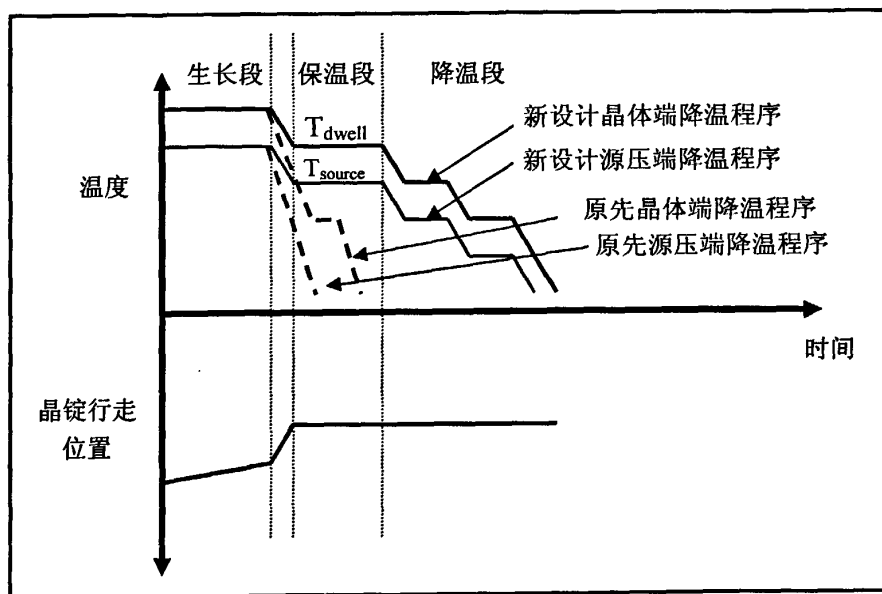


图 6.13 晶体生长降温程序设计示意图

本文比较了不同降温速率的晶体生长结果, 结果表明在相同的 Cd 压温度下, 只有在较慢的降温速率条件下才能有效地抑制沉淀相的析出, 图 6.14 给出了编号分别为 2434 和 2722 的晶体生长时不同的降温程序设计示意图, 图中的温度表示温控表的设定值, 而在炉体内部的实际温度, 还与设定值有一定的差值。这两个晶体在 Cd 源压控制段的设定温度均约为 830°C , 晶体段降温至 850°C 附近时, 2434 晶体的降温速率为 $12^{\circ}\text{C}/\text{hrs}$, 2722 晶体的降温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{hrs}$ 。图 6.15 给出了相应生长结果的夹杂物形貌, 其中 2434 晶体含有 Cd 夹杂, 尺寸小于 $10\mu\text{m}$, 密度约 $1\times 10^3\text{cm}^{-3}$, 而在 2722 晶体中基本无夹杂缺陷。

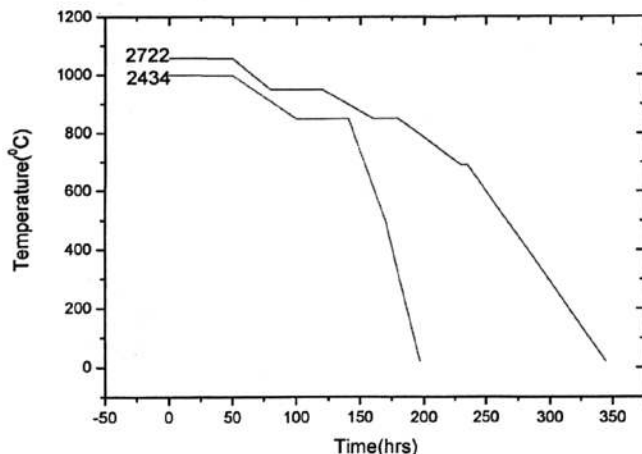


图 6.14 不同的降温程序设计

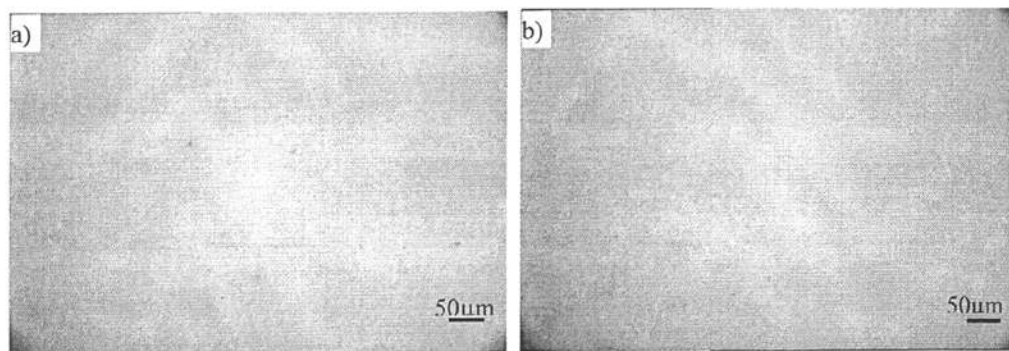


图 6.15 不同的降温程序设计对夹杂物产生的影响, 其中 (a) 为 2434 晶锭夹杂物形貌, (b) 为 2722 晶锭夹杂物形貌

研究表明, 通过降温程序的设计, 也可以改变晶体析出相的含量和尺寸。结合上一节的结果, 说明在 Cd 压生长方法中只有将 Cd 压温度和降温速率同时控制好, 才能彻底抑制析出相的析出。

总之, 分步降温技术很好地验证了相图所描述的沉淀相析出过程, 能够实现降温阶段晶体的化学配比平衡, 有效地降低夹杂物缺陷的密度和尺寸, 甚至完全抑制它们。

6.3.2 淬火技术对缺陷的影响

图 6.12 中的相图给我们的另外一个启示, 就是能否以非常快的降温速率, 让晶体在降温过程中, 避开 ACEB 曲线有可能出现的析出, 而直接沿 AC'B 曲线

或者 AD'B 曲线进行降温,这样的话,虽然过量 Cd 依然很难扩散到母液中,整个过程还是非平衡态,但这个过程是位于 ACEB 曲线的左侧,也就是说不会析出沉淀相,而是将本征点缺陷“冻结”在晶体体内。因此,本文将借助淬火降温技术来研究快速降温对析出物的影响。

淬火获得的晶锭有着明显的生长固液界面的分界线,沿着晶锭淬火前生长区的晶体(111)孪晶面进行切割,获得如图 6.16 所示的淬火样品晶片,从图中可见,淬火后凝固的区域有许多气孔。

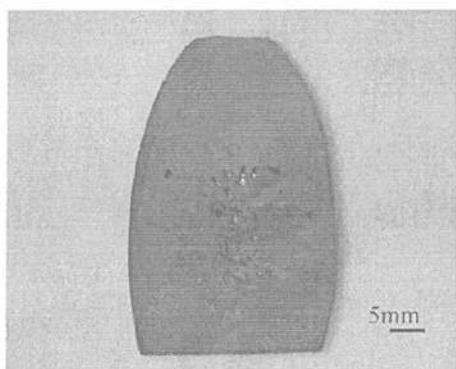


图 6.16 淬火晶片抛光前的外貌

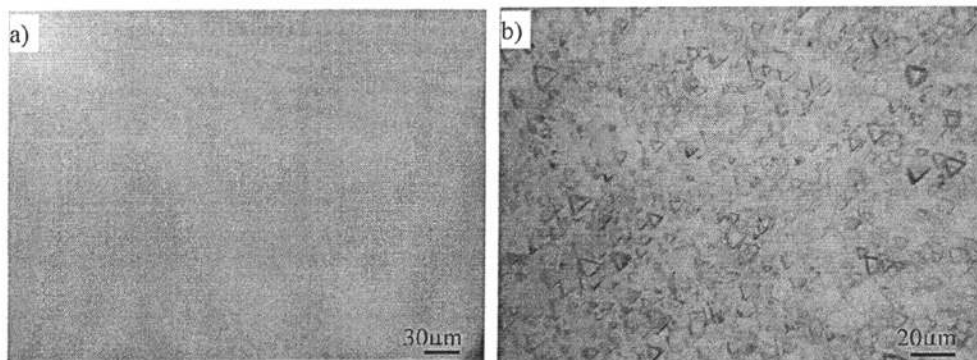


图 6.17 淬火晶片的缺陷测试结果,其中(a)为红外透射显微形貌(b)为腐蚀坑形貌

将样品进行研磨粗抛和精抛后,使用红外透射显微镜来检测该晶片夹杂物缺陷密度。如图 6.17 结果显示,晶片淬火前生长区中没有任何夹杂物,但 EPD (大于 $5 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$) 却远远高于一般工艺生长出的晶片,这说明淬火前生长区域中虽然没有形成较大尺寸的夹杂物,但还是可能形成了许多微缺陷或者尺寸很小的微沉淀物,这些缺陷不能通过红外透射显微镜观察到,但却能够形成腐蚀坑。该结果也表明,微缺陷或者微沉淀物的形成与发展变大需要一定的时间,在淬火的时

候有可能就已经开始析出沉淀相,但在它们还没有发展变大之前,淬火使得它们从高温状态下被直接凝固在晶体内部。图 6.18 的红外透射曲线显示淬火前生长区的透过率在低波数段急剧下降,而淬火后凝固区的透过率却在高波数段反而略略下降。对于 CdZnTe 材料,红外透过率主要是由晶格吸收和自由载流吸收共同决定,淬火前生长区的曲线表明自由载流子吸收特征很明显,因此自由载流子吸收占据主导作用。Kim^[8]使用价带内光吸收机制来解释这一现象,对于 P 型 II-VI 半导体材料,价带被分裂成轻空穴带和重空穴带。轻空穴的电子吸收光子后被激发到重空穴带。空穴浓度越大,电子从轻空穴带中被激发到重空穴带的几率和速度也就越大,这样就增加了光吸收。该结果也揭示了在淬火晶锭中,大量点缺陷被“冻结”在晶体内部,取代了夹杂物的产生,说明夹杂物的形成与点缺陷有着密切联系。Yadava^[9]也认为 CdTe 晶体中 Te 沉淀和夹杂是由过饱和溶解度的 Cd 空位、Te 替位和 Te 间隙原子等形成。目前还不太清楚的是,淬火后凝固区的透过缺陷特征的形成原因。可能的解释是,该凝固区由于非正常生长,材料内部结构并不致密,这样就增大了红外透过光的散射效果,从而导致高波数段的透过曲线下降。

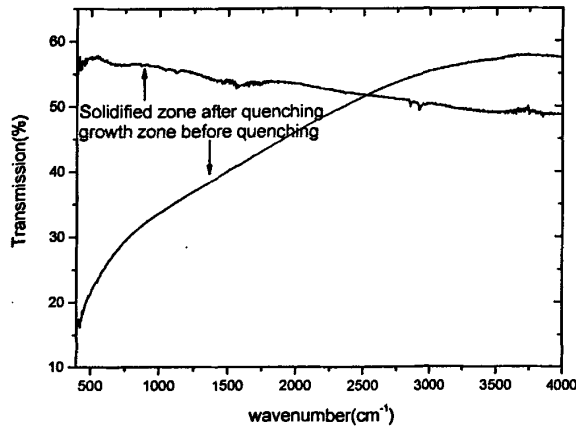


图 7.18 淬火样品不同区域的红外透过曲线比较

该实验同时验证了以前的研究结果^[10],在以前的研究中,降温是采取停电自然降温方式,高温段的降温速率大约为 5.5°C/hr ,结果显示在正常生长区的晶体含有尺寸小于 $5\mu\text{m}$ 、密度介于 $2\sim 5\times 10^4\text{cm}^{-2}$ 之间的夹杂缺陷(F类缺陷),而非正常凝固区则观察不到夹杂缺陷,但腐蚀坑的密度也高达 $2\times 10^5\text{cm}^{-2}$,结果说明了沉淀相的析出形成与发展需要一定的成核时间,而生长过程中的降温速率则

决定了这个时间的长短,对于淬火降温方式来说,其降温速率远大于停电自然降温方式,大大缩短了这个时间,结果自然也会抑制沉淀相的析出和发展。

研究表明,淬火实验结果又一次验证了本文对相图的理解,随着降温速率的增大,晶体的状态曲线将始终落在平衡态 ACDB 曲线的左侧,尽管并没有实现化学配比的平衡,但依然杜绝了过饱和空位缺陷形成大尺寸夹杂物的可能性。同时,本文借助淬火技术,从另一个途径获得了不含任何夹杂物的晶片。

6.4 本章小结

从生长工艺条件的改进对碲锌镉材料缺陷的影响能更加直接地揭示缺陷的性质和起源。研究发现,在石英坩埚的熏碳技术改进后,晶体中夹杂物的尺寸由 $30\mu\text{m}$ 以上减小到 $15\mu\text{m}$ 以下,密度也由 $3\sim 6\times 10^4\text{cm}^{-3}$ 降低到 $2\times 10^4\text{cm}^{-3}$ 左右,与此同时,材料中微缺陷的密度由 $1\times 10^8\text{cm}^{-3}$ 以上降低到 $5\times 10^7\text{cm}^{-3}$ 以下。该结果表明,石英管碳膜的脱落是导致碲锌镉材料形成高密度、大尺寸夹杂物的主要因素,高密度微缺陷的起源同样也和材料中的杂质含量有关,微缺陷同样也可能是一种由过饱和的 Cd 空位或 Te 空位在碳(或氧)原子或原子簇团附近聚集而成的析出物。

采用 BN 膜坩埚技术后,缺陷密度进一步得到了控制。夹杂物的尺寸进一步减小到 $5\mu\text{m}$ 以下,密度降低到 $4\times 10^3\text{cm}^{-3}$ 以下,腐蚀坑密度也进一步降低到 $1\times 10^7\text{cm}^{-3}$ 以下,并且网络结构分布由于结构线上腐蚀坑密度的减少而不明显。该结果进一步证明夹杂物以及高密度的微缺陷和碳杂质的存在有着关联性,而此时的微缺陷还有可能与存在的氧或其他杂质元素相关,但目前也不能排除纯粹来自 Cd 或 Te 微沉淀物的可能性。

进一步的研究还显示,对化学配比偏离的控制同样也对碲锌镉材料中的夹杂物密度和尺寸产生明显的影响。使用同样的碳膜坩埚,采用 830°C Cd 源生长工艺,晶体中的夹杂物密度从 $2\times 10^4\text{cm}^{-3}$ 左右降低到了 $1\times 10^3\text{cm}^{-3}$ 以下,缺陷尺寸均小于 $5\mu\text{m}$,该结果表明,虽然夹杂物的密度和杂质相关,但其尺寸大小和化学配比偏离的程度有关,即它们实际上是一种夹杂物和沉淀物共存的体缺陷。

分步降温法和淬火降温工艺的实验结果也进一步证实了化学配比对碲锌镉材料缺陷的影响,分步降温法减缓了材料化学配比偏离的程度,让熔体上方游离

的 Cd 蒸气原子充分扩散至晶体中和富余的 Te 原子化合,从而抑制了沉淀物的产生。淬火降温工艺则彻底杜绝了过饱和的空位缺陷形成大尺寸夹杂物的可能性,但微缺陷或微沉淀物的密度会随之增加。

研究还发现,和使用准化学配比的改进型生长结果相比,使用 Cd/Zn 源压控制生长技术,不仅可以降低碲锌镉材料的缺陷密度,而且还能够有效地控制熔体中 Zn 组分的变化,使得晶体材料的 Zn 组分和设计值的偏差从 0.113%减小到 0.028%,碲锌镉材料的组分均匀性也随之提高,均方差达到了 2.65×10^{-4} 。

本章的研究结果更加清楚地证实,杂质和化学配比偏离是产生碲锌镉材料夹杂物和微缺陷的两大因素,通过降低材料中的杂质浓度和控制生长过程中材料化学配比的偏离,碲锌镉材料中的夹杂物和微缺陷均已得到大幅度的抑制,碲锌镉材料的晶体质量已达到了国际上报道的最好水平。

参考文献

- ¹ Arun Kumar Garg, Meenakshi Srivastava, R.C. Narula, R.K. Bagai, Vikram Kumar, Improvement in crystalline quality of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=4\%$) crystals grown in graphite crucible, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 260: 148-158
- ² Rajaram Shetty and William R. Wilcox, Boron nitride coating on fused silica ampoules for semiconductor crystal growth, *Journal of Crystal Growth*, 1995, 153(3-4): 97-102
- ³ P. Rudolph, Dislocation Cell Structures in Melt-Grown Semiconductor Compound Crystals, *Crystal Research and Technology*, 2005, 40(1-2): 7-20.
- ⁴ 波兰国家科学院物理研究所 网上报价单
- ⁵ A. Zappettini, M. Zha, M. Pavesi and L. Zanotti, Boron oxide fully encapsulated CdZnTe crystals grown by the vertical Bridgman technique, *Journal of Crystal Growth*, 2007, 307(2): 283-288
- ⁶ C. J. Johnson, Recent Progress in Lattice Matched Substrates For HgCdTe Epitaxy, *Proc.SPIE*, 1989, 1106: 56-68
- ⁷ S. P. Tobin et al, The Relationship Between Lattice Matching and Crosshatch in Liquid Phase Epitaxy HgCdTe on CdZnTe Substrates, *Journal of Electronic Materials*, 1995, 24(9): 1189-1199.
- ⁸ W. J. Kim, M. J. Park, S. U. Kim, T. S. Lee, J. M. Kim, W. J. Song and S. H. Suh, "Effect of Cd-annealing on the IR transmittance of CdTe wafers grown by the Bridgman method," *J. Cryst. Growth*, 1990, 104(3): 677-682
- ⁹ R. D. S. Yadava, R. K. Bagai, and W. N. Borle, Theory of Te precipitation and related effects in CdTe crystals, *J. Electron Mater.*, 1992, 21: 1001-1016
- ¹⁰ 涂步华, 方维政, 刘从峰, 孙士文, 杨建荣, 何力, 固液界面附近的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体组分分布及 X-Ray 测试, *激光与红外*, 2005, 35(11): 853-856

第七章 总 结

通过对碲锌镉材料中微缺陷和微米级尺度的体缺陷的形状、空间分布特性以及成分的测量,并观察缺陷在退火条件下以及在生长工艺改变条件下的变化规律,研究结果改变了以往对碲锌镉材料微缺陷的评价方法,并揭示了缺陷的性质和形成机理,为在材料生长工艺中抑制缺陷的形成提供了思路和技术手段。所获得的主要研究结果如下:

(1) 通过观察材料化学腐蚀坑形的形貌及其随腐蚀深度的变化规律发现,碲锌镉材料中两种典型的 Everson 腐蚀坑(三角锥形坑和平底坑)实际上都是由单层平底坑套构而成,腐蚀坑形和大小的不同并不反映其来自不同种类的缺陷,而是不同空间尺度的微缺陷在不同腐蚀程度下所展现的不同形式。微缺陷具有定域特性,其影响的范围在微米量级,并在材料中呈立体网络结构分布,该发现很大程度改变了以往用位错腐蚀坑密度来评价这类缺陷的方法,正确的评价方法应该是用网络结构和腐蚀坑的体密度来对材料中微缺陷的状态进行评价。

(2) 碲锌镉材料中可用红外透射显微镜直接观察到的体缺陷有 6 类,其中包括通过技术改进现已基本消除的较大尺寸的 A、B、C、D 和 E 类体缺陷,以及目前最为常见且还难以彻底消除的 F 类体缺陷。其中 F 类体缺陷在晶体中呈现轴对称分布,D 和 E 类体缺陷则伴随着微孪晶或层错而出现,且集中分布在某些 $\{111\}$ 面附近。在对尺度较大的 A、B、C、D 和 E 类体缺陷进行成分分析后发现,这些缺陷大多含有碳和氧杂质,同时,缺陷处碲锌镉材料的化学配比也存在明显的偏离,这表明这类缺陷的形成过程与杂质和主元素化学偏离是密切相关的,实际上是一种夹杂物和沉淀物共存的体缺陷。F 类体缺陷除了尺寸和密度较小外,和 A、C 类夹杂物在形态上以及在退火过程中和工艺条件改变中的表现并无本质上的差异,因此,本文认为,其基本性质也无本质上的差异。夹杂物缺陷大多存在着微缺陷的富集效应,其分布集中在穿越夹杂物的 $\{110\}$ 面附近。

(3) 微缺陷在退火过程中会向表面发生运动,材料的杂质浓度也随之减小,即杂质也将伴随微缺陷一起向表面迁移,A 类、B 类、C 类和 F 类夹杂物经 820°C Cd 源压退火后,缺陷的尺寸可被减小到 1 微米以下,即从红外透射显微镜中消失,对于其他类型的夹杂物而言,退火过程也将有着明显的抑制作用。杂质、微缺陷

和夹杂物在退火过程中的变化趋势是一致的,再次显示出杂质和碲锌镉材料缺陷的关联性。通过将碲锌镉材料加工成 $200\mu\text{m}$ 线度的微台面结构,增加了材料缺陷可扩散到表面的面积,并同时减小了扩散的距离,台面阶下方材料中的微缺陷经退火后可全部去除,该结果可为碲镉汞外延提供新型的衬底材料。

(4) 由于退火系统的气相成分中缺乏碲分压,加上体内缺陷向表面的迁移,退火工艺也将在晶片表面造成一定厚度的损伤层。对于 $1.0\sim 1.5\text{mm}$ 厚度的碲锌镉材料,比较合适的工艺条件是采用 820°C 样品温度和 630°C 镉源温度退火 60 小时,该工艺条件所产生的损伤层不超过 $70\mu\text{m}$,经退火后的材料在使用前需去掉表面损伤层。

(5) 在石英坩埚的熏碳技术改进后,晶体中夹杂物的尺寸由 $30\mu\text{m}$ 以上减小到 $15\mu\text{m}$ 以下,密度也由 $3\sim 6\times 10^4\text{cm}^{-3}$ 降低到 $2\times 10^4\text{cm}^{-3}$ 左右,与此同时,材料中微缺陷的密度由 $1\times 10^8\text{cm}^{-3}$ 以上降低到 $5\times 10^7\text{cm}^{-3}$ 以下。采用 pBN 膜坩埚技术后,缺陷密度可进一步下降,夹杂物的尺寸减小到 $5\mu\text{m}$ 以下,密度降低到 $4\times 10^3\text{cm}^{-3}$ 以下,腐蚀坑密度也进一步降低到 $1\times 10^7\text{cm}^{-3}$ 以下,同时由于结构线上腐蚀坑密度的大幅降低,网络结构分布也不明显。研究结果进一步证明夹杂物以及高密度的微缺陷和碳杂质的存在有着关联性。

(6) 使用同样的碳膜坩埚,采用 830°C Cd 源生长方法可将晶体中的夹杂物密度从 $2\times 10^4\text{cm}^{-3}$ 左右降低到了 $1\times 10^3\text{cm}^{-3}$ 以下,缺陷尺寸均小于 $5\mu\text{m}$ 。采用分步降温法也有降低夹杂物密度作用,而淬火冷却方法则可彻底消除夹杂物缺陷的产生。这表明通过控制材料化学配比的偏离程度能有效地抑制夹杂物的形成,并再次证明夹杂物实际上是一种夹杂物和沉淀物共存的体缺陷。

(7) 研究还发现,使用 Cd/Zn 源压控制生长技术,除降低缺陷密度外,还能够有效地控制熔体中 Zn 组分变化,并提高 Zn 组分的均匀性。

本文研究结果表明,杂质和化学配比偏离是产生碲锌镉材料夹杂物和微缺陷的两大因素,通过降低材料中的杂质浓度和控制生长过程中材料化学配比的偏离,碲锌镉材料中的夹杂物和微缺陷均已得到大幅度的抑制,碲锌镉材料的晶体质量已达到了国际上报道的最好水平。

攻读博士期间发表的文章及专利

1. **Congfeng Liu**, The formation and elimination of inclusions in CdZnTe crystals, The International Society for Optical Engineering of SPIE/Photonics Asia 2007, Proceedings of SPIE Vol.6835, Oral paper (6835-79), in press.
2. 刘从峰, 孙士文, 方维政, 杨建荣, 何力, 碲锌镉晶体第二相夹杂物特性研究, 红外与激光工程, 2007 年 Vol.36 supplement, P46-49
3. 刘从峰, 孙士文, 方维政, 杨建荣, 何力, 碲锌镉晶体常用腐蚀剂的坑形特性研究, 红外与激光工程, 2006 年 Vol.35 No.6, P759-763
4. 刘从峰, 方维政, 涂步华, 孙士文, 杨建荣, 何力, 碲锌镉晶体第二相夹杂缺陷的研究, 2006 年全国先进焦平面技术研讨会, 2006 年 8 月, 中国大连
5. 刘从峰, 方维政, 涂步华, 孙士文, 杨建荣, 碲锌镉表面腐蚀坑所对应缺陷的特性研究, 激光与红外, 2005 年 Vol.35 No.11, P849-852
6. 刘从峰, 方维政, 涂步华, 孙士文, 杨建荣, (111)晶向碲锌镉晶片双面腐蚀的对比, 半导体学报, 2005 年 Vol.26 No.9, P1773-1777
7. 刘从峰, 杨建荣, Everson 腐蚀剂在表征碲锌镉材料位错中的应用, 红外, 2004 年 12 月, P17-20
8. 刘从峰, 方维政, 涂步华, 孙士文, 杨建荣, (111)晶向碲锌镉晶片双面腐蚀的对比分析, 半导体材料专业委员会 2004 学术年会论文集, P68-71
9. 孙士文, 刘从峰, 方维政, 杨建荣, 采用不同材料坩埚对碲锌镉晶体质量的影响, 激光与红外, 2007 年 Vol.37 supplement, P924-927
10. 涂步华, 方维政, 刘从峰, 孙士文, 杨建荣, 何力, 固液界面附近的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体组份分布及 X-Ray 测试, 激光与红外, 2005 年 Vol.35 No.11, P853-856
11. 涂步华, 方维政, 刘从峰, 孙士文, 杨建荣, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶格常数的测定 半导体材料专业委员会 2004 学术年会论文集 P64-67
12. 方维政, 王元樟, 巫艳, 刘从峰, 魏彦锋, 王庆学, 杨建荣, 何力, HgCdTe 分子束外延薄膜的应变弛豫 红外与毫米波学报 2004 年 Vol.23, No.5, P325-328
13. 专利: 方维政, 徐琰, 孙士文, 周梅华, 刘从峰, 涂步华, 杨建荣, 何力, II-VI 族半导体材料保护侧边缘的表面抛光方法 申请号: 200610026935.2

致 谢

非常感谢导师杨建荣研究员给予我学业上的精心指导及生活上的关心和帮助,使我能够顺利地地完成该项研究工作。杨老师严谨的治学态度和渊博的科学知识让我受益终身,他对科研事业的执著和忘我的工作热情深深影响着我。更为重要的,是杨老师将我领进科学殿堂,开启了我对科研事业的热爱,培养了我克服科研难题的信心。

同时还要特别感谢方维政副研究员。从本人参加工作以来,到目前的研究生学习阶段,都得到了他非常大的帮助,特别是在晶体生长和晶片分析评价等方面的科研工作,都是在他的直接指导和帮助下完成的。同时,在生活上他也一直给予关心和支持,可谓我的良师益友。

感谢孙士文,平时与他有益的工作讨论为本人的科研工作提供了很多思路。感谢徐华莲和涂步华,本论文的部分实验和测试工作是在他们的协助下完成的。感谢潘福声在材料制备的协助,感谢徐炎、周梅华和张诚等同志在晶片加工上给予的大力支持。如果没有协同合作的团队精神,许多工作是难以完成的。

还要非常感谢吕翔博士和邵军研究员在测试中给予的帮助和有益的讨论,感谢赵守仁、徐庆庆、傅祥良、魏青竹和冯婧文等在测试方面等给予的大力支持。

论文工作还得到魏彦锋老师、陈新强老师、林春老师、陈洪雷、张海燕、张传杰、王晨飞、王伟强、廖清君、曹妩媚、祝海彬和陆修来的关心,感谢他们提供的帮助和工作便利。

感谢材料器件中心的研究生学习小组创造的良好科研学习氛围。

衷心感谢研究生部廖应良老师、程东老师、李淑微老师、曾尚瑾老师和朱晓琳老师在研究生阶段给予我生活和学习上的支持和关心。

非常感谢家人一直以来对我的学习和工作给予的支持和鼓励!

最后还要感谢各位专家于百忙之中对本论文的评审!