

文章编号:1001-5078(2022)05-0730-04

· 红外材料与器件 ·

碲锌镉晶体 Cd 源控制生长技术研究

刘江高, 李 轩, 徐强强, 范叶霞, 侯晓敏, 刘 铭, 吴 卿
(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要:针对碲锌镉(CdZnTe)晶体中二次相缺陷问题,Cd 源控制生长技术是更为有效的缺陷抑制技术。本文结合模拟仿真与实际测温调温,对比了 VB 法以及 VGF 法下 Cd 源处温度的可控性。在实现 Cd 源处温度控制基础上研究了不同 Cd 源处温度控制条件对晶体二次相缺陷尺寸及分布的影响。VB 法中,Cd 源处控制温度快速下降,晶体尾端出现三角形 Te 夹杂缺陷。VGF 法中,在 Cd 源控制温度达到 820 ~ 790 °C 范围内时,虽然晶体头部中心部分二次相缺陷问题改善效果一般,但晶体边缘及尾部二次相缺陷问题能够得到了极大改善。

关键词:碲锌镉晶体 Cd 源控制晶体生长

中图分类号:TN213 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2022.05.017

Study on the growth technology of CdZnTe crystal with Cd reservoir controlled

LIU Jiang-gao, LI Xuan, XU Qiang-qiang, FAN Ye-xia, HOU Xiao-min, LIU Ming, WU Qing
(North China Research Institute of Electro-Optic, Beijing 100015, China)

Abstract: The growth technology with Cd reservoir controlled is the most effective method to solve second-phase defects problem in CdZnTe crystal. With numerical simulation and experimental adjustment, the controllability of the temperature of Cd reservoir in VB case and in VGF case is compared in this paper. On the basis of the temperature of Cd reservoir controlled designedly, the influences of the temperature of Cd reservoir on the size and distribution of second-phase defects are researched. In VB case, the temperature of Cd reservoir decreased greatly. As a result, some tellurium triangle-like defects with a size which could reach a few microns are observed in the tale of the ingot. For the ingots growth by VGF method, when the temperature of Cd reservoir is controlled in the range of 820 ~ 790 °C, although the second-phase defects in the top mid of the ingot is generally improved, the tale and edgy of the ingot can be greatly improved.

Keywords: CdZnTe crystal; Cd reservoir controlled; crystal growth

1 引 言

在生长 CdZnTe 晶体时,非化学计量比生长的晶体不可避免地会导致晶体中二次相缺陷(夹杂相和沉淀相)的形成。这些二次相缺陷在生长界面处的二次相缺陷相可能会在界面引入孪晶或杂晶,降低晶体单晶率;在冷却过程中会在与基体接触的界面上形成诱导缺陷,如位错^[1-2]。在材料应用时,二

次相缺陷也会严重影响晶体的光学、电学性能及结构均匀性,因此一直都是人们研究的重点。

降低 CdZnTe 晶体内部二次相缺陷的途径目前主要集中在初始原料配方优化、晶体生长过程中 Cd 源气氛控制以及生长完成后对晶片气氛热处理这三种途径。这三种途径中,晶体生长过程中 Cd 源气氛控制相较于初始原料配方优化,能够更加有效地

控制晶体生长过程中的组分变化,使晶体达到近化学计量比生长,从而抑制二次相缺陷的产生;同时,其相较于晶片的热处理,不需要额外增加工艺工序,并且能够避免二次相缺陷在晶体生长及降温过程中诱发其他缺陷。因此在许多报道中都提到应用晶体生长过程 Cd 源气氛控制进行碲锌镉晶体生长。P. Rudolph 详细研究了垂直布里奇曼法(VB)下不同 Cd 源气氛温度对晶体导电类型的影响^[3]。日本 Asahi T 等报道了关于 4 in 碲锌镉晶体垂直梯度凝固法(VGF)生长中 Cd 源应用情况^[4-5]。法国 SOFRADIR 公司也报道了 Cd 源控制生长技术应用结果,晶体内部二次相缺陷尺寸明显减小,部分区域完全无二次相缺陷^[6]。但是,这些报道大部分只介绍了关于 Cd 源处温度对晶体内部二次相缺陷尺寸的抑制,很少研究不同 Cd 源温度控制条件对晶体内部二次相缺陷尺寸及分布的影响。因此,本文结合模拟仿真的手段,调节晶体生长温场,实现了晶体生长过程 Cd 源处的温度调控,从而分析了不同 Cd 源温度恒温及变温条件下晶体内部二次相缺陷尺寸及密度的分布。

2 实验

采用 CGSim 模拟仿真软件,模拟仿真了 VB 法以及 VGF 法条件下石英坩埚底部 Cd 单质在长晶温场中的温度变化情况。然后,依据模拟仿真结果进行了晶体生长实验验证。

晶体生长实验中,首先将 10 g 左右的高纯 Cd 单质粒放入石英坩埚长细颈底部,然后将碲锌镉多晶合成料放入 pBN 坩埚中,再将 pBN 坩埚放入石英坩埚中,抽真空至石英坩埚内部真空度优于 5×10^{-5} Pa 后封接。封接后的石英坩埚分别采用 VB 法以及 VGF 法生长,两种方法下晶体生长温度梯度均在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 左右,生长速度控制在 $0.3 \sim 1.0\text{ mm/h}$ 。Cd 源处控制条件如表 1 所示。

表 1 晶体生长条件及对应 Cd 源处温度控制条件
Tab. 1 Crystal growth conditions and its temperature of Cd reservoir

晶体编号	晶体生长方法	是否调温补偿	初始 Cd 源温度/ $^{\circ}\text{C}$	末期 Cd 源温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	VB	否	830	690
2	VGF	否	830	770
3	VGF	是	850	850
4	VGF	是	820	790

晶体生长完成后经(111)定向切割、倒角、研磨以及抛光等工序,得到厚度大约 1 mm 左右的晶片,晶体选取头部 5 cm 段及尾部 3 cm 段的晶片在红外透过显微镜下观察晶体内部二次相缺陷情况。

3 实验结果与讨论

3.1 Cd 源气氛控制在两种生长方法下的对比

首先,VB 法以及 VGF 法下,Cd 源处温度在对应温区温度设定不变情况(未做调温补偿)下均有明显的下降趋势。但对于 VB 法,石英坩埚相对炉膛朝低温区移动时,Cd 源处温度会快速下降,与模拟仿真的曲线存在明显差异,如图 1 所示。针对模拟与实际的显著差距,进行了升温 Cd 源处温区的方式来进行补偿控制。但是这种补偿由于需要低温温区温度上升幅度较大,对其他温区产生了明显的影响,已无法实现对晶体生长过程平或微凸的固液界面控制,因此调温补偿效果受限。

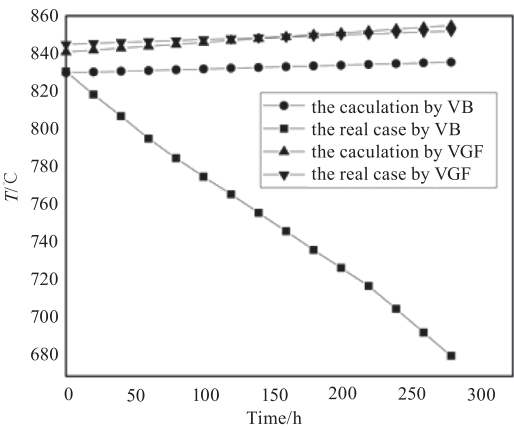


图 1 VB 法以及 VGF 法下 Cd 源处温度模拟仿真结果与实际对比

Fig. 1 Comparison of numerical and experimental temperature at Cd reservoir in VB case and in VGF case

VGF 法通过调温补偿基本能够保证 Cd 源处温度在长晶过程中维持在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内变化,达到 Cd 源处温度恒定的控制条件,如图 1 中的 VGF 法的温场曲线。在需要 Cd 源处温度变温时,也能通过补偿使 Cd 源处温度曲线按预计变温速率变温,如表 1 中 4#晶体生长条件,对其他温区的温度调节影响较弱,在控制 Cd 源处温度变化的同时能够兼顾晶体生长过程固液界面形状的控制。

3.2 不同 Cd 源控制条件下晶体内部二次相缺陷的情况

图 2 给出了 VB 法未补偿 Cd 源温度变化而生长的 1#晶体的二次相缺陷情况。头部晶片二次相

缺陷的尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 以下,密度达到 $10^4\ \text{cm}^{-2}$ 量级,晶片尾部也存在 $1\ \mu\text{m}$ 以下的二次相缺陷,但有部分二次相缺陷呈现三角形 Te 夹杂缺陷^[7],这部分缺陷密度达到 $10^3\ \text{cm}^{-2}$ 量级。对于 1#晶体, Cd 源处温度在生长过程中下降显著,对于晶体生长末段而言,坩埚内部 Cd 的蒸汽压偏低,晶体中 Cd 组分倾向于在坩埚长颈底部沉积,所以晶体尾端生长时处于富 Te 生长状态,从而形成富 Te 的二次相缺陷。另外,1#晶体中心和边缘的二次相缺陷情况未有明显差异。

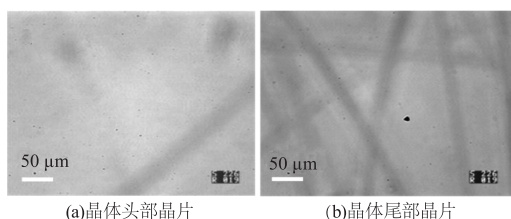


图 2 1#晶体的红外透过显微图($\times 200$)

Fig. 2 The IR image of CdZnTe ingot 1#($\times 200$)

图 3 给出了 VGF 法未补偿 Cd 源温度变化生长的 2#晶体头部和尾端的晶片在红外显微镜下二次相缺陷情况。2#晶体头部二次相缺陷与 VB 法中的 1#晶体结果类似,尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 以下,密度达到 $10^4\ \text{cm}^{-2}$ 量级,无法确认缺陷类型。同样,2#晶体生长尾端二次相缺陷尺寸略大于头部,但较 VB 法中,二次相缺陷的尺寸明显减小,缺陷类型也无法确认。VGF 法中 Cd 源温度变化减小后,对控制晶体头尾二次相缺陷情况一致性有明显的改善。

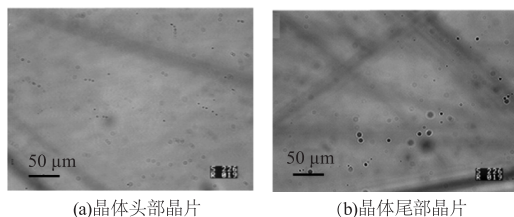


图 3 2#晶体的红外透过显微图($\times 200$)

Fig. 3 The IR image of CdZnTe ingot 2#($\times 200$)

图 4 给出了 VGF 法控制 Cd 源处温度 $850\ ^\circ\text{C}$ 不变的条件生长的 3#晶体头部和尾端晶片二次相缺陷情况。晶体各部分二次相缺陷形状上均为六角星形,缺陷的密度均接近 $2000\ \text{cm}^{-2}$,但缺陷的大小分布极为不均匀,在晶体头部中心二次相缺陷尺寸最大,达到 $30\ \mu\text{m}$ 以上;头部边缘二次相缺陷尺寸较中心有所减小,在 $15\ \mu\text{m}$ 左右;尾端的二次相缺陷尺寸最小,在 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

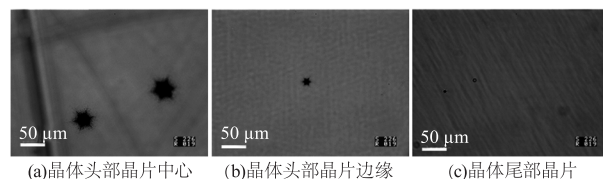


图 4 3#晶体的红外透过显微图($\times 200$)

Fig. 4 The IR image of CdZnTe ingot 3#($\times 200$)

理论上,VGF 法晶体生长过程中,熔体表面的温度逐渐下降,此时对应 Cd 挥发的饱和蒸汽压应比初始长晶时刻的饱和蒸汽压低,而 Cd 源处温度由于一直维持恒定,因此 Cd 蒸汽在晶体生长末段应较于初始时刻更倾向于进入熔体内部,形成富 Cd 晶体生长条件,导致晶体尾端的缺陷尺寸应明显大于头部缺陷尺寸。但这与上述实验结果完全相反。基于此,我们推测应该是原料配方中,因为要补充合成过程 Cd 组分的挥发,因此导致所装碲锌镉多晶料是富 Cd 的原料条件。在 Cd 源处温度 $850\ ^\circ\text{C}$ 这个条件下,晶体头部的富 Cd 状态因熔体内部质量传输过程限制,受熔体上方 Cd 蒸汽影响较弱,因此呈现最严重的富 Cd 生长情况,最终形成较大的二次相缺陷。

2#晶体和 3#晶体的实验结果对比可以看到,Cd 源温度过高时,容易在晶体内部形成六角星形的 Cd 夹杂缺陷,缺陷的尺寸明显增大,并且以晶体的头部中心二次相缺陷问题最为严重。

图 5 给出了 VGF 法且 Cd 源处温度适当升温补偿生长的 4#晶体头部和尾端二次相缺陷情况。在晶体头部中心区域二次相缺陷尺寸最大,在 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 范围;头部边缘区域二次相缺陷尺寸已控制在 $1\ \mu\text{m}$ 以下,且密度控制在 $10^3\ \text{cm}^{-2}$ 以下;而在晶体的尾端大部分区域,二次相缺陷基本得到消除,只在极个别视场下观察到 $1\ \mu\text{m}$ 以下的二次相缺陷,缺陷密度已控制在较低水平。

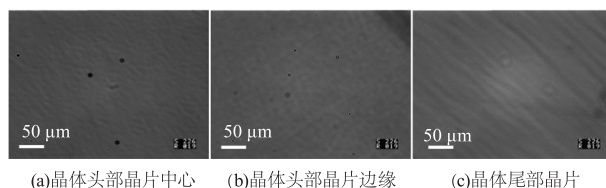


图 5 4#晶体的红外透过显微图($\times 200$)

Fig. 5 The IR image of CdZnTe ingot 4#($\times 200$)

综合来看,现有的实验条件下很难消除晶体内

部所有区域的二次相缺陷。Cd 源处温度小于 770 ℃时将形成富 Te 的生长条件。Cd 源处温度大于 820 ℃时,晶体头部将存在六角星形 Cd 夹杂缺陷区域。较好的 Cd 源温度控制范围在 820 ~ 790 ℃,此时晶体的边缘及尾端区域二次相缺陷的尺寸和密度得到了明显的抑制。进一步的,可以推测通过改善初始配方或者缩减晶体生长长度或许能够达到控制晶体整体的二次相缺陷。这方面还需要更多的实验数据验证。

4 结 论

重点研究了不同生长方法(VB 法和 VGF 法)以及不同 Cd 源控制条件对晶体内部二次相缺陷尺寸和密度的影响。VB 法中,Cd 源处温度快速下降难以控制,导致晶体尾端缺陷呈现 Te 夹杂缺陷。VGF 法中,Cd 源处温度更为可控,较好的 Cd 源控制温度条件在 820 ~ 790 ℃范围。此时晶体头部中心部分二次相缺陷问题依然存在,但晶体边缘及尾部二次相缺陷问题能够得到极大改善。

参考文献:

- [1] R Yadava, Bagai R, Borle W. Theory of Te precipitation and related effects in CdTe crystals[J]. Journal of Electronic Materials, 1992, 21(10): 1001 - 1016.
- [2] S H Shin, J Bajaj, L A Moudy, et al. Characterization of Te precipitates in CdTe crystals[J]. Applied Physics Letters, 1983, 43: 68 - 70.
- [3] Rudolph P, Mühlberg M. Basic problems of vertical bridgman growth of CdTe[J]. Materials Science and Engineering: B 1993, 16: 8 - 16.
- [4] Asahi T, Oda O, Taniguchi Y, et al. Characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals grown by the vertical gradient freezing method[J]. Journal of Crystal Growth 1995, 149: 23 - 29.
- [5] Asahi T, Oda O, Taniguchi Y, et al. Growth and characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals by the vertical gradient freezing method[J]. Journal of Crystal Growth 1996, 161: 20 - 27.
- [6] Brellier D, Gout E, Gaude G, et al. Bulk growth of CdZnTe: quality improvement and size increase[J]. Journal of Electronic Materials 2014, 43: 2901 - 2907.
- [7] Rudolph P. Fundamental studies on bridgman growth of CdTe[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 1994, 29: 275 - 381.