

高温热处理对碲锌镉衬底中 Zn 组分的影响

范叶霞, 刘江高, 张立超, 周振奇, 李振兴, 折伟林
(中国电子科技集团公司第十一研究所, 北京 100015)

摘要:随着高性能碲镉汞红外探测器对碲锌镉衬底质量要求的不断提高,研制高质量的碲锌镉衬底材料势在必行。本文采用真空高温热处理温场与源控制的衬底高温热处理工艺,系统地研究了主要热处理参数对碲锌镉衬底中 Zn 组分的影响,给出了 Zn 组分控制的热处理经验公式,初步获得了碲锌镉衬底中 Zn 组分的成分控制和高组分均匀性分布的方法,提高了碲锌镉衬底质量。

关键词:碲锌镉;性能改进;Zn 组分;组分可调;组分均匀分布

中图分类号:TN213;O23 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2024.05.012

Effect of high temperature heat treatment on Zn components in CdZnTe substrates

FAN Ye-xia, LIU Jiang-gao, ZHANG Li-chao, ZHOU Zhen-qi, LI Zhen-xing, SHE Wei-lin
(The 11th Institute of CETC, Beijing 100015, China)

Abstract: As the quality of CdZnTe substrate for high performance HgCdTe infrared detectors continues to improve, the development of high quality CdZnTe substrate materials is imperative. The substrate high temperature heat treatment process with vacuum high temperature heat treatment temperature field and source control is used to systematically study the influence of the main heat treatment parameters on the Zn component in CdZnTe substrates. An empirical formula for controlling the Zn component in heat treatment is given to preliminarily obtain the compositional control of the Zn component in the CdZnTe substrate and the method of high-component uniformity distribution, which improves the quality of the CdZnTe substrate.

Keywords: CdZnTe; performance improvement; Zn component; adjustable component; uniformly distributed component

1 引言

由于可实现晶格的完全匹配,碲锌镉晶体是碲镉汞外延薄膜的理想衬底材料,碲锌镉晶格常数与晶体中的 Zn 组分是息息相关的^[1-3]。常规方法制备的碲锌镉衬底中,Zn 组分是分布不均匀的。这是由于碲锌镉晶体中 Zn 组分存在分凝,其分凝系数大于 1,随着晶体生长过程进行,晶体中的 Zn 组分值逐渐减小,形成纵向组分不均。同时晶体生长时固液界面的非稳态存在,导致径向组分不均,甚至可能导致组分的突变。另外碲锌镉晶体的非定向生长和切割则加重了纵向及径向组分不均,最终多因素作用,导致碲锌镉衬底中 Zn 组分分布不均匀,特别是

大尺寸碲锌镉衬底的组分均匀性更差,从而导致碲镉汞外延膜的晶格失配率增大,应力和位错增加,外延膜质量下降,影响组件出芯率,进而导致大面阵高性能碲镉汞探测器的性能变差。

晶体生长后的热处理技术是改善碲锌镉衬底 Zn 组分的有效方法之一,国内外对碲锌镉晶体热处理技术进行了详细的研究,西北工业大学、上海技物所、四川大学等研究机构^[4-6]对碲锌镉晶体的退火研究发现,通过对热处理技术参数如温场、源等参数的选择,能够改变碲锌镉晶体的 Zn 组分,而 K. Kim 等人^[7]通过改进温场的热处理技术,可以获得衬底中均一的 Zn 分布的实验结果。另外在碲镉

汞外延工艺中,只能根据已有衬底的 Zn 组分来被动选择特定波段的材料组分进行外延,这也大大限制了碲锌镉衬底的可用性。目前的文献报告中,缺乏针对碲镉汞外延用碲锌镉衬底 Zn 组分调整用热处理技术的系统性研究。所以为了改善碲锌镉衬底质量特别是大尺寸衬底中的组分及分布,进一步地提升碲镉汞外延的技术水平,是急需的,本文针对碲锌镉衬底中 Zn 组分的热处理技术研究进行了系统化的研究。

2 实验方案

采用改进垂直布里奇曼法生长碲锌镉晶体,经切割、倒角制成碲锌镉晶片,将清洗干净的待热处理碲锌镉晶片放入自制石英退火安瓿中,真空高温封接,采用自制的三温区碲锌镉热处理炉进行热处理,如图 1 所示。热处理源为单质 Cd 和单质 Zn,原子比 $Zn: Cd = (0 \sim 11): 100$,高温热处理源温度 $700 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$,衬底温度 $700 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$,高温热处理时间大于 72 h,保证高温热处理热扩散进行完全,高温热处理后进入降温过程。降温是采用分步降温的方式,即先降高温热处理源所在的第 3 温区,在保证足够

的 Cd 蒸汽压同时,避免了大颗粒源材料粘附在衬底表面,影响高温热处理后衬底的加工效果,之后再开始同时降温。降至室温后取出切割片,进行研磨和抛光,获得纳米级抛光表面。本文采用 PL 谱测量晶片全片中的 Zn 组分及组分分布^[8]。

选取 5 片碲锌镉晶片进行热处理实验,具体参数如表 1 所示,采用 PL 谱进行抛光后晶片的全片测试,并计算 Zn 组分值及标准偏差。其中 5 片晶片编号分别为 1-1,2-1,3-1,4-1 和 5-1,为了进行热处理效果进行对比,分别留取了 5 片晶片的相邻片,编号分别为 1-2,2-2,3-2,4-2 和 5-2。

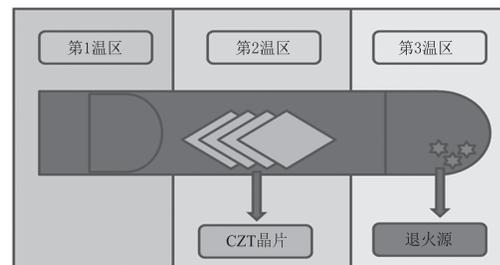


图 1 退火及装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of annealing and device

表 1 热处理实验参数汇总表

Tab. 1 Heat treatment experimental parameters

参数及单位	1-1	2-1	3-1	4-1	5-1
源成分(原子比)/%	1.6	1.6	1.6	2.0	2.4
源温度/ $^\circ\text{C}$	765	765	765	765	765
衬底温度/ $^\circ\text{C}$	850	850	800	850	850
衬底表面与衬底所处位置温场的径向等温线的夹角/ $^\circ$	15	90	15	15	15
恒温时间/h	72	72	72	72	72

3 测试结果及分析

3.1 Zn 组分及组分分布

3.1.1 热处理前后碲锌镉晶片 Zn 组分的变化

5 片热处理后的碲锌镉晶片以及 5 片未经热处理的对照样品晶片的 Zn 组分值以及标准偏差如图 2 所示。表 2 为 Zn 组分结果统计。

由图 2 和表 2 可见,无论原有晶片 Zn 值大小和分布,相对于热处理前,热处理后晶片中的 Zn 组分平均值发生变化,标准偏差均降至约 0.001 及以下,说明经过热处理后的碲锌镉晶片 Zn 组分分布非常均匀。另外不同热处理条件下,晶片中的 Zn 组分值有变大和变小,而不同的 Zn 值,可满足不同波长碲镉汞外延薄膜的需求。研究发现,热处理对碲锌镉晶片中 Zn 组分的影响因素有很多,包含源成分、

源温度、晶片温度、温场等条件。可依据不同的 Zn 组分值要求,设置不同热处理条件,获得理想的 Zn 组分。分析还认为,Zn 组分值的大小是由退火后晶片附近的 Zn 蒸汽压大小决定的,因此采取改变退火气氛中 Zn 分压的方法,进行热处理实验,可以调节碲锌镉衬底中的 Zn 值。与未退火晶片的 Zn 组分标准偏差比较,特别是 Zn 组分发生成分突变的 4-2 晶片,热处理后成分突变消失,可见该处理方式对碲锌镉衬底中 Zn 组分分布改变是极为明显的,这会直接避免外延膜中对应缺陷的产生,极大地改善碲镉汞外延膜的质量。碲锌镉衬底中,Zn 组分的均匀分布与温场是息息相关的,当晶片表面所处位置的温场分布是均匀的,温度梯度变化越小,晶片中的组分则分布越均匀。

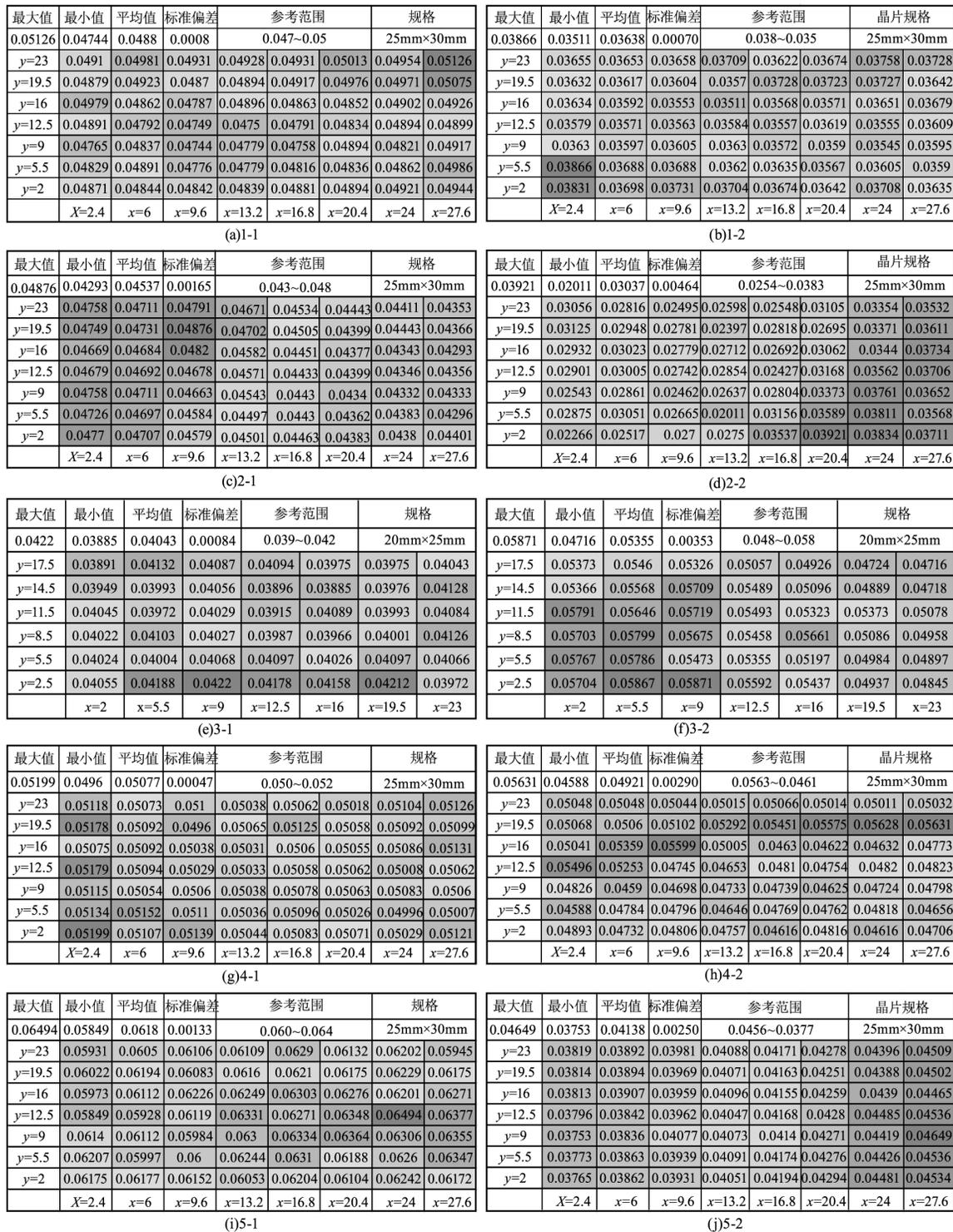


图 2 热处理后碲锌镉衬底中 Zn 组分及分布

Fig. 2 Zn fraction and distribution in CdTe substrate after heat treatment

表 2 热处理前后的 Zn 组分及分布对比情况

Tab. 2 Comparison of Zn components and distribution before and after heat treatment

样品	Zn 组分				样品	Zn 组分			
	最大值	最小值	平均值	标准偏差		最大值	最小值	平均值	标准偏差
1-1	0.05126	0.04744	0.0488	0.00080	3-2	0.05871	0.04716	0.05355	0.00353
1-2	0.03866	0.03511	0.03638	0.00070	4-1	0.05199	0.04960	0.05077	0.00047
2-1	0.04876	0.04293	0.04537	0.00165	4-2	0.05631	0.04588	0.04921	0.00290
2-2	0.03921	0.02011	0.03037	0.00464	5-1	0.06494	0.05849	0.06180	0.00133
3-1	0.04220	0.03885	0.04043	0.00084	5-2	0.04649	0.03753	0.04138	0.00250

3.1.2 不同 Zn/Cd 原子配比的影响

保持其他实验条件不变,改变 Zn / Cd = 3.2 : 100、1.6 : 100、0.8 : 100、0.4 : 100 的不同原子配比的热处理源进行实验,碲锌镉晶片中的 Zn 组分测试结果如表 3 所示。

表 3 退火源中不同 Zn 与 Cd 原子比对碲锌镉中 Zn 组分及分布的影响*

Tab.3 Zn Composition and distribution in CdZnTe under different Zn/Cd atomic ratios in annealing sources

晶片中 Zn 组分	源成分(原子比)Zn: Cd/100			
	3.2	1.6	0.8	0.4
最大值	0.09675	0.08950	0.05540	0.03820
最小值	0.09146	0.08515	0.05070	0.03259
平均值	0.09406	0.08697	0.05290	0.03643
标准偏差	0.00119	0.00108	0.00128	0.00116

注: * 实验中,保持源中 Cd 的质量不变,同时改变 Zn 的成分。

由表 3 可见,随着源中 Zn 组分的不断减小,晶片中的 Zn 组分也在不断减小,由 0.09675 降至

0.03820,其中源中 Zn 与 Cd 原子比 0.8 : 100 时,晶片中的 Zn 更加接近碲镉汞外延用碲锌镉衬底的组分,因此可以选择此原子比例进行碲锌镉晶片的热处理源成分配比。其他的成分特别是高占比 Zn 源制备的碲锌镉晶片中的 Zn 组分已接近核辐射用碲锌镉晶体的成分。相信通过源中 Zn 组分的比例调节,可以获得更高的 Zn 组分碲锌镉晶片。与此同时,无论源中成分如何改变,晶片中的 Zn 组分值大小不同,但晶片中 Zn 组分的标准偏差始终保持一个较低的值,即晶片的 Zn 组分是高度均匀分布的,此实验结果说明,无论源中两种元素的如何改变,不会影响晶片中 Zn 组分的均匀分布。

3.1.3 不同热处理晶片温度对碲锌镉中 Zn 组分的影响

保持其他实验条件不变,采用不同的晶片热处理温度,研究温度对碲锌镉晶片中 Zn 组分及分布的影响,组分测试结果如表 4 所示。

表 4 不同热处理晶片温度对碲锌镉中 Zn 组分及分布

Tab.4 Zn composition and distribution in CdZnTe at different chip temperatures during heat treatment

晶片中 Zn 组分	晶片温度/℃					
	750	800	830	850	900	930
最大值	0.04270	0.04298	0.04905	0.05540	0.06459	0.06494
最小值	0.03987	0.04272	0.04606	0.05070	0.05896	0.05849
平均值	0.04139	0.04133	0.04722	0.05290	0.06102	0.06180
标准偏差	0.00088	0.00105	0.00082	0.00128	0.00108	0.00133

由表 4 可见,随着晶片处温度的不断升高,晶片中的 Zn 组分值逐渐增大,但当温度大于 900 °C 和小于 800 °C 时,晶体中的 Zn 组分变化不明显,其中当 800 ~ 830 °C 时,晶片中的 Zn 组分可用于短、中波碲镉汞外延膜的外延工艺中,而 850 °C 时,晶片中的 Zn 组分可用于长波或甚长波碲镉汞外延膜的制备。因此,利用晶片处温度的改变,也可以实现晶片中 Zn 组分的可调,且组分仍具有高度的组分分布均匀性。

综上所述,退火源的 Zn 成分高占比和晶片的高温是相对应的,这两者均会导致晶片处的 Zn 饱和蒸汽压增加,元素 Zn 进入晶片的动力增加,Zn 在碲锌镉晶片中的热扩散越容易,最终晶片中的 Zn 组分和晶片周围气氛中的 Zn 分压平衡,从而导致碲锌镉晶片中的 Zn 组分增加。

3.2 结果讨论

为了研究热处理对碲锌镉晶体中 Zn 组分的影响,设计了大量的实验,确定了多个重要的参数,包含有源成分(原子比)、源温度、衬底温度、源与衬底间距离、径向温度梯度、衬底表面与衬底所处位置温场的

径向等温线的夹角、纵向温度梯度、衬底表面与衬底所处位置温场的纵向等温线的夹角、恒温时间、衬底尺寸等,并结合大量的热处理实验结果,分析认为,热处理后碲锌镉衬底中的组分分布均匀性的改善明显,这可能是与热处理温场分布相关。这里尝试给出了碲锌镉衬底中 Zn 组分的高温热处理经验公式如下:

真空高温热处理后 Zn 组分如式:

$$C_{Zn} \propto K_c \frac{T_1 T_2 P_{Zn} t}{dL(1 + H)} \quad (1)$$

其中, C_{Zn} 为高温热处理后碲锌镉衬底的 Zn 组分,经试验证实,其值与原衬底中的 Zn 组分及其组分分布无关; K_c 为衬底高温热处理组分常数,为经验值,与高温热处理炉、高温热处理装置和高温热处理参数等相关,由实验测定; T_1 为衬底所在位置的温度, T_2 为高温热处理源温度,单位为 °C 或 K; P_{Zn} 为衬底所在位置的 Zn 分压,该参数与高温热处理源的温度和源中 Zn 组分的占比呈正比; t 为高温热处理恒温时间,单位为 h; d 为衬底的等效球直径,(由于碲锌镉衬底为非规则片,因此取衬底的等效球直径),单位

为 mm; L 是高温热处理源与高温热处理衬底间的距离, 单位为 mm; H 为距离衬底表面的深度 ($H \leq D/2$, D 为碲锌镉衬底厚度) 单位为 μm 。

文中是基于所确定的碲锌镉衬底组分 y 、真空热处理过程中 Zn 组分变化情况, 来控制真空热处理的加热参数、加热位置以及 Zn 分压量, 以使得碲锌镉晶体中的 Zn 组分达到所计算的碲锌镉衬底中的组分 y 的要求。

真空高温热处理后 Zn 组分均匀性如式:

$$S_{\text{Zn}} \propto K_s \frac{\Delta T_x \Delta T_y \Delta P_{\text{Zn}} t}{\cos \theta_x \cos \theta_y} \quad (2)$$

其中, S_{Zn} 为高温热处理后碲锌镉衬底中的 Zn 组分均匀性, 其值越小, 表示衬底中的 Zn 组分均匀性越好; K_s 为衬底高温热处理均匀性常数, 为经验值, 与高温热处理炉、高温热处理装置和高温热处理参数等相关, 由实验测定; ΔT_x 为衬底所在位置的径向温度梯度, 单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 或 K/mm ; ΔT_y 为衬底所在位置的纵向温度梯度, 单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 或 K/mm ; ΔP_{Zn} 为衬底所在位置的 Zn 分压变化; t 为高温热处理恒温时间, 单位为 h; d 为衬底的等效球直径, 单位为 mm; θ_x 为衬底表面与衬底所处位置温场的径向等温线的夹角, 单位为 $^{\circ}$; θ_y 为衬底表面与衬底所处位置温场的纵向等温线的夹角, 单位为 $^{\circ}$ 。

由以上两个经验公式可见, 完全高温热处理后衬底中的 Zn 组分与原衬底中的 Zn 组分及是否均匀分布是不相关的, 但与衬底表面的深度有关, 随着深度的不断增加, Zn 组分逐渐减小, 因此可以通过后续衬底加工工艺控制衬底表面的去除厚度, 做到衬底表面 Zn 组分的精确控制, 依据经验, 一般每去除 $1\mu\text{m}$, Zn 组分值约减小 0.0001。而高温热处理后衬底中 Zn 组分的均匀性与高温热处理源的成分和距离是无关系的, 与衬底所处的温场是紧密相关的。通过一系列的高温热处理实验设计, 最终可以确定高温热处理相关的参数, 如高温热处理温场、晶体的摆放位置及角度、高温热处理时间、加工去除厚度等。

通过热处理经验公式的应用, 进行了大量碲锌镉晶片的热处理实验, 数据显示, 晶片中的 Zn 组分值和分布均符合公式的规律, 因此可以通过本热处理经验公式和热处理实验, 可实现碲锌镉晶片中的 Zn 组分可调, 及高度的组分一致性。

4 结论

通过结合精准温场和源控制, 然后再结合高温热处理后衬底加工工艺对碲锌镉衬底 Zn 组分进行优化设计, 系统性地研究了主要热处理参数对 Zn 组分的

影响, 给出了热处理对 Zn 组分影响的经验公式, 获得预先设计的碲锌镉衬底 Zn 组分值, 同时保证良好的 Zn 组分均匀性。通过高温热处理实验, 获得合理配置的高温热处理参数, 可以实现初始 Zn 组分的碲锌镉衬底的高温热处理设计, 大幅提高碲锌镉衬底的质量, 这对大尺寸碲锌镉晶体的制备和大面阵碲镉汞红外探测器的性能研究具有十分重要的意义。目前的热处理仍处于实验阶段, 还需要细化实验参数, 建立数据支撑, 确定最优的组分可调热处理途径。

参考文献:

- [1] Ding Ruijun, Yang Jianrong, He Li, et al. Development of technologies for HgCdTe IRFPA [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(1): 0102010-1-7. (in Chinese) 丁瑞军, 杨建荣, 何力, 等. 碲镉汞红外焦平面器件技术发展 [J]. *红外与激光工程*, 2020, 49(1): 0102010-1-7.
- [2] Shi Manli, Ling Long. Status and development trends of HgCdTe large infrared focal array technology [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2017, 38(6): 151-155. (in Chinese) 史漫丽, 凌龙. 大面阵碲镉汞红外焦平面阵列发展现状及趋势 [J]. *兵器装备工程学报*, 2017, 38(6): 151-155.
- [3] E P G Smtth, G M Venzor, A M Gallagher, et al. Large-format HgCdTe dual-band long-wavelength infrared focal-plane arrays [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(8): 1630-1636.
- [4] Sheng Fengfeng. Study of characteristics of defects in CdZnTe materials and the annealing technique [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Science, 2014: 71-108. (in Chinese) 盛锋锋. CdZnTe 材料缺陷特性及热处理技术研究 [D]. 上海: 中国科学院大学, 2014: 71-108.
- [5] Li Yujie. Investigation of the defect in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals and heat treatment of wafers [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001: 134-135. (in Chinese) 李宇杰. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体的缺陷研究及退火改性 [D]. 西安: 西北工业大学, 2001: 134-135.
- [6] Tang Shihong. Study of the defects and annealing of CZT crystals [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006: 27-31. (in Chinese) 唐世红. 碲锌镉晶体的缺陷及其退火研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006: 27-31.
- [7] K Kim, A E Bolotnikov, G S Gamarda, et al. Overcoming Zn segregation in CdZnTe with the temperature [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 442: 98-101.
- [8] Xu Xiujuan, She Weili, Zhou Cui, et al. Study on the Zn composition test in cadmium zinc telluride crystal by photoluminescence [J]. *Laser & Infrared*, 2013, 43(1): 54-57. (in Chinese) 许秀娟, 折伟林, 周翠等. 碲锌镉晶体 Zn 组分的光致发光实用化研究 [J]. *激光与红外*, 2013, 43(1): 54-57.