

文章编号: 1672-8785(2006)02-0018-05

# Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te 的 Zn 组成分布及均匀性控制

涂步华

(中国科学院上海技术物理研究所, 功能材料与器件研究中心, 上海 200083)

**摘 要:** 随着 HgCdTe 红外探测器尺寸规模的扩大, 晶格匹配的 Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te 衬底组份均匀性越来越受到重视。由于在 CdZnTe 晶体中 Zn 的分凝系数大于 1, 晶片中 Zn 组分分布不均匀, 从而使 HgCdTe 外延薄膜不同区域因晶格失配而产生位错的情况不同, 精确测量 CdZnTe 衬底的 Zn 组分及其均匀性是十分必要的。高分辨率 X 射线衍射是精确测量晶格常数和 Zn 组分的有效方法之一, 但不适合常规面分布测定, 而采用红外透射光谱法则能够在短时间内及实验容许的误差范围内快速获得 CdZnTe 中 Zn 组份的分布。另外, 对锭条上不同方位的晶片进行径向和横向面分布红外透射光谱测量, 可为组份均匀性控制提供依据。

**关键词:** Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te; Zn 组份; X 射线衍射; 红外透射光谱

**中图分类号:** TO433.1 **文献标识码:** A

## Zn Concentration Mapping and Uniformity Control of Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te Crystal

TU Bu-hua

(Research Center for Advanced Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** The Zn concentration uniformity of lattice matched Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te substrates is becoming more and more important with the increasement of the size of HgCdTe IR detectors. As the Zn distribution coefficient is greater than 1 in Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te crystal and the Zn concentration distribution is asymmetric, the dislocation of epitaxially grown HgCdTe layers caused by lattice misfit is different. So, the measurement of the accurate Zn concentration of Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te crystal is very critical. X-ray diffraction is one of the effective ways to measure accurate lattice constant and Zn concentration, but it is not suitable for large area mapping. The Zn concentration of CdZnTe crystal can be obtained by IR transmission spectrum in short time and precision. Also the radial and axis Zn concentration distribution measurement by infrared transmission spectroscopy offer important references for concentration uniformity control.

**Key words:** Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te, Zn concentration, X-ray diffraction, IR transmission spectrum

### 1 引言

Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te (CZT) 晶体具有优异的光电性能, 且随 y 的不同而具有不同的用途。当 y 约为 0.04 时, 它被广泛用作中长波红外探测器材

料 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te (MCT) 的晶格匹配衬底; 当 y 为 0.05 ~ 0.40 时, 它可用于制造高性能室温 X 射线及  $\gamma$  射线探测器<sup>[1,2]</sup>。由于 CdZnTe 固溶体的 Zn 分凝系数大于 1, 因此, 采用垂直布里奇曼法生长的 CdZnTe 晶体不同程度地存在 Zn 组分不均

收稿日期: 2005-09-07

作者简介: 涂步华 (1980 —), 男, 2003 级硕士研究生, 助理研究员。

匀性<sup>[1,3,4]</sup>; Zn 组分的不均匀将导致衬底晶片晶格常数的不均匀, 衬底组份选择不确定会在外延 HgCdTe 薄膜的过程中因晶格失配而引入位错<sup>[1,5,6]</sup>, 同时, 衬底上的 Zn 组分不均匀性也将导致外延层上的晶格失配变化。

Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te (MCT) 是应用最广泛的红外探测器材料, 通过改变组分  $x$  可改变这种材料的禁带宽度, 从而调节探测器的探测波长范围。外延材料的晶格完整性很大程度上依赖于外延层和衬底材料的匹配程度<sup>[7]</sup>, 在外延层晶格失配大的衬底上生长 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 的失配位错密度非常高。实验证明, 用液相外延方法 (LPE) 生长的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料的组份是非常均匀的, 因此, 衬底的组份均匀性就相当重要了, 其对液相外延层的形貌影响也相当敏感。分子束外延生长 (MBE) 能使用替代衬底生长 (如 GaAs、InSb 和 Si) 直接外延 HgCdTe 材料, 然而, 替代衬底生长的外延层通常都具有较高的位错, 高质量的 HgCdTe 外延材料仍需要使用 CdZnTe 衬底, 晶格匹配的 CdZnTe 衬底能得到应用要求的低位错外延层。衬底与外延层之间的失配是 HgCdTe 外延过程中应考虑的一个关键因数, 晶格失配能造成位错、应力和一系列器件性能的降低, 并且压应力和张应力也能影响电子性能。

那么, 高质量的 HgCdTe 外延材料对晶格匹配的要求是什么呢, Tobin 等人<sup>[5]</sup>的研究结果给出了较好的答案, 对于失配度和外延材料双晶半峰宽和位错密度的关系的测量结果显示, 超过 0.1% 的失配度就会导致双晶半峰宽和位错密度的明显增大, 这就要求 CdZnTe 衬底组份变化在  $y \pm 0.003$  范围内。由此引入对 CdZnTe 衬底组份精度控制的要求 (匹配要求) 和灵敏度的要求 (均匀性要求)。因此, 在外延生长之前, 用非破坏性的方法精确地测量 Zn 组分及面分布, 对于控制衬底材料均匀性和外延材料的质量来说是非常重要的。

## 2 CdZnTe 材料组份测量的实验方法

常用的测量 Zn 组分的方法主要有 X 射线能谱分析 (EDX)、二次离子质谱 (SIMS)、X 射线荧光分析 (XRF)、原子吸收和等离子发射光谱

测定法等<sup>[1,2,4]</sup>, 但是 EDX 在低组分时的测量是不精确的, XRF 需要大样品晶片, 而用原子吸收和等离子发射光谱测定法测量时会造成样品晶片的破坏<sup>[4]</sup>, 因此, 这些方法多是破坏性测量方法或者不适合器件制备工艺的测量方法。近年来, 人们加强了对 CdZnTe 非接触性、非破坏的光学测量研究, X 射线衍射 (XRD)<sup>[1,2,4-10]</sup> 和红外透射光谱 (FT IR)<sup>[1,2,4,7,8]</sup> 都是具有非接触和非破坏性的手段, 已逐渐成为研究 CZT 晶体组份的重要手段。其中与 XRD 相比, 红外透射光谱测量具有快速特点, 且能实现任意晶向的 CdZnTe 衬底的 Zn 组分测试。XRD 测量得到的 Zn 组分精度较高, 将用红外透射光谱得到的 Zn 组份与用 XRD 测得的 Zn 组分进行比较, 可以提高红外透射光谱测定 Zn 组分的准确性。

XRD 技术是通过测试材料晶格常数来确定 CdZnTe 材料组份的, 测试仪器为高分辨率 X 射线衍射仪, 采用分析晶体来精确测量 Bragg 衍射角, 选用 Cu 靶产生的  $K\alpha_1$  波长入射, 出射光斑大小为  $1 \times 2 \text{mm}^2$ , 通过衍射面间距、入射 X 光波长和 Bragg 角之间的关系计算 CdZnTe 衬底的晶格常数, 并利用晶格常数和组份的关系确定 Zn 组分。红外透射光谱测量方法是通过透射光谱所反映材料的禁带宽度来测定 CdZnTe 衬底的 Zn 组分。X 射线衍射和红外透射测量方法都是对晶片一个单点区域进行测量, 要得到 CdZnTe 衬底的 Zn 组分面分布需要沿晶片径向和横向逐点进行测量。CdZnTe 衬底的 Zn 组分面分布可以为衬底均匀性控制提供重要依据。

## 3 CdZnTe 材料组分测量技术

### 3.1 X 射线衍射技术

迄今为止, 用 XRD 精确测定样品晶格常数的方法有两种, 其一是 Bond 法<sup>[10]</sup>, Bond 法的优点是可自动消除零点误差, 但 Bond 法测量晶格参数的前提是必须保证样品的绝对平整度和晶体的良好均匀性。显然, 当样品转动后, 若测试点偏离仪器转轴中心, 则 X 射线照射到样品上的两次测量点会有一定的偏离, 这就要求样品组份必须严格均匀一致, 像 Si、Ge 等晶体较易满足这一要求, 但化合物半导体组份的起伏将会直接影响到测试精度。

最为理想的是一次测量就能测准  $2\theta$  值, 于是 Fewster 和 Andrew 在 1995 年提出了一次测量就能准确获得测试的晶格常数的方法, 该方法利用 X 射线三轴衍射技术, 其原理如图 1 所示<sup>[5,6,10]</sup>。X 射线经过四晶单色器反射后, 获得准直单色 X 光 ( $\Delta\lambda/\lambda$  约为  $5 \times 10^{-5} \text{Å}$ ), 经样品衍射后再经单晶 Ge(220) 在 (+ - +) 配置下经历三次反射, 这就是所谓的分析晶体, 最后由 X 射线探测器收集。在该方法中单色器和分析晶体均为完整的 Si 或 Ge 单晶, 且具有很窄的本征半峰宽 (Ge(220) 约为 12 弧秒, Ge(440) 约 5 弧秒), 用 Si 单晶则更小, 精度更高, 这样就大大提高了测  $2\theta$  角的分辨率。同时, 分析晶体的使用能够准确确定仪器的零点, 因此, 待测衍射面的散射角可以直接获得。在实际测量过程中, 如图 1 所示, 首先利用三轴技术精确测量样品的  $2\theta$  (测量值), 然后让 X 射线直接入射到探测器上来确定仪器的零点偏差  $\xi$ , 这样就获得精确的  $2\theta$  (实际值) =  $2\theta$  (测量值) -  $\xi$ 。

X 射线衍射遵循 Bragg 定律 ( $2d_{hkl} \times \sin \theta_{hkl} = \lambda_{hkl}$ ), 晶格常数  $a$  和 Zn 组分  $y$  关系遵循 Vegard 法则  $y = (a_{CdTe} - a) / (a_{CdTe} - a_{ZnTe})$ <sup>[1,4,8]</sup>,  $a_{CdTe}$ 、 $a_{ZnTe}$  分别是用与 CZT 相似化学配比的 CdTe 及 ZnTe 晶锭测得的晶格常数数据。通过 Fewster 法测定晶格常数, 利用三轴技术对  $2\theta$  角的精确测量, 从而可以测得精确的晶格常数, 再根据 Vegard 法则得到精确的 Zn 组分。

三轴衍射具有高分辨率, 仪器的零点和待测衍射面的散射角可直接测定, 可获得待测晶体的晶格参数。与 Bond 法相比, Fewster 法有两个优点: (a) 由于 Fewster 法测定晶格参数仅需要一次测定, 能够准确测定样品测试点的组份, 这极大地方便了大面积样品的面分布扫描和测试; (b) 三轴衍射分析晶体的本征半峰宽很窄, 所测摇摆曲线的峰位可准确测定。同时, 联合  $\omega$  及  $\omega/2\theta$  双轴扫描技术测试倒易空间图, 能揭示材料的应力、应变状态。

利用 Philip X'Pert 高分辨率 X 射线衍射仪测定晶格常数, 其测量晶格常数的精度在  $a \pm 2 \times 10^{-5} \text{Å}$  范围内, 应用 Vegard 法则计算的 Zn 组份精度在  $y \pm 0.00001$  范围内, 完全能够达到与 HgCdTe 晶格匹配的要求。大面积样品的扫描时间较长, 另一方面, 用 X 射线测试晶格常数还与样品的测试过程相关, 如样品温度、压力状况以及样品表面状况, 这些对长时间内的测试是极为不利的, 往往会造成实验数据的偏差; 且室温变化对测量结果有着不可忽视的影响; 其测试过程也较烦琐, 所以 X 射线衍射测量手段不适合大量常规工艺测定组份。X 射线衍射手段测定组份具有足够的精度和灵敏度, 可以作为其他测试手段的校准方法。

### 3.2 红外透射光谱技术

CdZnTe 晶体结构属于闪锌矿结构, 这类结构能带中的导带最低能量状态和价带最高能量

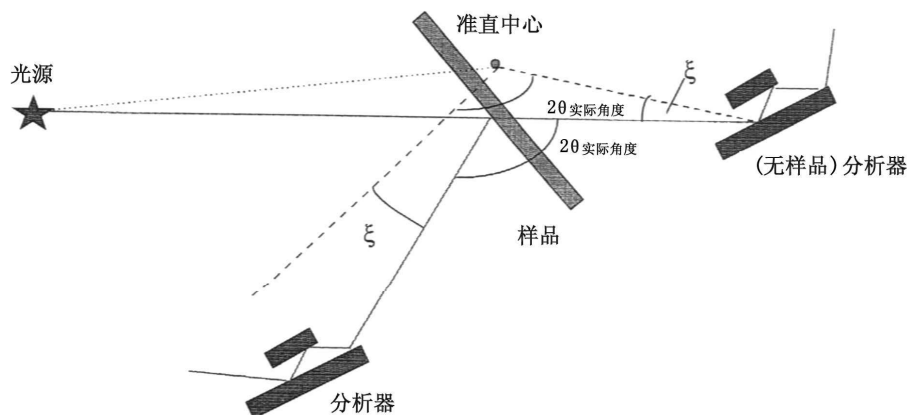


图 1 用 Fewster 法测定晶格参数的衍射几何图 ( $\xi$  为仪器的零点偏差,  $2\theta$  为样品衍射角)

状态都位于波矢  $k$  空间原点  $\Gamma$  附近, 其吸收边附近因光子吸收诱发的电子从价带到导带的跃迁过程属于直接跃迁, 因此, 常根据吸收光谱的吸收边来测定材料的禁带宽度  $E_g$ 。然而, 半导体材料中浅能级的缺陷常形成所谓的吸收带尾现象, 能带之间的跃迁遵循 Urbach 经验规则, 即在光子能量小于禁带宽度时吸收系数与光子能量存在指数关系<sup>[1,2,4,7,8]</sup>。从理论上讲, 根据吸收光谱曲线确定  $E_g$  的位置, 首先需要测定材料中的缺陷能级和密度, 并确定它们对能带结构的影响, 但实际上这是很难做到的, 通常的做法是根据材料特定吸收系数所对应的光子能量或吸收边外推所对应的光子能量来确定材料的组份, 通过其他测量手段来确定两者之间的经验公式。

1991 年, Johnson 等人<sup>[4]</sup> 利用红外透射光谱 Urbach 吸收带尾区间 ( $0.1 \leq T \leq 0.3$ ) 线性外推获得  $T=0$  处的截止能量来确定 CdZnTe 材料的 Zn 组份, Johnson 等人测量截止波长时样品的标准厚度在 1mm 左右, 并给出样品厚度 ( $0.8\text{mm} \leq t \leq 1.2\text{mm}$ ) 和截止波长的修正关系<sup>[4]</sup>

$$\lambda_{co} = \lambda_{co}(\text{实际测量值}) - 7.520 + (10.65)t - (3.143)t^2 \quad (1)$$

Johnson 等人推导出 Zn 组份和截止能量  $E_{co}$  之间的关系

$$y = -4.1836 + (3.8140)E_{co} - (0.65223)E_{co}^2 \quad (2)$$

Johnson 等人采用 Bond 法测定样品晶格常数来校准, 并采用了文献报道的晶格常数数据 ( $a_{CdTe} = 6.4823\text{\AA}$ ,  $a_{ZnTe} = 6.1004\text{\AA}$ )。Johnson 等人指定红外透过率  $0.1 \leq T \leq 0.3$  的线性范围, 然后利用线性回归的方法外推带隙  $E_g$ , 计算上较为繁琐, 而且计算过程还不得不考虑厚度 ( $0.8\text{mm} \leq t \leq 1.2\text{mm}$ ) 对经验公式的修正。其 Bond 法测定晶格常数精度为  $a \pm 0.0002\text{\AA}$ , 转换为组份的精度为  $y \pm 0.0005$ ; Johnson 等人用经验公式测定组份的精度范围为  $y \pm 0.0027$ , 灵敏度范围为  $y \pm 0.00070$ 。Johnson 经验方法测定组份能够满足外延层与衬底晶格匹配的要求, 但是由于其计算的繁琐及对样品厚度 ( $0.8\text{mm} \leq t \leq 1.2\text{mm}$ )

的严格修正, 在实际工作过程中该方法应用较少。

CdZnTe 的本征吸收系数象其他 II-IV 族材料一样符合 Urbach 经验规则, 1997 年 Syllaios 等人<sup>[2]</sup> 利用红外透射光谱的本征能量吸收边上特定的吸收系数依赖于组分  $y$  的特性提出了一种测试方法。对于厚度为  $t$  的片状材料, 当红外光线垂直入射穿过时, 其红外透过率  $T$  与吸收系数  $\alpha$ 、厚度  $t$  的关系为  $T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha t}}{1-R^2 e^{-2\alpha t}}$ , 吸收系数  $\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right\}$ , 反射率  $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ , 其中  $t$  为衬底厚度,  $n$  是折射率,  $k$  是消光系数。

假定  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  折射率  $n(y)$  与组份  $y$  满足线性关系<sup>[1,2]</sup>,

$$n(y) = (n_{ZnTe} - n_{CdTe})y + n_{CdTe} \quad (3)$$

对于厚度在  $0.9\text{mm} \sim 1.1\text{mm}$  范围内的样品, Syllaios 取 CdTe 的折射率为 2.88, 并选择特定的吸收系数  $\alpha = 20\text{cm}^{-1}$ 。由于介电常数指数的虚部  $k = \lambda_\alpha/4\pi$  比实部  $n$  小得多, 在等式 (9) 中可以忽略, 由此推导出  $\alpha = 20\text{cm}^{-1}$  时能量  $E_{20(\text{cm}^{-1})}$  和 Zn 组分  $y$  的关系为

$$E_{20(\text{cm}^{-1})} = (-929.20)y^3 + (3230.36)y^2 + (3823.54)y + 11746.6 \quad (4)$$

Syllaios 等人采用扫描电镜设备利用 X 射线波谱法 (WDX) 及文献报道的晶格常数 ( $a_{CdTe} = 6.483\text{\AA}$ ,  $a_{ZnTe} = 6.1039\text{\AA}$ ) 与组份的依赖关系来校准。选择恰当的吸收系数, 应不仅考虑傅里叶光谱仪的能量分辨率, 还要兼顾红外探测器的绝对透过率误差, Syllaios 等人在计算组份过程中选取了吸收系数  $\alpha = 20\text{cm}^{-1}$ , 这对应绝对透过率较小的数值, 因此, 由能量推算出的组份不可避免地存在较大误差, 测得的组份精度  $y$  为  $\pm 0.005$ , 大于晶格失配组份变化 0.003 的范围。

1999 年, Maxey 等人<sup>[7]</sup> 考虑了样品表面状况和实验仪器等引入的误差, 将吸收系数和透过率的关系和实际测量到的红外透射光谱的最大透过率相关联, 即

$$T = T_{max} \exp(-\alpha t) \quad (5)$$



式中,  $T_{max}$  为最大透过率, 考虑到吸收层厚度影响, Maxey 等人对厚度为 0.7mm ~ 1.0mm 的样品选择特定吸收系数的截止波长 ( $\lambda_\alpha$ ), 选择吸收系数  $\alpha = 10\text{cm}^{-1}$ , 并推导出  $\alpha = 10\text{cm}^{-1}$  时的  $\lambda_\alpha = 10\text{cm}^{-1}$  和组分  $y$  之间的线性关系<sup>[7]</sup>:

$$y = 326.43 - (0.3821)\lambda_{\alpha=10\text{cm}^{-1}} \quad (6)$$

Maxey 等人采用了 Bond 法及 Fewster 法直接测定样品的晶格常数来拟合其经验公式, 简化了计算过程, 并避免了因选择数值小的透过率引入的仪器误差, 测定的组份精度能达到  $y \pm 0.00019$ , 完全满足晶格失配组份 0.003 变化范围。虽然, Syllios 经验方法和 Maxy 经验方法都是在 Urbach 吸收带尾附近找出一个特定的吸收系数 ( $\alpha = 20\text{cm}^{-1}$  和  $\alpha = 10\text{cm}^{-1}$ ) 与晶体组份的关系, 但由于 Maxy 经验方法具有更高准确性和更简便的计算, 所以 Maxy 经验方法现被广泛应用于测定组份。

#### 4 讨论与总结

X 射线衍射具有非常高的精度和准确度, 应用 X 射线衍射测定 CdZnTe 衬底的晶格常数, 根据 Vegard 法则可得出精确的 Zn 组分, 但 X 射线衍射方法需要对试样进行定向, 其测试过程较烦琐, 所以 X 射线衍射测量手段不适合大量常规工艺测定组份。X 射线衍射手段测定组份具有足够的精度和灵敏度, 可以作为其它测试手段的校准方法。

红外透射光谱测量具有快速的特点, 并且红外透射光谱还能实现任意晶向的 CdZnTe 衬底的 Zn 组分测试, 应用定标技术获得的经验公式测定组份能保证较高的精度和灵敏度, 所以红外透射光谱可以作为大量常规工艺测定 Zn 组分的重要手段。红外透射光谱测定组份主要有三种经验方法, 由于 Maxy 经验方法具有更高的精确度及更简便的计算过程, 对于厚度在 0.7mm ~ 1.0mm 范围内的样品, Maxy 经验方法可以作为大量常规工艺测定组份的有效工具, 从而对晶片均匀性进行评价, 为 CdZnTe 衬底均匀性控制提供重要依据。

总之, 用红外透射光谱法来确定 CdZnTe 衬底 Zn 组份的经验公式存在误差, 其误差来源有校准方法所带来的误差, 还有红外透射光谱仪本身所带来的误差; 特别是在使用傅里叶光谱仪的情况下, 由于最大透过率所带来的特征能量的准确性偏差, 造成了组份的偏离, 有必要制备一个标准样品来消除特定光谱的偏差, 再根据高分辨率 X-ray 测定组份实验数据来对红外透射光谱法进行修正; 针对组份均匀性测定, 用红外透射光谱法更具有优势。

#### 参考文献

- [1] 黄根生, 张小平, 常勇, 等. CdZnTe 晶片中 Zn 组分的研究 [J]. 红外与毫米波学报, 1999, Vol.18(6): 460-464.
- [2] A J Syllaios, P -K Liao, B J Greene, et al. Application of Urbach rule optical absorption to composition measurement of  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  [J]. J Electron. Mater., Vol.26, No.6, 1997: 567-570.
- [3] M Azoulay, S Rotter, G Gafni. Zinc segregation in CdZnTe grown under Cd/Zn partial pressure contral [J]. J Cryst. Growth 117 (1992), 276-280.
- [4] S M Johnson, S Sen, W H Konkel, et al. Optical techniques for composition measurement of bulk and thin-film  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  [J]. J Vac. Sci. Technol., B9 (3): 1897-1901.
- [5] S P Tobin, F T J Smith, et al. The Relationship Between Lattice Matching and Crosshatch in Liquid Phase Epitaxy HgCdTe on CdZnTe Substrates [J]. J Electron. Mater., Vol.24, No.9, 1995.
- [6] T Skauli, T Colin, S Løvold. Mapping of CdZnTe substrates an CdHgTe epitaxial layers by X-ray diffraction [J]. J Cryst. Growth 172 (1997) 97-105.
- [7] C D Maxey, J E Gower, et al. Zn concentration determination in CdZnTe by NIT spectroscopy [J]. J Cryst. Growth 197 (1999), 427-43.
- [8] S P Tobin, J P Tower, et al. A Comparison of Techniques for Nondestructive Composition Measurements in CdZnTe Substrat [J]. J Electron. Mater., Vol.24, No.5, 1995: 697-705.
- [9] T Skauli, T Colin. Accurate determination of the lattice constant of molecular beam epitaxial CdHgTe [J]. J Cryst. Growth 222 (2001), 719-725.
- [10] Paul F Fewster, Norman L Andrew. Strain analysis by X-ray diffraction [J]. Thin Solid Films, 319 (1998), 1-8.