

# 碲锌镉单晶生长技术

方维政\*

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

## 1 碲锌镉单晶的用途

红外探测器的量子效率与选用的红外敏感材料密切相关。与锑化铟 (InSb)、碲化铅 (PbTe)、III-V 族半导体量子阱及氧化物铁电薄膜相比, 采用碲镉汞 (MCT) 材料制备的红外探测器具有很高的量子效率 (可达 70%)。据有关资料统计, 在军用红外热像仪及空间遥感等高端红外探测应用领域, 除少数红外系统中应用了 InSb、InGaAs 及硅 (PtSi) 等材料外, 60% 以上的红外系统组件采用了 MCT 红外探测器。随着生产工艺技术的突破性进展, MCT 红外探测器组件已经历了单元、线列及焦平面阵列等发展阶段。第三代光伏型 MCT 红外焦平面列阵器件具有凝视性及低能耗等固有优势, 它已经成为高端红外探测器研制的热点, 其中, 长波 ( $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ ) MCT 红外焦平面器件能探测到温度相对较低的物体目标, 是一个倍受关注波段的探测器, 与中波 ( $3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ )、短波 ( $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ ) MCT 红外焦平面器件相比, 有两个原因制约着它的探测性能, 其一是组分均匀性引起的响应波长分散较为明显, 其二是缺陷辅助电子隧道效应导致暗电流增大。这两个原因与 MCT 材料的制备工艺息息相关。

体单晶技术生长 MCT 材料不能满足 MCT 红外焦平面器件的发展, 取而代之的是液相外延 (LPE)、分子束外延 (MBE) 及有机汽相外延 (MOCVD) 等制备技术, 这就需要寻求与 MCT 材料晶格常数较为匹配的衬底材料以减少外延层的缺陷, 从而减少长波 MCT 红外焦平面器件的缺陷辅助隧穿暗电流, 提高器件探测性能。

组分  $x=4\%$  碲锌镉 ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ) 晶体材料可以与碲镉汞 (MCT) 的晶格常数做到完全的匹配, 因而是一种理想的红外焦平面探测器衬底材料。在较为宽广的红外波段, 该晶体材料能保持良好的透光特性, 因而又是一种优越的红外窗口材料。不仅如此, CdZnTe 晶体在制备  $x$  和  $\gamma$  射线探测器、太阳能电池、光调制器等方面也有着广阔的应用前景, 因此, 碲锌镉单晶体的制备一直受到人们的广泛关注。

## 2 碲锌镉单晶的制备方法

生长碲锌镉体单晶的方法概括起来有熔体法和汽相输运法两种。汽相输运法是将碲锌镉多晶料密封在石英安瓿中, 然后置于有温度梯度的长晶炉中, 利用原材料升华作用, 汽相输运沉积出结构好、纯度高的单晶体。汽相输运又可分为无籽晶生长, 有籽晶生长和升华移动热区方法。由于汽相生长是一种缓慢的、完整的单晶生长过程, 能长出高纯度、高电阻率、晶体结构完好、位错密度小于  $10^4\text{cm}^{-2}$  的碲锌镉单晶体。缺点是生长速度慢。波兰国家科学院物理研究所于 1997 年采用物理汽相输运法 (PVT) 提供了 (001) 方向的低位错密度、无孪晶线的商用  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  衬底, 典型位错密度为  $5 \times 10^3\text{cm}^{-2}$ , 双晶摇摆半峰宽为 20 弧度秒, 电阻率为  $10^2 \sim 10^3\text{ohm}\cdot\text{cm}$ , 这是目前为止所报道的最好的碲锌镉单晶衬底材料, 但该方法具有生长速率低, 生长周期长等不利因素。

\* 2001 级博士研究生

为获得低缺陷密度高质量的大尺寸碲锌镉单晶体,降低生产成本,许多作者已将多种多样的生长技术应用于碲锌镉的熔体法生长,主要有移动加热区法 (THM)、热交换法 (HEM)、垂直布里奇曼法 (VB)、水平布里奇曼法 (HB)、垂直梯度凝固法 (VGF) 和高压布里奇曼法 (HPB)。在此基础上,坩埚加速旋转、镉压控制、多温区控制、籽晶技术、无振动生长、振动搅拌生长以及涡旋电流监控固液界面等技术的运用,极大地丰富了碲锌镉单晶制备的控制手段。

布里奇曼法是一种被普遍采用的简单实用的生长碲锌镉晶体的方法。原则上只要先把原料或多晶料全部熔化,然后通过缓慢移动坩埚或炉子或移动温度分布,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。水平布里奇曼法相对于垂直布里奇曼法具有如下优点: 1) 安瓿的轴向垂直重力场,生长界面不受熔体重量的影响; 2) 有可能利用横向温度梯度技术控制生长界面形状; 3) 晶锭不受安瓿容积限制,减少了生长冷却过程中产生的热应力; 4) 在固液两端,能方便有效地使用金属蒸汽压控制熔体化学计量配比,而在垂直生长技术中,气固两相被熔体分隔,导致蒸汽压控制困难; 5) 比垂直布里奇曼法更容易实现籽晶生长。

Lay 等用十段式水平温度梯度技术生长出了高质量的 CdTe 锭条。这种方法有效地避免了生长过程中安瓿或炉子的振动,避免了固液界面的机械干扰,多区温控的设计增加了温度分布的稳定性,最终使得固液界面稳定。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,从而减少晶体中的夹杂或沉淀等第二相密度。Lu 等用振动方法生长 CdTe 晶体。强制力场可由电磁场和机械振动得到。这种强制力场能影响生长过程中热量和质量的迁移,进而影响生长界面形状、缺陷分布、组分分布和生长速率,由此来控制晶体的电学、光学和结构性能。Muhlberg 等用低温度梯度(熔体温度梯度为  $4\text{Kcm}^{-1}$ , 固液界面温度下取  $8\text{Kcm}^{-1}$ ) 生

长 CdTe 晶体,结果显示低温度梯度生长的 CdTe 晶体中的亚晶粒缺陷少于用大温度梯度(大于  $10\text{Kcm}^{-1}$ ) 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。Doty 等采用高压生长了 CdZnTe 晶体。生长过程中,高压惰性气体将熔体组分蒸汽压压缩在一个很小的区域,防止元素蒸发,减少扩散,免除了安瓿封装,扩大了坩埚材料的选择范围。高压法主要用来生长锌含量高的碲锌镉晶体。Capper 等用 ACRT 法生长 CdTe 和 CdZnTe 晶体,该方法能够使得锌组分在径向上的分布更加均匀。

上述熔体法必须先将温度升到碲锌镉熔点以上熔化多晶料,在此高温下坩埚内的杂质将会释放到熔体中,最终影响碲锌镉晶体纯度。为避免熔体法的高温(同成分熔点)带来杂质沾污问题,碲溶剂法(移动加热区法)可谓是另辟蹊径,通过 60wt% ~ 95wt% 的富碲配比,降低碲锌镉晶体生长温度,最低可达  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 具有避免坩埚杂质沾污,降低本征缺陷,减小固态中杂质的溶解度等优点。不仅如此,由于杂质在碲熔液中的分凝作用,晶体的纯度还可以提高。Triboulet 等为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。尽管坩埚加速旋转生长工艺应用于该方法加快了晶体生长速度,达到每天生长 12mm, 但相比布里奇曼法,该方法生长仍然十分缓慢,生长出来的晶体含有比较多的 Te 夹杂,很难获得较大的碲锌镉单晶体,生长出来的晶体结构也不如布里奇曼和汽相生长法好。这就是当今商用碲锌镉单晶体很少采用这种方法生长的原因。

美国 II - VI 公司的 Johnson 从碲锌镉单晶的尺寸、纯度、化学配比、晶格完美性、引晶应用及生产成本等六个方面比较了上述几种晶体生长技术(表 1)。结论指出: Cd 压控制的垂直与水平布里奇曼法是较为实用的方法。

总之,尽管制备的方法多种多样,但是商用碲锌镉单晶体仍然以布里奇曼熔体法生长为主,如占世界碲锌镉单晶市场 50% 份额的美国

表 1 几种晶体生长方法的比较

| 生长方法         | 尺寸 | 纯度 | 偏离化学配比的程度 | 结晶性 | 实现籽晶生长难易程度 | 生产成本 |
|--------------|----|----|-----------|-----|------------|------|
| 压力控制的垂直布里奇曼法 | 大  | 中等 | 低         | 高   | 较难         | 低    |
| 压力控制的水平布里奇曼法 | 大  | 中等 | 低         | 高   | 容易         | 中等   |
| 热交换法         | 大  | 中等 | 高         | 中等  | 容易         | 中等   |
| 移动加热区法       | 小  | 高  | 高         | 低   | 较难         | 高    |
| 高压布里奇曼法      | 大  | 中等 | 高         | 中等  | 较难         | 中等   |

表 2 商用碲锌镉单晶衬底的技术参数

| 单位            | 生长方法          | 晶向                | 沉淀相 ( $\mu\text{m}$ ) | DCRC FWHM | 红外透过率 | 最大尺寸 ( $\text{mm}^2$ ) | EPD ( $\text{cm}^{-2}$ ) | 电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) | 资料来源             |
|---------------|---------------|-------------------|-----------------------|-----------|-------|------------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------|
| 美国 II - VI 公司 | 垂直 / 水平压力控制生长 | 111               | < 1                   | 11 ~ 43   | > 60% | 40×60                  | $1 \times 10^5$          | 65 ~ 275                       | 1989             |
| 波兰科学院物理研究所    | 物理汽相输运法       | 001               | —                     | 20        | —     | 10×10                  | $5 \times 10^3$          | 100 ~ 1000                     | Quotation 1997   |
| 日本能源公司        | 垂直梯度凝固法       | 111<br>211<br>100 | < 10                  | < 50      | —     | 50×50<br>40×60         | $< 1 \times 10^5$        | —                              | Brochure 2002    |
| 中国国军标规范       | 垂直布里奇曼法       | 111<br>211        | —                     | < 30      | > 60% | 20×20                  | $5 \times 10^4$          | > $10^5$                       | GJB 2652-96 1996 |

II - VI 公司就是采用这种方法配备改进的生长技术来生产的。国内的几个研究单位也是用这种方法生长和评价碲锌镉单晶体的。表 2 列出了一些提供商用碲锌镉单晶衬底的制备方法及品质参数。

### 3 制备碲锌镉体晶材料的技术难点

与 Si 和 GaAs 等半导体材料体晶生长相比, CdTe( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ) 的物理性质较为特殊, 这些物理性质决定了生长这类单晶有一定的困难:

(1) 较低的热导率, 使得固化过程中放出的热量不易散发, 难以形成平的或微凸向熔体的固液界面形状; (2) 生长过程中需要过热的熔体, 造成技术上难以实现引晶生长; (3) 堆垒层错能量较低, 结晶过程中易产生孪晶和层错, 也容易使得晶格相互倾斜和旋转, 影响晶体的完整性; (4) 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。(5) CdTe 化合物的 T-X 相图显示 Cd 与 Te 在固态 CdTe

中的溶解度不同, 最大熔点大于同成分熔化温度, 偏向富 Te 侧 (如图 2 所示), 不仅如此, 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以控制晶体化学配比; (6) 生长  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体时还受 Zn 分凝效应 (分凝系数  $k=1.3$ ) 的影响。对于  $x=0.04$  的熔体组分, 10cm 长晶锭的纵向组分偏离预期配比达  $\pm 0.02$ , 1mm 尺度内的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶片 Zn 组分不均匀特性达 8%, 引起晶片晶格常数的起伏, 大大限制了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶片作为衬底的使用; (7) 高温条件下还容易引入有害杂质, 从而影响晶体质量。为便于与其它半导体比较, 表 3 列出了与晶体生长相关的一些半导体的特性。

由于上述问题的存在, 与 Si 以及 III - V 族化合物半导体材料相比, CdTe (或  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ) 晶体的晶格完整性的确逊于它们, 甚至有的晶体呈现网络状的子晶界结构; 但是, 两个研究小组 Tennant 等人 and Triboulet 等人在比较了 GaAs、蓝宝石和 Si 等用作衬底外延生长碲镉汞薄膜制

表 3 与晶体生长相关的一些材料的热力学数据

| 热力学参数                 |          | 单位  | 固态 CdTe | 液态 CdTe              | GaAs              | Si                 |
|-----------------------|----------|---|---------|----------------------|-------------------|--------------------|
| 室温晶格常数 ( $a_0$ )      |          | $10^{-8}\text{cm}$                              | 6.481   | —                    | 5.654             | 5.43072            |
| 离子度 ( $f_i$ )         |          | %   | 70      | —                    | 25 ~ 30           | 0                  |
| 室温切变模量                | $C_{11}$ | $10^4 \text{ Mpa}$                              | 5.62    | —                    | 11.88             | 16.56              |
|                       | $C_{44}$ |   | 2.06    | —                    | 5.94              | 7.95               |
|                       | $C_{12}$ |   | 3.93    | —                    | 5.38              | 6.38               |
| 室温微硬度 (H)             |          | Mpa   | $10^4$  | —                    | $7.5 \times 10^4$ | $11.5 \times 10^4$ |
| 近熔点零界切应力 (CRSS)       |          | Mpa   | 0.2     | —                    | 0.7               | 3.6                |
| 堆垒层错能 ( $E_{SF}$ )    |          | $\text{Mj}\cdot\text{cm}^{-2}$                  | 0.001   | —                    | 0.005             | 0.01               |
| 热导率 ( $\lambda$ )     |          | $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 0.01    | 0.021                | 0.1               | 0.2                |
| 同成分熔点 ( $T_{cmp}$ )   |          | $^{\circ}\text{C}$                              | 1092    | —                    | —                 | —                  |
| 同成分熔融气压 (p)           |          | Mpa   | —       | 0.07                 | —                 | —                  |
| 近熔点热焓 ( $\Delta H$ )  |          | $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$                    | 209     | —                    | —                 | —                  |
| 近熔点融化熵 ( $\Delta S$ ) |          | $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  | 150     | —                    | —                 | —                  |
| 近熔点热容 ( $C_p$ )       |          | $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  | 0.29    | 0.36                 | —                 | —                  |
| 熔点处结合度 ( $\beta$ )    |          | %   | —       | 5                    | 95                | —                  |
| 熔点处密度 ( $\rho$ )      |          | $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$                   | 6.2     | 5.64                 | —                 | —                  |
| 近熔点处动力学黏度 ( $\nu$ )   |          | $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$                 | —       | $4.2 \times 10^{-3}$ | —                 | —                  |
| 表面张力 ( $\gamma$ )     |          | $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$                   | —       | $200 \times 10^{-5}$ | —                 | —                  |
| 熔点处电导率 ( $\sigma_e$ ) |          | $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$                | 85      | 105                  | —                 | —                  |

作器件后发现,用晶格匹配的衬底( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体)做出来的红外光伏器件性能要优于那些晶格完美的 GaAs、蓝宝石和 Si 衬底。

#### 4 碲锌镉衬底发展现状及研究方向

运用各种技术克服上述困难,生长出符合衬底要求的近乎完美的 CdTe (或  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ) 晶体是晶体生长工作者的首要目标。近年来世界各国的研究主要集中在以下的几个方面: (1) 增加 CdTe/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体的直径。目前,单晶最大直径已达到 100mm,可以得到面积为  $4 \times 6\text{cm}^2$  的衬底片; (2) 用数值模拟的方法来研究温场分布以及对流效应拟获得最佳的晶体生长工艺条件; (3) 通过控制 Cd 分压来改善材料的化学配比和电学性质,调节 Zn、Se、Mn 等掺杂元素的含量来提高材料的硬度、降低缺陷密度和控制材料的晶格常数,达到与外延材料相匹配。目前关于应用于红外衬底的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶片最

好的结果为无孪晶和堆垒层错等面缺陷,位错腐蚀坑密度为  $4 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ ,沉淀相或夹杂物密度小于  $5 \times 10^3\text{cm}^{-2}$ , (111) 晶片的 X 射线双晶摇摆半峰宽为 8 弧秒; (4) 原位固液界面的实时观察技术研究。1995 年美国 II-VI 公司在碲镉汞年会上报道了一种实用且容易实现的实时观察技术——涡流技术,利用它可实时观测垂直布里奇曼法生长 CdZnTe 固液界面的形状。

##### 4.1 增大衬底晶片尺寸的研究进展

随着第三代红外凝视焦平面列阵器件规模的不断提高,对与碲镉汞晶格常数相匹配的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  衬底尺寸提出了更高的要求。尽管 Johnson 于 20 世纪 90 年代初在能够提供外延用的  $30 \times 40\text{mm}^2$  衬底基础上前瞻性地预测 90 年代中期 3in 碲锌镉单晶衬底会有大量需求,但直到 21 世纪初,人们还是很难获得满足要求的 3in 碲锌镉单晶衬底,目前还没有一家供应商能够提供这样大尺寸的碲锌镉单晶衬底,只有几个少数

实验室获得了少量的大尺寸碲锌镉晶锭。图 3 说明了不同时段碲锌镉单晶衬底需求预测，该图不只是简单地显示尺寸需求的扩大，而且说明了尺寸增大的同时，晶体质量要求也越来越高，在预测提供  $40 \times 60 \text{mm}^2$  的衬底时对纯度没提出特定要求，而对于直径为 75mm 的衬底则要求杂质受到控制。

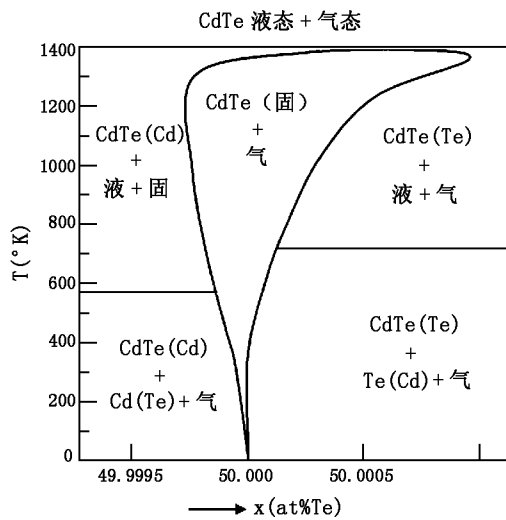


图 1 碲化镉 (CdTe) T-X 相图

总的来讲，用 VGF 方法生长的直径为 100mm 的晶锭是目前报道的最好的大尺寸单晶锭条，

这可能与没有任何机械传输运动有关，在 VGF 法中，坩埚与炉体是不动的，仅温场在移动。值得注意的是，VB 法和 HB 法在相当长的时期内仍然是获得大直径单晶的主要方法。

生长大直径碲锌镉晶锭最为有效的方法是垂直布里奇曼方法 (VB) 和垂直梯度凝固法 (VGF)，这可从表 4 中看出来。表 4 列出了近年来国际上生长大尺寸  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  单晶所取得的进展。Neugebauer 等采用 VB 方法生长出了直径为 100mm 的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  大单晶，腐蚀坑密度为  $10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-2}$ ，并且获得了  $40 \text{mm} \times 60 \text{mm}$  的衬底。Asahi 等采用 VGF 方法也生长出了直径为 100mm 的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  单晶，腐蚀坑密度为  $(4 \sim 6) \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ ，晶体质量的重复性也较好。

#### 4.2 晶体生长的数值模拟计算

目前，晶体生长的热模型计算主要集中在研究固液界面的形状和稳定性以及高温下晶体的热应力如何分布等方面，为优化晶体生长条件作理论指导。

在垂直布里奇曼晶体生长过程中，不同的等温面以及固液界面的形状所获得的晶体质量

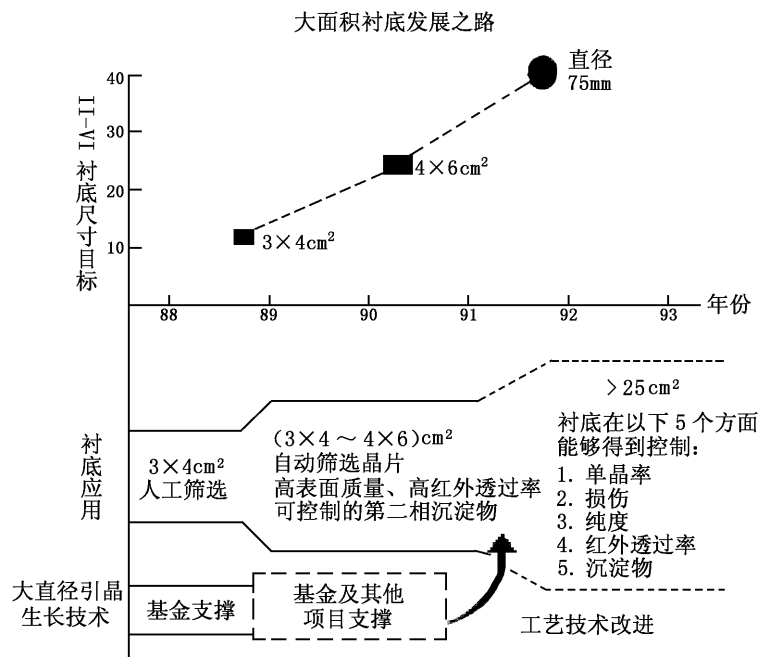


图 2 碲锌镉衬的需求预测

表 4 国际上生长 CdTe/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 单晶的进展情况

| 方法      | 结果   | 年份   |
|---------|--|------|
| 垂直梯度凝固法 | 直径为 75mm, 长 40mm 单晶锭条, (111) 方向晶体的位错腐蚀坑密度小于 $10^5\text{cm}^{-2}$ | 1986 |
| 垂直布里奇曼法 | 单晶锭条直径为 50mm, 位错腐蚀坑密度为 $(2 \sim 4) \times 10^4\text{cm}^{-2}$    | 1988 |
| 水平布里奇曼法 | (111) 晶片面积达 $28\text{mm}^2$                                      | 1990 |
| 垂直梯度凝固法 | <111> 籽晶生长, 单晶锭条直径为 50mm 长 40mm                                  | 1990 |
| 汽相输运法   | 单晶锭条直径为 25mm diameter, 位错腐蚀坑密度小于 $10^4\text{cm}^{-2}$            | 1992 |
| 移动加热区方法 | 直径为 32mm 长 80mm, 辐射探测器用的高阻抗材料                                    | 1993 |
| 垂直布里奇曼法 | 直径为 64mm, 位错密度接近 $10^5\text{cm}^{-2}$                            | 1993 |
| 垂直布里奇曼法 | 高压法生长出直径为 100mm 单晶锭条   | 1993 |
| 垂直梯度凝固法 | 直径为 100mm 无孪晶线的体单晶, 位错密度为 $(4 \sim 6) \times 10^4\text{cm}^{-2}$ | 1994 |
| 垂直布里奇曼法 | 6kg 重的直径为 100mm 体单晶, 位错密度介于 $10^4 \sim 10^5\text{cm}^{-2}$ 之间    | 1994 |
| 汽相输运法   | 直径为 23mm, 位错密度为 $10^5\text{cm}^{-2}$ 量级                          | 1996 |
| 垂直梯度凝固法 | 直径为 100mm, 位错密度为 $5 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ 量级                | 1998 |

存在较大差异。平的或微凸向液体的等温面对生长高质量的晶体更为有利, 而凹的固液界面是不利的, 因为晶体的生长方向是沿着固液界面的法线方向的, 如果固液界面凹向液体, 则安瓿壁上的杂散晶粒将向晶体内部扩张, 易造成多晶结构, 同时凹的固液界面会使杂质、气泡等趋向于聚集在晶体内部, 对晶体的整体质量也有影响。因此, 如何获得一个平的或微凸的固液界面在实际长晶过程中是必须要考虑的。另外, 在晶体生长期间, 保持温度场和固液界面的稳定性对生长优质、完整的晶体也是至关重要的。研究表明, 过小的温度梯度、太快的生长速率以及太多的溶质不利于固液界面的稳定。

Chang 和 Wilcox 第一次应用较为简单的热模型计算了 VB 晶体生长系统中的热传输问题, 计算结果显示, 当固液界面位于热区时, 它是凸向熔体的, 反之则凹向熔体。而固液界面位置与坩埚移动速率、安瓿直径和冷热区的相对温度有关, 但固液界面形状与它们无关。T. W. Fu 和 Wilcox 的工作表明, 设置在冷区与热区之间的绝热区将会大大减少长晶期间的各种微扰, 而且绝热区等温面是平的。Nauman 发展的热模型进一步表明, 绝热区和提升加热区可以增大凝固界面的温度梯度以及控制固液界面位置。

这些研究结果对 VB 生长炉的设计有很大地指导作用。T. Jasinski 的计算结果显示, CdTe 晶体生长时的固液界面不可能获得平的形状, 在焦耳热与帕耳贴制冷效应的共同作用下, 有可能凸向熔体。然而, 魏彦锋等的结果表明, 由于坩埚的存在, 固态和熔态 CdTe 热导率不同以及对流效应, 固液界面只有可能凹向熔体, 改变条件无非只是减小曲率半径而已, 结论进一步指出, 降低生长速率, 提高温度梯度是改善固液界面的两个基本方法。但温度梯度不可能无限增大, 因为技术上难以满足, 更进一步的原因是热应力问题。Frederick M. Carlson 等人的研究表明, 安瓿的机座与几何结构不仅对应力分布有强烈影响, 而且对界面形状和生长速率的变化有作用。最近, 西北工大的刘晓华对坩埚加速旋转 (ACRT) 垂直布里奇曼法生长 CdZnTe 进行了模拟计算, 结果显示, 对于生长直径 15mm 的锭条, 采用周期为 24s 的三角波加速旋转, 且角速度选在 30rpm ~ 50rpm 区间可削弱 Zn 的分凝行为。

上述问题主要是固液界面的形状及稳定性问题。最经济又实用的方法就是进行数值估算, 然后定性判断优化工艺参数的方向, 为绕制合适的晶体生长炉提供依据。但是, 晶体生长运输过程错综复杂, 而模型不可能涵盖各个物理过

程, 因此, 数值计算必须结合实际长晶过程。考虑各种相互制约的生长变数, Rudolph 提出了一个优化的生长参数组合, 在熔区温度为 1110 °C, 冷区温度为 1060 °C, 温度梯度为 15K/cm, 生长速率为 1mm/h 的生长状态下, 人们能够获得较为理想的固液界面形状。

### 4.3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体中的结构缺陷

众所周知, 硅 (Si) 和锗 (Ge) 单晶生长工艺最为成熟, 晶体结构完整性优于 III - V 族半导体化合物 (如 GaAs, InP 等) 及 II - VI 族晶体。而  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体属 II - VI 族固熔体合金, 存在第二节阐述的不利于晶体生长的物理化学性质, 因而生长的晶体包含有不同程度的结构缺陷, 如点缺陷, 线缺陷, 面缺陷及体缺陷。

常见的杂质原子空位间隙原子等点缺陷普遍存在于各类人工晶体中,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体也不例外。估算其浓度可有多种方法, 如表征本征半导体的电学性能测试法, 也可根据平衡态的统计理论来粗略估算。这类缺陷数量超过一定浓度时, 引起自由载流子在长波区域的单调吸收而导致红外透过率下降, 限制了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体的应用。这类缺陷可通过适当的 Cd 压控制生长及生长后退火处理降低到能够应用的水平。

与衬底应用最为密切相关的结构缺陷是空洞夹杂及沉淀物等三个方向都有许多原子分布的、粗大的结构缺陷, 即体缺陷; 堆垛层错孪晶界及晶界等面缺陷和位错等线缺陷。

刃型与螺型混合位错在晶体中以 Frank 网络形式存在, 其密度是用单位体积中的位错线的总长度来表征的。为观测计数方便, 人们将位错密度定义为与单位面积相交的位错线条数, 单位是  $\text{cm}^{-2}$ 。Peter Capper 列举了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体常见的位错腐蚀剂及几种化学抛光液, 尽管顾惠明采用的改进型 Everson 腐蚀液与 Peter Capper 稍有不同, 前者为  $\text{HF}(48\%):\text{HNO}_3:\text{Lactic acid}=1:4:25$ , 而后者为  $\text{HF}(48%):\text{H}_2\text{O}_2:\text{Lactic acid}=1:4:25$  但他们都能显示 (211)B 面位错腐蚀坑 (EPD), 顾惠明采

用的改进型 Everson 腐蚀液还能显示 (111)B 面的位错腐蚀坑 (腐蚀后为亮面), 与通用 Nakagawa 腐蚀液 ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:2:2$ ) 显露的 (111)A 面的 EPD 大致相当。运用改进型的 Everson 腐蚀液, 杨建荣等发现  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体存在两种位错——“黑”位错与“白”位错, “黑”位错非常少; 位错密度在同一样品表面不同位置的分布以及同一锭条中不同区域的分布规律呈瑞利分布特征, 但文中没有给出为什么会出这种分布而不是正态分布的原因。

晶体中的位错有两个来源, 一是在长晶过程中产生的。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以及曲面生长时出现光滑小面而引起的应力核心; 空位片所形成的位错环及其进一步运动。二是晶体在受到应力或形变后位错的增殖。对于位错密度在  $10^4 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$  范围内的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体, 位错富聚在网络状的亚晶界结构周围, 这些亚晶界将大大影响外延质量的提高。采用合适的晶体生长参数, 可以减少或消除亚晶界结构的出现, 如采用镀碳或 BN 坩埚以减少熔体与安瓿附近较小的机械应力; 在长晶前将熔体加热到高于熔点 10K 的温度; 保持平面或微凸的固液界面及高的热稳定性和熔体均匀性; 使界面处有低的轴向温度梯度。Guergouri 等研究了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体和 CdTe 晶体的这种亚晶界结构, 结果显示, Zn 的添加增大了 CdTe 亚晶界网状结构尺寸, X 射线双晶摇摆曲线半峰宽变小。朱基千的工作结果显示 EPD 与 X 射线双晶衍射半峰宽存在单调递增关系。

堆垛层错孪晶界及晶界等面缺陷比较容易在 CdZnTe 中出现, 它们主要是在晶体生长的过程中形成的, 这是由于 CdTe 的层错能为  $E_{SF} = 10^{-3} \text{MJcm}^{-2}$ , 而同样有闪锌矿结构的 GaAs 的层错能为  $E_{SF} = 5 \times 10^{-3} \text{MJcm}^{-2}$ , 具有金刚石结构的 Si 的层错能为  $E_{SF} = 10^{-2} \text{MJcm}^{-2}$ 。相比之下, CdZnTe 的层错能很小, 在生长过程中, 只要在熔体中有小的能量波动, 就很容易产生层错和孪晶。Dourse 等运用位置重合模型向人

们展示了一阶和二阶孪晶界的原子结构并预言了更高阶孪晶界的原子排列图像。R. Triboulet 研究发现有两种办法可以减少或消除 CdZnTe 晶体中的孪晶, 一是在原料中加入某些强化元素, 这样可以提高材料中的层错能 ESF, 另一种方法是增加生长过程中的热稳定性, 减少波动, 也可以减少层错或孪晶的产生。

严重影响 CdZnTe 单晶质量的是第二相沉积与夹杂等体缺陷, 主要有 Te 沉淀相和 Cd 沉淀相两种, 朱基千等还观察到 CdZnTe 中还存在有 Zn 夹杂。Te 沉淀相的形成, 是由于在结晶温度附近, 存在一个 Te 固溶区所致。Yadava 等探讨了 Te 沉积与夹杂过程, 他们认为, Te 过饱和的 CdTe 晶体中沉积与夹杂是由 Cd 空位、Te 反位及 Te 填隙原子形成的。数量较多的 Te 沉淀相晶体会导致 Cd 空位, 使材料呈强 P 型, 同时会破坏 CdZnTe 材料的组分均匀性和电子结构均匀性, 影响它的使用。Rudolph 把根据第二相尺寸大小区分 CdZnTe 中的 Te 沉淀相、尺寸大于  $1\mu\text{m}$  能被红外显微镜观察到的微粒被称为 Te 夹杂, 而尺寸较小, 不超过  $10\text{nm} \sim 30\text{nm}$  的被称为 Te 沉淀。Brion 采用汤姆逊四面体结构解释了 Cd 夹杂在红外显微镜下观察到的特别规则形状的衬度相。Wada 等也用红外显微镜在  $\langle 111 \rangle$  方向观察了不同尺寸的 Te 夹杂形状。他们指出, 当尺寸为几个  $\mu\text{m}$  以上时, Te 夹杂形状有较好的晶格形貌, 红外显微镜分辨不出小于  $\mu\text{m}$  的 Te 沉积, 但其密度与 EPD 相当, 揭示出位错密度与尺寸小的 Te 夹杂密度存在某种

相关性。Shin 等用 X 射线衍射谱和喇曼谱显示 CdTe 晶体中的 Te 沉积相具有高压单质 Te 的结构特性。所有这些第二相夹杂结果从一个侧面上说明, 布里奇曼法生长的 CdZnTe 存在大量的第二相沉淀与夹杂, 而且夹杂的形状也不尽相同。Sen 等归纳了 CdZnTe 中大于  $10\mu\text{m}$  夹杂的红外相成分与形状的关系, 见表 5。

Capper 指出, 一种成分的夹杂在另一种成分气氛下退火能够有效地消除或减小第二相沉淀物。Vydyanath 等运用热迁移理论说明了 Cd 气氛退火消除 Te 沉淀的过程, 温度梯度充当了液态 Te 沉淀热迁移的驱动力。但这种退火处理过程增加了位错, 降低了晶格完整性, 削弱了晶片的利用率。有些文献认为, 在分别报道了水平布里奇曼, VGF 和垂直布里奇曼三种主要生长方法中, 若采用有效的程序化降温程序, 就能有效地消除或减少第二相的大小和密度。

总之,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体中的结构变化多样, 评价手段也是层出不穷, 人们的认识也越来越深入。当前, 限制  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体做为红外衬底使用的主要结构缺陷是层错、孪晶及第二相夹杂物。层错、孪晶限制了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶体的尺寸, 其多寡与晶体历史相关; 夹杂物的形状和性质也因配料及生长条件不同而不同, 其种类及成因远比上述文献来得复杂。这些结构缺陷可通过优化生长工艺参数予以避免或减少。

表 5 两种类型的 CZT 衬底及夹杂相关的缺陷形貌

| 原生生长的 CZT 衬底                                      | 类别 | 红外透射显微镜下的形状变化 | 对应成分 |
|---|----|---------------|------|
| 在 $2.5\mu\text{m} \sim 16\mu\text{m}$ 范围内有很好的透过率  | 1  | 星形            | Cd   |
|   | 0  | 圆形            | 空洞   |
| 在 $2.5\mu\text{m} \sim 16\mu\text{m}$ 范围内有强烈的红外吸收 | 2  | 三角            | Te   |
|   | 2  | 六角            | Te   |
|   | 2  | 不规则           | Te   |
|   | 0  | 圆形            | 空洞   |



#### 4.4 固液界面的研究进展

垂直布里奇曼 (VB) 法生长  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  晶体时的固液界面研究主要有退位破坏与原位非破坏两种分析方法。最简单的退位破坏性分析方法是淬火部分已凝固的熔液样品, 通过分析轴向剖面的晶向显微照片来获得固液界面的形状及位置等信息, 其最明显的缺点是分析时必须破坏或损伤晶体。这种方法应用于 VB 法生长  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  晶体时存在如下困难: 第一是淬火的样品往往是多晶结构很难观察固液界面; 第二是  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  特有的低热导率性质使得它很难迅速淬火保留高温下的原始状态; 第三是在熔点下的高分压造成操作上的潜在危险。为了清楚地显示 VB 法长晶固液界面的形状, 许多作者在类似的晶体上做倾倒熔体来终止凝固过程, Capper 等人 and Huang 等人利用淬火的办法清楚地揭示出了 (Hg,Cd)Te 和 (Pb,Sn)Te 的凝固时固液界面的位置和形状。Pfeiffer 等人则利用过量 3 ~ 4at.% 的 Te 溶剂构筑组过冷区的形式使固液界面富聚 Te 原子后进行淬火操作, 该方法获得了较为准确而且可靠的固液界面位置和形状的信息。为避免终止晶体生长过程, 文献使用了机械周期震荡以及 ( $^{111}In$ ) 示踪原子等方法, 经沿生长方向切片、抛光和腐蚀后, 能清楚地显露固液界面的位置和形状。

利用熔点处固体与液体突变的材料特性, 人们发展了非破坏性的原位观测方法来监控生长过程, 为在线控制和优化生长速率、界面形状及热梯度等与晶体质量密切相关的生长参数提供了可能。目前有三种原位观测 VB 法生长  $CdZnTe$  固液界面的方法: X 射线摄影术、涡旋电流技术以及超声波技术。该三种方法的共同点是利用材料在熔点温度下固液两态一种或几种物理性质突变来探测固液界面位置与形状。具体地讲, X 射线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的, 涡旋电流传感器则是利用电导率的变化特性来实现测量的。对于超声波技术, 固态及液态弹

性张量的不同被用来观察固液界面的位置及形状。

直到目前为止, 尽管 X 射线摄影术和超声波技术已被广泛地用于提拉法生长 Si 单晶及 GaAs 晶体, 但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。

#### 5 碲锌镉晶体的国内研究进展

围绕  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  晶体两方面 (核探测与红外) 的特殊用途, 国内一些研究机构开展了广泛的研究工作, 获得了一些进展。对于核探测应用的 10% 和 20% 锌组分的  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  材料, 四川大学通过改进初始化学配比的方法来补偿镉空位, 使晶体材料的电阻率达到  $2 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$  的应用水平, 生长出了直径达 20mm、长 50mm 的单晶锭条; 而上海大学则报道了用 14% 的镉锌源控制  $x=20\%$  的  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  材料化学配比问题, 获得的材料电阻率达  $1.1 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ , 红外透过率大于 60%, 使轴向的锌组分分布控制在 4% 误差范围内。

对于  $x=4\%$  的  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  晶体而言, 西北工业大学应用坩埚加速旋转技术 (ACRT) 进行了晶体生长。结果表明, ACRT 过程的强迫对流在很大程度上消除了侧壁形核, 利于获得大单晶的同时, 削弱了径向锌组分分凝效应, 但加剧了轴向锌组分分凝程度。华北光电技术研究所及云南昆明物理研究所等单位在扩大  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  晶体尺寸, 减少 X 射线双晶衍射半峰宽, 降低位错缺陷密度及第二相沉淀物密度与尺寸, 增进红外透过品质等方面做了大量工作, 获得了一些满足目前红外衬底要求的高质量晶体材料。

上海技术物理研究所对红外衬底应用的碲锌镉材料 (4% 锌组分) 进行过广泛研究。朱基千等揭示出垂直布里奇曼法生长的碲锌镉材料中包含有 Te 和 Zn 夹杂与沉淀, 对于该类材料进行退火处理, 能够减少此类沉淀相的大小与密度, 但不能完全消除。顾惠明对碲锌镉晶体中的位错缺陷给予了深入评价, 在一定程度上

解决了晶片筛选工艺问题。黄根生等还对大尺寸的晶片组分评价方面进行了探讨。对于晶体生长方面，魏彦锋和李兴仁则给出了理论模拟和实践上的一些初步结果。最近，上海技术物理研究所在衬底预研项目上获得了直径为 55mm 的大尺寸晶锭，能够获得 40×60mm<sup>2</sup> 的有效晶片尺寸，为获得大尺寸衬底材料迈出了坚实的一步。

尽管国内一些研究生产单位对 4% 锌组分的碲锌镉材料取得了令人可喜的进步，但是该晶体的成品率仍旧较低，成本高，目前国内还没有一个单位能够稳定出售完美的单晶材料。

### 6 结束语

目前，碲锌镉单晶体的主要提供商都是用布里

~~~~~  
(上接第 17 页)

[13] Holland J H. Adaptation in Natural and Artificial Systems. The University of Michigan Press, 1975.  
 [14] 陈继明. 统一进化理论刍议. 科学通报, 1999, 8(16): 1786-1792.  
 [15] 钱敏平, 龚光鲁. 从数学角度看计算智能. 科学通

奇曼法生长该晶体的。用这种方法生长的晶体或多或少地包含有各种结构缺陷，最不容易控制的是孪晶晶界和第二相沉积与夹杂。第二相沉积与夹杂有着特殊的形状与大小，其成分和分布与生长工艺及晶片热处理历史有关，是一个迫切需要解决的问题。

结合实时监控温度变化与生长过程的辐射传热计算，了解晶体生长过程中的结晶状态是本文的一个试探性课题；最终，联合镉锌源 (Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>) 压力控制与坩埚加速旋转生长技术来控制碲锌镉单晶体的轴向与径向组分均匀性是本文的一个研究课题。

(本文参考文献共 85 篇，这里从略)

报, 1998, 43(16): 1681-1695.  
 [16] Kirkpatrick S, Gelatt Jr C C, Vecchi M P. Optimization by simulated annealing. Science, 1983: 671-670.  
 [17] 陈继明. 再谈生物进化理论. 科学通报, 2000, 4(8): 890-896.

## 国外专利介绍

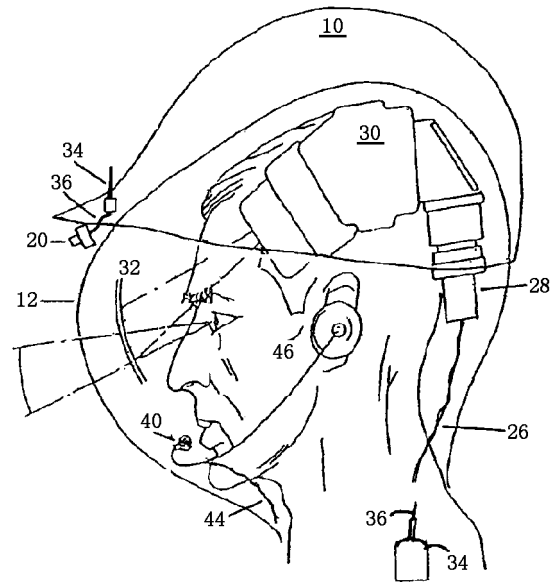
### 用于高级救援视觉系统的 红外成像器

美国专利 US6476391  
(2002 年 11 月 5 日公布)

火灾会产生烟雾和灰尘，消防人员无法透过烟雾和灰尘看清火源和人。然而，如果消防人员配备一个红外成像器，他就能透过烟雾和灰尘看到火源和人，因为烟雾和灰尘无法散射由火源和人发射的、波长长于 1μm 的红外光。

本发明提供一种可供高级救援视觉系统使用的头戴式被动红外成像器。这种头戴式被动红外成像器采用了一些尖端技术，如非致冷凝视焦平面阵列、热压多晶物镜、采用透明图像混合器的头盔式显示器以及神经网络图像着色与识别技术等。它能探测和识别火焰、人和其它目标；能将头盔部件(包括摄像机和混合器)的重量减至 0.5 磅以下；能同时观察可见的和不可见的周

围物体；无需用手操作；能将成像数据传递到远处。  
本专利文献共 12 页，其中有 6 张插图。



高 编译