

CdZnTe 衬底沉积相成分分析

张鹏举, 孔金丞, 胡赞东, 赵俊, 赵增林, 万锐敏, 王羽, 王京云, 姬荣斌

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: 采用扫描电子显微镜技术对 CdZnTe 单晶片中的沉积相进行成分分析研究, 结果表明通过红外显微系统观察到的 CdZnTe 晶片中常见的“放射状”沉积相和“链状”沉积相 Cd 含量富集, 确认为 Cd 沉积相; 另外, 扫描电镜能谱仪对沉积相颗粒分析表明, CdZnTe 晶体中的杂质元素易在 Cd 沉积相中富集。

关键词: CdZnTe; Cd 沉积相; 扫描电子显微镜

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2015)04-0323-04

Studies of Precipitates in the CdZnTe Crystal

ZHANG Peng-ju, KONG Jin-cheng, HU Zan-dong, ZHAO Jun, ZHAO Zeng-lin,

WAN Rui-min, WANG Yu, WANG Jing-yun, JI Rong-bin

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: Precipitates in the CdZnTe crystal were studied by SEM technology. It is found that radial-type and chain-type precipitates were also Cd precipitates. Cd precipitates components analysis by energy dispersive X-ray detector show that the impurities in CdZnTe crystal were concentrated in the Cd precipitates.

Key words: CdZnTe, Cd precipitation, SEM

0 引言

碲锌镉 ($\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, 简写 CZT) 是制备红外焦平面探测器所需碲镉汞 (MCT) 薄膜材料的最佳外延衬底晶体^[1-2], 衬底质量一直备受关注; 其中晶体中的沉积相缺陷是影响 CZT 晶体质量的重要因素之一。CZT 晶体中通常会存在 Te 和 Cd 的沉积相, 沉积相的形成主要是由于偏离化学计量比的 CZT 在从高温冷却的过程中, 由于其固溶度随温度下降而降低导致过量组分析出而形成的第二相^[3]。其中颗粒较大的沉积相导致了其周围区域较严重的晶格畸变, 当畸变区域延伸到衬底表面时, 将造成该区域外延的 MCT 薄膜晶格也失配畸变, 使材料产生缺陷影响薄膜质量。所以消除大颗粒沉积相, 对于改善 CZT 晶片质量具有重要意义。许多科研小组针对 CZT 晶体材料中的沉积相及其改善方法进行了研究^[4-9], 通常认为在 Cd 气氛下退火可以去除 Te 沉积相, 而在 Te 气氛下退火可以去除 Cd 沉积相^[10]。有研究认为近三角状的大颗粒

沉积相为 Te 沉积相, 放射状沉积相为 Cd 沉积相^[11]; R. Korenstein 等人研究发现, Te 沉积相有捕获 Cu 等有害杂质的作用。

本文对本实验室生长 CZT 晶体中常见的“放射状”沉积相和“链状”沉积相进行了深入分析。借助红外透射显微镜进行沉积相定位, 再用扫描电子显微镜、扫描电镜能谱仪进行成分测试, 得到了沉积相颗粒、CZT 基体等不同位置的摩尔组成, 确认了“放射状”沉积相和“链状”沉积相均为 Cd 沉积相, 同时, 分析结果表明在 Cd 沉积相颗粒中还富集了 CZT 晶体中的一些杂质元素。红外透射显微镜观测是简单方便的无损检测方法, 通过本分析认定后, 就可以使用红外透射显微镜观察, 根据沉积相形状就能判定沉积相类型, 对于指导 CZT 晶体生长工艺及退火工艺都具有重要意义。

1 实验

本实验使用的 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶体采用垂直

收稿日期: 2014-09-19; 修订日期: 2015-03-23.

作者简介: 张鹏举 (1978-), 男, 河南登封人, 高工, 从事红外探测器材料研究。

通讯作者: 孔金丞 (1979-), 男, 云南楚雄人, 高工, 博士, 主要从事红外探测器材料研究。

Bridgman 方法生长。将纯度为 7N 的 Cd、Zn 和 Te 按化学计量比配料，并根据石英管的空腔体积补充一定量的过盈 Cd，真空烧封后，用合成炉加热合成成为 CZT 化合物，使用垂直 Bridgman 长晶炉生长 CZT 晶体。选取<111>晶向定向切片，切割后的 CZT 晶片用清洁剂去除油污，用甲苯、丙酮、酒精去除切割时黏附的蜡层，然后经过粗磨（303[#]金刚砂），细磨（306[#]金刚砂），抛光（光谱纯 MgO 粉），用纯水冲洗干净。使用红外透射显微镜选取有大颗粒“放射状”沉积相和“链状”沉积相的单晶片用于分析实验。

由于扫描电子显微镜只能对样品表面进行测试分析，而沉积相多以夹杂方式存在于晶体内部，因此使沉积相显露在样品表面并准确定位是制备样品的关键。实验采用红外显微系统确认并定位沉积相，然后经过反复磨抛观察，确认使沉积相露于样品表面。然后，采用 EPMA-1600 型扫描电子显微镜对沉积相进行扫描，并用扫描电镜能谱仪进行成分元素分析。

2 结果与讨论

2.1 “放射状”沉积相的定性测试

在红外透射显微镜下找到一颗靠近 CZT 晶片表层的大颗粒放射状沉积相，刻划定位标记，经过反复磨抛后，使用显微镜反射模式观察到了该沉积相，表明它已位于样品表面。

图 1(a)中“放射状”沉积相颗粒为所测试的沉积相，图 1(b)为该沉积相在反射模式下观察到的图像。图 1(a)与图 1(b)中明显的带状为沉积相的定位标记刻痕。图 2(a)给出了该沉积相的扫描电镜像，分别对此区域进行了 Cd 和 Te 元素扫描分析。图 2(b)为 Cd 元素分布像，沉积相区域表明富 Cd；再对沉积相及周围区域进行 Te 元素扫描分析，结果显示沉积相区域 Te 元素分布明显较少，如图 2(c)所示。为进一步说明，对图 2 中沉积相区域用扫描电镜能谱仪进行组分测试，结果如表 1 所示。从测试的结果可以看出，Cd 含量远远高于 Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te 的化学计量比，证明“放射状”沉积相为 Cd 沉积相。

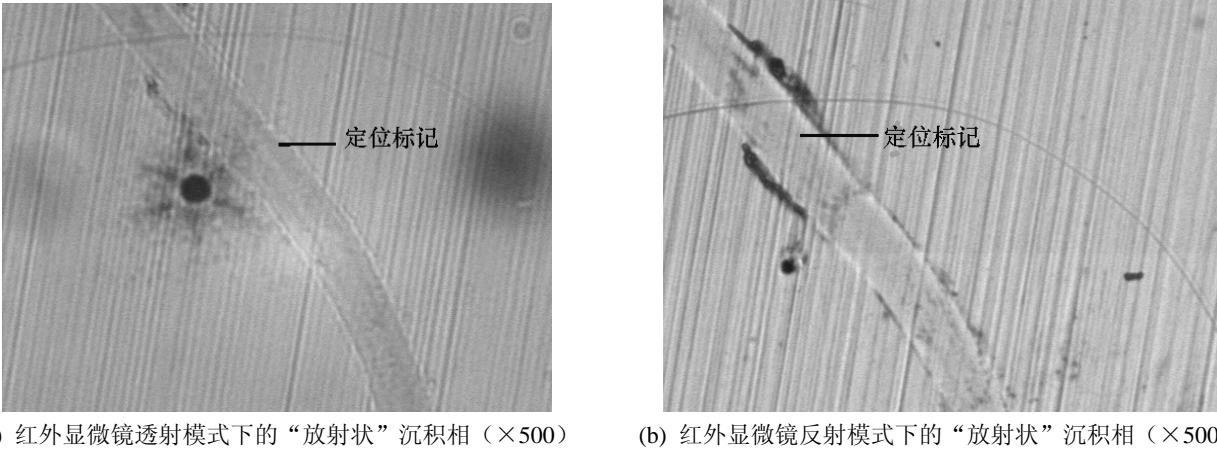


图 1 “放射状”沉积相测试定位图

Fig.1 Radial-type precipitate’s IR micrograph (×500) and Reflection micrograph (×500)

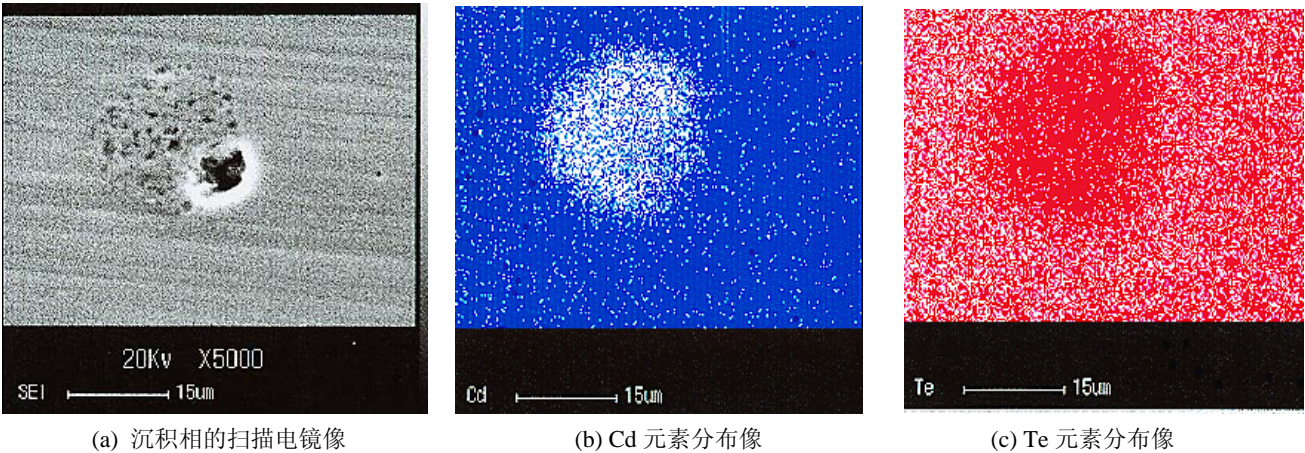


图 2 “放射状”沉积相的扫描电镜分析（图(b)、(c)中白点代表被分析元素）

Fig.2 Radial-type precipitate’s SEM micrograph (×5000)

2.2 “链状”沉积相的定性测试

在本实验室生长的 CZT 晶体中，也常会存在一些由不规则的大颗粒沉积相相互链接形成的一条或数条链状沉积相（见图 3(a)所示）。
样品的处理与定位同“放射状”沉积相。但在经过一段时间的磨抛之后，在 CZT 晶片的表面显露出一道肉眼可见的痕迹，经红外透射显微镜确认正是标定测试的“链状”沉积相（如图 3(b)所示）。
在“链状”沉积相上选取一个沉积相颗粒进行测试，图 4(a)所示为所选取沉积相的扫描电镜像。对其分别进行 Cd 元素与 Te 元素的面扫描分析，如图 4(b)和 4(c)所示，表明该沉积相为 Cd 沉淀。又随机选取

另一沉积相颗粒进行扫描分析，仍为 Cd 沉积相。同时对其组分（图 4(a)测试位置 a）进行测试（见表 1），沉积相中 Cd 元素与 Te 元素的摩尔比约为 8.45:1，远远超过 0.96:1 的摩尔比，说明“链状”沉积相也为 Cd 沉积相。
2.3 分析与讨论
表 1 将“放射状”沉积相、“链状”沉积相、沉积相“黑斑”（图 4(a)测试位置 b）以及 CZT 基体组分进行了对比分析。沉积相“黑斑”是在沉积相扫描电镜像测试过程中发现的，无论是“放射状”沉积相还是“链状”沉积相颗粒区上都出现了黑色斑点（图 2(a)和图 4(a)所示），因此对其进行了测试分析。

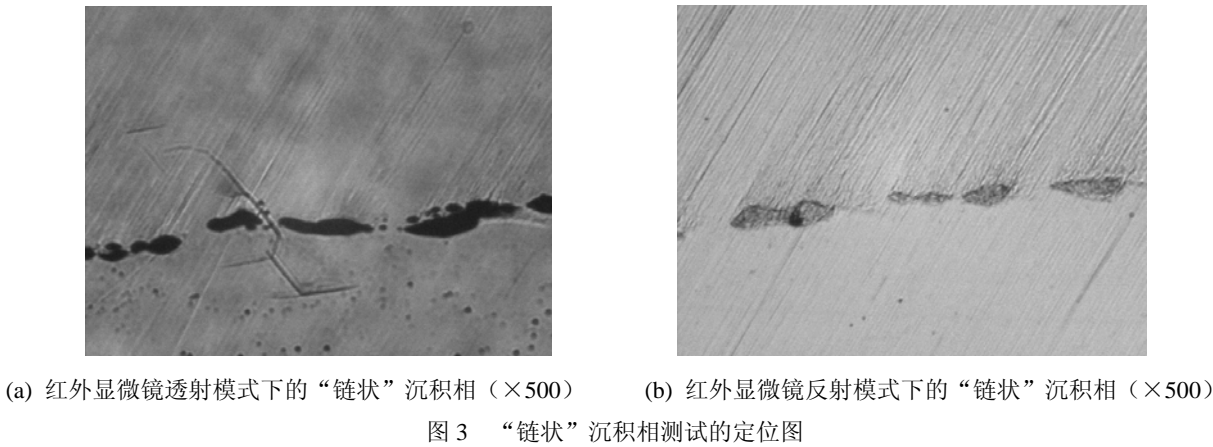


Fig.3 Chain-type precipitate’s IR micrograph (×500) and Reflection micrograph (×500)

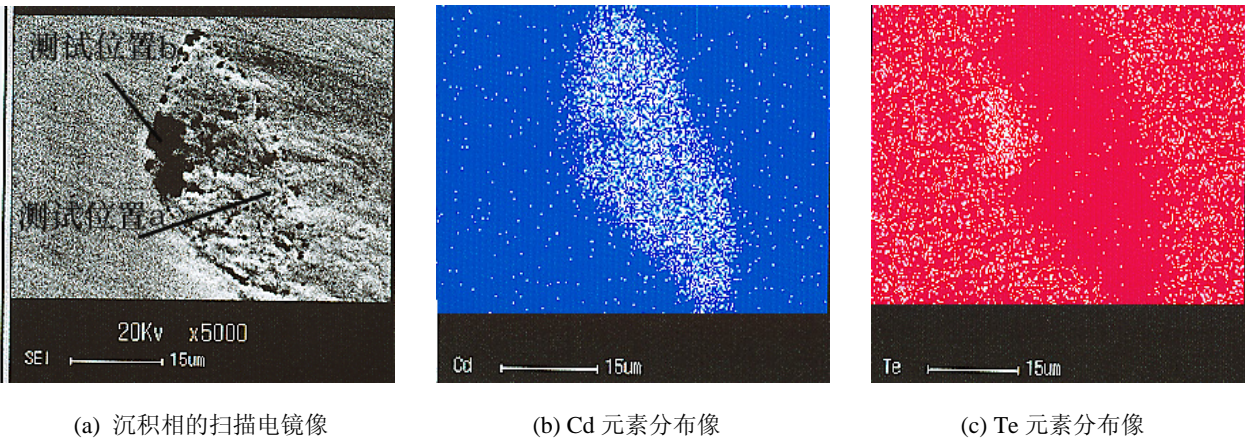


图4 “链状”沉积相的扫描电镜分析（图(b)、(c)中白点代表被测试元素）

Fig.4 Chain-type precipitate’s SEM micrograph (×5000)

表 1 沉积相组分的扫描电镜能谱仪测试结果					Table 1 EPM Test of the precipitates’ composition			
	Cd/(mol%)	Te/(mol%)	Zn/(mol%)	C/(mol%)	O/(mol%)	Si/(mol%)	Fe/(mol%)	杂质总含量/%
放射状沉积相	56.957	16.121	8.625	7.967	8.230	1.100	0.999	18.296
链状沉积相	74.151	8.775	0.959	3.325	11.305	0.822	0.663	16.115
沉积相黑斑	45.498	41.176	6.331	1.295	2.715	2.814	0.171	6.995
CZT 基体	47.492	48.976	3.531	-	-	-	-	0

对表1进行组分分析,CZT基体中Cd和Te元素的摩尔比为0.97:1,接近于配料比0.96:1;而放射状沉积相、链状沉积相中Cd与Te元素的摩尔比分别为3.53:1、8.45:1,远远超过0.96:1的配料摩尔比,说明该沉积相区域Cd元素富集,确认“放射状”沉积相与“链状”沉积相为Cd沉积相。

沉积相“黑斑”中Cd与Te元素的摩尔比为1.10:1,已接近CZT基体组份比,认为“黑斑”是沉积相在磨抛过程中部分脱落留下的凹痕,而非之前认为的可能是沉积相中的某种杂质。

同时对其它C、O等杂质含量进行分析。C含量偏高认为主要是CZT晶片磨抛制备过程中使用了金刚砂并由于该区域表面结构粗糙难以清洗的缘故。O元素在放射状、链状沉积相和沉积相“黑斑”中的摩尔百分比,分别为8.230%、11.305%和2.715%,明显偏高,认为是由于Cd沉积相暴露在空气中被氧化所致。对比总杂质含量,三者中C、O、Si、Fe等杂质摩尔百分比分别为18.296%、16.115%和6.995%;而CZT晶片基体中几乎未检测到明显杂质,数据表明,晶体中的某些杂质容易在Cd沉积相中富集。

3 结论

本文对本实验室生长的CZT单晶中常见的“放射状”沉积相和“链状”沉积相进行了定性分析,结果表明均为Cd沉积相。表明在CZT晶体中出现了Cd过量,因此在配料中需要相应减少Cd的过量补充;也可考虑采用Te气氛退火方法,改善CZT晶片中的“放射状”和“链状”Cd沉积相,以提高晶片质量。

同时对CZT晶片基体及沉积相中的杂质元素对比分析,确认沉积相具有富集CZT晶体中某些杂质的作用。

参考文献:

- [1] Reddy M, Peterson J M, Vang T, et al. Molecular Beam Epitaxy Growth of HgCdTe on Large-Area Si and CdZnTe Substrates[J]. *Journal of Electronic Msterials*, 2011, **40**(8): 1706-1716.
- [2] 孙士文, 隋淞印, 何力, 等. 碲锌镉小角晶界的反射式X射线衍射形貌[J]. *红外技术*, 2014, **36**(7): 588-591.
- [3] Ge Yang. Effects of in doping on the properties of CdZnTe single crystals[J]. *Journal of crystal Growth*, 2005, **283**: 431-437.
- [4] 黄晖, 许京军, 潘顺臣, 等. Cd_{1-y}Zn_yTe晶片Te夹杂的观察[J]. *光电子·激光*, 2001(12): 1140-1143.
- [5] 方维政. 碲锌镉单晶生长技术[J]. *红外*, 2003(2): 23-32.
- [6] 万瑞敏, 黄晖, 陈雪梅, 等. 开管退火对碲锌镉单晶片沉积相影响的研究[J]. *红外技术*, 2010, **32**(10): 579-582.
- [7] 万瑞敏, 黄晖, 赵增林, 等. CdZnTe晶片中沉积相分布特性的研究[J]. *红外技术*, 2007, **29**(2): 83-87.
- [8] 张鹏举, 赵增林, 胡赞东, 等. Cd气氛退火对CdZnTe晶片质量影响[J]. *红外技术*, 2005, **27**(4): 379-383.
- [9] 黄晖, 潘顺臣. 碲锌镉晶片退火的显微Raman光谱分析[J]. *红外技术*, 2004, **26**(5): 37-39.
- [10] D. J. Williams, Petter Capper. *Properties of Narrow-Gap Cadmium-based Compounds, PartB*[M]. 1994: 510-515.
- [11] 莫玉东. 碲锌镉晶体(Cd_{1-y}Zn_yTe)的垂直BRIDGMAN法生长及其评价研究[D]. 昆明: 云南大学, 2001: 24.