

碲锌镉晶体中微观缺陷分析

范叶霞，徐强强，吴卿

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘要: 碲锌镉晶体(CdZnTe)是一种性能优异的红外焦平面探测器衬底材料, 其质量的优劣将直接影响外延层的结构与性能, 而晶体中的微观缺陷常常是影响衬底材料质量的主要因素之一。本文采用红外透射显微镜、金相显微镜、X射线形貌仪、扫描电镜、白光干涉仪等仪器系统地检测和研究了碲锌镉晶体中存在的微观缺陷。研究发现碲锌镉晶体样品中主要存在层错、孪晶界和包裹物等微观缺陷, 结合晶体缺陷理论详细地分析了碲锌镉晶体中微观缺陷的形成机制。

关键词: 碲锌镉晶体; 微观缺陷; 层错; 包裹物; 孪晶

中图分类号: TN304.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2017)08-0694-06

Microdefects in Cadmium Zinc Telluride Crystals

FAN Yexia, XU Qiangqiang, WU Qing

(North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015, China)

Abstract: Cadmium zinc telluride crystals (CdZnTe) are widely used as promising substrates for growing epitaxial layers of infrared focal plane detector arrays. The structure and performance of these layers depend on the quality of the CdZnTe substrate. Microdefects in the CdZnTe crystals are thus important factors that affect the quality of the substrate material. In this paper, the defects in CdZnTe samples are studied using infrared transmission microscopy, metallographic microscopy, X-ray topography, scanning electron microscopy(SEM) with EDAX energy spectroscopy, and white interferometry. It found that stacking faults, inclusions, and twinning are present in the CdZnTe crystals. The formation mechanisms of the CdZnTe crystals are analyzed in detail, according to the crystal defect theory.

Key words: Cadmium zinc telluride, micro-defect, stacking fault, inclusion, twinning

0 引言

碲锌镉晶体($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$)是一种性能优异的红外焦平面探测器衬底材料, 其质量的优劣将直接影响外延层的结构与性能, 而晶体中的微观缺陷常常是影响衬底材料质量的主要因素之一^[1-3]。碲锌镉晶体常常存在各种缺陷, 这是由于碲锌镉晶体属于闪锌矿结构, 层错能很低, 约 10 mJ/m^2 (其他半导体晶体如 Si、GaAs 和 InP 分别为 70、48 和 20 mJ/m^2)^[4], 热导率低, 且熔体的热导率大于晶体, 临界切应力小、结晶潜热大, 生长条件不易控制等因素, 生长的晶体中易形成孪晶、位错、晶界和包裹物等各种缺陷^[5-7]。为了提高晶体的使用率, 有必要对晶体中的微观缺陷进行详细地研究。本文中采用多种分析测试手段测量和确认了碲锌镉晶体中的部分缺陷类型, 分析了其产生的机制, 并为碲

锌镉晶体生长技术的改进提供依据。

1 实验

生长的碲锌镉晶锭切成(111)面的衬底片, 经磨抛处理后, 利用 Cyberstar 公司的 XRTS-07 型 X 射线形貌仪观测了晶片的 X 射线形貌; 为了便于缺陷的观察, 采用 Everson 腐蚀液腐蚀晶片 2 min; 采用 Olympus 金相显微镜观测腐蚀后晶片(111)B 面的缺陷; 同时采用德国布鲁克的白光干涉仪、红外透射显微镜、FEI 的扫描电镜等测量腐蚀前后衬底片缺陷形貌; 利用 EDAX 能谱半定量测量缺陷衬底片的成分。

2 结果与分析

2.1 孪晶界

首先采用 X 射线形貌仪测量连续切割的 3 片衬底

收稿日期: 2016-06-20; 修订日期: 2016-10-10。

作者简介: 范叶霞 (1977-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事红外光学晶体材料制备与性能研究。E-mail: yexiafan@126.com。

片1#、2#和3#的形貌, 碲锌镉晶片的X射线形貌如图1所示。观察发现晶片中存在平直的竖线, 且3个衬底中均有这样的线, 样品中线的两侧被分为不同衬度的两部分, 这是由于满足布拉格衍射时, 样品表面反射光的强度不同导致的, 二者的分界线即为孪晶界。通过以上的观察还发现, 孪晶不仅沿着晶片的竖直方向存在, 还贯穿3层晶片, 即孪晶是沿面存在的, 也就是孪晶界是面缺陷。

为了进一步地了解孪晶界, 观察了腐蚀前后晶片的金相形貌, 放大倍数 $100\times$, 如图2所示。由图2可见, 在未腐蚀时晶片(1#)上存在平行的条带, 且在肉眼就能观察到, 由腐蚀后晶片(2#)的金相照片可见, 晶片中的条带是一系列平行的直线, 且不同线之间的疏密程度是不等的, 这些线即是孪晶界在切割面

上的显现形式, 晶片内的孪晶是平行的直线, 说明孪晶是共格孪晶, 原子没有发生错排。结合图1和图2, 可以认为孪晶是一系列平行的且面间距不同的缺陷面。

为了更加深入地研究孪晶界的形状, 追踪了整片2#衬底的形貌, 并在放大倍数为 $1000\times$ 下进行观察, 结果如图3所示。大部分孪晶面贯穿整个晶片, 孪晶界附近的晶体位错密度极高, 大约高出正常衬底片两个数量级, 而孪晶界间的位错密度一般很低, 大约低于正常晶片1个数量级。在高倍数下, 还观察到孪晶界的起始点, 是一些位错的直线有序排列, 起始点位错密度也较高, 此时位错较多, 缺陷形成能量也较低, 易形成有序排列的缺陷。



图1 连续衬底片的X射线形貌图 Fig.1 X-ray morphology of CZT continuous slice



图2 腐蚀前后碲锌镉衬底片的金相显微照
Fig.2 The metallography of CZT substrate before and after chemical corrosion

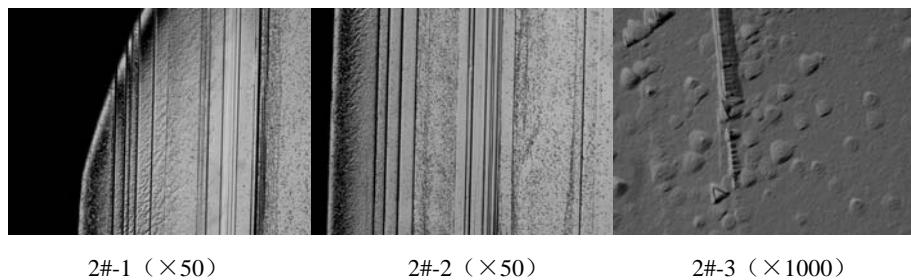


图3 2#碲锌镉衬底片的孪晶界 Fig.3 Twin boundary of 2#CZT substrates

孪晶主要产生在形变过程中、晶体生长时、退火时、相变过程中、化学反应中等。孪晶的产生机理比较复杂，但一般认为是由于晶体生长时存在较大的应力导致的。孪晶的形成与层错有密切关系，一般层错能低的晶体极易产生孪晶，碲锌镉晶体的堆垛层错能很低，晶格容易产生滑移，部分位错的整体滑移就产生了孪晶，降低了晶体内的能量，也就阻止了位错的进一步扩散，这也可能是孪晶界两侧位错密度相差很大的原因。晶体温场的稳定，特别是固液界面的稳定，可以减弱生长时晶体的内应力，减少孪晶的产生。在晶体生长过程中，应避免组分过冷，采用高温梯和低稳速的条件生长晶体；精确控制晶体生长温度，避免晶体生长过程中的固态相变和温度的急剧变化，设计好晶体生长后的降温处理；研究还发现，孪晶容易出现在晶体生长放肩的后部，也是晶粒增加的部分，应力相应增加，可以采取适当的放肩角^[8]与生长速度匹配，降低孪晶产生的几率。

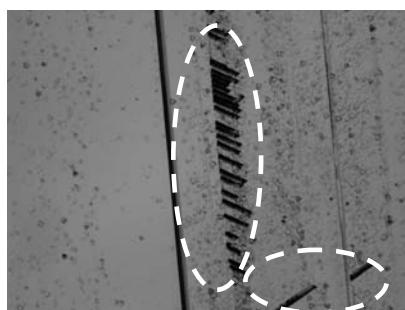
2.2 层错

层错面与晶片表面相交时，交线称为层错线。层错线被发现在孪晶界上，如图4所示。CdZnTe晶体的层错面与(111)晶片表面相交的层错线方向为(110)，其腐蚀形貌是一条腐蚀沟，且腐蚀沟的宽度与腐蚀坑的宽度基本相同。腐蚀后的层错颜色较深，可见腐蚀

程度较重，腐蚀深度较深。我们还拍摄了样品的暗场像，如图4所示，层错线与晶界（或位错线）成120°或60°交角。如图5所示为3#衬底片的腐蚀后金相照片。由图5可见，层错线是相互平行的，但穿过了不同孪晶线，与2#样品相比，位错线沿(111)面产生了平移，并且层错线很浅，两个样品都存在层错线，说明层错线沿(111)面和(111)方向均有分布。

采用白光干涉仪测试了晶片的层错，如图6和图7所示，经过研究发现，层错线是相互平行的，且长短不一，层错线要高于衬底面30~45 nm，起始或终止于晶界上（或位错线），并与其成60°或120°交角，层错线的宽度与孪晶线宽度相近，层错线也可穿越晶界和孪晶线。

层错的形成机理可能存在两种方式：由于在单晶生长过程中固液界面上存在较大的应力和在降温过程中，晶体内存在较大应力导致滑移，从而形成层错^[9]。Milenov等人^[10]研究发现，层错形成于晶体生长过程中的固液界面附近。曾冬梅等人^[11]认为，层错的形成与固液界面密切相关，晶体中堆垛层错出现说明温场中温度梯度是不稳定的。因此晶体生长时，要注意保持界面附近温场稳定，既要稳定温度和温度梯度，也需要缓慢的晶体生长速度，以维持生长界面的平衡。



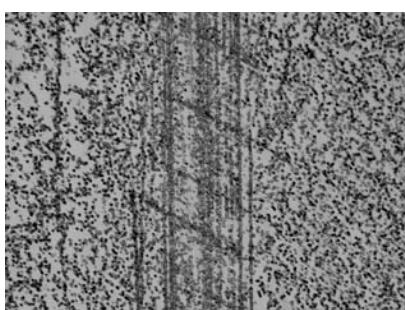
2#明场像 ($\times 200$) 2# bright ($\times 200$)



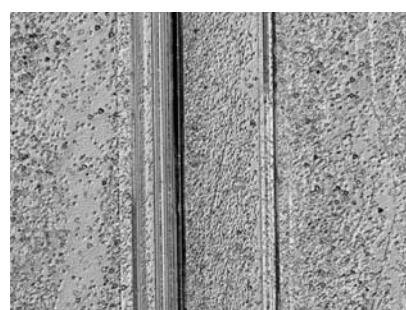
2#暗场像 ($\times 200$) 2# dark ($\times 200$)

图4 腐蚀后2#衬底的层错明暗场像

Fig.4 The bright and dark field image of stacking fault in 2# CZT substrate after chemical corrosion



3# ($\times 50$)



3# ($\times 100$)

图5 3#衬底片的层错金相照片

Fig.5 The dark field image of stacking fault in 3# CZT substrate after chemical corrosion

2.3 包裹与沉淀

采用X射线形貌仪可以观察到晶体中这样一些缺陷, 硼锌镉晶体中此类缺陷的X射线形貌如图8所示。图8中存在河流状的缺陷, 依据其形状和文献报道^[12], 初步判断此缺陷为液相或气相包裹物。

由于在金相显微镜隐约能够观察到此缺陷, 但无法在拍摄照片中显现, 因此在样品中刻画了一个小的箭头方便查找与观察。箭头处的红外透射显微镜测量结果如图9所示, 图中隐约可见灰色、河流状的包裹

物存在, 且与位错不在一个观察层上。观察到包裹物缺陷的颜色较浅, 在显微照片中仅依稀可见, 说明其透射率与衬底片的透射率相差不多。扫描电镜测试结果如图10所示。图中可以清楚地观察到这些河流状的花纹, 花纹呈条带形分布, 颜色略浅。将条带放大后发现, 在条带中存在空的孔洞和包裹着物质的沉淀点, 尺寸均小于1 μm, 形状大多呈六角形, 依据文献报道^[9,13]认为, 这种六角形的缺陷是Cd的沉淀, 孔

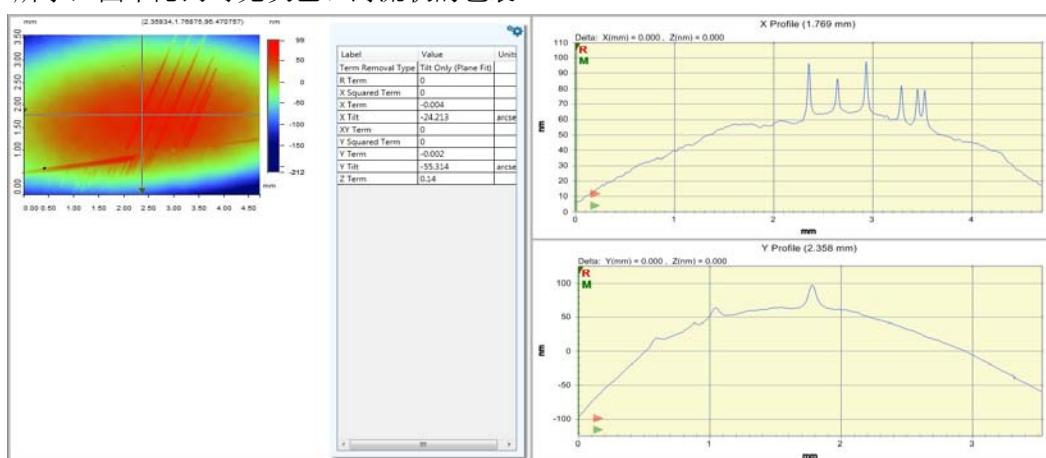


图6 1#衬底的层错白光干涉全信息图 Fig.6 The white interference holography of stacking fault in 1# CZT substrate

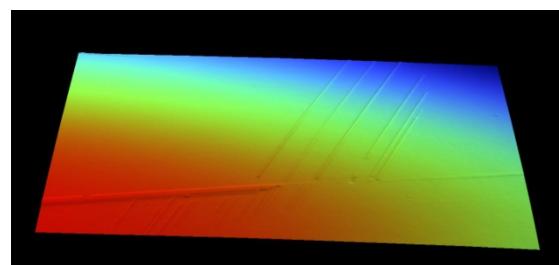
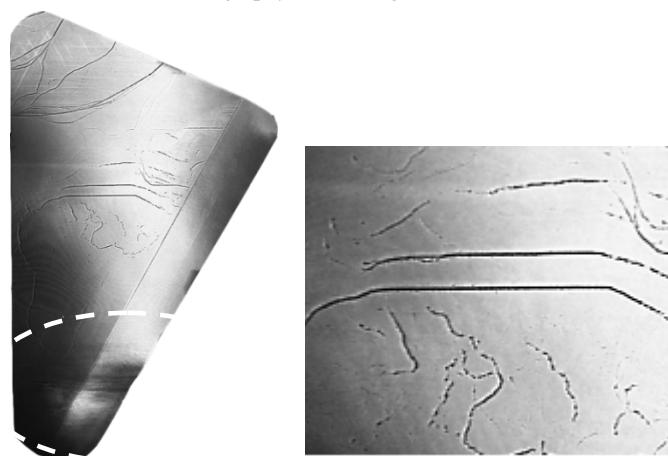


图7 1#衬底的层错白光干涉3D图

Fig.7 The white interference 3D holography of stacking fault in 1# CZT substrate



原图

放大图

图8 包裹物的X射线形

Fig.8 X-ray topography of inclusion in CZT substrate

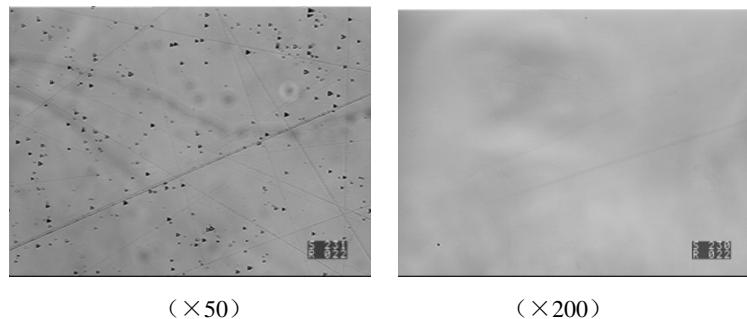


图9 衬底片的红外透射图 Fig.9 The infrared transmission spectrum of CZT substrate

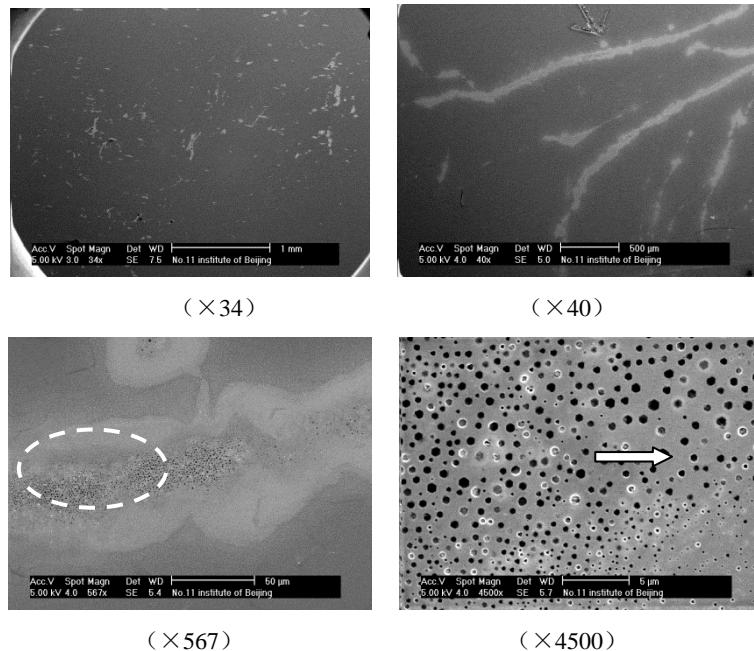


图 10 包裹物的扫描电镜照片

Fig.10 The SEM photography of inclusions in CZT substrate

洞是晶片在加工过程中 Cd 脱落留下的六角形坑，这说明包裹物条带存在于衬底片的内部的，也即是包裹出现在晶片的内部。

为了进一步地确认包裹物中沉淀物的成分，采用能谱扫描了缺陷片，选取测试了样品中的 3 个点，点 1 位于非缺陷区，点 2 和 3 为缺陷区点，测量结果如表 1 所示。

表 1 能谱测试结果

Table 1 EDAX analysis results of CZT substrates

样品点	元素	质量比 (wt%)	原子比/ (at%)
1	Cd	46.38	49.55
	Te	53.62	50.45
2	Cd	46.89	50.05
	Te	53.11	49.95
3	Cd	47.32	50.49
	Te	52.68	49.51

由表 1 可见, 非缺陷区点的 Cd 和 Te 原子比为 49.55 比 50.45, 是富 Te 的, 与原料配比和晶体成分是相对应的, 但点 2 和点 3 对应的原子比是富 Cd 的, 因此可以从定量上确定, 此液相包裹物条带中沉淀物为 Cd。

根据以上分析认为,这种条带状的缺陷为包裹 Cd 沉淀物的包裹条带,考虑在碲锌镉晶体中,Cd 的饱和蒸汽压最高,且在晶体生长时有游离态的单质 Cd 存在,在生长中,晶体的结晶温度约为 1098°C,Cd 的熔点为 321.18°C,沸点为 767°C,均低于碲锌镉晶体的熔点,因此当晶体结晶时,如固液界面为凹形,且晶体生长较快时,液相或气相 Cd 不能及时溢出,作为气相和液相的包裹物或沉淀物包入晶体中。作为缺陷,在碲锌镉晶体生长时应尽量减少包裹和沉淀,依据包裹与沉淀产生的原理,需要保持较高的温度梯度,使固液界面形状较平或微凸,利于界面及时排除杂质,同时减小晶体的生长速度。

3 结论

通过对碲锌镉晶体中的孪晶、层错和液相包裹物等缺陷的形貌、成分和形成原因的详细分析发现,这些缺陷产生的主要原因均是温场控制不合理导致的。其中孪晶和层错是由于温场不稳定导致固液界面不稳定,应力增加,从而导致在晶体中形成孪晶和层错;通过对液相包裹物的形貌和成分的分析确定,包裹物为单质 Cd,其形成的原因是生长中凹的固液界面形状和快的安瓿移动速度共同导致了生长中 Cd 无法及时从结晶过程中逸出,形成了液相包裹。为了避免这类缺陷的产生,需要获得稳定的平或略凸的理想固液界面形状,因而需要优化温场的相关参数,包括调整安瓿的移动速度、适度增大并保持轴向温度梯度、减小并稳定径向温度梯度等,从而获得缺陷较少的高质量碲锌镉晶体。

参考文献:

- [1] Koyawa A, Hichiwa A, Hirano R. Recent progress in CdZnTe crystals[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, **28**(6): 683-686.
- [2] 徐亚东. 大尺寸 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体籽晶垂直布里奇曼法生长技术与性能表征[D]. 西安: 西北工业大学, 2007: 1-11.
XU Yadong. Growth and characterization of large-size $Cd_{1-x}Zn_xTe$ single crystal using seeded vertical Bridgman method[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007:1-11.
- [3] 张娟, 刘俊成, 刘安法, 等. 碲锌镉晶体生长技术的研究进展[J]. 科技广场, 2014(1): 6-9.
ZHANG Juan, LIU Juncheng, LIU Anfa, et al. Research progress of CdZnTe crystal growth[J]. *Science Mosaic*, 2014(1): 6-9.
- [4] Asahi T, Sato K. Growth of large diameter ZnTe single crystals by the double crucible liquid encapsulated pulling method[J]. *Physica Status Solidi*, 2014, **11**(7-8): 1167-1173.
- [5] Hossain A, Bolotnikov A E, Camarda G S. Investigation of structural defects in CdZnTe detector-grade crystals[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41**(10): 2908-2911.
- [6] Vere A W, Cole S, Williams D J. The origins of twinning in CdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1983, **12**(3): 551-561.
- [7] 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: 11-15.
TANG Shihong. Study of the defects and annealing of CZT crystals[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006: 11-15.
- [8] 孙聂枫. InP 晶体合成、生长和特性[D]. 天津: 天津大学, 2008: 79-87.
Sun Niefeng. Synthesis, growth and characterization of bulk indium phosphide crystal[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008: 79-87.
- [9] 孙士文. 碲锌镉单晶生长与晶体质量研究[D]. 上海: 中科院上海技术物理所, 2014: 79-80.
SUN Shiwen. Growth and characterization of CdZnTe single crystals[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, 2014: 79-80.
- [10] Milenov T I, Dimov V I. Transmission electron microscopy observations of antiphase boundaries in CdTe[J]. *Journal of Materials Science*, 1996, **31**(17): 4693 -4695.
- [11] 曾冬梅, 王涛, 查钢强, 等. CdZnTe 晶体缺陷的透射电子显微分析[J]. 功能材料, 2007, **38**: 3967-3969.
ZENG Dongmei, WANG Tao, ZHA Gangqiang, et al. TEM observation on defects of CdZnTe[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, **38**: 3967-3969.
- [12] 郑峰, 傅佩珍, 景芳丽, 等. $La_2CaBa_{10}O_{19}$ 晶体的生长和缺陷研究[J]. 人工晶体学报, 2003, **32**(4): 329-333.
ZHENG Feng, FU Peizhen, JING Fangli, et al. Study on growth and defects of $La_2CaBa_{10}O_{19}$ crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2003, **32**(4): 329-333.
- [13] 盛锋锋, 杨建荣. CdZnTe 晶体沉淀物特性的研究[J]. 功能材料, 2013, **44**(S1): 44-48.
SHENG Fengfeng, YANG Jianrong. Characterization of precipitates in CdZnTe single crystals[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, **44**(S1): 44-48.