

碲锌镉晶片中位错与 Te 沉淀的透射电子显微分析 *

曾冬梅 王 涛 介万奇

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要: 采用透射电子显微镜对碲锌镉晶体材料的缺陷特性进行了分析, 观察并研究了碲锌镉晶体中 Te 沉淀相形貌和 Te 沉淀周围的棱柱位错环. 认为棱柱位错的形成是由 Te 沉淀相的析出引起的, 而沉淀相在基体中的析出与基体形成错配应力, 又造成位错的增殖. Te 沉淀与棱柱位错两种缺陷是相互依存的.

关键词: 透射电子显微镜; 棱柱位错环; Te 沉淀

PACC: 8130M; 6170J; 8110F

中图分类号: TN304. 2⁺6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)09-1760-04

1 引言

碲锌镉晶体材料是外延高性能碲镉汞薄膜的最佳衬底材料, 同时还被广泛用来制作 X 射线及 γ 射线探测器、光电调制器、太阳能电池及激光窗口等^[1~3]. 作为衬底材料, 碲锌镉晶片中的位错等缺陷在外延生长过程中会延伸到外延材料中, 直接影响器件的性能. 作为制作高能射线探测材料和太阳能电池材料, 碲锌镉的点缺陷、位错、沉淀相等缺陷会影响到材料的本征阻抗特性, 进而影响到器件的性能^[4]. 因此, 对各种缺陷的分析是研究碲锌镉晶体材料的一个重要内容.

目前对碲锌镉晶体材料缺陷的研究主要集中在用透射电子显微镜、红外显微镜、差示扫描量热法和红外透射光谱技术等观察研究晶体中的 Te 沉淀相^[5,6]; 用扫描电子显微镜、高分辨电镜^[7]等观察研究点缺陷、线缺陷(位错)^[8]. 然而, 这些研究工作并没有对棱柱位错这种线缺陷进行具体分析, 更没能把 Te 沉淀相与棱柱位错联系起来做系统的分析. 本文采用透射电子显微镜, 观察研究了碲锌镉晶体中 Te 沉淀相的形貌和棱柱位错, 分析了 Te 沉淀相和棱柱位错的形成原因以及两者之间的关系, 并确定了碲锌镉晶体中棱柱位错的柏氏矢量.

2 实验

用于透射电镜观察的试样厚度要求在 50~20nm 之间^[2], 而碲锌镉晶体材料非常脆, 样品的制备非常困难. 我们采用的试样制备步骤如下: 先用 10 目的金刚砂将试样研磨至 0.1mm 厚, 再用氧化镁将 0.1mm 厚的试样抛光至 70 μ m, 接着用丝锯切割机将其切成 3mm \times 3mm 大小的薄片试样; 用 5% 的溴甲醇溶液对其进行化学抛光 2.5min, 去除前期制备过程中的表面损伤, 确保观察到的试样是生长态碲锌镉晶体的真实反映; 最后将试样用环氧树脂粘在 3mm 的铜网上, 放入离子减薄装置中, 减薄 4h, 获得透光薄区.

在试样透射电镜分析中, 采用的加速电压为 175kV, 放大倍数为 50000 倍, 相机长度为 120cm.

3 结果与讨论

3.1 碲锌镉晶体衍射花样的标定

通过标定碲锌镉晶体衍射花样, 确定出零层倒易面上各 g_{hkl} 矢量端点的指数, 定出零层倒易面的法线方向(即晶带轴 $[uvw]$), 也就是确定电子束入射方向.

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50336040)

曾冬梅 女, 硕士研究生, 主要从事 CdZnTe 晶体材料的研究. Email: zengdongmei1010@tom.com

2005-01-09 收到, 2005-04-25 定稿

图 1 是在透射电镜下拍摄到的选区电子衍射花样,图 2 是对晶体电子衍射花样的标定.

已知碲锌镉单晶为闪锌矿结构,测量靠近中心斑点的几个衍射斑点至中心斑点的距离及各衍射斑点间的夹角,然后根据衍射基本公式 $R = L \frac{1}{d}$, 求

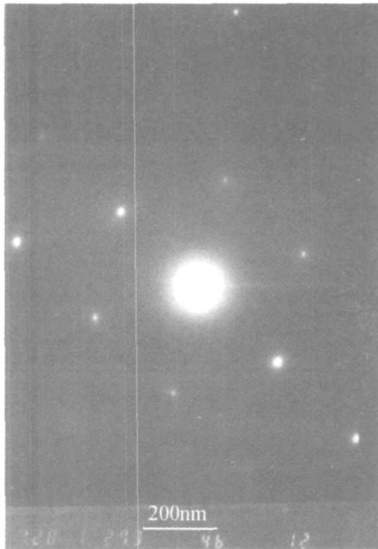


图 1 电子衍射花样

Fig. 1 Pattern of electron diffraction

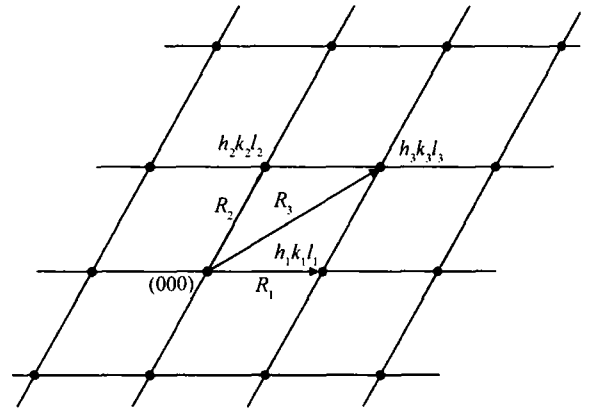


图 2 电子衍射花样标定

Fig. 2 Labeled pattern of electron diffraction

出相应的晶面间距. 查阅美国材料试验标准卡片上碲锌镉单晶的晶面间距求出: $(h_1 k_1 l_1)$ 为 (311) , $(h_2 k_2 l_2)$ 为 (131) , $(h_3 k_3 l_3)$ 为 (440) . 然后根据晶带定理求零层倒易面法线的方向,确定出晶带轴的指数: $[uvw] = [\bar{1}12]$,入射电子束的方向为 $[\bar{1}12]$.

3.2 碲锌镉晶体的 Te 沉淀相和棱柱位错

图 3 是碲锌镉晶体在透射电镜下的缺陷衬度像,放大倍数为 50000 倍.

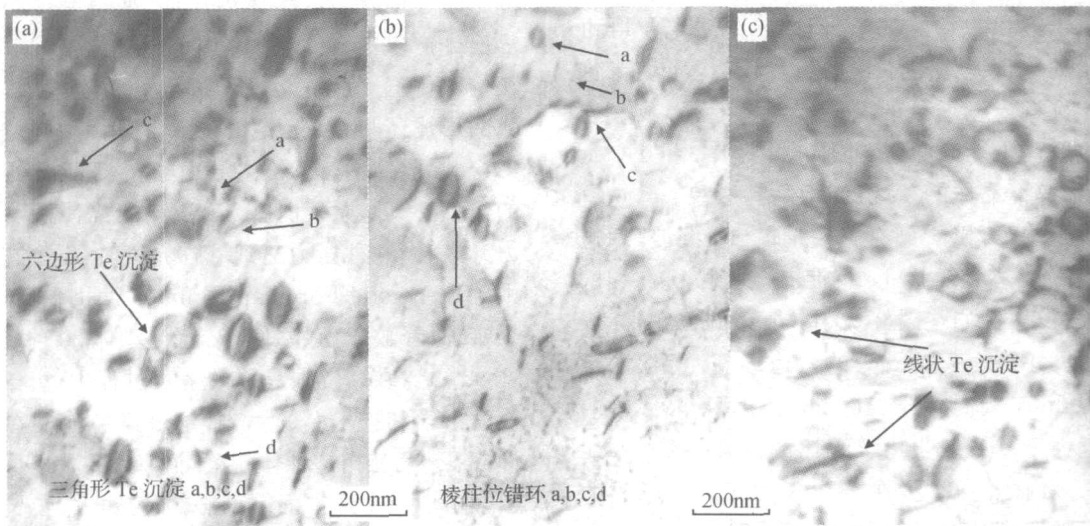


图 3 碲锌镉晶体缺陷衬度像

Fig. 3 TEM photograph of CdZnTe wafer

3.2.1 碲锌镉晶体的棱柱位错及其柏氏矢量

孙以才等人^[9]用透射电镜观察到的棱柱位错圈呈对称于中心的双重像,如图 4 所示. 因此我们认为

在图 3 中观察到的这种呈对称于中心的双重像也为棱柱位错环,并与晶体表面平行. 本实验是以 (111) 面为观察面,入射电子束的方向为 $[\bar{1}12]$,棱柱位错

环是位于与入射电子束垂直的晶体表面上, Te 沉淀相周围的棱柱位错增殖方向为 $[\bar{1}12]$,位错环所在的滑移面为 $\{112\}$,这种棱柱位错的柏氏矢量为 $b = \frac{a}{6}[\bar{1}12]$,位错环与柏氏矢量 b 垂直,所以为刃型位错.刃型位错的位移矢量有两个分量,与柏氏矢量平行的为 R_1 ,与滑移面垂直的为 R_2 .当这种棱柱位错的 $g \cdot b = 0$ 时,衬度将完全由 R_2 产生,像的对称性(双重像)十分明显.在位错环上, g 与平行部分,衬度消失.

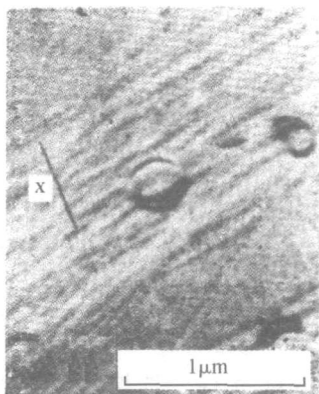


图 4 棱柱位错环双重像

Fig. 4 Double graph of the dislocation loop

因碲锌镉晶体的这种刃型位错处多余的半原子面形成了未饱和的悬挂键,它们的未配对电子既可离开位错的导带提供电子,也可以接受电子使未饱和的悬挂键形成电子云的满壳层,这样会形成一连串的施主或受主能级,降低晶体的电阻率.

3.2.2 碲锌镉晶体的 Te 沉淀相及其形貌

在图 3 中,可以看到有三角形的 Te 沉淀,六边形的 Te 沉淀,还有线状 Te 沉淀.这些 Te 沉淀相的尺寸有大有小,例如在图 3(a)中,最小的三角形 Te 沉淀 a 的尺寸约为 20nm;大的六边形 Te 沉淀的尺寸约为 100nm.高温下 Te 在 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体中的溶解度远大于 Cd.在非化学配比的富 Te 的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体内的溶解度,在 1100 K 以下,Te 原子的溶解度将随温度的降低而减小,800 K 以下,溶解度几乎为零,这种溶解性规律,称为回退性的溶解度.若晶体的成分偏离化学配比,生长结束后的降温过程中,晶体内多余的 Te 由于溶解度的降低而析出,形成 Te 沉淀相.根据 Yadava 等人^[10]及 Shin 等人^[11]的研究可知,Te 沉淀相是以四面体或八面体的三角晶系形式存在于晶体中.本实验是以碲锌镉

晶体材料(111)面为观察面,Te 沉淀相与(111)面的交线是沿着晶向的.依据 Te 沉淀相的存在形式,可能出现如图 5 所示的两种情况^[12],棱边为与(111)面相交,呈三角形或六边形^[10].对于图 3 中的线状 Te 沉淀,很可能是溶解 Te 在降温过程中通过扩散聚集起来,以再结晶的形式重新形核,形成线状.

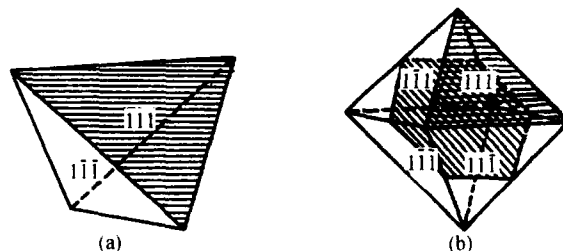


图 5 包围富 Te 液滴的基体低指数面及其与(111)面相交可能显现的形状 (a)四面体;(b)八面体

Fig. 5 Some likely morphology of Te precipitates bounded by low index planes and the cross section cut by (111) plane (a) Tetrahedron;(b) Octahedron

3.2.3 碲锌镉晶体的 Te 沉淀相与棱柱位错的相互依存性

棱柱位错的形成与 Te 沉淀相在基体上造成的应力有关.如果晶体内存在沉淀粒子或包裹物,当这些粒子或包裹液滴的热膨胀系数与基体不同时,在冷却过程中就会产生体内压印,使得晶体与粒子的界面处产生很大的应力集中,导致位错的非均匀形核,产生棱柱位错.从原子过程的角度来说,棱柱位错的形成还与 Te 沉淀相在析出过程中释放内部压力有关.晶体内多余的 Te 由于溶解度降低而析出的过程中,Te 原子向富 Te 液滴聚集使液滴内的压力升高,当这种压力达到一临界值时,就要在机体内由 Greenwood-Foreman-Rimmer^[13]机制形成棱柱位错,以释放压力,并使 Te 沉淀相体积增大.

总之,在碲锌镉晶体的生长过程中,由于存在着热力学和技术上的困难,不可避免地要在晶体中形成 Te 沉淀相这种体缺陷,而 Te 沉淀相这种体缺陷又由于以上两方面因素必然导致棱柱位错这种线缺陷的形成,且在棱柱位错形成过程中,由于释放的压力及应力又使 Te 沉淀相体积不断变大,表现出 Te 沉淀相与棱柱位错的这种相互依存性.

4 结论

在碲锌镉晶体材料(111)面的透射电镜显微照

片中,观察并研究了尺寸范围在 20~100nm 之间的三角形、六边形和线状 Te 沉淀相和与晶体表面平行的棱柱位错环.认为 Te 沉淀相的形貌与观察面有关,还与包围 Te 液滴的低指数面有关.由于在多余 Te 的沉淀过程中,Te 原子向富 Te 液滴聚集使液滴内的压力升高,为了释放过多的压力,形成棱柱位错,并使 Te 沉淀相体积增大. Te 沉淀相的形成,在基体上造成错配应力,导致位错的增值,碲锌镉晶片中 Te 沉淀相与棱柱位错这两种缺陷是相互依存的.

参考文献

- [1] Myers T H, Schetzina J F, Magee T J, et al. Growth of low dislocation density CdTe films on hydroplaned CdTe substrates by molecular beam epitaxy. *J Vac Sci Technol A*, 1983, 1(3):1598
- [2] Ohmori M, Imase Y, Ohno R. High quality CdTe and its application to radiation detectors. *Mater Sci Eng B*, 1993, 16:283
- [3] Butler J F, Doty F P, Apotovsky B, et al. Gamma and X-ray detectors manufactured from Cd_{1-x}Zn_xTe grown by a high pressure Bridgman method. *Mater Sci Eng B*, 1993, 16:291
- [4] Lee T S, Park J W, Jeoung Y T, et al. Thermomigration of tellurium precipitates in CdZnTe crystals grown by vertical Bridgman method. *J Electron Mater*, 1995, 24(9):1053
- [5] Zhu Jiqian, Chu Junhao, Zhang Xiaoping, et al. Study of Te precipitated phase in CdZnTe crystals. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(4):275 (in Chinese) [朱基千, 褚君浩, 张小平, 等. CdZnTe 晶片中 Te 沉淀相的观察与研究. *半导体学报*, 1998, 19(4):275]
- [6] Rudolph P, Neubert M, M ühlberg M. Defects in CdTe Bridgman monocrystals caused by nonstoichiometric growth conditions. *J Cryst Growth*, 1993, 128:582
- [7] Jones I P, Chentg T T, Aindow M, et al. Precipitation migration of point defects in MOCVD Cd_xHg_{1-x}Te. *J Cryst Growth*, 1996, 159:1096
- [8] Turjanska L, Hoschl P, Belas E, et al. Defect structure of CdZnTe. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 2001, 458:90
- [9] Sun Yicai. Measuring and testing technique of semiconductors. Beijing: Publishing House of Metallurgical Industry, 1984:326 [孙以才. 半导体测试技术. 北京:冶金工业出版社, 1984:326]
- [10] Yadava R D S, Bagai R K, Borle W N. Theory of Te precipitation and related effects in CdTe crystals. *Electron Mater*, 1992, 21(10):1001
- [11] Shin S H, Bajaj J, Mondy L A, et al. Characterization of Te precipitates in CdTe crystals. *Appl Phys Lett*, 1983, 43:68
- [12] Schwarz R, Benz K W. Thermal field influence on the formation of Te inclusions in CdTe grown by the travelling heater method. *J Cryst Growth*, 1994, 144:150
- [13] Greenwood G W, Foreman A J E, Rimmer D E. The role of vacancies and dislocations in the nucleation and growth of gas bubbles in irradiated fissile material. *J Nuclear Mater*, 1959, 1(4):305

TEM Observation on Dislocations and Te Precipitates of CdZnTe *

Zeng Dongmei, Wang Tao, and Jie Wanqi

(Northwest Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The dislocations and Te precipitates in CdZnTe crystals grown by an accelerated crucible rotation technique are studied with a transmission electron microscope. The edge dislocations with the Burger vector of $b = \frac{a}{6} [112]$ and Te precipitates of different morphologies are observed directly. We suggest that the formation of dislocation loops result from Te precipitates. When the matrix is loaded with Te precipitates, misfit stress will be introduced into the crystals, therefore leading to increased dislocation density. Dislocation loops are usually associated with Te precipitates.

Key words: TEM; Te precipitates; dislocation loops

PACC: 8130M; 6170J; 8110F

Article ID: 0253-4177(2005)09-1760-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50336040)

Zeng Dongmei female, master candidate. Her research interests focus on CdZnTe crystal materials. Email: zengdongmei1010@tom.com

Received 9 January 2005, revised manuscript received 25 April 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics