

退火对 CdZnTe 晶体质量的影响

朱基千^{1,2} 褚君浩¹ 张小平¹ 李 标¹ 程继健²

(1 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室 上海 200083)

(2 华东理工大学无机材料系 上海 200237)

摘要 我们用红外透射光谱和 X 射线双晶衍射等,研究了退火对 CdZnTe 晶体质量的影响。结果表明,在 Cd 气氛中,700℃,退火 5 小时以上,能大量地去除晶片中的 Te 沉淀,提高其红外透射比;同时,退火也导致了晶片表面的损伤,损伤层为 50~130μm。表面结构损伤的原因是:(1) Cd 气氛中退火,CdZnTe 晶体表面的 Zn 损失;(2) 退火过程中,吸附在沉淀物周围的杂质,尤其是快扩散杂质,将随着沉淀相的消失而迁移到晶体的表面,从而破坏了表面的晶体结构。退火后,磨去损伤层,可将聚集在表面的这些杂质除去,更有利于外延生长或器件制备。

PACC: 6110M, 8140E

1 引言

$Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体材料由于其优良的光电性能,得到了人们的广泛注意。调整它的配比可使其晶格常数与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料匹配,是外延生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料的最重要的衬底材料。除此之外, $CdZnTe$ 材料还被广泛用来制备 X-、 γ -射线探测器,光电调制器,太阳能电池,激光窗口等^[1~3]。然而,在实际晶体生长过程中,存在着热力学和技术上的困难, $CdZnTe$ 晶体中容易形成第二相——Te 沉淀,导致 Cd 空位,使材料呈强 p 型^[4],同时破坏了 $CdZnTe$ 材料的组分和电子结构均匀性,影响了它的使用。近年来,对 $CdZnTe$ 晶体材料进行了大量的研究^[5~7]。

在本文,我们用红外透射光谱、红外透射显微镜和 X 射线双晶衍射,研究退火对 $CdZnTe$ 晶体质量的影响。

2 实验

用布里奇曼法生长 $CdZnTe$ 晶体材料。高纯(6N)的 Te、Cd 和 Zn,按 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 的组分称重,置于石英安瓿中,真空封装后,放入垂直的三段温区电阻炉。生长界面处,温度梯

朱基千 男,1958 年生,博士生,目前主要从事 I-VI 族半导体材料生长及其特性研究

褚君浩 男,1945 年生,研究员,博士生导师,主要研究半导体的物理特性

张小平 男,1939 年生,副研究员,主要从事 CdTe-基材料的生长研究工作

1996 年 8 月 24 日收到初稿,1996 年 11 月 5 日收到修改稿

度为 $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, 安瓿以 $1\text{mm}/\text{h}$ 的速度下降长晶, 长晶结束后, 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速率冷却。晶体锭条按(111)面切割成约 1mm 厚的晶片。晶片双面经研磨、抛光、溴乙醇腐蚀, 并用去离子水冲洗。

退火炉是两段温区的水平电阻炉。将处理好的晶片和纯 Cd 放入石英管中, 真空封装后, 置于退火炉中。晶片处的温度为 700°C , Cd 放置在石英管的另一端, 温度比晶片处温度低 50°C 。在退火过程中, 晶片处在 Cd 气氛中($p_{\text{Cd}} \approx 0.22\text{atm}$)。Vydyanath 等^[8]讨论了 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 三元系合金的汽相平衡条件。在 $400\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 范围内, $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y$ 合金($y=0.005$)气氛中退火, 可有效的避免 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶片表面 Zn 损失, 或金属/非金属相的形成而带来的表面结构损伤。退火时间从 1 小时到 40 小时不等。退火结束后, 先以约 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 700°C 降到 500°C , 然后在空气中自然冷却。

采用 PE983 红外分光光度计, 在室温, $400\sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围, 测量透射光谱。红外透射显微镜的分辨率为 $1\mu\text{m}$ 。X 射线双晶衍射使用 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线, GaAs(400)体单晶为第一晶体, 采用($n, -m$)衍射几何, (333)晶面衍射。X 射线光斑面积 $0.5\text{mm} \times 1.0\text{mm}$ 。

3 结果与讨论

3.1 红外透射比

CdZnTe 晶片的红外透射比 T 可表示为^[9]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-(\alpha+\sigma)d}}{1-R^2 e^{-2(\alpha+\sigma)d}} \quad (1)$$

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right) \quad (2)$$

式中 R 是反射率; d 是样品厚度; α 是吸收系数; σ 是散射系数。通常认为, σ 与波数无关, 可在高波数范围, 假设 $\alpha=0$, 由(1)式求得。对 CdZnTe 单晶, $n=2.7$, $R=0.21$ 。影响红外透射比的原因有三,(1)杂质,(2)自由载流子,(3)微沉淀造成的散射。在 CdZnTe 单晶生长过程中, 使用了高纯度原料及采取了相应的保证措施, 在室温, 杂质对透射比的影响可忽略不计^[10]。在 4600cm^{-1} 波数处, 沉淀物散射决定 σ 值, 在 1000cm^{-1} 波数处, 自由载流子对 α 值贡献最大^[9]。

Sen 等^[11]将 CdZnTe 晶体分为化学计量配比和非化学计量配比两大类。第一类(化学计量配比) CdZnTe 材料, 沉淀相少, 且主要是 Cd 沉淀, 在 $600\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内, 有很高的透射比, 约 65% 左右; 第二类(非化学计量配比) CdZnTe 材料, 有高密度的 Te 沉淀和 Cd 空位, 在 $600\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内, 红外透射比低, 一般小于 60%。对第一类 CdZnTe 晶片, 退火前后, 在 $400\sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围内, 测得其透射曲线基本不变。图 1 是第二类 CdZnTe 晶片退火前后的红外透射曲线。对未退火样品, 在 $4500\sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围, 透射比与波数无关, 基本为一常数; 随着波数减少, 透射比单调下降(图 1a)。在 I-VI 族半导体中, 价带分裂为轻空穴带和重空穴带。轻空穴带中的电子, 吸收光子后, 跃迁到重空穴带。空穴浓度越大, 轻空穴带中的电子跃迁到重空穴带的几率和速率也越大, 增加了光吸收^[12]。在 CdZnTe 晶体生长过程中, Cd 蒸汽压较大, 易造成溶液中 Te 过量, 导致晶体中 Te 沉淀。结果使晶片的红外透射比降低。

图 1b~d 是经 Cd 气氛, 700℃, 退火时间从 1 小时至 5 小时不等的 CdZnTe 晶片的红外透射曲线。结果表明, 随着退火时间增长, 透射比提高; 当退火达到 5 小时, 在 400~5000 cm^{-1} 范围内, 透射比达到了 64% 左右。在 Cd 气氛中退火, 气氛中的 Cd 原子扩散到 CdZnTe 晶片内, 填充了 Cd 空位, 或与 Te 沉淀结合生成 Cd—Te 键。

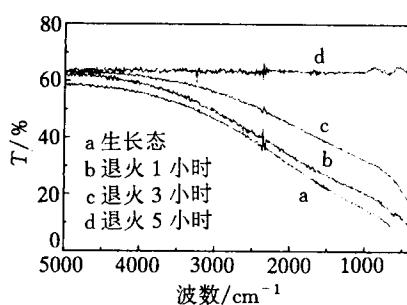


图 1 第二类 CdZnTe 晶片退火前后的红外透射曲线

T_{4600} 增大, σ 减小, 最后分别趋于常数, 即 $T_{1000}/T_{4600} \approx 1$, $\sigma = 0.23$ 。可以认为, 当 $T_{1000}/T_{4600} \approx 1$ 时, 退火使 CdZnTe 晶片的红外透射比得到了最大的改善。退火不能完全消除 Te 沉淀, 特别是尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的 Te 沉淀^[7]。

3.2 晶片表面损伤

在 Cd 气氛, 700℃ 温度下对晶片进行热处理, 晶片的表面将会产生新的缺陷。图 4(见图版 I)是第一、二类 CdZnTe 样品的 X 射线双晶摇摆曲线半峰高(FWHM)与退火时间的关系。FWHM 值均是在相同条件下, 晶片表面多点测量的平均值。如图所示, 随着退火时间的增长, 晶片的 FWHM 值趋于变大。退火后, 表面结构损伤的原因有二, (1) 在 Cd 气氛中退火, CdZnTe 晶体表面的 Zn 扩散出去^[8]; (2) 表面 Zn 损失造成的损伤层, 相当于吸杂质^[13], 使杂质原子向表面富集; 同时表面杂质原子的富集, 又进一步破坏了表面的晶体结构。因为表面损伤层就象一个无限深势阱, 导致杂质原子一旦落入阱内便不能再跃出^[14]。因此, 在退火过程中, 原吸附在沉淀物周围的杂质, 尤其是快扩散杂质, 如 Cu, 将随着沉淀相的消失而先扩散至 CdZnTe 基体, 随着表面损伤层的加剧, 即在足够长的扩散时间(退火时间)后, 体内的杂质原子将减少, 表面上的增多。有关杂质和缺陷的互作用, 及其物理机制还有待于进一步的研究。图 5(见图版 I)是第二类 CdZnTe 晶片退火前后典型的双晶摇摆曲线。由图可见, 退火前, 摆摆曲线基本对称; 退火 1 小时, 摆摆曲线失去了其对称性, 在右边出现一个坡度, 随着退火时间增长, 坡度变陡。这个坡度的出现, 对应于晶体中组分不均匀和晶格畸变。CdZnTe 晶片在 Cd 气氛中退火, 表面 Zn 将损失以及吸附在 Te 沉淀物的杂质扩散至 CdZnTe 晶片表面, 造成了 CdZnTe 晶片表面层组分不均匀和晶格畸变。图 6(见图版 I)是 CdZnTe 晶片 FWHM 值与损伤层厚度的关系。结果表明, 对第一类 CdZnTe 晶片, 磨去 $\sim 50\mu\text{m}$ 损伤层后, FWHM 值基本回到退火前的值; 对第二类 CdZnTe 晶片, 则须磨去 $\sim 130\mu\text{m}$ 的损伤层。由此看来, 退火不会给晶片的使用带来新的表面结构变坏的困难。相反, 吸附在沉淀物周围的杂质, 由于退火而扩散至晶片表面, 当磨去损伤层后, 就可将这些杂质除去。这对外延生长是十分有利的。

图 2(见图版 I)是第二类 CdZnTe 晶片退火前后的红外显微镜照片。结果显示, 沉淀相尺寸大小为 $3\sim 5\mu\text{m}$, 密度约为 $2.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$; 退火后, Te 沉淀基本消失。由于分辨率限制, 小于 $1\mu\text{m}$ 的 Te 沉淀无法观察到。考虑到第二类生长态 CdZnTe 晶片在 1000 cm^{-1} 处的透射比 T_{1000} 与 4600 cm^{-1} 处的透射比 T_{4600} 的比值 T_{1000}/T_{4600} 小于 1, 且随着退火时间的增长趋于 1。当 $T_{1000}/T_{4600} \approx 1$ 时, 再延长退火时间, 也不会进一步改善晶体的红外透射比。以此, T_{1000}/T_{4600} 可作为退火效果的标志。图 3(见图版 I)为 T_{1000}/T_{4600} 和散射系数 σ 与退火时间的关系。结果表示, 随着退火时间的增长, T_{1000}/T_{4600} 增大, σ 减小, 最后分别趋于常数, 即 $T_{1000}/T_{4600} \approx 1$, $\sigma = 0.23$ 。可以认为, 当 $T_{1000}/T_{4600} \approx 1$ 时, 退火使 CdZnTe 晶片的红外透射比得到了最大的改善。退火不能完全消除 Te 沉淀, 特别是尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的 Te 沉淀^[7]。

4 结论

我们研究了退火对 CdZnTe 晶体质量的影响。结果表明, 在 Cd 气氛中, 700℃, 退火 5 小时以上, 能大量地去除晶片中的 Te 沉淀, 提高其红外透射比; 同时, 退火也导致了晶片表面的损伤, 损伤层为 50~130μm。表面结构损伤的原因是, (1) 在 Cd 气氛中退火, CdZnTe 晶体表面的 Zn 损失; (2) 在退火过程中, 吸附在沉淀物周围的杂质, 尤其是快扩散杂质, 将随着沉淀相的消失而迁移到晶体的表面, 从而破坏了表面的晶体结构。但是, 退火不会给晶片的使用带来新的表面结构变坏的困难; 相反, 吸附在沉淀物周围的杂质, 由于退火而扩散至晶片表面, 当磨去损伤层后, 可将这些杂质除去, 有利于外延生长或器件制备。有关杂质和缺陷的互作用, 及其物理机制还有待于进一步的研究。

致谢 作者衷心感谢中国科学院上海技术物理研究所季华美、于福聚和中国科学院上海冶金研究所叶树萍所作的有关测量工作。

参 考 文 献

- [1] T. H. Myers, J. F. Schetzina, T. J. Magee *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1983, **A1**(3): 1598~1603.
- [2] M. Ohmori, Y. Imase and R. Ohno, *Mater. Sci. Eng.*, 1993, **B16**: 283~290.
- [3] J. F. Butler, F. P. Doty, B. Apotovsky *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, 1993, **B16**: 290~295.
- [4] W. J. Kim, M. J. Park, S. U. Kim *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1990, **104**: 677~682.
- [5] M. Pfeiffer and M. Muhlberg, *J. Cryst. Growth*, 1992, **118**: 269~276.
- [6] S. Sen, W. H. Honkel, S. J. Tighe *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1988, **86**: 111~117.
- [7] H. R. Vydyanath, J. Ellsworth, J. J. Kennedy *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**(4): 1476~1484.
- [8] H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, R. F. Fisher *et al.*, *J. Electron. Mat.*, 1993, **22**(8): 1067~1071.
- [9] U. Becker, P. Rudolph, R. Boyn *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1990, **120**: 653~660.
- [10] H. N. Jayatirtha, D. O. Henderson, A. Burger *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 573~575.
- [11] S. Sen, C. S. Liang, D. R. Rhiger *et al.*, Reduction of CdZnTe substrate defects and relation to epitaxial HgCdTe quality, The 1995 US Workshop on the Physics and Chemistry of Mercury Cadmium Telluride and Other IR Materials (extended abstracts), Baltimore, Maryland, USA, Oct. 10~12, 1995, p. 5~6.
- [12] T. Brossat and F. Raymond, *J. Cryst. Growth*, 1985, **72**: 280~284.
- [13] 王珏, 博士学位论文, 上海技术物理研究所, 1989.
- [14] G. B. Bronner and J. D. Plummer, *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**: 5286~5298.

Study on Crystalline Quality of Cd-Annealing CdZnTe Wafers Grown by Bridgman Method

Zhu Jiqian^{1·2}, Chu Junhao¹, Zhang Xiaoping¹, Li Biao¹ and Cheng Jijian²

(1 *National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083*)

(2 *Department of Inorganic Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Received 24 August 1996, revised manuscript received 5 November 1996

Abstract The Room temperature infrared transmission spectra, infrared microscope and X-ray double-crystal rocking curve measurement were used to characterize the annealing effect of CdZnTe crystal wafers. Cd-annealing of Bridgman grown CdZnTe wafers for 5h or longer time at 700°C enhances the IR transmittance of the wafer up to 64% and decreases Te precipitate density. The high IR transmittance obtained is attributed to annihilation of Cd vacancies or elimination of Te precipitates during annealing in Cd vapor. It is also found that Cd anneal degrades the CdZnTe crystalline quality. The damage depth is 50~130μm. The two mechanism of crystalline quality damage for an annealing in Cd vapor are possible (i) depletion of Zn from CdZnTe surface, and (ii) impurities released from the Te precipitates resulted in regrowth of CdZnTe give rise to imperfect crystallinity. However, the impurities released from the Te precipitates to CdZnTe wafer surface during Cd-annealing can be cleaned by removing the damaged surface of CdZnTe wafers, and therefore the CdZnTe wafers as substrates are more beneficial to growing Hg_{1-x}Cd_xTe epilayers.

PACC: 6110M, 8140E