

CdZnTe 晶片中 Te 沉淀相的观察与研究

朱基千^{1, 2, 3} 褚君浩¹ 张小平¹ 李 标¹ 程继健³

(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 同济大学材料科学与工程学院 上海 200092)

(3 华东理工大学无机材料系 上海 200237)

摘要 用透射电子显微镜、红外显微镜、红外光谱及差示扫描量热法观察研究了 CdZnTe 晶体中的 Te 沉淀相。讨论了 CdZnTe 晶体中的 Te 沉淀/夹杂的成因和区别, 及其对红外透射比的影响; CdZnTe 晶体的红外透射光谱和差示扫描量热法结果表明, 当晶体中 Te 沉淀相含量 (w_{Te}) 大于 0.6wt% 时, 其红外透射比低于 55%, 并随 w_{Te} 值的增大而下降; 此结果可用 II-VI 族半导体价带内光吸收机制解释。

PACC: 6170Q, 8110F, 8130M

1 引言

CdZnTe 晶体材料, 不但是外延生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料的最重要的衬底材料, 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]。但是, 在 CdTe-基材料的晶体生长过程中, 由于存在着热动力学和技术上的困难, 易在晶体中形成第二相——Te 或 Cd 沉淀/夹杂。目前对 CdZnTe 晶体第二相的研究, 主要针对 Te 沉淀相 (Te 沉淀/夹杂)。Te 沉淀/夹杂, 导致 Cd 空位, 使材料呈强 p 型^[4,5], 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^[6-8]。

在本文, 我们用透射电子显微镜、红外显微镜、差示扫描量热法和红外透射光谱技术, 观察研究 CdZnTe 晶体中的 Te 沉淀相。

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

朱基千 男, 1958 年生, 博士, 目前主要从事 II-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
1997-02-26 收到, 1997-06-05 定稿

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,温度梯度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,安瓿以 $1\text{ mm}/\text{h}$ 的速度下降长晶,长晶结束后,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速率冷却.晶体锭条按(111)面切割成约 1 mm 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.

采用 JEM-2010 型透射电子显微镜观察 CdZnTe 晶片中的 Te 沉淀;红外透射显微镜的分辨率为 1 mm ;用 DU PONT-912 型差示扫描量热仪测定 CdZnTe 晶体的 Te 沉淀/夹杂含量,先用纯 In 熔点 ($T_M = 156.63\text{ }^{\circ}\text{C}$) 标定温度,在流动 N_2 气氛中测量,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,纯 Te 用量为 5.6 mg ,CdZnTe 用量在 $100\sim 125\text{ mg}$ 之间;采用 PE983 型红外分光光度计,在室温, $400\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ 范围,测量 CdZnTe 晶片的透射光谱.

3 结果与讨论

3.1 Te 沉淀/夹杂

在 CdZnTe 晶体生长过程中,封装在安瓿中生长的晶体组分,若在生长过程中没有气氛压力控制,将受到溶体组分变化的影响.因为, $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{Te}$ 的化学配比非同成分蒸发点约在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9]. 此时, Cd 分压大约为 10^5 Pa [10],并在溶体上方形成约含 $96\text{ at}\%$ Cd 的蒸汽相. Cd 损失引起 Te 的过量.当 Te 过量浓度在 $10^{18}\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 之间,溶体组分的这些变化已不能不予考虑.总的说来, 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.

在 CdTe 及其相关的化合物中,夹杂与沉淀的起源机制是不同 [9,11]. 夹杂来源于形态不稳定的结晶前沿的溶液微滴,位置经常出现在晶界的凹角、穿过界面的孪晶以及容器器壁与晶体的接触处.夹杂浓度决定于生长速率 [12]. 相反,沉淀的形成是在原生晶体冷却时,由于非化学配比的固体组份中原生点缺陷的倒溶解度 (retrograde solubility),导致组分凝聚.分析区别这两种微粒是困难的,因为它们存在于同一基体中.但是,通过高分辨率透射电镜和形成时间的估算 [9,13],沉淀的大小不超过 $10\sim 30\text{ nm}$.由此可见,那些尺寸大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 水平光学分辨率能被红外显微镜观察到的微粒,应该是夹杂.

3.2 Te 沉淀和 Te 夹杂的观察

图 1(见图版 D)为生长态 CdZnTe 晶体的典型 TEM 衍衬像和电子衍射图.图 1(a)中可见大量微缺陷,它们具有位错环、片状或球形沉淀的形状,中心线有特定取向,它们互相平行,中心线两边有明显的应力区,呈白色或黑色的半圆瓣.微缺陷的直径约为 20 nm ,密度高达 $5.7\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$.电子衍射图的研究表明,这些微缺陷具有与 CdZnTe 基体相同的结构,不形成单独的相,是大尺寸 Te 沉淀相的先驱.溶体法生长的 CdZnTe 晶体,在高温生长时处于富 Te 相区,晶体中的 Te 超过化学计量比,多余的 Te 主要以 Cd 空位的形式固溶于晶体中,处于平衡态.当晶体冷却时,富 Te 相收缩,Te 的固溶度降低,过饱和的 Te 就沉淀出来.

图 2(见图版 D)分别是化学计量配比(第一类)和非化学计量配比(第二类) [14] 的 CdZnTe 晶片的红外透射显微镜照片.由图可见,Te 夹杂尺寸为 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,第一类晶片的 Te 夹杂密度为 $10^4\sim 10^5\text{ cm}^{-2}$;第二类晶片的 Te 夹杂密度为 $10^5\sim 10^6\text{ cm}^{-2}$.

通常,夹杂的分布是不均匀的,集中在小角晶界和孪晶界上.图 3(见图版 D)是沉淀在亚晶界和孪晶带上的 Te 夹杂.考虑到晶界的凹角、穿过界面的孪晶以及容器器壁与晶体的接触处,就能解释这些结果.在结晶前沿的富集元素中的相当大一部分沉淀在这些不稳定的界

面上 由于组分过冷, 导致生长界面呈胞状, 形成小角晶界 在这些区域, 溶液滴最易聚集 而在生长界面后的多边化, 则导致了亚晶界的存在 在这种情况下, 晶界处的沉淀相可以认为是溶液滴和多余原子迁移、扩散到这些低能量位置的结果

3.3 红外光谱

在自由载流子吸收区域, 影响红外透射比的原因有三, (1) 杂质, (2) 自由载流子, (3) 沉淀/夹杂散射 在 CdZnTe 单晶生长过程中, 由于使用了高纯度原料及采取了相应的保证措施, 在室温, 杂质对吸收的影响可忽略不计^[15].

图 4 是室温下测量的 CdZnTe 晶片的红外透射光谱, 样品厚度均为 1mm. 这些样品取自于生长条件不同的不同晶锭; 但是为了减少生长过程中, 溶体组分受溶体上方汽相生成的影响, 在合成相应于配比 $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 的单晶时, Cd 的称重过量在 0.05% ~ 0.15% 的范围内, 分别取值 由图可见, 在 400 ~ 5000 cm^{-1} 范围, 样品 a 的透射曲线基本平直, 透射比在 64% 左右, 样品 b ~ e 的透射曲线则随着波数的下降, 透射比也不同程度的单调下降 Kim 等^[5]用 Brossat 等^[16]提出的价带内光吸收机制解释了这一现象, 认为在 II-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, 被激发到重空穴带, 空穴浓度越大, 轻空穴带中的电子被激发到重空穴带的几率和速率也越大^[5]. 在 CdZnTe 晶体生长过程中, Cd 蒸汽压较大, 造成溶液中 Te 过量, 导致晶体中 Te 沉淀/夹杂, 结果使晶片的红外透射比降低

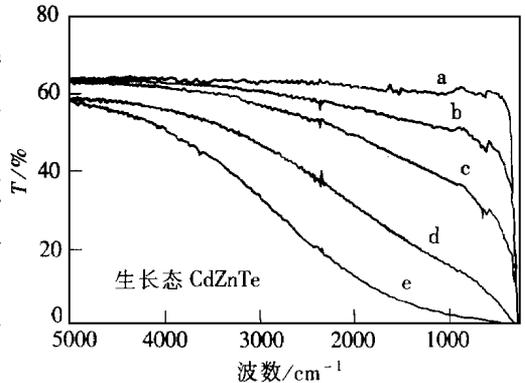


图 4 在室温测量的 CdZnTe 晶片的红外透射光谱

3.4 差示扫描量热法

图 5 是纯 Te 和生长态 CdZnTe 晶体的典型 DSC 图谱 生长态 CdZnTe 晶体的差热图谱显示, 在 450 左右有一个吸热峰, 对应于纯 Te 的熔点, 说明生长态 CdZnTe 晶体中存在 Te 沉淀/夹杂 而 CdZnTe 的 DSC 图谱中, 对应于纯 Te 熔点的吸热峰峰位, 一般存在 ± 4 的偏差, 而其宽化是由于 Te 沉淀相吸附了杂质所致 实验得到的 Te 熔点与 Te 的精确测量熔点基本吻合, $T_M = 453$ ^[17]. 积分计算吸热峰面积, 并利用纯 Te 熔化热 $\Delta H_f = 105.85 \text{ J/g}$ ^[17], 便可得到 Te 沉淀/夹杂约含量 w_{Te} . 图 6 是 CdZnTe 晶体在 1000 cm^{-1} 波数处的透射比 $T_{1000\text{cm}^{-1}}$ 与 Te 沉淀相含量 w_{Te} 的关系 结果显示, 当晶体中 w_{Te} 值大于 0.6wt% 时, 其红外透射比低于 55%, 并随 w_{Te} 值的增大而下降 此结果可用 II-VI 族半导体价带内光吸收机制解释

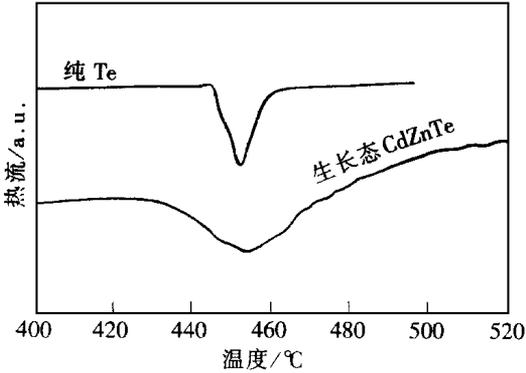


图 5 纯 Te 和生长态 CdZnTe 晶体的典型 DSC 图谱

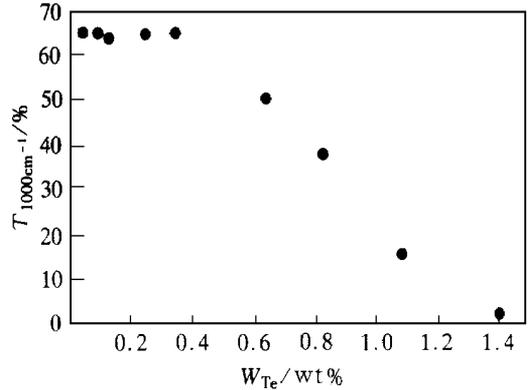


图 6 生长态 CdZnTe 晶片的红外透射比 (在 $1000cm^{-1}$ 波数) 与 Te 沉淀相含量的关系

4 结论

用透射电子显微镜、红外显微镜、红外光谱及差示扫描量热法观察研究了 CdZnTe 晶体中的 Te 沉淀相。讨论了 CdZnTe 晶体中的 Te 沉淀/夹杂的成因和区别, 及其对红外透射比的影响; CdZnTe 晶体的红外透射光谱和差示扫描量热法的结果表明, 当晶体中 Te 沉淀相含量 w_{Te} 大于 $0.6w_{t\%}$ 时, 其红外透射比低于 55%, 并随 w_{Te} 值的增大而下降。因为, CdZnTe 晶体中 Te 沉淀相由 Te 间隙原子和 Cd 空位组成^[18], 即 Te 沉淀相增多, 促使空穴浓度增大, 造成价带内光吸收加强, 结果使晶片的红外透射比降低。

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. Inase 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] Song Wen-Bin, Yu Mei-Yun and Wu Wen-Hai, J. Cryst. Growth, 1988, **86**: 127~ 131.
- [6] M. Pfeiffer and M. Muhlberg, J. Cryst. Growth, 1992, **118**: 269~ 276
- [7] S. Sen, W. H. Honkel, S. J. Tighe *et al* , J. Cryst. Growth, 1988, **86**: 111~ 117.
- [8] H. R. Vydyanath, J. Ellsworth, J. J. Kennedy *et al* , J. Vac. Sci. Technol , 1992, **B10**(4): 1476~ 1484
- [9] P. Rudolph, M. Neubert and M. Muhlberg, J. Cryst. Growth, 1993, **128**: 582~ 587.
- [10] M. R. Lorentz, J. Phys. Chem. Solids, 1962, **23**(7): 939~ 947.
- [11] K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, New York, 1978, **13**: 125~ 129.
- [12] P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke *et al* , J. Cryst. Growth, 1995, **147**: 297~ 304
- [13] R. S. Rai, S. Mahajan, S. McDevitt *et al* , J. Vac. Sci. Technol , 1991, **B9**(3): 1892~ 1896
- [14] S. Sen, C. S. Liang, D. R. Rhiger *et al* , The 1995 U. S. Workshop on the Physics and Chemistry of Mercury Cadmium Telluride and Other IR Materials (extended abstracts), Baltimore, Maryland, USA, Oct. 10- 12, 1995, 5~ 6
- [15] H. N. Jayathirtha, D. O. Henderson, A. Burger *et al* , Appl. Phys. Lett , 1993, **62**(2): 573~ 575.
- [16] T. Brossat and F. Raymond, J. Cryst. Growth, 1985, **72**: 280~ 284

- [17] U. Becker, P. Rudolph, R. Boyn *et al* , Phys Stat Sol (a), 1990, **120**: 653~ 660
- [18] R. D. S. Yadava, B. S. Sundershesu, M. Anandan *et al* , J. Electron Mater , 1994, **23**(12): 1349~ 1357.
- [19] 印永嘉主编, 大学化学手册, 山东科学技术出版社, 1985, 765
- [20] D. J. Williams and A. W. Vere, J. Vac Sci Technol , 1986, **A4**(4): 2184~ 2189.

Study of Te Precipitated Phase in CdZnTe Crystals

Zhu Jiqian^{1,2,3}, Chu Junhao¹, Zhang Xiaoping¹, Li Biao¹ and Cheng Jijian³

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

(2 *College of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092*)

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

Received 26 February 1997, revised manuscript received 5 June 1997

Abstract Te precipitated phase in Bridgman-grown CdZnTe crystals has been investigated by transmission electron microscopy (TEM), transmission infrared microscopy, infrared transmission spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). Origination and distinction between Te precipitate and Te inclusion in CdZnTe crystals are discussed. The experimental results of infrared spectra and DSC technique show that when the concentration of Te precipitates/inclusions (w_{Te}) is higher than 0.6wt%, the IR transmittance is lower than 55% and then quickly decreases as w_{Te} increase. This can be explained by using the optical transition within the valance band of II-VI Semiconductor.

PACC: 6170Q, 8110F, 8130M

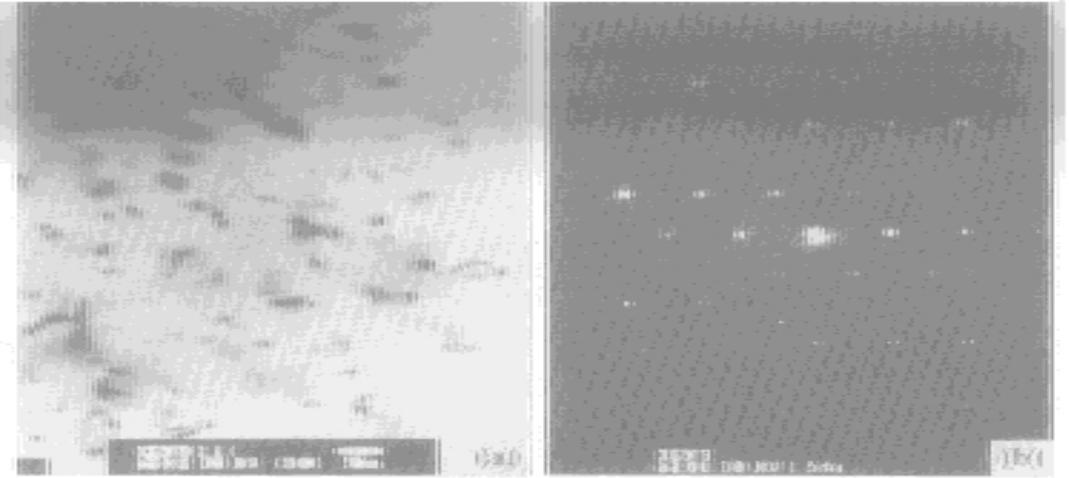


图 1 生长态 CdZnTe (No. K1) 晶体的 (a)TEM 衍衬像和 (b) 电子衍射图

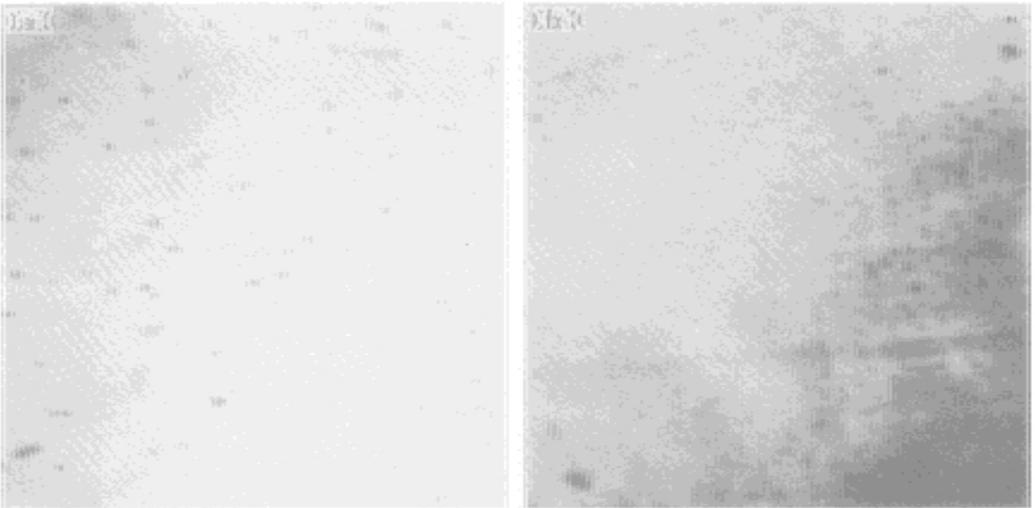


图 2 (a) 化学计量配比和 (b) 非化学计量配比的 CdZnTe 晶片的典型红外透射显微镜照片 ($\times 200$)

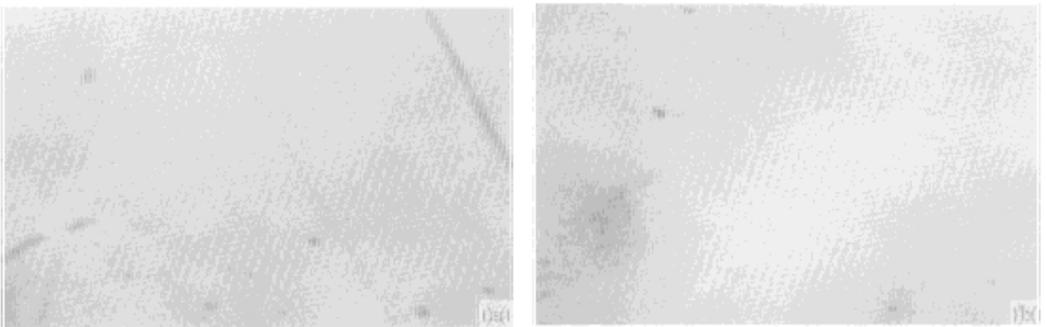


图 3 沉淀在 (a) 亚晶界, 和 (b) 孪晶带上的 Te 夹杂 ($\times 200$)