

〈材料与器件〉

## Cd饱和气氛退火对碲锌镉晶体导电类型转变界面的影响

袁绶章, 赵文, 孔金丞, 姜军, 赵增林, 姬荣斌

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 在富 Te 生长条件下, 通过垂直布里奇曼法制备的部分碲锌镉晶体内存在导电类型转变界面。采用富 Te 液相外延技术在含有导电类型转变界面的碲锌镉衬底上生长碲镉汞薄膜, 制成的红外焦平面探测器响应图上存在明显的响应不均匀分界面。碲锌镉晶体的导电类型转变由缺陷类型的不同引起, 为消除碲锌镉衬底的导电类型转变界面, 提升碲镉汞红外焦平面的成像质量, 对含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体进行了 Cd 饱和气氛退火实验, 研究了时间和温度等退火条件对晶体导电类型转变界面的影响, 探讨了 Cd 间隙和 Cd 空位缺陷的形成机制, 为晶体生长过程中的 Cd 空位缺陷抑制提出了解决思路。

**关键词:** 碲锌镉; 导电类型转变界面; 退火; Cd 源

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2021)06-0517-06

### Influence of Cd-rich Annealing on Position-dependent Conductivity Transition in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystal

YUAN Shouzhang, ZHAO Wen, KONG Jincheng, JIANG Jun, ZHAO Zenglin, JI Rongbin

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** In this study,  $Cd_{1-x}Zn_xTe(x=0.04)$  crystals were grown using the Te-rich Vertical Bridgman(VB) method. A position-dependent conductivity transition was found in some of the as-grown  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ingots, which caused significant nonuniformity in the  $Hg_{1-y}Cd_yTe$ (MCT) focal plane array(FPA) response map. Cd-rich annealing experiments were performed on  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ingots with position-dependent conductivity transition, and the relationships between the position-dependent conductivity transition and annealing conditions, including annealing time, temperature, and Cd partial pressure, were studied. Furthermore, by understanding the formation mechanism of Cd vacancies and Cd interstitials, we found that Cd vacancies can be reduced during  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ingot growth.

**Key words:**  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , position-dependent conductivity transition, annealing, Cd reservoir

## 0 引言

碲锌镉 ( $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , CZT) 晶体是一种重要的 II-VI 族化合物半导体材料, 其晶格常数可以通过组分加以调制, 是制备高性能碲镉汞 ( $Hg_{1-y}Cd_yTe$ , MCT) 红外焦平面探测器的首选衬底材料<sup>[1-4]</sup>。在碲锌镉衬底上进行碲镉汞外延生长时, 衬底近表面的沉积相夹杂/包裹体、位错缺陷、孪晶、晶界等缺陷及范性形变、应力会向碲镉汞材料延伸, 影响碲镉汞材料的结构完整性和使用特性<sup>[5-7]</sup>。

采用富 Te 垂直布里奇曼法 (Vertical Bridgman, VB)<sup>[8]</sup> 生长 Zn 组分含量为  $x=0.04$  的碲锌镉晶体, 在特定生长条件下生长的部分晶体内存在导电类型转变界面, 晶体内存在明显颜色转变界面。转变界面内侧的晶体由于含有大量 Cd 空位缺陷, 晶体的导电类型为 p 型, 晶体的红外光谱透过率随波长增加而减小; 界面外侧的晶体含有大量 Cd 间隙缺陷, 晶体的导电类型为 n 型, 晶体在整个红外波段的透过率不随红外波长发生变化 (>60%)<sup>[9]</sup>。在含有导电类型转变界面的碲锌镉衬底上, 采用富 Te 水平液相外延技

收稿日期: 2021-04-19; 修订日期: 2021-05-13.

作者简介: 袁绶章 (1983-), 男, 云南泸西人, 研究员, 博士研究生, 主要从事红外探测器材料与器件技术研究, E-mail: phelix@126.com.

通信作者: 姬荣斌 (1967-), 男, 云南大理人, 博士, 研究员, 博士研究生导师, 主要从事半导体材料与器件研究, E-mail: 454091787@qq.com.

术<sup>[10-11]</sup>进行碲镉汞薄膜材料的生长,生长得到的碲镉汞材料在昆明物理研究所制备成碲镉汞焦平面<sup>[12-13]</sup>,发现焦平面的成像不均匀,存在明显的颜色变化区域,造成器件成品率低。

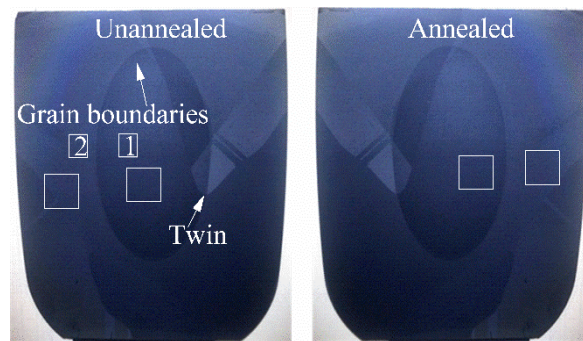
为消除碲镉汞衬底中的导电类型转变界面,本文对含有导电类型转变界面的碲镉汞晶体进行Cd饱和气氛退火<sup>[14-16]</sup>,研究了不同退火时间和退火温度对碲镉汞晶体导电类型转变界面的影响,并基于第一性原理的密度泛函软件CASTEP<sup>[17]</sup>计算了Cd饱和气氛条件下的晶体缺陷结合能<sup>[18]</sup>,揭示了Cd饱和退火过程中的晶体性能转变机理。

### 1 实验

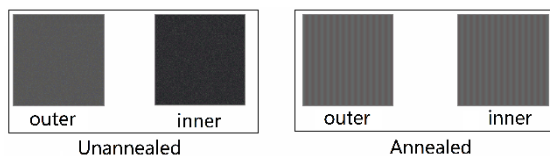
在富Te生长条件下,采用垂直布里奇曼法生长组分为 $x=0.04$ 的碲镉汞晶体,生长结束的碲镉汞晶体按生长方向剖成两部分,选取含有导电类型转变界面的碲镉汞晶体,将导电类型转变界面内侧的晶体(即含有Cd空位缺陷的晶体)标记为“1”,外侧的晶体(即含有Cd间隙缺陷的晶体)标记为“2”,如图1(a)所示。标记后,将其中一部分含导电类型转变界面的碲镉汞晶体在百级超净间内经溴甲醇混合溶液(氢溴酸:溴=12.5:1)腐蚀清洗干净后,装入晶体

生长pBN坩埚内,把pBN坩埚和碲镉汞晶体一起装入具有独立Cd源装置的石英管中,经抽真空密封烧结后,在两温区退火炉内进行恒温退火。退火炉具备两区独立控温系统,能够独立、精确地分别控制碲镉汞晶体和Cd源温度,保证退火过程中Cd源的蒸气压大于碲镉汞晶体的Cd分压,退火时温度记为 $T_{CZT}/T_{Cd}$ 。

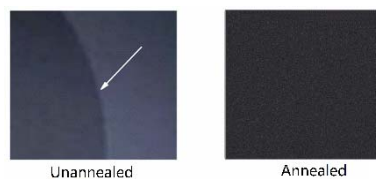
退火结束后,将退火和未退火(原生)的两部分碲镉汞晶体同时在内圆切片机上按<111>方向进行切片,对比分析两部分晶体导电类型转变界面边界的变化情况。所切晶片经磨抛处理后,制备成 $20\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$ 和 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$ 两种规格的<111>晶向碲镉汞晶片。其中, $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$ 规格的碲镉汞晶片包括4类,退火前导电类型转变界面内侧的晶体、退火前导电类型转变界面外侧的晶体、退火后导电类型转变界面内侧的晶体和退火后导电类型转变界面外侧的晶体,作为后续晶体性能测试使用,如图1(b)所示; $20\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$ 规格的碲镉汞晶片同时具备导电类型转变界面内外两侧(即同时含有Cd空位缺陷和Cd间隙缺陷)的晶体,作为水平液相外延碲镉汞生长衬底使用,如图1(c)所示。



(a) Position-dependent conductivity transition in  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  crystal:(Left): unannealed;(right): annealed



(b)  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$   $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  crystal



(c)  $20\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$   $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  crystal(the arrow position is the boundary between conductive areas and normal areas)

图1 含有导电类型转变界面的碲镉汞晶体退火前后结果

Fig.1 Results of  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  crystal dealing with annealing method which leads to a position-dependent transition from p- to n-type conductivity

## 2 实验结果

### 2.1 退火对晶体导电类型转变界面的影响

如图 1(a)所示, 将垂直布里奇曼法生长的碲锌镉晶体按生长方向剖成两部分, 选取其中一部分含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体在 Cd 饱和气氛条件下退火, 将退火部分的碲锌镉晶体和未退火部分的碲锌镉晶体, 在内圆切片机上同时按<111>方向进行切片, 对比分析两部分碲锌镉晶体导电类型转变界面边界的变化情况, 发现导电类型转变界面边界随退火时间和退火温度发生变化, 如图 2 所示。图 2 中晶体(ingot)1~晶体(ingot)4 的导电类型转变界面边界尺寸相比于退火前有明显减小, 但没有完全消失; 晶体(ingot)5~晶体(ingot)7 的导电类型转变界面在退火后完全消失。该现象表明碲锌镉晶体导电类型转变界面的边界尺寸随退火时间的增加或者退火温度的增加而减小, 可以通过恰当的条件(退火时间和退火温度)退火消除碲锌镉晶体的导电类型转变界面。

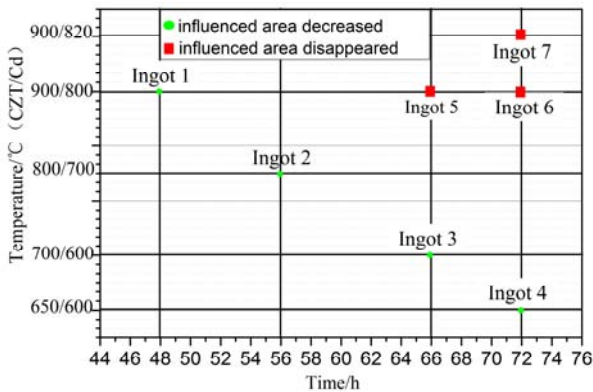


图 2 退火对碲锌镉晶体中的导电类型转变界面的影响  
Fig.2 Influence of Cd-rich annealing on position-dependent conductivity transition in  $Cd_{1-x}Zn_xTe$

### 2.2 退火对碲锌镉晶体导电类型的影响

为了研究 Cd 饱和气氛退火对含导电类型转变界面两侧晶体性能的影响, 对不同状态(退火和未退火)、不同位置(导电类型转变界面内侧和外侧)的碲锌镉晶体导电类型进行了测试分析。测试前, 在图 1(b)的 4 种  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$  规格碲锌镉晶体表面制备了欧姆接触电极, 电极材料为 Au, 焊接材料为 In。

采用霍尔电压法测试上述 4 种碲锌镉晶体的导电类型, 测试结果如下: 碲锌镉晶体在退火前, 导电类型转变界面内侧的晶体由于含有大量的 Cd 空位缺陷, 晶体的导电类型为 p 型; 外侧晶体含有大量的 Cd 间隙缺陷, 晶体的导电类型为 n 型。通过  $900^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}$  (碲锌镉晶体的温度为  $900^\circ\text{C}$ , Cd 源的温度为  $800^\circ\text{C}$ ) 的 Cd 饱和气氛退火 72 h 后, 导电类型转变界面内侧晶

体的导电类型发生反转, 由退火前的 p 型向退火后的 n 型转变; 但外侧晶体的导电类型与退火前相同, 均为 n 型。

### 2.3 退火对晶体红外透过率的影响

采用傅里叶变换红外光谱仪系统 (FT-IR, 型号 VERTEX 70) 研究了图 1(b)4 种状态的碲锌镉晶体在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  波段的透过率, 如图 3 所示。可以看出, 碲锌镉晶体退火前导电类型转变界面内侧的位置由于晶体存在大量的 Cd 空位缺陷, 对中长波段的红外光谱存在较强的吸收, 导致光谱透过率随波长增加而降低, 从  $4000\text{ cm}^{-1}$  的 64% 下降到  $600\text{ cm}^{-1}$  的 10%; 外侧晶体存在大量的 Cd 间隙缺陷, 对红外光谱吸收较弱, 透光率高 ( $>60\%$ ) 且不随波长的增加而变化。碲锌镉晶体经  $900^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}$  条件退火 72 h, 使晶体材料的光谱特性得到极大提升, 导电类型转变界面内、外两侧晶体均具备较高的透过率且不随波长增加而变化。

### 2.4 衬底导电类型转变界面对碲镉汞红外焦平面成像的影响

为了研究碲锌镉晶体的导电类型转变界面对碲镉汞红外焦平面成像的影响, 在含有导电类型转变界面的  $20\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$  规格碲锌镉衬底上(图 1(c)), 通过富 Te 水平液相外延技术进行碲镉汞薄膜材料的生长。生长得到的碲镉汞薄膜材料, 采用昆明物理研究所红外焦平面器件制备标准工艺制备成碲镉汞焦平面。焦平面测试结果表明, 碲锌镉衬底上的导电类型转变界面会影响红外焦平面探测器的成像, 在红外中波段信号响应图上呈现颜色变化区域, 如图 4(a)所示。含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体作为衬底时, 导电类型转变界面内侧的晶体由于存在大量 Cd 空位缺陷, 对中长波段的红外光谱具备较强的吸收, 红外光谱透过率随波长的增加而减小<sup>[9]</sup>, 使透射到焦平面吸收层(碲镉汞材料)的红外光谱强度较弱, 碲镉汞红外焦平面的成像相对较暗; 而外侧碲锌镉晶体是 Cd 间隙缺陷, 对红外光谱的吸收较弱, 红外光谱透过率高且不随波长增加而变化<sup>[9]</sup>, 透射红外焦平面吸收层(碲镉汞材料)的红外光强度较强, 碲镉汞红外焦平面的成像较亮。因此必须消除碲锌镉衬底中的导电类型转变界面, 以满足红外焦平面研制对碲镉汞材料的要求。

通过 Cd 饱和气氛对含有导电类型转变界面的碲锌镉衬底进行退火, 在退火后的碲锌镉衬底上外延碲镉汞薄膜材料, 并制备碲镉汞焦平面探测器。焦平面响应图未发现明显分界, 均匀性较好, 如图 4(b)所示, 说明在特定的条件下(退火时间和退火温度)通过 Cd 饱和气氛退火, 可以消除碲锌镉晶体的导电类型转变界面。

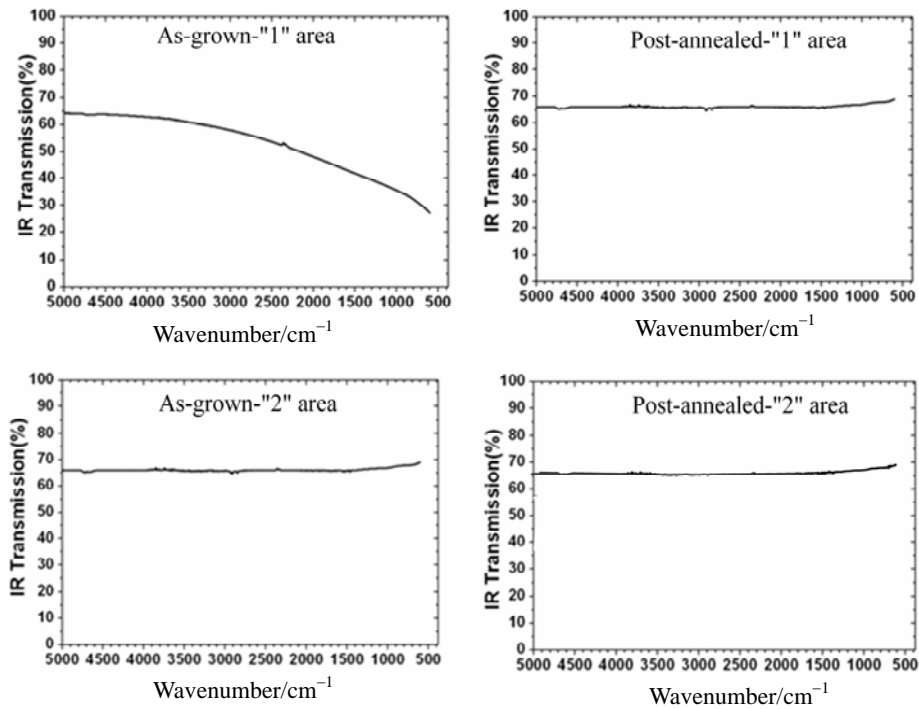


图3 碲锌镉晶体在退火前和后, 导电类型转变界面两侧的红外光谱

Fig.3 IR transmission of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , as-grown and post-annealed by Cd-rich condition

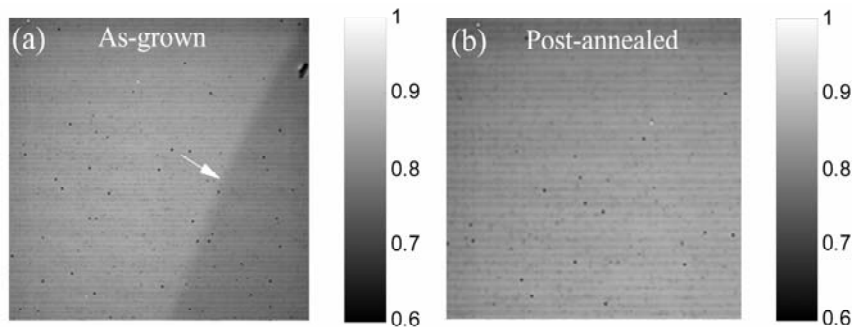


图4 由生长在具有或者没有导电类型转变界面的碲锌镉衬底上的碲锌汞材料制成的红外焦平面响应图: (a) 有导电类型转变界面的情况; (b) 经退火消除导电类型转变界面的情况

Fig.4 Response map of IR FPA made of MCT grown on  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  substrates, with (a) or without (b) position-dependent conductivity transition

实验结果表明, 通过特定条件(退火温度和退火时间)的Cd饱和气氛退火, 能够消除碲锌镉晶体中的导电类型转变界面, 使晶体导电类型转变界面内侧的Cd空位缺陷向Cd间隙缺陷转变, 导电类型由p型向n型转变。退火后, 碲锌镉晶体导电类型转变界面内侧的部分红外光谱透过率得到明显提升, 达到与外侧正常部位相当的水平(>60%)。

### 3 分析与讨论

含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体在Cd饱和气氛条件下退火, 由于Cd具备较大蒸气压的物理特性, 导致碲锌镉晶体处在一个Cd气氛过饱和的环境

中(退火要求Cd饱和气氛的蒸气压大于/远大于碲锌镉晶体的Cd分压)。根据晶体的热扩散理论方程(1)可知<sup>[19]</sup>, 饱和Cd气氛中的Cd原子不断向碲锌镉晶体扩散, 在热作用条件下, 将以一定的形式(游离、取代、或者间隙)存在于晶体中。

$$D_{CdTe} = 4\exp(-1.15/kT) \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (1)$$

式中:  $D$  是扩散系数;  $k$  是玻尔兹曼常数;  $T$  是晶体所处环境的温度。

关于热扩散进入碲锌镉晶体中的Cd原子行为, 基于密度泛函理论计算了 $2 \times 2 \times 2$ 超胞64原子碲锌镉晶体中的Cd相关缺陷结合能, 如图5所示。计算

时, 选取拥有完美晶体结构的 64 原子碲锌镉晶体结合能作为参考, 然后分别计算不同缺陷的结合能。在计算结果中, 结合能的正负反应相关缺陷的稳定性, 负的结合能表示该类缺陷在晶体具有稳定状态; 正的则表示该类缺陷在晶体中处于亚稳定状态, 可能很快与其他缺陷复合并形成新的缺陷态, 或者进入晶体的其他位置形成新的缺陷。

从图 5 中可以清晰地看出, 通过扩散进入碲锌镉晶体的 Cd 原子, 在含有 Cd 空位缺陷的晶体中会形成不稳定的 Cd 空位-Cd 间隙复合缺陷, 它们在化学键的驱动下, Cd 间隙原子立刻占据 Cd 空位缺陷, 形成

具有完美晶体结构的碲锌镉晶体。此时, 如果碲锌镉晶体依然处在较高温度和过饱和 Cd 蒸气压条件下, Cd 原子将继续通过热扩散进入晶体, 与最近邻的 3 个 Cd 原子及一个 Te 原子形成较强的化学键, 构成稳定的四面体 Cd 间隙缺陷。

长时间处于高温条件下的碲锌镉晶体, 缺陷类型与外界 Cd 气氛条件有关。在 Cd 气氛欠压条件下, 晶体内有大量的 Cd 空位缺陷; 在 Cd 气氛过饱和条件下, 晶体内有大量的 Cd 间隙缺陷。因而, 可以通过在晶体生长过程中对 Cd 偏压进行有效控制, 实现对 Cd 空位缺陷的抑制。

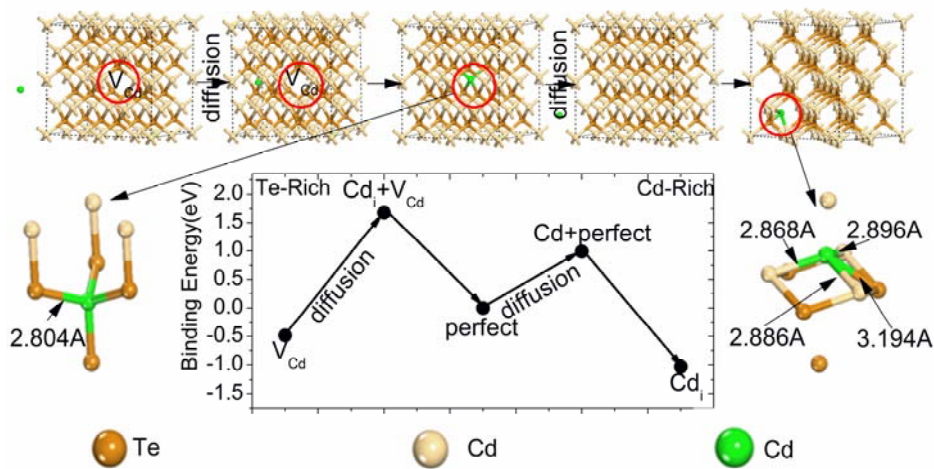


图 5 碲锌镉晶体中的缺陷结合能

Fig.5 Binding energy of defects in  $Cd_{1-x}Zn_xTe$

#### 4 小结

本文的研究发现适当条件 (一定温度和时间) 的 Cd 饱和气氛退火可以消除碲锌镉晶体中的导电类型转变界面, 使晶体材料导电类型转变界面内侧的 Cd 空位缺陷向 Cd 间隙缺陷转变, 导电类型由 p 型向 n 型转变, 红外透光率得到明显提升并达到与界面外侧一致的水平 (>60%), 从而提升晶体材料的均匀性。基于密度泛函理论研究了碲锌镉晶体中的 Cd 相关缺陷结合能, 探讨了碲锌镉晶体中 Cd 空位和 Cd 间隙缺陷形成条件, 为在晶体生长过程中实现 Cd 空位缺陷的抑制提出了解决思路。

#### 参考文献:

[1] Gurgonian H K. Another source of MCT detectors[J]. *Laser Focus World*, 1992, **28**: 51.  
[2] Reibel Y, Rublado L, Bonnouvrier G, et al. Latest developments in advanced MCT infrared cooled detectors[J]. *Electro-Optical and Infrared Systems: Technology and Applications VIII*, 2011: **8185**:

818503.

[3] Reddy M, Peterson J M, Lofgreen D D, et al. HgCdTe growth on 6 cm×6 cm CdZnTe substrates for large-format dual-band infrared focal-plane arrays[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(7): 974-980.  
[4] Johnson S M, James J B, Ahlgren W L, et al. Heteroepitaxial HgCdTe/CdZnTe/GaAs/Si materials for infrared focal plane arrays[J]. *Long-wavelength Semiconductor Devices, Materials, and Processes*, 1991, **216**: 141-146.  
[5] SHENG F F, ZHOU C H, SUN S W, et al. Influences of Te-rich and Cd-rich precipitates of CdZnTe substrates on the surface defects of HgCdTe liquid-phase epitaxy materials[J]. *J. Electron Mater*, 2014, **43**: 1397-1402.  
[6] Yoshikawa M. Dislocations in  $Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$  epilayers grown by liquid-phase epitaxy[J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**: 1533-1540.  
[7] Yoshikawa M. Dislocations in  $Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$  epilayers grown by liquid-phase epitaxy[J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**: 1533-1540.  
[8] Sen S, Konkell W H, Tighe S J, et al. Crystal-growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process[J]. *J. Cryst Growth*, 1988, **86**: 111-117.

- [9] 赵文, 孔金丞, 姜军, 等. Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶体中由本征缺陷引起的导电类型转变界面[J/OL][2021-06-17]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1053.TN.20210616.1310.002.html>.
- ZHAO Wen, KONG Jincheng, JIANG Jun. Position-dependent conductivity transition in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te crystal[J/OL][2021-06-17]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1053.TN.20210616.1310.002.html>.
- [10] Rubaldo L, Guinedor P, Brunner A, et al. Achievement of high image quality MCT sensors with Sofradir vertical industrial model[C]//*Proc. of SPIE*, 2018, **10624**: 106240U.
- [11] Ahluwalia G K, Patro R. *Infrared Detectors*[M]. Springer International Publishing, 2017.
- [12] Johnson S M, Delyon T J, Cockrum C A, et al. Direct growth of CdZnTe/Si substrates for large-area HgCdTe infrared focal-plane arrays[J]. *J. Electron Mater*, 1995, **24**: 467-473.
- [13] Aguirre M, Canepa H, Heredia E, et al. Photovoltaic Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te(MCT) detectors for infrared radiation[J]. *An Asoc Quim Argent*, 1996, **84**: 67-72.
- [14] Belas E, Buga' r M, Grill R, et al. Elimination of inclusions in (CdZn) Te substrates by post-grown annealing[J]. *J. Electron. Mater.*, 2007, **36**: 1025.
- [15] YANG G, Bolotnikov A E, Fochuk P M, et al. Post-growth thermal annealing study of CdZnTe for developing room-temperature X-ray and gamma-ray detectors[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **379**: 16-20.
- [16] YANG G, Bolotnikov A E, Fochuk P M, et al. Effects of thermal annealing on the structural properties of CdZnTe crystals[C]//*Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering*, 2011, **8142**(6): 814217.
- [17] Segall M D, Lindan P, Probert, M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, **14**(11): 2717-2744.
- [18] Fornes T D, Carruthers S B, Huffman N D. Method for Shielding a Substrate From Electromagnetic Interference[P]. US: PCT/US2010/038264[2010-12-16].
- [19] Koyama A, Hichiwa A, Hirano R. Recent progress in CdZnTe crystals[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, **28**: 683-687.