

〈材料与器件〉

Cd_{1-x}Zn_xTe 晶体中由本征缺陷引起的导电类型转变界面研究

赵文, 孔金丞, 姜军, 赵增林, 陈少璠, 宋林伟, 俞见云, 陈珊, 庾梦寒, 李俊, 贺政, 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, 采用垂直布里奇曼法 (vertical Bridgman method, VB) 生长的部分碲锌镉 (Cd_{1-x}Zn_xTe, CZT) 晶体内存在导电类型转变界面。为深入探讨碲锌镉晶体导电类型转变界面形成的原因, 结合晶体导电类型和红外光谱透过率的测试结果与第一性原理的理论计算进行分析, 结果表明, 碲锌镉晶体内的导电类型转变界面是晶体生长过程中形成的 Cd 空位 (V_{Cd}) 缺陷与 Cd 间隙 (Cd_i) 缺陷导致的。在富 Te 条件的生长过程中, Cd 空位缺陷易于形成, 碲锌镉晶体材料中含有大量的 Cd 空位缺陷, 材料的导电类型为 p 型。在晶体生长结束阶段的降温过程中, Cd 原子会扩散至碲锌镉晶体中, 促进了 Cd 间隙缺陷的形成, 在碲锌镉晶体材料中形成 Cd 间隙缺陷, 导致晶体材料的导电性转变为 n 型。

关键词: 碲锌镉; 导电类型转变; Cd 空位; 扩散

中图分类号: TN215, TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2022)06-0560-05

Position-Dependent Conductivity Transition by Intrinsic Defects in Cd_{1-x}Zn_xTe Crystal

ZHAO Wen, KONG Jincheng, JIANG Jun, ZHAO Zenglin, CHEN Shaofan, SONG Linwei, YU Jianyun, CHEN Shan, TUO Menghan, LI Jun, HE Zheng, JI Rongbin

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: In this study, the formation of a position-dependent conductivity transition in Cd_{1-x}Zn_xTe crystals is investigated. The results indicate that the transition from p- to n-type Cd_{1-x}Zn_xTe ($x = 0.04$) can be ascribed to the formation of the V_{Cd}-Cd_i interface. Cd vacancies (V_{Cd}) are easily generated in the Te-rich condition crystal growth process and are responsible for the p-type conductivity. However, Cd vacancies are filled and the n-type defect, Cd interstitial (Cd_i), form in the Cd-rich condition. This leads to the transition from p-type to n-type conductivity during the growth of Cd_{1-x}Zn_xTe ($x = 0.04$).

Key words: Cd_{1-x}Zn_xTe, position-dependent conductivity transition, Cd vacancy, diffusion

0 引言

碲锌镉 (Cd_{1-x}Zn_xTe, CZT) 晶体是一种性能优异且具有广泛用途的三元化合物半导体材料, 其晶格常数可以通过改变组分 (x) 加以调制^[1], 是制备高性能长波、甚长波碲镉汞 (Hg_{1-x}Cd_xTe, MCT) 红外焦平面探测器的最佳衬底材料^[2-6]。此外, 碲锌镉晶体具有电阻率高、暗电流低、热稳定性好、带隙宽且可调、探

测射线能量分辨率高等诸多优异的性能, 也适用于制作 X 射线和 γ 射线探测器^[7-9], 因此高质量碲锌镉晶体是红外探测和射线探测领域的重要材料。

采用富 Te 垂直布里奇曼法生长 Zn 组含量为 0.04 ($x = 0.04$) 的碲锌镉晶体, 在特定生长条件下生长的部分晶体内存在一个颜色明显变化的区域, 影响了晶体的质量, 造成晶体的成品率低。D. J. Reese^[10] 等人认为, 这种颜色变化是晶体材料内部的杂质分离

收稿日期: 2021-03-25; 修订日期: 2021-05-09.

作者简介: 赵文 (1991-), 男, 云南昆明人, 工程师, 硕士, 主要从事 II-VI 族化合物半导体材料与器件技术方面的研究, E-mail: 1130494072@qq.com.

通信作者: 孔金丞 (1979-), 男, 云南南华人, 研究员, 博士, 主要从事红外探测器材料与器件技术研究, E-mail: kongjincheng@163.com.

引起的。我们通过对晶体的生长条件、导电类型和红外光谱透过率的测试研究,结合第一性原理的计算,发现碲锌镉晶体材料中的颜色变化是晶体材料内部的 Cd 空位缺陷和 Cd 间隙缺陷引起的导电类型转变界面。

1 实验

采用传统垂直布里奇曼法生长 Zn 组分含量为 0.04 ($x=0.04$) 的碲锌镉晶体,将生长后的晶体按生长方向剖开成两部分,选取含有导电类型转变界面的晶体,将导电类型转变界面内侧的晶体标记为“1”,外侧的晶体标记为“2”,如图 1 所示。把标记好的碲锌镉晶体经切片、磨抛制成 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$ 碲锌镉晶片样品。对制备好的碲锌镉晶片样品,首先采用傅里叶光谱仪系统 (FT-IR, 型号: VERTEX 70) 测试样品在红外波段 ($400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$) 的透过率,然后采用霍尔电压测试法测试样品的导电类型。在导电类型测试前,在样品表面制备欧姆接触电极,电极材料为 Au,焊接材料为 In。

采用 Materials Studio 中的 CASTEP^[11] (Cambridge sequential total energy package) 模块计算 $\text{Cd}_{28}\text{Zn}_4\text{Te}_{32}$ 超胞结构及本征缺陷的光电特性。计算时,为了保证计算的速度及满足足够的精度,用分子动力学模块中恒温 ($T=313\text{ K}$) 固定体积对晶体模型进行结构优化,优化后 CdTe 的晶格常数为 6.482 \AA , ZnTe 的为 6.092 \AA (实验测定值分别 6.480 \AA 和 6.089 \AA ^[12]), $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 的晶格常数为 6.388 \AA , 得到晶胞参数后再对原子坐标进行优化,将原胞中的电子波函数用平面波基组展开,相应的赝势截断能 E_{cut} 取 450 eV , 电子-电子相互作用的交换关联能由 PBE^[13] 提出的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 进行校正,布里渊区积分采用 Monkhor-Pack 形式的高对称特殊 k 点方法,并且 k 网格点设置为 $9 \times 9 \times 9$, 能带带隙收敛精度为 $2 \times 10^{-6}\text{ eV}$, 快速傅里叶变换 (FFT) 为 $11 \times 11 \times 11$ 。能量计算都在倒易空间中进行,光学性质的计算 K 矢量选取为 $8 \times 8 \times 8$, 曲线绘制峰的宽展因子为 0.5 eV , 计算光学透过率时晶片厚度 d 取 1.1 mm 。

2 结果与讨论

2.1 测试结果

通过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后,在部分晶体中存在导电类型转变界面的现象,导电类型转变界面在可见光的光学响应上表现为颜色转变区域。通过对导电类型转变界面的观察,发现碲锌镉晶体中的导电类型转变界面关于晶

体生长方向呈轴对称分布,且不受晶体的孪晶和晶界影响,直接贯穿晶体的孪晶和晶界。在红外透过显微镜下检测含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体的沉积相夹杂/包裹体类型,均表现为三角形的富 Te 状态,说明碲锌镉晶体导电类型转变界面的出现与晶体生长条件有关,如图 1 所示。

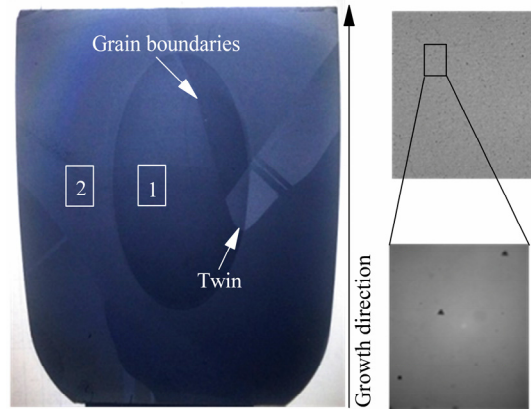


图 1 布里奇曼法生长的碲锌镉晶体: (左图) 电类型由 p 型向 n 型转变的界面; (右图) 碲锌镉晶体的 Te 沉积相夹杂/包裹体像图

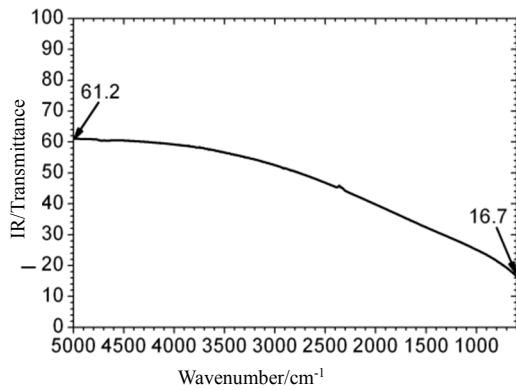
Fig.1 Image of a $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ crystal grown by vertical Bridgman method: (Left) As schematically illustrated by different colors leads to a position-dependent transition from p- to n-type conductivity; (Right) Te inclusion /precipitation in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

图 2 是含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体在红外波段的透过率检测结果。图 2(a)是导电类型转变界面内侧的碲锌镉晶体样品 (图 1 中的“1”区域) 的红外透过率曲线,透过率由 5000 cm^{-1} 的 61.2% 下降的 600 cm^{-1} 的 16.7%。相反,导电类型转变界面外侧晶体样品 (图 1 中的“2”区域) 在整个红外光谱波段的透过率均大于 60%, 如图 2(b) 所示。因此,导电类型转变界面内外两侧的碲锌镉晶体在红外光谱波段的透过率存在很大差异,内侧晶体的红外光谱透过率随波长的增加而降低,外侧晶体在整个红外波段保持不变。

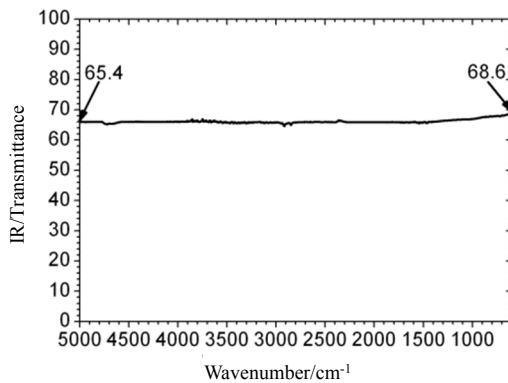
表 1 为含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体导电类型测试结果。将垂直布里奇曼法生长的碲锌镉晶体按生长方向剖开成两部分,选取 4 根含有导电类型转变界面的碲锌镉晶体,分别标记为 A、B、C 和 D。采用四探针法测试导电类型转变界面内外两侧 (即图 1 中被标记为“1”和“2”两个区域) 的碲锌镉晶体导电类型,发现导电类型转变界面内侧 (图 1 中“1”区域) 的碲锌镉晶体导电类型为 p 型,外侧 (图 1 中的“2”区域) 晶体的导电类型为 n 型,即在碲锌镉晶体的颜色变化区域 (图 1 中的“1”和“2”交界面) 处

形成导电类型转变界面。

研究表明, 碲锌镉晶体中的导电类型转变界面内外分别为 p 型和 n 型导电, n 型导电区域红外透过率随入射光波长的增加而降低, p 型导电区域红外透过率不随入射波长变化 (大于 60%), 且在碲锌镉晶体中的导电类型转变界面不受孪晶和晶界影响, 该类晶体中的沉积相夹杂/包裹体类型为三角形的 Te 状态。



(a) The inside of the position-dependent conductivity transition in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystal



(b) The outside of the position-dependent conductivity transition in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystal

图2 碲锌镉晶体的红外光谱透过率

Fig.2 The IR Transmittance measurements of a $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$)

2.2 理论计算

第一性原理计算作为一种晶体缺陷研究的强大实验补充方法, 为缺陷识别和表征提供强有力的证据, 本文基于密度泛函理论的第一性原理计算了碲锌镉晶体及本征缺陷的光电特性。图 3(a)是碲锌镉晶体的基本结构, 属于典型的闪锌矿结构 (空间群为 $F-43m(216)$), 可以看作是 II-VI 族化合物 $ZnTe$ 和 $CdTe$ 按一定比例构成的无限互溶固溶体, 其中 Zn 原子和 Cd 原子占据同一套原子格点。在该结构中, Cd/Zn 原子和 Te 原子分别形成面心立方结构的简单晶格, 体系的复式晶胞由两者的晶胞沿对角线相对位移 $1/4$ 对

角线长度构成, 每个原子被 4 个异族原子所包围形成四面体结构, 每个晶胞包括 4 个 Cd/Zn 原子和 4 个 Te 原子。图 3(b)是 $2 \times 2 \times 2$ 超胞 64 原子本征碲锌镉的电子能带结构, 价带顶主要由 Te 原子的 p 轨道组成, 导带底主要是 Cd/Zn 的 s 轨道组成。本征碲锌镉晶体还具备优良的光学性能, 由于其禁带宽度 (E_g) 较宽 (约 $1.61 eV$), 价带中的自由载流子不会吸收红外光子得到能量向导带跃迁, 从而对红外光谱不会产生本征吸收, 在整个红外光谱波段具备较高的透过率 (T) (约 68%), 如图 3(d)所示。

碲锌镉晶体在制备过程中, 受生长条件的影响, 晶体内部含有大量的本征点缺陷。因此, 基于密度泛函理论的第一性原理计算了碲锌镉本征缺陷对材料光电特性的影响, 结果表明:

①当碲锌镉晶体中含有 Cd 空位缺陷时, 会在晶体本征带隙间形成一个“新”的浅受主能级 ($0.04 eV$), 晶体材料的导电类型表现为 p 型, 如图 3(c)所示。由于镉空位缺陷浅受主能级的存在, 价带中的电子会吸收红外光子获取能量向缺陷能级跃迁, 包括对红外光谱的中波 (波数: $2000 \sim 3333 cm^{-1}$) 和长波 (波数: $714 \sim 1250 cm^{-1}$) 波段光子的较强吸收, 导致晶体的透过率 (T) 在整个红外较低且随红外光谱波长的增长而降低, 如图 3(e)所示。

②当碲锌镉晶体中含有 Cd 间隙缺陷时, 会在晶体的本征带隙间形成一个“新”的深施主能级 ($1.12 eV$), 晶体材料的导电类型表现为弱 n 型, 如图 3(c)所示。由于“新”的施主能级较深, 施主能级上的自由载流子能够吸收部分短波波段 (波数: $714 \sim 2000 cm^{-1}$) 的红外光子获取能量向导带跃迁, 但中波和长波波段的红外光子基本不能被吸收, 晶体在整个红外光谱波段的透过率 (T) 不随波长的增加而降低, 如图 3(f)所示。

③当碲锌镉晶体含有 Te 取代 Cd 缺陷时, 会在晶体本征带隙间形成一个“新”的浅施主能级 ($1.42 eV$), 晶体材料的导电类型表现为弱 n 型, 如图 3(c)所示。由于浅施主能级上的自由载流子吸收红外光子获取能量后向导带能级跃迁, 包括对中波 (波数: $2000 \sim 3333 cm^{-1}$) 和长波 (波数: $714 \sim 1250 cm^{-1}$) 波段光子的吸收, 造成晶体的红外透过率 (T) 随波长的增加而降低, 如图 3(g)所示。

2.3 实测结果分析

结合实验测试结论和理论计算结果, 我们认为碲锌镉晶体的导电类型转变界面是材料内部 Cd 空位缺陷和 Cd 间隙缺陷共同形成的。

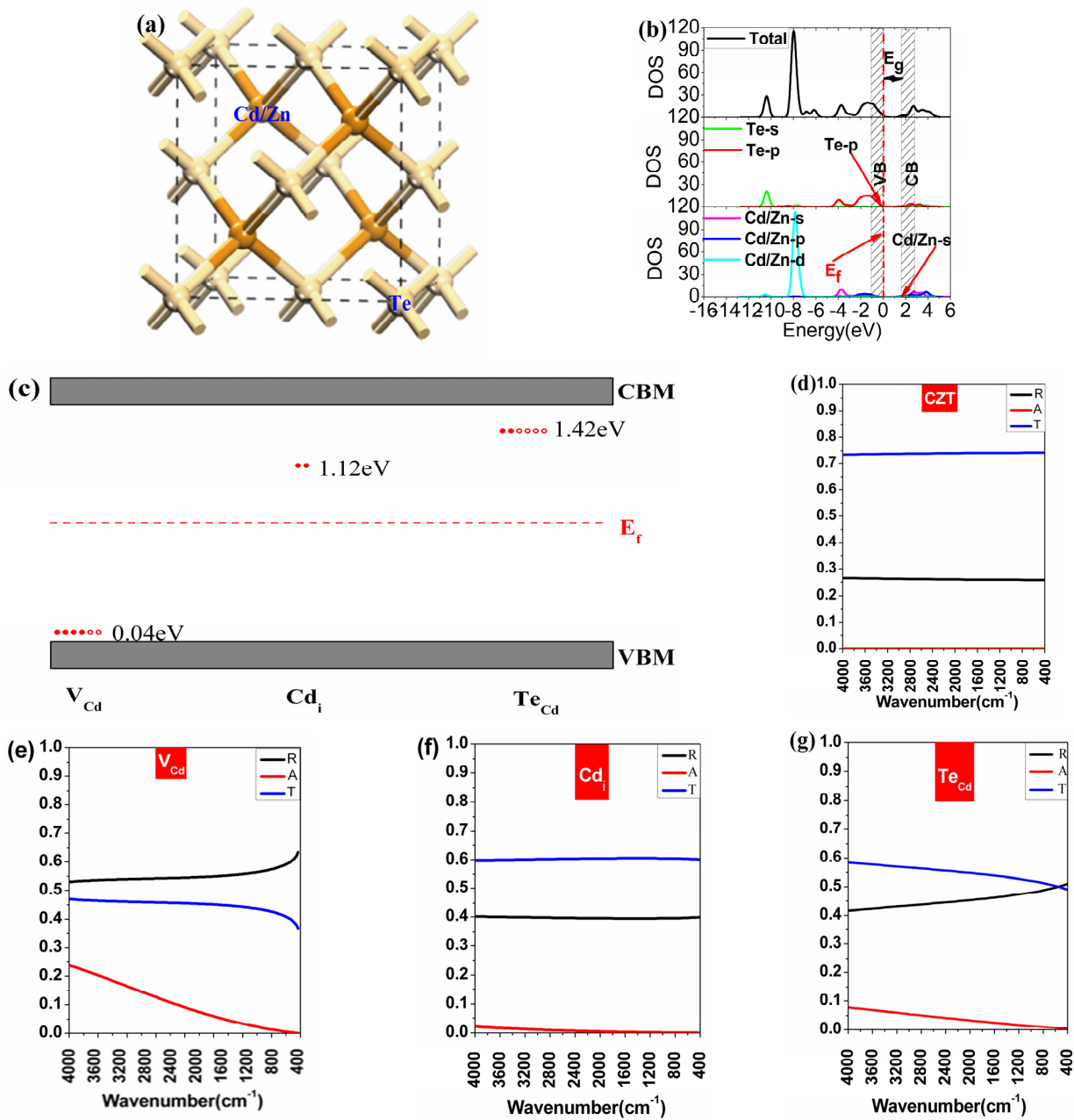


图3 (a) 碲锌镉晶体结构; (b) $2 \times 2 \times 2$ 超胞碲锌镉晶体的总电子态密度和分波电子态密度图; (c) 碲锌镉本征缺陷的单电子能态结构图; (d)~(g) 分别是具有 1.1 mm 厚的本征碲锌镉晶体(d)、含 Cd 空位 V_{Cd} 缺陷(e)、Cd 间隙 Cd_i (f) 缺陷和 Te 取代 Te_{Cd} (g) 缺陷碲锌镉晶体的反射谱 R 、吸收谱 A 和透光谱 T

Fig.3 Crystal structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (a), total and partial density of states of $\text{Cd}_{28}\text{Zn}_4\text{Te}_{32}$ supercell containing eight times ($2 \times 2 \times 2$) the volume of the unit cell(b), calculated single particle electron energy states for the $\text{Cd}_{28}\text{Zn}_4\text{Te}_{32}$ crystals neutral intrinsic defects(c), transmission(T), reflection(R), and absorption(A) spectra of a freestanding 1.1 mm-thick $\text{Cd}_{28}\text{Zn}_4\text{Te}_{32}$, $\text{Cd}_{27}\text{Zn}_4\text{Te}_{32}$, $\text{Cd}_{29}\text{Zn}_4\text{Te}_{32}$, $\text{Cd}_{27}\text{Zn}_4\text{Te}_{33}$ wafer (d)~ (g), respectively

首先, 碲锌镉晶体在富 Te 生长条件下, 由于 Cd 蒸气压较大的物理特性, 导致晶体在生长过程中有大量的 Cd 挥发至生长坩埚的自由空腔内, 造成碲锌镉熔体化学计量比的偏析, Cd 空位缺陷形成能的降低, 在制备的碲锌镉晶体中将形成大量的 Cd 空位缺陷。

其次, 在晶体制备完成后的降温过程中, 自由空腔的 Cd 依然具备较大的蒸汽压, 使降温过程中的碲

锌镉晶体处于 Cd 压过饱和气氛条件下; 且由于碲锌镉晶体和生长坩埚的热膨胀系数差异, 在晶体和坩埚之间形成一定的缝隙, 导致自由坩埚中的 Cd 原子经过缝隙并通过热扩散进入碲锌镉晶体。扩散进入碲锌镉晶体的 Cd 原子占据晶体中的 Cd 空位缺陷, 多余的 Cd 原子则以 Cd 间隙缺陷的形式存在于碲锌镉晶体中。由于 Cd 原子的扩散能力与碲锌镉晶体的

温度以及扩散时间有关,会随着扩散距离的增加而降低^[14];以及随着热扩散的进行,生长坩埚自由空腔内的 Cd 原子浓度也随之降低,导致在特定的生长条件和降温速率下,会在制备的碲锌镉晶体中形成 V_{Cd} -Cd_i 缺陷的导电类型转变界面,如图 4 所示。

最后,通过对碲锌镉晶体中的导电类型转变界面形成原理的认识,认为可以通过延晶体生长结束阶段的降温时间和原位退火来消除碲锌镉晶体中的 Cd 空位缺陷,改变碲锌镉晶体的导电类型,提升碲锌镉晶体在红外波段的透光率,该研究内容我们将在后文叙述。

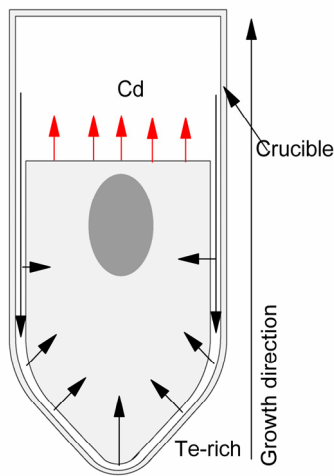


图 4 在碲锌镉晶体中,导电类型转变界面的形成原理

Fig.4 Formation schematic of position-dependent conductivity transition in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystal

3 结语

碲锌镉晶体在特定的富 Te 垂直布里奇曼 (VB) 晶体生长和生长后降温条件下,容易在生长过程中形成 Cd 空位缺陷并在生长后的降温过程中形成 Cd 间隙,从而在晶体内形成一个由于本征缺陷 Cd 空位或 Cd 间隙不同而导致的导电类型转变界面。通过该现象的研究,提高了对碲锌镉晶体材料制备过程中 Cd 空位缺陷和 Cd 间隙缺陷形成机理的认识,为 Cd 空位缺陷的抑制提供解决思路。

参考文献:

- [1] THOMAS G A, TIMOFEEV V B. *Optical Properties of Solids, Handbook on Semiconductors*[M]. Ed. M. BALKANSKI, Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1980.
- [2] Johnson S M, Kalisher M H, Ahlgren W L, et al. HgCdTe 128×128 infrared focal plane arrays on alternative substrates of CdZnTe/GaAs/Si[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**: 946-954.
- [3] 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.
- [4] Dhar V, Garg A K, Bhan R K. Impact of CdTe/CdZnTe substrate resistivity on performance degradation of long-wavelength n(+)-on-p HgCdTe infrared photodiodes[C]//*IEEE Trans. Electron Devices*, 2000, **47**: 978-986.
- [5] Maxey C D, Ahmed M U, Jones C L, et al. Growth of long wavelength infrared MCT emitters on conductive substrates[J]. *J. Electron Mater.*, 2001, **30**: 723-730.
- [6] 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]. *J. Electron Mater.*, 2010, **39**: 974-980.
- [7] Schlesinger T E, Toney J E, Yoon H, et al. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material[J]. *Materials Science & Engineering R. Reports*, 2001, **32**(4-5): 103-189.
- [8] Csaba Szeles. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications[J]. *Physica Status Solidi*, 2004, **241**(3): 783-790.
- [9] Fiederle M, Babentsov V, Franc J, et al. Growth of high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te crystals[J]. *Crystal Research & Technology*, 2010, **38**(7-8): 588-597.
- [10] Reese D J, Szeles Cs, Harris K A. Impurity segregation in horizontal Bridgman grown cadmium zinc telluride[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 770-774.
- [11] Segall M, Lindan D, Philip J D, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, **14**(11): 2717-2744.
- [12] Paufler P. Landolt - Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series. Editors in Chief: K - H Hellwege, O Madelung, Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol. 7: Crystal Structure Data of Organic Compounds[M]. New York: Springer, 1973.
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865-3868.
- [14] Wiedemeier H, BAI Y C. Mass transport and crystal growth of cadmium telluride by PVT[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1990, **19**(12): 1373-1381.