

# Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶体的 In 气氛扩散热处理研究

李万万 孙 康

(上海交通大学复合材料研究所, 上海 200030)

(2005 年 8 月 15 日收到; 2005 年 12 月 21 日收到修改稿)

为了满足辐射探测器件的需要, 将生长得到的 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶体在 In 气氛下进行退火处理能有效提高晶体的电阻率等性能. 退火处理过程的实质是一个扩散过程, 因此研究扩散系数与 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶体的性能特别是电阻率变化之间的关系具有重要的意义. 建立了退火处理过程中 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶体材料电阻率及导电类型变化与杂质的扩散系数之间关系的模型. 结合实验数据, 获得了 1073、973 和 873 K 下 In 在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体中的扩散系数并估算了其激活能. 提出了一种确定浅施主杂质在半导体中的扩散系数的新方法. 通过使用获得的扩散系数, 模拟了 1073、973 和 873 K 下及饱和 In 气氛下, 退火时间对 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体电阻率及导电类型变化的影响, 所得结果与实验相符.

关键词: CdZnTe, 热处理, In 气氛, 扩散系数

PACC: 6110M, 8140E

## 1. 引 言

Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶体是重要的 II-VI 族宽禁带半导体材料, 特别是高阻的 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体在 X 射线、γ 射线核探测器等领域有着重要的应用价值. 近年来, 研究发现 In 掺杂的 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (或 CdTe) 晶体具有许多优越的性能<sup>[1]</sup>, 已成为当前的一个研究热点. 对于采用垂直布里奇曼法生长的 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体, 由于生长过程熔体中的 Cd 组元蒸汽压相对较高, 易挥发损失而产生一定量的 Cd 空位 V<sub>Cd</sub>, 并难以通过控制 Cd 分压来精确补偿, 导致晶体的化学计量比发生偏离, 从而降低了晶体的电阻率, 难以满足器件制作的要求. 而通过将 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片在 In 气氛下进行扩散热处理以提高晶体电阻率等重要电学性能是一个很好的选择. 目前有关 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (或 CdTe) 晶片的热处理文献报道较为丰富<sup>[2-4]</sup>, 但是大部分文献仅仅给出了热处理参数与晶片热处理后电学性能的定性关系, 而未对这一热处理过程的本质问题作进一步探讨, 因此开展这方面的研究工作非常有必要.

由于将 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片在 In 气氛的条件下进行热处理其实质为一扩散过程, 因此本文将基于扩散理论的基础上力图建立热处理过程中 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te

晶片电阻率和导电类型变化模型, 并结合系列实验数据, 尝试推算在 1073—873 K 的温度范围内 In 原子在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中的有效扩散系数. 然后讨论在 1073、973 和 873 K 温度条件下, 热处理时间对在 In 气氛下进行热处理后的 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片的电阻率与导电类型产生影响的实质.

## 2. 热处理过程中 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片电阻率和导电类型变化模型

在将 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片在 In 气氛下扩散掺杂的热处理过程中, 气氛中的 In 原子首先扩散并溶解在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片的表面, 形成施主缺陷 In<sub>Cd</sub> (In 原子占据 Cd 原子的位置) 或者 A 中心 (In<sub>Cd</sub>V<sub>Cd</sub>) 等缺陷. Fochuk 等<sup>[5]</sup>认为, In 在 (Cd, Zn)Te 中的溶解数量大于  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时 A 中心的浓度才开始慢慢接近 In<sub>Cd</sub> 的浓度并对晶体的电学性能起作用. 同时从 CdTe 中 In 掺杂高温点缺陷平衡的关系图 (873—1073 K) 中我们也可以明显看出<sup>[5]</sup>, 当 In 的掺杂量小于  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时, In<sub>Cd</sub> 的浓度和溶解在 CdTe 中 In 的浓度几乎一样, 只有当 In 的掺杂量大于  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  后 In<sub>Cd</sub> 的浓度才开始缓慢地偏离溶解在 CdTe 中 In 的浓度. 可以认为当 In 的溶解数量小于  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时, In 在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中主要以 In<sub>Cd</sub> 形

式存在,因此我们认为在 873—1073 K 温度范围内, In 在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中主要以  $\text{In}_{\text{Cd}}$  形式存在.

基于以上分析,我们建立了  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片在 In 气氛(或者饱和 Cd 气氛)下热处理过程的扩散模型.

对于半导体而言,其电阻率  $\rho$  的一般表达式为

$$\rho = \frac{1}{nq\mu_n + pq\mu_p} \quad (1a)$$

或者

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\rho} = n \times q \times \mu_p + p \times q \times \mu_n \\ &= \sigma_p + \sigma_n, \end{aligned} \quad (1b)$$

式中  $n, p$  分别为晶体中的自由电子和空穴浓度,而  $\mu_n$  和  $\mu_p$  则分别为两者的迁移率,  $\sigma_p$  为空穴对电导的贡献,  $\sigma_n$  为电子对电导的贡献,  $q$  为电子电量. 当晶片处在一定温度和 In 压力下进行治疗时, In 原子在晶片表面溶解后形成的施主缺陷  $\text{In}_{\text{Cd}}$  的浓度  $(N_{\text{In}_{\text{Cd}}})_s^{[5]}$  趋于定值.

根据 Shewmon 的观点<sup>[6]</sup>,对于厚度有限的样品,如果扩散到厚度以外的溶质与总溶质浓度的比值  $p$  较小时,可近似认为该扩散为无限源扩散.一般对  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片的热处理时间不超过 240 h,而 1073 K 条件下, In 在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中的扩散系数一般不超过  $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 973 和 873 K 条件下扩散系数就更小了.因此我们采用下述公式对扩散到厚度以外的溶质与总溶质浓度的比值  $P$  进行了计算:

$$P = \frac{\int_x^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx}{\int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx}, \quad (2)$$

式中  $x = 0.2 \text{ cm}$  为样品的厚度. 计算结果表明,当扩散时间为 10 d 时,扩散系数分别为  $1 \times 10^{-8}$ ,  $1 \times 10^{-9}$  和  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  时,比值  $P$  分别为 0.054,

$4.5 \times 10^{-9}$  和  $9.26 \times 10^{-75}$ , 显然比值都非常小.因此,在这种情况下 In 扩散进入晶体内部的过程相当于一表面浓度恒定的半无限大扩散偶的扩散过程,由此经过某段时间后从晶片表面两侧同时扩散的  $\text{In}_{\text{Cd}}$  在晶片中的浓度分布  $N_{\text{In}_{\text{Cd}}}(x, t)$  和  $N'_{\text{In}_{\text{Cd}}}(x, t)$  可由以下方程表示:

$$N_{\text{In}_{\text{Cd}}}(x, t) = (N_{\text{In}_{\text{Cd}}})_s \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D(T)} \times t}\right) \right], \quad (3)$$

$$N'_{\text{In}_{\text{Cd}}}(x, t) = (N_{\text{In}_{\text{Cd}}})_s \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{d-x}{2\sqrt{D(T)} \times t}\right) \right], \quad (4)$$

式中  $D(T)$  为 In 原子在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体中的扩散系数,它是温度的函数; $t$  为热处理的时间; $d$  为晶片的厚度.若将热处理后样品迅速冷却到室温,此时  $\text{In}_{\text{Cd}}$  浓度应与高温时的  $\text{In}_{\text{Cd}}$  浓度基本一致,因此经两面扩散后,在室温下由  $\text{In}_{\text{Cd}}$  所提供的自由电子浓度  $n(x, t)$  和  $n'(x, t)$  可由下列方程表示:

$$n(x, t) = [N_{\text{In}_{\text{Cd}}}(x, t) \times N_c] \exp\left(-\frac{E_i}{2 \times k_B \times 300}\right), \quad (5)$$

$$n'(x, t) = [N'_{\text{In}_{\text{Cd}}}(x, t) \times N_c] \exp\left(-\frac{E_i}{2 \times k_B \times 300}\right), \quad (6)$$

式中  $N_c$  为  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体导带的有效状态密度,而  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $E_i$  为  $\text{In}_{\text{Cd}}$  的电离能, 300 为实验时的室温值.实验证明<sup>[7]</sup>, CdTe 晶体热处理前后载流子迁移率的变化不大,均在同一数量级范围之内.因此当忽略晶片热处理前后载流子迁移率的变化时,室温下  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中距离表面  $x$  处的电阻率表达式为

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\frac{k_i \times q \times \mu_p}{n_0 + n(x, t) + n'(x, t)} + [n_0 + n(x, t) + n'(x, t)] \times q \times \mu_n}, \quad (7)$$

式中  $n_0$  为未经热处理前晶片中的自由电子浓度,对于电阻率和迁移率已知的均匀半导体而言,可由(1a)式求得; $k_i$  为室温下  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体中电子和空穴浓度的乘积,由  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体在室温下的禁带宽度所决定.于是  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片热处理后室温下的积分电阻率,亦即平均电阻率可表示为

$$\bar{\rho} = \frac{\int_0^d \rho(x, t) dx}{d}. \quad (8)$$

同理,由(1b)式可知,晶片内部  $x$  处的电导率应为空穴对电导率贡献  $\sigma_p$  和电子对电导率贡献  $\sigma_n$  的总和,  $\sigma_p(x, t)$  与  $\sigma_n(x, t)$  分别可表示为

$$\sigma_p(x, t) = \frac{k_i \times q \times \mu_p}{n_0 + n(x, t) + n'(x, t)}, \quad (9)$$

$$\sigma_n(x, t) = [n_0 + n(x, t) + n'(x, t)] \times q \times \mu_n. \quad (10)$$

因此, 热处理后晶片的导电类型可由下列公式进行判断:

$$K = \frac{\int_0^d \sigma_p(x, t) dx}{\int_0^d \sigma_n(x, t) dx}. \quad (11)$$

当  $K > 1$  时, 晶片呈现 p 型导电类型; 当  $K < 1$  时, 晶片呈现 n 型导电类型.

我们通过(1)–(11)式建立了一个简单但相对完整的热处理过程的电阻率和导电类型变化模型. 如果知道 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片在热处理前的电阻率、导电类型以及在热处理温度下 In 在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片表面的浓度和在晶体中的扩散系数, 就可以预测在经过一定的热处理时间后 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片的电阻率和导电类型. 当然如果知道热处理前后 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片的电阻率和导电类型, 还可以推算在热处理温度下 In 在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体中的扩散系数.

表 1 给出了上述模型中一些参量的取值.

表 1 模型中所用到的参量取值

| 参量   | $\mu_n/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $\mu_p/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $N_c^*/\text{cm}^{-3}$                                       | $E_g(300 \text{ K})/\text{eV}$                              | $k_i(300 \text{ K})/\text{cm}^{-3}$                         |
|------|---|---|--|---|---|
| 取值   | 700   | 30  | $9.181 \times 10^{17}$                                       | 1.572   | $1.654 \times 10^{13}$                                      |
| 数据来源 | 文献 [8]  | 文献 [8]  | 文献 [9, 10]   | 文献 [11]   | 文献 [12]   |
| 参量   | $E_g(\text{Cd})/\text{eV}$                            | $E_g(\text{InCd})/\text{eV}$                          | $(N_{\text{InCd}}^*)_{873}^*(1073 \text{ K})/\text{cm}^{-3}$ | $(N_{\text{InCd}}^*)_{973}^*(973 \text{ K})/\text{cm}^{-3}$ | $(N_{\text{InCd}}^*)_{873}^*(873 \text{ K})/\text{cm}^{-3}$ |
| 取值   | 0.5   | 0.014   | $1.3 \times 10^{18}$   | $1.0 \times 10^{18}$  | $0.85 \times 10^{18}$                                       |
| 数据来源 | 文献 [13]   | 文献 [13]   | 文献 [14]  | 文献 [14]   | 文献 [14]   |

### 3. 实验过程

本文实验所采用的未掺杂的 p 型 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体均由低压布里奇曼法生长获得. 将生长好的晶锭沿 (111) 面切割成约 2 mm 厚的晶片. 晶片经双面研磨、机械抛光后, 采用 BM 腐蚀液(5% Br + 甲醇) + LB 腐蚀液(2% Br + 20% 乳酸 + 乙二醇)进行化学腐蚀抛光, 并用去离子水冲洗, 然后放入真空烘箱中烘干备用. 热处理炉采用二温区的水平电阻炉. 将作为热处理源的高纯金属 In 放入石英管的源端, 实验中通过调节源端的温度, 并利用以下关系<sup>[15]</sup>来控制 In 蒸汽的压力  $P_{\text{In}}$ :

$$\lg P_{\text{In}} = 8.695 - 12298/T + 0.00007147T - 0.8216 \lg T, \quad (12)$$

式中  $P_{\text{In}}$  的单位为 Pa. 晶片放置在石英管的另一端并位于热处理炉的另一恒温区. 同时在样品附近放置少量 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 粉末以抑制晶片中分压较高的 Cd/Zn 组元挥发. 在真空度优于  $2 \times 10^{-4}$  Pa 的条件下真空封管后将石英管置于热处理炉中, 热处理结束后将石英管冷却至室温.

实验采用冷热探针法测定晶片的导电类型, 采用 HP4140B PA 型微电流计测量样品的暗电流-电压

( $I$ - $V$ ) 特性来获得晶片的电阻  $R$ , 然后利用公式  $\rho = R \times S/d$  求得晶片热处理前后的电阻率, 其中  $d$  为晶片厚度,  $S$  为晶片表面积.

### 4. In 在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体中的扩散系数及激活能的估算

在一个扩散过程中, 最关键的参数是扩散系数, 而热处理过程本质上同样是气氛原子扩散进入晶片内部补偿受主缺陷, 从而改变晶片电学性能. 因此, 气氛原子对  $V_{\text{Cd}}$  的补偿效率亦应取决于一定温度下各扩散原子在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中的扩散系数, 所以深入研究的第一步就是设法推算出这个参数. 控制 In 的分压, 使 In 原子在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中的溶解度达到饱和, Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片热处理后的电阻率趋于定值. 因而此条件下 In 在晶片中的扩散近似于无限恒定源的扩散过程. 根据以上所建立的 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片热处理后电学性能变化的模型, 由(1)–(8)式可知, 在一定扩散温度下某一时刻、某一深度处, 材料的电阻率是扩散系数的函数. 在理论上可以通过(8)式的数值解逆推出不同温度下 In 原子在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中的扩散系数. 为此, 分别在 1073、973 和 873 K 条件下做了一系列的实验, 实验

结果和推算结果分别见表 2 和表 3,在推算中需要用到的一些其他参数见表 1.

表 2 In 气相扩散实验结果

| 晶片编号 | 热处理温度/K | 处理时间/h | 电阻率/ $\Omega\text{cm}$ |                    | 导电类型 |     |
|------|---------|--------|------------------------|--------------------|------|-----|
|      |         |        | 处理前                    | 处理后                | 处理前  | 处理后 |
| 001  | 1073    | 1      | $2.4 \times 10^4$      | $5.28 \times 10^7$ | p    | n   |
| 002  |         | 6      |                        | $7.1 \times 10^6$  | p    | n   |
| 003  |         | 12     |                        | $7.8 \times 10^3$  | p    | n   |
| 004  |         | 18     |                        | $1.1 \times 10^3$  | p    | n   |
| 005  |         | 24     |                        | 193.8              | p    | n   |
| 006  |         | 32     |                        | 45.6               | p    | n   |
| 011  | 973     | 1      | $2.8 \times 10^4$      | $3.13 \times 10^7$ | p    | n   |
| 012  |         | 24     |                        | $7.64 \times 10^7$ | p    | n   |
| 013  |         | 48     |                        | $1.71 \times 10^8$ | p    | n   |
| 014  |         | 96     |                        | $1.93 \times 10^8$ | p    | n   |
| 015  |         | 144    |                        | $2.44 \times 10^6$ | p    | n   |
| 016  |         | 168    |                        | $4.0 \times 10^4$  | p    | n   |
| 021  | 873     | 1      | $3.1 \times 10^4$      | $8.95 \times 10^6$ | p    | p   |
| 022  |         | 48     |                        | $7.58 \times 10^7$ | p    | n   |
| 023  |         | 96     |                        | $7.75 \times 10^7$ | p    | n   |
| 024  |         | 168    |                        | $7.40 \times 10^7$ | p    | n   |
| 025  |         | 240    |                        | $2.14 \times 10^8$ | p    | n   |
| 026  |         | 360    |                        | $1.17 \times 10^8$ | p    | n   |

表 3 扩散系数的推算结果

| 温 度/K                                     | 1073                    |                         |                         |                         |                         |                         |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 热处理时间/h                                   | 2                       | 6                       | 12                      | 18                      | 24                      | 30                      |
| 扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   | $1.1 \times 10^{-9}$    | $7.0 \times 10^{-9}$    | $6.1 \times 10^{-9}$    | $5.4 \times 10^{-9}$    | $5.3 \times 10^{-9}$    | $6.1 \times 10^{-9}$    |
| 平均扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $5.17 \times 10^{-9}$   |                         |                         |                         |                         |                         |
| 温 度/K                                     | 973                     |                         |                         |                         |                         |                         |
| 热处理时间/h                                   | 10                      | 24                      | 48                      | 96                      | 144                     | 168                     |
| 扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   | $3.875 \times 10^{-10}$ | $9.665 \times 10^{-11}$ | $2.420 \times 10^{-10}$ | $1.535 \times 10^{-10}$ | $3.170 \times 10^{-10}$ | $3.781 \times 10^{-10}$ |
| 平均扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $2.625 \times 10^{-10}$ |                         |                         |                         |                         |                         |
| 温 度/K                                     | 873                     |                         |                         |                         |                         |                         |
| 热处理时间/h                                   | 10                      | 48                      | 96                      | 168                     | 240                     | 360                     |
| 扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   | $3.135 \times 10^{-11}$ | $4.755 \times 10^{-11}$ | $2.487 \times 10^{-11}$ | $1.295 \times 10^{-11}$ | $7.554 \times 10^{-11}$ | $1.501 \times 10^{-11}$ |
| 平均扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $3.455 \times 10^{-11}$ |                         |                         |                         |                         |                         |

通过使用建立的模型进行推算,获得了 1073, 973 和 873 K 条件下 In 在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中的扩散系数,分别为  $5.17 \times 10^{-9}$ ,  $2.625 \times 10^{-10}$  和  $3.455 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,同时经过线性拟合后得到了 In 在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中的扩散系数的表达式

$$D_{\text{In}}(T) = 1.35 \times \exp\left(\frac{-1.85}{kT}\right), \quad (13)$$

式中 1.85 为 In 原子在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体中的扩散激活能,单位为 eV. 该表达式的适用温度范围为 873—1073 K.

由于没有 In 原子在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体中扩散系数的相关报道,因此我们将推算出来的结果与不同文献报道 CdTe 的研究结果进行了比较,如图 1 所示.图 1 给出了采用原子示踪法在低于平衡 Cd 压

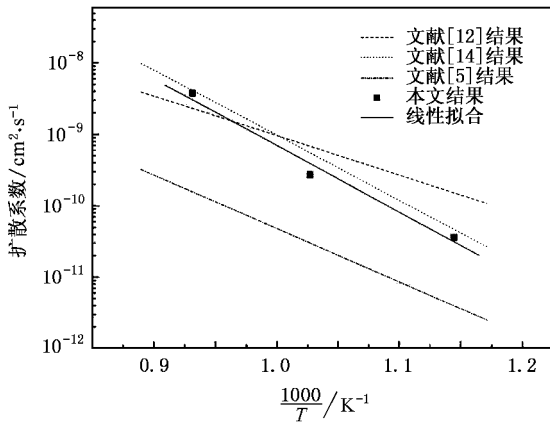


图1  $\text{In}$  原子在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体(本文结果)与  $\text{CdTe}$  晶体中扩散系数的比较

(文献 [12])  $\text{Cd}/\text{In}$  扩散源(文献 [14])和饱和  $\text{Cd}$  压条件下(文献 [5])获得的  $\text{In}$  在  $\text{CdTe}$  中的结果. 从图 1 可以发现,  $\text{In}$  在  $\text{CdTe}$  中扩散系数的研究结果中文献 [5] 的值较小而文献 [12] 的值相对较大, 原因可能是在饱和  $\text{Cd}$  压条件下  $\text{CdTe}$  中的  $\text{Cd}$  空位浓度较小导致  $\text{In}$  原子更难以取代晶片中的  $\text{Cd}$  原子, 而在低于  $\text{Cd}$  平衡压的条件下  $\text{Cd}$  空位浓度较大  $\text{In}$  原子易于取代晶片中的  $\text{Cd}$  原子的缘故. 本文的结果与文献 [14] 较为接近, 可能是由于实验均为在平衡气压的条件下进行, 而本文的结果偏小可能是由于  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中  $\text{Zn}$  的引入降低了晶片中  $\text{Cd}$  空位的浓度所造成的.

此外, 从半无限大扩散偶的解发现, 如果热处理后杂质原子在晶片中的浓度分布已知, 则利用本文模型结合相关的参数也可以获得在某个温度下该杂质在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中的扩散系数. Khattak 和 Scott<sup>[16]</sup>报道了不同的  $\text{CdTe}$  晶片经过  $\text{In}$  气氛扩散处理后, 施主杂质在晶片内的浓度分布. 为了验证所建立模型的合理性, 使用该模型对 Khattak 和 Scott<sup>[16]</sup>报道的数据进行了拟合(见图 2), 即采用模型中的扩散方程结合不同的扩散系数以及与  $\text{CdTe}$  有关的参数对文献中的数据进行了拟合, 得到 1073 K 温度下  $\text{In}$  在  $\text{CdTe}$  晶片中的扩散系数分别为  $3.34 \times 10^{-9}$  和  $3.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 该结果与文献 [14] 报道的  $\text{In}$  在  $\text{CdTe}$  晶片中的扩散系数值基本符合. 由于  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  和  $\text{CdTe}$  晶体结构相同, 缺陷类型、结构类似, 且  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体中  $\text{Zn}$  的含量较少, 因而  $\text{In}$  在  $\text{CdTe}$  和  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体中的扩散行为应该类似. 由此可认为所推算的各温度下  $\text{In}$ ,  $\text{Cd}$  原子在

$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中的有效扩散系数是合理的, 这也间接证明了所建立的模型是可行的.

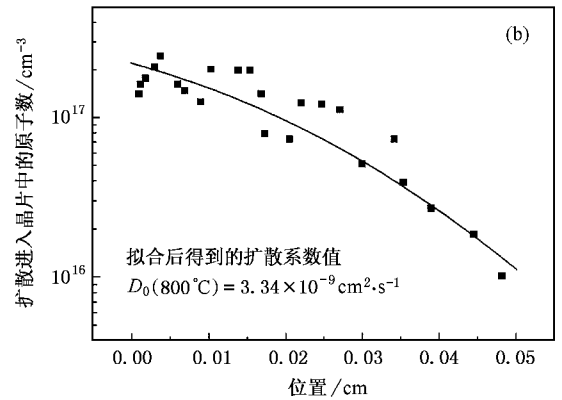
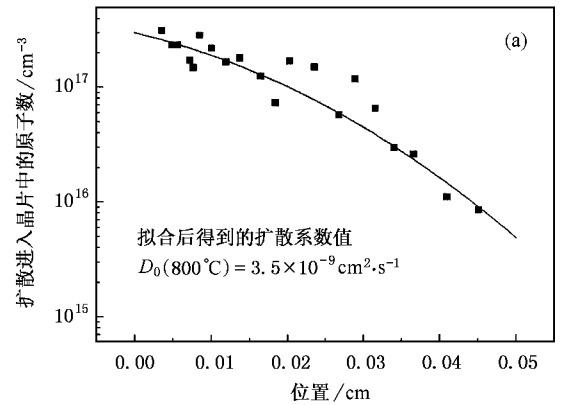


图2 采用半无限大扩散偶的解对文献 [16] 中在 800 °C 下  $\text{CdTe}$  晶片经过不同时间  $\text{In}$  气氛扩散处理后施主杂质在晶片内的浓度分布数据进行扩散系数的拟合结果 (a) 40 h (b) 91 h

图 3 为在相同温度下  $\text{In}$  和  $\text{Cd}$  在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶片中扩散系数的比较. 从图 3 可知, 在 873, 973 和 1073 K 温度下,  $\text{In}$  原子在  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  晶体中的扩散系数分别约为  $3.46 \times 10^{-11}$ ,  $2.62 \times 10^{-10}$  和  $5.17 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 而  $\text{Cd}$  原子的自扩散系数则分别约为  $4.1 \times 10^{-13}$ ,  $1.08 \times 10^{-11}$  和  $1.46 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 显然, 1073 K 时  $\text{In}$  的扩散系数比 973 K 时约大一个数量级, 比 873 K 时约大两个数量级. 根据扩散规律中的  $t = x^2/4D$  关系, 在 1073 K 热处理 168 h  $\text{In}$  在晶片中的有效扩散长度为 0.1 cm, 当  $\text{In}$  从晶片两侧同时扩散时在约 0.2 cm 的晶片分布更为均匀. 而 973 和 873 K 时  $\text{In}$  在晶片中的有效扩散长度则分别为 0.04 和 0.01 cm, 仅为晶片厚度的 2/5 和 1/10. 因而晶片在 1073 K 条件下适当掺  $\text{In}$  热处理, 除了比在 973 和 873 K 时电阻率提高更明显外, 还能使  $\text{In}$  在晶片分布更均匀. 从图 3 中我们还发现, 在相同

的温度下, In 的扩散系数比 Cd 的自扩散系数约大一个数量级以上, 因此在热处理温度相同的条件下, In 原子对  $V_{Cd}$  的补偿效率应该更高, 退火后晶片内的电阻率的均匀性也应比在 Cd 气氛下退火后晶片内电阻率的均匀性要好.

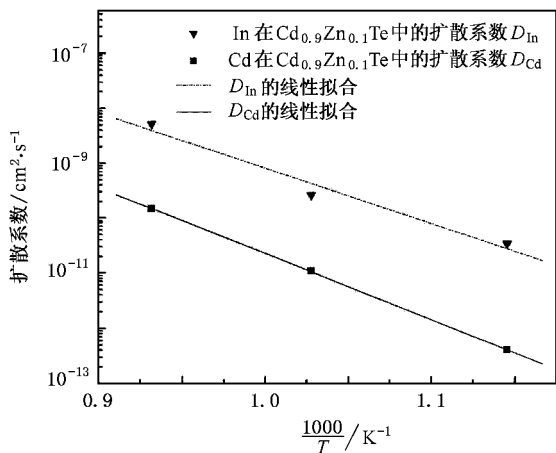


图 3 In 和 Cd 在  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片中扩散系数的比较

### 5. $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ 晶片热处理后电阻率和导电类型变化分析

为了研究  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片在一定热处理温度下经过不同时间热处理后电阻率和导电类型变化的本质, 我们根据推算得到的在 1073, 973 和 873 K 温度下 In 在  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片中的扩散系数值, 同时利用 (7) 式模拟出了分别在 1073, 973 和 873 K 相应 In 压力下热处理的  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片退火后的电阻率在晶片厚度方向上的分布曲线, 如图 4 所示. 从图 4 可以发现, 晶片热处理后在厚度方向上各处的电阻率分布是不均匀的, 电阻率在表面处向着晶片中心方向逐渐升高到最高值, 然后再降低至起始值. 随着热处理时间的增加, 电阻率最高值的位置向晶片中心方向移动, 同时晶片电阻率提高部分的面积也不断扩大.

当热处理时间适当(在 1073, 973 和 873 K 温度下分别为 6, 140 和 920 h)时, 晶片中电阻率(电阻率分布曲线下方所覆盖的面积)最高值的位置恰好转移至晶片中心位置, 随后电阻率曲线的峰值随热处理时间的增加而降低. 这是由于 In 原子在表面处浓度达到饱和时所形成的  $In_{Cd}$  浓度最大, 所提供的自由电子过度补偿了  $V_{Cd}$  所产生的空穴而成为主导

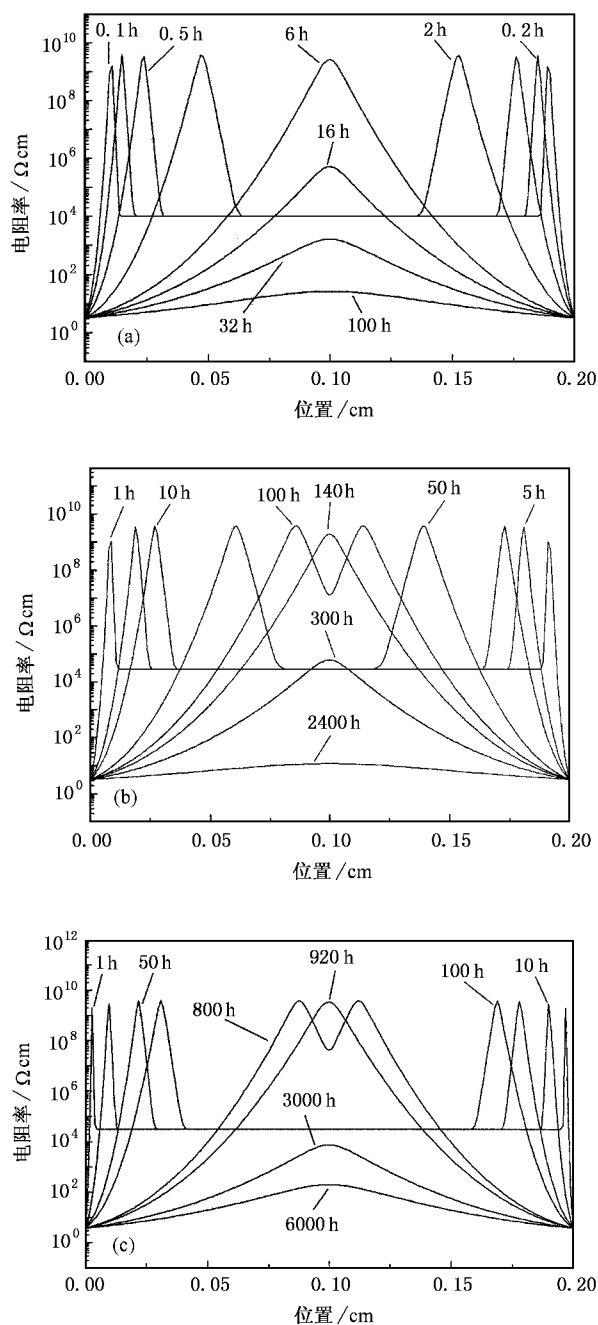


图 4  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片在 In 气氛下经不同温度和不同时间热处理后电阻率在厚度方向上的模拟分布 (a) 1073 K, (b) 973 K, (c) 873 K

载流子且浓度很高, 因此造成表面处电阻率迅速下降. 在扩散时间一定的条件下随着扩散深度的增加,  $In_{Cd}$  浓度逐渐降低使得其所产生的自由电子浓度减少, 当自由电子和空穴浓度相当时, 此处净载流子浓度降至最低而电阻率达到最高值, 而当  $In_{Cd}$  所提供的自由电子浓度小于空穴浓度并逐渐趋于零时, 晶片电阻率从最高值逐渐降低至初始值. 另外, 在热

处理温度一定的条件下,由于 In 原子在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中的有效扩散长度和扩散量均由扩散时间延长而增加,因此热处理时间越长,电阻率的最大值越靠近中心且电阻率值提高部分的面积越大.当热处理时间足够长时,在晶片中心位置由 In<sub>Cd</sub> 提供的自由电子浓度恰好有效地补偿了此处的空穴浓度,使得电阻率的最高值转移至晶片中心位置,但随着热处理时间的继续增加使得各处自由电子浓度均增加以致电阻率曲线开始下降.

图 5 中比较了 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片分别在 1073, 973 和 873 K 下经过不同时间热处理后宏观电阻率变化的模拟曲线和实验结果.从图 5 的模拟曲线可以看出,热处理温度分别为 1073, 973 和 873 K 时,退火后晶片的总电阻率均随热处理时间的增加先上升后下降,各自存在一个峰值,但是达到峰值所需的热处理时间是各不相同的,分别为 6, 140 和 920 h.在 1073 和 973 K 条件下退火实验获得的实验数据与模拟曲线符合较好.但是在 873 K 条件下退火的实验却没有发现电阻率下降的结果,其原因可能是由于 873 K 的温度下,In 在 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中的扩散系数较小(约为  $3.46 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),在有限的时间内扩散进 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片中 In 原子形成 In<sub>Cd</sub> 提供的自由电子仍不足以导致晶片的宏观电阻率降低.而从模拟曲线中也可以看出,当热处理温度为 873 K 时,晶体电阻率达到峰值所需要的时间长达 920 h,

远远超过了一般的退火时间.

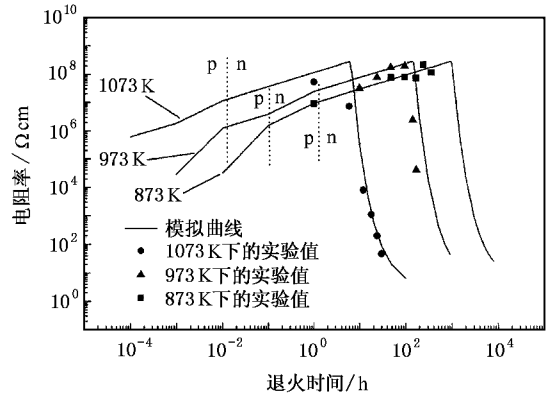


图 5 不同温度下 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶片单独在饱和 In 气氛下热处理后电阻率和导电类型的变化

关于晶片经热处理发生导电类型转变的条件,实验和模拟结果(见图 5)都表明:在 1073, 973 和 873 K 温度下,晶片的导电类型在短时间(48 h)内发生转变,而不是通常所认为晶片的导电类型在晶片完全达到本征状态后才开始发生转变.根据(1b)式,半导体材料的导电类型是由两种载流子中对电导率的贡献大者所决定,这就是(11)式的物理意义.由于在 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 材料中电子的迁移率几乎比空穴大一个数量级,因此在高温扩散进行不久后材料的导电类型就发生了改变.将本文的实验和模拟结果与实验条件类似的 Lyahovitskaya 等<sup>[7]</sup>的实验结果作比

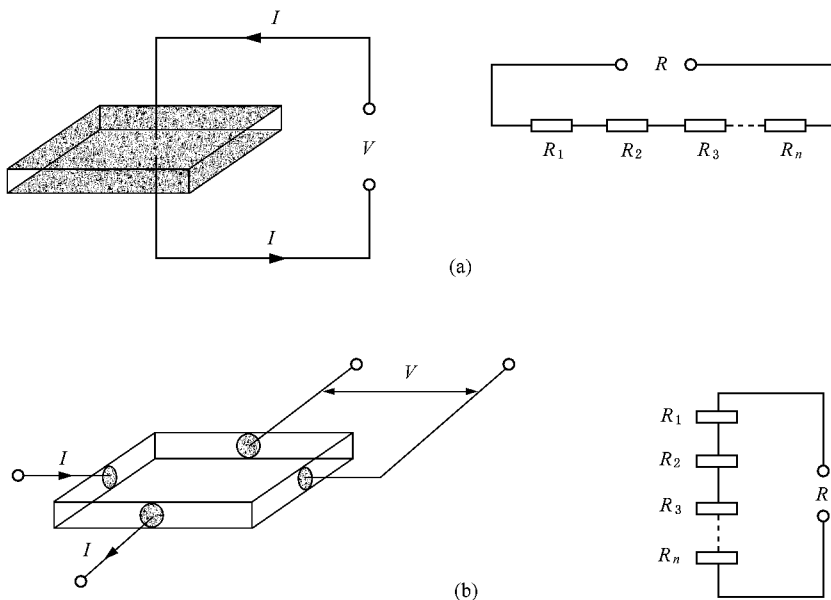


图 6 两种测量电阻率的方法示意图(右侧为等效电路图)(a)本文采用的方法(直接法)(b)范德堡法



较发现,同样在 1073 K 温度下和在 In 气氛下热处理,文献 [7] 在短时间(48 h)内直接将 p 型材料转变为 n 型低阻材料. 可见,两者在导电类型上的变化是一致的,但是在热处理后晶片电阻率是降低还是升高上存在分歧,造成这种差别的原因可能是两者在电学性质测量时电极排布上存在差别, Lyahovitskaya 等采用范德堡法测量晶片电阻率,由于此法需要将四个金属电极制作在晶片的侧面,相当于将热处理后晶片各薄层电阻并联,所以最终所测电阻率应由低阻层的电阻率决定. 而我们的测量方法(直接法)是将两个电极制作在晶片的上下表面,相当于将晶片的各薄层电阻串联,最终所测电阻率应由高阻层电阻率决定(见图 6). 将两种电极排布的方法得到不同的测量结果相比较,可以认为我们所采用的方法从数据上反映了晶片电阻变化的实质,因此更为合理.

## 6. 结 论

1) 在扩散理论的基础上建立了热处理过程中  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片电阻率和导电类型变化的模型. 揭示了导致热处理后  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶体电学性能发生变化的内因是气氛原子在晶片中的扩散过程和补偿过程,外因是热处理温度和退火时间.

2) 根据所建立的模型与实验数据相结合,推算

获得了 In 原子在  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片中的有效扩散系数并将获得的结果与文献中报道的 In 在 CdTe 晶片中的扩散系数进行了比较,发现与报道<sup>[4]</sup>所提供的 In 原子在 CdTe 晶片中的扩散系数数据较为接近. 由此可认为所推算的各温度下 In 原子在  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片中的有效扩散系数是合理的,并且也间接证明了所建立模型的可行性.

3) 利用所获得的扩散系数,模拟了  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片经热处理后 In 原子在晶片厚度方向上的分布规律以及积分电阻率变化规律,发现在热处理温度范围内,  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片经热处理后在厚度方向上的电阻率分布不均匀;晶片热处理后的积分电阻率的模拟曲线和实验数据较为符合. 比较了 Cd 和 In 原子在  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶体中的扩散系数的大小,发现在相同温度下 In 原子的扩散系数大于 Cd 原子的扩散系数,因而,  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶片在 In 气氛下热处理后电阻率分布的均匀性要优于在 Cd 气氛下热处理后晶片内电阻率的均匀性.

4) 提出了一种研究半导体材料中电活性杂质扩散系数的新方法,即在电活性杂质的气氛下对半导体材料进行热处理,然后根据获得的该电活性杂质在半导体晶片的表面浓度以及热处理前后电阻率的变化等参数,应用我们所建立的模型进行估算获得该条件下电活性杂质在半导体材料中的扩散系数.

- [ 1 ] Lachish U 2001 *J. Cryst. Growth* **225** 114
- [ 2 ] Li W W, Sang W B, Min J H *et al* 2004 *J. Mater. Sci. Technol.* **20** 703
- [ 3 ] Lyahovitskaya V, Chernyak L, Greeberg J *et al* 2000 *J. Cryst. Growth* **214—215** 1155
- [ 4 ] Li Y J, Zhang X N, Jie W Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2324 (in Chinese) [ 李宇杰、张晓娜、介万奇 2001 物理学报 **50** 2324 ]
- [ 5 ] Fochuk P, Panchuk O, Feychuk P *et al* 2001 *Nucl. Instr. Meth. A* **458** 104
- [ 6 ] Shewmon P G 1963 *Diffusion in Solids* ( New York : McGraw-Hill ) p9
- [ 7 ] Lyahovitskaya V, Kaplan L, Goswami J *et al* 1999 *J. Cryst. Growth* **197** 106
- [ 8 ] James R B 2001 *Proc. SPIE* **4507** 294
- [ 9 ] Huang K, Xie X D 1958 *Semiconductor Physics* ( 1st ed ) ( in Chinese ) ( Beijing : Science Press ) Chaps 1—3 [ 黄 昆、谢希德 1958 半导体物理 ( 第一版 ) ( 北京 科学出版社 ) 第 1—3 章 ]
- [ 10 ] de Nobel D 1959 *Philips Res. Rept.* **14** 431
- [ 11 ] Fougères P, Chibani L, Hageali M *et al* 1999 *J. Cryst. Growth* **197** 641
- [ 12 ] Fochuk P, Korovyanko O, Panchuk O 1999 *J. Cryst. Growth* **197** 603
- [ 13 ] Schlesinger T E, Toney J E, Yoon H *et al* 2001 *Mater. Sci. Eng. R* **32** 116
- [ 14 ] Jones E D, Stewart N M 1987 *J. Cryst. Growth* **84** 289
- [ 15 ] Nikaraski B 1958 *Chemical Handbook of Soviet Russia* ( Beijing : Science Press ) p786 [ 尼可里斯基 1958 苏联化学手册 ( 中译本 ) ( 北京 科学出版社 ) ] 第 786 页
- [ 16 ] Khattak G M, Scott C G 1998 *J. Phys. : Condens. Matter.* **10** 2807



# Study on the annealing of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ in In vapor

Li Wan-Wan Sun Kang

( *Institute of Composite Materials , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China* )

( Received 15 August 2005 ; revised manuscript received 21 December 2005 )

## Abstract

In order to meet the requirements of the design of radiation detectors ,  $\text{CdZnTe}$  ( or  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ) wafers grown by vertical Bridgman method were annealed in the vapor of In . The nature of this treatment is a diffusion process , thus it is meaningful to relate the change of resistivity to the diffusion parameters . A transformation model correlating resistivity and conduction type of  $\text{CdZnTe}$  with the main diffusion parameter —— diffusion coefficient —— is put forward in this paper . Combining the model with the analysis of our experimental data ( namely  $D_{\text{In}} = 5.17 \times 10^{-9}$  ,  $2.625 \times 10^{-10}$  and  $3.455 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ) , the values of the diffusion coefficient of In in  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  at 1073 , 973 and 873 K have been given for the first time , which coincide closely with those in CdTe given by different authors . With the data , the effect of annealing time on the change of resistivity and conduction type for  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$  slice , which is annealed in saturated In vapor at 1073 , 973 and 873 K , have been simulated and good consistency acquired . This work suggests an alternative way to determine the diffusion coefficient in semiconductor material , and also enables us to analyze the diffusion process quantitatively and predict the annealing result .

**Keywords** :  $\text{CdZnTe}$  , annealing , vapor of In , diffusion coefficient

**PACC** : 6110M , 8140E