

$Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体退火条件的选择及 Zn 压对退火晶体质量的影响*

李宇杰 张晓娜 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2001 年 6 月 1 日收到, 2001 年 7 月 10 日收到修改稿)

采用传统 Bridgman 方法和加入 accelerated crucible rotation technique 的 Bridgman(缩写为 ACRT-B)方法生长的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0.04$) 晶体中存在有点缺陷、位错、杂质和 Te 沉淀等缺陷. 为了减少甚至消除这些缺陷, 必须将生长后的 CdZnTe 晶片在 Cd 气氛下退火. 从 Cd-Te 和 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 的 $P-T$ 相图出发, 详细讨论了 CdZnTe 晶体的气-固平衡条件, 并以此为依据选择退火条件, 对 ACRT-B 法生长的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 晶体进行了退火实验研究. 实验结果表明, 气氛中的 Zn 压在一定程度上高于平衡压力有利于晶体中多余 Te 向晶体表面扩散, 即有利于消除 Te 沉淀. 但过高的 Zn 压会使晶体表面成分偏离原始的化学配比. 此时, 晶体表面与气氛强烈的原子交换, 将造成严重的表面损伤, 形成一层结晶质量很差的表面层. 同时, Zn 原子向晶内的扩散, 抑制了退火过程中晶内杂质向晶体表面的扩散. 因此, 在较低的 Zn 压下退火(但仍处于气-固平衡范围内), 能排除晶内杂质. 通过仔细研究不同条件下退火后晶片的结晶质量和断面成分分布, 可以认为 CdZnTe 晶体的退火可分为去沉淀相退火、去杂质退火和均匀化退火几种, 最佳的退火工艺应是多步骤、多阶段的组合退火工艺.

关键词: $Cd_{1-x}Zn_xTe$, 退火, 气-固平衡

PACC: 0765G, 6170

1 引 言

II-VI 红外半导体材料 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 具有十分优异的光、电性能, 而且它的各项性能指标都可以通过调整 Zn 的含量来人为的控制和选择. CdZnTe 的用途十分广泛, 可以用来制作辐射探测器(如 γ 射线和 X 射线探测器)、光电调制器、薄膜太阳能电池以及作为 HgCdTe 外延生长的衬底材料等^[1-4]. 用作衬底的 CdZnTe 晶体通常采用传统 Bridgman 晶体生长方法获得^[3]. 生长过程中, 由于生长温度高(大于 1373K), 熔体中蒸气压较高的 Cd 容易损失, 导致长成的晶体内 Te 过量. 降温过程中过量 Te 析出形成 Te 沉淀, 大大降低晶体的成分和结构均匀性及红外透过率. 另外, 生长态晶体中还存在有点缺陷、位错、杂质等各种缺陷, 都会严重影响晶体的光、电性能. 为了减少或消除晶内的各种生长态缺陷(尤其是 Te 沉淀), 改善晶体的光、电及结构性能, 需要将 CdZnTe 晶体在高温、一定气氛(通常为 Cd 蒸气)作

用下退火. 退火参量的选择及退火的效果都与 Cd-Zn-Te 三元系本身的热力学性质及生长态 CdZnTe 晶体的性能密切相关^[5]. 对于 $x = 0.04$ 的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 而言, 由于 Zn 含量很少, 所以它的很多热力学性能可以参考 CdTe 来确定, 但它们之间又必然存在一定的差别. 本文从 Cd-Te 二元相图和 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 的 $P-T$ 相图出发, 详细讨论了 CdTe 和 CdZnTe 晶体的固-气平衡条件, 并据此提出 CdZnTe 退火条件的选择原则. 同时, 主要考察了 Zn 压 P_{Zn} 在退火过程中对成分和缺陷, 尤其是沉淀相和杂质的影响, 以退火时 Zn 压 P_{Zn} 的控制为线索提出多步骤、多阶段的退火工艺.

2 理论分析

2.1 高温 CdTe 晶体相图的精细结构及退火温度的上限

Ivanov 等^[6]经过长期试验, 详细测定了 Cd-Te 相

* 国家杰出青年基金(批准号: 59825109)和国家自然科学基金(批准号: 59982006)资助的课题.

图中 CdTe 均匀区在高温下的精细结构,如图 1.图 1 中 Cd 和 Te 在 CdTe 中的固溶范围为 10^{19} — 10^{20} cm^{-3} .CdTe 从熔点冷却到 1150K 以上时,要发生两次固态相变.在 1275K 附近由纤锌矿的 γ 相转变为斜方晶系的 β 相,在 1200K 附近由 β 相转变为闪锌矿的 α 相.每一种高温相的稳定区都在 10^{19} cm^{-3} 以下的固溶度内嵌入相应的低温相的稳定区.在不同的相内固溶不同的组元(Cd 或 Te),它们的电学性能(包括导电类型、载流子浓度及电学参量随时间变化的特性等)也大不相同.实验证明⁶¹, γ 相和 β 相在低温下(室温以下)经过一段时间时效后,导电类型、载流子浓度等都要发生较大变化,即它们的电学性能不稳定,电学性能最稳定的为 α 相.而且 Ivanov 等还发现在高温下,晶体中两相共存的时间越长,低温晶体中残留的机械应力就越大,晶体结构的完整性就越差.所以综合考虑电学性能和结构性能,对于长成后的晶体,为了避免高温固态相变和两相共存对晶体结构完整性的影响,同时获得电学性能稳定、高阻值、特定导电类型的晶体,退火时晶片处的温度应在 1150K 以下.

2.2 压力小于 P_{cs} 时,Cd-Te 二元系 P - T - X 相图的等压截面

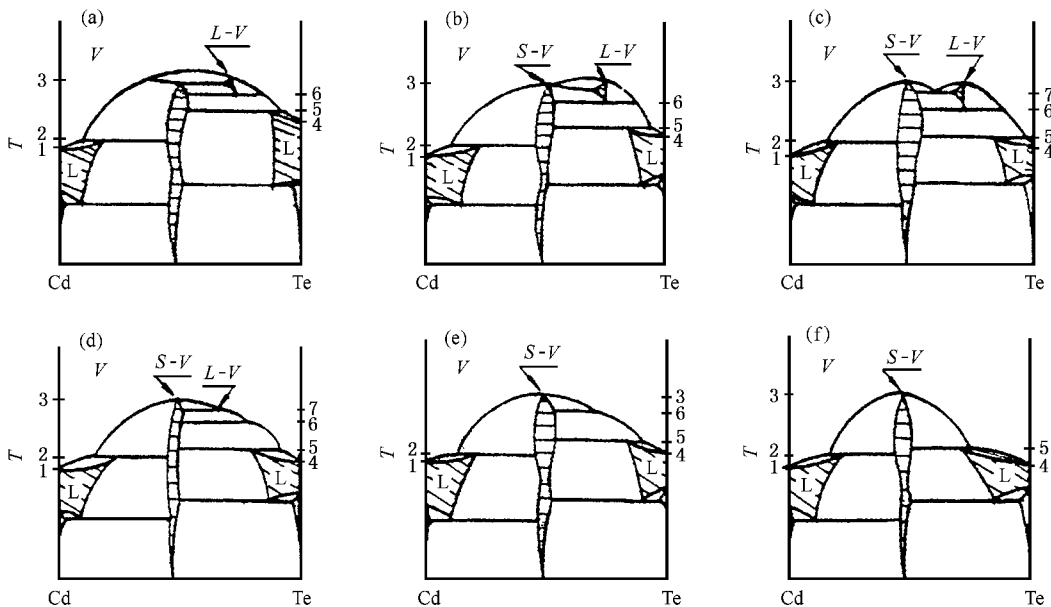


图 2 Cd-Te 二元系 P - T - X 相图的等压截面图^[7] 截面图所对应的压力范围和平衡点温度列于表 1

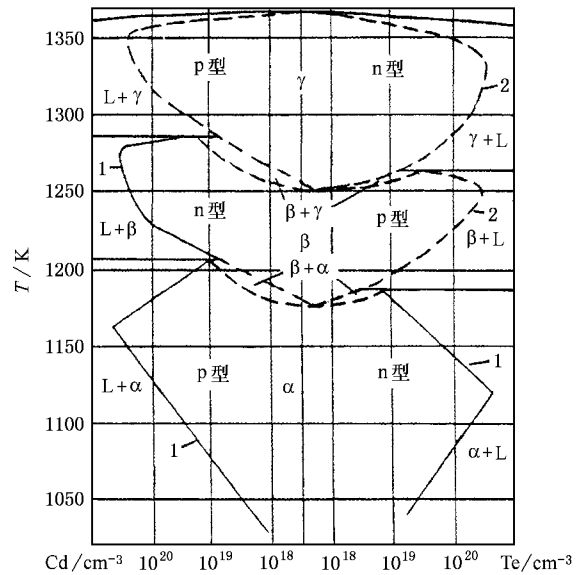


图 1 CdTe 均匀区在高温下的精细结构⁶¹ 1 为质谱仪测定的边界 2 为光气密度法测定的边界

图 2^[7]是 Cd-Te 二元系 P - T - X 相图的等压截面图,每张截面图所对应的压力范围和平衡点温度列于表 1.若总压力大于 P_{cs} (congruent sublimation,同成

表 1 图 2 所对应的压力范围和平衡点温度

| 分图 | 特征压力 | 特征压力值 $P/10^4 \text{ Pa}$ | $T_1(\text{LV}_{\text{Cd}})/\text{K}$ | $T_2(\text{VLS})/\text{K}$ | T_3/K | $T_4(\text{LV}_{\text{Te}})/\text{K}$ | $T_5(\text{SLV})/\text{K}$ | $T_6(\text{SLV})/\text{K}$ |
|-----|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| (a) | $P_{\max} - P_{\text{cs}}$ | 2.01—2.139 | 915—920 | 917—922 | 1325—1340 | 1100—1105 | 1185—1230 | 1230—1275 |
| (b) | P_{cs} | 2.01 | 915 | 917 | 1325 ($V = \text{SL}$) | 1100 | 1185 | 1275 |
| (c) | $P_{\text{cs}} - P_{\text{cv}}$ | 1.73—2.01 | 905—915 | 907—917 | 1310—1325 | 1085—1100 | 1150—1185 | 1275—1305 |
| (d) | P_{cv} | ~ 1.73 | 905 | 907 | 1310 | 1085 | 1150 | 1305 |
| (e) | $P_{\min}(\text{SLV})$ | 1.73 | 905 | 907 | 1310 ($V = \text{S}$) | 1085 | 1150 | 1305 |
| (f) | $< P_{\min}(\text{SLV})$ | < 1.73 | 905 | 907 | 1310 | 1085 | 1150 | - |

注: P_{\max} 为三相平衡线上 SLV 段的最大压力; P_{cs} 为同成分升华点处的压力; P_{cv} 为同成分蒸发点处的压力; P_{\min} 为三相平衡线上 SLV 段的最小压力。

分升华点), 随着温度逐渐下降, 不论富 Cd 区还是富 Te 区, 系统中的平衡都依次由气-液→气-液-固→液-固→固-固平衡转化; 总压力小于 P_{cs} , 大于等于固-液-气三相平衡线上的压力最小点 P_{\min} 时, 富 Te 部分固-气平衡区的温度范围和成分范围都较大, 且 $T_4 < T < T_5$ 时的平衡液相 Te 含量很高. 由以上分析我们可以得到如下结论:

1) 退火时, 系统中的总压应小于 P_{cs} , 最好小于 P_{\min} , 此时控制固气平衡的温度和成分范围大, 不至于因为生长态晶体中多余 Te 含量较高而导致大面积部分重熔, 烧毁晶片.

2) 总压 $P < P_{\min}$ 时, 若退火温度 T 在 T_5 到共晶点之间, 并大于 Te 的熔点, 富 Te 沉淀相比较容易形成微小的液滴, 然后迁移聚集成团.

3) 总压 $P < P_{\min}$ 时, 若退火温度 $T > T_5$, 气体的平衡成分 Te 含量大于 50%, 所以此时若外界压力富 Cd , 则晶内多余的 Te 将不断向气相转移, 或到达晶体表面与 Cd 化合.

2.3 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 的 P - T 相图及退火 Cd 源成分的确定

图 3 为 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 三相平衡线上的 P_{Cd} , P_{Zn} 和 P_{Te_2} 与温度 T 的关系图^[8], 给出了不同温度下与 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 平衡的气相中各组分分压的范围. 其中与 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 平衡的 P_{Te_2} 的下限, 只有 P_{Cd} 下限的万分之一到十万分之一, 与 P_{Zn} 的下限相比, 也只有它的十分之一到百分之一. 实际上, Greenberg^[7] 测得在 CdTe 均匀区富 Cd 一侧达到固气平衡时, 气相中的 Te_2 分压就趋向于 0. 因此为了在退火时增大多余 Te 原子向晶体表面扩散的驱动力, 外界富 Cd 气压中 Te_2 的分压 P_{Te_2} 可以小到忽略不计, 所以 Cd 源

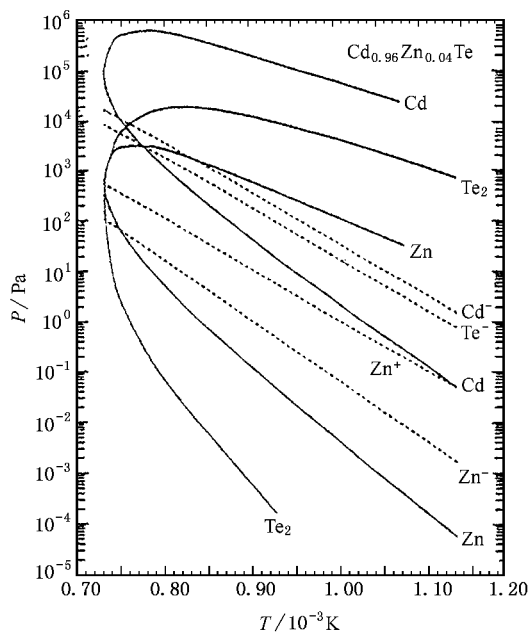


图 3 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 三相平衡线上的 P_{Cd} , P_{Zn} 和 P_{Te_2} 与温度 T 的关系图^[8] Cd_- , Te_- , Zn_- 和 Zn_+ 分别表示由不同公式计算得到的同成分升华点 P_{cs} 所对应的 P_{Cd} , P_{Te_2} 和 P_{Zn} .

中可以只加入 Cd 与 Zn , 而不必加入 Te . 图 3 中标有 Cd_- , Te_- , Zn_- 和 Zn_+ 的直线分别表示由不同公式计算得到的同成分升华点压力 P_{cs} 所对应的 P_{Cd} , P_{Te_2} 和 P_{Zn} . 由于 Zn_- 和 Zn_+ 不重合, 因此 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 不存在同成分升华点. 另外, 我们也注意到此图中 Cd 压最大值 $P_{\text{Cd,max}}$ 比文献 [7] 给出的 Cd-Te 系中的 P_{\max} 还高约 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$. 因此, 2.1 及 2.2 节中使用的 Cd-Te 相图只能作为定性的参考, 加入 Zn 元素后, 尽管量很少, 系统的性质还是发生了一些较为显著的变化. 为了考察 P_{Zn} 在退火过程中对成分和缺陷的影响, 本实验专门针对极端 Zn 压条件下的退火

进行了详细研究.

3 实验方法

本实验室采用传统 Bridgman 方法和加入 accelerated crucible rotation technique 的 Bridgman(缩写为 ACRT-B)方法生长了直径为 15 和 30mm 的 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ ($x = 0.04$) 晶锭, 然后用丝锯把晶锭切成厚度为 1mm 的晶片. 由于 Zn 组分的分凝, 所得晶片的 Zn 含量大多在 $x = 0.03\text{—}0.06$ 之间. 退火前, 晶片

的上下表面均经过机械抛光, 抛掉 $200\text{—}300\mu\text{m}$, 能够保证去除所有因切割造成的表面损伤, 然后在 10^{-3}Pa 的真空度下, 把晶片和源封装在石英管中, 源由纯度为 99.99999% (7N) 的 $\text{Cd} + \text{Zn}$ 或 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y$ 合金组成.

退火实验采用两温区的水平炉, 退火后将整个石英管抽出空气冷却, 退火实验的详细参量列于表 2 中. 退火前后晶体的成分均由带 ISIS 的 X 射线能谱仪 (EDAX) 的 JBM-5800 扫描电子显微镜 (SEM) 测量. 晶体的结晶质量由 X 射线回摆曲线来表征.

表 2 各晶片退火实验的参量

| 晶片号 | 第一段 | | | 第二段 | | | 一、二段之间 的降温速 率 (K/h) | 源成分/mg |
|-----|----------------------|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|---|
| | 晶片温度 T/K | 源温度 T/K | 时间 t/h | 晶片温度 T/K | 源温度 T/K | 时间 t/h | | |
| 1 | 973 | 873 | 60 | 773 | 673 | 60 | 10 | Cd (444.5) + Zr (11.1) |
| 2 | 973 | 923 | 60 | 773 | 673 | 65.5 | 10 | Cd (444.5) + Zr (11.1) |
| 3 | 973 | 923 | 40 | - | - | - | - | Cd (197.9) + Zr (3.1) |
| 4 | 973 | 923 | 40 | 773 | 673 | 160 | 10 | Cd (197.9) + Zr (3.1) |
| 5 | 773 | 673 | 40 | - | - | - | - | $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y$ ($y = 0.0005$) |
| 6 | 773 | 673 | 40 | - | - | - | - | $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y$ ($y = 0.001$) |

4 实验结果与讨论

4.1 退火晶片断面上 Zn 及杂质的分布

表 3 是各晶体退火前后成分测试结果的对比. 1 号 2 号 3 号和 4 号晶片在饱和 Zn 气氛下退火. 由断面成分的分布发现在这些晶片的表面都形成了一层 $15\text{—}26\mu\text{m}$ 的表面层. 表面层中 Zn 的含量很高, 在 $(10.0\text{—}13.25)\text{at}\%$ 之间 (相当于 $x = 20\text{—}26.5$) 典型断面成分分布曲线如图 4 所示. 紧接着表面层的是 Zn 的扩散层, 厚度约为 $20\mu\text{m}$.

5 号和 6 号这两个晶片在很低的 Zn 分压气氛下退火. 断面成分分布曲线的测试表明, 它们的表面没有形成表面层. 表 4 为 6 号晶片的断面成分测试结果, 退火前晶片中 Zn 的平均含量为 $2.4\text{at}\%$, 退火后从表面到纵深 $58\mu\text{m}$ 的深度, 晶体中 Cd, Zn 和 Te 的含量在仪器误差范围内没有明显变化. 值得注意的是, 测量退火后晶片表面平均成分时发现表面杂质含量很高. 断面的高倍测量 ($5000\times$) 结果显示, 杂质富集层的厚度小于 $2\mu\text{m}$. 晶内的杂质含量很少, 低于仪器的检测限. 杂质在表面的高度富集可以由两条途径实现: 一是通过扩散; 二是杂质溶于富 Te 相中

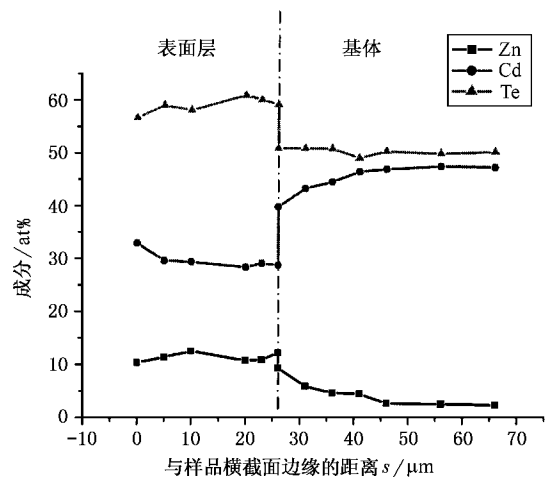


图 4 饱和 Zn 气氛下退火晶片典型断面成分分布曲线 (4 号晶片)

随多余 Te 转移至表面. 但从成分和后面对表面结晶质量的分析来看, 此时富 Te 相还没有大量向表面转移, 第二条途径的贡献相对较小. 与高 Zn 压退火的结果对比, 高 Zn 压下退火, 晶片表面没有杂质的富集, 而 Zn 的含量很高, 说明 Zn 原子向内扩散的过程同时也抑制了杂质原子向外扩散的进程. 因为一方面, Zn 向内的扩散必然要占据杂质向外扩散所需的

表 3 各晶体退火前后成分测试结果的对比

| 晶片号 | Zn 分压 | 退火前成分 | 退火后表面成分 | 退火后有 | 退火后表面层 |
|-----|----------------|-------------------------|-------------------------|------|--------------------|
| | | $\text{Zn}/\text{at}\%$ | $\text{Zn}/\text{at}\%$ | 表面层 | 的厚度/ μm |
| 1 | 饱和 | 1 | 11.5 | 有 | ~28 |
| 2 | 饱和 | 2.5 | 11.81 | 有 | ~22 |
| 3 | 饱和 | 2.5 | 12.29 | 有 | ~17 |
| 4 | 饱和 | 2.5 | 10.36 | 有 | ~26 |
| 5 | 极低 | 2.3 | 2.47 | 无 | 无 |
| 6 | 极低 | 2.3 | 2.5 | 无 | 无 |

表 4 6 号晶片退火后的断面成分

| 测量点与晶片表面的距离/ μm | 0 | 3 | 8 | 13 | 18 | 23 | 28 | 33 | 38 | 48 | 58 |
|-------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zn 含量/ $\text{at}\%$ | 2.47* | 2.38 | 2.30 | 2.13 | 2.37 | 2.40 | 2.47 | 2.53 | 2.25 | 2.59 | 2.31 |
| Cd 含量/ $\text{at}\%$ | 48.03* | 47.84 | 48.01 | 48.63 | 48.44 | 48.30 | 47.99 | 47.99 | 48.22 | 48.33 | 47.80 |
| Te 含量/ $\text{at}\%$ | 49.49* | 49.78 | 49.69 | 49.24 | 49.19 | 49.29 | 49.54 | 49.48 | 49.54 | 49.08 | 49.89 |

* 未计算杂质。

间隙、反位及替代等晶格位置或位错悬挂键等通道，从而大大降低杂质扩散的速率；另一方面，尽管从成分测量看，在高 Zn 压下退火后，晶内多余 Te 要向表面大量转移（见 4.3 节），但这时，一旦携带着杂质的富 Te 微小液滴在向表面迁移的过程中与向内扩散的 Zn 相遇化合，杂质就将被重新释放出来，故第二条途径在高 Zn 压退火过程中也起不到排除杂质的作用。由此可知，只有在低 Zn 压下退火才有利于排除晶内杂质，提高晶体纯度。 Cd 原子向晶内的扩散也应该有着与 Zn 原子相同的作用，只是本文中所有实验都在饱和 Cd 压下进行，因此 Cd 压对杂质扩散的影响并没有显示出来。

4.2 退火晶片的结晶质量

退火后不经腐蚀直接观察晶片表面发现，在饱和 Zn 气氛下退火的晶片表面用肉眼即可看到有直径小于 0.5mm 的圆形小凸起和类似划痕的杂乱的浅条纹，在电子显微镜下还可看到表面有不同衬度的区域，以及直径约为 $10\mu\text{m}$ 的小孔洞，如图 5 所示。我们用 X 射线回摆曲线来表征晶体的结晶质量。在饱和 Zn 气氛下退火的晶片，以 1 号晶片为例，退火前后的 X 射线回摆曲线如图 6 所示。退火前，衍射峰的位置为 $\theta = 38.1685^\circ$ ，半峰宽（FWHM）为 $112'$ 。退火后，衍射峰向 θ 增大的方向明显发生了移动， $\theta = 38.5186^\circ$ ，峰形严重宽化，半峰宽（FWHM）大于 $800'$ 。将试样抛掉约 $25\mu\text{m}$ 的一层，根据成分测量，这时所暴露的面十分接近表面层与晶体基体的交界面，但仍位于表面层中，此时测出的回摆曲线衍射峰

发生分裂，其中 $\theta_1 = 38.2845^\circ$ ，半峰宽约为 $250'$ ； $\theta_2 = 38.4130^\circ$ ，半峰宽约为 $300'$ ，说明退火后晶体表面层中的结晶质量很差。这一方面是因为从回摆曲线的结果看，表面层与基体的晶格常量有较大差别，必然引起较大的错配应力；另一方面从成分测试的结果看，表面层中 Zn 的含量很高，说明晶体表面与气氛间的原子交换十分强烈，强烈的原子交换必然破坏晶体表面原有的结晶状态，导致严重的表面损伤。5 号和 6 号晶片退火后，晶片表面没有肉眼可见的缺陷，电子显微镜下也没有观察到未腐蚀表面有不同衬度的区域，表面衬度十分均匀。图 7 是 6 号晶体退火前后的回摆曲线。退火后衍射峰的位置为 $\theta = 38.0359^\circ$ （晶向偏离（333） 16.14° ），半峰宽仅为 $53'$ ，远远小于退火前的 $118'$ ，说明在此条件下退火的晶体结晶质量也有明显提高。因为这时的 Zn 压虽然很低，但仍处于固-气平衡范围内，保温退火可以提高晶体的结构均匀性。

4.3 退火晶片断面 Te 组分的分布及其与晶片结晶质量的关系

在饱和的 Zn 气氛下退火的晶片中，表面层内 Te 的含量也反常的高。富 Te 的部分比基体的收缩率大，而且高度富 Te 区的熔点降低，还极有可能在高温段退火时发生重熔，这些都是导致退火后晶体表面出现孔洞和表面层中结晶质量下降的主要原因。只经过高温段（ $973/923\text{K}$ ）退火的 3 号晶片的表面层中 Te 的含量（平均为 54% ）明显低于既有高温段又有低温段退火的晶片表面层内 Te 的含量（平均小于 59% ）。这一现象可以用相图来解释。在 $773/$

673K 下退火,处于图 2(f)中固-液平衡的范围,多余 Te 将主要向原本就富 Te 的微区(可能形成微小熔池)迁移、聚集;而 973/923K 或 973/873K 的高温退火,处于图 2(f)中固-气平衡的范围,此时气相相对于固相而言应为富 Te 相,而外界强制气氛为 Cd + Zn, Te 含量很低,所以为达到平衡,晶体表面的 Te 就不断进入气氛中,使表面 Te 含量降低.与 5 号和 6 号晶片的退火结果(表 4)对比,这两个晶片退火时, Zn 压很低,它们的表面 Te 含量与基体及退火前的测量值在误差范围内无明显差别.显然,饱和 Zn 气氛下退火晶片表面层中 Te 的高度富集与外界 Zn 压有着密切的联系. Zn 压很低时,多余 Te 是向退火前晶内原有富 Te 区聚集,加入高 Zn 压后,由于 Zn 与 Te 的结合比较强,加速了表面 Te 原子进入气氛的速率,进一步加大了晶内 Te 向表面转移的驱动力.

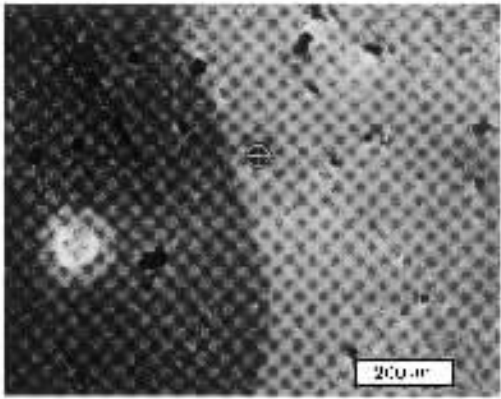


图 5 饱和 Zn 气氛下退火晶片的表面形貌(4 号晶片)
⊕表示成分测试点位置

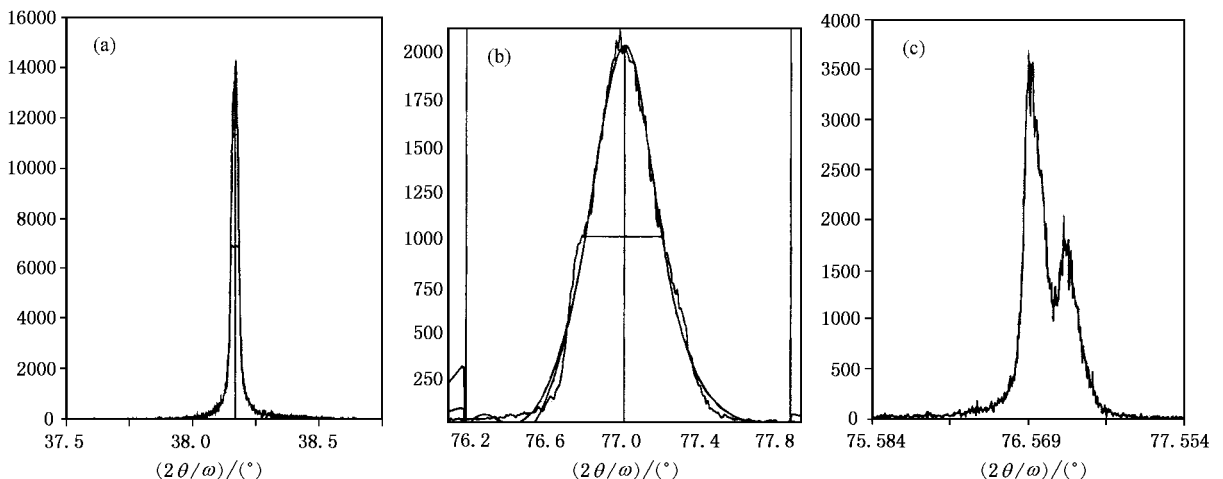


图 6 1 号晶片退火前后的 X 射线回摆曲线 (a)为退火前的 X 射线回摆曲线 (b)为退火后未经磨抛的 X 射线回摆曲线 (c)为退火晶片表面抛掉约 25 μm 后的 X 射线回摆曲线

4.4 CdZnTe 晶体退火工艺的分类

由以上各节的分析可知,若综合考虑晶内 Zn 的含量及多余 Te 原子和杂质的消除,可以按 Zn 压和温度的高低把 CdZnTe 晶体的退火工艺分为以下几种:

1)在低 Zn 压、低温(指晶片温度小于 T_3)下退火,杂质原子向晶体表面扩散并高度聚集,同时由于固-液平衡,多余 Te 原子向原本富 Te 的微区聚集,部分杂质,尤其是扩散慢的杂质也会随之聚集到富 Te 相的周围.因此,这种退火可称为去杂质退火.

2)在高 Zn 压、高温(指晶片温度大于 T_3)下退火,晶体表面的 Te 由于固-气平衡及与 Zn 化合,形成较大的驱动力使晶内多余的 Te 大量向表面转移,然后发生化合或进入气氛,可以把这种退火成为去沉淀相退火.在此过程中, Zn 压不能过高,否则将严重破坏晶体的结晶质量.

3)当晶体成分处于均匀固相区域内,外界气氛符合 $P-T$ 相图(图 3)给出的固-气平衡范围时保温退火,才能消除晶内的应力,改善晶体结晶质量,这种退火可称为均匀化退火.单独依靠某一套退火参量,无法达到既消除多余 Te 和杂质、又提高晶体结晶质量的目的,最佳的退火工艺应是多步骤、多阶段的组合退火工艺.

5 结 论

1)从 Cd-Te 和 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 的 $P-T$ 相图看,为

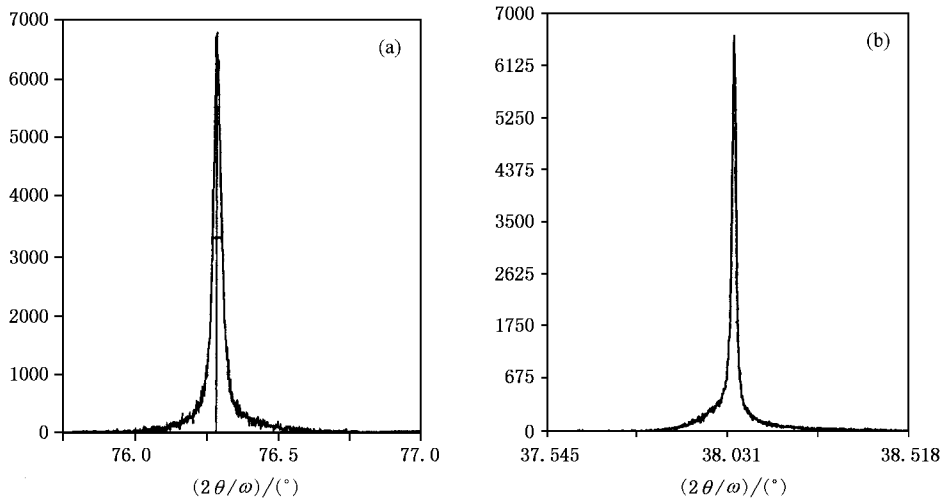


图7 6号晶片退火前后的X射线回摆曲线 (a)为退火前的X射线回摆曲线 (b)为退火后的X射线回摆曲线

避免发生高温相变,获得稳定的晶体电学性能,退火时晶片温度应小于 1150K.为防止晶片在退火过程中发生大面积重熔,退火时气氛的总压力应小于 P_{cs} .总压小于 P_{min} 时,固-气平衡将使多余 Te 原子不断向气氛中转移,有利于消除 Te 沉淀.同时,为保证退火后晶片的成分符合原始的化学配比,还必须保证退火时 Cd、Zn 和 Te 的压力都处在固-气平衡范围内.

2)在饱和 Zn 气氛下退火,晶体表面形成 Zn_3Te_2 含量很高的表面层,表面层内孔洞多,应力大,结晶质量差.但 Te 的高度富集,说明高的 Zn 压有利于晶

体中多余的 Te 向晶体表面扩散,即有利于消除 Te 沉淀.

3)在极低的 Zn 气氛下退火(仍处于固-气平衡范围内),晶体不形成富 Zn 和 Te 的表面层,表面结晶质量无严重损伤,但杂质高度富集,说明 Zn 原子的向内扩散会抑制晶内杂质向表面的扩散.因此,在低的 Zn 压下退火,有利于排除晶内的杂质.

4)CdZnTe 晶体的退火可分为去沉淀退火、去杂质退火和均匀化退火几种,最佳的退火工艺应是多步骤、多阶段的组合退火工艺.

- [1] A. A. Melnikov, *J. Cryst. Growth*, **197**(1999), 663.
 [2] Y. Marfaing, *J. Cryst. Growth*, **197**(1999), 707.
 [3] Q. R. Hou, J. A. Chen, L. M. Zhao, X. M. Zhang, *Laser & Infrared*, **23**(1993), 36 [in Chinese] 侯清润、陈纪安、赵乐敏、张新敏, *激光与红外* **23**(1993), 36.
 [4] H. Y. Pei, J. X. Fang, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 1804 [in Chinese] 裴慧元、方家熊, *物理学报* **49**(2000), 1804.
 [5] B. Li, J. H. Chu, X. H. Shi, X. Q. Chen, J. Y. Cao, D. Y. Tang

Acta Phys. Sin., **45**(1996), 1430 [in Chinese] 李标、褚君浩、石晓红、陈新强、曹菊英、汤定元, *物理学报*, **45**(1996), 1430.

- [6] Yu, M. Ivanov, *J. Cryst. Growth*, **161**(1996), 12.
 [7] J. H. Greenberg, *J. Cryst. Growth*, **161**(1996), 1.
 [8] T. C. Yu, R. F. Brebrick, *Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds*, Datareviews Series, No. 10, edited by P. Capper (Inspec, 1993), p. 413.

EFFECTS OF ANNEALING CONDITIONS ON THE CRYSTALLIZATION QUALITIES OF $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ SLICES*

LI YU-JIE ZHANG XIAO-NA JIE WAN-QI

(State Key Laboratory of Solidification Processing , Northwestern Polytechnical University , Xi'an 710072 , China)

(Received 1 June 2001 ; revised manuscript received 10 July 2001)

ABSTRACT

Defects such as point defects , dislocations , impurities and Te precipitates always exist in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.04$) crystals obtained by Bridgman and accelerated crucible rotation technique-Bridgman bulk crystal growth methods. It is important to anneal CdZnTe slices in Cd vapor to eliminate these defects. In this paper , the solid-vapor equilibrium for CdZnTe crystals is first discussed extensively based on the phase diagrams of Cd-Te and the P - T plot of $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$. Through the analysis , the annealing conditions for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals are optimized. Experimental results show that the Zn partial vapor pressure , which is higher than the equilibrium pressure within a certain range , can enhance the diffusion process of the excess Te towards the surface of the slices and thus eliminate Te precipitates. However , saturated Zn pressure causes Zn and Te concentration in surface layers of the slices far away from the stoichiometry. Intensive exchange of atoms between the slice surface and the vapor under this condition would lead to severe damage to the crystallization quality on the surface. The inter-diffusion of Zn also inhibits the outer-diffusion of impurities during annealing. Thus a lower Zn partial pressure , but still lies in the solid-vapor equilibrium area of the P - T plot , can help to drive out the impurities. According to the crystallization quality and the concentration distribution of slices annealed under different conditions , the annealing of CdZnTe wafers is classified into three kinds , namely de-precipitate annealing , de-impurity annealing and homogenizing annealing. The favorable annealing process should be a multi-step and multi-period procedure.

Keywords : $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, annealing , solid-vapor equilibrium

PACC : 0765G , 6170

* Project supported by the Funds for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59825109) , and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59982006) .