

采用多步骤组合退火方法改善碲镁碲晶体的性能

张嘉伟¹, 俞鹏飞¹, 韩 召¹, 杨桂芝¹, 介万奇²

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要:碲镁碲(CdMgTe)晶体是一种理想的室温辐射探测新材料,但生长态晶体中仍然存在较多的缺陷,降低了探测器性能。采用多步骤组合退火方法对 CdMgTe 晶体进行退火改性,探讨了退火温度对晶体缺陷、力学、光学和电学性能的影响。结果表明,Cd 气氛退火后晶体中的 Te 夹杂相大幅减少,红外透过率和电阻率明显下降,经 Te 气氛退火后 Te 夹杂相密度无明显变化,而红外透过率和电阻率则显著提高且优于生长态晶体。退火后,晶体表面未出现额外氧化,禁带宽度最大增加了 0.021 eV,显微硬度最多提高了 16%,Raman 光谱测试表明晶体中出现了新缺陷,探测器性能出现了质的变化。最佳退火条件获得的 CdMgTe 晶体制作的平面探测器性能最好,电子迁移率达 $526.86 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,能量分辨率和电子迁移率寿命积分分别为 15.6% 和 $1.89 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ 。

关键词:碲镁碲晶体;多步骤组合退火;晶体质量;电阻率;室温辐射探测器

中图分类号:TN304.2 文献标志码:A 文章编号:0454-5648(2025)01-0102-12

网络出版时间:2024-11-20



高精度的 X 射线、 γ 射线和 α 粒子探测需要大体积、高性能(如高电阻率、高能量分辨率和高载流子迁移率寿命积)的室温辐射探测器,而合理的成本进一步提高了对闪烁体和半导体辐射探测材料的要求^[1]。过去 30 多年,CdZnTe 晶体的性能虽然受到 Zn 偏析和缺陷的限制,但是在国防、医疗、安检、空间探测等领域依然是领先的半导体室温辐射探测材料^[2]。自 Hossain 等^[3]提出 CdMgTe 晶体作为理想的室温辐射探测材料后,由于相较 CdZnTe 的显著优势,如 Mg 在 CdTe 中几乎为 1 的分凝系数,有效的带隙调控能力[每 1% (摩尔分数) Mg 可增加 17 meV 的禁带宽度],使其可能成为一种良好的替代材料。但是,CdMgTe 作为 II-VI 族 CdTe 基化合物半导体,其约 1373 K 的高熔点、高 Cd 蒸气压、低的位错和空位形成能,易导致高温熔体固-液界面失稳,化学计量比偏离,产生 Cd 空位、位错和 Te 夹杂等缺陷^[4]。Te 过量法可降低晶体生长温度、提纯熔体和提高电阻率,是一种重要晶体生长方法^[5-6]。然而,Te 过量条件制备的晶体中往往存在较多的 Te 夹杂,这会使周围基体区域产生一定的应力,夹杂相富集

时还会对探测器内部电场产生干扰^[6-8]。Te 夹杂相为熔体法生长 CdTe 基晶体时,固/液界面前沿组分过冷使界面失稳,导致低熔点的富 Te 液滴被生长界面包裹,最终在晶体中形成近平衡凝固的多面体^[9]。此外,低热导率和低堆垛层错能的存在,不利于 CdMgTe 晶体的生长,易产生多晶和孪晶^[10]。鉴于生长态晶体中存在大量缺陷,要使晶体能够用于室温辐射探测,退火改性就显得非常必要。

CdTe 基半导体晶体通常的退火方式为一步法退火,如 Cd 气氛、Te 气氛、Cd/Zn 气氛、同成分粉体、 H_2 气氛退火等^[11-17]。对于探测器级的晶体,缺陷少和高电阻率尤为重要。目前,单一的退火方法已经无法兼顾既消除缺陷又保持甚至提高电阻率。采用多步骤组合的退火方法可以解决这一问题。这样,既改善了晶体质量,又使晶体恢复辐射探测能力。Kim 等^[18]对 CdZnTe 晶体进行两步退火后,在完全消除 Te 夹杂相的同时保持了晶体电阻率。Yu 等^[19]对采用两步退火法对高电阻率 CdMnTe 晶体进行改性,达到了改善晶体质量的目的。Te 夹杂在退火后被大量消除,载流子浓度减少,探测器最

收稿日期:2024-07-02。 修订日期:2024-07-10。

基金项目:西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS202318);

陕西省重点研发计划项目(2022GY-358)。

第一作者:张嘉伟(2001—),男,硕士研究生。

通信作者:俞鹏飞(1982—),男,博士,副教授。

Received date: 2024-07-02. Revised date: 2024-07-10.

First author: ZHANG Jiawei (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 2023131003@chd.edu.cn

Correspondent author: YU Pengfei (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yupengfei@chd.edu.cn

佳能量分辨率(ER)和载流子迁移率寿命乘积($\mu\tau$)分别达 9.43% 和 $1.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ 。

目前,关于 CdMgTe 晶体的退火改性研究甚少。本工作采用多步骤组合退火方法,先 Cd 气氛退火再进行 Te 气氛退火,对 Te 过量条件生长的 CdMgTe 晶体进行退火改性,研究退火温度对 CdMgTe 晶体缺陷、力学、光电性质以及探测器性能的影响。

1 实验

退火源选择高纯(7N)的镉(Cd)和碲(Te)原料。退火改性选用的晶片来自改进的垂直 Bridgman-Stockbarger 法在富 Te 条件下生长的 In 掺杂(掺杂量为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)的 $\text{Cd}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Te}$ 晶锭,尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,详细晶体生长过程可参考文献[4]。CdMgTe 晶体的退火过程示意图如图 1 所示。退火实验之前,先用氧化镁悬浮液对晶片表面进行机械抛光,再用质量分数为 2% 的溴甲醇溶液腐蚀表面以去除损伤层。然后在 10^{-5} Pa 的真空度下通过氢氧焰将晶片和退火源密封在石英安瓿两端。为了保持

CdMgTe 晶片化学计量比的最小偏差,退火源的蒸气压需要与系统最小蒸气压保持一致。Cd 气氛退火主要分为 2 步,首先是在 Cd 气氛下消除 Te 夹杂相。为了使固态的 Te 夹杂相转变为迁移能力较强的液相,退火温度应高于 Te 夹杂相的熔点 725 K。为了使 CdMgTe 不发生固态相变,退火温度应低于 1150 K。因此,晶片端温度选择 873、923 K 和 973 K,退火时间参考 CdMnTe 晶体的退火确定为 120 h^[19]。根据 Alcock 等^[20]和 Li 等^[21]对平衡蒸气压的研究结果,源端温度依次对应为 901、946 K 和 986 K。其次,为了降低晶内应力,在上述高温退火结束后将晶片端和源端温度均降低至较低温度 623 K,在 Cd 气氛下继续等温退火 120 h。CdMgTe 晶片在 Cd 气氛退火后,需要在 Te 气氛中再次退火,以恢复或提高晶体的电阻率。Te 气氛退火则为一步等温退火,退火温度不宜过高,否则将造成晶片中 Cd 元素的过度挥发,导致晶体化学计量比的严重偏离。因此,参照 CdMnTe 晶体的退火实验^[19],晶片端和源端退火温度均选择 773 K,退火时间为 120 h。

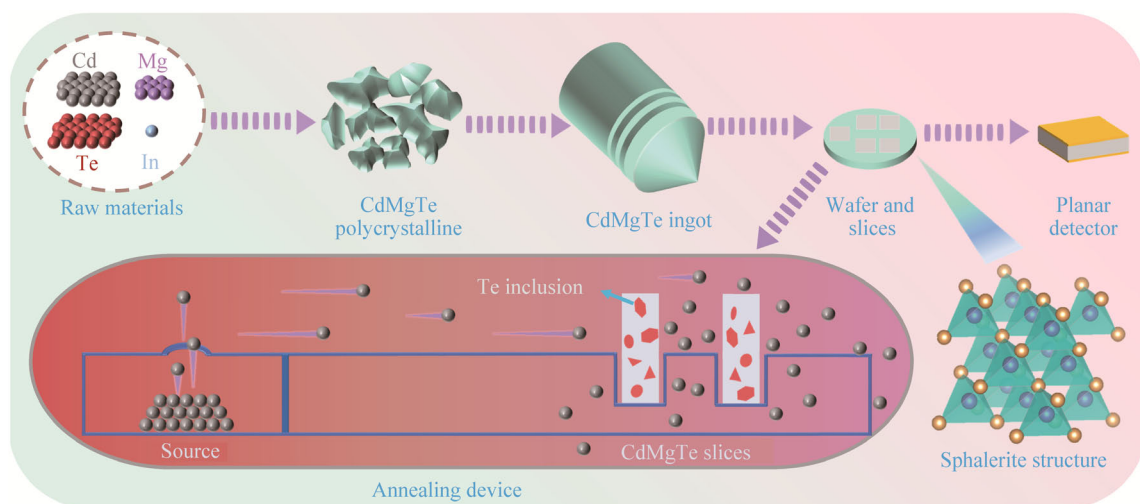


图 1 CdMgTe 晶体退火过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the annealing process for CdMgTe crystals

采用日本岛津公司 UV-3150 型紫外光-可见-近红外(NIR)光谱仪在 600~1200 nm 范围内进行禁带宽度测试。采用美国赛默飞世尔科学仪器 Thermo Fisher Scientific Escalab 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试样品表面电子态与化学成分。采用美国电物理公司分辨率为 $1 \mu\text{m}$ 的 MicronViewer 7290 A 型红外透过显微镜和日本日立公司 S4800 型冷场发射扫描电子显微镜观察 Te 夹杂相。采用山东省莱州华银试验仪器有限公司 HUAYIN HV-1000A 型维氏压痕试验机测试晶体的显微硬度。采用美国赛默飞世尔科技 Nicolet Nexus 670 型光谱仪测试退火前后

晶体的红外透过率。采用日本 Hrobia Scientific 公司 Hrobia Xplra plus raman 设备进行 Raman 光谱测试,分析退火前后晶体的晶格完整性和缺陷情况。采用美国安捷伦科技 Agilent 4155C 设备测试晶体的电流-电压(I - V)变化。制备 Au/CdMgTe/Au 平面探测器,采用 ORTEC 测试系统进行能谱采集,辐照源选用非准直的能量为 5.48 MeV 的 ^{241}Am α 粒子源。

2 结果与讨论

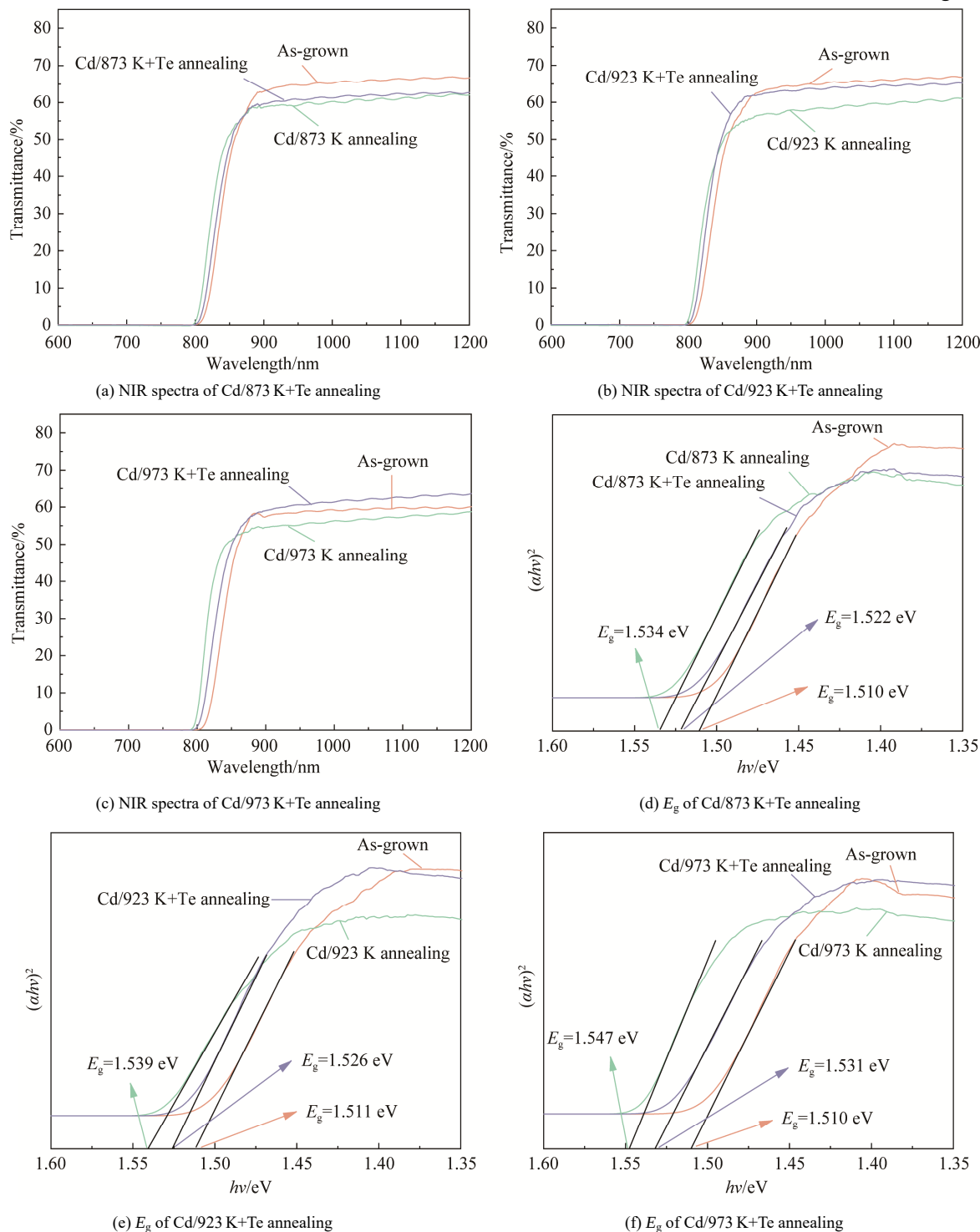
2.1 组合退火对 CdMgTe 成分的影响

对于直接带隙型的 CdMgTe 半导体晶体, NIR

是一种无破坏性的带隙测量方法。图 2a~图 2c 为多步骤组合退火前后 CdMgTe 在室温的 NIR 光谱。众所周知, 半导体晶体的带隙可以通过测量 NIR 光谱的吸收边来计算。很明显, 透过率与波长在 800~850 nm 范围内呈线性相关(图 2a~图 2c)。因此, CdMgTe 晶体禁带宽度可由式(1)外推拟合所得^[3]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^\gamma}{h\nu} \quad (1)$$

式中: α 为吸收系数; A 为折射率函数; $h\nu$ 为入射光子能量; E_g 为禁带宽度; γ 为电子跃迁机制指数, 为 1/2。经过外推拟合, 多步骤组合退火前后 CdMgTe 晶体禁带宽度如图 2d~图 2f 所示。CdMgTe 是由



E_g is the band gap; α is the absorption coefficient; $h\nu$ is the incident photon energy. Cd/973 K annealing is CdMgTe crystal annealed at 973 K for 120 h in Cd atmosphere.

Cd/973 K+Te annealing is CdMgTe crystal first annealed at 973 K for 120 h in Cd atmosphere, and then annealed at 773 K for 120 h in Te atmosphere.

图 2 CdMgTe 晶体退火前后的近红外光谱表征

Fig. 2 Near infrared (NIR) spectra characterization of CdMgTe crystals before and after annealing

Mg 原子部分替换了二元 CdTe 晶格中的 Cd 原子形成的三元合金, 或者是 MgTe 和 CdTe 所形成的单一固溶体。对于生长态晶体, 其禁带宽度为 1.510 eV, 与文献[3]中报道的结果较接近。Cd 气氛退火后, 禁带宽度分别增加到 1.534 eV (873 K)、1.539 eV (923 K) 和 1.547 eV (973 K)。再经 Te 气氛退火后, 禁带宽度分别依次降低到 1.522、1.526 eV 和 1.531 eV, 禁带宽度均出现先增加后减小的变化, 且多步骤组合退火后的禁带宽度略高于生长态的禁带宽度。这样的现象可认为是退火过程中晶体内部 Te 夹杂的减少和元素含量变化导致的。Cd 气氛下, 随着退火温度的升高, Te 夹杂被减少或消除的越明显。

相较于 Te 夹杂 0.32 eV 的禁带宽度, 新生成的 CdTe 禁带宽度为 1.5 eV, 故 Cd 气氛退火后禁带宽度增加^[22]。原因是 Cd 气氛下退火, Cd 扩散进入晶格与 Te 夹杂相反应形成 CdTe。随着退火温度的升高, Te 夹杂相逐渐减少或消除, 导致禁带宽度的增加。而且, 由于 Mg 的含量基本不受退火的影响, 因而其化学计量比相对来说提高了。在 Te 气氛退火过程中, 扩散到晶体中的 Te 原子会与 Cd 气氛退火引入的 Cd 间隙原子发生反应生成 CdTe, Mg 的化学计量比降低。

组合退火前后 CdMgTe 晶体表面的能谱测试结果如表 1 所示。在 EDS 测试中, Mg 的实际浓度可由 $x[\text{Mg}]/[x(\text{Mg})+x(\text{Cd})]$ (x 为摩尔分数) 表示。相比于退火前, 组合退火后的晶体 Mg 含量均出现上升, 且随着退火温度的增加, Mg 含量增加的越多。这说明组合退火方法最终会整体提高 CdMgTe 晶体内部 Mg 的化学计量比, 这与晶内缺陷(如 Te 夹杂相)得到的调控有关。因此, 组合退火的总结果是 Mg 化学计量比和禁带宽度略有增加。

表 1 多步骤组合退火前后 CdMgTe 晶体中 Cd、Mg 和 Te 元素的含量

Table 1 Contents of Cd, Mg and Te elements in CdMgTe crystal before and after multi-step annealing

Annealing time/h	$x/\%$			$x(\text{Mg}):[x(\text{Mg})+x(\text{Cd})]$
	Mg	Cd	Te	
As-grown	2.39	45.13	52.48	5.01
Cd/873 K+Te	2.68	47.80	49.52	5.31
Cd/923 K+Te	2.83	48.27	48.90	5.54
Cd/973 K+Te	2.85	48.01	49.14	5.60

x is mole fraction.

2.2 组合退火对 CdMgTe 表面组成的影响

XPS 是表征材料表面电子态与化学成分的一种有效方法, 可以用来评估 CdMgTe 晶体在退火后表面是否被氧化和有无杂质的出现。图 3 为多步骤组

合退火前后晶体的 XPS 光谱。C 1s 的结合能为 284.8 eV, 用此值对所有元素结合能进行了电荷校正。图 3b 为自旋-轨道耦合 Cd 3d 的核心光谱。位于 410.2 eV 和 403.5 eV 的强峰标记为 Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2}, 退火后向高能方向发生位移。退火前后, Cd 3d 均未出现与氧化态对应的峰。这与 Rugen-Hankey 等^[23]研究结果一致, 即氧化物 CdTeO₃ 的形成不会导致结合能的转移。但为了进一步判断 Cd—O 键是否也在 CdMgTe 表面形成, 对 O 1s 进行核心光谱扫描, 如图 3e 所示。对于生长态晶体, O 1s 由 528.4 eV 和 529.6 eV 2 个峰组成。根据 Sreekanth 等^[24]对 Cd 氧化物的 XPS 研究结果, CdO 中 O²⁻与 Cd²⁺离子键合的结合能对应为 528.6 eV, 与 528.4 eV 十分接近。此外, 晶体表面不存在 Cd—OH (531.9 eV) 和 CdO_x (530.9 eV)。由于氧化镁(530.0~531.0 eV)和镁水合物(530.0~532.2 eV)的结合能十分接近, 故 529.6 eV 处的峰无法具体分辨^[25], 但可以确定没有碳酸镁(532.2~533.5 eV)。图 3d 为 Te 3d 的核心光谱, 可以清楚看到 Te 的元素态和氧化态峰。对于生长态晶体, TeO 3d_{3/2} 和 TeO 3d_{5/2} 对应于 Te 氧化物态, 分别为 584.8 eV 和 574.5 eV^[26]。氧化的主要原因是经溴甲醇溶液腐蚀后的晶片表面具有高活性, 容易在空气中氧化, 同时也说明所采用的高真空退火环境不会造成额外的氧化。Te 3d_{5/2} 峰可以分解为 2 个 Te 组分峰, 且两峰之间的结合能差在 0.5 eV, 可认为是 Te²⁺和 Te⁰^[27]。

2.3 组合退火对 CdMgTe 夹杂相的影响

Te 夹杂相作为探测器的电荷俘获中心, 是晶体生长的主要挑战之一, 特别是对于漂移程较长的厚探测器。图 4 为 Te 夹杂相的 SEM 和红外透过显微镜照片。图 4a 为一个近圆形的 Te 夹杂相形貌, 横向尺寸为 13 μm 。由图 4a 可见, Te 夹杂相存在于 CdMgTe 基体晶格中, 并与基体保持非共格关系。一般认为, Te 夹杂相是由结晶界面前沿的成分过冷导致^[7]。生长界面失稳, 然后生长较快的突起部分会捕获低熔点的富 Te 熔体。随着溶质的分凝和晶体生长过程的进行, 最终形成 Te 夹杂相。由图 4b 可见, Te 夹杂相在晶体内部呈现不规则分布且具有不同尺寸。Cd 气氛退火对 Te 夹杂相的去除效果明显。随着退火温度的提高, 夹杂相去除的越多。生长态晶体中夹杂相面密度为 $3.96 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (图 4c), 而经过 Cd 气氛 873 K 和 923 K 退火后, 夹杂相的密度分别变为 $2.98 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ (图 4d) 和 $6.14 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ (图 4e)。当退火温度达到 973 K 时, 整个晶体中仅在表面观察

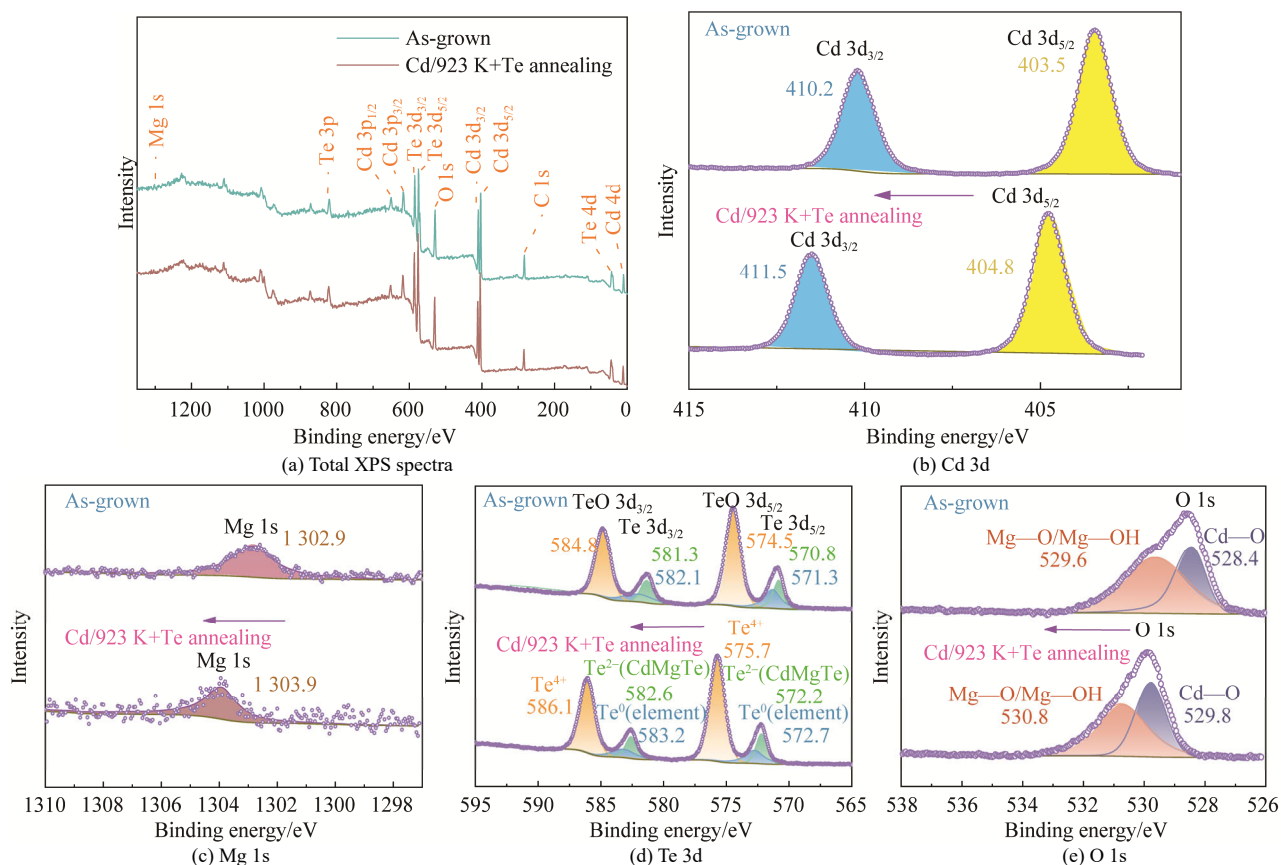


图 3 CdMgTe 晶体退火前后的 XPS 光谱
Fig. 3 XPS spectra of CdMgTe crystals before and after annealing

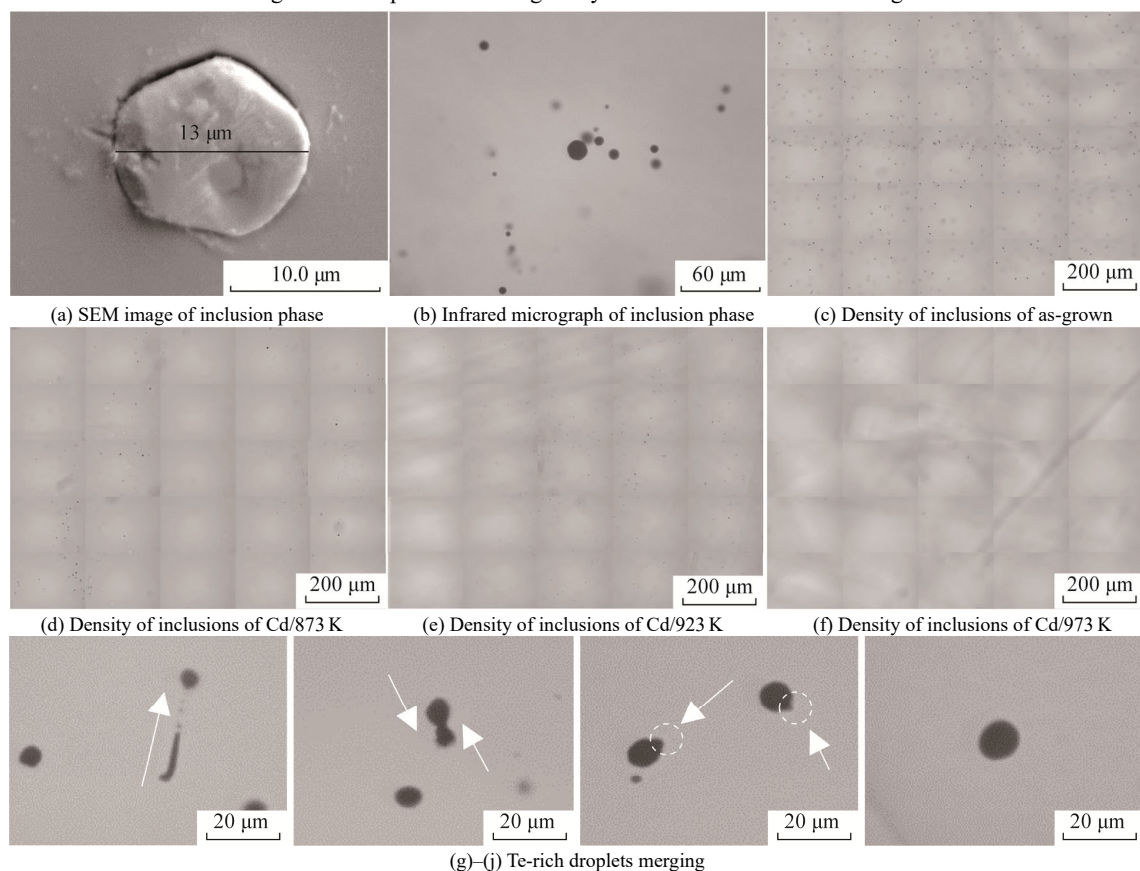


图 4 CdMgTe 晶体中的夹杂相
Fig. 4 Te inclusions in CdMgTe crystals

到极少量的 Te 夹杂相, 可认为达到了完全消除的效果(图 4f)。图 4g~图 4j 是在退火后的晶体中观察到的 Te 夹杂相迁移和合并现象, 展示了大尺寸 Te 夹杂相吞并小尺寸 Te 夹杂相的过程。夹杂相的去除可以用热迁移机理进行解释^[28], 如图 5 所示。由于所使用的晶体在生长完成后进行了原位退火, 故生长态晶体只观察到近似球形的 Te 夹杂相。当退火温度高于 Te 的熔点 725 K 时, Te 夹杂相会转变为富 Te 液滴。由于 CdMgTe 导热性较差, 晶体内部会存在一定的温度梯度。在富 Te 液滴的高温侧, CdMgTe 会溶解进入富 Te 液滴。Cd、Mg 原子在富 Te 液滴中会发生扩散然后到达低温侧并析出。从相对位置来看, 富 Te 液滴会从低温侧向高温侧发生迁移, 最终到达晶体的近表面。在 Cd 气氛的退火环境下, 近表面的富 Te 液滴会与 Cd 原子反应生成 CdTe。部分小尺寸 Te 夹杂相由于较小的表面张力, 难以在晶体内部发生热迁移, 但可以通过扩散进入晶体的 Cd 原子进行消除。经 Te 气氛退火后, 夹杂相的大小和密度基本无明显变化。这是因为 Te 气氛抑制了 Te 的挥发且较低的退火温度不足以产生热迁移的驱动力。

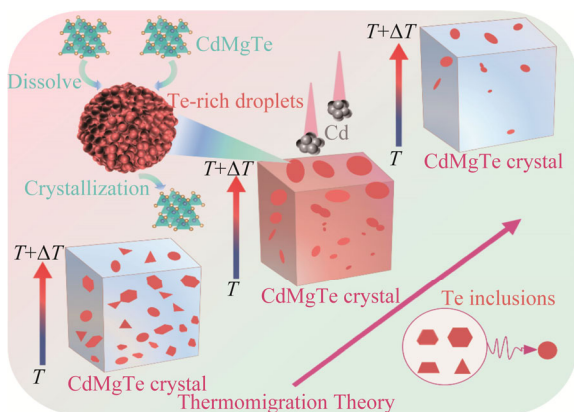


图 5 CdMgTe 晶体中 Te 夹杂相的热迁移

Fig. 5 Thermomigration of Te inclusions in CdMgTe crystal

2.4 组合退火对 CdMgTe 力学性能的影响

显微硬度是力学性质的一种。CdTe 基晶体属于脆性材料, 在制造晶圆、切片和抛光过程中会出现力学损伤, 甚至发生晶体碎裂。为了改善晶体的机械加工性能, 提高显微硬度对于高性能辐射探测器的制备非常重要。图 6a~图 6c 为退火前后 CdMgTe 晶体的显微硬度。随着外加载荷的增加, 压痕尺寸增大且硬度值降低, 满足压痕尺寸效应^[29]。生长态晶体在 50 g 的外加载荷下便出现裂纹, 而退火后的晶体在相同载荷下的裂纹减少。这说明了多步骤组合退火方法减少了晶体缺陷, 改善了晶体质量, 从而提高了显微硬度。在 50 g 外加载荷下, 生长态

CdMgTe 的显微维氏硬度(HV)为 51.16, 退火后的显微维氏硬度最高达到了 59.45。随着退火温度的提高显微硬度逐渐增加, 最大增幅达到了 16%。与 CdTe (显微维氏硬度 49.6) 的显微硬度值相比, Mg 的加入起到了固溶强化的作用, 但弱于 Zn、Mn 和 Se^[29-30]。其显微硬度的区别可用四面体配位半导体材料的硬度公式解释^[31]:

$$HV \sim \frac{V_2^3}{d^5(V_2^2 + V_3^2)^{3/2}} \sim d^{-5} - d^{-11} \quad (2)$$

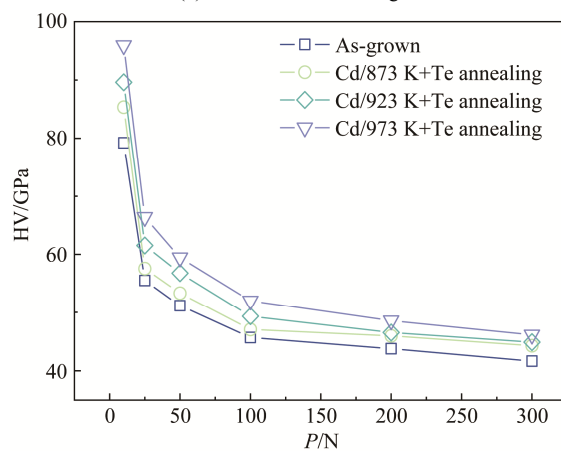
式中: V_2 为共价能; V_3 为离子能; d 为键长。由式(2)可以看出, 硬度值与键长成反比的关系。相关化合物的键长分别为 MgTe (2.830 Å)、ZnTe (2.643 Å)、MnTe (2.557 Å)、CdTe (2.809 Å) 和 CdSe (2.631 Å)^[32-33]。因此, 生长态 CdMgTe 的硬度较低。多步骤组合退火后, Te 夹杂相密度大幅下降, 甚至完全消除。这使得 CdMgTe 的晶格结构得到优化, 硬度随之增加。



(a) As-grown



(b) Cd/973 K+Te annealing



(c) Load (P)-Vicker hardness (HV) diagram

图 6 退火前后 CdMgTe 晶体显微硬度

Fig. 6 Microhardness of CdMgTe crystal before and after annealing

2.5 组合退火对 CdMgTe 晶体质量的影响

图 7 为退火前后 CdMgTe 晶体红外透过光谱和 Raman 光谱。退火前, CdMgTe 晶体的红外透过率均较低, 范围在 30%~35%, 且为平直的形状。Cd 气氛退火后, 红外透过率出现线形的变化, 为一条下降的曲线。平均透过率均在 20%左右。再经过 Te 气氛退火后, 又恢复成平直的形状且红外透过率大幅提升。红外透过率依次为 60% (Cd/873 K+Te)、

63% (Cd/923 K+Te)和 58% (Cd/973 K+Te)。此现象可以用晶体的吸收行为解释。Sen 等^[34]认为红外透过率有以下关系:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3)$$

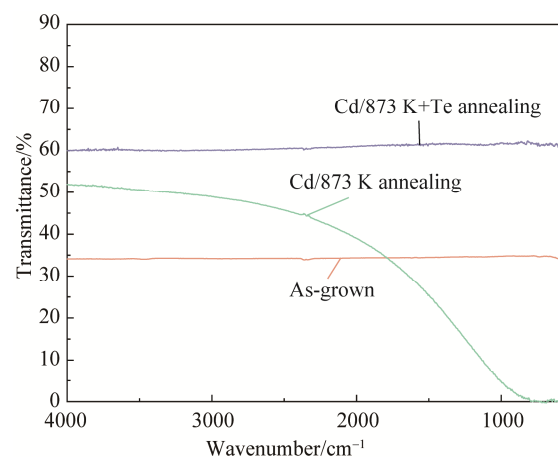
式中: T 为红外透过率; R 为反射率; d 为晶片厚度; α 为吸收系数。其中, α 主要受晶格吸收与自由载流子吸收的影响。晶体的成分不均匀以及存在高密度缺陷会导致晶格吸收。此外, 自由载流子吸收系数可表示为^[35]:

$$\alpha = \left\{ \frac{Nq^2v}{4\pi^2nm^*\epsilon_0c^3} \right\} \lambda^2 \quad (4)$$

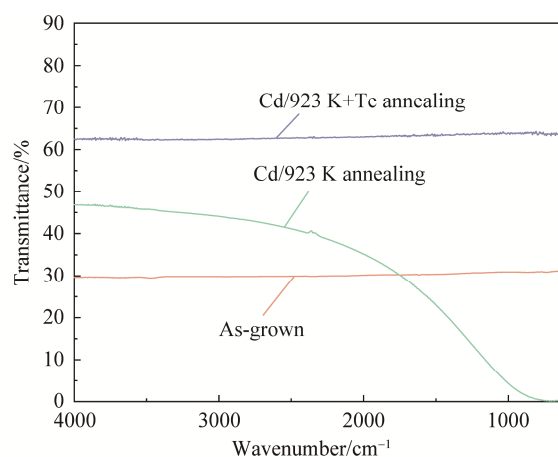
式中: N 为自由载流子浓度; q 为单位电荷; v 为散射频率; n 为折射率; m^* 为载流子有效质量; ϵ_0 为介电常数; λ 为红外光的波长。当晶体电阻率越低时, N 越高, α 也会相应变大。

对于生长态晶体, 载流子浓度较低并且 Te 夹杂相密度较高。因此, 晶格吸收占主导地位, 导致红

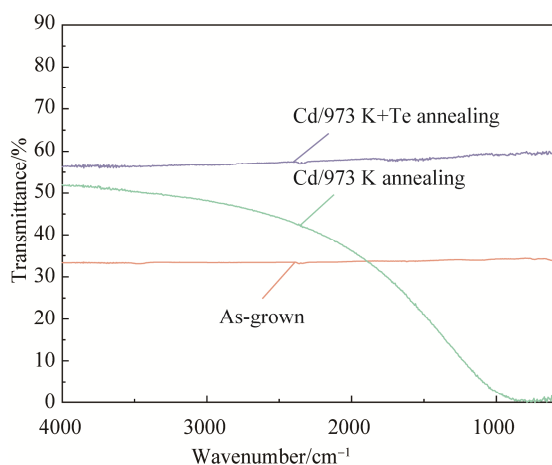
外透过率较低, 如图 7a~图 7c 中低平直的线条。Cd 气氛退火后, 载流子浓度增加并且 Te 夹杂相被消除。显然, 此时载流子吸收占主导地位, 导致红外透过率出现线形的变化, 如图 7a~图 7c 中下降的线条。再经 Te 气氛退火后, 红外透过率呈现高平直的特征, 这是因为自由载流子浓度大幅降低, 如图 7a~图 7c 中高平直的线条。Cd/873 K+Te 退火后的晶体即可满足高质量晶体 60% 的要求, 而 Cd/923 K+Te 退火后的晶体非常接近于理想晶体的 65%。但在 Cd/973 K+Te 条件下, 红外透过率并没有再次提高, 反而低于 60%。这是由于 973 K 的 Cd 气氛退火后, 扩散进入晶体的 Cd 间隙原子更多, 电阻率下降更大, 这从接下来的 $I-V$ 测试中可以看出。因此, 在相同时长的 Te 气氛退火后, 不能使 973 K+Te 的晶体载流子浓度减少(电阻率增加)到像 873 K+Te 和 923 K+Te 的晶体那么多, 由于载流子吸收作用, 导致 973 K+Te 的晶体红外透过率低于 873 K+Te 和 923 K+Te 的晶体。



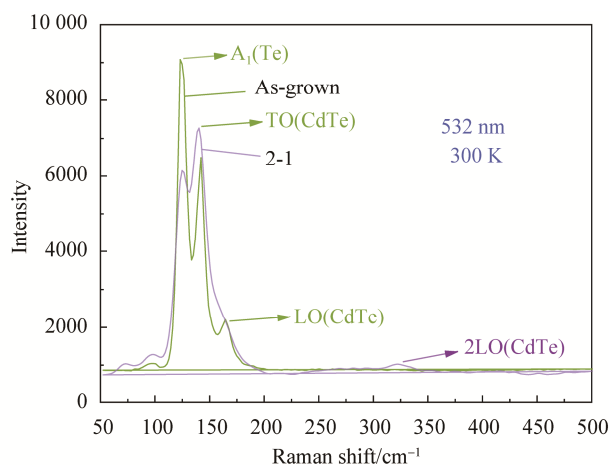
(a) Infrared transmission spectra of Cd/873 K+Te annealing



(b) Infrared transmission spectra of Cd/923 K+Te annealing



(c) Infrared transmission spectra of Cd/973 K+Te annealing



(d) Raman scattering spectra of Cd/923 K+Te annealing

图 7 CdMgTe 晶体退火前后的晶体质量

Fig. 7 Crystal quality of CdMgTe crystal before and after annealing

图 7d 为退火前后 CdMgTe 晶体的 Raman 光谱。对于生长态晶体, 在 123.7 、 142.4 cm^{-1} 和 164.6 cm^{-1} 观察到 3 个强度较大的峰。与通常提到的 CdTe Raman 模式对比, 可以很容易分配为 $A_1(\text{Te})$ 、 $\text{TO}(\text{CdTe})$ 和 $\text{LO}(\text{CdTe})$ ^[36]。 $A_1(\text{Te})$ 与 Te 有着紧密关系, 且 Te 的自由能低于 CdMgTe。通常, Te 与 CdMgTe 处于热平衡状态, 正如 CdMgTe 中存在着 Te 夹杂相。由于 Te 夹杂相在退火后被大量消除, 因此 $A_1(\text{Te})$ 强度出现大幅下降。尖锐的 $\text{TO}(\text{CdTe})$ 和 $\text{LO}(\text{CdTe})$ 说明了生长态晶体结晶度良好。同时, $\text{TO}(\text{CdTe})$ 的强度远大于 $\text{LO}(\text{CdTe})$, 进一步说明了生长态晶体中缺陷较多。退火后, $\text{TO}(\text{CdTe})$ 的小幅提高和 $\text{LO}(\text{CdTe})$ 的消失可能是由于晶体中晶格完整性受到了影响。Wei 等^[37]认为 LO 模式对晶格完整性敏感, 长时间和高温度的退火会导致 LO 变宽和变弱, 同时会使 143.2 cm^{-1} 处的峰相对强度增大。此外在退火后的晶体中观察到, 322.3 cm^{-1} 处出现 $2\text{LO}(\text{CdTe})$ 弱峰, 说明产生了微弱的二阶纵向光子。Raman 光谱显示, 多步组合退火降低了碲夹杂物的密度, 并导致碲化镉出现其他缺陷, 如晶格完整性。

2.6 组合退火对 CdMgTe 电阻率的影响

采用蒸镀的方法将金电极沉积在 CdMgTe 晶体的两侧进行 I - V 测试, 如图 8 所示。生长态晶体在 100 V 偏压下的漏电流为 12 nA , 电阻率为 $3.21 \times 10^9\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 。Cd 气氛退火后, 漏电流在 5 V 时快速增加, 并且在 10 V 时达到 mA 级别。随着退火温度的提高, 漏电流增加的越明显, 器件表现出明显的被击穿现象。这是因为, Cd 气氛退火会导致 Cd 原子扩散进入 CdMgTe, 产生施主 Cd 间隙原子。虽然 Cd 间隙原子会补偿 CdMgTe 中的 Cd 空位, 但是长时间的高温退火会造成过度补偿。结果是, 额外的 Cd 间隙原子增加了载流子(电子)的浓度, 表现为晶体电阻率的降低。此外, Cd 气氛退火后的 I - V 曲线是一条非对称曲线, 如图 8c~图 8e。这主要是因为更多的 Cd 原子会扩散在 CdMgTe 晶片靠近 Cd 源的一侧。增加退火时间会避免这一现象, 即 Cd 原子会均匀的扩散在 CdMgTe 晶片中。再经 Te 气氛退火后, 100 V 偏压下的漏电流在 2 nA 以内并且优于生长态晶体。这表明 Cd 间隙原子与 Te 气氛发生反应而减少, 受主 Cd 空位的浓度增加。同时, 也说

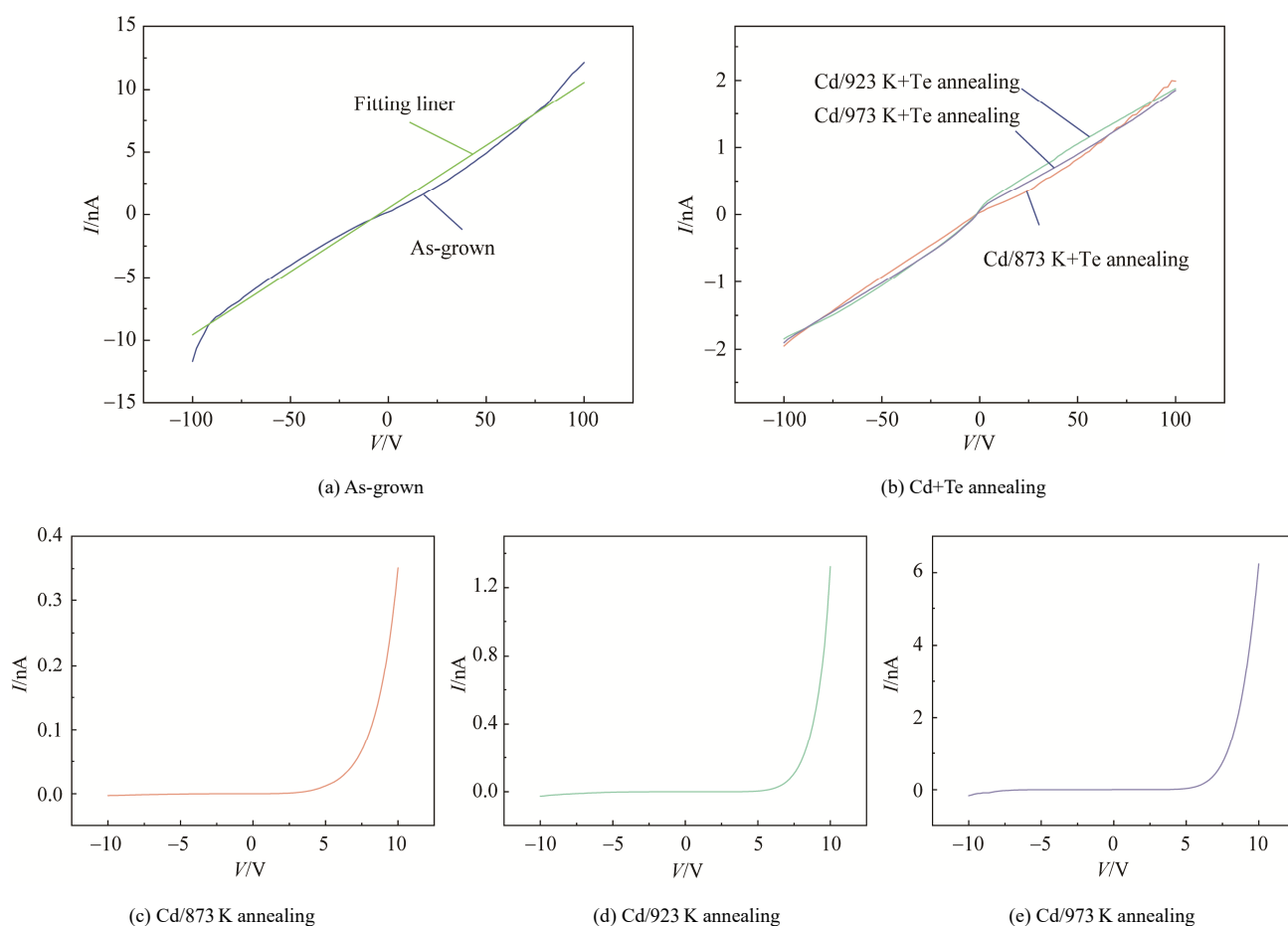


图 8 CdMgTe 晶体退火前后的 I - V 曲线

Fig. 8 Current (I)-voltage (V) curves of CdMgTe crystals before and after annealing

明了 Te 反位的成功引入, 将 Fermi 能级钉扎在能带中部, 使 CdMgTe 恢复了高电阻率^[38]。退火后的电阻率为 $2.13 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ (Cd/873 K+Te)、 $2.41 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ (Cd/923 K+Te) 和 $2.08 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ (Cd/973 K+Te), 均高于生长态晶体。这体现了多步骤组合退火的优势。不同温度退火后, 晶体电阻率的变化趋势与红外透过率的相同, Cd/923 K+Te 条件下电阻率最高, 载

流子浓度最低, 红外透过率最大。

2.7 组合退火对 CdMgTe 探测器性能的影响

图 9 为 Au/CdMgTe/Au 平面探测器的工作原理图及相应的性能表征。CdMgTe 平面探测器对高能粒子的探测如图 9a 所示。其中阴极入射的粒子与 CdMgTe 相互作用, 产生电子-空穴对。在外加电场的

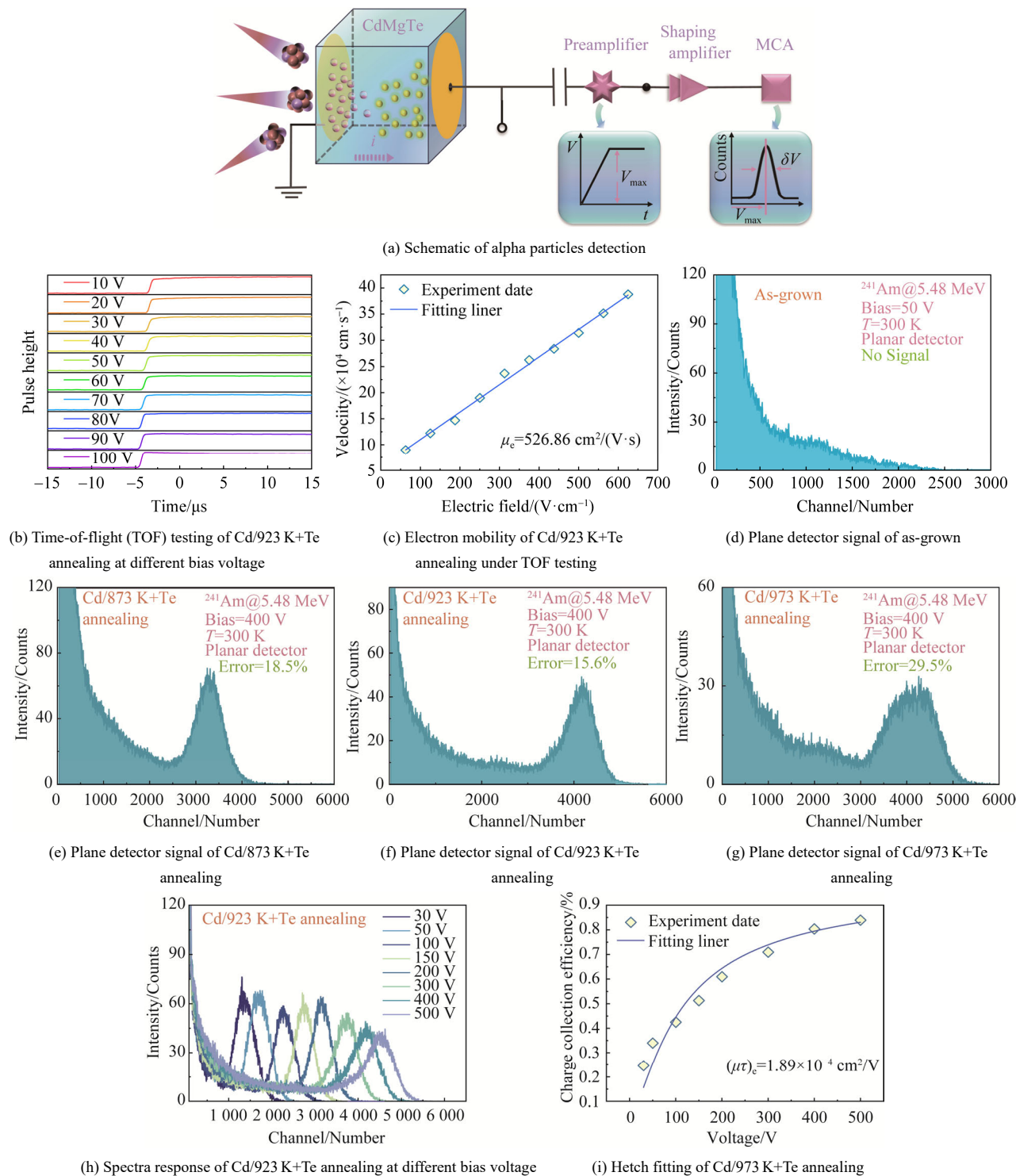


图 9 Au/CdMgTe/Au 平面探测器及其表征

Fig. 9 Au/CdMgTe/Au planar detectors and characterization

而产生感生电流。前置放大器会对感生电流进行积分, 得到一个上升形状的电压脉冲信号。成形放大器会将电压脉冲信号进行放大以便于测量, 并将信号转换成 Gauss 峰的形状。最后再通过多通道脉冲幅度分析仪进行结果的采集。采用能量为 5.48 MeV 的 ^{241}Am α 粒子作为放射源, 探测器能谱测试的成型时间为 1 μs , 采集时间为 3 min。生长态晶体具有较多缺陷, 在飞行时间(TOF)测试下未出现信号。退火后, 由于 Te 夹杂的减少, 晶体的载流子传输特性得以改善, 达到了室温辐射探测的要求。多步骤组合退火后(Cd/923 K+Te), CdMgTe 晶体在不同偏压下的 TOF 测试如图 9b 所示。可通过式(5)拟合得到 TOF 测试下的电子迁移率 μ_e , 如图 9c 所示。

$$\mu = \frac{v_{\text{dr}}}{E} = \frac{d^2}{V \times t_r} \quad (5)$$

式中: v_{dr} 为载流子漂移速率; E 为电场; d 为晶片厚度; V 为所加偏置电压; t_r 为漂移时间。通过计算, TOF 测试的电子迁移率 μ_e 分别为 430.29 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (Cd/873 K+Te)、526.86 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (Cd/923 K+Te)和 404.79 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (Cd/973 K+Te)。由于生长态晶体中有较多缺陷, 漏电流较大, 故未检测到明显的 ^{241}Am α 粒子的特征峰, 如图 9d 所示。多步骤组合退火后, 晶体质量得到改善, 出现了能谱信号并且可以承受更高的电压。对能谱信号的特征峰进行拟合, 可以得到 400 V 下的探测器的能量分辨率, 如图 9e~图 9g 所示。能量分辨率依次为 18.5% (Cd/873 K+Te)、15.6% (Cd/923 K+Te)和 29.5% (Cd/973 K+Te)。其中, 15.6% 的能量分辨率为所测到的最优分辨率。由于 α 粒子在探测器中作用深度较浅, 可看做单载流子输运^[39]。采用式(6)单载流子 Hecht 方程对不同偏压下的能谱信号进行拟合, 可以得到电子的迁移率寿命积^[39]。

$$\eta = \frac{\mu\tau V}{d^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{d^2}{\mu\tau V}\right) \right] \quad (6)$$

式中: V 为施加的电压; d 为晶体厚度; $\mu\tau$ 为载流子迁移率寿命积。以多步骤组合退火(Cd/923 K+Te)后的晶体为例计算 $(\mu\tau)_e$ 。随着电压的增加, 道址逐渐增加, 如图 9h 所示。收集效率也逐渐趋于饱和, $(\mu\tau)_e$ 值为 $1.89 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}$, 如图 9i 所示。同理, 其它条件退火后的 $(\mu\tau)_e$ 值为 $1.57 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}$ (Cd/873 K+Te)和 $1.47 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}$ (Cd/973 K+Te)。结合 TOF 和能谱测试结果不难发现, 多步骤组合退火是一种提高探测器性能的有效方式。此外, 相较于已经商业化的 CdZnTe, 其已经展示出 $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}$ 数量级的电子

迁移率寿命积且具有更优的能量分辨率^[39]。这可归结于 Mg 较低的纯度(5N)会引入更多的杂质能级, 进而破坏探测器空间电场的分布。

3 结论

采用多步骤组合退火方法成功地对 In 掺杂 CdMgTe 晶体进行了退火改性, 改善了晶体质量, 提高了探测器的性能。退火对晶体缺陷、力学性能、光电性质和探测器性能的影响如下:

1) 多步骤组合退火有效抑制了 CdMgTe 晶体中 Cd 元素的挥发, Mg 元素含量总体上升是由于 Te 夹杂相减少或消除导致的。退火后晶体禁带宽度最大增加了 0.021 eV, 且晶体表面未出现额外氧化。

2) 随着 Cd 气氛退火温度的升高, 消除 Te 夹杂相的效果越明显, 973 K 时可完全消除 Te 夹杂相。再经 Te 气氛退火后, 不会引入额外的夹杂相。组合退火后, 晶体显微硬度得到了明显提高, 最大增幅为 16%。

3) 晶体的红外透过率和电阻率经 Cd 气氛退火后明显下降, 再经 Te 气氛退火后显著提高且优于生长态晶体。退火后晶体的漏电流小于生长态晶体, 说明电阻率得到了进一步提高, 达到 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级。

4) 多步骤组合退火的最佳条件为: Cd 气氛下高(923 K)、低(623 K)温退火各 120 h, 并在 Te 气氛下 773 K 退火 120 h。退火后晶体制备的室温辐射探测器的最佳 μ_e 为 526.86 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 最佳能量分辨率和 $(\mu\tau)_e$ 分别为 15.6% 和 $1.89 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}$ 。

参考文献:

- [1] ROY U N, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, et al. Growth of CdTe_xSe_{1-x} from a Te-rich solution for applications in radiation detection[J]. J Cryst Growth, 2014, 386: 43–46.
- [2] WU S Y, HUANG Z, CHEN B S, et al. Identification of twin and nanoscale Te precipitations in CdZnTe crystals grown by vertical gradient method with HRTEM[J]. Mater Charact, 2022, 185: 111739.
- [3] HOSSAIN A, YAKIMOVICH V, BOLOTNIKOV A E, et al. Development of Cadmium Magnesium Telluride (Cd_{1-x}Mg_xTe) for room temperature X- and gamma-ray detectors[J]. J Cryst Growth, 2013, 379: 34–40.
- [4] YU P F, JIANG B R, CHEN Y R, et al. Growth and characterization of room temperature radiation detection material Cd_{0.95}Mg_{0.05}Te[J]. J Cryst Growth, 2020, 543: 125719.
- [5] LUAN L J, ZHENG D, LIU Z W, et al. Dislocations and Te precipitates of Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te:V crystal grown by Tellurium solution vertical Bridgman method[J]. J Cryst Growth, 2019, 513: 43–47.

- [6] ZOU J N, FAULER A, SENCHENKOV A S, et al. Analysis of Te inclusion striations in (Cd, Zn)Te crystals grown by traveling heater method[J]. *Crystals*, 2021, 11(6): 649.
- [7] WARDAK A, CHROMIŃSKI W, RESZKA A, et al. Stresses caused by Cd and Te inclusions in CdMnTe crystals and their impact on charge carrier transport[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 874: 159941.
- [8] YANG F, JIE W Q, WANG M, et al. Growth of single-crystal $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ ingots using pressure controlled bridgman method[J]. *Crystals*, 2020, 10(4): 261.
- [9] SCHWARZ R, BENZ K W. Thermal field influence on the formation of Te inclusions in CdTe grown by the travelling heater method[J]. *J Cryst Growth*, 1994, 144(3–4): 150–156.
- [10] MYCIELSKI A, WARDAK A, KOCHANOWSKA D, et al. CdTe-based crystals with Mg, Se, or Mn as materials for X and gamma ray detectors: Selected physical properties[J]. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2021, 67(4): 100543.
- [11] BELAS E, BUGÁR M, GRILL R, et al. Elimination of inclusions in (CdZn)Te substrates by post-grown annealing[J]. *J Electron Mater*, 2007, 36(8): 1025–1030.
- [12] ZHANG J J, WANG L J, MIN J H, et al. Annealing of indium-doped CdMnTe single crystals under Cd vapors[J]. *J Cryst Growth*, 2012, 358: 12–15.
- [13] CHOI H, PARK J M, CHAI J S. Improvement of charge collection efficiency of the CdZnTe detectors by decreasing the Te inclusions[J]. *Mater Res Express*, 2022, 9(10): 105901.
- [14] 何亦辉, 介万奇, 周岩, 等. 退火处理对 CdZnTe 晶体光电性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(2): 269–274.
HE Yihui, JIE Wanqi, ZHOU Yan, et al. *J Synth Cryst*, 2014, 43(2): 269–274.
- [15] YU P F, XU Y D, LUAN L J, et al. Quality improvement of CdMnTe: In single crystals by an effective post-growth annealing[J]. *J Cryst Growth*, 2016, 451: 194–199.
- [16] HUANG Z, WU S Y, CHEN B S, et al. Tailoring the defects and resistivity in CdZnTe single crystal *via* one-step annealing with CdTe compound[J]. *Vacuum*, 2023, 217: 112519.
- [17] YU P F, CHEN Y R, SONG J, et al. Study of optical properties of high-resistivity CdMnTe: In single crystals before and after H_2 atmosphere annealing[J]. *Mater Sci Eng B*, 2019, 246: 120–126.
- [18] KIM K, HWANG S, YU H, et al. Two-step annealing to remove Te secondary-phase defects in CdZnTe while preserving the high electrical resistivity[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2018, 65(8): 2333–2337.
- [19] YU P F, CHEN Y R, LI W, et al. Study of detector-grade CdMnTe: In crystals obtained by a multi-step post-growth annealing method[J]. *Crystals*, 2018, 8(10): 387.
- [20] ALCOCK C B, ITKIN V P, HORRIGAN M K. Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500 K[J]. *Can Metall Q*, 1984, 23(3): 309–313.
- [21] LI G Q, ZHANG X L, HUA H, et al. Upgrading of CdZnTe by annealing with pure Cd and Zn metals[J]. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21(3): 392–396.
- [22] GAO P D, YU P F, YANG G Z, et al. Effects of excess Te on the optical and electrical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ single crystals grown by the modified vertical Bridgman method[J]. *CrystEngComm*, 2023, 25(9): 1446–1452.
- [23] RUGEN-HANKEY S L, CLAYTON A J, BARRIOZ V, et al. Improvement to thin film CdTe solar cells with controlled back surface oxidation[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2015, 136: 213–217.
- [24] SREEKANTH T V M, PANDURANGAN M, DILLIP G R, et al. Toxicity and efficacy of CdO nanostructures on the MDCK and Caki-2 cells[J]. *J Photochem Photobiol B*, 2016, 164: 174–181.
- [25] RHEINHEIMER V, UNLUER C, LIU J W, et al. XPS study on the stability and transformation of hydrate and carbonate phases within MgO systems[J]. *Materials*, 2017, 10(1): 75.
- [26] SHEN M, ZHANG J J, WANG L J, et al. Investigation on the surface treatments of CdMnTe single crystals[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2015, 31: 536–542.
- [27] HAN J F, KRISHNAKUMAR V, SCHIMPER H J, et al. Investigation of structural, chemical, and electrical properties of CdTe/back contact interface by TEM and XPS[J]. *J Electron Mater*, 2015, 44(10): 3327–3333.
- [28] VYDYANATH H R, ELLSWORTH J, KENNEDY J J, et al. Recipe to minimize Te precipitation in CdTe and (Cd, Zn)Te crystals[J]. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom*, 1992, 10(4): 1476–1484.
- [29] YU P F, JIANG B R, HAN Z, et al. Characterization of physical and optical properties of a new radiation detection material CdMgTe[J]. *Opt Mater*, 2022, 131: 112656.
- [30] FRANC J, MORAVEC P, DĚDIČ V, et al. Microhardness study of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ crystals for X-ray and gamma ray detectors[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 24: 101014.
- [31] HWANG Y, KIM H, CHO S, et al. Temperature dependence of Vickers hardness for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.82$) single crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2003, 249(3–4): 391–395.
- [32] YODER-SHORT D R, DEBSKA U, FURDYNA J K. Lattice parameters of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ and tetrahedral bond lengths in $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ alloys[J]. *J Appl Phys*, 1985, 58(11): 4056–4060.
- [33] XU S H, WANG C L, CUI Y P. Theoretical characters of MgX ($\text{X}=\text{Te, Se, S and O}$) clusters[J]. *J Nonlinear Optic Phys Mat*, 2010, 19(4): 695–701.
- [34] SEN S, RHIGER D R, CURTIS C R, et al. Infrared absorption behavior in CdZnTe substrates[J]. *J Electron Mater*, 2001, 30(6): 611–618.
- [35] LAX M, BURSTEIN E. Infrared lattice absorption in ionic and homopolar crystals[J]. *Phys Rev*, 1955, 97(1): 39–52.
- [36] SEDZICKI P, SKOWRONSKI L, SZCZESNY R, et al. Influence of phosphorus ion implantation on the optical properties of CdTe bulk crystal[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 844: 156002.
- [37] WEI Y F, FANG W Z, LIU C F, et al. Annealing study of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals by IR transmission and micro-Raman spectrum[C]//SPIE Proceedings, Materials for Infrared Detectors II. Seattle, WA. SPIE, 2002: 173–180.
- [38] YU P F, JIANG B R, CHEN Y R, et al. Study on In-doped CdMgTe crystals grown by a modified vertical bridgman method using the ACRT technique[J]. *Materials*, 2019, 12(24): 4236.
- [39] CHAUDHURI S K, SAJJAD M, KLEPPINGER J W, et al. Charge transport properties in CdZnTeSe semiconductor room-temperature γ -ray detectors[J]. *J Appl Phys*, 2020, 127(24): 245706.

Enhanced Properties of CdMgTe Crystals by Multi-Step Annealing Method

ZHANG Jiawei¹, YU Pengfei¹, HAN Zhao¹, YANG Guizhi¹, JIE Wanqi²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

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

Extended Abstract

Introduction Cadmium magnesium telluride (CdMgTe) crystal is an ideal material for room-temperature radiation detection. However, there are still many defects in as-grown crystals, which degrade the detector performance. At present, a single annealing method is unable to achieve the effect of both eliminating defects and maintaining or increasing resistivity. The multi-step combined annealing method can improve the crystal quality and the detector performance. There are a few studies on the annealing of CdMgTe crystals. In this work, a multi-step combined annealing method was used, *i.e.*, the CdMgTe crystals grown under Te-rich condition were annealed in Cd atmosphere and Te atmosphere. The effect of annealing temperature on the defects, mechanics, photoelectric properties and detector performance of CdMgTe crystals was investigated.

Methods High purity (7N) cadmium (Cd) and tellurium (Te) were selected as raw materials. The selected slices for annealing were derived from In-doped Cd_{0.95}Mg_{0.05}Te ingot grown by a modified vertical Bridgman method under Te rich condition, with the size of 5 mm×5 mm×2 mm. The annealing in Cd atmosphere was mainly divided into two steps, *i.e.*, high and low temperature annealing. In the high temperature annealing step, the temperatures of the slices were 873, 923 K and 973 K, respectively. The corresponding temperatures of Cd source were 901, 946 K and 986 K, respectively. The annealing time was 120 h. After high temperature annealing, the temperature of the slices and Cd source reduced to 623 K, and the annealing time was also 120 h. After annealing in Cd atmosphere, it continued annealing in Te atmosphere. The annealing temperature of both slices and Te source was selected to 773 K, and the annealing time was also 120 h.

The CdMgTe crystals before and after annealing were characterized by infrared transmission microscopy, scanning electron microscopy, ultraviolet-visible-near infrared (NIR) spectroscopy, infrared transmittance spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Vickers indentation analysis and current-voltage (*I-V*) measurement. Au/CdMgTe/Au planar detectors were fabricated by an evaporation method, and the energy spectrum was collected in ORTEC test system. The radiation source was ²⁴¹Am α particle source with a non-collimated energy of 5.48 MeV.

Results and discussion The band gap of the as-grown crystal is 1.510 eV, and the maximum band gap is increased by 0.021 eV after annealing. After annealing in Cd atmosphere, Te inclusions in the crystals are greatly reduced. At the annealing temperature of 973 K, Te inclusions can be completely eliminated. The IR transmittance and resistivity are reduced. The density of Te inclusions has little change after annealing in Te atmosphere. However, the IR transmittance and resistivity improve and are better than those of the as-grown crystals. The optimum IR transmittance and resistivity are 63% and $2.41 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively. After multi-step combined annealing, there is no extra oxidation on the crystal surface, and the microhardness is increased by 16%. The Raman spectra show that the crystal quality is improved.

Au/CdMgTe/Au planar room temperature radiation detectors are fabricated with the crystals obtained under the optimum annealing conditions. The time-of-flight (TOF) measurements show a significant increase in electron mobility, up to $526.86 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. The optimum energy resolution and electron mobility lifetime product of the detector are 15.6% and $1.89 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$, respectively, using ²⁴¹Am α particles with an energy of 5.48 MeV as a radiation source.

Conclusions CdMgTe crystals were annealed by a multi-step combined method. After annealing, there was no additional oxidation on the crystal surface, and Te inclusions decreased significantly. The band gap, microhardness, IR transmittance and resistivity of the crystals were all improved, indicating the improvement of crystal quality. The optimum annealing conditions were in Cd atmosphere at high (*i.e.*, 923 K) and low (623 K) temperatures for 120 h, and then in Te atmosphere at a low (*i.e.*, 623 K) temperature for 120 h. The optimum performance of CdMgTe detector was electron mobility (μ_e) of $526.86 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, the energy resolution of 15.6%, and the mobility lifetime product ($\mu_e \tau_e$) of $1.89 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$.

Keywords cadmium magnesium telluride crystal; multi-step combined annealing; crystal quality; resistivity; room temperature radiation detector