

镉气氛退火对 CdS 单晶材料性能的影响

李 强,张颖武,司华青,练小正,程红娟

(中国电子科技集团公司第四十六研究所,天津 300220)

摘 要:硫化镉(CdS)是一种光电性能优异的 II-VI 族直接跃迁、宽带隙化合物半导体材料。将本征高阻的 CdS 单晶材料在镉气氛中高温退火,并对退火后的 CdS 材料进行电学、光学特性表征。测试结果表明,镉气氛退火可使本征高阻的 CdS 单晶转变为低阻 CdS 材料,从而实现对 CdS 材料电学特性调控。

关键词:硫化镉(CdS);单晶;镉气氛;退火;电学;光学

中图分类号:TN384;O782⁺.7 **文献标识码:**A

The Effect of Cadmium Annealing on the CdS Single Crystal

LI Qiang, ZHANG Yingwu, SI Huaqing, LIAN Xiaozheng, CHENG Hongjuan

(46th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

Abstract: Cadmium sulfide (CdS) is a kind of II-VI direct transition, wide band gap compound semiconductor materials with excellent optical and electrical properties. The CdS single crystal material with high resistance was annealed in cadmium atmosphere and the electrical and optical characterization of CdS materials annealed in cadmium atmosphere was researched. The test results show that the annealing in cadmium atmosphere can change the high resistance CdS material to low resistance CdS and the electrical and optical properties of CdS material can be adjusted.

Key words: cadmium sulfide (CdS); single crystal; cadmium; anneal; electrical; optical

0 引言

硫化镉(CdS)属于 II-VI 族化合物半导体材料,具有直接跃迁带隙结构,室温下禁带宽度约为 2.42 eV。纤锌矿型 CdS 单晶材料具有优异的光、电特性,广泛应用于光敏传感器、太阳能电池、光化学催化和非线性光学器件等领域^[1]。此外,CdS 单晶材料具有紫外光感受灵敏、对红外光透过性好的特点,可以用于制备红外/紫外双色探测器^[2],该类器件对 CdS 材料的光学和电学特性要求较高。

采用物理气相传输(PVT)法可制备出 CdS 单晶,且在生长过程中可通过元素掺杂的方法实现对 CdS 材料电学特性的调控^[3],但掺杂元素以气态形式伴随晶体生长过程,抑制 CdS 原料的升华并破坏生长气氛的稳定,引起晶体质量下降^[4]。研究表明,在单质气氛中退火可以使 CdS 晶体形成本征缺陷等^[5],理论上本征缺陷对 CdS 材料的电学、光学特性产生一定影响,但此类报道较少。本文开展了

CdS 单晶在镉单质气氛下的高温退火实验,并研究了退火过程中形成的本征缺陷对 CdS 材料电学、光学特性的影响。

1 实验

1.1 材料制备

采用 PVT 法生长出本征高阻的 CdS 单晶材料,通过晶体切割、研磨等晶体加工工艺制备出厚为 1 mm 的 CdS 晶片。将 CdS 晶片放置在石英支架上,与 0.5 g 的高纯镉单质一起放入体积为 1 L 的石英安瓿中,抽真空后烧结密封,真空度大于 5.0×10^{-5} Pa。将石英安瓿放入多温区退火炉中,设定升温速度为 5 °C/min,退火温度为 850 °C,退火 120 h,退火完成后降温速度为 2 °C/min,待降至室温后取出安瓿。

1.2 材料性能表征

图 1 为 CdS 晶片。图 1(a)为本征高阻 CdS 单晶研磨片,呈不透明的橙红色。图 1(b)为退火后的

收稿日期:2015-06-16

基金项目:国家重点研究项目

作者简介:李强(1983-),男,吉林长春人,硕士,主要从事半导体材料的研究。E-mail:cetc46liqiang@163.com。张颖武(1981-),男,河北乐亭人,硕士,主要从事半导体材料的研究。E-mail:zhangyingwu@yeah.net。

CdS 晶片,呈不透明的黄褐色。采用非接触式电阻测试仪对退火前、后的 CdS 晶片电阻率进行测试。对退火后的 CdS 晶片进行表面抛光,采用霍尔测试仪测试了不同表面去除厚度下的 CdS 晶片的电学特性。采用傅里叶变换红外光谱仪对 CdS 晶片退火前、后的光学特性进行对比测试。

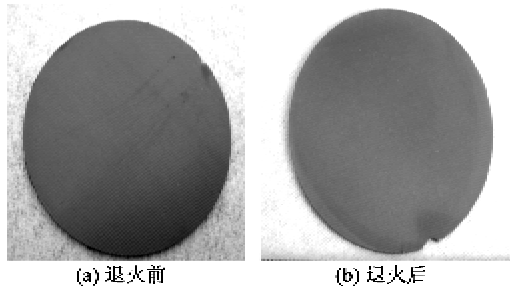


图1 退火前、后的 CdS 晶片

2 结果与讨论

2.1 电学性能表征

图2为退火前、后的 CdS 晶片电阻率分布图。由图可知,CdS 晶片在退火前为高阻态,平均电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

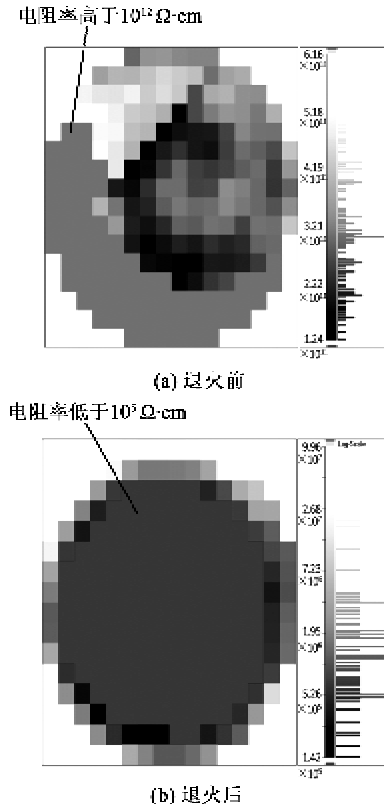


图2 退火前、后的 CdS 晶片电阻率分布图
退火后 CdS 材料电阻率下降,这主要与 CdS 材

料内部形成点缺陷有关^[3]。CdS 单晶材料中的点缺陷电离形成自由载流子,使材料的导电特性增强,而引起电阻率下降。点缺陷按产生原因可分为热缺陷、杂质缺陷和非化学计量比缺陷。本征 CdS 晶体会因晶格原子振动而产生热缺陷,但数量有限。因此,可通过改变外界环境来改变非化学计量比缺陷数量,从而改变本征 CdS 晶体的点缺陷数量^[9-11]。

根据点缺陷对理想晶格偏离的几何位置可划分为空位和间隙原子两种点缺陷,通常认为形成间隙原子所需能量比形成空位所需能量高,因此,易出现的点缺陷是空位。空位的生成能与离子的半径有关,离子半径越小,空位生成能就越小,易于生成此空位^[5]。在 CdS 晶体中, $r_{\text{Cd}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}} = 1.25$, $r_{\text{S}^{2-}} < r_{\text{Cd}^{2+}}$,因此,易形成的空位缺陷是硫空位(V_{S})。空位也不是固定在一个原子位置上,而是不断与周围的原子交换位置,当存在主原子的浓度梯度时,点缺陷会影响原子的运动^[9]。对于正常生长的 CdS 晶体中也会存在 V_{S} ,而在高温的镉气氛下,晶体表面存在主原子的浓度梯度,硫原子易获得足够的能量而离开晶格原子,使硫原子易向外扩散,从而导致 V_{S} 缺陷增加。

由图2(b)可知,退火 CdS 晶片边缘部分电阻率较高。通过上述分析可知,由于 CdS 晶片边缘与石英支架接触,接触部位限制了镉蒸气对 CdS 晶片的作用,从而降低了晶片边缘的退火效果。

为考察退火后 CdS 晶片的电学特性沿深度方向的变化,在 CdS 晶片中间区域取 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的样片,通过晶体抛光工艺去除不同厚度(厚度分别为 $40 \mu\text{m}$ 、 $70 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 、 $150 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$)的晶片表面层,并分别测试其电阻率,测试结果如图3所示。

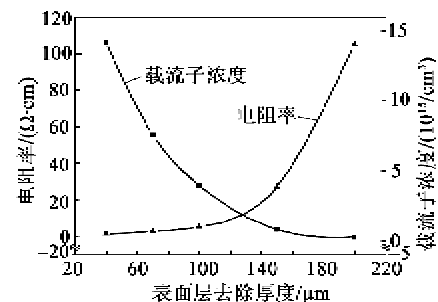


图3 退火 CdS 晶片电学性能测试

由图3可知,随着晶片表面去除厚度的增加,电阻率呈现不断升高的趋势。当去除厚度为 $300 \mu\text{m}$

时,电阻率高达 $3.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,已趋于高阻态。另一方面,随着晶片表面去除厚度的增加,自由载流子浓度逐渐减小。由以上分析可知,自由载流子主要由点缺陷电离产生,因此,自由载流子浓度的变化反映了晶体内部点缺陷浓度的变化,这说明晶体内部点缺陷浓度逐渐下降。一般退火的效果与温度和扩散源浓度成正比^[10],因此,在较高温度和浓度的镉气氛下有更好的扩散效果。

2.2 光学性能表征

用于红外/紫外探测器的 CdS 单晶材料需有较高的红外透过率,因此,对 CdS 晶片退火前、后的红外光学特性进行对比。测试前需对 CdS 晶片进行双面抛光处理,并用 1% 浓度的稀盐酸对 CdS 晶片表面进行化学腐蚀,以去除表面的形变层,再用去离子水冲洗干净。

测试 CdS 晶片在 $2.5 \sim 25.0 \mu\text{m}$ 波长范围内的光学性能,如图 4 所示。由图可看出,退火后 CdS 晶片红外透过率变小。一方面,这是因为镉气氛下退火产生的点缺陷引起晶格畸变,从而加大了对红外光的散射作用;另一方面,点缺陷引起自由载流子浓度的增加,也相应地加大了自由载流子对红外光的散射和吸收作用。上述这些因素都将引起 CdS 晶片红外透过性能下降。

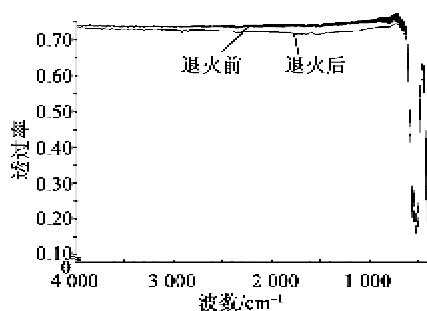


图4 CdS 晶片红外透过率测试图

3 结论

本文研究了镉单质气氛高温退火对高阻 CdS 单晶材料电学、光学特性的影响,可得结论:

1) 镉气氛退火后的 CdS 材料产生的本征点缺陷浓度沿深度方向逐渐变化,并导致材料的电学特性随之变化,表现为电阻率越来越高,载流子浓度越来越低。

2) 镉气氛下退火产生的点缺陷引起晶格畸变以及自由载流子浓度增加,从而引起 CdS 晶片红外透过性能下降。

总之,采用在镉气氛中高温退火法可使本征高阻的 CdS 单晶转变为低阻 CdS 材料,从而实现对 CdS 材料电学特性的调控;同时,镉气氛退火会引起 CdS 单晶材料的红外透过性能下降。所以,合理的退火工艺应该综合考虑电学和光学性能的要求。

参考文献:

- [1] HONG K J, JEONG T S, YOON C J, et al. The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method [J]. J Crystal Growth, 2000, 218(1): 19-26.
- [2] 白谢辉, 李忠贺, 常超. 紫外探测器的研究[J]. 激光与红外, 2011, 41(8): 929-931.
- [3] SANKAR N, SANJEEVIRAJA C, RAMACHANDRAN K. Growth and characterization of CdS and doped CdS single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 243(1): 117-123.
- [4] BOYN R, GOEDE O, KUSCHNERUS S. Incorporation of Cd-interstitial double donors into CdS single crystals [J]. Physica Status Solidi, 1965, 12(1): 57-70.
- [5] CHEN K T, ZHANG Y, EGARIEVWE S U. Post-growth annealing of CdS crystals grown by physical vapor transport [J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 166(1/4): 731-735.
- [6] HERSHMAN G H, KROGER F A. High-temperature hall effect measurements on CdS in Cd vapor [J]. J Solid State Chem, 1970, 2(4): 483-485.
- [7] SUSAN, WATANABE H, WADA M. Effects of annealing in Cd or S vapor on photoelectric properties of CdS single crystals [J]. Jpn J Appl Phys, 1976, 15(12): 2365-2370.
- [8] SHARMAN J S. On the relationship between photocurrent decay time and trap distribution in CdS and CdSe photoconductors [J]. Solid-State Electronics, 1965, 8(1): 17-29.
- [9] BULAKH B M, PEKAR G S, HROS L I. Effect of growth conditions on formation and properties of CdS single crystals at dynamic sublimation [J]. Crystal Research & Technology, 1972, 7(12): 1309-1317.
- [10] 唐海林, 凌宏芝. 高浓度硼深扩散自停止腐蚀层硅片工艺研究 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(9): 59-61.