第13卷 第3期 半 导 体 学 报 Vol. 13, No. 3
1992 年 3 月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Mar., 1992

用静态升华法生长 HgI_2 大单晶体及其性质的观测

李正辉 朱世富 陈观雄 赵北君
(四川大学材料科学系,成都,610064)

1991 年 2 月 18 日收到,1991 年 4 月 6 日修改定稿.

本文报道了用改进了的静态升华法生长大尺寸优质 HgI_2 单晶,并对晶体的完整性进行了观测,测量了晶体的透过率和光电特性. 实验结果表明,采用这种方法生长 HgI_2 单晶,设备简单,便于控制成核和生长条件,有利于获得低位错密度大单晶体,是一种行之有效的方法.

PACC: 8110B,6470H

一、引 言

HgI_2 晶体是一种新型的性能优异的室温辐射探测器材料. 其组元原子序数高,禁带宽度大,因而可在室温下工作和保存,对 X、γ 射线有较好的阻止本领,探测效率高,能量分辨率好. 用它制成计数器、分光计、光电探测器、位置灵敏探测器,制成体积小、重量轻的便携式谱仪,可在国防、核医学、环境保护、探矿、无损检测、天文和高能物理学等方面广泛应用.

人们在 HgI_2 晶体的生长及其应用方面已做了多年的研究工作[1],并取得了很大进展. 在 127℃ 下,HgI_2 存在可逆相变,不能用熔体法来生长;从溶液中生长,晶体尺寸较小,易含溶剂夹杂物[2]. 目前,普遍采用气相法来生长,可分为静态和动态升华法[3,4]、强迫流动法[5]和温度振荡法 (TOM)[6,7] 几种. 其中只有 TOM 能长出数百克重的单晶体[8,9]. 但设备复杂,生长条件难控制,晶体完整性较差. 近年国外在太空进行了气相生长 HgI_2 单晶体的试验[10].

我们采用改进了的静态升华法,改善了生长条件的控制,制备出~35 × 30 × 25mm (170 克) 的低位错密度 HgI_2 单晶体,并对晶体的完整性和光电特性进行了初步观测.

二、晶 体 生 长

实验中所用 HgI_2 多晶,是采用上海化学试剂四厂生产的分析纯 HgI_2(纯度 99.5%),经重复升华-蒸馏提纯[11]得到的高纯原料 (无机杂质含量为 ppm 量级). 采用立式透明电阻加热炉. 玻璃生长安瓿的底部中心处有一凸起的基座,支承在一个导热良好的金属

转轴上．轴向加热器在安瓿高度上产生一个轴向温度梯度，同时也产生一个水平的温度梯度，致使源聚集在安瓿壁上对称的四点处．下部环形加热器产生一个径向温度梯度，并在安瓿基座中心处产生一最冷区域．单晶生长装置和典型的温度分布曲线如图 1 所示．

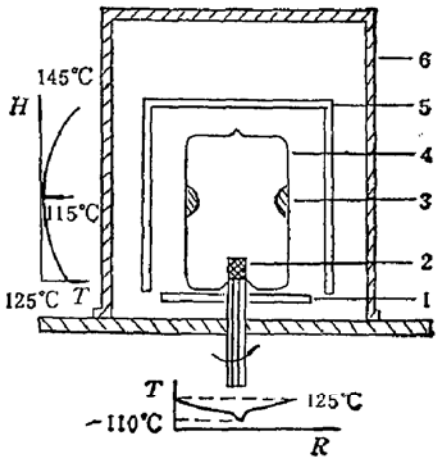

图 1　晶体生长装置
1、5加热器　2晶体　3源　4安瓿　6钟罩

纯化后的 HgI_2 多晶在 1.33×10^{-3}Pa 真空度下封入 $\phi 20 \times 25$cm 的生长安瓿，并置于立式炉的转轴上．当源在安瓿 1/2 高度处稳定聚集时，缓慢调节安瓿底部温度，使基座中心接近晶体生长温度 T_C．由于热涨落 HgI_2 蒸汽分子运动到基座上温度最低点时，便自发形成一个 C 轴平行于或垂直于基座表面的红色条状晶核．极其缓慢地降低安瓿底部温度或升高源的温度，晶体便继续长大．典型的生长条件为：安瓿转速为～2 rpm，源温度 $T_S \sim 115$℃，$T_C \sim 110$℃，源与晶体保持 3—6℃ 的温差．用上述方法，经过大约 3 周的时间，我们生长出 170 克重的 HgI_2 单晶体，而且可以生长出更大尺寸的晶体．

三、晶体完整性观测

1. 晶体形态和晶体结构

生长后的晶体表面形态通常和生长条件(如安瓿转速)有关．在我们所采用的典型生长条件下，单晶具有光滑平整的自然晶面，图 2 是一块单晶全貌照片*．利用 X 射线定向仪对单晶的自然晶面定向，并用万能角度尺测量面间夹角，其结果列于表 1．结果表明，测量值和理论计算值吻合很好．

表 1　晶面(100)与 $(hk1)$ 夹角 ϕ

ϕ(度) \ $(hk1)$	(010)	(110)	(111)	(112)	(221)
测量值	90	45	46.5	50.5	45.5
理论值	90	45	46.7	50.7	45.4

使用 12kW 转靶 X 光衍射仪收集数据，利用外推法测得室温下 HgI_2 晶体的点阵参数 $a = 4.3673$Å，$c = 12.4407$Å，并由此计算出晶体密度 $D_x = 6.366$g/cm³．这些数据与 PDF 值 ($a_0 = 4.3693$Å，$c_0 = 12.4399$Å 和 $D_x = 6.354$g/cm³) 符合得很好．晶体

* 图 2,图 3 见图版 I.

[001]方向的劳埃照相和透射电镜观察中，显现出晶体具有四重对称性．上述结果表明，我们生长的 HgI_2 单晶属四方晶系，其点群为 $4/mmm$，空间群为 $p4_2/nmc$，晶体生长界面稳定、发育良好、结构较完整．

2. 位错腐蚀坑的观察

采用 1% 的 KI 腐蚀液，室温下腐蚀抛光 HgI_2 晶片约 20 秒，在扫描电镜下清晰地观察到(001)面上的四角腐蚀坑(图 3)，并由此计算出晶体的位错密度为 $10^3/cm^2$ 量级，与文献[12]报道的结果相吻合．

四、光电特性及核光谱特性的测量

从生长的晶体沿[001]方向解理并研磨抛光成～15 × 15 × 2mm 的晶片，使用英国紫外可见分光光度计和美国红外分光光度计测量了晶体的透过率，其结果如图 4、5 所示．由图可见，晶体吸收带很宽，从紫外到可见光大约 580nm，HgI_2 晶体几乎 100% 吸

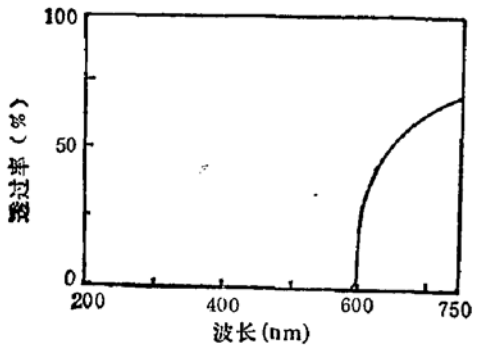

图 4 晶体对紫外、可见光的透过率

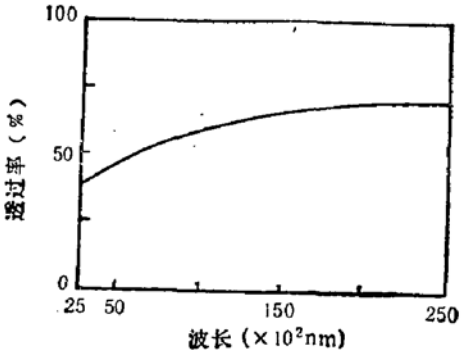

图 5 晶体对红外光的透过率

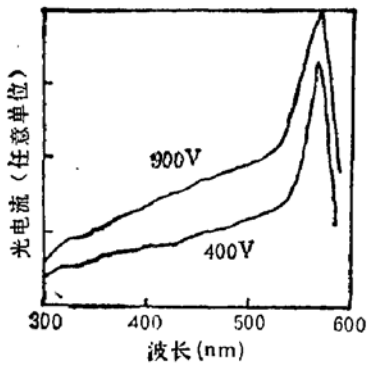

图 6 两种偏压下 HgI_2 晶体的光谱响应特性

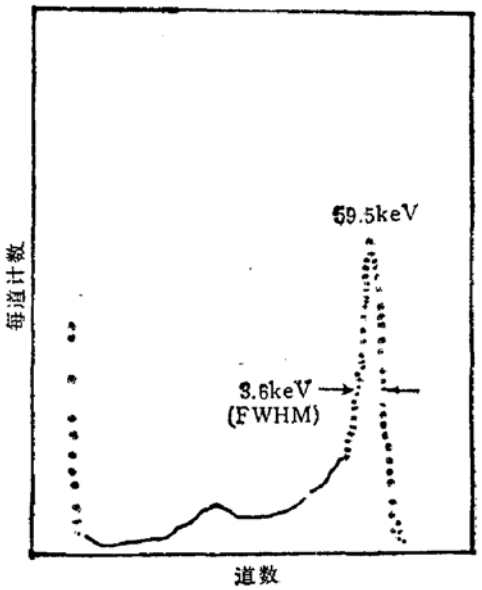

图 7 HgI_2 探测器的 ^{241}Am γ 射线谱
3 × 4mm² × 0.4mm 450V 295K

收，而从 580nm 直至红外，透过率逐渐增大。

测量光电流的样品是从晶体上解理出来，并经 1% 的 KI 溶液腐蚀抛光成～ 15 × 15 × 1mm 的晶片，用胶体石墨在晶片两相对面涂制成电极，并粘结上电极引出线。采用伏安法测量光电流。测量时，样品置于屏蔽盒内，并在 400V 和 900V 偏压下分别测量了光电流(图 6)。测量结果表明，HgI_2 晶体有很强的光电效应，且在 300—600nm 波长范围内，光电流随着波长的增长而增大，最大光电流出现在大约 572nm 波长处，其截止波长约为 600nm，与文献[13]的数据吻合。

生长的晶体由中国科学院上海原子核研究所制成 HgI_2 探测器，并进行了核光谱特性的测量。用标准放射线能谱测量系统测量的探测器能谱如图 7 所示，对 ^{241}Am 源 59.5 keV γ 射线能量分辨率（FWHM）为 3.6keV(6%)。

五、结　论

实验结果表明，改进了的静态升华法既不需要 TOM 的恒温气流系统和温度振荡控制系统，又能克服一般静态升华法晶体长不大的缺点。它具有设备简单，易于有效地控制生长条件，有利于得到低位错密度、高纯度的大尺寸 HgI_2 单晶体等优点，而且大大降低了晶体成本。这种方法是生长 HgI_2 大单晶体的有效方法，生长的晶体适于制作室温辐射探测器和光电探测器。

致谢：晶体的核光谱特性由中国科学院上海原子核研究所张光明同志测量，在此谨致谢意。

参　考　文　献

[1] S. Rorh and W. R. Willing, *Appl. Phys. Lett.*, 18, 328(1971).
[2] P. Bohac, *J. Crystal Growth*, 61, 163(1983).
[3] M. Schieber, R. C. Carlston, H. A. Lamonds, P. T. Randtke, F. W. Schnepple and J. Llacer, *J. Crystal Growth*, 24/25, 205(1974).
[4] V. M. Zaletin, N. V. Lyakh and I. N. Nozhina, *Cryst. Res. & Technol*, 20, 321(1985).
[5] J. Omaly, M. Robert, P. Brisson and R. Cadoret, *Nucl. Instr. Methods*, 213, 19(1983).
[6] H. Scholz, *Acta. Electron*, 17, 69(1974).
[7] M. Schieber, W. F. Schnepple and L. Van den Berg, *J. Crystal Growth*, 33, 125(1976).
[8] J. S. Iwanczyk, A. J. Dabrowski, J. M. Markakis, C. Ortale and W. F. Schnepple, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-31, 336(1984).
[9] N. L. Skinner, C. Ortale, M. M. Schieber and L. Van den Berg, *J. Crystal Growth*, 89, 86(1988).
[10] M. Piechotka and E. Kaldis, *J. Crystal Growth*, 99, 1300(1990).
[11] Y. F. Nicolau, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 33A, 350(1983).
[12] P. T. Randtke and C. Ortale, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-24, 129(1977).
[13] J. S. Iwanczyk, J. B. Barton, A. J. Dabrowski, J. H. Kusmiss and W. M. Szymczyk, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-30, 363(1983).

Growth and Characterization of Large HgI_2 Single Crystal by Sublimation

Li Zhenghui, Zhu Shifu, Chen Guanxiong and Zhao Beijun

(Department of Material Science, Sichuan University, Chengdu, 610064)

Abstract

HgI_2 single crystals with large size and high quality have been grown by a modified static sublimation method. The perfection, transmissivity and photoelectric property of the crystal have also been determined. The experiment results show that this method is effective for growing large single crystal of HgI_2 with low dislocation density and possesses the advantages of simple equipment and convenience in controling the nucleation and growth conditions.

PACC: 8110B, 6470H