第 23 卷第 2 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 23, No. 2
2002 年 2 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Feb., 2002

高阻碲锌镉单晶体的生长及其性能观测*

李奇峰　朱世富　赵北君　蔡　力　高德友　金应荣

(四川大学材料科学系, 成都　610064)

摘要: 报道了采用富 Cd 原料的无籽晶垂直布里奇曼法生长高阻碲锌镉 $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$(CZT) 单晶体的新工艺, 对所生长的晶体作了 X 射线衍射分析、红外透过率测试、光吸收截止波长测量及电学性能测试. 晶体在 4400~ 450cm^{-1} 范围内的红外透过率达到 50%, 截止吸收波长为 787.6nm, 带隙为 1.574eV, 室温电阻率达到 $2\times10^{10}\Omega\cdot$cm, 已接近本征 $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ 半导体的理论值. 用该晶体制作的核探测器在室温下对^{241}Am 和^{109}Cd 放射源均有响应, 并获得了比较好的^{241}Am-59.5keV 吸收谱. 结果表明改进的方法是一种生长室温核辐射探测器应用的高阻 CZT 单晶体的简便有效的新方法.

关键词: $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$; 单晶生长; 布里奇曼法; 室温核辐射探测器

PACC: 8110F; 2940; 7280E

中图分类号: TN304.2+6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-4177(2002)02-0157-04

1　引言

近年来, 作为一种新型室温核辐射探测器材料, $Cd_{1-x}Zn_xTe$(CZT) 单晶体备受瞩目. CZT 单晶是一种三元化合物半导体, 闪锌矿结构, 空间群为 $F\bar{4}3m$. 用其制作探测器, 特点在于禁带宽度大, 电阻率高, 平均原子序数高, 对核辐射射线的阻止本领强, 在外加偏压下漏电流小, 是一种理想的室温核辐射探测器新材料[1].

因受其物理特性所限, 高阻 CZT 单晶体的生长极其困难. 一个重要的原因在于: CZT 晶体的熔点较高, 对于 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 晶体, 其熔点 M_P = 1095℃[2], 且随 Zn 含量的增加, 熔点还会提高. 在熔点温度下, CZT 晶体的各组元, 尤其是 Cd 具有较高的平衡蒸汽压, 从而导致晶体的组分偏离化学配比, 而生成大量的 Cd 空位. Cd 空位具有受主特性, 相当于在晶体中掺杂, 因而显著提高晶体内载流子浓度, 从而降低其电阻率. 美国的研究人员采用在生长过程中引入高达 10^7Pa 的氩气以抑制 CZT 熔体的蒸汽压的高压布里奇曼法(HPB), 生长出室温电阻率达到 10^{10}~ $10^{11}\Omega\cdot$cm 的高阻 CZT 晶锭[3,4]. 但是该方法的设备复杂, 操作中危险性大, 且生长出的晶锭中包含着几块单晶体, 晶体中还往往存在裂纹、空洞等体缺陷[5]. 有的研究者试图在生长过程中采用分离的 Cd 源来控制 Cd 的蒸汽压, 取得了一定的效果[6]. 由于难以生长出优质高阻单晶, 目前, 对 P 型碲锌镉晶体在 Cd 气氛下退火以提高其电阻率并减少缺陷的研究也取得一定进展[7]. 我们采用改进的布里奇曼法, 即利用富 Cd 原料的无籽晶垂直布里奇曼法生长出了高品质的 $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ 单晶体, 并对其性能进行了测试, 初步研制出核辐射探测器, 在室温下获得了^{241}Am-59.5keV 的吸收谱.

2　多晶合成与晶体生长

2.1　多晶原料合成

按 $Cd_{0.8+\Delta x}Zn_{0.2}Te$ 的化学配比, 用分析天平(精确度为 0.1mg) 称量高纯 6N 的 Cd、Zn、Te, 装入经

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59972019)

李奇峰　男, 1971 年出生, 博士研究生, 目前从事半导体材料制备与半导体探测器技术研究.

朱世富　男, 1945 年出生, 教授、博士生导师, 目前主要从事光电信息材料与器件制备及应用研究.

2001-06-24 收到, 2001-09-12 定稿

©2002 中国电子学会

25% HNO_3+ 5% HF+ H_2O 配制的洗液浸泡几分钟后再用去离子水清洗干净烘干的石英安瓿内,在300℃连续抽真空 3h, 10^{-3}Pa 真空度下封结. 然后在高温下合成 $Cd_{0.8+\Delta x}Zn_{0.2}Te$ 原料. 式中 Δx 的值是通过理想气体状态方程 $PV= nRT$ 来确定的, P 为试验确定的 Cd 的蒸汽压(约为 5×10^5Pa), V 为安瓿内的闲置空间, T 为结晶固液界面的温度(约为1433K), 目的在于以富余的 Cd 来补偿熔体内 Cd 蒸发所引起的 Cd 损失.

2.2 单晶生长

为避免在原料转移过程中引入杂质, CZT 多晶原料合成完毕后, 直接在同一石英安瓿中生长晶体. 安瓿的内径为 20mm, 带有直径为 6mm, 长度为 3cm 的引晶袋和一根与引晶袋相连接、长 3~ 5cm 的石英棒, 用于成核和散热. 晶体生长是在一个两温区管式电阻炉中进行的. 生长过程中, 上炉温度控制在1200℃, 下炉温度控制在 600℃, 固液界面的温度梯度为 20℃/cm, 安瓿下降速率为 0.5mm/h. 晶体生长完毕后, 以 20℃/h 的速率随炉降至室温. 生长出的 CZT 晶锭尺寸为 ϕ20mm×50mm.

3 晶体性能观测

3.1 X 射线衍射分析

我们对生长的 CZT 晶锭进行解理试验, 观察到贯穿整个晶锭横截面的光滑平整解理面, 并对其作了 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示. 用 PDF 卡片进行对照, 谱中的两个峰是 CZT 晶体(110)面的二级和四级衍射峰, 此结果表明, 生长的晶锭是完整的 CZT 单晶体.

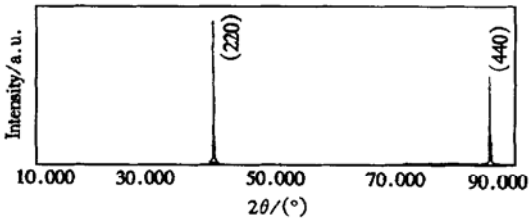

图 1 CZT 晶体的 X 射线衍射谱 λ(Cu K_α) = 0.154178nm

Fig. 1 The X-ray diffraction spectrum of the {110} faces of $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ crystal λ(Cu K_α) = 0.154178nm

3.2 晶体吸收光谱

采用内圆切割机从晶锭上切割下厚度为 5mm 的晶片, 经金相砂纸磨光后用粒度为 0.5μm 的 Al_2O_3 粉悬浊液抛光, 再用 2% 的溴甲醇溶液腐蚀掉表面损伤层. 采用傅里叶红外光谱仪测试红外透射率, 结果如图 2 所示. 从图谱上可见, 在 4400~450cm^{-1}范围内样品的红外透过率达到 50%, 表明晶体的红外光学性能较好. 虽然 CZT 晶体具有较宽的带隙, 不吸收红外线, 但是其存在表面反射, 折射入晶体的红外线的理论强度可达 63%[8]. 作为比较, 我们采用在同样的生长工艺下, 无化学计量比偏离的原料生长出的晶体样品进行测量, 其红外透过率在 20% 左右.

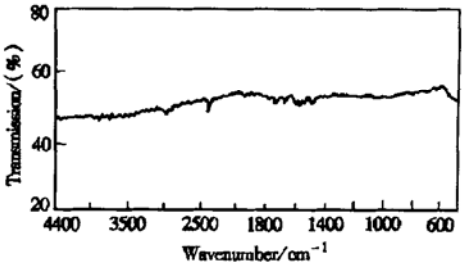

图 2 5mm 厚 CZT 晶片的红外透过谱

Fig. 2 IR transmission spectrum of 5mm thick $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ crystal

此外, 还采用 TU-1901 光谱仪测定了晶片的室温可见光吸收谱, 结果如图 3 所示. 通过计算其吸收系数 α, 并分别以 $(\alpha h\omega)^2$ 和 $h\omega$ 为横坐标和纵坐标[9], 作图求得其截止吸收波长为 787.6nm. 由于

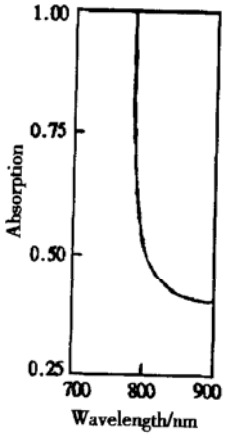

图 3 CZT 晶片的可见光吸收谱

Fig. 3 The photon absorption spectrum of CZT crystal

CZT 晶体具有直接跃迁能带，所以截止吸收波长所对应的光子能量 1.574eV 即为其带隙. 上述结果与计算 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体带隙的经验公式 $E_g(eV) = 1.5964 + 0.455x + 0.33x^2$[3] 给出的结果 1.577eV 符合得较好(此处的 1.5964eV 是 CdTe 绝对零度时的带隙，计算中我们引入了 CdTe 带隙的温度系数 -4.1×10^{-4}eV/K[10]).

3.3　晶体的 *I-V* 特性

将按前面所述方法制备的晶片样品两端涂敷上石墨导电胶作为欧姆接触电极，采用 ZC36 型超高电阻超微电流仪，测量其 *I-V* 特性，结果如图 4 所示. 从图可见，在 0~ 20V 范围内的直线段是欧姆电导段，测试电压大于 20V 时的曲线段是空间电荷电导段[11]. 这表明电极与晶片的接触是良好的欧姆接触，这与国外报道的采用金或铂作欧姆接触电极的结果是一致的. 因为碳与金和铂的功函数大致相当. 利用欧姆定律，计算出样品的电阻率为 $2\times10^{10}\Omega\cdot$cm. 这个值已远高于 CdTe 晶体的电阻率的理论极限值($\rho < 10^{10}\Omega\cdot$cm). 作为比较，用无化学计量比偏离原料生长的晶体，电阻率通常为 10^4~ $10^6\Omega\cdot$cm.

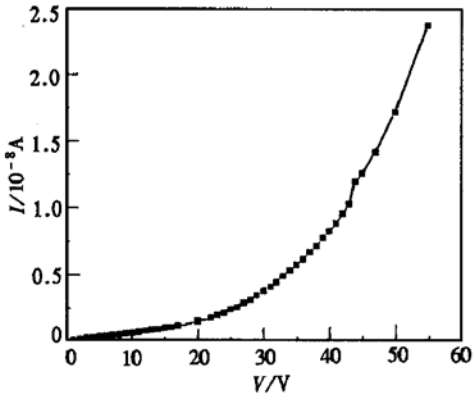

图 4　室温下 CZT 晶片(4mm×4mm×1.6mm)的 *I-V* 曲线

Fig. 4　The *I-V* Curve of 4mm × 4mm × 1.6mm CZT wafer(300K)

3.4　能谱特性

我们利用尺寸为 4mm×4mm×1.6mm 的 CZT 晶片，在其两端涂敷上石墨导电胶作为电极，制成了核辐射探测器. 在室温下测试表明，探测器对 ^{241}Am 和 ^{109}Cd 低能放射源都有响应. 测得的 ^{241}Am 源的能谱如图 5 所示. 从图上可见探测器的能量分辨率目前尚不理想，其原因可能主要在于探测器的制作技术还不够完善.

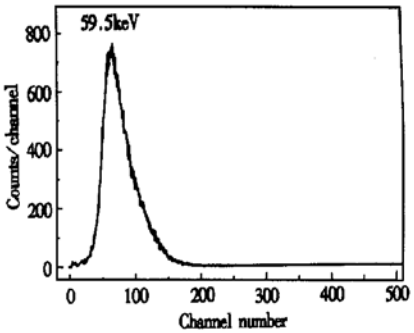

图 5　CZT 探测器所测 ^{241}Am 的能谱(300K)

Fig. 5　The spectrum of ^{241}Am recorded by CZT detector(300K)

4　结果与讨论

熔体相生长 CZT 晶体过程中，在无蒸汽压控制时，由于 Cd 的蒸汽压特别大，会带来 Cd 损失. 其结果是导致晶体中存在大量的 Cd 空位，以及使富余的 Te 析出形成 Te 的沉淀相. 沉淀的 Te 颗粒作为微观散射中心，对在晶体中转播的光有强的散射作用，从而极大程度地降低晶体的红外透过率. 由富 Cd 原料生长的晶体具有较大的红外透过率，表明 Te 沉淀相数量较少，说明富余的 Cd 的确能补偿由于较高的蒸汽压存在而引起的 Cd 损失，并抑制了晶体内 Cd 空位的形成. 如前所述，Cd 空位作为受主，会增加晶体内载流子浓度，由富 Cd 原料所生长的晶体的电阻率远高于由严格化学计量配比晶体的电阻率，也证实了这一点. 我们假定 CZT 晶体是本征半导体，计算出在室温(27℃)下的电阻率为 $6.6\times10^{10}\Omega\cdot$cm，与实际晶体测得的电阻率处于同一数量级. 用生长的 CZT 晶体制作的 MSM 结构的室温核辐射探测器对 ^{241}Am、辐射源均有响应，表明该晶体已接近实用化程度.

5　结论

我们采用富 Cd 原料无籽晶垂直布里奇曼法生长出尺寸 ϕ20mm×50mm 的 CZT 晶锭，经 X 射线衍射分析表明其是完整的单晶体. 晶体的红外透过率在 4400~ 450cm^{-1}范围内达到 50%，室温带隙为 1.574eV，室温电阻率为 $2\times10^{10}\Omega\cdot$cm，已接近本征

$Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ 半导体的理论电阻率. 用生长的晶体制作的核辐射探测器, 在室温下对 ^{241}Am 放射源有响应, 并获得了较好的 ^{241}Am-59.5keV 能谱. 上述结果表明, 改进的方法是一种简便而有效的生长高阻 CZT 单晶体的新方法, 生长的晶体适合制作室温核辐射探测器.

参考文献

[1] Eisen Y, Shor A. J Cryst Growth, 1998, 184/185: 1302

[2] Casagrande L G, et al. SPIE, 1994, 2228: 21

[3] Doty F P, Butler J F, Schetzina J F. J Vac Sci Technol B, 1992, 10(4): 1418

[4] Niemela A, Sipila H. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1994, 41: 1054

[5] Doty F P, Cozzatti J P, Schomer J P. SPIE, 1997, 3115: 51

[6] Yang Ju, Sang Wenbin, Qain Yongbiao, et al. J Synthetic Crystal, 1999, 28(4): 328[杨举, 桑文斌, 钱永彪, 等. 人工晶体学报, 1999, 28(4): 328]

[7] Li Daoqiang, Sang Wenbin, Qian Yongbiao, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 594[李道强, 桑文斌, 钱永彪, 等. 半导体学报, 2001, 22: 594]

[8] Maxey C D, Gower J F, Copper P. J Cryst Growth, 1999, 197: 427

[9] Seeger K. Semiconductor Physics. Beijing: The Public Education Press, 1980[Seeger K. 半导体物理学. 北京: 人民教育出版社, 1980]

[10] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. Semiconductor Physics. Beijing: The National Defence Press, 1997[刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 北京: 国防工业出版社, 1997]

[11] Kao Kwan C, Hwang Wei. Electrical Transport in Solids. Beijing: The Science Press, 1911[高观志, 黄维. 固体中的电输运. 北京: 科学出版社, 1991]

Growth and Properties of High Resistivity $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ Single Crystals*

Li Qifeng, Zhu Shifu, Zhao Beijun, Cai Li, Gao Deyou and Jin Yingrong

(*Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

Abstract: $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ crystal 20mm in diameter and 50mm in length is grown from Cd rich starting materials by unseeded vertical Bridgeman method. The as-grown crystal is characterized by using X-ray diffraction, IR transmission microscopy and electric property measurement. It is found that the transmission of the crystal sample of 5mm in thickness is up to 50% in the range from 4400~ 450cm^{-1}, the energy gap is 1.574eV and the resistivity is $2\times10^{10}\Omega\cdot$cm. The detector that is made from the as grown crystal is sensitive to two kinds of ^{241}Am and ^{109}Cd radiant resources. The results mentioned above show that the modified method is a simple and efficient method for the growth of high resistivity CZT crystal for room nuclear radiation detectors.

Key words: $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$; crystal growth; Bridgeman method; room nuclear radiation detector

PACC: 8110F; 2940; 7280E

Article ID: 0253-4177(2002)02-0157-04

* Project supported by National Natural Science Fundation of China(No. 59972019)

Li Qifeng male, was born in 1971. He is a doctor candidate majoring in the growth of semiconductor crystal and the fabrication of the nuclear radiation semiconductor detector.

Zhu Shifu male, was born in 1945. He is a professor majoring in the preparation and applied foundation studies of optic-electro information materials and devices.

Received 24 June 2001, revised manuscript received 12 September 2001 ©2002 The Chinese Institute of Electronics