

# 改进的垂直布里奇曼法生长 CdZnTe 晶体中的成分偏离现象\*

王涛<sup>†</sup> 杨戈 曾冬梅 徐亚东 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 采用多种测试方法,对改进的垂直布里奇曼法生长  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  晶体中的成分偏离标准化学计量比现象及其对晶体性能的影响进行了研究. X 射线能谱成分测试表明,在晶锭的头部即初始结晶位置,  $(\text{Cd} + \text{Zn})/\text{Te}$  比大于 1,而在中部及末端,小于 1.表明这种方法生长的 CZT 晶体仍然存在对标准化学计量比的偏离现象,开始结晶是在富 Cd 熔体中,生长至中后段则是在富 Te 条件下进行的. PL 谱测试表明,富 Cd 的晶片内存在大量 Te 空位,严重富 Te 的晶片内 Cd 空位及其杂质复合体等引起的缺陷密度显著增加. 晶体红外透过率测试结果表明,接近化学计量配比的 CZT 晶片具有高的红外透过率.

**关键词:** CdZnTe; 化学计量比偏离; PL 谱; 红外透过率

**PACC:** 7155G; 7855E

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0345-03

## 1 引言

宽禁带化合物半导体  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  (CZT) 是一种重要的光电子材料,现已广泛应用于军事和民用领域. 当  $x = 0.04$  时, CZT 是红外探测器材料 HgCdTe 的理想衬底<sup>[1]</sup>; 而当  $x = 0.05 \sim 0.6$  时,则用于制造室温 X 射线和  $\gamma$  射线探测器<sup>[2]</sup>. 但是由于其生长温度高(大于 1373K)、热导率低、离子键特性强、层错能低等特点,要生长出质量优异、重复性好、成品率高的 CZT 晶体是很困难的<sup>[3]</sup>. 尤其是熔体中各元素分压相差较大,生长过程中蒸气压较高的 Cd 容易挥发,从而使长成的晶体成分偏离其标准化学计量比,导致 Cd 空位和 Te 沉淀的产生,大大降低了晶体的成分和结构均匀性以及其它物理及光电性能. 因此,对 CZT 晶体生长过程及 CZT 晶体中化学计量比偏离情况进行研究具有重要意义.

改进的垂直布里奇曼法(modified vertical Bridgman, MVB)是常用的 CZT 晶体制备方法之一. 这种方法采用改进初始化学计量配比的手段,在配料时即加入一定量过量的 Cd 以补偿其挥发,可以在一定程度上改善化学计量比偏离情况,并提高晶体性能. 本文结合 X 射线能谱、PL 谱和红外透

率测试 3 种方法,对 MVB 法制备的  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  晶体中成分偏离规律及其对性能的影响进行研究.

## 2 实验

本实验所用的  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  晶体采用 MVB 法生长. 实验步骤如下:将纯度为 7N 的 Cd, Te 和 Zn 按标准化学计量比进行称量,并额外加入用以补偿挥发的 Cd,放入高纯石英坩埚内,抽真空至  $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,封装. 封好的原料经合成多晶料锭后在自行研制的 ACRT-II 型晶体生长炉中进行生长. 生长参数为:固-液界面温度梯度  $10\text{K}/\text{cm}$ ,生长速率  $1\text{mm}/\text{h}$ . 生长出的晶体尺寸为  $\phi 60\text{mm} \times 160\text{mm}$ . 将晶锭沿轴向切割成厚度为 1.5mm 的晶片,机械磨抛后采用 2% 的  $\text{Br}-\text{CH}_3\text{OH}$  腐蚀液进行化学抛光去除损伤层.

采用 OXFORD X 射线能谱仪测量晶体中的成分分布,该能谱仪的相对测量精度在 5% 以内. PL 谱测试在本课题组自行搭建的实验平台上进行,激发源采用  $\text{Ar}^+$  激光器的 488nm 激发谱线,样品室采用液氮冷却,温度为 10K. 采用 Nicolet Nexus 傅里叶变换红外光谱仪测定晶片的红外透过率,波长范围为  $2.5 \sim 25\mu\text{m}$ .

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50336040)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: taowang@mail.nwpu.edu.cn

2006-12-15 收到

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶片成分的轴向分布

沿轴向对 CZT 晶体进行 X 射线能谱成分分析,每个晶片在圆心附近取 5 个测量点并取平均值.定义  $\delta = (\text{Cd} + \text{Zn})/\text{Te}$ (摩尔比),则  $\delta$  与 1 的偏离程度可以用来表示 CZT 晶片的化学计量比偏离情况.图 1 为  $\delta$  沿轴向变化趋势,其中  $g$  为测量点所在晶锭位置的归一化参数, $g=0$  时表示测量点位置在晶锭的开始结晶段即头部, $g=1$  为晶锭的最尾部.

由图 1 可以看到,除了  $g=0.95$  的点, $\delta$  的变化范围在 1.0097 到 0.9741 之间,说明整根晶锭对标准化学计量比偏离情况并不严重,这可能是 Cd 补偿的效果.但  $\delta$  的变化仍然呈现一定趋势:在初始结晶段, $\delta$  大于 1;随着结晶的进行, $\delta$  逐渐减小至小于 1.这表明 MVB 法生长的 CZT 晶体,初始结晶段是从富 Cd 熔体中生长出来的.随着结晶的进行,Cd 的挥发造成熔体富 Te.同时,由于富余的 Te 在固-液界面处不断富集并排出,CZT 晶体中 Te 含量增多, $\delta$  偏离 1 的趋势逐渐增大.说明随着结晶过程的进行,化学计量比偏离呈增大的趋势. $g=0.95$  处  $\delta$  的突然减小亦即 Te 的突然增多则可能是因为过量 Te 的分凝效应导致的 Te 在固-液界面处的不断被排出并富集所致.

由图 1 还可以看出,MVB 即 Cd 补偿法生长的 CZT 晶体,仍然是从富 Te 熔体中得到的.

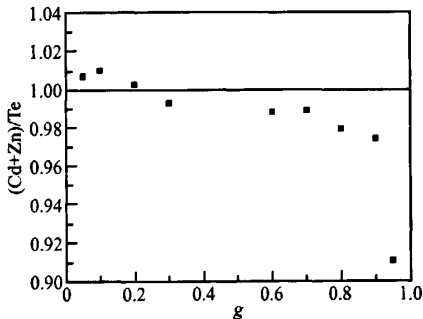


图 1  $\delta = (\text{Cd} + \text{Zn})/\text{Te}$  沿轴向变化趋势

Fig. 1  $\delta = (\text{Cd} + \text{Zn})/\text{Te}$  distribution along the axis

#### 3.2 PL 谱

PL(光致发光)谱是一种评价半导体晶体质量和确定缺陷能级的有效手段.图 2 分别为  $g=0.1$  ( $\delta=1.0097$ ) 和  $g=0.9$  ( $\delta=0.9741$ ) 处 CZT 晶片的 PL 谱.由以下几个区域组成:(1)近带边发光区;(2)“1.40 发光带”,通常与  $V_{\text{Cd}}$  与某些深能级杂质结合形成的缺陷复合体也称 A 中心发光有关<sup>[4]</sup>;(3)

1.1eV 处的发光带,通常认为与  $V_{\text{Te}}$  有关<sup>[5]</sup>.实验中由于激光倍频谱线无法完全过滤,1.2~1.4eV 处的发光谱带没有给出.本实验并没有观察到激子发光区的精细结构及其附近的带边缘发射区,但这并不妨碍我们对与 Cd 空位和 Te 空位有关的“1.40 发光带”和 1.1eV 处的发光带进行比较探讨,进而揭示 CZT 晶体中组分偏离带来的影响.

利用 PL 谱表征晶体质量时,通常采用的一个参数为辐射缺陷密度  $\rho = I_1/I_0$ ,其中  $I_1$  为缺陷发光峰的强度; $I_0$  为激子发光峰的强度,根据比值大小可以判断缺陷数量的多少<sup>[6]</sup>.由图 2 可以看出,对于  $g=0.1$  ( $\delta=1.0097$ ) 的 CZT 晶体样品,代表  $V_{\text{Te}}$  的发光峰强度较高,表明样品中  $V_{\text{Te}}$  缺陷浓度较高;对于  $g=0.9$  ( $\delta=0.9741$ ) 的 CZT 样品, $V_{\text{Te}}$  发光峰的强度极其微弱,而“1.40 发光带”的强度却很高.对于“1.40 发光带”可能引起的原因比较复杂,本文不作深入讨论.但是很多文献已经证明这一发光带和  $V_{\text{Cd}}$  及相关的  $\text{Te}_i$ ,以及深能级杂质与它们的复合体发光有关,其强度表征了相关缺陷的密度.因此可以说, $\delta=0.9741$  的 CZT 样品中,与  $V_{\text{Cd}}$  相关的缺陷密度较高.

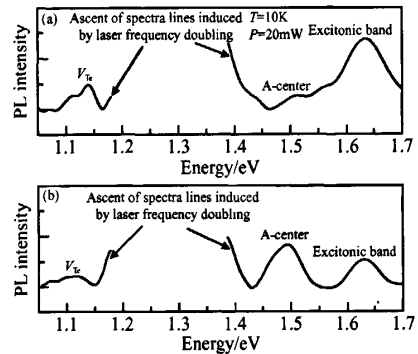


图 2 10K 下, $g=0.1$ (a)和  $g=0.9$ (b)处 CZT 样品的 PL 谱  
Fig. 2 PL spectra at 10K for CZT samples obtained from  $g=0.1$  (a) and  $g=0.9$  (b)

#### 3.3 红外透过率测试

对于  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  晶体,红外透过率测试是一种简单有效的评价其结构及光电性能的手段,其在 2.5~25 $\mu\text{m}$  处的理论红外透过率约为 65%<sup>[7]</sup>.仍然用上文定义的  $\delta$  表示化学计量比偏离度,图 3 给出了不同  $\delta$  值时对应的典型红外透过率曲线.其中  $\delta=0.9947$  时,红外透过率普遍超过 63%,满足红外探测器对衬底的要求;而  $\delta=1.0097$  时,红外透过率偏低,说明化学计量比偏离严重影响 CZT 晶体的红外透过率.其中  $\delta=0.9741$  时,红外透过率与理论值相比并没有显著降低,可能是因为此对应晶片中的富余 Te 仅有一部分以 Te 沉淀的形式存在,影响

红外透过率,而其余 Te 夹杂等对 CZT 晶体的红外透过率影响不大<sup>[8]</sup>.

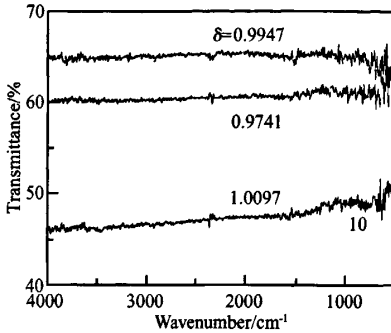


图 3 不同  $\delta$  值下的典型红外透过率图谱

Fig. 3 Typical IR transmittance spectra with different  $\delta$

#### 4 结论

本文采用 X 射线能谱仪对 MVB 法生长的  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  晶体进行了成分测试,采用 PL 谱和红外透过率测试法对化学计量比偏离对晶体性能带来的影响进行了研究,结论如下:

(1) MVB 法生长的  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  晶体中仍然存在化学计量比偏离现象,而且化学计量比偏离按一定规律分布,即晶锭头部富 Cd,中段和尾部富 Te。

(2) 晶锭头部即化学计量富 Cd 的晶片内存在大量  $V_{\text{Te}}$  缺陷;晶锭尾部严重富 Te 的晶片 PL 谱测试则表明,  $V_{\text{Te}}$  浓度较低,但是与  $V_{\text{Cd}}$  及其复合体相关的缺陷浓度却大大增加。

(3) 化学计量比偏离严重影响 CZT 晶体的红外透过性能.接近标准化学计量配比的 CZT 晶片具有高的红外透过率,可以满足红外探测器对衬底制作的要求。

#### 参考文献

- [1] Capper P. Properties of narrow gap Cd-based compounds, Part B: CdTe/CdZnTe/CdTeSe. EMIS Data Rev Ser, 1994, 10:598
- [2] Schlesinger T E, Toney J E, James R B, et al. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material. Mater Sci Eng Rep, 2001, 32: 103
- [3] Rudolph P. Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe. Prog Crystal Growth and Charact, 1994, 29: 275
- [4] Cotal H L, Lewandowski A C, Markey B G, et al. 1.4-eV photoluminescence and thermally stimulated conductivity in cadmium telluride. J Appl Phys, 1990, 67(2): 975
- [5] Castaldini A, Cavallini A, Fraboni B, et al. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe. J Appl Phys, 1998, 83(4): 2121
- [6] Pei Huiyuan, Li Xiangyang, Fang Jiaxiong, et al. Electrical properties and photoluminescence of p-CdZnTe irradiated by high-energy  $\text{Ar}^+$ . Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(11): 1392 (in Chinese) [裴慧元, 李向阳, 方家熊, 等. 高能  $\text{Ar}^+$  辐照 p 型 CdZnTe 的电学特性和光致发光. 半导体学报, 2001, 22(11): 1392]
- [7] Yoon H, Lindo S E, Goorsky M S. Characterization of ternary substrate materials using triple axis X-ray diffraction. J Cryst Growth, 1997, 174: 775
- [8] Li Yujie, Gu Zhi, Li Guoqiang, et al. Infrared transmission spectra of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.04$ ) crystals. J Electro Mater, 2004, 33(8): 861
- [9] Zhu Jiqian, Zhang Xiaoping, Li Biao, et al. The effects of Te precipitation on IR transmittance and crystalline quality of as-grown CdZnTe crystals. Infrared Phys Technol, 1999, 40: 411

### Study on the Composition Deviations in CZT Crystal Grown by MVB Method\*

Wang Tao<sup>†</sup>, Yang Ge, Zeng Dongmei, Xu Yadong and Jie Wanqi

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

**Abstract:** This paper focuses on the composition deviations in  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  crystal grown by MVB method and its influences on the crystal properties. The composition distributions were measured by X-ray energy spectrometer. The results showed that the values of  $(\text{Cd} + \text{Zn})/\text{Te}$  are greater than 1 in the initial part of CZT ingot and decreased along the axis, which proves that there are still composition deviations in CZT crystal. The ingot was grown from the Cd-rich melt in the first-to-freeze region and from the Te-rich melt in the last-to-freeze region. The photoluminescence spectra show that there exists higher Te vacancy in Cd-rich CZT wafers and higher Cd vacancy and related defects in Te-rich CZT wafers. IR transmittance measurements indicate that higher deviation from the stoichiometric composition corresponds with lower IR transmittance.

**Key words:** CdZnTe; stoichiometric deviation; PL spectra; IR transmittance

**PACC:** 7155G; 7855E

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0345-03

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50336040)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: taowang@mail.nwpu.edu.cn

Received 15 December 2006