

高阻值 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体的生长及其性能测试*

李国强 谷智介 万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 通过适当的工艺措施, 采用 Bridgman 法生长了直径为 30mm 的 X 射线及 γ 射线探测器级的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体。测试结果表明: 该晶锭结晶质量良好, 位错密度低, 成分均匀, 杂质含量低, 红外透过率和电阻率都十分接近本征 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 的值。并从晶体的生长特性、缺陷和杂质的角度, 分析了生长高性能晶体的条件, 研究了生长 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体的 x 值与缺陷和杂质浓度之间的关系。

关键词: $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$; 布里奇曼法; 电阻率; 红外透过率; 结晶质量

PACC: 0765G; 6170; 8110F

中图分类号: TN304.2⁺ 6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)08-0833-04

1 前言

1992 年, Doty 和 Butler 等^[1] 生长了高 x 值 ($0.05 < x < 0.4$) 的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体。该晶体具有以下特性: (1) 禁带宽度大, 易于控制热生电流; (2) 平均原子序数大, 可形成高的衰减系数; (3) 机械强度好; (4) 不受偏振影响; (5) 电阻率高; (6) 光敏性好; (7) 载流子传输特性优良^[2]。用该晶体制造的 X 射线及 γ 射线探测器可以在室温下工作, 在高的偏压下仍能保持低的泄漏电流, 因此降低了探测器的噪声, 提高了能量分辨率, 具有十分广阔的应用前景, 从而引起人们的高度重视。通常认为, Zn 的掺入量决定了本征 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体的电阻率和禁带宽度^[3], 即 Zn 的掺入量越高, 晶体的电阻率越高, 禁带宽度越大。晶体高的电阻率可以使用其制造的探测器应用高的偏压, 提高探测器的性能; 大的禁带宽度可以探测能量更高的射线。因此, 前人一般倾向于选择高的 x 值 ($x = 0.2$) 来生长晶体^[4~6]。但是大的 x 值会使晶体的熔点升高, 加大了晶体生长的难度, 影响了所获得的晶体的质量, 晶体偏离了本征态。因此, 研究较低 x 值的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体并将其性能与 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 晶体进行比较, 具有十分积极的意义。

全文采用垂直布里奇曼(VB)法, 成功生长了 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶锭。测试结果表明: 该晶锭结晶质量好, 红外透过率和电阻率都十分接近本征 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 的值; 与文献[4~6]中 x 值更大的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 晶体相比较, 其位错密度和杂质含量更低。本文介绍了所采用的晶体生长方法及晶体主要性能的测试结果, 并从晶体中存在的缺陷和杂质角度出发, 分析了所生长晶锭性能优良的原因。

2 晶体生长

晶体生长采用的是原材料纯度为 7N 的单质 Cd Te 和 Zn。所选用的制造坩埚的石英纯度也在 6N 以上。坩埚内径 Φ30mm。在百级超净间内打开密封的原材料 Cd Te 和 Zn, 在严格的化学计量比称量(精确到 10^{-5}g)的基础上加入了精确的用于补偿熔体中挥发的 Cd, 并在真空下封装于坩埚内。封好的原料在 $T = 1443\text{K}$ 的均匀温度场中合成为 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 多晶, 并在本实验室研制的 ACRT-B(II)型两温区晶体生长炉中生长。在生长过程中, 首先熔体在高温区进行过热处理, 以消除熔体中的异质晶核。然后将高温区温度降低到稍高于熔化温度, 使下降坩埚的尖端以 1mm/h 的速度匀速下降, 经过 $13\text{K}/$

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59982006)

李国强 男, 1979 年出生, 博士研究生, 主要从事 CdZnTe 晶体材料的研究。

2002-09-06 收到, 2002-12-13 定稿

©2003 中国电子学会

cm 的温度梯度区而进入低温区, 此刻晶体开始生长, 经过多晶生长淘汰, 在坩埚尖端部分变为单晶。晶体的轴向生长取向为 [110]。长晶完成之后, 对晶锭进行了原位退火。生长出的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶锭尺寸为 $\Phi 30\text{mm} \times 130\text{mm}$, 其照片如图 1 所示。

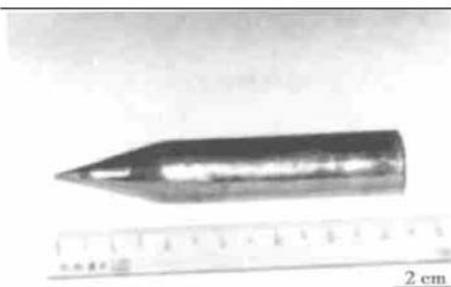


图 1 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶锭照片

Fig. 1 Photograph of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ ingot

3 晶体的结晶质量与性能测试

采用瑞士 Siber Hegner 公司生产的 TS23 型内圆切割机将生长态晶锭垂直于轴向切割成厚度为 2.5mm 的晶片。并对晶片进行了机械磨抛和 5% $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 腐蚀液中的化学抛光。晶片最终厚度为 2.0mm。测试了晶体的结晶质量以及光学电学性能。

3.1 晶体中的成分偏析与杂质

在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体中的成分不均匀主要是 Zn 成分波动造成的。由于 Zn 在 CdTe 熔体中的分凝系数大于 1, 因此 Zn 在晶体中的轴向偏析不可避免。图 2 给出了 Zn 的轴向分布。可以看出, 在距离尖端 40~100mm 的范围内, 晶体的轴向成分分布均匀, Zn 的含量接近理论值。本文还分析了晶体中的径向成分分布。采用 OXFORD ISIS X 射线能谱仪测试成分, 以晶片的圆心为起始点, 在径向每隔 3mm 取一个测量点测试了多个晶片上十字形垂直相交的 4 条半径上的成分分布情况。结果表明晶片的成分偏离均很小。图 3 给出了一条典型的径向成分分布曲线。观察发现, 虽然 Zn 的含量相对其理论值仍然存在一定的偏离, 但是该偏离已经非常小, 最大偏离仅为 $\pm 0.17\text{at\%}$, 远小于文献中生长的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 晶体中 Zn 的偏析^[4]。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 测定了晶片中杂质的含量, 该仪器能精确检测含量在

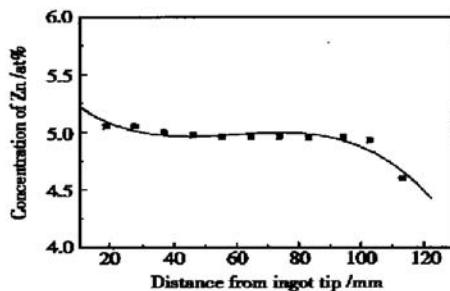


图 2 晶锭的轴向成分分布

Fig. 2 Zn distribution in axial direction of the as-grown $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ ingot

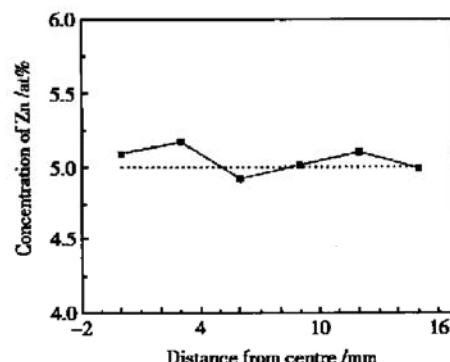


图 3 晶片中的径向成分分布

Fig. 3 Zn distribution in radial direction of the as-grown $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ wafer

10^{-6} 级的微量元素, 监控了对材料性能影响较大的 Al、Ca、Cu、K、Mg、O 等元素, 发现晶片中的杂质含量远高于原材料中的 $(0.03 \sim 0.6) \times 10^{-6}$ 的范围。这可能是在晶体生长及繁多的加工过程中引入了杂质的缘故。前 5 种元素的含量均在 $(1 \sim 2) \times 10^{-6}$, 这与生长的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 的杂质含量一致。O 元素的含量低于仪器的检测极限, 表明其含量小于 10^{-6} 。

3.2 晶体的结晶质量

晶体的结晶质量通常用 X 射线衍射来表征。晶内的残余应力、位错、孪晶等都会对 X 射线衍射结果产生影响, 使峰高变小, 峰形变宽。采用 Philips X' Pert-MRD 四晶衍射仪测绘了 (111) 面的 X 射线回摆曲线。测试结果如图 4 所示。衍射峰位于 $\theta = 38.2840^\circ$, 半峰宽 (FWHM) 仅为 $68.5''$; 并且峰型尖锐, 对称性良好。该结果表明, $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶锭结晶质量完好。

采用 E 溶液 (HNO_3 :去离子水: $\text{K}_2\text{CrO}_7 = 10\text{ml}$:

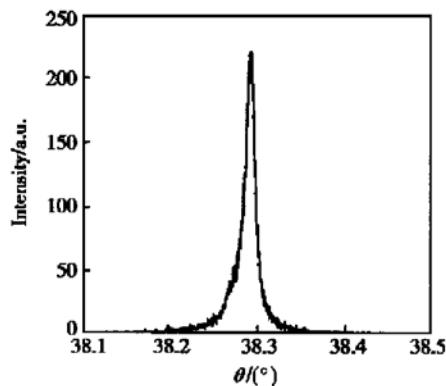
图 4 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (111) 面的 X 射线回摆曲线

Fig. 4 X-ray rocking curve of the (111) face of an as-grown $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ wafer

20mL 4g) 腐蚀显示了 CZT (111) 面上的位错, 并用 JSM-5800 型扫描电镜进行观察, 发现晶片表面位错分布均匀。随机选取 4 个位置测定了位错蚀坑密度 (EPD), 实验测得的 EPD 值在 $(4.4 \sim 6.0) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 范围内, 4 次测量的平均值为 $5.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, 与前人生长的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 的 EPD 值一般在 $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 的结果比较, 本研究获得的晶体位错密度很低。

3.3 晶体的红外透过性能

晶片红外透过率的测定采用美国 Nicolet 公司 60SXIR 型傅里叶变换红外光谱仪, 测试波数范围为 $4400 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次。测试曲线如图 5 所示。在测试波数范围内的平均红外透过率为 61.3%, 接近本征 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体的理论值 63%^[7]。而前人的生长的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 的红外透过率一般仅在 50% 左右。观察该曲线可以发现, 红外透过率在 1000 cm^{-1} 的波数处开始下降, Sen 等人^[7] 认为这是由于晶体中的 Cd 空位及杂质对红外光吸收的缘故造成的。

3.4 晶体的电阻率

以石墨导电胶作为接触电极, 采用 ZC36 型超高电阻超微电流仪测定了晶体的 $I-V$ 特性。结果表明, 测试电压在 0~100V 范围内时, 电极与晶片的接触为良好的欧姆接触。我们还测试了晶锭不同部位的多个晶片, 它们的电阻率都在 $4.17 \times 10^9 \sim 1.31 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间。该范围接近本征 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体的电阻率 $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[3]。与文献[4~6]中介绍的生长的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 的电阻率一般在 $3.1 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间的水平相当。

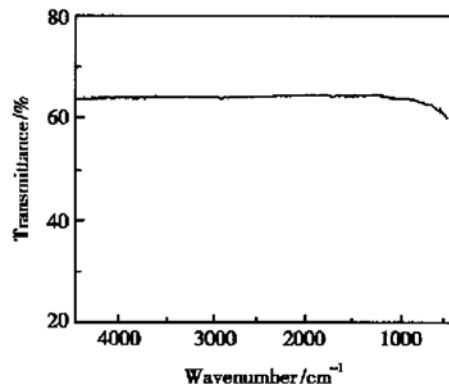
图 5 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶片红外透过率图谱

Fig. 5 IR transmittance spectrum of an as-grown $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ wafer

Te 晶体的电阻率 $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[3]。与文献[4~6]中介绍的生长的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 的电阻率一般在 $3.1 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间的水平相当。

4 讨论

Cd 空位作为光吸收中心, 会影响晶体的红外透过率; 作为受主, 它增加了晶体中的载流子浓度, 降低晶体的电阻率。Te 沉淀作为光散射中心也会影响晶体的红外透过率。位错一方面作为应力集中区域, 会影响晶体的红外透过率; 另一方面又因其有多余的半原子面而形成了未饱和的悬挂键, 它们的未配对电子既可离开位错的导带提供电子, 也可接受电子使未饱和的悬挂键形成电子云的满壳层, 由此形成一连串的施主或受主能级, 降低晶体的电阻率。O 原子作为外来杂质元素具有受主特性^[3], 它的存在会导致一些缺陷能级, 降低晶体的电阻率和探测性能。

生长 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体时, 我们将熔体的温度控制在 1423K, 该温度下坩埚内 Cd 的蒸汽压为 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ^[8], 远低于在 1473K 生长 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ 晶体时坩埚中 Cd 的蒸汽压 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ^[8] 的水平, 大大降低了熔体中 Cd 的挥发, 减小了晶体中 Cd 空位及 Te 沉淀的浓度和位错密度。较低的生长温度也抑制了石英坩埚的析晶, 阻止了 O 原子的释放。因此生长的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体的均匀性更好, 缺陷浓度和杂质含量更低, 更接近本征半导体。所以我们制备的作为 X 射线及 γ 射线探测器材料的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体的各项性能接近甚至超过了同样方法制备的 $\text{Cd}_{0.8}$

$Zn_{0.2}Te$ 晶体.

$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ 晶体的生长温度较低, 避免了石英坩埚因软化而强度降低以及析晶、破裂等问题。同时, 对晶体生长设备的炉温要求低, 降低了制备优质探测器级高阻 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体的难度和成本。

5 结论

(1) 垂直布里奇曼法生长的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ 晶体性能优异: 结晶质量好, 红外透过率高达 61.3%, 电阻率在 $4.17 \times 10^9 \sim 1.31 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 之间。红外透过率和电阻率均已接近本征 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ 晶体的值。

(2) 与生长的 $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ 晶体相比, 垂直布里奇曼法生长 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ 晶体的温度低, 降低了熔体中的 Cd 挥发, 减少了晶体中 Cd 空位、Te 沉淀及位错密度, 均匀化了晶体的成分分布, 并抑制了石英坩埚中 O 原子的释放, 降低了晶体中的杂质含量。说明垂直布里奇曼法生长 x 值较小的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 时, 晶体中的缺陷和杂质浓度更低, 更满足于制备 X 射线及 γ 射线探测器的需要。

参考文献

[1] Doty F P, Butler L F, Apotovsky B. Gamma- and X-ray detec-

tors manufactured from CZT grown by a high pressure Bridgman method. Mater Sci Eng, 1993, B16: 291

- [2] Schieber M, Schlesinger T E, James R B, et al. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals. J Cryst Growth, 2002, 237~239: 2082
- [3] Fiederle M, Feltgen T, Meinhardt J, et al. State of the art of CdZnTe as gamma detectors. J Cryst Growth, 1999, 197: 635
- [4] Li Qifeng, Zhu Shifu, Zhao Beijun, et al. Growth of high resistivity CdZnTe by modified Bridgman method. J Cryst Growth, 2001, 233: 791
- [5] Li Daoqiang, Sang Wenbin, Qian Yongbiao, et al. Crystalline quality of Cd/Zn annealing high resistivity CdZnTe wafers. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(5): 594 (in Chinese)
[李道强, 桑文斌, 钱永彪, 等. 高阻 CdZnTe 晶体的退化处理. 半导体学报, 2001, 22(5): 594]
- [6] Yang Ju, Sang Wenbin, Qian Yongbiao, et al. CdZnTe crystal of high resistivity melting growth under $Cd_{1-x}Zn_x$ alloy partial pressures control. Chinese Journal of Synthet, 1999, 28(4): 328 (in Chinese)[杨炬, 桑文斌, 钱永彪, 等. $Cd_{1-x}Zn_x$ 金组元分压控制下高阻 CdZnTe 晶体熔体生长. 人工晶体学报, 2000, 28(4): 29]
- [7] Sen S, Rhiger D R, Curtis C R, et al. Infrared absorption behavior in CdZnTe substrates. J Electron Mater, 2001, 30(6): 611
- [8] Fougeres P, Chibani L, Hageali M, et al. Zinc segregation in HPB growth nuclear detector grade CdZnTe. J Cryst Growth, 1999, 197: 641

Growth of High Resistance $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystal and Its Property Investigations*

Li Guoqiang, Gu Zhi and Jie Wanqi

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

Abstract: Vertical Bridgman method is successfully used for the growth of X-ray and γ-ray detectors grade $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ crystals by optimizing the growth parameters and the composition of the charge materials. The $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ ingot grown by this method shows high crystallinity, high composition homogeneity, low impurity contaminations, high IR transmittance, and high resistance, which are superior to those reported in the former publications. The correlations between the values of x and the concentrations of defects and impurities are analyzed.

Key words: $Cd_{1-x}Zn_xTe$; Bridgman method; resistance; transmittance; crystallinity

PACC: 0765G; 6170; 8110F

Article ID: 0253-4177(2003)08-0833-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 59982006)

Li Guoqiang male, was born in 1979, PhD candidate. His research interests focus on CdZnTe crystal materials.

Received 6 September 2002, revised manuscript received 13 December 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics