

## 坩埚中自由空间量对 Bridgman 法生长的 CdZnTe 晶体缺陷的影响

李辉<sup>1</sup>, 闵嘉华<sup>1</sup>, 王林军<sup>1</sup>, 夏义本<sup>1</sup>, 张继军<sup>1</sup>, 叶邦角<sup>2</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 中国科学技术大学 物理学院, 合肥 230022)

**摘要:** 采用 Bridgman 法生长 CdZnTe 晶体. 分别采用红外透过显微镜和正电子湮灭寿命谱仪研究了 CdZnTe 晶体中的 Te 夹杂相、Cd 空位等缺陷与坩埚中的自由空间量大小的关系. 结果表明: 随着坩埚自由空间量的减小, 晶体中 Te 夹杂相密度从  $6.67 \times 10^4/\text{cm}^2$  降低到  $2.36 \times 10^3/\text{cm}^2$ , 且 Te 夹杂相尺寸减小; 晶体的正电子平均寿命值随着坩埚自由空间量的减小从 325.4 ps 降低到 323.4 ps, 表明晶体的 Cd 空位浓度及微结构缺陷减少; 晶体的红外透过率和电阻率则随着坩埚自由空间量的减小大幅提高, 进一步表明坩埚中自由空间量的减小能够有效地降低晶体中的缺陷浓度.

**关键词:** CdZnTe; 缺陷; 正电子寿命; Te 夹杂

中图分类号: O77 文献标识码: A

## Influence of Free-space Volume in Ampoule on Defects of CdZnTe Crystal Grown by Bridgman Method

LI Hui<sup>1</sup>, MIN Jia-Hua<sup>1</sup>, WANG Lin-Jun<sup>1</sup>, XIA Yi-Ben<sup>1</sup>, ZHANG Ji-Jun<sup>1</sup>, YE Bang-Jiao<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. School of Physical Sciences University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China)

**Abstract:** CdZnTe crystal was grown by Bridgman method. The relationship between the free-space volume in the ampoule and the defects in CZT, such as Te inclusion and Cd vacancy, was studied by IR transmission microscopy and positron annihilation technique (PAT). With the decrease of the free-space volume in the ampoule, the density reduced from  $6.67 \times 10^4/\text{cm}^2$  to  $2.36 \times 10^3/\text{cm}^2$  with the reduction of Te inclusions. The average positron lifetime decreased from 325.4 ps to 323.4 ps with the decrease of the free-space volume, indicating a reduction of Cd vacancies. The improvement of IR transmittance and resistivity of CZT further demonstrates that lowering the free-space volume in the ampoule can effectively depress the defects in CZT crystal.

**Key words:** CdZnTe; defect; PAT; Te inclusions

碲锌镉( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , 简称 CZT)具有禁带宽度大、电阻率比较高、载流子迁移率和寿命乘积大、平均原子数比较高, 而且各个性能指标都可以通过调整 Zn 成分来控制 and 选择等特点, 使得它在很多

领域得到了广泛的应用. 用 CZT 做核辐射探测器(如  $\gamma$  射线和 X 射线)不仅能量分辨率、时间分辨率和探测效率等各项指标都可与 Ge、Si 探测器相媲美, 更重要的是 CZT 探测器不需要任何冷却设备就能

收稿日期: 2011-08-30; 收到修改稿日期: 2011-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(10675080); 上海市重点学科基金(S30107)

National Natural Science Foundation of China (10675080); Shanghai Leading Academic Disciplines (S30107)

作者简介: 李辉(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: lihuikkk@163.com

通讯作者: 闵嘉华, 副教授. E-mail: minjh@shu.edu.cn

在室温下工作, 体积较小且使用方便<sup>[1-4]</sup>. 它在高能量分辨率的能谱仪、高空间分辨率的成像装置和高能量的光子探测系统等领域的应用正在成为现实. 在医学、空间科学、机场、港口安检、核废料检测及其他核技术领域应用前景也非常广阔<sup>[5-8]</sup>.

目前, 国际上商业化的 CZT 晶体大都用高压布里奇曼法(HPB)生长, 价格十分昂贵. 低压布里奇曼法(LPB)由于设备简单、操作易控等优点, 成为研究的热点. 但是在低压布里奇曼法中, 由于 Cd 的蒸汽压高导致晶体中 Cd 挥发, 晶体偏离化学计量比产生大量的 Cd 空位和 Te 夹杂相, 这将降低晶体的电学性能<sup>[9-12]</sup>. 即使在精确控制 Cd/Zn 分压的条件下, 晶体电阻率也要比高压布里奇曼法生长的晶体低 1~2 个数量级, 且重复性较差. 如何改进低压布里奇曼方法, 生长出高性能 CZT 晶体是当前研究的主要目标.

采用布里奇曼法生长 CZT 晶体生长过程中, 尽管原材料可严格按化学计量比称量, 但由于块状原材料融化后石英坩埚上部存在一定的自由空间, 这会造成蒸气压较大的 Cd 组分的逃逸, 使熔体偏离化学计量比, 从而导致生长出的晶体容易产生 Cd 空位、Te 沉淀和夹杂相, 严重影响材料的电学性能和光学性能. 本工作通过控制坩埚自由空间量的大小采用低压布里奇曼法生长 CZT 晶体, 并通过正电子湮灭寿命谱仪和红外透过显微镜研究 CZT 晶体中的缺陷与生长晶体时坩埚自由空间量大小的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

在百级净化间内使用高精度的 AX504 型电子天平按所需化学配比称量高纯 Te(99.99999%)、Zn(99.99999%)和 Cd(99.99999%)原料, 称量精度达 0.1 mg, 然后将称量好的高纯料装入内壁镀有碳膜的石英坩埚中, 抽真空至  $10^{-4}$  Pa 封管, 封管时注意控制坩埚内的自由空间大小, 将封闭好的石英坩埚置于摇摆炉内合成 CZT 多晶锭, 用于 CZT 单晶生长. 单晶生长在垂直布里奇曼炉中进行, 所用的三根晶体在坩埚内的自由空间量分别占坩埚内部总空间量的 50%、25%和 5%, 记作 CZT-1、CZT-2 和 CZT-3. CZT 晶体在同一生长条件下生长完成后, 对三根晶锭进行晶片切割, 得到晶锭中相同部位的  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的(111)面晶片. 晶片使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光液进行机械抛光, 然后采用 5%的 Br-CH<sub>3</sub>OH 溶液进行化学抛光, 经过甲醇、丙酮、乙醇、去离子水依

次清洗后, 最终获得表面平整洁净的待测晶片样品.

### 1.2 性能与缺陷的表征

采用 OLYMPUS BX51 红外透射显微镜分析晶片中的 Te 夹杂相的密度和大小, 采用 ORTEC 正电子寿命谱仪分析晶片中的空位缺陷, 采用 AVATAR 370 型傅里叶红外光谱仪对 CZT 晶片进行红外透过率的测试, 采用 Keithley4200 型微型电流测试仪测定晶体的电阻率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 坩埚自由空间量对 CZT 晶体 Te 夹杂相的影响

对于 CZT 晶体而言, (111)面对于红外光是透明的, 因此可以通过红外透射显微镜来观察和统计晶片内部的 Te 夹杂相. 图 1(a)显示了坩埚自由空间量为坩埚空间总量的 50%的编号为 CZT-1 的晶片内部 Te 夹杂相的形貌与分布, 图中黑色阴影部分为 Te 夹杂相. 从图 1 可以看出, 晶体内部具有较多的 Te 夹杂相, Te 夹杂相的形状为四边形、三角形和六边形. 尺寸大于  $20\text{ }\mu\text{m}$  的 Te 夹杂含量较高. 图 1(b)为坩埚自由空间量减小为坩埚空间总量 25%的编号为 CZT-2 的晶片内部的 Te 夹杂相的形貌与分布, 与图 1(a)相比, 尺寸较大的 Te 夹杂相数量相对减少, 但是仍有相当多的尺寸小于  $20\text{ }\mu\text{m}$  的 Te 夹杂相存在于晶体之中. 图 1(c)为坩埚自由空间量减小为坩埚空间总量 5%的编号为 CZT-3 的晶片内部的 Te 夹杂相的形貌与分布, 与图 1(a)和(b)相比, 尺寸较大的 Te 夹杂相数量明显减少, 且 Te 夹杂相的尺寸也较小. 对每片晶片随机各取五个区域进行红外透射显微镜测试后, 计算得到各晶片中 Te 夹杂相密度分别为:  $6.67 \times 10^4/\text{cm}^2$ (CZT-1),  $9.24 \times 10^3/\text{cm}^2$ (CZT-2),  $2.36 \times 10^3/\text{cm}^2$ (CZT-3). 可见, 随着坩埚自由空间量的减小, CZT 晶体中的 Te 夹杂相密度降低了近 1 个数量级. 这说明, 通过减小坩埚自由空间量, 可以减少晶片中大尺寸 Te 夹杂相的数量, 降低了 Te 夹杂相密度.

### 2.2 坩埚自由空间量对 CZT 晶体的正电子湮灭寿命谱的影响

正电子湮灭测试仪器为 ORTEC 正电子谱仪, 实验测量中采用  $^{22}\text{Na}$  正电子源, 仪器的 FWHM 为 210 ps, 每个寿命谱的总计数为  $10^6$ . 图 2 为 CZT 晶体的正电子湮灭寿命谱, 将图 2 的正电子湮灭寿命谱用 Lifetime 软件解谱之后得到表 1 的正电子寿命参数结果, 寿命参数分别为  $\tau_1$  和  $\tau_2$ , 其强度分别为  $I_1$  和  $I_2$  ( $I_1+I_2=1$ ), 平均寿命  $\tau_{\text{av}}=\tau_1 \times I_1 + \tau_2 \times I_2$ .

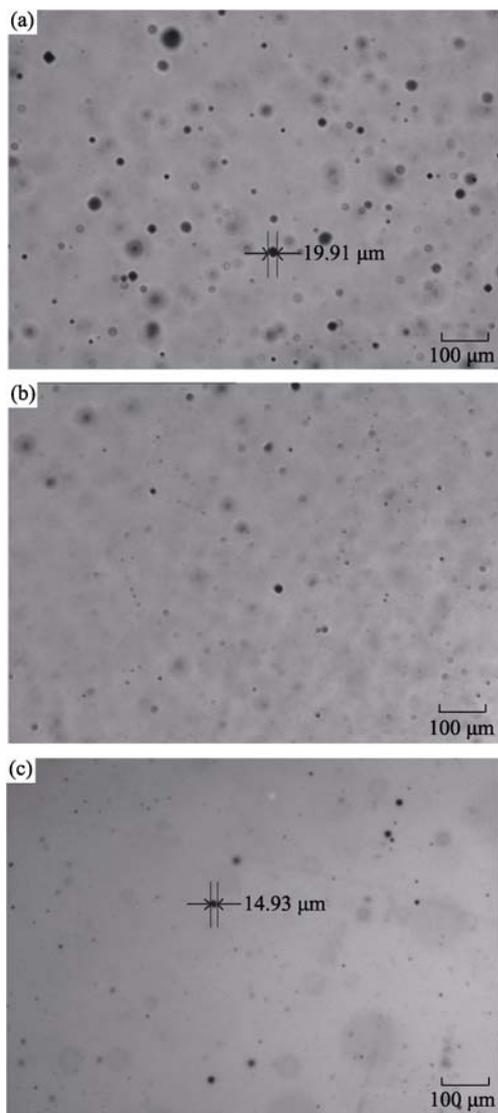


图 1 CZT 晶体红外透射显微照片  
Fig. 1 IR transmission images of CZT samples  
(a) CZT-1; (b) CZT-2; (c) CZT-3

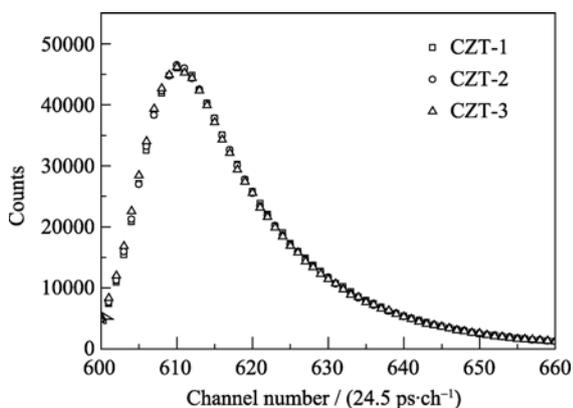


图 2 CZT 晶体的正电子寿命谱  
Fig. 2 Positron annihilation spectroscopy of CZT crystal

正电子在完整晶格中一般是自由湮灭, 若介质中存在空位或微结构缺陷(如空位团和位错), 正电子就容易被缺陷所捕获, 形成捕获态. 通常 CZT 晶

体中可能存在的点缺陷有空位、间隙原子以及替位缺陷. 一般情况下, 在 CZT 中正电子也可能被负离子、中性杂质以及位错等俘获形成弱的束缚态, 但这些缺陷对正电子寿命的影响较小, 可以暂不考虑它们对正电子形成的俘获. 另外, 间隙原子、替位缺陷也会与正电子形成浅的俘获效应, 而正电子在这些态的湮灭寿命与体材料差不多<sup>[13]</sup>, 它们对正电子寿命的影响也较小. 因此, 对于 CZT 单晶而言, 只有空位才是正电子的主要俘获势.

如果 CZT 中存在 Te 空位, 由于它带正电也不会俘获正电子而影响其寿命<sup>[14]</sup>, 而 Cd 空位带负电, 是正电子的俘获中心, 对正电子寿命影响最大. 在 CZT 单晶中, Zn 元素只是对 Cd 元素的一种替代, 它占据 Cd 原子的位置, 在 Cd 原子的位置上随机分布, 形成的阳离子空位也带负电, 在这种意义上, 可以认为所有阳离子空位都是等效的.

从表 1 可以看出, 随着坩埚自由空间量占总空间量比例的减小, 对应正电子自由态和单空位捕获湮灭综合寿命的参数  $\tau_1$  和对应空位团、微结构缺陷捕获湮灭综合寿命的长寿命值  $\tau_2$  以及对应缺陷尺寸和浓度大小的平均寿命值  $\tau_{av}$  均在减小. 这表明, 随着坩埚自由空间量占总空间量比例的减小, Cd 组分的挥发受到抑制, 晶体内的 Cd 空位及微结构缺陷在减少.

### 2.3 坩埚自由空间量对 CZT 晶体红外透过率的影响

为了进一步表征坩埚自由空间量对晶体性能的影响, 对三根晶体进行红外透过率测试. 红外透过率是一种简洁有效地评价 CZT 晶体性能的方法. 一般来说, 对于本征 CZT 晶体来说, 红外透过率由以下公式得到:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-(\alpha+\sigma)d}}{1-R^2 e^{-2(\alpha+\sigma)d}} \quad (1)$$

反射率  $R=0.21$ ,  $d$  为厚度,  $a$  为吸收系数.

在 CZT 晶体的红外透过率测试中, Te 夹杂相的散射效应与其尺寸存在密切的关系. 根据 Vydyanath 等<sup>[15]</sup>的研究, 只有尺寸大于  $5 \mu\text{m}$  的 Te 夹杂相能够明显影响散射, 降低晶体红外透过率, 而尺寸小于  $5 \mu\text{m}$  的则对红外透过率无明显影响.

表 1 CZT 晶体的正电子寿命参数

Table 1 Positron annihilation lifetime of CZT crystal					
Samples	$\tau_1/\text{ps}$	$\tau_2/\text{ps}$	$I_1/\%$	$I_2/\%$	$\tau_{av}/\text{ps}$
CZT-1	308.8	804	96.64	3.36	325.4
CZT-2	305.2	747	95.74	4.26	324.0
CZT-3	304.6	715	95.42	4.58	323.4

本实验采用 AVATAR 370 型傅里叶红外光谱仪对 CZT-1、CZT-2、CZT-3 晶片进行红外透过率的测试, 测定了室温下晶片在  $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围内的透过率图谱, 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 坩埚自由空间量为坩埚空间总量的 50% 的 CZT-1 晶片的平均红外透过率在 42.5% 左右。坩埚自由空间量占坩埚空间总量 25% 的编号为 CZT-2 晶体平均红外透过率在 48.4% 左右, 相比 CZT-1 晶体的平均红外透过率有较大的提升。坩埚自由空间量占坩埚空间总量 5% 的 CZT-3 的晶体的平均红外透过率为 56%, 显著升高, 并且透过率曲线随着波数的变化呈现高平直型。结合 Te 夹杂相红外透过显微形貌分析可以看出, 随着坩埚自由空间量的减小, 晶体的 Te 夹杂密度降低, 红外透过率显著升高。这表明随着坩埚自由空间量的减少, Cd 组分的挥发受到抑制, 从而降低了熔体中组分的偏离, 使 Te 夹杂的数目和尺寸均有降低, 因而提高了晶体的红外透过率; 另一方面, Cd 组分的挥发受到抑制, 降低了 Cd 空位浓度, 因而减少了自由载流子的浓度, 从而也在一定程度上提高了红外透过率。

#### 2.4 坩埚自由空间量对 CZT 晶体电阻率的影响

电阻率是 CZT 晶体用于制备探测器的性能参数之一。高的电阻率允许探测器使用大的偏压而具有较低的漏电流, 从而降低了探测器的噪声, 提高探测器的能量分辨率。晶片电阻率的测定是在 Keithley4200 型微型电流测试仪上进行的。晶片经过机械抛光和化学腐蚀后, 用甲醇多次清洗后采用高纯氮气吹干, 迅速采用  $10^{-4}$  的  $\text{AuCl}_3$  水溶液在晶片的两面制备电极。然后用高纯氮气吹干成膜, 获得欧姆接触。电阻率测定结果如表 2 所示。

可见, 随着坩埚自由空间量的减少, 晶体电阻率逐渐增大。这是因为随着坩埚自由空间量的减少,

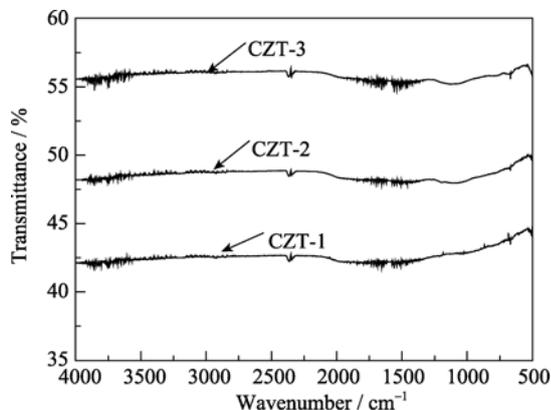


图 3 CZT 晶体的红外透过率图谱

Fig. 3 Infrared transmittance spectra of CZT crystal

表 2 CZT 晶体的电阻率

Table 2 The resistivity of CZT crystal

Samples	Free-space volume	$\rho / (\Omega \cdot \text{cm})$
CZT-1	50%	$4.05 \times 10^7$
CZT-2	25%	$6.01 \times 10^8$
CZT-3	5%	$8.98 \times 10^9$

Cd 组分的挥发受到抑制, 降低了晶体中 Cd 空位浓度, 从而降低了晶体中载流子浓度, 电阻率提高。另外, Te 夹杂相大小和密度的大幅减少也有利于提高晶体的电阻率。从表 2 可以看出坩埚自由空间量占坩埚空间总量 5% 的编号为 CZT-3 的晶体, 电阻率接近  $10^{10}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  数量级, 满足辐射探测器对电阻率的要求。

### 3 结论

本研究主要讨论了布里奇曼法生长 CZT 晶体过程中坩埚自由空间量对 CZT 晶体性能的影响。晶体生长过程, 坩埚自由空间量分别占坩埚内总空间量 50%、25%、5% 生长出三根 CZT 晶体, 并对 CZT 晶片采用红外透过显微镜、正电子湮灭寿命谱、红外透过率、IV 测试进行表征, 主要得到了如下结论。

随着坩埚自由空间量的减少, 晶体中 Te 夹杂相密度从  $6.67 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$  降低到  $2.36 \times 10^3\text{ cm}^{-2}$ , 且 Te 夹杂相尺寸减小。

随着坩埚自由空间量的减小, CZT 晶体的正电子平均寿命值从 325.4 ps 降低到 323.4 ps, 表明晶体的 Cd 组分的挥发受到抑制, 晶体的 Cd 空位浓度及微结构缺陷减少。

随着坩埚自由空间量的减少, 晶体的红外透过率从 42.5% 升高到 56%, 电阻率由  $4.05 \times 10^7\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  升高到  $8.98 \times 10^9\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ , 进一步表明坩埚中自由空间量的减小能够有效地降低了晶体中的缺陷浓度。

#### 参考文献:

- [1] Eisen Y, Shor A. CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma ray detectors. *J. Cryst. Growth*, 1998, **184-185**: 1302-1312.
- [2] Verger L, Bonnefoy J P, Glasser F, et al. New developments in CdTe and CdZnTe detectors for X and gamma-ray applications. *J. Electron. Mater.*, 1997, **26(6)**: 738-744.
- [3] Sang Wen-Bin, Qian Yong-Biao, Shi Wei-Min, et al. Equilibrium partial pressures and crystal growth of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . *J. Cryst. Growth*, 2000, **214-215**: 30-34.
- [4] Tumer T O, Yin Shi, Cajipe Victoria, et al. High-resolution pixel

- detectors for second generation digital mammography. *Nucl. Instrument. Methods A*, 2003, **497(1)**: 21–29.
- [5] Czock K H, Arlt R. Use of CdZnTe detectors to analyze gamma emission of safeguards samples in the field. *Nucl. Instrument. Methods A*, 2001, **458(1/2)**: 175–182.
- [6] Camarda G S, Bolotnikov A E, Cui Y, *et al.* CdZnTe Room-temperature Semiconductor Gamma-ray Detector for National-security Applications, Applications and Technology Conference, IEEE Long Island, May 2007, 1–8.
- [7] Bavdaz M, Peacock A, Owens A, *et al.* Future space applications of compound semiconductor X-ray detectors. *Nucl. Instrument. Methods A*, 2001, **458(1/2)**: 123–131.
- [8] Abbas K, Morel J, Etcheverry M, *et al.* Use of miniature CdZnTe  $x/\gamma$  detector in nuclear safeguards: characterisation of spent nuclear fuel and uranium enrichment determination. *Nucl. Instrument. Methods A*, 1998, **405(1)**: 153–158.
- [9] Bolotnikov A E, Abdul-Jabbar N M, Babalola O S, *et al.* Effects of Te Inclusions on the Performance of CdZnTe Radiation Detectors. Nuclear Science, Honolulu, 2007, 1788–1797.
- [10] Rudolph P. Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals—a review. *Crystal Research and Technology*, 2003, **38(7/8)**: 542–554.
- [11] Yang G, Bolotnikov A E, Cui Y, *et al.* Impurity gettering effect of Te inclusions in CdZnTe single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **311(1)**: 99–102.
- [12] Hossain A, Bolotnikov A E, Camarda G S, *et al.* Defects in cadmium zinc telluride crystals revealed by etch-pit distributions. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310(21)**: 4493–4498.
- [13] Dlubek G, Brummer O, Plazaola F, *et al.* Positron study of native vacancies in doped and undoped GaAs. *J. Phys. C:Solide State Phys.*, 1986, **19(3)**: 331–344.
- [14] Gely-Sykes C, Corbel C, Triboulet R. Positron trapping in vacancies in indium doped CdTe crystals. *J. Solid State Communications*, 1991, **80(1)**: 79–83.
- [15] Vydyanath H R, Ellsworth J A, Parkinson J B. Thermomigration of Te precipitates and improvement of (Cd,Zn)Te substrate characteristics for the fabrication of LWIR (Hg,Cd)Te photodiodes. *J. Electronic Materials*, 1999, **22(8)**: 1073–1080.