

文章编号: 1000-324X(2008)05-1049-05

高阻 In 掺杂 CdZnTe 晶体缺陷能级的研究

李 刚¹, 桑文斌¹, 闵嘉华¹, 钱永彪² 施朱斌¹, 戴灵恩¹, 赵 岳¹

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 华瑞科学仪器(上海)有限公司 传感器工程技术中心, 上海 201821)

摘 要: 利用低压垂直布里奇曼法制备了不同 In 掺杂量的 CdZnTe 晶体样品, 采用低温光致发光谱 (PL)、深能级瞬态谱 (DLTS) 以及霍尔测试等手段研究了 In 掺杂 CdZnTe 晶体中的主要缺陷能级及其可能存在的补偿机制. PL 测试结果表明, 在 In 掺杂样品中, In 原子占据了晶体中原有的 Cd 空位, 形成了能级位于 $E_c-18\text{meV}$ 的替代浅施主缺陷 $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$, 同时 $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$ 还与 $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$ 形成了能级位于 $E_v+163\text{meV}$ 的复合缺陷 $[(\text{In}_{\text{Cd}}^+-\text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$. DLTS 分析表明, 掺 In 样品中存在导带以下约 0.74eV 的深能级电子陷阱能级, 这个能级很可能是 Te 反位 $[\text{Te}_{\text{Cd}}]$ 施主缺陷造成的. 由此, In 掺杂 CdZnTe 晶体的电学性质是 In 掺杂施主缺陷、Te 反位深能级施主缺陷与本征受主缺陷 Cd 空位和残余受主杂质缺陷补偿的综合结果.

关 键 词: 碲锌镉; 低温 PL; 深能级瞬态谱; 缺陷能级

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Study on the Defect Energy Levels of High Resistivity
In-doped CdZnTe CrystalsLI Gang¹, SANG Wen-Bin¹, MIN Jia-Hua¹, QIAN Yong-Biao², SHI Zhu-Bin¹, DAI Ling-En¹, ZHAO Yue¹

(1. School of Material Science and Technology, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. RAE Engineering Center, RAE Systems Inc., Shanghai 201821, China)

Abstract: Samples with different In dopant concentrations were grown by Low Pressure Vertical Bridgman Method. Low temperature photoluminescence (PL) spectra, Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) and high resistivity Hall test were used to study major defects in high resistivity In-doped CdZnTe crystal and its possible compensating mechanism. The PL spectra showed that in the In-doped CdZnTe samples of high resistivity, In dopants occupied Cd vacancies, which would exist in undoped CdZnTe crystal, forming shallow donor defect $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$, located at $E_c-18\text{meV}$, and the $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$ interacted with $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$ to form a complex defect $[(\text{In}_{\text{Cd}}^+-\text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ at $E_v+163\text{meV}$. The DLTS results showed that a deep level donor defect was found at 0.74eV below the conduction band, representing probably the energy level of antisite defect $[\text{Te}_{\text{Cd}}]$. The results indicated that the electrical properties of In-doped CdZnTe crystals were dominated by a comprehensive compensating consequence among In donor defects, deep level donor defect Te antisites, intrinsic acceptor defect Cd vacancies and other impurities acceptor defects.

Key words: CdZnTe; low temperature PL; deep level transient spectroscopy; defect levels

1 引言

CdZnTe 具有较高的平均原子序数和较大的禁带宽度, 所以用这种材料制备的探测器具有较大的

吸收系数、较高的计数率, 尤其是不需任何的冷却设备就能在室温下工作^[1,2]. 但由于 CdZnTe 熔体的 Cd 分压要比 Te 分压高 $1\sim 2$ 个数量级, 所以采

收稿日期: 2007-11-20, 收到修改稿日期: 2008-02-18

基金项目: 国家自然科学基金 (10675080); 上海市重点学科建设项目 (T0101)

作者简介: 李 刚 (1983-), 男, 硕士研究生. E-mail: frail@shu.edu.cn

用传统的布里奇曼法熔体生长 CdZnTe 晶体时,组分容易偏离化学计量比,即产生 Cd 空位,导致晶体电阻率下降.近年来研究发现,在低压布里奇曼法生长 CdZnTe 晶体中加入 In 施主杂质可提高晶体电阻率和载流子寿命,并对 γ 射线有较高的灵敏度^[3-5].但是 In 是典型的 IIIA 族元素,其价电子构型为 $5S^25P^1$,其在 CdZnTe 中替代 Cd 位形成施主缺陷,可以获得高阻材料,也可获得 n 型低阻材料.这可能与晶体生长工艺参数以及热处理条件相关.对此,还尚缺乏深入了解,尤其是有关杂质与本征缺陷的相互作用与补偿机理.低温光致发光 (PL) 谱是研究 CdZnTe 晶体中缺陷能级的重要手段^[6,7],而深能级瞬态谱 (DLTS) 是分析深能级缺陷的有效方法^[8].本工作采用低温 PL 和 DLTS,结合高阻霍尔测试,研究高阻掺 In CdZnTe 晶体中的缺陷能级,分析讨论 In 施主与 Cd 空位等本征缺陷的相互作用与补偿机理.

2 实验

CdZnTe 晶体是由低压垂直布里奇曼法制备获得^[9].测试样品分别来自三次生长试验,其中 CZT-15、CZT-35 为掺 In 样品,其掺 In 量分别为 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 和 $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$,同时还选取未掺杂 CdZnTe 晶体 (CZT-05) 作为对比.样品首先使用金刚砂颗粒进行双面研磨,然后用 Al_2O_3 悬浮液来机械抛光,直至样品表面呈镜面后用超声清洗晶片,然后用 BM 腐蚀液 (5%Br+ 甲醇) 和 LB 腐蚀液 (2%Br+20% 乳酸 + 乙二醇) 进行化学腐蚀抛光,并用甲醇冲洗腐蚀表面,最后用氮气吹干备用.

低温 PL 谱测试采用低温氦循环光致发光系统.系统的激光器为氦-氖激光器,激光波长为 655nm,激光衰减 10000 倍,积分时间 $2\text{s} \times 2$,采用 600/mm 光栅,观测镜头为 50 倍.系统利用液氮循环制冷,最低温度可达 4.2K. DLTS 由 DLTS-HRCV 型深能级瞬态谱仪测得.整个测试台浸入到液氮中,冷却到温度 78K.测试样品的升温控制速度:在 77~90K 时, $0.05 \sim 0.08\text{K/s}$; 90~300K 时, $0.02 \sim 0.05\text{K/s}$; 300~360K 时, $0.08 \sim 0.1\text{K/s}$.最高温度可升至 360K.晶体的电学性能是通过 HL500PC 型高阻霍尔效应测试系统得到.

3 结果和讨论

3.1 CdZnTe 晶体的低温 PL 谱

图 1 为 CdZnTe 晶体在 5K 时的 PL 谱.由图

1(a) 中的曲线 a 可以看到,掺 In CdZnTe 晶体的 PL 谱,主要包括峰位位于 1.653eV 强度较高的施主束缚激子峰 (D^0, X)、位于 1.641eV 强度较弱的受主束缚激子峰 (A^0, X)、位于 1.608eV 施主受主对 (D, A) 复合发射峰、峰值在 1.488eV 附近发射带以及峰位位于 1.658eV 的自由激子峰 X.由图 1(b) 可知,未掺杂 CdZnTe 晶体的 PL 谱,主要包括峰位位于 1.641eV 中性受主束缚激子峰 (A^0, X),以及强度相对较弱峰位在 1.601eV 的施主受主对复合发射峰 (D, A).一般认为, (A^0, X) 是由与 Cd 空位有关的受主缺陷束缚自由激子造成的^[7,10].

通过比较 In 掺杂晶体和未掺杂晶体的 PL 谱线可以发现, In 掺杂晶体的 PL 谱有以下特征:其一、掺 In 晶体在 1.653eV 处出现了一个新的中性施主束缚激子峰 (D^0, X),而中性受主束缚激子峰 (A^0, X) 的强度则大大降低,应是 Cd 空位被掺入的 In 原子所占据,形成了起类氢浅施主作用的替代缺陷 [In_{Cd}^+],导致相应的 Cd 空位浓度大为降低.其二、掺 In 晶体中的施主受主对 (DAP) 发射峰大为增强,这可能是由于在与 Cd 空位补偿后,依然存在一定数量的 In 施主,这些过量的 In 与晶体中的

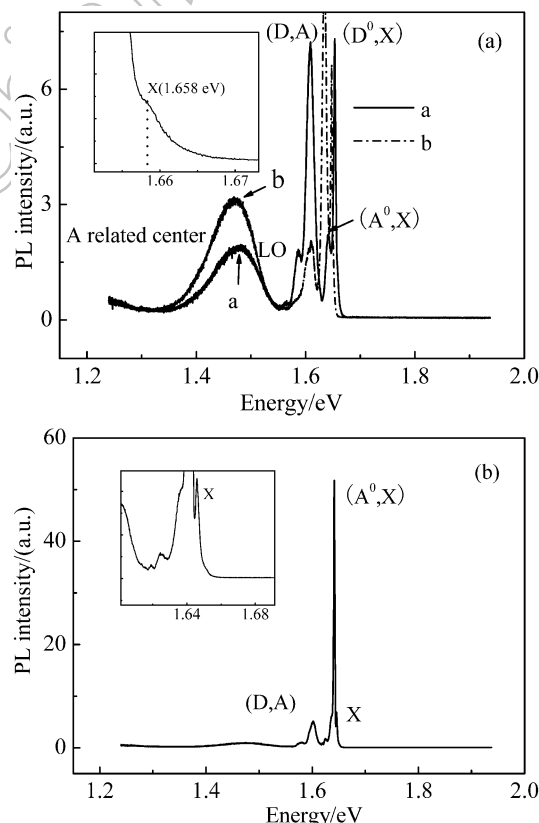


图 1 CdZnTe 晶体在 5K 时的 PL 谱

Fig. 1 PL spectra of CdZnTe crystals at 5K

(a) In-doped (a: CZT-15, b: CZT-35); (b) Undoped (CZT-05)

一些残余受主杂质如 Na、Li、N 等复合, 从而使 (D, A) 峰得到加强. 其三、掺 In 晶体中出现了峰值位于 1.488eV 的所谓的 A 中心发射带, 这可能是由 $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$ 和 $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$ 之间的相互作用, 形成的复合缺陷 $[(\text{In}_{\text{Cd}}^+ - \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ 所致^[11].

图 1(a) 中曲线 a 的掺 In 浓度为 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 而曲线 b 为 $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. 通过比较图中的曲线 a 和 b 可以发现, 在曲线 b 中中性受主束缚激子峰 (A^0, X) 消失, 而中性施主受主对 (D, A) 峰以及 A 中心发射带却有所增强. 这可能是由于掺 In 量的增加, In 相关的缺陷即 $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$ 、 $[(\text{In}_{\text{Cd}}^+ - \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$ 的浓度增高, Cd 空位补偿更加完全. 这些现象也进一步说明 (A^0, X)、(D, A) 以及 A 中心的强度是与 In 有关, 而不是晶体中的其它杂质所致.

In 掺杂 CdZnTe 晶体 (CZT-15) 的 PL 谱与温度的关系如图 2 所示, 可以发现, 随着温度从 5K 升高到 80K, 各个位置的发光峰均有不同程度的降低, 有些峰下降得很快, 直至消失. 这主要是热淬灭的缘故, 电子和空穴不再以发光的形式跃迁, 而是主要通过热激发非辐射跃迁. 此外, 还可以看出, 随着温度的升高, 所有的发光峰位均向低能量方向移动. 这是因为随着温度的升高, 样品的禁带宽度逐渐减小, 晶格常数略微变大所造成的. 这一实验结果与掺 In CdTe 晶体的理论结果符合较好^[12].

3.2 CdZnTe 晶体的深能级瞬态谱 (DLTS)

图 3 为 CdZnTe 样品在 80~360K 的温度范围内的 DLTS 谱, 其中 (a) 为 CZT-35 样品在 $e_n=0.173\text{ms}^{-1}$ 条件下测得的; (b) 为 CZT-05 样品在 $e_p=0.043\text{ms}^{-1}$ 条件下测得的. 从图 3 中可以看出, 掺 In 样品的 DLTS 曲线只有一个单峰 (a), 说明该样品中存在一个深能级电子陷阱; 而未掺杂样品

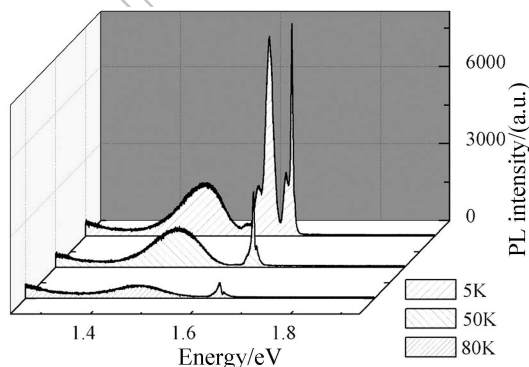


图 2 In 掺杂 CdZnTe 晶体 (CZT-15) 在不同温度下的 PL 谱

Fig. 2 PL spectra of In-doped CdZnTe (CZT-15) at different temperatures

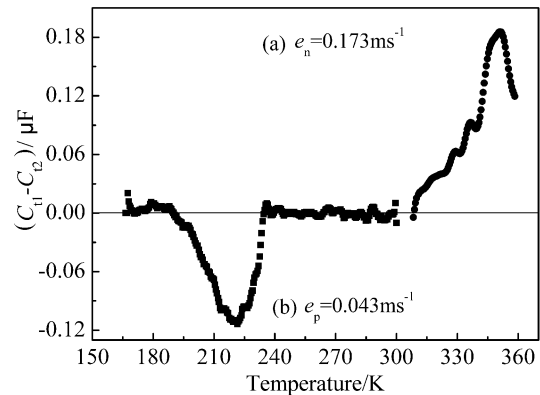


图 3 CdZnTe 晶体的深能级瞬态谱 (DLTS)

Fig. 3 Deep Level Transient Spectra of CdZnTe crystals

(a) In-doped CZT-35; (b) Undoped CZT-05

的 DLTS 曲线也只有一个单峰 (b), 说明该样品中存在一个深能级空穴陷阱. 测得的 DLTS 谱峰的高度反映了缺陷的隙态密度^[13]. 电子发射几率 e_n 、空穴发射几率 e_p 是由取样积分平均器的输出信号为极大值时 (即瞬态谱的峰值) 所对应的指数信号的时间常数 τ_{\max} , 数学表达式为:

$$e = \frac{1}{\tau_{\max}} = \frac{\ln t_2 - \ln t_1}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

其中 t_1 和 t_2 分别为取样积分平均器的取样时间. $(1/\tau_{\max})$ 为率窗值. 改变率窗值, 可以得到不同的深能级瞬态谱. 按 $\ln(e_n/T^2)$ 对 $1/T$ 和 $\ln(e_p/T^2)$ 对 $1/T$ 作函数曲线, 根据曲线的斜率可求得深能级位置, 如图 4 所示. 从图 4(a) 可得到掺 In 样品中深能级电子陷阱能级为导带以下约 0.74eV, 这个结果接近 Berding^[14] 关于反位缺陷 $[\text{Te}_{\text{Cd}}]$ 的理论计算值 0.75eV. 由图 4(b) 可得到未掺杂样品中深能级空穴陷阱能级为价带以上 0.45eV, 这个数据接近文献 [15,16] 报道的 Cd 空位能级, 其数值在价带上 0.47eV 以内. 但是在未掺杂样品的 DLTS 中反位缺陷 $[\text{Te}_{\text{Cd}}]$ 并没有得到反映, 这可能与晶体生长条件有关, 但其确切原因还有待进一步深入研究.

3.3 CdZnTe 晶体的电学性能

CdZnTe 晶体样品霍尔测试结果如表 1 所示. 从表中可以看出, CdZnTe 样品的电学性能与其掺杂浓度直接相关. 掺 In 样品的电阻率要远高于未掺杂样品, 且导电类型不同, 掺 In 样品的导电类型为 n 型而未掺杂样品为 p 型. 因此可以推测, 未掺杂样品中 Cd 空位浓度对其电学性能起决定作用; 而掺杂样品由于 In 施主的引入, 对 Cd 空位及其他杂质受主的补偿作用, 形成了对其电学性能起决定作用的 In 替代缺陷 $[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$, 因此样品的导电类型转

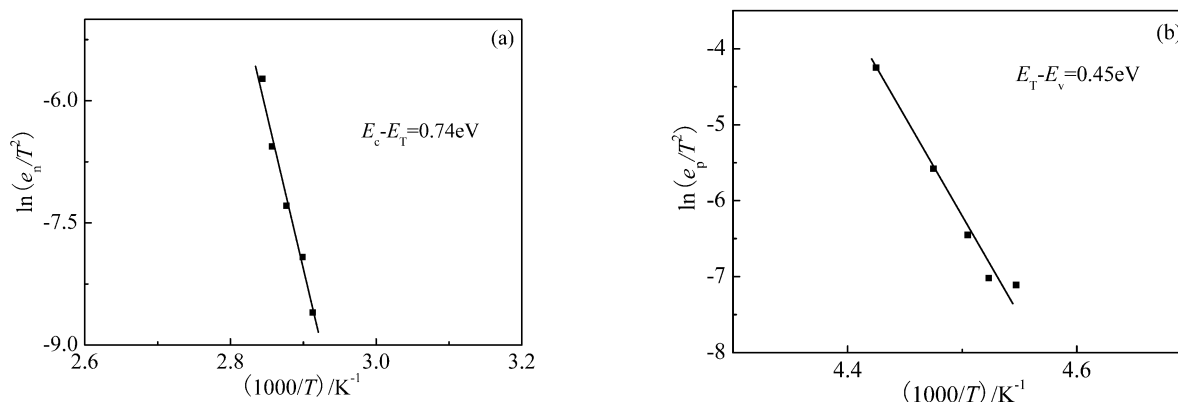


图 4 深能级发射率与温度之间的关系

Fig. 4 Temperature dependence of deep level emission rate

(a) In-doped CZT-35; (b) Undoped CZT-05

表 1 不同掺 In 量的 CdZnTe 样品的电学性质

Table 1 Electrical properties of CdZnTe crystal with different In dopant concentration

Sample	In dopant concentration/cm ⁻³	Carrier density/cm ⁻³	Mobility /cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	Resistivity /Ω·cm	Conduction type
CZT-03	0	1.23×10 ¹⁰	62.1	8.20×10 ⁶	p
CZT-15	5×10 ¹⁷	1.77×10 ⁶	189.0	1.87×10 ¹⁰	Weak n
CZT-35	7×10 ¹⁷	1.06×10 ⁸	153.0	3.85×10 ⁸	n

变成 n 型. 同时, 从表中还可以看到, 掺 In 浓度高的样品电阻率比掺 In 浓度低的样品要低, 这可能是由于 In 施主在与 Cd 空位完全补偿后还有剩余的 In 施主, 掺 In 量愈多晶体中剩余载流子浓度愈高, 因而电阻率会降低. 实际上, 晶体的导电类型以及载流子浓度可能是由晶体中 Cd 空位、Te 反位缺陷以及施主 In 共同作用的结果^[12], 因此与掺 In 量以及熔体的化学计量比条件相关.

3.4 In 掺杂 CdZnTe 晶体中的缺陷能级

根据低温 PL 以及 DLTS 的测试与分析结果, 可以推测高阻 In 掺杂 CdZnTe 晶体中的一些主要缺陷能级, 如图 5 所示. 根据研究表明^[17], CdZnTe 自由激子束缚能约为 10.8 meV, 即位于导带下约 10.8 meV 处, 由此根据自由激子峰的峰位 (1.658 eV) 可计算出晶体的禁带宽度, 其值为 1.669 eV. 由于 In 施主能级与 (D⁰, X) 对应的能量相比在数值上小 2.5 meV^[17], 而 (D⁰, X) 峰位于 1.653 eV, 因此 [In_{Cd}⁺] 的能级位置在导带下 18 meV, 这一结果与 M. Rub 等人的结果^[18] 相似. 施主受主对发射峰 (D, A) 位于 1.601 eV, 因此对应的受主能级位置在 E_v+50 meV^[6], 很可能是 Na、Li、N 等残余受主杂质能级^[19,20]; A 中心的峰位在 1.488 eV, 由于其反映的是 [In_{Cd}⁺] 与 [(In_{Cd}⁺-V_{Cd}²⁻)⁻] 施主受主对跃迁, 因此 A 中心对应的能级位置应在 E_v+163 meV^[8], 这一结果接近文献

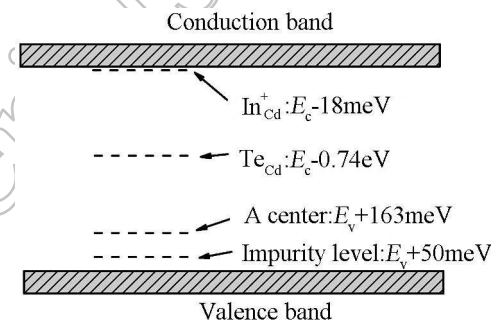


图 5 高阻 In 掺杂 CdZnTe 晶体中的主要缺陷能级示意图

Fig. 5 Dominant defect energy levels in high resistivity In-doped CdZnTe crystals

[21,10] 的结果.

4 结论

采用低温 PL 以及 DLTS 等手段研究了 In 掺杂 CdZnTe 晶体中的主要缺陷能级及其可能存在的补偿机制. 结果表明, 在 CdZnTe 晶体中的掺 In 量对晶体中的缺陷类型、浓度以及缺陷的补偿作用产生较大影响. 在未掺杂 CdZnTe 样品中, 本征缺陷 Cd 空位对晶体电学性能起决定作用. 在掺杂样品中, 晶体中的 Cd 空位被 In 原子所占据, 形成了替代浅施主缺陷 [In_{Cd}⁺], 其能级位于 E_c-18 meV; 而

$[\text{In}_{\text{Cd}}^+]$ 还会与 $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}]$ 作用形成能级位于 $E_v+163\text{meV}$ 的复合缺陷 $[(\text{In}_{\text{Cd}}^+-\text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-]$; 同时导带以下约 0.74eV 的深能级施主缺陷即反位缺陷 $[\text{Te}_{\text{Cd}}]$, 一起参与补偿本征受主缺陷 Cd 空位和残余受主杂质缺陷。因此, In 掺杂 CdZnTe 晶体的电学性质是 In 掺杂施主缺陷、Te 反位深能级施主缺陷与本征受主缺陷 Cd 空位和残余受主杂质缺陷补偿的综合结果。

参考文献

- [1] Tümay O Tümer, Shi Yin, Victoria Cajipe, *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2003, **497** (1): 21–29.
- [2] Limousin O. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2003, **504** (1–3): 24–37.
- [3] Sang Wenbin, Qian Yongbiao, Shi Weiming, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2000, **214–215**: 30–34.
- [4] Fochuk P, Panchuk O, Feychuk P, *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, **458** (1–2): 104–112.
- [5] Chu Muren, Terterian Sevag, Ting David, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2001, **79** (17): 2728–2730.
- [6] Li Qiang, Jie Wanqi, Fu Li, *et al.* *Journal of Applied Physics*, 2006, 100 (1): 013518–1–4.
- [7] Taguchi T, Ray B. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1983, **6** (2): 103–162.
- [8] Verity D, Shaw D, Bryant F J, *et al.* *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982, **15** (19): L573–L583.
- [9] Liu Hongtao, Sang Wenbin, Yuan Zheng, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36** (6): 1016–1019.
- [10] Yang Ge, Jie Wangqi, Li Qiang, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2005, **283** (3–4): 431–437.
- [11] Fiederle M, Fauler A, Konrath J. *et al.* *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, **51** (41): 1864–1868.
- [12] Seto S, Suzuki K, Abastillas V N Jr, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2000, **214–215**: 5–8.
- [13] Lang D V. *Journal of Applied Physics*, 1974, **45** (7): 3023–3032.
- [14] Berding M A. *Applied Physics Letters*, 1999, **74** (4): 552–554.
- [15] Meyer B K, Stadler W. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **161** (1–4): 119–127.
- [16] Lee E Y, McChesney J L, James R B, *et al.* Compensation and trapping in semi-insulating CdZnTe, Proceedings of the 1999 Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics, Denver, CO, USA, 1999, 115–128.
- [17] Franc J, Hlidak P, Moravec P, *et al.* *Semiconductor Science And Technology*, 2000, **15** (6): 561–564.
- [18] Rüb M, Achtziger N, Meier J, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 1994, **138** (1–4): 285–289.
- [19] Molya E, Pautrat J L, Saminadayar K, *et al.* *Physical Review B*, 1984, 30, 003344.
- [20] Molya E, Saminadayar K, Pautrat J L, *et al.* *Solid State Communications*, 1983, **48** (11): 955–960.
- [21] Franc J, Babentsov V, Fiederle M, *et al.* *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, **51** (3): 1176–1181.