

溶剂熔区移动法生长 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体的工艺优化研究

凌云鹏, 闵嘉华, 梁小燕, 张继军, 杨柳青, 温旭亮, 张 滢,
李 明, 刘兆鑫, 王林军, 沈 悦

(上海大学 电子信息材料系, 上海 200444)

摘 要: 为了解决 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (CZT)晶体生长温度高、单晶率低、成分不均匀等问题, 采用溶剂熔区移动法(THM)在优化工艺参数下生长了掺 In 的 CZT 晶体, 在优化晶体的生长温度、固液界面处的温度梯度、原位退火过程等生长条件后, 生长出直径为 45 mm 的低 Te 夹杂浓度、高电阻率、高透过率、均匀的高质量 CZT 晶体。X 射线衍射结果显示, 晶体的结晶性较好、Zn 成分轴向偏析小。红外透过光谱测试结果显示, 晶体内部的杂质、缺陷水平相对较少, 晶体整体的红外透过率在 60%左右。紫外-可见光吸收光谱测试结果也进一步表明, 晶体的均匀性良好。采用红外显微镜对晶体内部的 Te 夹杂形貌及其尺寸进行观察, 结果表明 Te 夹杂的尺寸主要分布在 0~10 μm 之间。采用直流稳态光电导技术测得电子的迁移率寿命积约为 $8 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}$ 。

关 键 词: 溶剂熔区移动法; $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$; 红外透过率; 直流稳态光电导

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Process Parameters Optimization for $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ Crystal Grown by Traveling Heater Method

LING Yun-Peng, MIN Jia-Hua, LIANG Xiao-Yan, ZHANG Ji-Jun, YANG Liu-Qing, WEN Xu-Liang,
ZHANG Ying, LI Ming, LIU Zhao-Xin, WANG Lin-Jun, SHEN Yue

(Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: To overcome the shortages of high growth temperature, low single crystal ratio and inhomogeneous composition of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (CZT) crystal growth, the In-doped CZT crystal was grown by traveling heater method through optimized growth process parameters. High quality CZT crystals with diameter of 45 mm were grown after optimizing crystal growth temperature, temperature gradient at solid-liquid interface and *in-situ* annealing process, which had high resistivity, high transmittance, excellent uniformity, and low concentration of Te inclusions. Moreover, the patterns of wafer and powder X-ray diffraction showed that the crystallinity and the segregation of CZT were improved. Infrared transmittance spectra indicated that the level of impurities and defects was low in the crystal and the overall infrared transmittance of the crystal was about 60%. And UV-visible light absorption spectrum presented good uniformity of the crystal. Te inclusions in the crystal were observed by Infrared microscope, and it was found that Te inclusions were mainly distributed between 0–10 μm . In addition, mobility-life

收稿日期: 2016-11-28; 收到修改稿日期: 2017-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(11505109, 11675099, 11275122); 上海市科委重点项目(11530500200, 15520500200); 上海市教育委员会科研创新项目(12ZZ096); 上海市教育委员会重点学科基金(S30107)

National Natural Science Foundation of China (11505109, 11675099, 11275122); Science and Technology Commission of Shanghai, China (11530500200, 15520500200); Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (12ZZ096); Shanghai Leading Academic Discipline Project of Shanghai Municipal Education Commission (S30107)

作者简介: 凌云鹏(1992–), 男, 硕士. E-mail: lypshu@163.com; 1244798988@qq.com

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

product for electrons of the crystal obtained was $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ by direct current photoconductivity technique.

Key words: traveling heater method; $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$; infrared transmittance; direct current photoconductivity

化合物半导体 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (CZT)是一种性能优异的 X、 γ 射线探测器, 因其相对较大且可调的禁带宽度, 大的平均原子序数, 高电阻率, 比较大的载流子迁移率寿命乘积以及较高的抗中子和质子辐射阈值, 能够在室温下工作, 使其在医学成像、空间科学、核废料检测及其他核技术等领域具有广阔的应用前景^[1-4]。高压垂直布里奇曼法、低压垂直布里奇曼法、物理气相输运法、垂直梯度凝固法等是常用的 CZT 晶体生长方法, 但是 CZT 晶体熔点高、Cd 蒸汽分压高、热导率低以及堆垛层错能低等特点, 使大体积质量优异的探测器级的单晶的生长非常困难, 这就限制了 CZT 晶体的广泛应用^[5-9]。

生长温度过高($>1100^\circ\text{C}$)大大地限制了大体积高质量 CZT 单晶的生长。首先, Cd 的蒸气压很高, 易造成晶体中 Cd 空位的增加, 使生长的晶体呈现 P 型半导体; 高温增加了晶体在降温过程中的热应力, 有利于位错、孪晶等的形成, 不利于单晶的生长; 最后, 高温提高了对坩埚的要求, 更容易在晶体中引入杂质缺陷^[10-12]。THM 法能够通过富 Te 溶剂控制晶体的生长温度, 适当降低 Cd 饱和蒸汽压, 并减少 Zn 组分从晶体头部至尾部的组分偏析, 从而提高宏观上组分的均匀性, 缩短降温过程会在一定程度上减少 Te 夹杂的形成, 并且富 Te 熔区也起到了杂质提纯的作用^[13-16]。本工作将生长温度降至 900°C , 采用(111)面籽晶引晶, 优化固液界面处的温度梯度、生长速度、坩埚旋转速度及退火过程等生长参数, 生长出直径为 45 mm 的 CZT 单晶, 并通过各种测试手段评估晶体单晶质量。

1 实验方法

采用纯度为 7N 的高纯 Cd、Zn、Te、In 作为原料, 以溶剂熔区移动法在 900°C 下生长 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体, 其中 In 掺杂量为 15×10^{-6} 。采用高纯石英坩埚合成 CZT 多晶料、富 Te 合金料及生长 CZT 单晶, 石英坩埚经过丙酮、王水及稀释的氢氟酸溶液浸泡后, 在内壁镀上一层均匀的碳膜以隔绝原料与石英坩埚的直接接触, 并增加内壁的光滑性, 降低粘附力。按照相图中 900°C 时的饱和 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 化学配比称量富 Te 合金料中各种原料, 再按照化学计量比称量多晶料 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 的各种原料及 In, 分别置于石英坩埚内, 并将坩埚的真空度抽至 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下

并熔封起来, 然后在摇摆炉中合成出富 Te 合金料和多晶料。长晶坩埚重复以上过程, 并在坩埚底部放置(111)面 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 籽晶进行定向生长, 从坩埚中取出合成的富 Te 料与多晶料, 将富 Te 合金料置于籽晶上, 并将多晶料置于富 Te 合金料上方。溶剂区及富 Te 合金料的高度为 5 cm, 多晶料的高度为 9.5 cm, 900°C 炉体的温度梯度约为 $30^\circ\text{C}/\text{cm}$, 炉体的移动速度为 0.3 mm/h , 坩埚的旋转速度为 5 r/min 。富 Te 合金料开始位于炉体的高温区, 随着炉体的不断上移, 溶剂区的上端不断熔入多晶料, 溶剂区的下端不断结晶, 达到动态平衡。

晶体生长结束后, 对晶体进行原位退火处理, 暂停炉体的移动, 并将炉温设为 800°C , 晶体在 800°C 下保温 48 h, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降温至 500°C , 并在 500°C 保温 24 h, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速度降至室温, 晶体生长过程结束。

使用内圆片切割机将晶体切割成晶圆片, 为了分析晶体生长的均匀性, 再从尾部至头部对晶片进行编号 1~28 号。之后再利用线切割机将每片晶圆片切割成晶片, 经过机械抛光和化学机械抛光获得光滑、洁净、无玷污的表面。表面处理后的晶片便可进行相应的测试, 通过化学沉积 AuCl_3 溶液在晶片上形成平面型 Au 电极, 用于电学性能测试^[17-19]。

2 结果与讨论

2.1 晶体的结晶质量测试

溶剂熔区移动法优化参数生长的晶体如图 1 所示, 晶体的外层包裹着一层均匀的银白色的 Te 层, 靠近晶体的尾部, 可以看见清晰的裂纹, 这是因为尾部为富 Te 合金, 而 CZT 与 Te 的热膨胀系数不同, 在最后的冷却过程中会产生一定的应力, 从而形成清晰的裂纹。

为了评价晶体的结晶质量, 分别对晶体进行制样, 研磨成粉末或切割成晶片, 晶片需进行细致的机械抛光和化学机械抛光。图 2 所示为晶体不同位置的粉末 XRD 图谱, 从单一的衍射结果看, 晶体的衍射峰相对强度很高, 与标准图谱很好地匹配, 且未发现其他物相的衍射峰, 这说明合成的晶体成分单一纯净, 结晶性很好。从不同轴向位置粉末的衍射结果看, 位置从头至尾的晶体粉末衍射峰整体发生非常小的偏移, 说明 Zn 含量随着轴向的变化非常小。

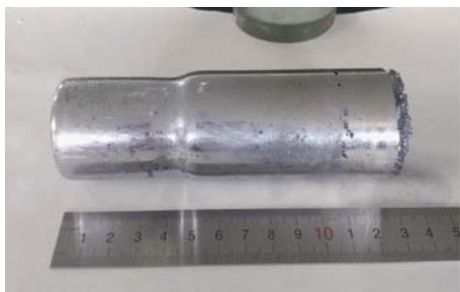


图 1 THM 法生长的 CZT 晶体的外观形貌图

Fig. 1 CZT crystal appearance grown by THM method

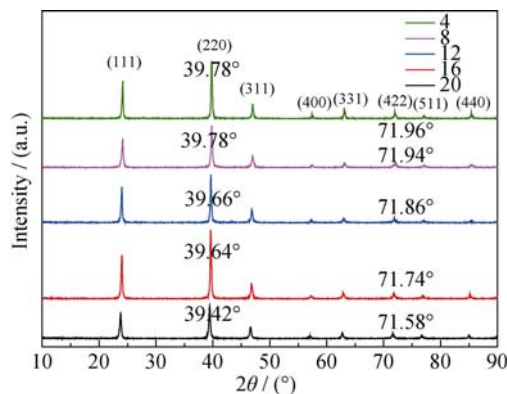


图 2 不同轴向位置晶体粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of CZT crystal powder distributed in different axial positions

图 3 为晶片的 X 射线衍射结果, 在 $2\theta=23.8^\circ$ 处出现了一条非常锐利的(111)面的单峰, 说明晶片的单晶质量非常高。

2.2 晶体的红外透过及紫外可见光吸收光谱分析

CZT 的红外透过光谱可在一定程度上反映晶体内部的缺陷、杂质及单晶质量, 晶体的红外透过率越高, 说明晶体内部的杂质、缺陷(例如 Te 夹杂、Te 沉淀)相对较少。通过紫外可见光吸收光谱, 可以粗略

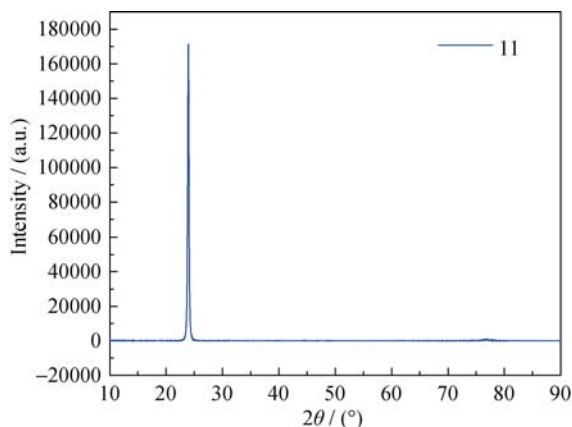


图 3 典型 CZT 晶片的 XRD 图谱

Fig. 3 Typical XRD pattern of CZT crystal wafer

地计算出晶体的禁带宽度, 从吸收边的陡峭程度也能够定性衡量晶体的质量。图 4 为不同轴向位置上晶片的红外透过测试结果, 晶片的透过率普遍在 60% 附近, 大大高于 VB 法及参数优化前生长的晶体^[20]。

图 5 为不同轴向位置上晶体的紫外可见光吸收光谱, 所有的吸收边均十分陡峭, 各个吸收边的偏移也非常小, 晶体的均匀性比较好。

2.3 Te 夹杂红外显微测试

用 Olympus BX51 红外显微镜对晶片内部的 Te 夹杂相的尺寸、形貌和浓度进行观察, 图 6(a)、(b) 为晶体内部 Te 夹杂的红外显微图像。Te 夹杂呈规则清晰的三角形, 尺寸分布在 $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间, Te 夹杂的尺寸及其浓度要比 VB 法生长的要小, 这主要是因为溶剂熔区移动法的生长温度很低, 界面稳定性很好, 降温的时间短, 在降温过程中生成的 Te 第二相的尺寸、浓度都会有所降低。经过优化原位退火处理后, Te 夹杂相将会大大地减少。

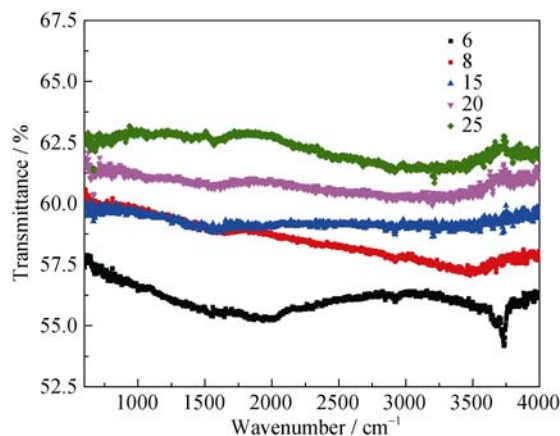


图 4 不同轴向位置晶片的红外透过光谱

Fig. 4 Infrared transmission spectrum of CZT wafers distributed in different axial positions

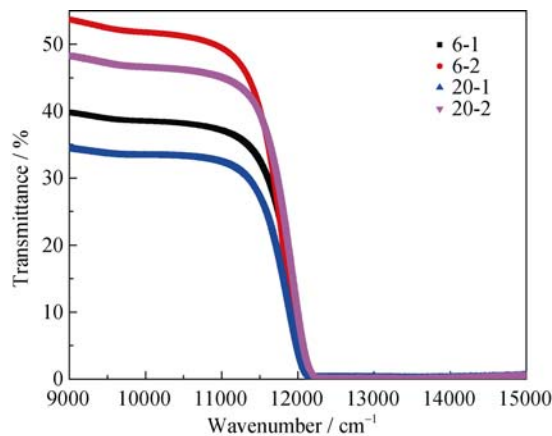


图 5 不同轴向位置晶片的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 5 Ultraviolet light-visible light absorption spectrums distributed in different axial positions

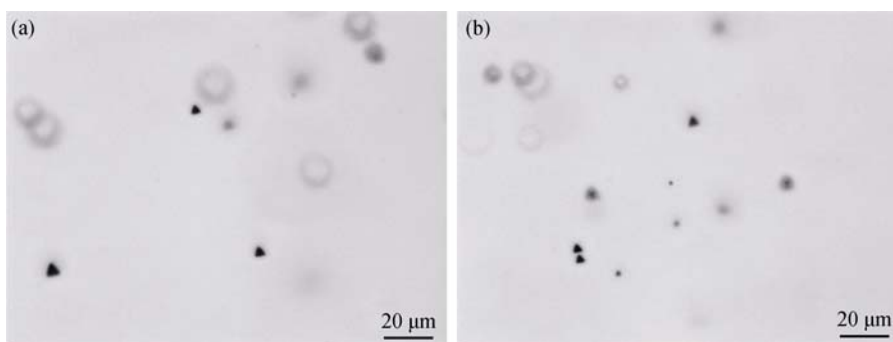


图6 CZT 晶体典型红外显微图像

Fig. 6 Typical infrared microscopic image for CZT crystal

2.4 晶体的电学性能测试

2.4.1 晶体的 I - V 特性测试

通过霍尔效应测试仪器, 测得 CZT 晶体的导电类型为弱 N 型。探测器级的 CZT 晶体需要高的电阻率来提高探测器的信噪比, 采用 KEITHLEY2400 设备测试了晶体在黑暗环境下的 I - V 特性曲线, 结果如图 7 所示。采用溶剂熔区移动法生长出的晶体呈现出弱 N 型, 这主要是因为生长温度的降低减少了 Cd 空位的产生, 在原位退火过程中, 更多的 Cd 空位被 Te 原子所取代, 从而形成了弱 N 型晶体。

2.4.2 晶体载流子的运输性能

载流子运输性能主要表征晶体中的光生载流子被电极收集的效率, 主要由电学参数 $\mu_e \cdot \tau_e$ 和 $\mu_h \cdot \tau_h$ 来决定。使用直流稳态光电导测试数据拟合 Hecht 方程, 来获得该电学参数。Hecht 方程可以描述为等式(1):

$$I(U) = \frac{I_0 \mu \tau U}{L^2} \left[1 - e^{-\frac{L^2}{\mu \tau U}} \right] \quad (1)$$

结果如图 8 所示, 测试获得的 $\mu_e \cdot \tau_e$ 和 $\mu_h \cdot \tau_h$ 分别约为 $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ 和 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ 。

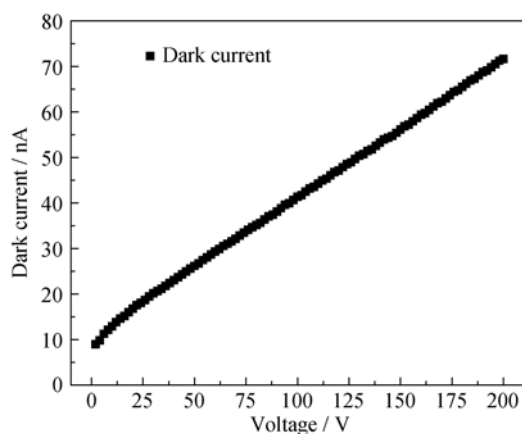
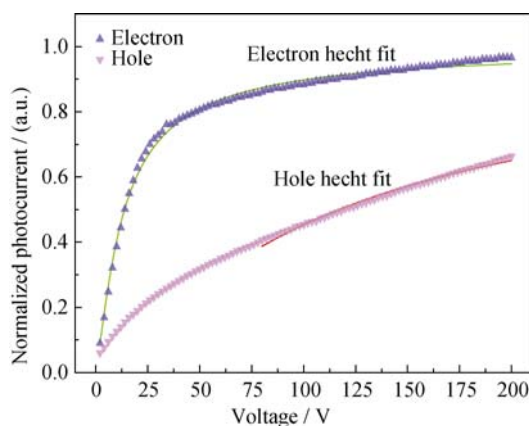
图7 CZT 晶体在黑暗条件下的 I - V 特性曲线Fig. 7 I - V curve of CZT wafer tested in darkness

图8 通过 Hecht 公式拟合的电子及空穴的归一化光电流随电压的变化曲线

Fig. 8 Normalized photocurrent-voltage curves of electron and hole fitted by Hecht formula

3 结论

采用优化工艺参数的溶剂熔区移动法制备了掺 In 的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体, 生长的晶体为弱 N 型、高单晶率的晶体。结果表明: 通过引入籽晶, 能够大大提高晶体的定向生长及单晶率; 通过使用溶剂熔区移动法, 降低生长温度, 大大降低 Cd 空位的浓度, 使得晶体呈现出弱 N 型。经过优化的两阶段原位退火处理, 晶体的 Te 夹杂尺寸普遍降到 $10 \mu\text{m}$ 以下, 解决了富 Te 溶剂生长容易出现高浓度、大体积 Te 夹杂的现象, 晶体的红外透过率也在 60% 左右。在电学性能方面, 通过 I - V 曲线测得晶体的电阻率接近 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 直流稳态光电导测得电子的 $\mu_e \cdot \tau_e$ 约为 $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$, 在制备成探测器级晶体方面仍有待提高。

参考文献:

- [1] LIMOUSIN O. New trends in CdTe and CZT detectors for X- and gamma-ray applications. *Nuclear Instruments and Methods in*

- Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2003, **504**: 24–37.
- [2] MARKS D G, BARBER H B, BARRETT H H, *et al.* Improving performance of a CdZnTe imaging array by mapping the detector with gamma rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 1999, **428**: 102–112.
- [3] HE Z, KNOLL G F, WEHE D K, *et al.* Position-sensitive single carrier CZT detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1997, **388**: 180–185.
- [4] LUKE P N, AMMAN M, LEE J S, *et al.* A CZT coplanar-grid detector array for environmental remediation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, **458**: 319–324.
- [5] MINORU FUNAKI, TSUTOMU OZAKI, KAZUYUKI SATOH, *et al.* Growth and characterization of CdTe single crystals for radiation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 1999, **436**: 120–126.
- [6] KIM K H, BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, *et al.* New approaches for making large-volume and uniform CdZnTe and CdMnTe detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, **59**(4): 1510–1515.
- [7] CHEN H, AWADALLA S A, HARRIS F, *et al.* Spectral response of THM grown CdZnTe crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, **55**(3): 1567–1572.
- [8] ROY U N, BURGER A, JAMES R B, *et al.* Growth of CdZnTe crystals by the traveling heater method. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **379**: 57–62.
- [9] SCHLESINGER T E, TONEY J E, YOON H, *et al.* Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material. *Materials Science and Engineering*, 2001, **32**: 103–189.
- [10] HE YIHUI, JIE WANQI, WANG TAO, *et al.* Migration of Te inclusions in CdZnTe single crystals under the temperature gradient annealing. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **402**: 15–21.
- [11] BOLOTNIKOV A E, CAMARDA G S, CARINI G A, *et al.* Cumulative effects of Te precipitates in CdZnTe radiation detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, **55**(5): 2757–2764.
- [12] YANG G, BOLOTNIKOV A, CUI E Y, *et al.* Impurity gettering effect of Te inclusions in CdZnTe single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **311**(1): 99–102.
- [13] CHEN H, AWADALLA S A, INIEWSKI K, *et al.* Characterization of large cadmium zinc telluride crystals grown by traveling heater method. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(1): 014903-1-5.
- [14] AMMAN M, LEE J S, LUCE P N, *et al.* Evaluation of THM-grown CdZnTe material for large-volume gamma-ray detector applications. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56**(3): 795–799.
- [15] SHIRAKI H, FUNAKI M, ANDO Y, *et al.* THM growth and characterization of 100-mm diameter CdTe single crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, **56**(4): 126–132.
- [16] RON U N, WEILER S, STEIN J, *et al.* Growth and interface study of 2 in diameter by THM Technique. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**: 2840–2845.
- [17] YOO H, VAN SCYOC J M, GOORSKY M S, *et al.* Investigation of the effects of polishing and etching on the quality of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ using spatial mapping techniques. *Journal of Electronic Materials*, 1997, **26**(6): 529–533.
- [18] HAWKINS SAMANTHA A, VILLA-ALEMAN ELIEL, DUFF M C, *et al.* Light-induced tellurium enrichment on CdZnTe crystal surfaces detected by Raman spectroscopy. *Journal of Electronic Materials*, 2008, **37**(9): 1438–1443.
- [19] ZHENG Q, DIERRE F, AYOUB M, *et al.* Comparison of radiation detector performance for different metal contacts on CdZnTe deposited by electroless deposition method. *Crystal Research and Technology*, 2011, **46**(11): 1131–1136.
- [20] SHI BINBIN, MIN JIAHUA, LIANG XIAOYAN, *et al.* Fabrication and the properties of $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ crystal by traveling solvent melting zone method. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **44**(4): 852–858.