材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023102701

碲硒锌镉单晶体的垂直布里奇曼法生长与性能研究

陈　治，方晨旭，代轶文，李含冬*

（电子科技大学 材料与能源学院，成都 611731）

摘　要： 碲锌镉(CdZnTe)是目前最重要的室温半导体核辐射探测器材料。而在CdZnTe晶格中以Se替位部分Te得到碲硒锌镉(CdZnTeSe)，将使得晶格中离子键的成分增加，从而提高晶体的硬度，降低Cd空位和Te夹杂物缺陷浓度，提升材料质量。为了获得适宜于核辐射探测器制备的CdZnTeSe晶体，研究了富Te条件下CdZnTeSe晶体的垂直布里奇曼法生长，成功制备出直径为21 mm、长度超过70 mm的$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$单晶锭。所得$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$晶体的(110)面X射线衍射摇摆半峰宽达到0.104°，而Te夹杂相的尺寸小于5 μm，表明晶体具有良好结晶性。$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$晶锭尾部的能带隙和红外透过率均低于晶锭的头部和中部，这可归因于$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$在垂直布里奇曼法生长过程中存在潜热释放不足导致的晶体后续生长阶段的结晶性下降。而CdZnTeSe晶锭的头部和中部的电学性能指标达到了室温核辐射探测器制备要求。

关键词： CdZnTeSe；垂直布里奇曼法；晶体生长；结晶质量

中图分类号： O782　**文章编号：** 1001－5868(2024)01－0105－06

Growth and Properties of Cadmium Zinc Telluride Selenide Single Crystals using Vertical Bridgman Method

CHEN Zhi, FANG Chenxu, DAI Yiwen, LI Handong

(School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, CHN)

Abstract: Cadmium zinc telluride (CdZnTe) is the most critical room-temperature semiconductor nuclear radiation detector material. A portion of Te was substituted by Se in the CdZnTe lattice to obtain cadmium zinc telluride selenide (CdZnTeSe); this led to an increased composition of the ionic bonds in the lattice, which improved the hardness of the crystal and reduced the concentration of Cd vacancies and Te inclusion defects, thereby enhancing the quality of the material. In this study, to obtain CdZnTeSe crystals suitable for the manufacture of nuclear radiation detectors, the growth of CdZnTeSe crystals under Te-rich conditions was investigated using the vertical Bridgman method, and $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ single-crystal ingots with a diameter of 21 mm and a length of more than 70 mm were successfully prepared. The $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ crystals thus obtained had an X-ray diffraction wobble half-peak width of 0.104° in the (110) plane, and the size of the Te intercalation phase was <5 μm, indicating that the crystals had good crystallinity. The energy bandgap and infrared (IR) transmittance of the $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ ingot tails were lower than those of the head and middle of the ingot. This can be attributed to the decrease in crystallinity in the subsequent growth stages of the crystals

收稿日期：2023－10－27.

基金项目：国家自然科学基金项目(62374025，U20A20145).

* **通信作者：**李含冬

due to the insufficient release of latent heat during the growth of $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ using the vertical Bridgman method. The electrical performance indices of the head and middle of the CdZnTeSe ingots satisfied the requirements for the preparation of room-temperature radiation detectors.

Key words: CdZnTeSe; vertical Bridgman method; crystal growth; crystal quality

0 引言

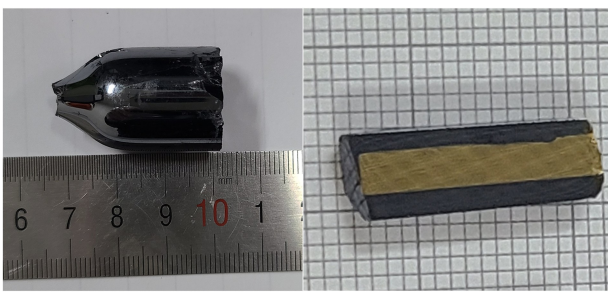
室温条件下可实现 X 和 γ 射线能量色散光谱分析的核辐射探测技术，在国土安全、防扩散、医学成像、天体物理学和高能物理学等领域具有广泛的应用[1-6]。这一系列技术的核心是能够在室温下工作的辐射探测器。在众多可用于核辐射探测的材料中，可实现直接光电转换的半导体型辐射探测器材料具有非常明显的优势。三元固溶体单晶碲锌镉($Cd_{1-x}Zn_xTe$，$0<x<1$，简称 CZT)作为室温半导体核辐射探测器材料的典型代表，已在全球市场上占据了三十多年的主导地位。然而 CZT 探测器的性能和产量目前仍然受到 CZT 晶体内部高浓度随机分布缺陷的限制，如 Te 夹杂物和亚晶界网络[7]。这些缺陷作为捕获中心，严重阻碍了局部电荷传输，导致探测器电荷传输特性出现严重的空间不均匀性，对器件的综合性能产生了非常不利的影响[7-9]。短期内，通过改进 CZT 晶体的生长技术来提高核辐射探测器材料的性能较为困难。因此，研究人员开始尝试探索新的可替代 CZT 的核辐射探测材料如：AlInP[10]，CdMgTe[11] 和 CdSe[12] 等。但是，这些材料的综合性能仍然无法与 CZT 相比。

碲硒锌镉($Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$，$0<x<1$，$0<y<0.1$，简称 CZTS)四元固溶体单晶是新近受到关注的一种室温核辐射探测器候选材料，可以将其视作 CZT 的升级。研究[13-16]表明，在 CZT 晶格中适当添加硒(Se)可提高材料的硬度，使得 Cd 空位缺陷和 Te 夹杂物相对于 CZT 显著减少；相应地，采用多种不同方法制备得到的 CZTS 晶体几乎都不含亚晶界网络。使用移动加热器法和水平布里奇曼法生长的 CZTS 晶锭还显示出优异的轴向成分均匀性[14,17-18]。目前，利用 CZTS 开发的探测器对 ^{60}Co 和 ^{241}Am 的能谱分辨率已经可以分别达到 1.0% 和 6.5% 左右[14]，非常接近 CZT 探测器的性能指标。更重要的是，采用布里奇曼法时 CZTS 单晶的生长速率远远超过了同法生长下的 CZT[14]，因此 CZTS 极有可能成为 CZT 的理想可替代材料。为了更好地理解 CZTS 的生长特性，制备得到高质量探测器及单晶体材料。在本项工作中，研究了垂直布里奇曼法生长 CZTS 单晶的工艺并采用多种测试方法对所得晶体的质量进行表征。

1 实验材料和方法

1.1 CZTS 晶体生长制备

将 7N 纯度的原料 Cd，Zn，Te 和 6N 纯度的原料 Se 按照 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 的目标化学计量比混合后，再额外添加 5% 摩尔比的 Te 以及 15×10^{-6} 的 In 后合成 CZTS 多晶。其中 Te 的过量添加是为了降低 CZTS 多晶体合成以及单晶生长的温度[14]，掺入 In 是为了获得更高的电阻率[18]。将装有原料的石英安瓿用分子泵抽真空，并在约 10^{-5} Pa 的真空下密封。在 1 100 ℃ 的合成炉中合成了 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 多晶体。在轴向温度梯度为 5 ℃/cm 的两温区炉中，以 2 mm/h 的生长速率完成了 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 单晶体的生长。晶体生长完成后，以 10 ℃/h 的速率缓慢降低到室温。从生长完成后的晶锭中解理出 CZTS 晶片，并进行研磨以及抛光。解理样品的表面用氧化铝悬浮液进行机械抛光至镜面光亮后，进一步将样品在 2% 的溴甲醇溶液中进行化学抛光 15 s，最后用乙醇和去离子水进行多轮冲洗清洁后用纯氮气吹干待测。生长的 CZTS 晶锭和经过表面处理并镀金后的 CZTS 晶片分别如图 1(a)、(b)所示。所有待测晶片的厚度均约为 1 mm。



(a) 晶锭 (b) 晶片

图 1 CZTS 图片

1.2　材料测试表征

通过 Bruker D1 Evolution X 射线衍射仪(XRD)对晶体结构进行表征，金属靶材为 Cu 靶，X 射线波长为 0.154 06 nm。通过 INVENIO R 型傅立叶红外光谱仪对 CZTS 晶片进行红外(IR)透过率测试，测试的波数范围为 500～4 000 cm^{-1}。通过 UV-3150 型分光光度计对 CZTS 晶体进行紫外-可见光-近红外(UV-Vis-NIR)波段透射光谱测试，波长范围为 650～1 200 nm。通过型号为 Phenom Pharos 的扫描电子显微镜(SEM)对 CZTS 晶片的表面形貌进行观察。通过 ZC36 型超高电阻超微电流仪测量了 Au/CZTS/Au 器件的电阻率。

2　结果与讨论

2.1　X 射线衍射

所获 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 解理晶片的 XRD 2θ 扫描图如图 2 所示。在整个 0°～90°扫描角度范围内，除了衍射角度 39.69°处(对应于 CZTS(110)面 2θ 衍射)观察到一个强烈的衍射峰外，在其他角度并未观察到任何衍射峰，由此可以判断所获 CZTS 晶锭为单晶体。进一步地对 2θ 角 39.695°的衍射峰进行了 ω 摇摆测试，通过高斯拟合获得约 0.104°半峰宽(FWHM)，如图 2 中插图所示。尖锐的衍射峰和小的 FWHM 证实了生长出来的材料具有良好的结晶度。

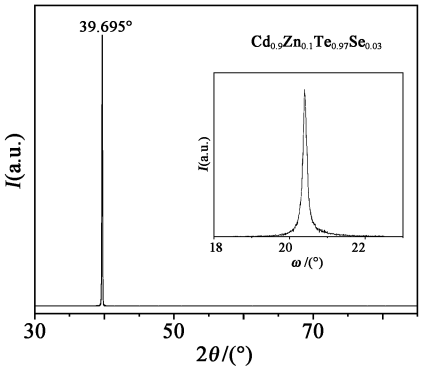


图 2　$Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 的 2Theta-Omega 扫描和高斯拟合曲线

2.2　扫描电子显微镜及 EDS 测试

图 3(a)为经处理后 CZTS(110)面解理样品的表面宏观 SEM 形貌图像，其表面较为均匀且无微裂纹。而图 3(b)、(c)和(d)是采用较高倍率扫描观察到的样品不同位置处典型的表面微观形貌，可以观察到在 CZTS 晶体中存在不同尺寸的夹杂相。这些夹杂相的外形呈现为类六边形、类三角形以及类四边形。这些夹杂相的 EDS 测试结果如表 1 所示。需要说明的是，由于夹杂相尺寸较小，排除掉 EDS 测试扫描最小范围内来自 CZTS 晶体其他组分的影响后，可以基本判定 CZTS 中存在的夹杂相均为 Te 夹杂相。另外，Bolotnikov 等[19]研究发现 CZT 晶体中常见的三种类型的 Te 夹杂相形貌分别为：正方形、六边形和三角形，也与本实验中观察到的夹杂相 SEM 形貌图基本相符。在 CZT 晶体中，Te 夹杂相源于生长界面的形貌不稳定，从而导致生长界面前端富 Te 溶液被包裹[20]。通常采用布里奇曼法生长的 CZT 晶锭中存在较多大尺寸的 Te 夹杂相(大于 10 μm)，然而我们的实验发现 CZTS 中的 Te 夹杂相尺寸较小，说明 Se 的添加确实有助于降低 Te 夹杂物尺寸。

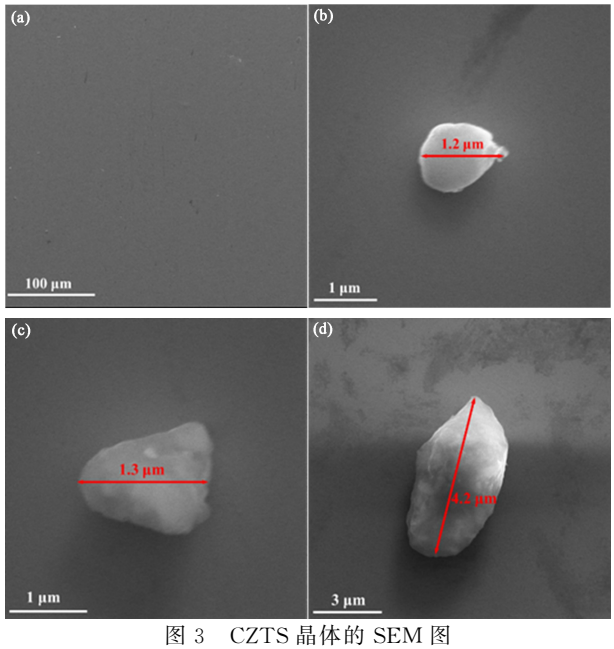


图 3　CZTS 晶体的 SEM 图

表 1　夹杂相中各类元素的摩尔百分比含量

图像	Cd/%	Te/%	Zn/%	Se/%
图 3(b)	11.01	89.39	1.99	0.60
图 3(c)	11.84	82.12	3.68	2.35
图 3(d)	15.59	77.78	3.38	3.26

2.3　近红外光-可见光-紫外光谱测试

一般来说，半导体的能带隙范围为 1.5～2.2 eV，适合制备室温核辐射探测器。图 4 所示为取自 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 晶锭沿生长方向不同位置的解理晶片的 UV-Vis-NIR 透射光谱。可以看到 CZTS 晶锭沿着生长方向的头部近红外(NIR)光谱透过率最高，中部跟尾部透过率相近，低于头部的透

过率。

三个样品的吸收边均处于 800～900 nm 的范围内，可以利用下面的公式得到半导体禁带宽度[21]：

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中，α 为吸光系数，h 为普朗克常数，ν 为频率，K 为常数，E_g 为半导体的禁带宽度。由于 CZTS 是属于直接带隙半导体，取 $n=2$。将其代入式(1)，则可得到 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 属于线性关系。故将测得的 $(\alpha h\nu)^2$ 作为纵坐标，$h\nu$ 作为横坐标，做直线部分的切线，切线与横坐标的交点就是半导体的禁带宽度。

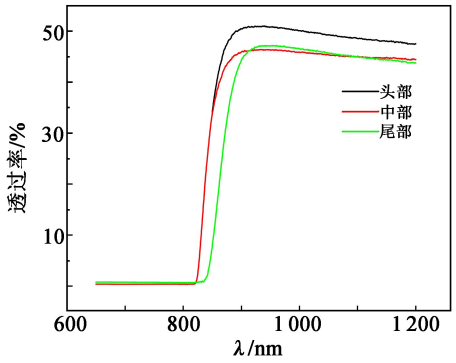
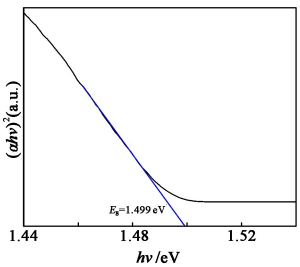
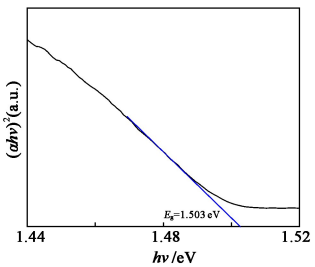


图 4 CZTS 不同位置的 NIR 图

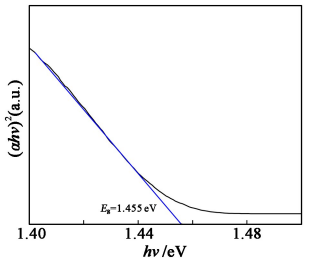
图 5 所示的直线即为根据 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系拟合获得的外推曲线。根据直线与横坐标的交点分别求出 CZTS 晶锭沿生长方向的头、中和尾部的禁带宽度 E_g 分别为 1.499，1.503 和 1.455 eV。中部 CZTS 晶体的禁带宽度最大，头部晶体的禁带宽度跟中部晶体禁带宽度十分接近，而尾部晶体的禁带宽度相比于头部和中部要明显偏小。在布里奇曼法生长过程中，由于 CZT 晶体热导率较差，通常随着生长的进行结晶潜热很难得到有效释放，从而导致晶体出现成分偏析、位错、裂纹、孪晶等缺陷，极端情况下甚至完全生长为多晶体，而这些缺陷有可能会降低能带隙的宽度。确实，本实验中生长得到的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 晶锭，头部跟中部晶体质量较为良好，而尾部区域晶体生长的质量较差。因此能



(a) 头部



(b) 中部



(c) 尾部

图 5 CZTS 晶锭不同位置的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系的拟合结果

带隙相比于头、中部降低，反映了随生长进行晶锭尾部缺陷密度增大的性质。

2.4 红外透过率测试

图 6 所示为取自 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 晶锭沿生长方向不同位置解理晶片的室温 IR 透射光谱。在 500～4 000 cm^{-1} 的波数范围内，平均 IR 透射率分别为 40%(CZTS 头部样品)、44%(CZTS 中部样品)和 28%((CZTS 尾部样品)。CZTS 晶锭的头部跟中部的 IR 透过率较高，其中中部的透过率最高，而尾部 IR 透过率最差。另外一方面，这些 CZTS 样品的 IR 透射率远低于理论值(66%)[22]。Vydyanath 等[23]认为，当 Te 夹杂相的尺寸大于 5 μm 时，它对红外光有明显的散射作用，从而会降低 CdTe 基晶片对红外光的透过率。而当 CdTe 基晶片中的 Te 夹杂相尺寸小于 5 μm 时对红外光的散射不明显。因此，晶锭尾部的 IR 透过率低，说明晶锭的尾部相对于头部和中部可能含有较高密度或者较大尺寸的 Te 夹杂相。

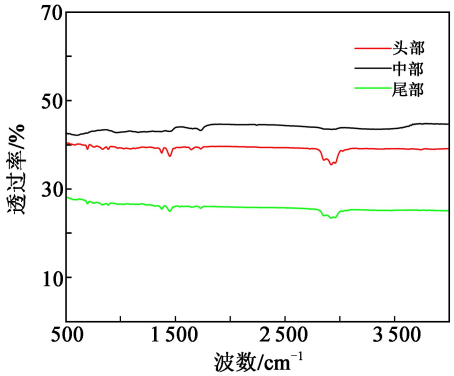


图 6 CZTS 晶锭不同部位的 IR 透过光谱

2.5 电流电压 *I-V* 特性

室温核辐射探测器具备良好探测性能的前提之一是晶体具有较高的电阻率，一般要求材料的体电阻率大于 10^{10} Ω·cm[9]。高的电阻率能够保证探测器在高压下工作时，具有低的漏电流和小的噪声。采用 Au 电极制备的 CZTS 器件(采用上下对称

Au/CdZnTeSe/Au 电容型器件结构，如图 1(b)所示)电流-电压(I-V)曲线如图 7 所示。对 I-V 曲线进行拟合，得到的电阻率为 2.48×10^{10} Ω·cm，满足室温核辐射探测器材料体电阻率要求。

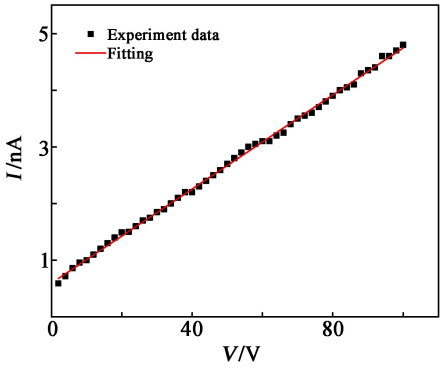


图 7　CdZnTeSe 晶体 I-V 曲线图

3　结论

本工作运用垂直布里奇曼法，成功生长出直径为 21 mm、长度超过 70 mm 掺 In 的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ 单晶锭。CZTS 中 Te 夹杂相的平均尺寸小于 5 μm，较对于 CZT 明显减小，晶体电阻率大于 10^{10} Ω·cm。然而 CZTS 晶锭整体的红外透过率低于 45%，且尾部的结晶质量相对头部和中部明显下降；前者表明垂直布里奇曼法生长的 CZTS 晶体中 Te 夹杂相的密度较高，后者反映出垂直布里奇曼法生长过程中结晶潜热释放不足的局限仍然存在。进一步的工作可以围绕生长后退火，以消除 Te 夹杂相以及优化生长过程中潜热释放工艺开展。

参考文献：

[1] Schlesinger T, Toney J, Yoon H, et al. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2001, 32(4/5): 103-189.

[2] Sordo S D, Abbene L, Caroli E, et al. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications [J]. Sensors, 2009, 9(5): 3491-3526.

[3] Johns P M, Nino J C. Room temperature semiconductor detectors for nuclear security[J]. J. of Appl. Phys., 2019, 126(4): 040902.

[4] Wu J, Liu C. Recent advances in cardiac SPECT instrumentation and imaging methods[J]. Physics in Medicine & Biology, 2019, 64(6): 06TR01.

[5] Sakamoto T, Barthelmy S, Baumgartner W, et al. The second swift burst alert telescope gamma-ray burst catalog[J]. The Astrophysical J. Supplement Series, 2011, 195(1): 2.

[6] Harrison F A, Craig W W, Christensen F E, et al. The nuclear spectroscopic telescope array (NuSTAR) high-energy X-ray mission[J]. The Astrophysical J., 2013, 770(2): 103.

[7] Bolotnikov A E, Camarda G S, Cui Y, et al. Characterization and evaluation of extended defects in CZT crystals for gamma-ray detectors[J]. J. of Crystal Growth, 2013, 379: 46-56.

[8] Carini G A, Bolotnikov A E, Camarda G S, et al. High-resolution X-ray mapping of CdZnTe detectors[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2007, 579(1): 120-124.

[9] Amman M, Lee J S, Luke P N. Electron trapping nonuniformity in high-pressure-Bridgman-grown CdZnTe[J]. J. of Appl. Phys., 2002, 92(6): 3198-3206.

[10] Lioliou G, Butera S, Krysa A, et al. The response of thick (10 μm) AlInP X-ray and γ-ray detectors at up to 88 keV[J]. J. of Appl. Phys., 2021, 129(24): 243105.

[11] Zhang J, Jie W, Wang T, et al. Crystal growth and characterization of $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ using Vertical Bridgman method[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(5): 1239-1245.

[12] Szeles C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications[J]. Physica Status Solidi (b), 2004, 241(3): 783-790.

[13] Roy U N, Camarda G, Cui Y, et al. Role of selenium addition to CdZnTe matrix for room-temperature radiation detector applications[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1620.

[14] Roy U N, Camarda G S, Cui Y, et al. Evaluation of CdZnTeSe as a high-quality gamma-ray spectroscopic material with better compositional homogeneity and reduced defects [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 7303.

[15] Franc J, Moravec P, Dědic V, et al. Microhardness study of $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$ crystals for X-ray and gamma ray detectors[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101014.

[16] Gul R, Roy U N, Camarda G S, et al. A comparison of point defects in $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1-y}Se_y$ crystals grown by Bridgman and traveling heater methods[J]. J. of Appl. Phys., 2017, 121(12): 125705.

[17] Roy U N, Camarda G S, Cui Y, et al. High-resolution virtual Frisch grid gamma-ray detectors based on as-grown CdZnTeSe with reduced defects[J]. Appl. Phys. Lett., 2019, 114(23): 232107.

[18] Nag R, Chaudhuri S K, Kleppinger J W, et al. Characterization of vertical Bridgman grown $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.97}Se_{0.03}$ single crystal for room-temperature radiation detection[J]. J. of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(22): 26740-26749.

[19] Bolotnikov A, Abdul-Jabbar N, Babalola O, et al. Effects of Te inclusions on the performance of CdZnTe radiation detectors[J]. IEEE Trans. on Nuclear Science, 2008, 55(5): 2757-2764.

[20] Zhang X, Zhao Z, Zhang P, et al. Comparison of CdZnTe crystals grown by the Bridgman method under Te-rich and Te-stoichiometric conditions and the annealing effects[J]. J. of Crystal Growth, 2009, 311(2): 286-291.

[21] Tauc J, Menth A. States in the gap[J]. J. of Non-crystalline Solids, 1972, 8: 569-585.

[22] Kulkarni G A, Sathe V, Rao K, et al. Micro-Raman imaging of Te precipitates in CdZnTe (Zn～4%) crystals[J]. J. Appl. Phys., 2009, 105(6): 063512.

[23] Vydyanath H, Ellsworth J, Parkinson J, et al. Thermomigration of Te precipitates and improvement of (Cd,Zn) Te substrate characteristics for the fabrication of LWIR (Hg, Cd) Te photodiodes[J]. J. of Electronic Materials, 1993, 22: 1073-1080.

作者简介：

陈　治(1996—)，男，江西省吉安市人，硕士研究生，主要研究方向为半导体晶体生长；

李含冬(1978—)，男，四川省什邡市人，博士，教授，主要研究方向为薄膜外延和晶体生长。