

CdTe单晶准分子激光表面改性及应用

江 港^{1,2}, 朱志成^{2,3}, 黄昌保², 倪友保², 孟 钢², 王时茂^{2*}

(1. 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601; 2. 中国科学院 合肥物质科学研究院 安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031; 3. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘 要: 为提升半导体 γ 射线探测器的能量分辨率, 文章基于表面态调控及肖特基势垒形成原理, 在臭氧氛围下利用KrF准分子激光对CdTe单晶进行表面辐照, 成功在Au/CdTe界面构筑了肖特基接触。通过 I - V 特性测试证实了接触类型的转变, X射线光电子能谱分析表明激光处理诱导表面生成氧化层, 有效钝化表面缺陷并抑制漏电流。经激光改性的Au/CdTe/Au肖特基结型探测器对 ^{241}Am 59.5 keV γ 射线的能量分辨率达16.73%, 显著优于未处理器件的33.20%。

关键词: 准分子激光; 表面改性; CdTe; γ 射线探测; 肖特基接触

中图分类号: TN215 **文章编号:** 1001-5868(2026)04-0675-06

Surface Modification and Application of CdTe Single Crystals Through Excimer Laser

JIANG Gang^{1,2}, ZHU Zhicheng^{2,3}, HUANG Changbao², NI Youbao², MENG Gang², WANG Shimao²

(1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, CHN; 2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, CHN; 3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, CHN)

Abstract: To enhance energy resolution in semiconductor γ -ray detectors, this study employs ozone-atmosphere KrF excimer laser irradiation on the surface of CdTe single crystals based on the principle of regulating Schottky barrier formation through surface states. This process is found to result in the successful establishment of a Schottky contact at the Au/CdTe interface. I - V characteristic measurements confirmed the transformation of contact type. X-ray photoelectron spectroscopy analysis indicated that laser treatment resulted in the formation of an oxide layer on the surface. This oxide layer effectively passivates surface defects and suppresses leakage current. The laser-modified Au/CdTe/Au Schottky junction detector achieved an energy resolution of 16.73% for ^{241}Am 59.5 keV γ -rays, significantly exceeding the 33.20% resolution of the untreated device.

Key words: excimer laser; surface modification; CdTe; γ -ray detection; Schottky contact

0 引言

碲化镉(CdTe)半导体因其组成元素的原子序数较高、禁带宽度适中、电阻率高, 以及良好的载流子迁移率寿命积等电学特性, 在辐射探测领域展现出显著优势^[1-4]。上述特性赋予CdTe基探测器以下关键性能: 对X/ γ 射线具有高吸收效率与阻止能

力, 且覆盖从几千电子伏特到几兆电子伏特的宽能量范围; 热致暗电流低, 具备室温工作能力; 载流子收集效率高, 具备良好的探测效率、能量分辨率与时间响应特性。因此, CdTe已成为室温下实现高能量分辨X/ γ 射线探测最成熟且应用最广泛的半导体材料之一。

收稿日期: 2026-03-12.

基金项目: 量子光学与光量子器件国家重点实验室(山西大学)开放课题项目(KF202304).

* 通信作者: 王时茂

为有效收集光生载流子以确保探测器的高性能,通常需在半导体晶体两端施加较高偏压以增强载流子漂移速率。然而,提高偏压会使暗电流显著上升,进而劣化探测器的信噪比与能量分辨率。为解决该问题,研究人员通过构建肖特基势垒接触^[5-7]或p-n/p-i-n结^[8-10]将CdTe基探测器制成二极管结构,借助界面势垒对载流子的限制作用,可有效抑制器件漏电流。当这种二极管型探测器在反向偏压下工作时,暗电流远低于传统的欧姆接触探测器,从而允许施加更高偏压以扩展耗尽区并改善载流子收集效率^[6,9]。

肖特基结不仅可通过不同金属与半导体的接触形成,还可通过半导体表面改性实现。例如, Song等^[11]采用氧等离子体处理CdSe单晶,氧化改性消除其表面Cd空位,调控其表面态,成功在Au/CdSe界面形成n型肖特基接触。经过单侧处理的Au/CdSe/Au肖特基二极管型 γ 射线探测器对²⁴¹Am 59.5 keV γ 射线的能量分辨率较未处理探测器大幅提升,最优可达22.72%。这一改进归因于表面态密度变化引起半导体表面功函数的变化,进而改变了金属/半导体界面的接触特性。

激光表面处理技术因其非接触、操作便捷、处理速度快且无需化学试剂等优点,在半导体改性中展现出广阔前景^[12-14]。相关研究可分为两类:一类是在活性气氛下通过激光诱导反应间接实现表面改性,如Tosaka等^[15]采用KrF准分子激光(248 nm)激发高纯O₃,在室温下实现硅表面的快速氧化,生成均匀性优异的SiO₂薄膜性;另一类是激光直接辐照晶体表面以改善其电学性能,如Wang等^[16]在N₂气氛下以KrF准分子激光辐照Mg掺杂GaN薄膜,使薄膜PL发光强度提升至原始的四倍,还能显著改善空穴浓度、电导率等电学性能,且未造成薄膜表面形貌劣化。上述准分子激光间接和直接表面改性研究表明,248 nm KrF准分子激光在半导体表面改性领域具备显著的应用潜力。

本工作采用248 nm准分子激光臭氧氛围处理CdTe单晶表面,通过改变Au与CdTe单晶表面接触类型,以提高CdTe基探测器对 γ 射线的探测性能。研究激光处理前后CdTe单晶表面的物理化学性质与电极接触特性的变化,以及CdTe单晶基 γ 射线探测器的能谱探测性能变化。测试结果表明,经

臭氧氛围激光表面改性工艺处理后,器件暗态漏电流显著下降, γ 射线能量分辨率由33.20%优化至16.73%。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

CdTe单晶采用垂直布里奇曼法生长。电极制备使用真空热蒸发镀膜系统(JS-DSQ280,杰硕真空科技有限公司)。晶体表面改性处理采用KrF准分子激光器(PLD-20,深圳盛方科技有限公司),激光波长为248 nm。所用臭氧由臭氧发生器(CH-ZTW3G,广州创环臭氧电器设备有限公司)产生。

1.2 CdTe单晶激光表面改性

在CdTe单晶生长完成后,沿(111)晶面将其切割为 $10\times 10\times 1\text{ mm}^3$ 的晶片,依次用 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石颗粒抛光,随后用丙酮清洗并用冷干空气吹干,以获得近镜面的上下表面。

将晶片放入密封腔,首先将腔体内压力抽至不超过5 Pa,然后以1 L/min的速率将高纯氧气注入密封腔中。待腔体压力回升至大气压后,打开出气阀门,稳定通入氧气5 min,随后打开臭氧发生器。在晶片放入密封腔体后,调整激光光斑大小,使CdTe表面完全被KrF准分子激光所照射,然后调整激光能量密度为 60 mJ/cm^2 ,频率为5 Hz,在稳定产生臭氧5 min时辐照300个脉冲。

1.3 辐射探测器器件制备及主要测试与表征

在激光表面处理前后,通过在CdTe单晶晶片的上下两侧分别采用真空热蒸发沉积厚度为50 nm、直径为4 mm圆形的Au电极来制备 γ 射线探测器。

1.4 测试与表征

使用OLYMPUS BX51M光学显微镜采集激光处理前后的CdTe单晶的表面形貌图像,以探究激光表面处理前后对CdTe单晶表面的损伤。为了研究CdTe激光表面处理前后CdTe表面元素的变化,使用X射线光电子能谱仪(Thermo scientific ESCALAB 250Xi)对CdTe单晶进行X射线光电子能谱(XPS)测试;CdTe单晶表面处理前后的电学性质主要通过Keithley 4200A-SCS半导体参数分析仪进行测试。CdTe基辐射探测器的 γ 射线探测系统购自陕西迪泰克新材料有限公司。

2 结果与讨论

2.1 CdTe材料的基本性质

高电阻率是CdTe基辐射探测器的基本需求,直接决定探测器暗电流大小与噪声水平,对提升器件探测信噪比至关重要。图1(a)为 $10\times 10\times 1\text{ mm}^3$ 的CdTe单晶通过在上下表面蒸镀直径为4 mm圆形电极,由获得的 I - V 曲线计算得到CdTe单晶的电阻率为 $1.40\times 10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。载流子迁移率寿命积($\mu\tau$)是影响探测器性能的重要参数,是决定探测器能量分辨率、探测灵敏度的重要指标。使用对称Au/CdTe/Au结构的器件和40 keV X射线作为激发源测量了0~30 V的 I - V 曲线如图1(b)所示,通过修正的Hecht方程^[17]计算可以得到CdTe单晶的 $\mu\tau=1.59\times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}$ 。这揭示了CdTe单晶优异的光电性能,表明该单晶符合作为 γ 射线探测材料所需的要求。

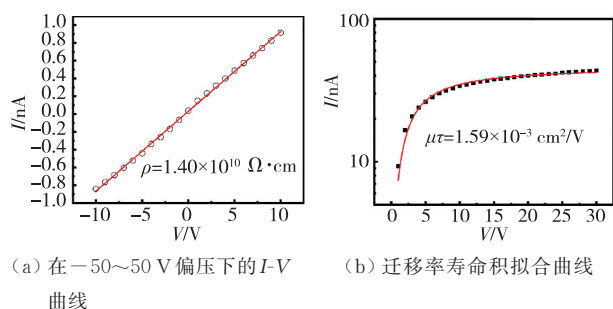


图1 CdTe单晶的 I - V 曲线及迁移率寿命积拟合曲线

2.2 激光表面改性CdTe单晶的影响

准分子激光表面处理虽能有效调控表面特性,但也可能对晶体造成热损伤。为研究不同氛围激光处理前后晶体表面的损伤程度,对晶体表面进行了光学显微观察,如图2所示。

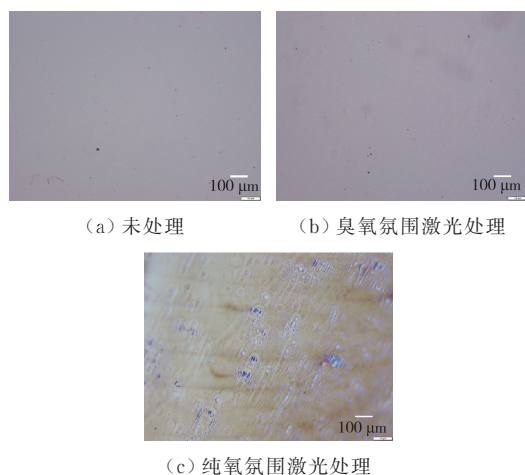
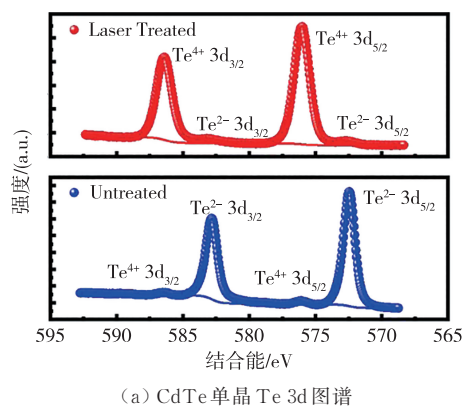


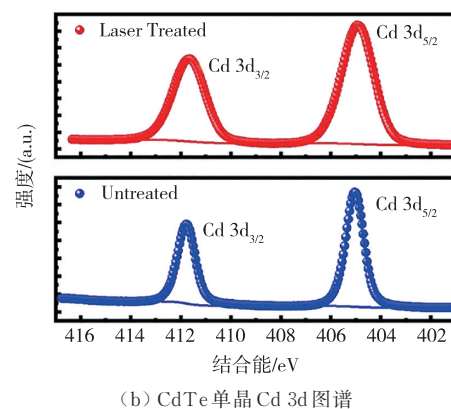
图2 不同氛围激光处理前后CdTe晶体表面的光学显微图

未处理和激光臭氧氛围处理的CdTe单晶表面光滑且无明显损伤,但是相同纯氧条件下的激光处理对CdTe表面造成了严重损伤。这主要是因为使用248 nm KrF准分子激光处理CdTe单晶的熔化阈值为 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$,臭氧对248 nm激光吸收较高,纯氧对248 nm激光不吸收^[18],而 $60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 处理会导致CdTe单晶表面出现许多圆点状的波和黑色的烧蚀坑。因此,为避免CdTe单晶在处理过程中造成损伤,采用臭氧氛围对CdTe进行激光处理。

为了探究在臭氧氛围KrF准分子激光处理CdTe单晶前后表面的变化,对激光处理前后进行XPS测试。Te 3d图谱如图3(a)所示,Te 3d_{3/2}和Te 3d_{5/2}的结合能分别为586.39 eV和576.02 eV,这两个结合能均对应于Te⁴⁺的特征峰^[19]。在582.78 eV和572.42 eV处的两个Te峰对应于CdTe中Te²⁻的特征峰。通过Te 3d图谱揭示了CdTe单晶表面经过臭氧氛围激光处理后,产生了大量氧化物,CdTe单晶表面几乎完全氧化。



(a) CdTe单晶Te 3d图谱



(b) CdTe单晶Cd 3d图谱

图3 臭氧氛围KrF准分子激光处理前后CdTe单晶的3d图谱

Cd 3d图谱如图3(b)所示,Cd 3d_{5/2}和Cd 3d_{3/2}峰的结合能分别为404.91 eV和411.66 eV。由于

CdTe和Cd氧化物中Cd元素价态未发生变化,XPS中的结合能近似^[20],无法区分。未处理CdTe单晶的Cd 3d峰形尖锐且对称,表明此时Cd元素主要以单一的CdTe形式存在于样品表面。但是经过臭氧氛围激光处理后,Cd 3d峰的FWHM由0.8 eV变宽至1.47 eV,说明CdTe表面存在Cd的氧化物,导致FWHM变宽。这一变化的主要原因是,激光处理后CdTe表面生成了Cd氧化物,使得表面Cd元素同时存在于CdTe和Cd氧化物两种不同的化学环境中,两种化学环境下的Cd 3d特征峰相互叠加,最终导致峰的半高宽明显增大。CdTe单晶表面氧化主要是因为O₃吸收248 nm激光光子能量,产生强氧化性O(¹D),进而氧化CdTe单晶表面,钝化表面缺陷。

图4显示了在-100~100 V偏压下的*I*-*V*曲线测试结果。在*I*-*V*曲线测试期间的偏压极性由探测器顶电极上所施加的偏压定义,单面激光处理后镀上Au电极为底电极。负偏压下的暗电流显著低于正偏压下,可归因于肖特基接触。CdTe单晶是p型半导体,在未处理的情况下与Au的接触是类欧姆接触,*I*-*V*呈现线性。然而,经臭氧氛围激光处理后,CdTe表面被氧化形成氧化层,导致CdTe表面与Au接触类型的改变,电子从金属流向半导体,形成由表面指向体内的内建电场,当外加电压方向与内建电场方向相同,就会形成反向电流。当臭氧氛围激光处理后表面与Au接触界面加正偏压时,产生反向电流,因此顶面(未处理侧)施加负压时会产生反向电流。

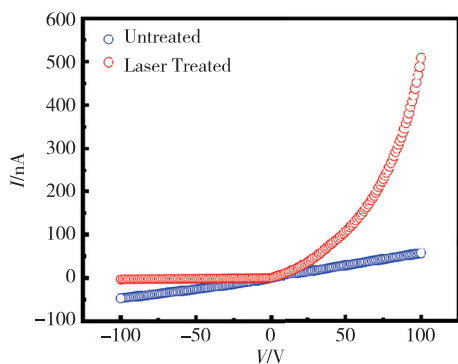
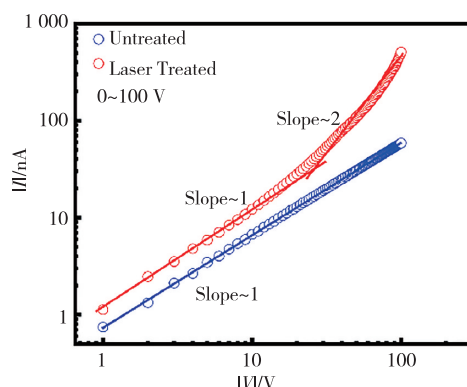
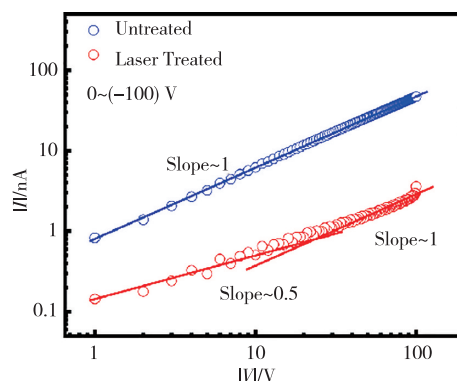


图4 激光处理前后*I*-*V*曲线

为了定性分析在激光辐照前后Au/CdTe/Au结构器件中的一般电荷传输机制,已将典型*I*-*V*特性的反向暗电流绘制在双对数坐标上如图5所示。



(a) 负偏压



(b) 正偏压

图5 激光处理前后CdTe器件在正负偏压下,探测器在双对数坐标系中的*I*-*V*曲线

当反向偏压 $V < 20$ V时,电流表现出与电压平方根成正比的依赖关系($I \sim V^{0.5}$),在图5(a)中表现为斜率为0.5。该现象的产生原因是在反向偏置下,耗尽层会持续向CdTe晶体内部扩展,空间电荷区(Space Charge Region, SCR)的宽度随之增加,外加电压更多施加在电阻持续增大的耗尽区。根据Sah-Noyce-Shockley理论^[19],该区域的电流由SCR内的产生-复合机制主导^[21]。

$$I = K \left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

式中, K 为引入的与偏压无关的常数, q , T 和 k 分别是电子电荷、温度和玻尔兹曼常数。当 qV 远大于 kT 时,在反向电压下,因子 $[\exp(qV/2kT) - 1]$ 表现并不显著,电流与电压呈现出 $I \sim V^{0.5}$ 的相关关系。

当反向偏压达到约20 V时,电流随电压的变化关系逐渐转变为近似线性的 $I \sim V$ 行为。这一特征可归因于随着反向偏压增大,空间电荷区不断扩展,当其宽度接近并最终受限于CdTe晶体厚度 d 时,原有的 $I \sim V^{0.5}$ 关系逐步向线性输运过渡,在双

对数坐标中表现为拟合斜率由约0.5趋近于1,与全耗尽层限制下的漂移输运行为相一致^[22-23]。当反向偏压进一步增大至 $V > 90$ V时,Au/CdTe二极管的反向暗电流随电压呈现更为显著的快速上升趋势。该变化特征与含深能级缺陷的半导体体系中典型的陷阱调控 SCLC 行为相吻合,表明在高反向偏压下,载流子输运过程受缺陷陷阱的填充与释放过程影响。

使用能谱测试装置,以²⁴¹Am作为放射源,对激光处理前后CdTe单晶基 γ 射线探测器的性能进行测试。由于CdTe单晶中电子的 $\mu\tau$ 积显著高于空穴,在CdTe单晶基 γ 射线探测器的受 γ 射线辐照侧施加负偏压可以实现更高的电荷收集效率和更好的探测器性能^[24]。因此,在CdTe器件顶面施加 -100 V/mm的偏压,信号采集时间设置为600 s,采集到的²⁴¹Am放射源的能谱如图6所示。

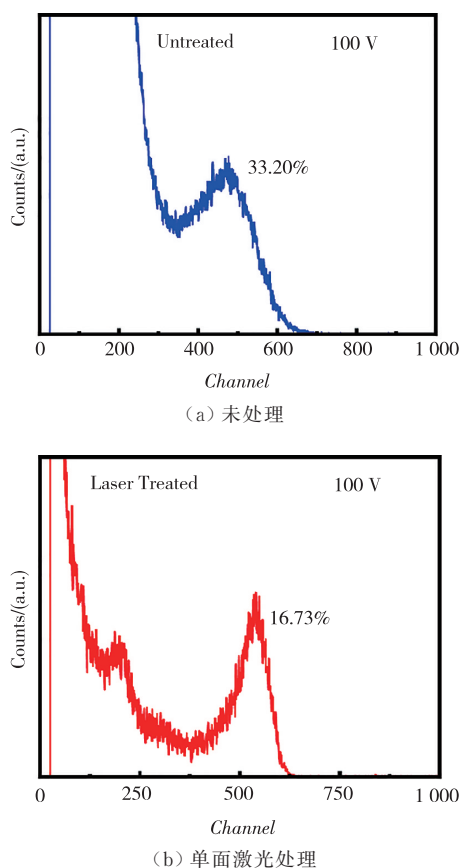


图6 激光处理前后100 V/mm偏压下采集的²⁴¹Am放射的 γ 光子能谱

可以看出,未处理的单晶对²⁴¹Am 59.5 keV光子的能谱分辨率为33.20%,而经过激光单面处理后,CdTe单晶对²⁴¹Am 59.5 keV光子的能谱分辨率

提升至16.73%。这是因为CdTe单晶经过臭氧氛围激光辐照处理后表面漏电流降低,噪声减小,峰尾效应减弱,从而改善光电峰对称性,使能量分辨率提升。

3 总结

本文开发了高效的准分子激光表面改性处理工艺,对CdTe单晶的表面态进行改性,从而在半导体与Au电极之间构筑肖特基接触。通过 I - V 测试验证了该阻挡型接触的形成,明确Au/CdTe界面的接触类型从欧姆接触转变为肖特基接触。同时,CdTe单晶经过臭氧氛围KrF准分子激光处理表面生成了氧化层,能够有效钝化表面缺陷、抑制表面漏电流。在Au/CdTe/Au结构探测器的工作过程中,对 γ 射线探测时的非辐照面进行激光表面改性处理,并使肖特基结处于反向偏置状态,探测器的漏电流由此得到显著抑制。该探测器对²⁴¹Am产生的59.5 keV的 γ 射线的能量分辨率达到16.73%,优于未处理的CdTe晶体两侧均为欧姆接触能量分辨率为33.20%的探测器。本研究为CdTe单晶表面改性处理提供了新思路。

参考文献:

- [1] Luan L, Li G, Zhang S, et al. Research on point defects in CdTe single crystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1037: 182316.
 - [2] Shin H Y, Sun C Y. Temperature-gradient-solution grown CdTe crystals for γ -ray detectors[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 186(1/2): 67-78.
 - [3] Gnatyuk V, Maslyanchuk O, Solovan M, et al. CdTe X/ γ -ray detectors with different contact materials [J]. Sensors, 2021, 21(10): 3518.
 - [4] John B, Varadharajaperumal S. Comprehensive review on CdTe crystals: growth, properties, and photovoltaic application [J]. Physics of Metals and Metallography, 2023, 124(14): 1795-1812.
 - [5] Del Sordo S, 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.
 - [6] Zappettini A. Single Crystals of Electronic Materials [M]. Amsterdam: Elsevier, 2019.
 - [7] 彭 博, 李 奇, 张舒森, 等. 金刚石肖特基二极管的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(5): 732-745.
- Peng Bo, Li Qi, Zhang Shumiao, et al. Research progress of diamond Schottky barrier diodes [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2023, 52(5): 732-745.

- [8] Khusainov A K, Dudin A L, Ilves A G, et al. High performance p-i-n CdTe and CdZnTe detectors[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1999, 428(1): 58-65.
- [9] Gnatyuk V. In/CdTe/Au p-n junction-diode X/ γ -ray detectors formed by frontside laser irradiation doping [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2022, 1029: 166397.
- [10] 刘晋花, 余建刚, 李子唯, 等. P-NiO/ β -Ga₂O₃异质结横向肖特基势垒二极管电学特性仿真研究[J]. 人工晶体学报, 2026, 55(4): 609-618.
Liu Jinhua, Yu Jiangang, Li Ziwei, et al. Simulation study on electrical characteristics of P-NiO/ β -Ga₂O₃ heterojunction lateral Schottky barrier diodes [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2026, 55(4): 609-618.
- [11] Song Y, Hu Q, Zhao X, et al. Improving energy resolution of CdSe-based γ -ray detectors through asymmetric Schottky contact engineering using oxygen plasma treatment [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16 (51): 70634-70643.
- [12] 徐一帆, 邵景珍, 林颖, 等. 硬脆材料的激光表面抛光研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(13): 32-39.
Xu Yifan, Shao Jingzhen, Lin Ying, et al. Research progress in laser surface polishing of hard and brittle materials [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(13): 32-39.
- [13] Tan J W, Wang G, Li Y, et al. Femtosecond laser fabrication of refractive/diffractive micro-optical components on hard brittle materials [J]. Laser & Photonics Reviews, 2023, 17(8): 2200692.
- [14] Malinauskas M, Žukauskas A, Hasegawa S, et al. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry [J]. Light: Science & Applications, 2016, 5(8): e16133.
- [15] Tosaka A, Nonaka H, Ichimura S, et al. Reaction analysis of initial oxidation of silicon by UV-light-excited ozone and the application to rapid and uniform SiO₂ film growth [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(3): 034909.
- [16] Wang X C, Lim G C, Zheng H Y, et al. Excimer-laser-induced oxidation of GaN epilayer [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 42(Part 1, No. 9A): 5638-5641.
- [17] Li G, Jie W, Hua H, et al. Cd_{1-x}Zn_xTe: Growth and characterization of crystals for X-ray and gamma-ray detectors [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2003, 46(3): 85-104.
- [18] Gnatyuk V A, Aoki T, Nakanishi Y, et al. Surface state of CdTe crystals irradiated by KrF excimer laser pulses near the melting threshold [J]. Surface Science, 2003, 542 (1/2): 142-149.
- [19] Bai Z, Wang D. Oxidation of CdTe thin film in air coated with and without a CdCl₂ layer [J]. Physica Status Solidi (a), 2012, 209(10): 1982-1987.
- [20] Badano G, Million A, Canava B, et al. Fast detection of precipitates and oxides on CdZnTe surfaces by spectroscopic ellipsometry [J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(8): 1077-1084.
- [21] Sah C T, Noyce R N, Shockley W. Carrier generation and recombination in P-N junctions and P-N junction characteristics [J]. Proceedings of the IRE, 1957, 45 (9): 1228-1243.
- [22] Maslyanchuk O, Solovan M, Brus V, et al. Charge transport features of CdTe-based X- and γ -ray detectors with Ti and TiO_x Schottky contacts [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, 988: 164920.
- [23] Sklyarchuk V M, Gnatyuk V A, Pecharapa W. Low leakage current Ni/CdZnTe/In diodes for X/ γ -ray detectors [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2018, 879: 101-105.
- [24] Nemirovsky Y, Ruzin A, Asa G, et al. Study of the charge collection efficiency of CdZnTe radiation detectors [J]. Journal of Electronic Materials, 1996, 25(8): 1221-1231.

作者简介:

江 港(2000—),男,河南省内乡县人,硕士研究生,主要研究方向准分子激光表面改性研究;

王时茂(1980—),男,博士,副研究员,主要从事激光与物质相互作用和新型半导体辐射探测材料与器件的研究工作。