

# 根据红外透过率推断 CdZnTe 晶片的性能\*

李国强 介万奇 华 慧

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西, 西安, 710072)

**摘要** 采用傅里叶变换红外光谱仪测试了性能各异的多个 CdZnTe 晶片的红外透过率. 研究表明, 红外透过率的大小可以定性反映 CdZnTe 晶片的性能: 红外透过率越高的晶片, 其成分偏离越小, 位错密度越低, 电阻率越高. 根据红外透过率大小随着波数的变化, 红外透过率图谱可以分为 4 种, 每一种图谱对应着具有不同性能的 CdZnTe 晶片. 从晶片对红外光的吸收机理出发, 对实验结果进行了初步分析.

**关键词** 红外透过率, 吸收机理, 位错密度, 电阻率, CdZnTe.

## DEDUCING THE PROPERTIES OF CdZnTe WAFERS BY IR TRANSMISSION\*

LI Guo-Qiang JIE Wan-Qi HUA Hui

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University,  
Xi'an, Shaanxi 710072, China)

**Abstract** Several  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  wafers with different properties are characterized by FTIR transmission. It is found that the IR transmission can be used qualitatively to deduce the quality of the  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  wafers. The wafers with higher transmission have homogenized concentration distribution, lower dislocation density, and higher resistivity. According to the variation of IR transmission with wavenumber, IR transmission spectra can be classified into four types with different qualities. These results are initially analyzed based on the mechanism of  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  IR absorption.

**Key words** IR transmission, absorption mechanism, dislocation density, resistivity, CdZnTe.

### 引言

1993 年 Doty 和 Butler 等人<sup>[1]</sup>生长出高  $x$  值 ( $0.05 < x < 0.4$ )  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  (CZT) 晶体. 用该晶体制造的 X 射线及  $\gamma$  射线探测器可以在室温下工作, 在高的偏压下仍能保持低的漏电流<sup>[2]</sup>, 由此降低了探测器的噪声, 提高了能量分辨率, 具有十分广阔的应用前景, 从而引起人们的高度重视. 要制造高性能的探测器, 关键是能够获得高质量的 CZT 晶片. 研究者们一般应用 X 射线能谱仪 (EDS)、电子探针 (EPM)、扫描电镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、红外透过显微镜 (IRTM) 等仪器来评价 CZT 晶片的质量<sup>[3,4]</sup>. 但在实际生产中, 如果对每个 CZT 晶片依次进行上述测试, 不仅需要大量的时间, 而且有些测试还会对晶片造成破坏. 因此找到一种简单有效的测

试方法, 既不损坏晶片, 又能对晶片的多项性能进行综合评价, 以初步判断晶片质量的优劣, 是一项对 CZT 晶体的研究具有重要理论和实际意义的工作.

本文采用垂直布里奇曼法生长了 2 根  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶锭, 并用 Nicolet Nexus 傅里叶变换红外光谱仪测试了两晶锭不同位置具有不同性能的多个晶片的红外透过率. 研究表明, 红外透过率大小及图谱形状可以定性反映出晶片的成分分布、位错密度以及电阻率, 从而判断晶片的综合性能. 从晶片对红外光的吸收机理出发, 本文对实验结果进行了详细的理论分析.

### 1 实验

采用垂直布里奇曼法生长<sup>[5]</sup>生长了 2 根尺寸为  $\Phi 30 \times 130\text{mm}^2$  的  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  晶锭. 将获得的晶锭

\* 国家自然科学基金 (批准号 59982006) 和国家杰出青年基金 (批准号 59825109) 资助项目

稿件收到日期 2002 - 12 - 02, 修改稿收到日期 2003 - 05 - 22

\* The project supported by the National Natural Science Foundation (No. 59982006) and the National Outstanding Youth Foundation of China (No. 59825109)

Received 2002 - 12 - 02, revised 2003 - 05 - 22

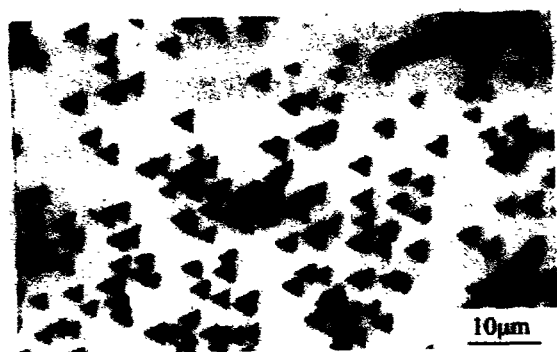


图1 CZT 晶片中的位错蚀坑  
Fig.1 The dislocation etch pits in CZT wafer



图2 CZT 晶片中的 Te 沉淀/夹杂  
Fig.2 The Te precipitates/inclusions in CZT wafer

沿垂直于轴向切割成厚度为 2.4mm 的晶片. 最靠近晶锭尖端部位的第一块晶片编号为 CZT $n$ -01, 第二块晶片编号为 CZT $n$ -02, 依此类推.  $n$  为晶锭编号, 本实验中为 3 和 4. 对晶片进行了机械磨抛和 5% Br<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH 腐蚀液中的化学抛光.

选取晶锭不同部位的多个晶片进行实验. 采用 Nicolet Nexus 傅立叶变换红外光谱仪测定了晶片的平均红外透过率. 将直径  $\Phi$ 15mm 的红外光束照射至晶片中心部位, 测试波数范围 500cm<sup>-1</sup> ~ 4000cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次. CZT 晶体中成分的不均匀主要是 Zn 的波动造成的, 因此本文主要分析了晶体中 Zn 的径向成分分布. 采用 OXFORD ISIS X 射线能谱仪, 以晶片的圆心为起始点, 在径向每隔 3mm 取一个点进行测量. 用测量值减去 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 的 Zn 含量的理论值 5.0at%, 由此获得了 Zn 的径向成分偏离. 本文用 Zn 成分偏离的最大值来评价晶体的径向成分偏离程度. 晶片的电阻率的测量是在 ZC36 型微电流测量计上进行的, 在晶片两端涂敷上石墨导电胶作为接触电极. 在测试电压在 0 ~ 100V

范围内时, 电极与晶片的接触为良好的欧姆接触. 最后依次用 E 溶液 (HNO<sub>3</sub>:去离子水:K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> = 10ml:20ml:4g) 和 E<sub>Ag</sub> 溶液 (E 溶液:AgNO<sub>3</sub> = 10ml:0.5mg) 对晶片进行了腐蚀. 并对腐蚀后的晶片在 JEOL JSM-5800 型扫描电镜下随机选取红外光照射范围内的 7 个位置进行观察, 可以清晰观察到位错蚀坑和尺寸在 1 $\mu$ m ~ 10 $\mu$ m 的 Te 沉淀/夹杂, 如图 1 和图 2 所示. 文中给出的位错蚀坑和 Te 沉淀/夹杂密度为这 7 处的平均值.

## 2 结果与讨论

表 1 所列是对不同 CZT 晶片各种特性测试的结果.

晶片 CZT3-01 比 CZT3-12 的 Zn 的最大偏离高达 2 倍以上, 位错密充甚至不在同一个数量级. 其结果导致了红外透过率上的巨大差异 (18.0%). 晶片 CZT3-03 与晶片 CZT4-07 的 Zn 的最大偏离接近, 而 CZT4-07 的位错密度比 CZT3-03 高, 结果前者的红外透过率比后者低很多. 晶片 Zn 的最大偏离和位错

表 1 不同 CZT 晶片的实验测试结果  
Table 1 Measurement results of different CZT wafers

晶 片	Zn 的最大偏离 /(at%)	位错密度 /cm <sup>-2</sup>	Te 沉淀/夹杂 /cm <sup>-2</sup>	电阻率 / $\Omega$ cm	红外透过率 /(%)
CZT3-01	0.25	$7.0 \times 10^5$	$6.1 \times 10^4$	$8.3 \times 10^7$	42.1
CZT3-03	0.17	$1.2 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$	$5.5 \times 10^8$	53.3
CZT3-27	0.23	$4.4 \times 10^5$	$8.0 \times 10^4$	$1.3 \times 10^8$	39.4
CZT3-19	0.09	$3.6 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$	$5.7 \times 10^7$	47.2
CZT4-16	0.14	$1.7 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$4.0 \times 10^7$	44.0
CZT4-07	0.19	$8.0 \times 10^5$	$4.0 \times 10^5$	$2.3 \times 10^7$	38.5
CZT4-15	0.29	$1.6 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$8.0 \times 10^6$	34.5
CZT4-20	0.25	$9.8 \times 10^5$	$9.6 \times 10^5$	$2.3 \times 10^7$	40.5
CZT3-08	0.08	$2.5 \times 10^4$	$1.7 \times 10^5$	$1.2 \times 10^9$	61.3
CZT3-12	0.10	$5.1 \times 10^4$	$4.2 \times 10^4$	$5.6 \times 10^9$	60.1
CZT4-05	0.08	$3.1 \times 10^4$	$3.5 \times 10^4$	$1.7 \times 10^{10}$	63.5
CZT4-11	0.10	$2.1 \times 10^4$	$7.7 \times 10^4$	$1.5 \times 10^{10}$	62.6

密度越小,红外透过率越高。

红外透过率大小与晶片电阻率之间存在着一定的联系.从表1中可以看出,一般情况下,红外透过率越高,电阻率越高.但是红外透过率大小与晶片中的Te沉淀/夹杂没有明显的对应关系。

研究测试晶片的红外透过率图谱发现,根据红外透过率随着波数的变化趋势,这些图谱可划分为下降型、上翘型、低平直型和高平直型4类,如图3所示.任意晶片的红外透过率图谱都可归纳于其中一类.与表1的测试结果相结合发现,这4类图谱实际上代表了4种性能各异的晶片:(1)成分偏离严重,位错密度高,例如晶片CZT3-01、CZT3-03和CZT3-27.这一种晶片的红外透过率图谱表现为下降型.(2)电阻率低,例如晶片CZT3-19和CZT4-16.这一种晶片的红外透过率图谱表现为上翘型.(3)成分偏离大,位错密度高,电阻率低,例如晶片CZT4-07、CZT4-15和CZT4-20.这一种晶片的红外透过率图谱表现为水平型.其红外透过率的值很低,通常小于40.0%.(4)与前一种恰恰相反,这种晶片不仅成分偏离小,位错密度低,而且电阻率高,晶片的综合性能良好,例如晶片CZT3-08、CZT3-12、CZT4-05和CZT4-11.这一种晶片的红外透过率图谱也表现为水平型.且红外透过率的值较高,通常大于60.0%。

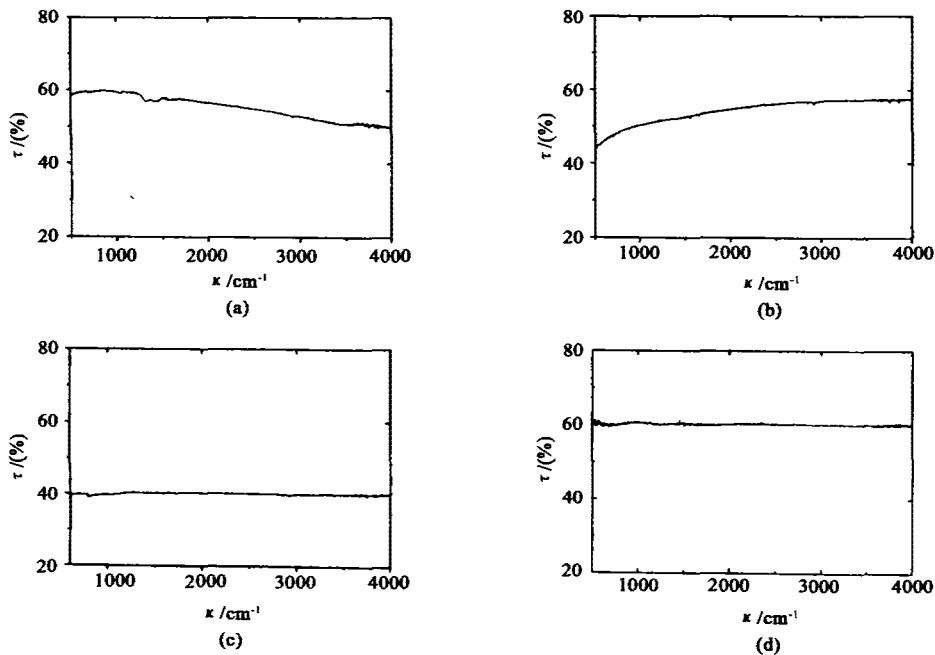


图3 4种典型的CZT晶片红外透过率图谱(a)下降型.红外透过率随着波数的增加而减小(b)上翘型.红外透过率随着波数的增加而增加(c)低平直型.红外透过率较小且保持不变(d)高平直型.红外透过率较大且保持不变  
Fig.3 Four types of IR transmittance spectra. (a) descending type, the IR transmittance  $\tau$  decreases with the wavenumber  $\kappa$  (b) ascending type, the IR transmittance  $\tau$  increases with the wavenumber  $\kappa$  (c) low straight type, the IR transmittance  $\tau$  is low and keeps constant (d) high straight type, the IR transmittance  $\tau$  is high and keeps constant

当CZT晶片受到辐射强度为 $I_0$ 的光照射时,有一部分光被反射,另一部分光被晶片吸收,还有一部分光透过晶片,

$$1 = R + K + T. \quad (1)$$

式中的 $R, K, T$ 分别为反射率,吸收率和透过率.反射率 $R$ 可以测定,是波长的函数.对于CZT晶体,在中远红外波长范围内, $R = 0.21^{[6]}$ .在实验测量的波段内,CZT晶体对红外光的吸收主要由自由载流子吸收以及Te沉淀/夹杂吸收和散射引起。

CZT晶体中的自由载流子在红外辐射电磁场作用下吸收系数 $\alpha$ 可以表示为

$$\alpha = \left\{ \frac{N_q^2 v}{4\pi^2 n m^* \epsilon_0 c^3} \right\} \lambda^{2[7]}. \quad (2)$$

式中 $N$ 是自由载流子浓度, $q$ 是自由载流子的电荷, $v$ 是散射频率, $n$ 是折射率, $m^*$ 是自由载流子的有效质量, $\epsilon_0$ 是真空介电常数, $c$ 是光在真空中的传播速度, $\lambda$ 是红外光的波长.由式(2)可以得出,自由载流子吸收系数 $\alpha$ 与自由载流子浓度 $N$ 成正比.而自由载流子浓度越高,电阻率越低.这便解释了红外透过率越高电阻率越高的现象。

Te沉淀/夹杂对红外透过率也有影响. Te沉淀/夹杂改变了CZT晶体的晶格排列,破坏了晶格的一致性,在晶体中造成位错.这种位错的形成不仅与

Te 沉淀/夹杂的数量有关,还与其尺寸大小密切相关. Te 沉淀/夹杂的尺寸越大,引起的位错越多,于是,所造成的吸收与散射越严重. 这从表 1 的实验结果也可以看出. 总的说来, Te 沉淀/夹杂越多的晶片其位错密度也越高,透过率也越低. 而 Te 沉淀/夹杂越低的样品其透过率达 60% 以上,接近 CZT 晶片红外透过率的理论值 63%<sup>[8]</sup>.

### 3 结论

CZT 晶体对红外光的吸收表现为晶格吸收和自由载流子吸收. 这二种吸收机理直接影响了晶体的红外透过率. 因此, CZT 晶片的红外透过率越高,则其晶格错配度越小(表现为成分分布均匀,位错密度低),自由载流子浓度越低(表现为电阻率高). 与此同时,不同的吸收机理在不同的晶片中所占的地位不同,造成了红外透过率图谱形状的不同. 可以依此定性推断 CZT 晶片的性能:红外透过率随着波数的增大而减小的晶片,其成分偏离严重,位错密度高;红外透过率随着波数的增大而增大的晶片,电阻率低;红外透过率不随波数变化且其值小于 40%,成分偏离严重,位错密度高,电阻率低,性能最差;红外透过率不随波数变化且其值大于 60% 的晶片,成分偏离小,位错密度低,电阻率高,性能最好.

### REFERENCES

- [1] Doty F P, Butler L F, Apotovsky B. Gamma-and X-ray detectors manufactured from CZT grown by a high pressure Bridgman method. *Mater. Sci. Eng.*, 1993, **B16**: 291—295
- [2] Fiederle M, Feltgen T, Meinhardt J, et al. State of the art of CdZnTe as gamma detectors. *J. Cryst. Growth*, 1999, **197**: 635—640
- [3] Schieber M, Schlesinger T E, James R B, et al. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals. *J. Cryst. Growth*, 2002, **239**: 2082—2090
- [4] Sanaghamitra S, David R, Charles R, et al. Extraction of mobile impurities from CdZnTe. *J. Electron. Mater.*, 2000, **29**: 775—780
- [5] LI Guo-Qiang, GU Zhi, JIE Wan-Qi. Growth of Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te crystals by Cd compensated vertical bridgman method. *Chinese Journal of Functional Materials*(李国强,谷智,介万奇. Cd 补偿垂直布里奇曼法生长 Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Te 晶体. 功能材料), 2003, **34**: 95—99
- [6] ZHU Ji-Qian, CHU Jun-Hao, ZHANG Xiao-Ping, et al. Study on crystalline quality of Cd-annealing CdZnTe wafers grown by bridgman method. *Chinese Journal of semiconductors*(朱基千,褚君浩,张小平,等. 退火对 CdZnTe 晶体质量的影响. 半导体学报), 1997, **18**: 782—786
- [7] SUN Yi-Cai. *Technology of Semiconductor Measurement*. Beijing: Metallurgy Industry Press (孙以材. 半导体测试技术. 北京:冶金工业出版社), 1984: 225—230
- [8] Yoon H, Lindo S E, Goorsky M S. Characterization of ternary substrate materials using triple axis X-ray diffraction. *J. Cryst. Growth*, 1997, **174**: 775—782