

The Factor Effect on the Characteristic of CdZnTe Detector^{*}

Xia Li^{1,2,3}, Longxia Li³, Junhao Chu³, Ning Dai³, Shengdong Zhang¹, Fujia Zhang^{2*}

¹Shenzhen Graduated School, Peking University, Shenzhen

²College of Physical Science and Technology of Lanzhou University, Lanzhou

³State Key laboratory of Infrared Physics of Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai

Email: prof_zhangfj@sina.com

Received Oct. 7th, 2011; revised Oct. 28th, 2011; accepted Nov. 13th, 2011.

Abstract: In this paper, we analyze the factor effect on the characteristic of CdZnTe detector, and how to improve the Characterization of CdZnTe detector. Totally we should point on improve quality of CZT crystal and manufacture technology, choose metal to form ohmic contact electrode, assign especial electrode structure and assign test circuit to improve the finite limited resolution.

Keywords: CZT; Detector; Room Temperature; Characteristic

影响室温核辐射 CdZnTe 探测器特性的因素^{*}

李霞^{1,2,3}, 李陇遐³, 褚君浩³, 戴宁³, 张盛东¹, 张福甲^{2*}

¹北京大学深圳研究生院, 深圳

²兰州大学物理科学与技术学院, 兰州

³中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海

Email: prof_zhangfj@sina.com

收稿日期: 2011年10月7日; 修回日期: 2011年10月27日; 录用日期: 2011年11月13日

摘要: 本文研究了影响室温核辐射 CZT 像素阵列探测器性能的主要因素, 以及提高探测器性能的方法。并报道了一种基于 N 型 Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te 晶体材料的室温核辐射像素阵列探测器的研制。研究表明, 主要应该改进晶体制备工艺, 从而提高 CZT 晶体的质量和改进器件制备工艺, 选择合适的金属材料制备欧姆接触的电极, 设计特殊的电极结构, 设计后端测试电路提高探测器的极限分辨率等方面来改进以达到提高探测器性能的目的。

关键词: CZT; 核辐射探测器; 室温; 特性

1. 引言

碲锌镉(CdZnTe, 简称 CZT)以其高的原子序数、宽的禁带和高密度(有效原子序数 50、密度 5.81 g/cm³, Eg = 1.6 eV)成为目前国际上最受关注的探测器材料, 做成的探测器具有高探测效率和室温工作的特点, 能量探测范围在 10 keV~6 MeV, 无极化现象。具有体积小, 重量轻, 携带方便等优点, 使用方便, 是仪器小型化的突破口。CZT 半导体探测器是国际上最新研究出来的一种新型射线探测器。它具有很高的探测效率, 与传统的碘化钠闪烁体探测器相比, 具有更高的能量分辨率。用碲锌镉晶体制造的 X 射线和 γ 射线探测器可

以在室温下工作, 免除了添加液氮的繁琐。而且, 碲锌镉探测器易于加工成像素阵列探测器, 配合桥接的硅集成信号读出电路, 可做成紧凑、高效、高分辨率的射线成像装置, 可广泛用于 X 射线荧光分析、核废料监控、机场与港口安全检测、工业探伤、医学诊断、天体物理研究等方面, 具有十分广阔的应用前景。在反恐、核安全、气象和空间科学、环境监测、核医学、空间飞行、采矿工业、科学研究等领域具有广泛的用途。还可用于同步辐射的束流控制、元素成分分析、镀层测厚等检测设备中。装备防化部队。^[1-5] CZT 晶体还被广泛用于作红外探测器 HgCdTe 的外延衬底和室温核辐射探测器等。^[6] 目前, 美国、以色列、俄罗斯、法国、

^{*}基金项目: 国家自然科学基金(No.60676033)。

中国都投入大量科研人员开展 CZT 材料和器件的研究工作。

但是当前 CZT 晶体的质量和器件制备工艺限制了探测器性能的提高。后端测试电路的噪声限制了探测器的极限分辨率。材料的不均匀性, 电荷陷阱, 以及极化问题限制了器件的广泛应用^[7]。

本文研究了影响 CZT 探测器性能的主要因素, 以及提高探测器性能的方法。并报道了一种基于 N 型 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ 晶体材料的室温核辐射像素阵列探测器。

2. CZT 探测器的结构

CZT 探测器常见结构有以下几种^[8]:

MSM 探测器

MSM 探测器是最简单的平板 CZT 探测器。如图 1(a)所示。目前一般采用 Au、In 和 Pt 等金属作为探测器的金属层。现在已获得稳定性很好的探测器, 结合脉冲整形电路可用作光谱仪。由于未能很好地解决低能量尾迹, 目前还无法用于 γ 射线光谱探测。

共面栅器件

为了解决空穴收集特性相对较差带来的能量分辨率和电荷收集率差的问题, 研究人员通常采用电学方法和设计各种探测器结构来提高能量分辨率和电荷收集率。电学方法通常包括脉冲整形辨别和电荷补偿。通过改变探测器电极形状来提高能量分辨率的各种方法有一个共同的特点, 那就是收集到的电荷主要依赖于阳极附近的电子运动, 从而使收集到的感应电荷与空穴运动以及电子 - 空穴对产生的深度无关, 这些器件被称为单极型器件。由 Luke P N 于 1994 年秋提出的共面栅技术获得了良好的能量分辨率以及接近全体的光峰效率, 具有良好的发展前景。如图 1(b)所示:

像素阵列探测器

CZT 像素阵列探测器常用于成像系统, 其基本结

构如图 1(c)所示。阳极由一系列尺寸极小的方形金属电极所构成, 每个像素电极上收集的信号都包含了与位置有关的信息, 将所有像素的信号整合便可得到探测对象的图像。

CZT 探测器还有俘获电极型、电容弗里希栅(Frishi grid)型、半球形结构等。

3. 探测器的工作原理

CZT 探测器的表面是很薄的金属电极。这些电极在偏压作用下在探测器内部产生电场。当射线和 CZT 晶体作用时, 晶体内部产生电子 - 空穴对, 并且数量和入射光子的能量成正比。带负电的电子和带正电的空穴在偏压作用下朝不同的电极运动, 最终被收集起来。形成的电荷脉冲经过前置放大器变成电压脉冲, 其高度和入射光子的能量成正比。出来的信号通过成形放大器转换为高斯脉冲, 被再次放大。这些信号可以通过多道分析器形成入射光子的能谱。

4. 室温 CdZnTe 核辐射像素阵列探测器的制备

本文制备了 MSM(金属 - 半导体 - 金属)结构 3×3 像素阵列探测器。阳极为直径 1 mm 的圆形 Pt/Au 双层电极, 像素阵列探测器结构示意图 2 如下:

我们的材料为美国 Yinnel 公司提供的通过高压布里奇曼方法(High brigman methode)方法制备的高阻 N 型 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ 晶体。

制备工艺流程如下:

1) 对材料进行表面处理。

高阻 CZT 晶体的电阻率约为 $\sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。首先用水洗金刚砂粉、白刚玉粉水浆和水洗氧化铝粉($0.08 \mu\text{m}$)对基片各个表面依次初磨至表面平整、无划痕与拉丝, 再用抛光液抛光。然后去蜡去油, 乙醇超声清洗后,

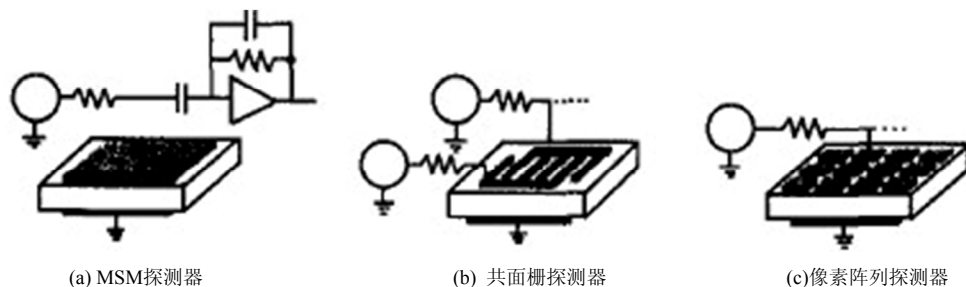


Figure 1. Types of CZT detectors
图1. 常见的CdZnTe器件类型

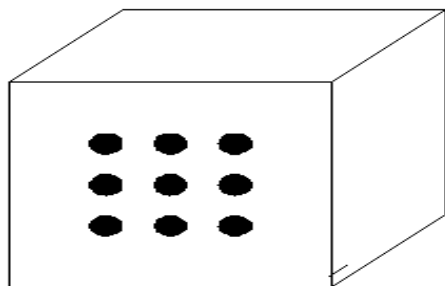


Figure 2. Sketch map of structure of 3 × 3 pixel array CZT detector
图 2. 3 × 3 像素阵列探测器结构示意图

在 N₂ 气氛下风干。之后,采用 BM 腐蚀液(2%溴+甲醇)化学腐蚀抛光成镜面状,再依次用三氯乙烯、丙酮、最后分别用甲醇和去离子水清洗。

根据器件制造的要求,抛光后基片表面光亮,无缺陷损伤,干涉显微镜下观察,表面干涉条纹细而直。故首先要去除 CdZnTe 晶体表面的自然氧化层。通过这些步骤,提高表面平整度、洁净度,减少表面缺陷,减少表面悬挂键。

2) 放滤纸上吸掉水分,在烘箱中烘干。

3) 电极的制备。

采用直流溅射法制备电极。在光亮平整的表面制备 3 × 3 像素阵列电极。先溅射一层 Pt,再在其上溅射一层 Au 形成双层电极。制备的圆形金属接触面的直径 1 mm,像素之间的间隔为 1 mm。在整个背面区域溅射金属制备阴极。同样先溅射一层 Pt,再在其上溅射一层 Au,制备成背面电极。

采用这种复合电极是考虑到 Pt 与 N 型 CZT 能形成肖特基接触,表面 Au 可以保护 Pt 电极在钝化处理表面时不会被腐蚀掉。同时 Au 电极也有利于实现与外电路的互联。

4) 钝化处理表面。

采用氟化氨/双氧水溶液对器件表面进行钝化。

钝化表面的目的是通过钝化液在表面形成氧化层,钝化器件表面以提高像素间表面电阻,因而减小漏电流。

5) 退火。

将制备的探测器在空气中 150 摄氏度退火两小时。

退火的目的是减少电极和 CZT 金-半接触的界面悬挂键缺陷。

实验中采取了一系列的工艺优化措施,如采用复合电极结构。优化钝化液的配比,优化退火条件等。

调整制备工艺条件。

通过上述工艺步骤,制备出了基于 N 型 Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te 的 3 × 3 阵列像素(pixel)探测器。

5. 性能测试结果与分析

室温下,在探测器阴极边加负高压,从阴极边用辐射源照射。出来的信号通过成形放大器转换为高斯脉冲,被再次放大。这些信号通过标准的计数器来识别或者用多道分析器形成入射光子的能谱。

材料为 7 × 7 × 5 mm³ 晶体,将 -700 V/cm 负高压加在阴极边,阳极接地。成形时间 1 us,计数时间 3.6 × 10⁴ 秒。分辨率 7.45%(9.08 keV FWHM),在室温下 700 V/cm 条件下测得探测器对 122 keV ⁵⁷Co 和 662 keV ¹³⁷Cs 辐射源的能谱图如图 3 和 图 4 所示:

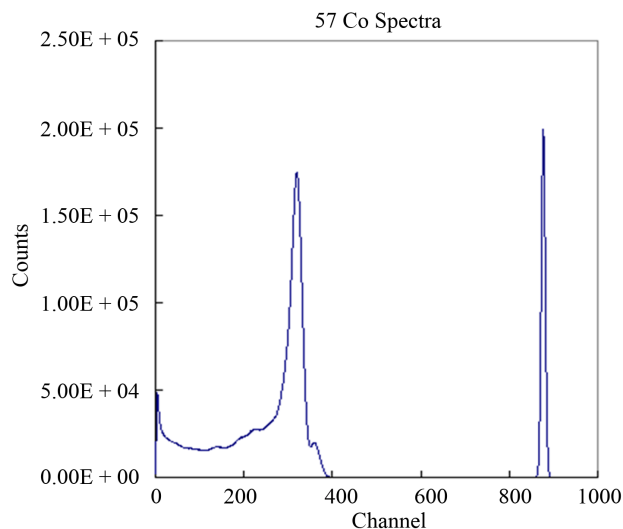


Figure 3. Spectrum of ⁵⁷Co 122 keV
图 3. ⁵⁷Co 122 keV 光谱

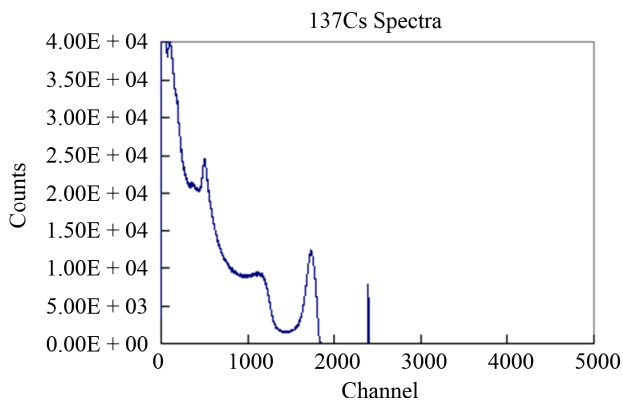


Figure 4. Spectrum of ¹³⁷Cs 662 keV
图 4. ¹³⁷Cs 662 keV 光谱

在不同偏压下多次测量,选择适当的测量电压。得到 CZT 探测器的光谱。通过对光谱图进行高斯拟合,得到 CZT 探测器的能量分辨率对于 122 keV ^{57}Co 辐射源为 23.7%(28.9 keV FWHM),对于 662 keV ^{137}Cs 为 17.9%(117.8 keV FWHM)。

从谱图看出光谱分布呈高斯型。低能带尾非常陡峭,表明空穴的影响很小,可以忽略。这是由于辐射源从阴极面辐照,在 CZT 探测器内部产生电子-空穴对,在高偏压作用下,带负电的电子和带正电的空穴分别朝阴极和阳极运动并被收集,空穴靠近阴极表面很快被收集,从而对形成光谱没有贡献,而电子经过一定的时间穿过 CZT 晶体到达阳极并被收集,经前置放大器和成形放大器形成光谱。光谱主要来自电子的贡献,CZT 探测器是单极型器件。

6. CdZnTe 材料和器件特性

作为一种新型射线探测器材料,CZT 晶体的研制倍受瞩目。CZT 晶体具有以下特性:禁带宽度大,易于控制热生电流;平均原子序数大,对射线的阻止本领强;机械强度高,方便器件的制作;电阻率高,制成的探测器在外加高偏压下仍能保持低的漏电电流,因此降低了探测器的噪声^[9]。

CdTe 和 CZT 具有以下这些特性使得他们能应用于工业和实际研究中^[1,8,9,10]:

- 1) 高原子序数和高密度,保证了高量子效率。平均原子序数大,对射线的阻止本领强。
- 2) 探测器面积或高度能够被缩小在满足好的空间分辨率的条件下。
- 3) CdTe 和 CZT 探测器的能量分辨率优于闪烁体探测器,并因此在能量分散系统中被优选。
- 4) CZT 探测器的较高分辨率使他们能够用作低光子能量分散系统或将他们用于一个相对大的体积。
- 5) 能量直接转化使得光子相互作用结果产生相比于闪烁体探测器更大的感应电流。这是很有利的在工作于电流(电荷收集)系统。
- 6) 低漏电流,特别是 CZT,使他们能够用于低能小型化交叉领域和集成电路型电子学。这些简洁的低能电子学是作天文仪器便携式仪器和几种医学探测器的基本要求。

7. 影响 CZT 探测器特性的因素分析

对探测器材料和器件制备技术中影响器件特性的因素的研究成为提高探测器性能的关键之一。

探测器有几个缺点仍然限制了他们的广泛应用,特别是在大体积结构或在大像素阵列。这些缺点是:

- 1) 差的电荷收集和相对小的空穴迁移率-寿命积限制了大体积探测器或大厚度探测器的使用即使在更可取的方向的辐射。
- 2) 晶体生长仍然在一个学习阶段。对获得大各向同性,化学计量比高阻块体仍有难度。因此高质量探测器的成本仍然相对高。
- 3) 探测器在脉冲或电流模式(电荷收集模式)工作计数率高于 106 个/秒。并且采样时间需要在毫秒级。这种方式被极化限制。极化效应是由于块体中在一个深度陷阱位置的空间电荷。并且靠近探测器的电极。
- 4) CZT 探测器的空穴寿命是大大小于 Cl 掺杂 CdTe 探测器。如此大差别的原因尚不清楚,可以归功于非化学计量比晶体缺陷和杂质。
- 5) 由于探测器晶体内空穴电荷收集不完全,导致所测的 γ 谱会产生低能尾巴^[11]由于晶体内存在大量不均匀分布的缺陷,使得移动缓慢的空穴被大量陷落。空穴收集效率大幅度降低。虽然快速移动的电子受影响较小。但是简单的平面电极结构的探测器,其输出信号幅度会随反应发生的位置而变化。信号幅度的大范围降落严重降低了 CZT γ 谱的能量分辨率^[5]。
- 6) 探测器特殊电极结构设计以提高探测器的电荷收集率。
- 7) 材料表面漏电流导致探测器的漏电流增大。
- 8) 制备探测器过程中引入的结构缺陷,产生漏电流。
- 9) 制备工艺局限材料的性能和器件的性能。
- 10) 后端测试电路限制了探测器的极限分辨率。

8. 探测器性能的几个主要方面及其重要性

探测器性能的几个主要方面及其重要性如下:

- 1) 探测器单位体积灵敏度和效率。高灵敏度使得探测器能够进行较低辐射场的探测。
- 2) 能量分辨率。高能量分辨率导致更精确地探测。
- 3) 空间分辨率。较高的空间分辨率导致较好的定位。
- 4) 大的禁带宽度。大的禁带宽度使得探测器能工作在室温下。

- 5) 重量。较小的重量使得能够用于便携式系统。
- 6) 尺寸。较小的尺寸便于便携式系统。
- 7) 支持。较少的支持使得能用于更广阔的应用。
- 8) 能耗。低能耗有利于便携式系统。
- 9) 成本。低成本使得能用于更广阔的应用。
- 10) 可靠性。较高的可靠性导致更广阔的应用。
- 11) 信噪比。大的信噪比导致更好的和更精确地探测。
- 12) 工作环境。一个更宽广的工作范围导致更广阔的应用领域。
- 13) 稳定性。更稳定导致更大的应用范围。
- 14) 小的几何尺寸使他们在探测弱辐射信号时近似无效, 在探测能量超出 200 KeV 的 X 或者 Gamma 射线时无效。
- 15) 低探测器级晶体的产量, 低产量导致相对高的探测器成本, 这防碍了该技术在多种范围的应用。
- 16) 晶体中电子的传输性能很差导致能量分辨率比需要的差很多。

9. 需要提高的方面和解决的办法

针对以上探测器性能的主要方面, 考虑到影响探测器特性的因素, 有必要寻找来提高探测器的性能的方法。

结合我们的制备工艺和性能测试结果。目前主要有以下几个关键的方面需要提高:

- 1) 制备大体积探测器以减小测量时间。困难在于如何生长出晶格完整的高质量大体积高阻的探测器级 CZT 单晶。通过采用更纯的原料, 更先进的晶体生长技术, 更先进的晶体处理技术制备晶体。
- 2) 制备更好的能量分辨率的探测器以取代液氮制冷探测器。
- 3) 提高可靠性和长期稳定性以确保探测器应用于附加和非附加系统。
- 4) 降低探测器的成本以扩大需求量并且扩大探测器在更广阔的领域内的应用的市场化。
- 5) 改进材料制备技术, 提高 CZT 达到尽可能的高电阻率从而保证了低漏电流。
- 6) 改进探测器的制备工艺。优化工艺参数, 提高器件性能。
- 7) 器件表面处理是关键制造工艺。

在制备器件之前对材料表面进行处理。钝化器件表面以提高像素间表面电阻, 因而减小漏电流。

8) 设计新的器件结构, 改善器件性能。如特殊的电极结构设计(如单极性敏感), 采用共面栅结构, 采用限场环结构, 减少表面漏电流。国外已有报道像素阵列探测器加保护环结构可以减小表面漏电流。

9) 选择合适电极材料, 制备欧姆接触的电极。

已有报道 Pt 与 N 型 CZT 材料能够形成欧姆接触。上海技术物理研究所已制备出 Cu/Ag 合金与 CZT 能够形成欧姆接触。另有报道 Au 与 P 型 CZT 能够形成欧姆接触。

10) 采用退火工艺减少制备工艺过程中引入的缺陷。

11) 补偿极差的载流子传输和能量分辨率的损耗。对信号进行校正的低噪前端电路设计和数字信号处理。

每一个环节都提供了提高最终探测系统性能的可能。因此, 应该从多方面综合考虑, 提高 CZT 晶体的制备工艺和技术, 改善晶体质量、从而制备出高质量均匀的高阻 CZT 晶体和改进器件制备工艺, 选择合适的金属材料制备欧姆接触的电极, 设计特殊的电极结构。提高电荷收集效率, 设计后端测试电路提高探测器的极限分辨率等方面来改进以达到提高探测器性能的目的。

10. 结论

本文报道了一种基于 N 型 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体材料的室温核辐射探测器。为充分发挥 CdZnTe 材料的优点, 实验中采用了一系列工艺优化措施: 如对材料表面进行处理, 采用 Pt/Au 双层电极结构并优化器件表面钝化方法, 改善退火条件等, 从而制备出性能优良的 (3×3) 阵列像素探测器。

在室温下 - 700 V/cm 条件下测得 122 keV ^{57}Co 和 662 keV ^{137}Cs 辐射源辐照下的 CZT 探测器能谱图。在不同偏压下多次测量, 选择适当的测量电压。通过对光谱图的高斯拟合得到探测器的能量分辨率对于 122 keV ^{57}Co 辐射源为 23.7%(28.9 keV FWHM), 对于 662 keV ^{137}Cs 为 17.9%(117.8 keV FWHM)。

从谱图看出光谱曲线理想, 呈典型的高斯型分布。低能带尾非常陡峭, 表明空穴的影响很小, 可以忽略。CZT 探测器是单极型器件。光谱测试结果说明, 探测器在室温下工作得很好。说明我们的制备工艺条件是合理可行的。

本文分析了影响 CZT 探测器性能的主要因素, 以及提高探测器性能的方法。认为影响 CZT 探测器特性的因素主要有以下几个方面:

1) 差的电荷收集和相对小的空穴迁移率 - 寿命积限制了大体积探测器或大厚度探测器的使用。

2) 晶体生长仍然在一个学习阶段。对获得大各向同性, 化学计量比高阻块体仍有难度。因此高质量探测器的成本仍然相对高。

3) 探测器在脉冲或电流模式(电荷收集模式)工作计数率高于 106 个/秒。并且采样时间需要在毫秒级。这种方式被极化限制。极化效应是由于块体中在一个深度陷阱位置的空间电荷。并且靠近探测器的电极。

4) CZT 探测器的空穴寿命是大大小于 Cl 掺杂 CdTe 探测器。如此大差别的原因尚不清楚, 可以归功于非化学计量比晶体缺陷和杂质。

5) 由于探测器晶体内空穴电荷收集不完全, 导致所测的 γ 谱会产生低能尾巴。由于晶体内存在大量不均匀分布的缺陷, 使得移动缓慢的空穴被大量陷落。空穴收集效率大幅度降低。虽然快速移动的电子受影响较小。但是简单的平面电极结构的探测器, 其输出信号幅度会随反应发生的位置而变化。信号幅度的大范围降落严重降低了 CZT γ 谱的能量分辨率。

6) 探测器特殊电极结构设计能够提高探测器的电荷收集率。

7) 材料表面漏电流导致探测器的漏电流增大。

8) 材料和器件制备工艺的提高以减少制备探测

器过程中引入的结构缺陷, 减小漏电流。

主要应该从提高 CZT 晶体的制备工艺和技术制备出高质量均匀的高阻 CZT 晶体和改进器件制备工艺, 选择合适的金属材料制备欧姆接触的电极, 设计特殊的电极结构。提高电荷收集效率, 设计后端测试电路提高探测器的极限分辨率等方面来改进以达到提高探测器性能的目的。

参考文献 (References)

- [1] 朱世富等. 室温半导体核辐射探测器新材料及其器件研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(1): 6-12.
- [2] 任少军等. CdZnTe 核探测器的蒙特卡罗模拟的初步研究[J]. 高能物理与核物理, 2004, 28(2): 191-195.
- [3] 郁芳. 有限元模拟对 CdZnTe 共面栅探测器的优化设计[J]. 功能材料与器件学报, 2003, 9(1): 61-66.
- [4] 陈继权, 孙金池, 李阳平等. CdZnTe 晶体欧姆接触电极的制备工艺研究[J]. 功能材料, 2004, 35: 1215-1218.
- [5] 艾宪芸, 魏义祥. 室温半导体 CdZnTe(CdTe)探测器性能综述[J]. 核电子学与探测技术, 2004, 24(3):
- [6] 吴刚等. 碲锌镉衬底缺陷对液相外延碲镉汞薄膜结构的影响[J]. 激光与红外, 2005, 35(9): 663-667.
- [7] 张岚等. 半导体探测器综述及 CdZnTe 探测系统的研发[C]. 全国第五届核仪器及其应用学术会议论文集, 海口, 2005 年 11 月 10-14 日.
- [8] 李万万等. CdZnTe 核辐射探测器材料与器件研究进展[J]. 上海有色金属, 2004, 25(2): 87-94.
- [9] 黄晖等. 射线探测用碲锌镉晶体及其器件研究[J]. 发光学报, 2005, 26(6): 807-812.
- [10] 丁洪林, 申越, 吴喜泉. CdZnTe 探测器在科学研究和核技术应用中的作用和地位[C]. 全国第五届核仪器及其应用学术会议论文集, 海口, 2005 年 11 月 10-14 日, 114.
- [11] 艾宪芸, 魏义祥等. 神经网络解析 CdZnTe 探测器 γ 谱[J]. 核电子学与探测技术 2005, 25(6): 626-629.