

## Growth of semiconducting $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ single crystal by modified Bridgman and vapor phase transport methods

Sh. Tabatabai Yazdi, M.R. Alinejad, N. Tajabor

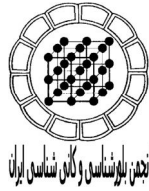
*Dept. of Physics, faculty of sciences, Ferdowsi Univ. of Mashhad, Iran.  
E-mail: alinejad@ferdowsi.um.ac.ir*

(Received: 4/4/2004, received in revised form: 16/8/2004)

**Abstract:** Single crystals of  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  (CZT) with 14 mm in diameter were grown by seedless modified Bridgman method. Also, crystals with the same chemical composition were grown by vapor phase inert gas-transport method (VPGT), and single crystals up to 3.5 mm in diameter were obtained. Structural studies by XRD and back reflection Laue method show that the grown crystals are single phase with high purity, which preferentially have been grown along [111] crystal axis. The energy gap of as-grown crystals is about 1.2 eV. The electrical properties measured by Van der Pauw method, show that the resistivity is in order of  $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ . The electrical conductivity of crystals grown by Bridgman method is p-type, and for VPGT-crystals is n-type.

**Keywords:** *Crystal growth, Semiconductor, Bridgman, vapor phase transport, Cd-Zn-Te.*





## رشد تک‌بلور نیم‌رسانای $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ به دو روش بریجمن تغییر یافته و ترابری فاز بخار

شکوفه طباطبائی یزدی، محمدرضا علی‌نژاد، ناصر تجبر

مشهد، پردیس دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم، گروه فیزیک  
پست الکترونیکی: [alinejad@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:alinejad@ferdowsi.um.ac.ir)

(دریافت مقاله ۱۳۸۳/۱/۱۵ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۳/۵/۲۵)

**چکیده:** تک‌بلورهای  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  (CZT) با قطر تا ۱۴ mm به روش بریجمن تغییر یافته و بدون استفاده از هسته اولیه، رشد داده شدند. بلورهایی با همان ترکیب شیمیایی به روش انتقال فاز بخار به وسیله گاز بی‌اثر (VPGT) نیز رشد داده شد که تک‌بلورهایی به بزرگی تا ۳/۵ mm به دست آمد. مطالعات ساختاری انجام شده با پراش پرتو X و تصاویر پس‌بازتاب لایه نشان می‌دهند که بلورهای رشد یافته تک‌فازند و ترجیحاً به موازات محور بلور [۱۱۱] رشد می‌کنند. گاف انرژی بلورهای رشد داده شده در حدود ۱/۲ eV است. خواص الکتریکی اندازه‌گیری شده به روش وندریو نشان می‌دهند که مرتبه بزرگی مقاومت ویژه تک‌بلورهای حاصل  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  است. رسانندگی الکتریکی بلورهای رشد داده شده به روش بریجمن نوع p، و بلورهای رشد داده شده به روش VPGT نوع n است.

**واژه‌های کلیدی:** رشد بلور، بریجمن، انتقال فاز بخار، نیم‌رسانا، Cd-Zn-Te.

## مقدمه

بین نیم‌رساناهای با گاف انرژی پهن، ترکیب  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  به خاطر کاربردهای آن در زمینه ساخت دیودهای نورگسیل، لیزرهای نیم‌رسانا، باتریهای خورشیدی و آشکارسازها [۱ و ۲]، بیشترین توجه را به خود جلب کرده است. از دهه شصت میلادی به این طرف تحقیقات گسترده‌ای در زمینه رشد و مطالعه خواص ترکیبات  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  صورت گرفته است که در مرجع [۳] مرور شده‌اند. بازده بالای آشکارسازی انرژیهای فوتونی کمتر از  $180 \text{ keV}$ ، گاف انرژی مناسب، مقاومت ویژه بالا، امکان رشد تک‌بلورهای حجیم و استحکام مکانیکی خوب از جمله مهمترین مزایای نیم‌رساناهای CZT نسبت به دیگر نیم‌رساناها محسوب می‌شوند [۴].

از آنجا که خواص اپتیکی، الکتریکی، گرمایی، و ساختاری ترکیب  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  به ازای  $x \cong 0.04$  بهینه است [۵ و ۶]، لذا تلاش شد تا تک‌بلور  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  به روش بریچمن تغییر یافته رشد داده شود. خواص ترکیبات  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  با چگالی Zn کم ( $x < 0.2$ ) موجب کاربست آنها در زمینه آشکارسازی تابشهای هسته‌ای در دمای اتاق شده است [۷]. از آنجا که اولاً، رسانندگی گرمایی  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  پایین است، ثانیاً، ثابت شبکه بلوری CdTe (با گروه فضایی  $F\bar{4}3m$ ) در حدود  $6.4\%$  با ZnTe تفاوت دارد، و ثالثاً، انرژی حاصل از برهم‌چینی در این ترکیبات کم است، لذا رشد تک‌بلورهای CZT ساده نیست و نیاز به تدابیر ویژه‌ای دارد [۸]. روشهای مختلف به کار برده شده برای رشد بلورهای  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  در جدول ۱ مرور شده‌اند. انتخاب هر روش رشد بستگی به حوزه کاربرد تک‌بلورهای CZT دارد. به عنوان مثال، اخیراً بلورهایی به روش بریچمن در فشار پایین رشد داده شده‌اند که در طیف‌سنجی با کیفیت بالا کاربرد دارند [۱۷]. از مجموعه روشهای رشد، روش بریچمن به خاطر آهنگ رشد بالا و امکان تهیه بلورهای قطور، مناسبترین روش محسوب می‌شود [۱۶ و ۱۸]. در کنار تلاشهای گسترده‌ای که امروزه برای کاهش نقایص بلوری CZT در حال انجام است، در این پژوهش تک‌بلورهای CZT برای اولین بار در ایران به روش بریچمن تغییر یافته رشد داده شدند.

علاوه بر این، از آنجا که در مجموعه روشهای به کار برده شده برای رشد بلور CZT، روش VPGT دیده نمی‌شود، لذا برای اولین بار، این روش برای رشد بلور نیم‌رسانای CZT به کار برده شد. با اینکه به روش انتقال فاز بخار نمونه‌های بزرگی به دست نمی‌آید و آهنگ رشد نیز نسبتاً پایین است، اما، به دلیل پایین بودن دمای رشد، بلورهای حاصل عموماً دارای کیفیت و خلوص بالایی هستند. خلوص بالا از آنجا ناشی می‌شود که ناخالصیهای اکسیدی که دارای فشار بخار کمتری در مقایسه با CZT هستند، تبخیر نشده و وارد جریان رشد نمی‌شوند [۱۷].

از آنجا که اندازه گاف انرژی و مقاومت ویژه الکتریکی هر نیم‌رسانا ویژگیهای اساسی هستند که امکان کاربرد آن نیم‌رسانا در ساخت آشکارسازها و قطعات الکترواپتیکی را نشان می‌دهند، لذا پس از رشد بلورها و تحقیق ویژگیهای ساختاری آنها، گاف انرژی و مقاومت ویژه آنها نیز اندازه‌گیری شد.

جدول ۱ مروری بر گزارشهای منتشر شده در زمینه رشد بلورهای CdTe / CdZnTe درشت. (d قطر بلور رشد داده شده، l ارتفاع و v حجم آن است).

نتیجه	روش رشد
اولین بلور قطور (۱۱۱) VGF با $l = 40 \text{ mm}$ و $d = 7 \text{ mm}$ و $EPD < 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$	VGF <sup>2</sup> (۱۹۸۶) [۹]
$EPD \approx 2$ تا $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ ، $d = 50 \text{ mm}$	VB <sup>3</sup> (۱۹۸۸) [۱۰]
با کوره چند منطقه‌ای	
بسترهای (۱۱۱) با ابعاد تا $28 \text{ cm}^2$	HB <sup>4</sup> (۱۹۹۰) [۱۱]
$EPD < 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ ، $v = 8 \text{ cm}^3$ ، $d = 25 \text{ mm}$	PVT <sup>5</sup> (۱۹۹۲) [۱۲]
بلور با مقاومت ویژه بالا و $l = 80 \text{ mm}$ و $d = 32 \text{ mm}$	THM <sup>6</sup> (۱۹۹۳) [۱۳]
تک بلور بدون دوقلو (۱۱۱)، $d = 100 \text{ mm}$ ، $EPD \approx 4$ تا $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$	VGF <sup>4</sup> (۱۹۹۴) [۱۴]
بلور حجیم با وزن $w = 6 \text{ kg}$ و $d = 100 \text{ mm}$	VB (۱۹۹۴) [۱۵]
بلور حجیم با دانه‌های درشت، $w = 9 \text{ kg}$ و $d = 120 \text{ mm}$	HPB <sup>7</sup> (۱۹۹۶) [۲]
بلور تک فاز و بدون ترک خوردگی، $l = 45 \text{ mm}$ و $d = 20 \text{ mm}$	VB (۲۰۰۰) [۱]
	سنتز به روش MTOM <sup>8</sup>
بلور با مقاومت $\rho \approx 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ و $l = 70 \text{ mm}$ و $d = 20 \text{ mm}$	VB (۲۰۰۲) [۱۶]
	تحت فشار کنترل شده Cd/Zn

### روش آزمایش

تک بلورهای  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  در چند نوبت با استفاده از عناصر Te، Zn و Cd و نیز دوتایی‌های CdTe و ZnTe تهیه شدند. مواد اولیه با خلوص بهتر از ۹۹.۹۹٪ بنابر موازنه شیمیایی یک‌به‌یک به همراه ۰.۵٪ وزنی Cd اضافی و در حدود ۱.۵٪ وزنی Te اضافی به وسیله ترازویی با حساسیت ۰.۱ gr توزین شدند. جرم عناصر به کار رفته در هر نوبت در جدول ۲ ارائه شده است. مقادیر اضافی Cd و Te با توجه به فشار بخار نسبتاً بالای آنها انتخاب شدند.

جدول ۲ جرم مواد اولیه، ابعاد آمپول کوارتز و آهنگ رشد چهار نمونه  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  که به روش بریجمن رشد داده شده‌اند.

نمونه	قطر آمپول (mm)	ارتفاع آمپول (cm)	آهنگ رشد (mm/h)	$M_{\text{Cd}}$ (gr)	$M_{\text{Zn}}$ (gr)	$M_{\text{Te}}$ (gr)	$M_{\text{CdTe}}$ (gr)	$M_{\text{ZnTe}}$ (gr)	$M_{\text{tot}}$ (gr)
۱CZT	۱۰	۱۲	۵	-	-	۰.۰۳	۴.۸۵	۰.۱۶	۵.۰۴
۲CZT	۱۵	۱۷	۵	-	-	۰.۰۶	۹.۷۰	۰.۳۲	۱۰.۰۸
۳CZT	۱۵	۱۴	۵	۹.۱۱	۰.۲۲	۱۰.۸۸	-	-	۲۰.۲۱
۴CZT	۱۵	۱۴	۳	۱۳.۶۶	۰.۳۳	۱۶.۳۲	-	-	۳۰.۳۱

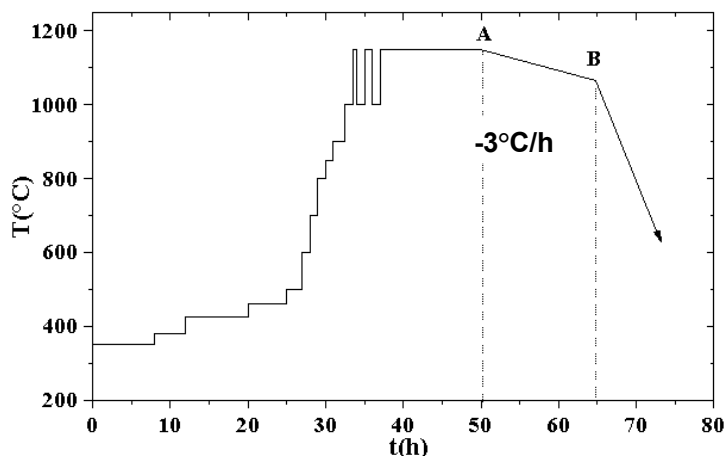
- 1- Etch-Pit Density
- 3- Vertical Bridgman
- 5- Vapor phase transport
- 7- High pressure Bridgman

- 2- Vertical Gradient Freezing
- 4- Horizontal Bridgman
- 6- Traveling Heater Method vapor
- 8- Melting point oscillation

مواد اولیه درون یک لوله کوارتز به قطر داخلی  $1.5\text{ cm}$ ، که پیشتر یک انتهای آن با شعله با دمای بالا بسته شده بود، قرار داده می‌شوند. به منظور جلوگیری از واکنش مواد با بدنه لوله کوارتز، دیواره داخلی این لوله به روش پیرولیز گرمایی تولوئن (با خلوص  $99.99\%$ ) در دمای  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  با لایه سخت کربن اندود شده بود. پس از بارگذاری مواد اولیه و پیش از بستن آمپول، هوای درون لوله تا فشار  $10^{-2}\text{ torr}$  تخلیه و با گاز بی‌اثر آرگون جایگزین شد. برای جلوگیری از آلودگیهای احتمالی، سنتز و رشد بلور  $Cd_{.196}Zn_{.1.4}Te$  در قالب یک فرایند و درون همین آمپول انجام شد.

عملیات گرمادهی درون کوره لوله‌ای عمودی که دمای نقطه مرکزی آن با دقت  $1\text{ }^\circ\text{C}$  قابل تنظیم است، انجام شد. آمپول محتوی نمونه با بازویی از جنس کوارتز به یک بالابر، که قادر به جابه‌جا کردن آمپول با سرعتی به کوچکی تا  $3\text{ mm/h}$  است، متصل شد. در این مجموعه، شیب دمایی مورد نیاز با دقت بهتر از  $1\text{ }^\circ\text{C/h}$  از طریق انتخاب ترکیب مناسبی از نیم‌رخ دمایی کوره و سرعت جابجایی آمپول قابل تحصیل است.

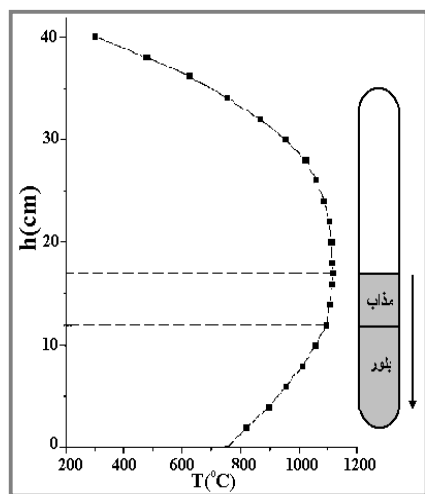
در شکل ۱ کاملترین برنامه گرمادهی، که برای رشد نمونه ۴ به کار برده شد، نشان داده شده است. توقف در نزدیکی دمای ذوب هر یک از عناصر در این برنامه دمایی، فرصت تکمیل واکنشهای بین عناصر را فراهم می‌آورد. از آنجا که پس از هر واکنش گرمازا دمای نمونه سریعاً افزایش می‌یابد، لذا انتخاب شیب دمایی نشان داده شده در شکل ۱ برای رعایت برنامه دمایی مورد نظر (به ویژه در حدود  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) ضروری است. تلاشهای اولیه ما نشان دادند که عدم رعایت این برنامه موجب افزایش بیش از حد فشار بخار درون آمپول کوارتز و ترکیدن آن می‌شود. در مواردی که ماده اولیه از ترکیبات دوتایی  $CdTe$  و  $ZnTe$  انتخاب می‌شد، مراحل مربوط به تشکیل این دو فاز از برنامه حذف می‌شد.



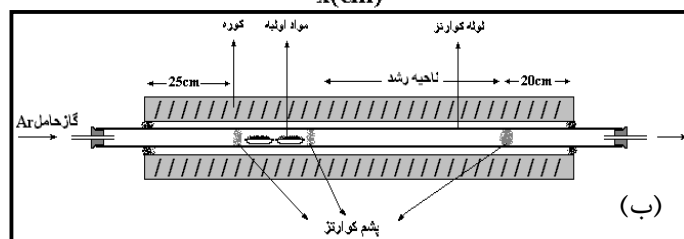
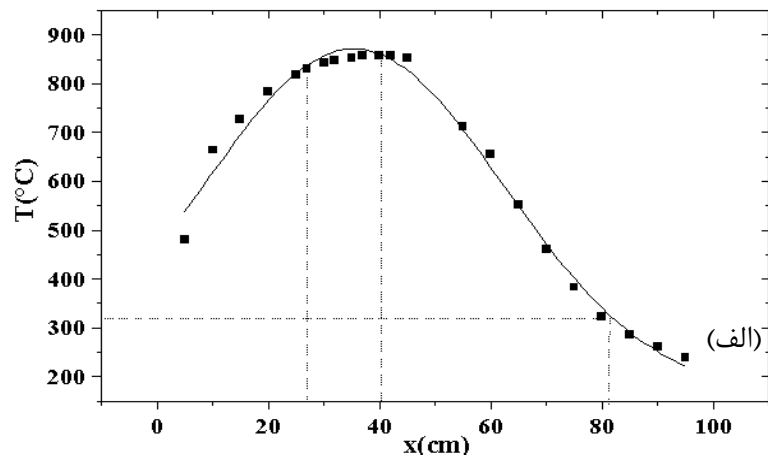
شکل ۱ برنامه گرمادهی جهت رشد بلور  $Cd_{.196}Zn_{.1.4}Te$  از مخلوط اولیه عناصر  $Cd$ ،  $Zn$  و  $Te$

به منظور افزایش کیفیت بلوری که از ترکیب سنتز شده رشد می‌یافت، دمای نمونه چندین بار بین دو مقدار  $1130^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  تغییر داده شد. این عمل که روش نوسان دمای مذاب نامیده می‌شود، باعث خروج گازهای باقیمانده در حجم نمونه سنتز شده می‌شود. سپس دمای نقطه مرکزی کوره در مقدار  $1150^{\circ}\text{C}$  تنظیم شد. نیمرخ دمایی کوره در این وضعیت در شکل ۲ نشان داده شده است. آمپول محتوی ترکیب  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  از نقطه‌ای با دمای  $1130^{\circ}\text{C}$  (حدود  $25^{\circ}\text{C}$  بالاتر از دمای ذوب ترکیب) با آهنگ  $5\text{ mm/h}$  درون کوره عمودی جابه‌جا شد تا بلور به آرامی درون آن رشد کند. با توجه به نیمرخ دمایی کوره در شکل ۲، آهنگ جابه‌جایی فوق معادل با شیب دمایی  $3^{\circ}\text{C/h}$  است. به منظور کاهش تنشهای گرمایی باقیمانده در نمونه رشدیافته، آمپول محتوی نمونه به مدت  $5\text{ h}$  در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شد. پس از این مدت کوره خاموش شد تا نمونه به همراه کوره تا دمای محیط سرد شود. برای مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی بلورهای رشد داده شده، قرصهایی به ضخامت  $2\text{--}3\text{ mm}$  از مقطع بلور استوانه‌ای شکل برش داده شدند. سطح مقطع هر قرص به روش مکانیکی و سپس سونش شیمیایی با محلول متانول  $\text{Br}_2$  ۳٪ پرداخت شد، به نحوی که ساختار دانه‌ای بلورها قابل مشاهده گردید.

برای رشد بلور  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  از فاز بخار، از یک کوره افقی سه منطقه‌ای استفاده شد، که طول هر منطقه حدود  $33\text{ cm}$  و دمای هر منطقه به تنهایی قابل تنظیم است. یک لوله کوارتز به قطر داخلی  $2.5\text{ cm}$  و طول  $120\text{ cm}$  به عنوان محفظه رشد درون کوره قرار داده شد. با توجه به توزیع دمایی کوره در شکل ۳-الف، دمای ناحیه‌ای به طول  $15\text{ cm}$  و به فاصله  $25\text{ cm}$  از لبه منطقه اول یکنواخت و در حدود  $850^{\circ}\text{C}$  است. مقدار  $20\text{ gr}$  از ترکیبهای دوتایی  $\text{CdTe}$  و  $\text{ZnTe}$ ، که بنابر موازنه شیمیایی  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  انتخاب شده بودند، درون قایق‌های کوارتز در این ناحیه قرار داده شد. برای افزایش همگنی فاز بخار، طرفین این ناحیه با دو توده پشم کوارتز تا حدودی بسته شد. با قرار دادن توده مشابهی در نقطه‌ای با دمای در حدود  $300^{\circ}\text{C}$ ، ناحیه رشد ایجاد گردید. شمای محفظه رشد در شکل ۳-ب نشان داده شده است. با گرمادهی و تصعید مواد و ترابری آنها به وسیله گاز آرگون، که با آهنگ شارش  $90\text{ mlit/min}$  از سمت گرم لوله وارد می‌شد، ترکیب به صورت تک‌بلور در ناحیه سرد لوله رشد می‌یافت. این شرایط برای پنج روز حفظ شد تا بلورهای درشتتری رشد کنند.



شکل ۲ نیم‌رخ دمایی کوره عمودی بریچمن وقتی که دمای مرکز آن روی  $1150^{\circ}C$  تنظیم شده است.



شکل ۳ الف) نیم‌رخ دمایی کوره افقی وقتی که دمای منطقه چپ و مرکزی در  $900^{\circ}C$  تنظیم شده است. ب) شمایی از محفظه رشد بلور CZT به روش انتقال فاز بخار به وسیله گاز بی‌اثر.



طرح‌های XRD بلورها به کمک نرم‌افزار Celref، با ساختار بلوری مکعبی CZT مقایسه شدند. پس از تعیین پارامترهای شبکه بلوری با خطای نسبی کمتر از ۰/۰۲، چگالی Zn (x) در نواحی مختلف هر بلور با استفاده از قانون تجربی وگارد، تخمین زده شد [۲]. مطابق با این قانون، ثابت شبکه‌های  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  با درونیایی خطی بین ثابتهای شبکه‌های CdTe و ZnTe سازگاری نسبتاً خوبی دارد. راستای رشد بلورها با استفاده از تصویربرداری لایه روی فیلمهایی به ابعاد  $13 \times 18$  cm و با تابش  $Mo-K_{\alpha}$  تعیین شد.

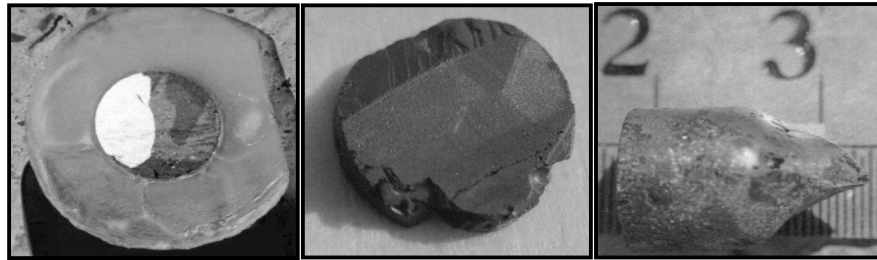
مشخصه‌های الکتریکی و ترابری نمونه‌های مورد بررسی به روش وندریو اندازه‌گیری شدند [۱۹]. اتصالات الکتریکی مورد نیاز با لایه نازک طلا، که به روش تبخیر گرمایی در نقاط مناسب ایجاد می‌شد، و نیز چسب نقره ایجاد شدند. گاف انرژی بلورهای رشد داده شده به دو روش گرمایی (در بازه دمایی اتاق تا  $150^{\circ}C$ ) و نیز اپتیکی (در گستره طول موجی ۲۰۰ تا  $3200$  nm) اندازه‌گیری شد. در روش اپتیکی با توجه به کم بودن طول عمر حاملها و به منظور جمع‌آوری کامل فتوالکترونها، پس از پرداخت سطح قرصی به قطر  $15$  mm و ضخامت  $2/3$  mm، بر سطح آن طرحی از لایه طلا با ضخامت بیش از  $1000 \text{ \AA}$  به صورت نشان داده شده در شکل ۴ نهشته شد. خطای اندازه‌گیری گاف به روش تکرار، کمتر از  $0/1$  eV برآورد شد.

#### برداشتها

به روش بریجمن بسبلورهایی استوانه‌ای شکل با سطوح براق رشد داده شدند، که تصویر یک نمونه از بلورهای رشد داده شده در شکل ۵-الف دیده می‌شود. ساختار دانه‌ای دو نمونه ۳ و ۴ در تصاویر نوری شکل ۵-ب و ۵-پ نشان داده شده‌اند. در شکل ۵-پ، تک‌بلورهایی به ابعاد تا  $14$  mm قابل مشاهده‌اند. مقایسه ساختار دانه‌ای بلورهای ۳ و ۴ که به روش بریجمن و به ترتیب با آهنگ  $5$  mm/h و  $3$  mm/h رشد داده شدند، نشان می‌دهد که با کاهش آهنگ رشد، بلورهایی با دانه‌های تک بلور بزرگتر حاصل می‌شوند.



شکل ۴ تصویر نمونه ۴ با الکترودهای طلا، آماده شده برای اندازه‌گیریهای اپتیکی. فاصله الکترودها از یکدیگر  $1$  mm است.



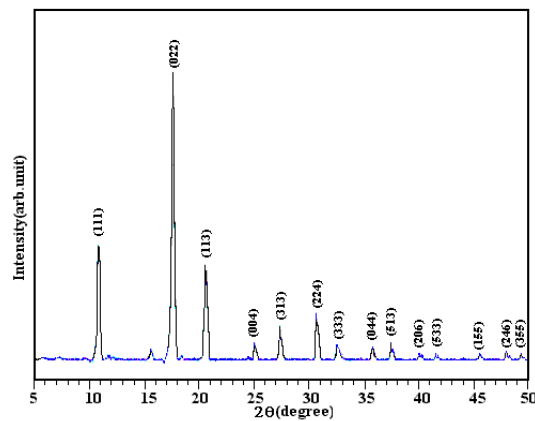
(پ)

(ب)

(الف)

شکل ۵ الف) تصویر بلور شماره ۱. اعداد بر حسب سانتی مترند. ب) ساختار دانه‌ای قرصی به قطر ۱۵ mm از بلور شماره ۳، که از دانه‌های تک بلوری به قطر تا ۶/۵ mm تشکیل شده است. پ) سطح مقطع قرصی به قطر ۱۵ mm از بلور شماره ۴. دانه‌های تک بلوری به بزرگی حدود ۱۴ mm مشاهده شدند.

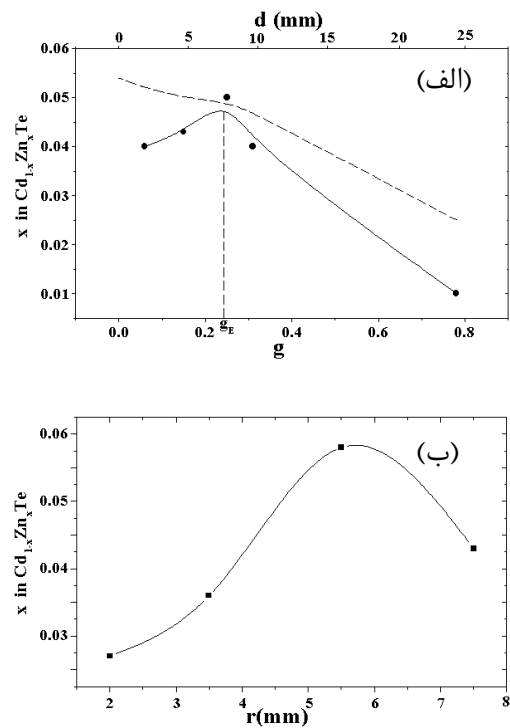
برای تحلیل فازهای بلوری، طرح XRD از بخش‌های مختلف بلورهای رشد داده شده تهیه، پارامترهای شبکه بلوری آنها با نرم‌افزار Celref تعیین، و آنگاه چگالی Zn (x) به کمک قانون وگارد تخمین زده شد. یک نمونه از طرح‌های XRD در شکل ۶ دیده می‌شود. قله‌های پراش قابل مشاهده در همه طرح‌های XRD با ساختار بلوری مکعبی مورد انتظار برای CZT برازش کامل دارند، که نشان می‌دهد بلورهای رشد داده شده به روش بریجمن، تک‌فاز بوده و از خلوص بالایی برخوردارند.



شکل ۶ طرح XRD با تابش  $M\alpha-K\alpha$  مربوط به یکی از بلورهای رشد داده شده در این تحقیق.

تغییر چگالی Zn در امتداد محور رشد و نیز امتداد شعاعی در شکل ۷ نشان داده شده اند. به این ترتیب، مشاهده شد که تغییر چگالی Zn در امتداد محور رشد به طور کامل از معادله انجماد عادی پیروی نمی‌کند [۳]. این انحراف و افزایش غیرعادی چگالی Zn در مراحل اولیه رشد بر اساس فرایند تفکیک Zn در شیبهای دمایی کم و غلبه پدیده ابرسرمايش بر انجماد عادی در مذاب بدواً منجمد شده قابل توجیه است [۲۰]. تغییر جزئی چگالی Zn در راستای شعاعی نیز با شکل مقعر جبهه رشد بلورهای CZT سازگار است.

بلورهای  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  به روش ترابری فاز بخار نیز رشد داده شدند. به این روش، بلورها به صورت خوشه‌ای و به ابعاد تا ۳/۵ mm رشد کردند، که تصویر چند نمونه از بلورهای رشد یافته در شکل ۸ دیده می‌شوند. طرحهای پراش این نمونه‌ها نیز با ساختار بلوری مکعبی CZT برازش کامل دارد، که نشان‌دهنده تک‌فاز بودن محصولات است. از تحلیل نتایج پراش پرتو X با نرم افزار Celref و قانون وگارد، چگالی Zn برابر با ۰/۱۰۵ برآورد شد که نزدیک به نسبت شیمیایی مورد نظر ( $x = ۰/۰۴$ ) است.

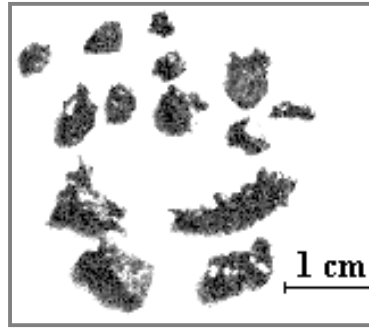


شکل ۷ الف) تغییرات طولی چگالی Zn بر حسب کسر مولی ماده متبلور شده در نمونه ۴. منحنی خط چین پیش‌بینی معادله انجماد عادی  $(x(g) = k x_0 (1 - g)^{k-1})$  با ضریب تفکیک  $k = ۱/۳۵$  است. ب) تغییرات شعاعی چگالی Zn در نمونه ۴.

به منظور تعیین راستای رشد و تا حدی کیفیت بلوری نمونه‌های رشد داده شده، طرح پراش پس‌بازتاب لاوه آنها تهیه شد. بافت تیز و مشخص نقاط پراشی اشاره به رشد تک‌بلورهایی بدون واپیچش و با کیفیت قابل قبول دارد. در اکثر طرحهای پس‌بازتاب لاوه از نمونه‌های رشد داده شده به روش بریجمن، محور بلوری [۱۱۱] شبکه مکعبی بوضوح قابل تشخیص است. به عبارتی، به نظر می‌رسد با اینکه برای رشد بلورها از هسته اولیه استفاده نشده بود، بلورهای  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ترجیحاً در امتداد بلور [۱۱۱] رشد می‌کنند. این موضوع در توافق با این مطلب است که مواد بیشتر در جهتی رشد می‌کنند که جبهه رشدشان یک صفحه تنگ‌پکیده باشد [۹].

مشخصه‌های الکتریکی و ترابری نمونه‌های مورد بررسی به روش وندریو اندازه‌گیری شد، که نتایج حاصل در جدول ۳ ارائه شده‌اند. برای مقایسه، نتایج به دست آمده برای نمونه‌هایی با ترکیب مشابه که به روشهای مختلف رشد داده شده‌اند نیز در این جدول ارائه شده‌اند. هر چهار نمونه رشد داده شده به روش بریجمن دارای رسانندگی نوع p هستند. نتایج تجربی نشان داده‌اند که این امر می‌تواند ناشی از وجود Te اضافی در مواد اولیه باشد [۲۳]. به غیر از نمونه ۲، مقاومت ویژه نمونه‌های مورد بررسی از مرتبه  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ، و قابل مقایسه با مقادیر گزارش شده برای بلورهای رشد یافته به روش بریجمن است. تفاوت‌های قابل مشاهده بین نتایج به دست آمده در این تحقیق با مقادیر گزارش شده در منابع می‌تواند ناشی از اندازه کوچکتر بلورکها و حضور گسترده‌تر مرزخانه‌ها در نمونه‌های حاضر باشد، که به طور طبیعی محتوی مقادیر اضافی Te هستند [۶]. از آنجا که تنها تفاوت نمونه ۲ با سایر نمونه‌های رشد داده شده به روش بریجمن، حجم آزاد بیشتر آمپول به کار رفته برای رشد نمونه ۲ است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که خواص الکتریکی ترکیب، ارتباط تنگاتنگی با فشارهای جزئی حین رشد دارد. با افزایش حجم آزاد آمپول، اختلاف دمای نقاط انتهایی آن می‌تواند قابل ملاحظه باشد که باعث خواهد شد تا فشار بخار کمتری بر مذاب وارد شود. این موضوع می‌تواند موجب گسترش نقصهای بلوری، از جمله تهیجاها، در بلور رشد داده شده شود.

گاف انرژی بلورهای رشد داده شده نیز اندازه‌گیری شد که برابر با  $1.2 \text{ eV}$  به دست آمد. اختلاف این نتیجه با مقدار پیش‌بینی شده به روشهای نیمه‌تجربی ( $E_g \cong 1.5 \text{ eV}$ ) [۲۴] حاکی از وجود ترازهایی ناشی از نقایص و ناخالصیها در گاف ممنوع ماده است.



شکل ۸ تصویر چند نمونه از بلورهای رشد یافته به روش ترابری فاز بخار.

جدول ۳ مشخصه‌های الکتریکی و ترابری بلورهای  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  در دمای اتاق.

تراکم حاملها ( $cm^{-3}$ )	تحرك پذیری ( $cm^2/V.s$ )	مقاومت ویژه ( $\Omega.cm$ )	نوع رسانندگی	x	روش رشد
$1,17 \times 10^{13}$	۳۶۰۵	$14759,03$	p	۰,۰۴	بريچمن (۱)
$3,18 \times 10^{13}$	۱۴۴,۴۸	$1362,13$	p	۰,۰۴	بريچمن (۲)
$1,38 \times 10^{14}$	۳,۱۵	$14253,63$	p	۰,۰۴	بريچمن (۳)
$5,79 \times 10^{12}$	۳۵,۹۰	$30051,20$	p	۰,۰۴	بريچمن (۴)
$2,56 \times 10^{14}$	۱,۲۲	$19988,27$	n	۰,۰۵	فاز بخار
$1,0 \times 10^{15}$	-	$1,0 \times 10^{-2}$	p	۰,۰۴	بريچمن [۲۱]
-	۸۰	$1,0 \times 10^{-6}$	p	۰,۰۰	بريچمن فشار بالا [۲۲]
-	۱۰۰۰-۱۱۰۰	$1 \times 10^{-9}$	n	۰,۰۰	بريچمن فشار بالا [۲۲]
-	-	$1 \times 10^{-7}$	-	۰,۰۵	انتقال فاز بخار در کپسول

### جمع بندی

بلورهای  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  به دو روش بريچمن و انتقال فاز بخار رشد داده شدند. بلورهای رشد یافته تک فاز و دارای خلوص بالا با ساختار دانه‌ای هستند که با کاهش آهنگ رشد تا مقدار  $3 \text{ mm/h}$ ، تک بلورهای بزرگتری به دست می‌آیند. بدون توجه به قطر و شکل نوک آمپول در روش بريچمن، و با اینکه برای رشد بلورها از هسته اولیه استفاده نمی‌شد، در رشد بلورها، هم از مذاب و هم از فاز بخار، راستای بلوری [۱۱۱] بر سایر سمتگیرها ارجحیت داشت. در روش بريچمن، با وجود کنترل فشارهای جزئی سازی ترکیب در فضای رشد، باز هم چگالی Zn و در نتیجه خواص مختلف ماده در حجم بلور ثابت نبودند. اما چون معمولاً تفکیک شعاعی Zn زیاد نیست، به منظور مشخصه‌یابی بلورها، نمونه‌ها با برشهای عمودی بر راستای رشد تهیه شدند، تا دارای توزیع Zn نسبتاً یکنواختی باشند.

نمونه‌های مورد بررسی، چه آنها که به روش بريچمن رشد یافته بودند و چه بلورهای رشد یافته از فاز بخار، دارای مقاومت‌های نسبتاً بالا (از مرتبه  $10^4 \Omega.cm$ ) هستند. اما، گاف انرژی

آنها کمتر از مقادیر گزارش شده (حدود  $1.5 \text{ eV}$ ) به دست آمد که می‌تواند ناشی از حضور مرزدانه‌ها و ترکها در نمونه مورد آزمایش باشد. زیرا مرزدانه‌ها و ترکها، به طور معمول با  $Te$ ، که دارای طبیعت فلزی و گاف انرژی نسبتاً پایین ( $0.33 \text{ eV}$ ) است، پر می‌شوند. بر این اساس، پیش‌بینی می‌شود که با کاهش شبیه‌های دمایی و رشد تک‌بلورهای بزرگتر، بلورهایی با گاف انرژی و مقاومت ویژه بزرگتر قابل رشد باشند.

درکل، نتایج نشان می‌دهد که دو روش به کار رفته برای رشد تک‌بلورهای  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  با مقاومت نسبتاً بالا، روشهایی قابل قبولند. برای رشد تک‌بلورهای CZT درشتتر، تدابیر زیر توصیه می‌شود. الف) به کارگیری کوره‌ای چند منطقه‌ای که قابلیت تنظیم شبیه‌های دمایی طولی و عرضی مناسب را داشته باشد. ب) ساخت بالابری که توانایی جابه‌جا کردن آمپول با سرعت‌های کمتر را داشته باشد. ج) تدارک ساز و کاری برای چرخاندن نمونه حین پایین دادن آن، به نحوی که یکنواختی بیشتر مذاب و بلور حاصل شود.

### مراجع

- [1] Melnikov A.A., Sigov A.S., Vorotilov K.A., Davydov A.A., Topalova L.I., Zhavoronkov N.V., "Growth of CdZnTe single crystals for radiation detectors", J. Crystal Growth 197 (1999) 666.
- [2] Shi-fu Zhu, Bei-jun Zhao, Qi-feng Li, Feng-liang Yu, Shuang-yun Shao, Xing-hua Zhu, "Modified growth of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  single crystals", J. Crystal Growth 208 (2000) 264.
- [3] Schlesinger T.E., Toney J.E., Yoon H., Lee E.Y., Brunett B.A., Franks L., James R.B., "Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material", Mater. Sci. Eng. 32 (2001) 103.
- [4] Eisen Y., Shor A., "CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma ray detectors", J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1302.
- [5] Rodríguez M.E., Gutiérrez A., Zelaya-Angel O., Vázquez C., Giraldo J., "Influence of crystalline quality on the thermal, optical and structural properties of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  for low zinc concentration", J. Crystal Growth 233 (2001) 275.
- [6] Schieber M., Schlesinger T.E., James R.B., Hermon H., Yoon H., Goorski M., "Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals", J. Crystal Growth 237 (2002) 2082.
- [7] Kolesnikov N.N., Kolchin A.A., Alov D.L., Ivanov Yu.N., Chernov A.A., Schieber M., Hermon H., James R.B., Goorsky M.S., Yoon H., Toney J., Brunett B., Schlesinger T.E., "Growth and characterization of p-type  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4$ )", J. Crystal Growth 174 (1997) 256.
- [8] Pérez Buenno J.J., Rodríguez M.E., Zelaya-Angel O., Baquero R., Gonzalez-Hernández J., Banos L., Fitzpatrick B.J., "Growth and characterization of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  crystals with high Zn concentrations", J. Crystal Growth 209 (2000) 701.

- [9] Asahi T., Oda O., Taniguchi Y., Koyama A., "Growth and characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals by the vertical gradient freezing method", J. Crystal Growth 161 (1996) 20.
- [10] Sen S., Konkell W.H., Tinghe S.J., Bland L.G., Sharma S.R., Taylor R.E., "Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process", J. Crystal Growth 86 (1988) 111.
- [11] Chevart P., El-Hanani U., Schneider D., Triboulet R., "CdTe and CdZnTe crystal growth by horizontal Bridgman technique", J. Crystal Growth 101 (1990) 270.
- [12] Graszka K., Graszka U.Z., Jedzejczak A., Galazka R.R., Majewski J., Szadkowski A., Grodzika E., "A novel method of crystal growth by physical vapour transport and its application to CdTe", J. Crystal Growth 123 (1992) 519.
- [13] Ohmori M., Iwase Y., Ohno R., "High quality CdTe and its application to radiation detectors", Mater. Sci. Eng. B 16 (1993) 283.
- [14] Asahi T., Oda O., Taniguchi Y., Koyama A., "Characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals grown by the vertical gradient freezing method", J. Crystal Growth 149 (1995) 23.
- [15] Neugebauer G.T., Shetty R., Ard C.K., Lancasteer R.A., Norton P., "Producibility of II-VI materials and devices", Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 2228 (1994) 2.
- [16] Wanwan Li, Wenbin Sang, Jihua Min, Fang Yu, Bin Zhang, Kunsu Wang, "Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te crystal growth controlled by Cd/Zn partial pressures", Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 55.
- [17] Schieber M., James R.B., Hermon H., Vilensky A., Baydjanov I., Goorsky M., Lam T., Meerson E., Yao H.W., Erickson J., Cross E., Burger A., Ndap J.O., Wright G., Fiederle M., "Comparison of cadmium zinc telluride crystals grown by horizontal and vertical Bridgman and the vapor phase", J. Crystal Growth 231 (2001) 235.
- [18] Shi-fu Zhu, Bei-jun Zhao, Qi-feng Li, Feng-liang Yu, Shuang-yun Shao, Xing-hua Zhu, "Modified growth of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te single crystals", J. Crystal Growth 208 (2000) 264.
- [19] Schroder D.K., "Semiconductor material and device characterization", John Wiley (1998).
- [20] Mühlberg M., Rudolph P., Genzel C., Wermke B., Becker U., "Crystalline and chemical quality of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te grown by the Bridgman method in low temperature gradients", J. Crystal Growth 101 (1990) 275.
- [21] Bruder M., Schwarz H.J., Schmitt R., Maier H., Möller M.O., "Vertical Bridgman growth of Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te and characterization of substrates for use in Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te liquid phase epitaxy", J. Crystal Growth 101 (1990) 266.
- [22] Ben-Dor L., Yellin N., "Vertical unseeded vapor growth and characterization of Cd<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>Te crystals", J. Crystal Growth 71 (1985) 519.
- [23] Muranevich A., Roitberg M., Finkman E., "Growth of CdTe single crystals", J. Crystal Growth 64 (1983) 285.
- [24] Zhe Chuan Feng, "Semiconductor Interfaces and Microstructures", Institute of Physics, Bristol (1993).