

电极低温退火对 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 单晶探测器电学性能的影响

栾丽君, 李 龙, 张 頔, 李国海, 俞鹏飞, 段 理

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘 要: 碲锰锗($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, CMT)是性能优异的室温核辐射探测材料。目前, 熔体法生长的 CMT 单晶内部存在大量本征缺陷导致其光电性能较差且 CMT 探测器对 γ 射线和 α 粒子的探测效率较低。本工作采用 Te 溶液垂直 Bridgman 法生长 In/V 共掺杂的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 单晶体, 晶体禁带宽度为 1.524 eV, 红外透过率达 67.3%。为提高 CMT 探测器效率, 制备了 Au、Al、Ag 和 In 4 种不同金属电极的 MSM 型 CMT 探测器, 并测试了不同电极的 I - V 特性。结果表明 Au 和 In 电极表现出最佳电学性能: 欧姆系数分别为 1.043 和 0.969, 电阻率分别为 $4.783 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $4.119 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 百伏漏电流分别为 5.958 nA 和 6.758 nA。为进一步提高 Au 和 In 电极 CMT 探测器的电学性能, 在 430 K 以下的低温段进行电极退火实验, 结果表明: Au 电极在 390 K 温度下退火 1 h 百伏漏电流降至 2.31 nA, α 粒子(5.48 MeV)辐射下 CMT 探测器能量分辨率从 26.7%提升至 17.4%; In 电极在 350 K 温度下退火 1 h 后百伏漏电流减小至 6.18 nA, 能量分辨率从 27.4%提升至 21.8%。

关键词: 碲锰锗; 单晶; 布里奇曼法; 核辐射探测器

中图分类号: TG145; TN304 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1597-11

网络出版时间: 2024-03-14



II~VI族化合物半导体碲锰锗($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, CMT)是室温辐射探测器的理想材料, 可广泛应用于医学检验、辐射探测、天体物理学等领域。在 CdTe 基半导体晶体生长中, CMT 具有优异的单晶生成率, 良好的成分均匀性和高效的带隙调控性, 这促使 CMT 成为替代 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT)的潜在候选材料^[1]。Bridgman 法和移动加热法生长 CMT 晶体过程中, 较高的 Cd 分压导致了 Cd 挥发严重, 进而产生高密度的本征点缺陷, 如 Cd 空位和 Te 反位等, 降低了晶体的电阻率, 改变了晶体的导电类型, 使晶体难以达到器件制备的要求^[2]。Te 溶液垂直 Bridgman 法以坩埚中加入过量的 Te 作为溶剂使多晶锭在高温区溶解形成过饱和溶液, 坩埚逐渐下降至低温区, 单晶体自坩埚下端开始定向凝固。研究表明, Te 溶液垂直 Bridgman 法生长 CMT 晶体可降低生长温度, 抑制固态相变, 减少相变孪晶^[3]; Te 溶液在晶体生长过程中具有提纯效果, 能够生长出低散射、高纯度的单晶体^[4]。

研究表明, 在晶体生长过程中引入掺杂剂(In、Al、V、Cl 等)可获得高电阻率的 CZT 和 CMT 材料^[5],

这些掺杂剂可以高效补偿半导体本征缺陷^[6]。游思伟等^[7]研究表明 V 掺杂 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体中二次电离 Te 反位($\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$)以及浅施主杂质 V 补偿了 Cd 空位缺陷($\text{V}_{\text{Cd}}^{2+}$), 导致空位缺陷浓度降低, 从而使晶体电阻率高达 $2.85 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。CMT 探测器性能不仅取决于晶体质量, 还取决于探测器的电极接触类型, 电极接触类型直接影响半导体器件的电学性能, 如泄漏电流、载流子输运和电场分布等^[8], 这些性能的优劣将决定探测器的分辨率和灵敏度。研究认为, 欧姆接触是高电阻 CMT 探测器的理想电极接触类型, 因为欧姆接触无势垒, 对于载流子收集影响很小^[9]。但是实际制备电极过程受 CMT 半导体的高表面态等因素的影响, 金属与半导体界面之间过高的肖特基势垒会产生极化效应进而影响探测器的电荷收集效率^[10]。Zhang 等^[11]研究了 Al 和 Au 电极 CMT 探测器的电学性能, 结果表明 p 型 CMT 半导体与 Au 形成欧姆接触, 与 Al 形成了势垒高度约 (0.813 ± 0.002) eV 的 Schottky 接触。Jung 等^[12]选取 Au、Cr、Pt、Ag、In、Ti 和 Ni 金属作为电极材料并制备 CZT 像素型探测器, 结果表明, 当 In 固定

收稿日期: 2023-08-21。 修订日期: 2023-09-28。

基金项目: 陕西省国际科技合作计划重点项目(2020KWZ-008); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(300102312401)。

第一作者: 栾丽君(1976—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-21. Revised date: 2023-09-28.

First author: LUAN Lijun (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: nmllj050@chd.edu.cn

为阳极触点, Au、In 和 Ti 作为阴极触点的探测器具有非常相近的能量分辨率, 且 Au 的能量分辨率略高于 In 和 Ti; 金属 Cr、Ni 和 Pt 作为阴极触点的探测器表现出较差的电学性能。Witkowska-Baran 等^[13]研究表明在高电阻 CMT 单晶体表面真空蒸镀一层重掺杂的半导体非晶层 ZnTe:Sb, 随后覆盖一层 Au 电极可以实现良好的欧姆接触, 较好的抑制表面泄漏电流, 但由于其工艺繁琐和额外成本而未得到推广应用。目前制备探测器电极的主流方法是通过蒸镀合适的金属电极再辅助电极退火。Shi 等^[14]对 Ti/Au 电极的 CZT 探测器进行快速退火, 结果表明 373 K 退火 4 min 后漏电流减小为原来的 1/2, Schottky 势垒高度减小了 0.168 eV。

目前关于 CMT 探测器电极研究甚少。本工作采用 Te 溶液垂直 Bridgman 法生长 In/V 共掺杂的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 单晶体, 从功函数和导电性角度选取 Au、Ag、Al 和 In 金属作为电极材料并制备 MSM 型 CMT 探测器, 研究其电学性能及 α 粒子(5.48 MeV) 辐射下能谱响应, 探索效果最佳的 CMT 探测器电极材料并采用快速退火工艺提高探测器性能。

1 实验

1.1 晶体制备

采用 Te 溶液垂直 Bridgman 法生长 In 和 V 共掺杂(掺杂浓度分别为 $2 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ 和 $3 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$) 的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 单晶体。首先将装好料的坩埚置入摇摆合料炉进行多晶料合成; 合成后将坩埚置入双温区垂直 Bridgman 生长炉中经过温度梯度区自下而上结晶。生长过程主要工艺参数为: 生长温度为 1045 °C; 炉内温度梯度为 10 K/cm; 坩埚下降速度为 0.15 mm/h。

1.2 表面处理

图 1 为生长的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶锭以及不同部位的晶圆切割示意图。生长的晶锭长度约 95 mm, 直径 30 mm。采用金刚石线切割机在 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶锭的头部、中部和尾部切割出厚度 2 mm 的晶圆, 再进一步切割出 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的单晶体。使用 MgO 和 H_2O (1:1) 溶液进行粗抛, 硅胶溶液和 H_2O_2 (1:1) 进行细抛, 直至 100 倍显微镜下观察无划痕和坑点。磨抛完毕将晶片置入 2% 溴甲醇溶液中腐蚀 1 min 以祛除表面机械损伤层, 置入甲醇中充分猝灭, 最后分别置入去离子水和乙醇中超声清洗 3 min, 用 N_2 吹干备用。

1.3 晶体结构和光学性能测试

分别对 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶锭的头、中和尾部

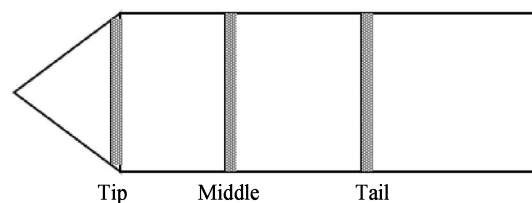
单晶体采用 D/M-2500 型 X 射线衍射仪进行晶体结构测试; 采用 Fourier 变换红外光谱仪和 UV-3150 型日本岛津的紫外-可见-近红外光谱仪测试晶体的光学性能。

1.4 不同金属电极的制备及低温退火

选取 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶锭中部的 4 个单晶体样品作为 CMT 探测器材料, 4 个单晶体切割自同一块晶圆, 见图 1b 中 Middle 晶圆。采用 KYKY-SBC-21 型真空蒸镀机分别在 4 个晶体表面进行 Au、Ag、Al 和 In 金属电极的沉积。4 种金属均采用直径 0.5 mm, 长度 80 mm 的 4N 级高纯蒸发丝。设置真空度为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 蒸发电流 50~80 A。电极沉积于晶体表面情况见图 2。为确保探测器较低的背景噪声需要晶体有较低的漏电流, 电极制备完成后采用过氧化氢钝化, 此过程利用光刻胶将电极完全覆盖, 然后置入 30% 的过氧化氢溶液中钝化 2 min, 最后浸入



(a) Diagram of growing $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ ingots ($\phi 30 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$)



(b) Schematic diagram of crystal cutting in different parts

图 1 生长的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶锭图和不同部位切割示意图

Fig. 1 Diagram of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ ingots grown and schematic diagram of crystal cutting in different parts

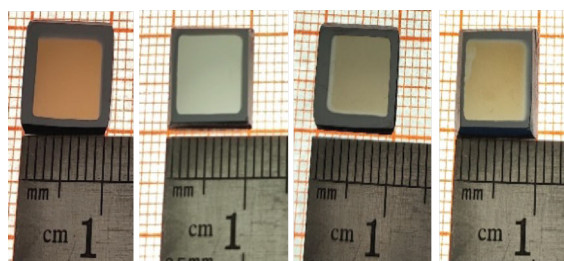


图 2 4 种电极沉积于 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶体表面, 从左到右依次为 Au、Ag、Al 和 In

Fig. 2 4 electrodes are deposited on the surface of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ crystal, From left to right, they are Au, Ag, Al, and In

丙酮中溶解光刻胶再吹干备用。采用 OTF-1200X 型管式退火炉对 Au 和 In 电极 CMT 探测器进行不同温度下的退火实验。退火温度分别为 350、370、390、410、430 K, 升温速率为 10 K/min, 并在退火温度处保温 1 h。

1.5 电学性能和能谱测试

采用 Agilent 4155c 型半导体参数分析仪测试不同电极 CMT 探测器的电学性能; 采用西北工业大学光电功能材料实验室搭建的能谱测试设备测试不同电极 CMT 探测器的能量分辨率, 能谱测试设备的前置放大器型号为迪泰克 MA-01A, 成型放大器为 ORTEC 673 型, 高压源为 ORTEC 556 型高压系统。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和光学性能分析

为了对生长的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 单晶体进行质量评定, 进行了晶体结构和光学性能测试, 结果见图 3。

2.1.1 X 射线粉末衍射 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶体的 X 射线粉末衍射谱如图 3a 所示。2 θ 在 20°~80° 范围内, $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 单晶体 7 个主要衍射峰为 (111)、(220)、(311)、(440)、(331)、(422) 和 (511), 与 JCPDS 65-8867 对比高度吻合, 表明 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 为闪锌矿晶体结构, 其中 (111) 衍射峰强度最高表明晶体择优生长方向为 <111> 方向。

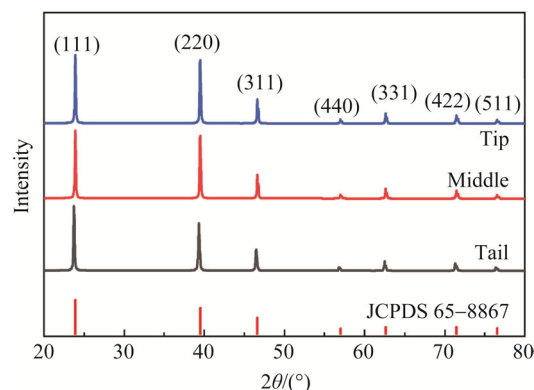
2.1.2 紫外-可见-近红外光谱 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶体紫外-可见-近红外光谱如图 3b 所示。由图 3b 可见, $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶体在波长 500~780 nm 之间为强吸收区, 此时入射光子能量大于禁带宽度, 价带电子激发至导带, 透过率为零; 在波长 780~820 nm 之间透过率呈指数增长, 称为指数增长区; 波长大于 820 nm 的光子入射时表现出超过 60% 的高透过率, 此为弱吸收区。根据直接带隙半导体光吸收定律, 吸收系数与禁带宽度的经验公式为^[11]:

$$\alpha \cdot hv = B(hv - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

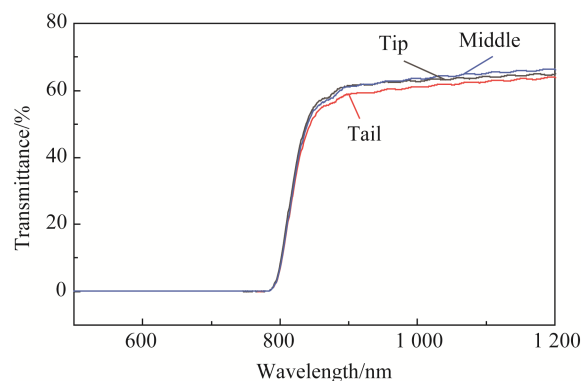
式中: hv 为入射光子能量; α 为 CMT 晶体吸收系数; B 为常数; E_g 为 CMT 半导体禁带宽度。经计算得出 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 单晶体头、中和尾部禁带宽度分别为 1.529、1.527 eV 和 1.525 eV。

2.1.3 红外透过率分析 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶体不同部位的红外透过率见图 3c。可以看出 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶体在 800~4 000 cm^{-1} 波数范围内透过率无较大波动, 晶锭中部的单晶体的平均红外透过率为 67.3%。头部晶体平均红外透过率为 66.8%,

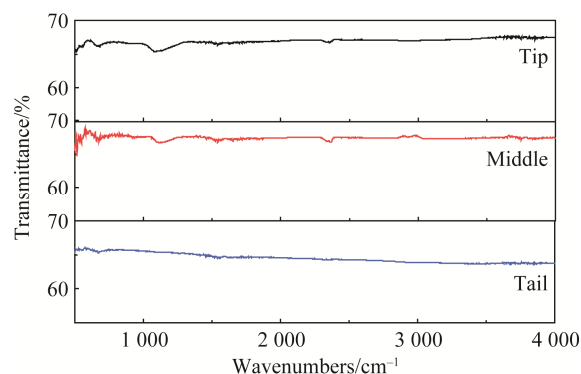
略小于中部晶体, 尾部晶体平均红外透过率为 63.2%, 这是因为采用 Te 溶液垂直 Bridgman 法生长晶体时杂质向尾部聚集而导致。晶体的红外吸收主要为载流子吸收和晶格振动吸收。研究表明^[15], CZT 和 CMT 晶体中的 Te 夹杂相和位错等缺陷会导致晶格的改变, 致使电偶极矩变大, 红外透过率相应会降低。



(a) XRD patterns of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ crystals



(b) UV-Vis-NIR patterns of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ crystals



(c) IR transmission spectra of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ crystals

图 3 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 晶锭头、中和尾部的 XRD 谱、紫外-可见-近红外光谱和红外透过光谱

Fig. 3 XRD patterns, UV-Vis-NIR spectra and IR transmission spectra of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ ingot tip, middle and tail

本课题组长期进行 CMT 单晶体生长, 实验表明 V 或 In 单掺杂 CMT 晶体红外透过率最佳值为

64%左右^[16–17]。In 和 V 共掺杂 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体表现出高红外透过率的原因可能是双掺杂剂充分补偿了受主缺陷 Cd 空位，减少了空位缺陷浓度。

2.2 不同金属电极电学性能和探测器能谱响应分析

CMT 单晶体作为室温辐射探测器材料，器件制备中至关重要的环节是 CMT 晶体表面的电极沉积，通常采用导电金属作为电极。

2.2.1 单晶体电学性能及金属电极选择

根据金属与半导体接触理论的 Schottky-Mott 模型，当金属与 n 型半导体接触时，金属功函数 W_m 小于半导体的功函数 W_s ，则在半导体界面一侧形成 n 型反阻挡层，金属与半导体界面形成欧姆接触^[18]。

$\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 半导体功函数可通过下式进行计算^[19]：

$$W = \chi + E_g / 2 \quad (2)$$

式中： W 为功函数； χ 为电子亲和势，近似取 CdTe 的电子亲和势 $\chi=4.3$ ^[20]。根据 2.2 节 E_g 近似取 1.52 eV，可由式(2)求出 $W=5.05$ eV。

选取晶锭头、中和尾部 6 个 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 单晶体样品作 Hall 测试，结果见表 1，表中数据显示所有 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 单晶体样品的导电类型均

为 n 型，晶锭中部 4 个单晶体样品的 Hall 迁移率均高于 $7 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，远大于头部和尾部。选用晶锭中部 4 个 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 单晶体作为待沉积电极样品，4 种低功函数金属电极分别为 Au、Ag、Al 和 In，对应功函数为 4.70、4.42、4.20 eV 和 3.97 eV。

表 1 不同部位 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 单晶体的 Hall 测试结果
Table 1 Hall test results of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ single crystals at different locations

Sample positions	Hall mobility/ $(\times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Conduction type
Tip	6.22	n
Middle 1	7.54	n
Middle 2	7.92	n
Middle 3	7.13	n
Middle 4	7.48	n
Tail	4.33	n

2.2.2 探测器样品的晶体质量评定

晶体的结晶质量通常用单晶 X 射线衍射回摆曲线的结果来表征，晶体内存在的应力、位错、孪晶等都会对 X 射线衍射回摆曲线结果产生影响。图 4 为 4 个中部单

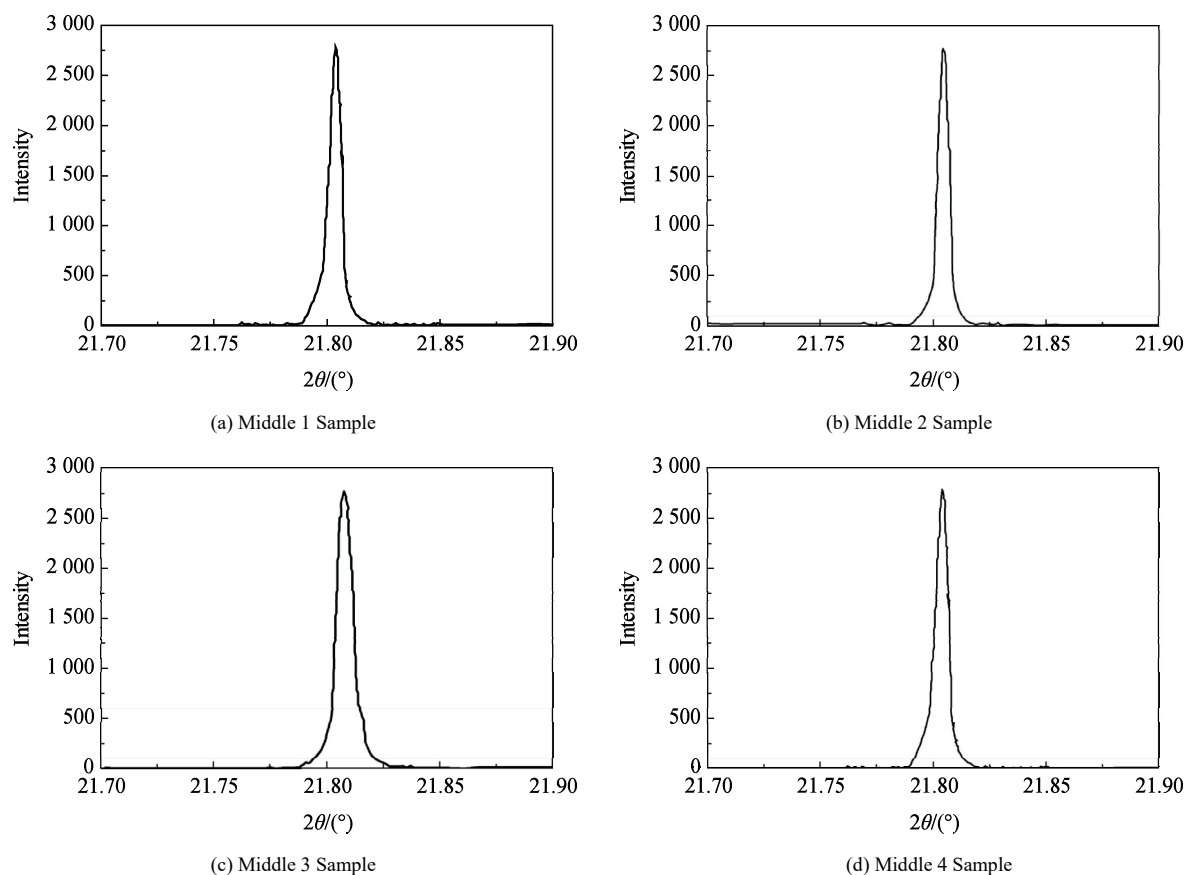


图 4 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ 中部晶体(111)晶面的 X 射线衍射回摆曲线

Fig. 4 X-ray rocking curves of (111) crystal plane of middle position $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In/V}$ crystals

晶体样品(111)晶面的 X 射线衍射回摆曲线图。由图 4 可见, 曲线峰的对称性较好, 峰形尖锐。一般来说, 峰的对称性与晶体的结构均匀性相关, 峰形对称, 说明在衍射范围内, 晶体的成分和结构比较均匀。表 2 为不同部位 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 晶体的 X 射线衍射数据。4 个中部晶体的半峰宽和峰高度值均优于头部和尾部晶体, 这表明中部晶体的结晶质量较好, 因此选用 4 个中部晶体作为探测器样品。

2.2.3 4 种电极原子力显微镜(AFM)图像分析 采用 AFM 观察了图 2 中 4 种电极的表面形貌, 扫描面积为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$, 三维形貌结果见图 5。测试得到 Au、Ag、Al 和 In 电极薄膜的平均粗糙度为 3.62、7.51、14.47 nm 和 5.32 nm。由图 5a、图 5b 和图 5d 可见, Au、Ag 和 In 电极表面只有少量粒径细小的突起颗粒。由图 5c 可见, Al 电极表面突起颗粒较

多, 且有 2 道明显划痕(深度约 1.43~3.02 nm), 影响其表面平整性。但整体来说, 4 种电极表面粗糙度均在 20 nm 以内, 电极表面平整性良好。

表 2 不同部位 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 单晶体(111)晶面的 X 射线衍射数据

Table 2 X-ray diffraction data of (111) crystal plane of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ single crystals at different locations

Samples	FWHM/ $^{\circ}$	Peak height/ s^{-1}	Peak position/ $^{\circ}$
Tip	26.24	2 501	21.58
Middle 1	23.38	2 774	21.81
Middle 2	23.12	2 765	21.81
Middle 3	24.56	2 785	21.82
Middle 4	23.01	2 821	21.80
Tail	29.54	2 065	21.06

FWHM is full width at half peak.

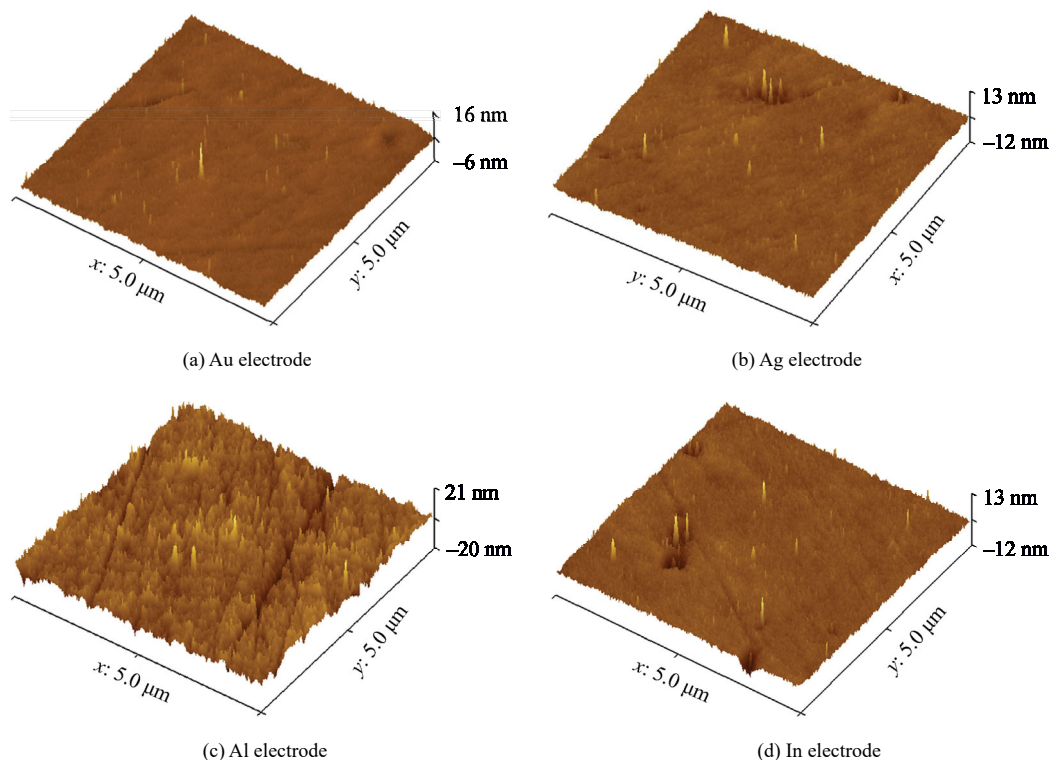


图 5 Au、Ag、Al 和 In 电极的 AFM 三维形貌图
Fig. 5 AFM three-dimensional morphology of Au, Ag, Al, and In electrodes

2.2.4 不同金属电极电学性能分析 图 6 是 Au、Al、Ag 和 In 电极的电流-电压(I - V)曲线图。可以看出每条曲线都呈现出关于原点明显的对称性, 说明 4 种电极与 CMT 半导体均形成了近欧姆接触。

可以通过对 I - V 曲线的线性拟合来评价欧姆接触性能的优劣, 采用式(3)作线性拟合,

$$I = aV^b \quad (3)$$

式中: a 为常数; b 为欧姆系数, 通常认为 b 等于 1

为理想的欧姆接触, 越接近于 1 则欧姆接触性能越好。4 种电极的欧姆系数 b 见表 3。

制备探测器用的 CMT 晶体, 电阻率通常要达到 $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$ 甚至更高。研究指出, CZT 晶体中观察到的低电压($\sim\pm 1\ \text{V}$)欧姆电流响应主要(但不完全)是由体电阻率决定的^[21]。采用同样的方法, 根据式(4)可计算出 CMT 晶体的体电阻率:

$$\rho = US / Id \quad (4)$$

式中： ρ 为电阻率； U 为电压； I 为电流； S 为电极接触面积； d 为晶片厚度。

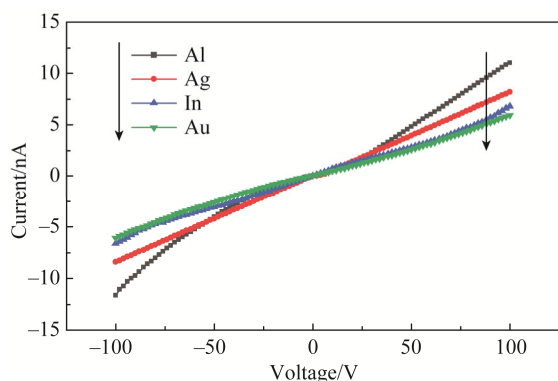


图 6 不同电极 CMT 探测器 I - V 曲线

Fig. 6 I - V curves of Different electrode CMT detector

表 3 不同电极 CMT 探测器电学性能参数

Table 3 Different electrode CMT detector electrical performance parameters

Electrode	Ohmic coefficient (b)	Resistivity (ρ) / ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Leakage current at 100 V/nA
Al	1.369	7.922×10^9	11.043
Ag	1.352	8.028×10^9	8.176
In	0.969	4.119×10^{10}	6.758
Au	1.023	4.783×10^{10}	5.958

计算得到 4 种接触电极的 CMT 晶体电阻率如表 3 所示。从表 3 可知，欧姆系数最接近于 1 的是 Au 电极，次之是 In 电极，Al 和 Ag 电极欧姆系数为 1.3 左右，表明 Al 和 Ag 电极欧姆接触性能较差。4 种电极材料的电阻率基本保持在 $10^9 \sim 10^{10}$ 数量级，百伏漏电流全部在 15 nA 以内，符合制备探测器的要求。研究表明漏电流越低则辐射探测过程引起的背景噪声越小，分辨率越高。Ag、In、Au 电极百伏漏电流均在 10 nA 以内，Au 电极漏电流最低为 5.958 nA。4 种金属材料中 In 具有最低的功函数，理论上认为低功函数金属与 n 型半导体接触形成较低的势垒，可以增加电子通过势垒的几率。但是本实验中功函数最低的 In 电极并未表现出最佳的欧姆接触性能，是金属 In 与 CMT 的热膨胀系数差异较大导致。CMT 的热膨胀系数近似等于 CdTe 热膨胀系数 $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，Au 和 In 的热膨胀系数分别为 $14.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。金属与半导体材料间较大的热膨胀系数差异导致晶格失配，进而使得金属与半导体接触界面产生悬挂键，产生更多的界面态，同时可能在界面处引起更多的位错缺陷，造成电学性能的恶化^[22]。

2.2.5 不同金属电极探测器能谱响应分析 将镀有 Al、Ag、In 和 Au 电极的晶片封装为平面探测器，引线采用 $\phi 0.1 \text{ mm}$ 的铜丝，使用导电碳胶粘接电极和引线，封装后如图 7 所示。

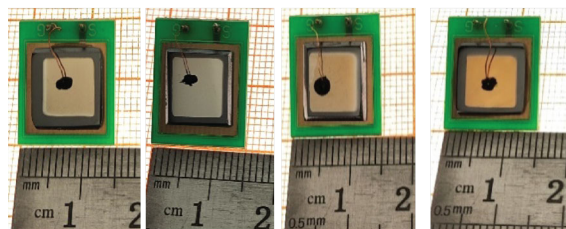


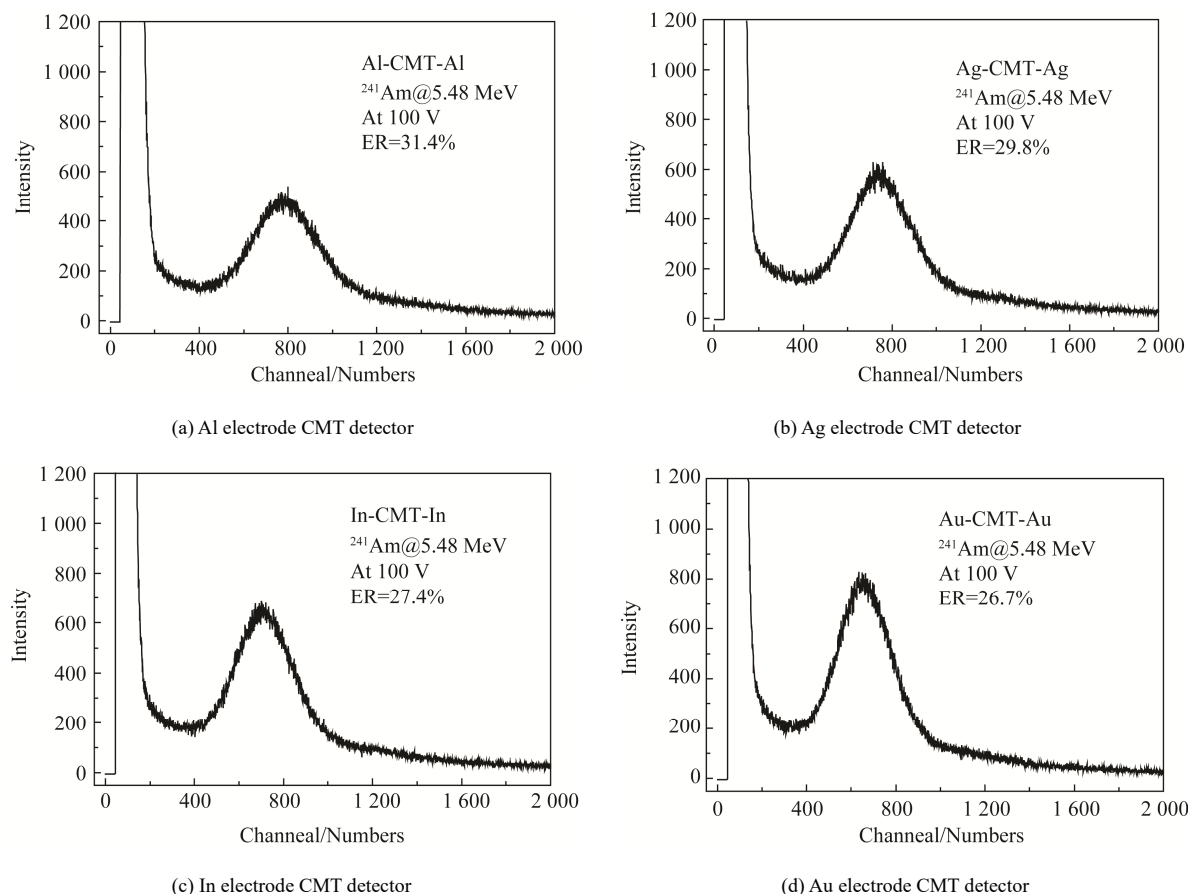
图 7 不同电极 CMT 平面探测器封装图，从左到右依次为 Al、Ag、In 和 Au

Fig. 7 Different electrodes CMT plane detector package diagram, from left to right, they are Al, Ag, In, and Au

探测器工作时， γ 射线或 α 粒子入射到 CMT 晶体，激发其产生电子-空穴对，在偏置电压作用下电子-空穴分别被电极收集并通过前置放大器、成型放大器和多通道分析仪显示为能谱曲线。本实验中采用的放射源为 ^{241}Am 5.48 MeV 的 α 粒子，在测试过程中如果施加的偏置电压过小，则载流子的漂移速度会减慢，导致能量分辨率差。如果施加的偏置电压过大，则会增加电子噪声和能谱展宽的影响，降低能量分辨率^[23]。一般情况下，最佳工作电压由测试结果确定。在室温下，测试了 4 种电极的 CMT 探测器在 100 V 电压下的能谱响应。图 8 为绘制的能谱响应曲线，并对其进行能量分辨率分析。能量分辨率(ER)定义为探测器收集的能谱响应曲线中全能峰半峰宽与道址(全能峰横坐标)的比值，它表征了探测器对不同能量射线的分辨能力，是探测器最重要的性能指标^[24]。由图 8 可见，Al、Ag、In 和 Au 电极探测器的能量分辨率分别为 31.4%、29.8%、27.4%和 26.7%。Au 和 In 电极的能量分辨率优于其它 2 种电极，这与上一节 I - V 特性分析结果一致。欧姆接触性能越好，漏电流越低，电极对载流子收集越完全，能量分辨率越好。

2.3 退火对电极电学性能及探测器能谱响应的影响

蒸镀法沉积电极时会导致电极与 CMT 晶体之间产生应力缺陷，使接触界面处于非平衡态。退火可以促进电极材料和 CMT 晶体的表面原子之间的扩散，改善界面的接触性能并有效消除内应力。电极的快速退火工艺已经被证明是提高探测器载流子输运性能的常用方法之一^[25]。选取 Au 和 In 电极 CMT 探测器(电极沉积而未封装)进行低温退火



ER is energy resolution.

图 8 不同电极 CMT 探测器能谱响应曲线
Fig. 8 Energy spectrum response curve of different CMT detector

实验, 对 Au 电极采用 5 个温度进行退火: 350、370、390、410 K 和 430 K; 对 In 电极采用 4 个温度进行退火: 350、370、390 K 和 410 K。电学测试和探测器能谱响应测试均是在退火之后冷却至室温后进行的。

2.3.1 退火对 Au 和 In 电极电学性能的影响分析
图 9 为 2 种电极在不同温度下退火的 $I-V$ 曲线和百伏漏电流变化图。从图 9a 可以看出, Au 电极在不同温度下退火的 $I-V$ 曲线均显示出关于原点的高度线性对称, 这表明退火后电极具有良好的欧姆接触性能。由图 9b 可见, In 电极在不同温度下退火 $I-V$ 曲线也表现出关于原点的近似线性对称, 但是退火后曲线与未退火曲线重合度较高, 表明退火后 In 电极电学性能变化不大。由图 9c 和图 9d 可见, 在 100 V 的偏置电压下 Au 和 In 电极的漏电流随退火温度的变化关系显示, 2 种电极的漏电流变化差异较大。Au 电极 CMT 探测器随退火温度升高至 390 K 时漏电流逐渐降低至 2.31 nA。然而, 当退火温度继续升高时, 漏电流逐渐增大。Liang 等^[26]研究快速退火

对 Au-CZT 探测器电学性能的影响时指出, 400 K 以上的高温退火导致 CZT 表面 Cd 升华进而产生新的缺陷, 这在一定程度上恶化了 CZT 探测器的电学性能。本实验中 Au-CMT 探测器在高于 410 K 的温度下退火时漏电流明显增大, 可能是因为随着温度的升高 Cd 的升华较显著导致缺陷的产生使漏电流增大。In 电极 CMT 探测器在 350 K 退火时漏电流减小至 6.18 nA。这表明 2 种电极在适当的温度下退火均能不同程度改善 CMT 探测器的电学性能, 降低泄漏电流。但是不同材料对退火温度的适应性不同, Au 电极随着退火温度升高至 390 K 的过程中, 漏电流显著减小; In 电极仅在 350 K 退火后漏电流略微减小, 超过 370 K 退火后漏电流均大于未退火时, 这表明退火对 In 电极电学性能的改善是有局限的。Park S H 等^[27]研究了 In-CZT 探测器置于 405 K 真空中退火 10 h 后接触界面的元素组成, 结果表明由于接触界面 In 的蒸发导致元素含量显著减少。本实验中 In-CMT 探测器退火后电学性能不佳的原因可能是随着退火温度的升高, 低熔点(431 K)的 In

在 CMT 晶体表面粘附性降低, 接触界面产生 In 的空位及其衍生缺陷导致接触性能变差, 漏电流增大。

2.3.2 退火对 Au 和 In 电极 CMT 探测器能谱响应的影响分析 图 10 为不同退火温度下 Au 和 In 电极 CMT 探测器在 α 粒子(4.48 MeV)辐射下的能谱响应曲线。由图 10a 可见, 随退火温度逐渐增大至

390 K 时, Au 电极能谱响应曲线中的峰值显著增高, 峰型逐渐变得尖锐, 390 K 退火温度下的探测器 ER 最佳为 17.4%。这与上一节漏电流的变化趋势一致, 表明探测器在较高的偏置电压下工作时, 低的漏电流减小了背景噪声, 提升了探测器的能量分辨率。另外, 退火促进了 Au 向 CMT 半导体晶体表面的扩

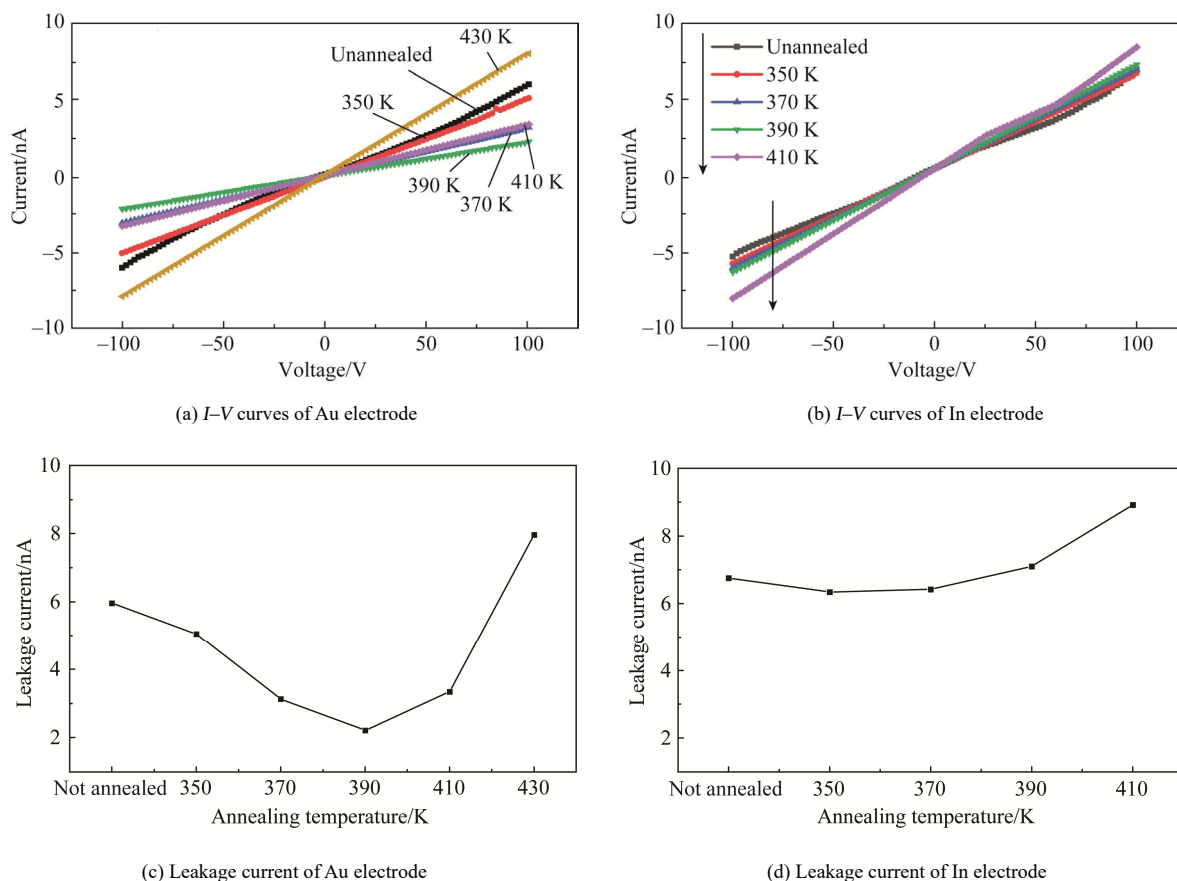


图 9 不同退火温度下 Au 和 In 电极的 I - V 曲线和漏电流变化图

Fig. 9 I - V curves and leakage current variation of Au and In electrodes at different annealing temperatures

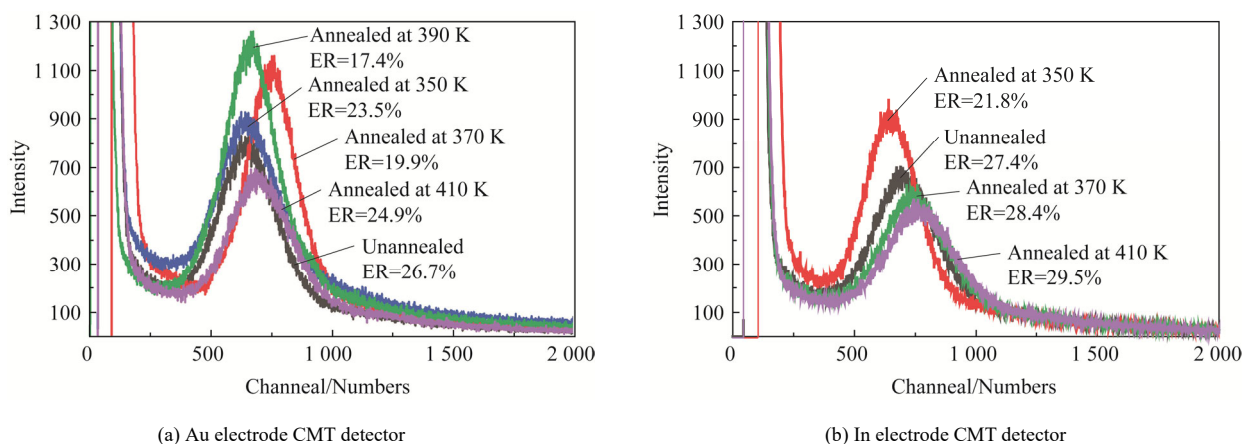


图 10 不同退火温度的 CMT 探测器在 100 V 偏压下 α 粒子能谱响应曲线

Fig. 10 Energy spectrum response curves of detector alpha particles at different annealing temperatures at 100 V

散, 研究表明这种扩散降低了接触势垒高度^[28], 使得电子穿过势垒的几率增加, 大大改善了载流子输运性能, 提高了探测器能量分辨率。由图 10a 可见, 当退火温度升至 410 K 时全能峰峰值减弱, 半峰宽增大, 能量分辨率变差。这可能是因为 CMT 材料热稳定性较差, 较高的温度下退火产生新的缺陷和氧化物^[29]会恶化探测器电学性能, 这在上一节漏电流的变化中亦有所体现。由图 10b 可见, 在 350 K 退火后 In 电极 CMT 探测器能量分辨率提升至 21.8%, 而其他退火温度下探测器的能量分辨率未见提升。这表明 2 种电极的 CMT 探测器在适当的温度下退火均提升了探测器对高能射线的分辨能力, 但对于 In 电极这种提升是很有限的。

3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体性能对比分析

表 4 为近年来文献报道的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 材料光电性能和 CMT 平面探测器能量分辨率对比表。表中显示同掺杂量级的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ 晶体电阻率高于 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ 晶体, 因为 V 掺杂引入了一个浅施主能级和一个深受主能级, 而 In 掺杂引入一个浅施

主能级, 所以在考虑能级补偿模型时, In 引入的浅施主能级主要在于补偿 CMT 本征浅受主能级($\text{V}_{\text{Cd}}^{2+}$), 但 In 具有强烈的自补偿效应降低了掺杂效率^[30], V 引入的深能级缺陷保证了晶体高电阻, 但是深能级缺陷可能会作为复合中心降低载流子收集效率。因此 In 和 V 单掺杂未取得理想的掺杂效果, 通过合理设计 In 和 V 的共掺杂的比例, 可以实现晶体高电阻以及高载流子迁移率。本次制备的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 晶体霍尔迁移率为 $7.92 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ 晶体和 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ 晶体; 且红外透过率为 67.3%, 突破历史最佳。表明材料的光学性能以及电子输运性能较好。本工作中的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 对 5.48 MeV 的 α 粒子具有 26.7% 的分辨率, 这一数据高于 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ 晶体, 另外, $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 晶体附带 Au 电极的低温退火后能量分辨率为 17.4%。综上所述, 报道的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 单晶体具有优异的光电性能。然而, 高能射线的探测效果与已经商用的 CZT 探测器相比差距仍然较大, 这与晶体内部缺陷和探测器设计有关, 后续工作将围绕制备单极性载流子收集器件而展开。

表 4 不同元素掺杂的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 晶体的光电性能及能谱响应比较^[23, 30-36]

Table 4 Comparison of the photoelectric performance and energy spectrum response of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals of different doping^[23, 30-36]

Materials	IR transmittance/%	Bulk resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	Hall mobility/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Energy resolution (5.48 MeV)	Reference
$\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	60.0	$(5-6) \times 10^9$	7.85×10^2	18%–28%	[30–32]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	63.0	4.123×10^{10}	5.11×10^3		[33–34]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ ($5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	64.0	$(3.781-6.185) \times 10^{10}$	$(3.08-6.22) \times 10^3$	27.5%	[23, 35]
$\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}/1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)		2×10^9			[36]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ ($3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}/2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	67.3	4.783×10^{10}	$(4.33-7.92) \times 10^3$	26.7% (17.4%)	This work

4 结论

采用 Te 溶液垂直 Bridgman 法成功生长 In/V 共掺杂 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 单晶体, 不同金属电极在不同温度下退火其电学性能及探测器性能如下:

1) XRD 分析表明, $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 单晶体为闪锌矿晶体结构; 紫外–可见–近红外光谱分析表明 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 晶体的禁带宽度为 1.52 eV, 中部晶体红外透过率最高为 67.3%, 表明中部晶体光学性能优异, 质量最佳。

2) Al、Ag、In 和 Au 电极材料均与 CMT 形成欧姆接触, 其中电学性能最佳为 Au 和 In 电极, 其欧姆系数分别为 1.043 和 0.969, 电阻率分别为 $4.783 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $4.119 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 百伏漏电流分

别为 5.958 nA 和 6.758 nA。Au 和 In 电极的 CMT 探测器能量分辨率分别为 26.7% 和 27.4%。

3) Au 和 In 电极最佳退火温度为 390 K 和 350 K。退火后 Au 电极漏电流从 5.958 nA 减小至 2.310 nA, 能量分辨率从 26.7% 提升至 17.4%; 退火后 In 电极漏电流从 6.758 nA 减小至 6.180 nA, 能量分辨率从 27.4% 提升至 21.8%。

通过对 Al、Ag、In 和 Au 4 种金属电极退火前后电学性能和探测器性能的研究发现, Au 是最适合作 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ 单晶体辐射探测器的电极材料。

参考文献:

- [1] MYCIELSKI A, WARDAK A, KOCHANOWSKA D, et al. CdTe-based crystals with Mg, Se, or Mn as materials for X and gamma

- ray detectors: Selected physical properties[J]. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2021, 67(4): 100543.
- [2] LAI J M, ZHANG J J, WANG L J, et al. Comparison of cadmium manganese telluride crystals grown by traveling heater method and vertical Bridgman method[J]. *Cryst Res Technol*, 2015, 50(11): 817–822.
 - [3] DU Y Y, JIE W Q, ZHENG X, et al. Growth interface of In-doped CdMnTe from Te solution with vertical Bridgman method under ACRT technique[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2012, 22: s143–s147.
 - [4] ZHANG J J, WANG L J, MIN J H, et al. Characterization of CdMnTe crystal grown with vertical Bridgman method under Te-rich conditions[J]. *Phys Status Solidi C*, 2014, 11(7/8): 1174–1177.
 - [5] NAN R H, LI T, XU G, et al. Distribution of microscopic defects in Al-doped CdZnTe crystal[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(6): 4387–4394.
 - [6] FIEDERLE M, FAULER A, KONRATH J, et al. Comparison of undoped and doped high resistivity CdTe and (Cd, Zn)Te detector Crystals[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2004, 51(4): 1864–1868.
 - [7] 游思伟, 艾涛, 栾丽君. 钒掺杂 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体生长与深能级缺陷研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(5): 1873–1878.
YOU Siwei, AI Tao, LUAN Lijun. *Rare Met Mater Eng*, 2022, 51(5): 1873–1878.
 - [8] LIANG X Y, MIN J H, YANG L Q, et al. Fabrication and characterization of Au/Zn composite electrode on p-CdZnTe (111) B plane[J]. *Phys Status Solidi C*, 2016, 13(7/9): 486–489.
 - [9] ZHANG J J, JIE W Q, HAO Y X, et al. Investigation on gold and aluminum contacts for $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ crystals[J]. *Semicond Sci Technol*, 2008, 23(7): 075010.
 - [10] ZHA G Q, JIE W Q, TAN T T, et al. The interface reaction and Schottky barrier between metals and CdZnTe[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(34): 12834–12838.
 - [11] ZHANG J J, JIE W Q, LUAN L J, et al. Evaluation of Mn uniformity in CdMnTe crystal grown[J]. *J Electron Mater*, 2008, 37(8): 1158–1162.
 - [12] JUNG I, GROZA M, PERKINS J, et al. Direct comparison of the performance of CZT detectors contacted with various metals[C]//*Optics and Photonics 2005. Proc SPIE 5922, Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics VII*, San Diego, California, USA. 2005, 5922: 592202.
 - [13] WITKOWSKA-BARAN M, KOCHANOWSKA D, MYCIELSKI A, et al. (Cd, Mn)Te crystal plates for radiation detectors[J]. *J Electron Mater*, 2015, 44(9): 3174–3179.
 - [14] SHI H Z, WANG S L, ZHANG J J, et al. Investigation on the rapid annealing of Ti-Au composite electrode on n-type (111) CdZnTe crystals[J]. *Crystals*, 2020, 10(3): 156.
 - [15] BECLA P, KAISER D, GILES N C, et al. Electrical and optical properties of P- and As-doped $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [J]. *J Appl Phys*, 1987, 62(4): 1352–1362.
 - [16] LUAN L J, GAO L, LV H H, et al. Analyses of crystal growth, optical, electrical, thermal and mechanical properties of an excellent detector-grade $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ crystal[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 2749.
 - [17] DU Y Y, JIE W Q, XU Y D, et al. Defects in CdMnTe crystals for nuclear detector applications[J]. *J Semicond*, 2013, 34(4): 043003.
 - [18] BELL S J, BAKER M A, DUARTE D D, et al. Comparison of the surfaces and interfaces formed for sputter and electroless deposited gold contacts on CdZnTe[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 427: 1257–1270.
 - [19] WILLIAMS R H. *Semicond Surf Interfaces*[J]. *Vacuum*, 1983, 21(3): 978–1007.
 - [20] BRUN D, DAUDIN B, LIGEON E. Low resistance ohmic contact on n-CdTe[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(4): 475–477.
 - [21] BOLOTNIKOV A E, BOGGS S E, HUBERT CHEN C M, et al. Properties of Pt Schottky type contacts on high-resistivity CdZnTe detectors[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 2002, 482(1/2): 395–407.
 - [22] 陶思祺, 张继军, 王淑蕾, 等. Ti/Au 复合电极在 CdZnTe (111) B 面上的表面结构与性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(6): 1089–1095.
TAO Siqi, ZHANG Jijun, WANG Shulei, et al. *J Synth Cryst*, 2021, 50(6): 1089–1095.
 - [23] LUAN L J, LV H H, GAO L, et al. Preparation and properties of hemispherical CdMnTe nuclear radiation detectors[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2020, 471: 42–47.
 - [24] LUAN L J, HE Y, ZHENG D, et al. Defects, electronic properties, and α particle energy spectrum response of the $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ single crystal[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(6): 4479–4487.
 - [25] 孙晗, 贾子璇, 李文俊, 等. ZnTe 晶体中夹杂相的退火调控与结晶质量提升[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(12): 3276–3283.
SUN Han, JIA Zixuan, LI Wenjun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(12): 3276–3283.
 - [26] LIANG X Y, MIN J H, WANG C J, et al. Optimized process of thermal treatment of Au/CdZnTe contacts[J]. *Rare Met Mater Eng*, 2009, 38(12): 2085–2088.
 - [27] PARK S H, HA J H, LEE J H, et al. Effect of thermal annealing on the Metal-semiconductor contact of a CZT Schottky detector[J]. *J Korean Phy Soc*, 2009, 55(6): 2378–2382.
 - [28] WANG S L, CAO X Z, XIE C, et al. Effect of low-temperature rapid annealing on structural and electrical properties of electroless platinum contacts on CdZnTe detectors[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2022, 150: 106930.
 - [29] TARI S, AQARIDEN F, CHANG Y, et al. Structural and electronic properties of gold contacts[J]. *J Electron Mater*, 2014, 43(8): 2978–2983.
 - [30] YU P F, SHAO T Q, MA Z F, et al. Influence of hydrogen treatment on electrical properties of detector-grade CdMnTe:In crystals[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2021, 68(4): 458–462.
 - [31] 杜园园, 姜维春, 陈晓, 等. Te 溶剂 Bridgman 法 CdMnTe 晶体核辐射探测器的制备和表征[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(10): 1892–1899.
DU Yuanyuan, JIANG Weichun, CHEN Xiao, et al. *J Synth Cryst*, 2021, 50(10): 1892–1899.
 - [32] 吴文其. 温度场对移动加热器法生长 CdMnTe 晶体性能影响研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.
WU Wenqi. *Influence of temperature field on the properties of CdMnTe crystal grown by traveling heater method*[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016.
 - [33] 郑丹. 碲锰镉晶体生长、性能研究及磁光隔离器试制[D]. 西安: 长安大学, 2019.
ZHENG Dan. *Studies on crystal growth, properties of cadmium manganese telluride and the fabrication of magneto optical isolator*[D]. Xi'an: Changan University, 2019.
 - [34] LUAN L J, ZHANG J W, WANG T, et al. Vanadium doped $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ crystal and its optical and electronic properties[J]. *J Cryst Growth*, 2017, 459: 124–128.
 - [35] LUAN L J, HE Y, ZHENG D, et al. Defects, electronic properties, and α particle energy spectrum response of the $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$ single

crystal[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(6): 4479–4487.

[36] WARDAK A, KOCHANOWSKA D M, KOCHAŃSKI M, et al. Effect

of doping and annealing on resistivity, mobility-lifetime product, and detector response of $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{Te}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2023, 936: 168280.

Effect of Low-Temperature Annealing of Electrodes on Electrical Performance of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ Single Crystals Detectors

LUAN Lijun, LI Long, ZHANG Di, LI Guohai, YU Pengfei, DUAN Li

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Extended Abstract

Introduction Cadmium manganese telluride ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, CMT) is an ideal material for room-temperature radiation detectors, which can be widely used in the fields of medical tests, radiation detection, and astrophysics. The higher partial pressure of Cd during the growth of CMT single crystals by the Bridgman method leads to severe volatilization of Cd, which in turn produces a high density of intrinsic point defects, such as Cd vacancies. This reduces the resistivity of the crystal and alters the conductive type of the crystal, making it difficult for the crystal to meet the requirements for device preparation. In this paper, CMT crystals were grown by a vertical Bridgman method with Te solution. The compositions were co-doped with In/V at 10^{17} atom/ cm^3 to compensate for the Cd vacancies and increase the crystal resistivity.

In addition, the electrical properties of Au, Ag, Al and In electrodes in contact with CMT semiconductors were also investigated.

Methods Te (9N), Cd (9N), In (9N), Mn (5N), and V (5N) were used as raw materials in a pellet form (Sichuan Ehalf High Purity Materials Co., China). $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ single crystals co-doped with In and V (doping concentrations of 2×10^{17} atom/ cm^3 and 3×10^{17} atom/ cm^3 , respectively) were grown by a vertical Bridgman method with Te solution. The grown ingots were 95 mm in length and 30 mm in diameter, and a diamond wire cutting machine was used to cut wafers with a thickness of 2 mm at the head, middle and tail of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ ingots, and further cut single crystals of 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm. The head, middle and tail single crystals of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ ingots were tested for the crystal structure by a model D/M-2500 X-ray diffractometer, respectively. The optical properties of crystals were determined by Fourier transform infrared spectroscopy and UV-visible-near-infrared spectroscopy.

Four single-crystal samples in the middle of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ ingot were selected as CMT detector materials. Au, Ag, Al and In metal electrodes were deposited on the surface of the crystals by a model KYKY-SBC-21 vacuum evaporation machine. The four metals were deposited by using 4N-grade high-purity evaporation wires with a diameter of 0.5 mm and a length of 80 mm. In order to ensure a low background noise in the detector, a low leakage current of the crystal was required and the electrodes were passivated with hydrogen peroxide after preparation. Au and In electrode CMT detectors were annealed in a model OTF-1200X tubular annealing furnace at different temperatures (*i.e.*, 350, 370, 390, 410 K and 430 K) for 1 h, respectively. The electrical performance of CMT detectors with different electrodes was tested by a model agilent model 4155c semiconductor parameter analyzer.

Results and discussion $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ single crystal is a crystal structure of sphalerite, in which the diffraction peak (111) has the maximum intensity, indicating that the preferred crystal growth direction is the direction (111). The average IR transmittance of the single crystal in the middle of the ingot is 67.3%, which is the maximum value reported in the literature. The high IR transmittance of In and V co-doped $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ crystals is attributed to the fact that the double dopant adequately compensates for the acceptor defect Cd vacancies and reduces the vacancy defect concentration.

The average roughness of Ag, Ag, Al and In electrodes deposited on the surface of CMT crystals are all below 20 nm. Based on the results of electrical performance tests, the ohmic coefficient of Au electrode is close to 1, and the ohmic contact performance of Al and Ag electrodes is poorer. The adaptability of different materials to the annealing temperature is different, the leakage current of Au electrode decreases as the annealing temperature increases to 390 K. The leakage current of In electrode decreases only slightly after annealing at 350 K, and the leakage current of In electrode is greater than that of the unannealed one after annealing at >370 K, indicating that there is a limitation of annealing on the improvement of the electrical properties of the In electrode.

Conclusions The forbidden band width of $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ single crystal was 1.52 eV, and the IR transmittance of the middle crystal was 67.3%, indicating that the middle crystal had superior optical properties. Al, Ag, In and Au electrode materials all formed ohmic contacts with the CMT, with the optimum electrical performance of Au and In electrodes. The optimum annealing temperatures for Au and In electrodes were 390 K and 350 K. Au and In electrodes were annealed at 390 K and 350 K, respectively. Au could be the most suitable electrode material for $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}/\text{V}$ single-crystal radiation detectors.

Keywords cadmium manganese telluride; single crystal; bridgman method; radiation detectors