

К. ф.-м. н. А. С. АБЫЗОВ, д. ф.-м. н. В. М. АЖАЖА,
к. ф.-м. н. Л. Н. ДАВЫДОВ, д. ф.-м. н. Г. П. КОВТУН,
к. т. н. В. Е. КУТНИЙ, к. ф.-м. н. А. В. РЫБКА

Украина, ННЦ "Харьковский физико-технический институт"
E-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua

Дата поступления в редакцию
06.11 2003 г.

Оппонент к. ф.-м. н. В. В. КОВАЛЬЧУК
(ЮГПУ им. К. Д. Ушинского, г. Одесса)

ВЫБОР ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

На основе физических параметров, критических для детектирующей способности детектора, проведен анализ бинарных соединений с тетраэдрической структурой.

Работа по созданию полупроводниковых детекторов (ППД) γ -излучения, работающих при комнатной температуре, проводится уже на протяжении десятилетий. Первоначальная цель — получить параметры пропорциональных датчиков — была достигнута еще в 1970-х годах [1, 2]. После этого успеха были поставлены новые задачи — приблизиться к характеристикам детекторов на основе Si [Li] и высококачественного Ge (HPGe), охлаждаемых жидким азотом. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут при использовании соединений HgI_2 , CdTe и CdZnTe [3, 4]. Наилучшие значения получены при существенном охлаждении ($-40^\circ\text{C} \dots 0^\circ\text{C}$), необходимым для снижения шума детектора и увеличения подвижности носителей заряда [5—7]. Для комнатных температур энергетическое разрешение приближается к величинам порядка нескольких процентов.

Перед создателями ППД стоит задача добиться энергетического разрешения в 1% и меньше при $T \approx +20^\circ\text{C}$, причем для повышения эффективности регистрации γ -излучения желательно, чтобы активный объем детектора был порядка кубического сантиметра. Это обусловлено тем, что малые размеры снижают эффективность детектирования, и тем сильнее, чем больше энергия γ -квантов. В настоящее время выращены кристаллы нужного качества и созданы детекторы объемом более одного кубического сантиметра (CdTe [6]). Представление о размерах детекторов и их энергетическом разрешении как функции этих размеров дает **рис. 1** [8]. Малый размер детекторов из полупроводниковых соединений по сравнению с газовыми камерами и сцинтилляторами — серьезное преимущество для регистрации γ -излучения.

Другой существенный прорыв был достигнут в решении проблемы неполного сбора зарядов и, следовательно, повышения эффективности регистрации γ -излучения. Эта проблема связана с малой величиной произведения подвижности на время жизни носителей и с различием этих величин для электро-

нов и дырок. В последнее десятилетие были разработаны и усовершенствованы ряд методов сбора зарядов только одного знака (электронов) [9—12]. Эти методы открывают широкие возможности для применения ППД в области контроля за распространением ядерного оружия [13, 14], в промышленности [15, 16] и медицине [17, 18].

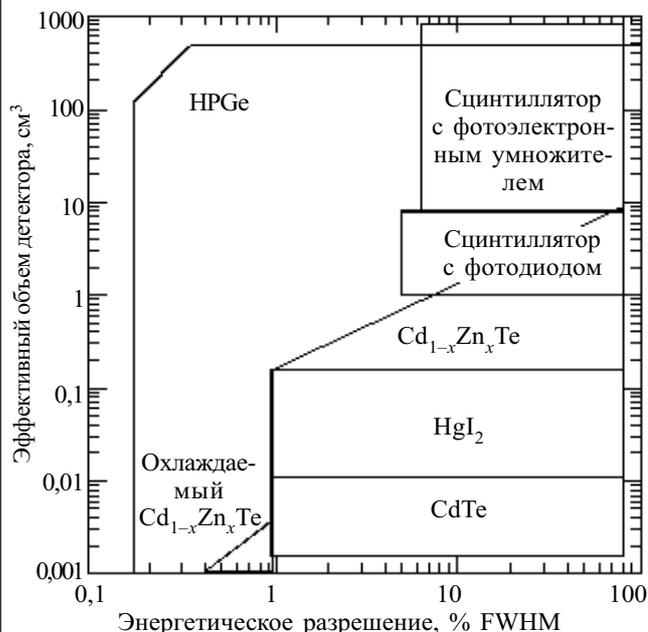


Рис. 1. Размеры спектрометрических детекторов и их энергетические разрешения для γ -излучения с энергией 662 кэВ

Помимо CdZnTe , CdTe и HgI_2 , были разработаны и исследованы детекторы на основе других соединений — GaAs , PbI_2 , TlBr , CdSe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$. Общей проблемой для всех детекторных полупроводниковых материалов является сложность выращивания структурно совершенных материалов, характеризующихся высокой степенью стехиометрии и химической чистоты. Эти основные требования должны соблюдаться на всех этапах изготовления детектора.

Таким образом, в области детектирования ионизирующего излучения с помощью ППД существует ряд проблем и намечены возможности их решения. Один из основных вопросов, касающихся ППД, — оптимальный выбор материала детектора. В настоящей работе обоснован выбор полупроводникового соединения, наиболее пригодного для спектрометрии и дозиметрии γ -излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ (проект № 1880).

Критические параметры для выбора

Ширина запрещенной зоны E_g — одна из наиболее существенных характеристик полупроводника. Она определяет ряд других параметров, от которых зависит качество работы детектора. Это, например, подвижность носителей заряда $\mu_{e,h}$, которая, как правило, изменяется обратно пропорционально ширине запрещенной зоны, или удельное сопротивление ρ , которое увеличивается с ростом E_g . Соответственно, темновые токи и шумы уменьшаются с ростом E_g . Поэтому при выборе значения E_g необходим компромисс, чтобы максимизировать $\mu_{e,h}$ и ρ одновременно. Имеющиеся эмпирические и теоретические данные указывают, что оптимальные значения E_g должны находиться в диапазоне 1,5...2,0 эВ.

Подвижность и время жизни. Эффективность сбора заряда в детекторе существенно зависит от соотношения

$$l/L = \mu_{e,h} \tau E / L = \mu_{e,h} \tau \rho J / L,$$

где l — длина пробега носителей заряда;

L — толщина детектора;

τ — время жизни носителей заряда;

E — электрическое поле в детекторе;

J — плотность темнового тока.

Чтобы улучшить сбор зарядов, произведение $\mu_{e,h} \tau \rho$ должно быть максимально большим. Величина J , однако, ограничена требованием малости уровня шумов (в случае достаточной электрической прочности материала).

Атомный номер Z является важным параметром, который нужно максимизировать, чтобы сократить глубину поглощения γ -излучения и увеличить эффективность детектирования, или при той же самой эффективности сократить толщину детектора, или при постоянстве обеих этих величин увеличить максимальную разрешаемую энергию γ -излучения. Отметим весьма сильную ($\propto Z^5$) зависимость глубины поглощения от атомного номера.

В качестве численного параметра, характеризующего способность полупроводника поглощать γ -излучение, в данной работе использовалось произведение $d\langle Z^5 \rangle / M$, где d — плотность и M — молярная масса материала детектора.

Удельное сопротивление. Это важный параметр, который должен выбираться как можно большим. Большое ρ позволяет увеличить напряженность поля и снизить время сбора заряда или уменьшить темновой ток. Так как удельное сопротивление входит множителем в выражение для $l = \mu_{e,h} \tau E = \mu_{e,h} \tau \rho J$, то для оценки способности материала детектора сохранить и зарегистрировать индуцированные излучением заряды имеет смысл использовать произведение сразу трех множителей — $\mu_{e,h} \tau \rho$, отдавая предпочтение материалу с максимальной величиной $\mu_{e,h} \tau \rho$ (при равных прочих условиях). Другие параметры (энергия образования электрон-дырочной пары ϵ , температура плавления и т. д.) не являются главными факторами, которые нужно учитывать на первом этапе выбора материала детектора.

Кроме того, при выборе полупроводника для детектора ионизирующего излучения необходимо учесть возможность практического получения материала, включая процесс роста монокристалла. Анализу подлежат такие параметры как необходимый уровень чистоты исходных материалов, температура плавления, давление, при котором выращивается кристалл, химическая стабильность соединения, возможность длительной эксплуатации и хранения.

Таким образом, для численного сравнения эффективности материалов детектора в дальнейшем будем использовать параметры $d\langle Z^5 \rangle / M$ и $\mu_{e,h} \tau \rho$ и отдельно охарактеризуем материал с точки зрения его технологичности.

Упомянутые в этом разделе экспериментально наблюдаемые параметры ППД, а также параметры, которые будут использованы в ходе дальнейшего изложения, представлены в **табл. 1**.

Таблица 1

Некоторые физические параметры полупроводниковых детекторов при 25°С

Соединение	$d, \text{г/см}^3$	Z	$E_g, \text{эВ}$	$\epsilon, \text{эВ}$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$\mu_e, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\tau_e, \text{с}$	$\mu_h, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\tau_h, \text{с}$
Si	2,33	14	1,12	3,6	10^5	1350	$3 \cdot 10^{-3}$	480	$3 \cdot 10^{-3}$
Алмаз (C)	3,51	6	5,4	—	10^{11}	2000	10^{-8}	1600	$10^{-8}—10^{-9}$
AlSb	4,26	51	1,6	5,1	10^4	200	$2,6 \cdot 10^{-9}$	420	$1,3 \cdot 10^{-9}$
GaSe	4,55	31; 34	2,03	6,3	—	60	$2,5 \cdot 10^{-8}$	45	$7 \cdot 10^{-9}$
InP	4,78	49; 15	1,34	4,2	10^7	4700	$1,5 \cdot 10^{-9}$	150	—
CdS	4,84	48; 16	2,6	7,3	—	350	—	50	—
ZnSe	5,27	34	2,6	—	—	600	—	80	—
GaAs	5,36	31; 33	1,43	4,2	10^8	8000	$10^{-8}—10^{-9}$	400	$10^{-8}—10^{-9}$
Ge	5,32	32	0,67	2,9	$10^3—10^4$	3900	10^{-3}	1900	10^{-3}
$\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Se}$	$\approx 5,5$	48	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-6}$	—	$\approx 10^{-5}$
BiI_3	5,64	83	1,9	—	—	680	—	—	—
ZnTe	5,6	52	2,26	—	10^{10}	340	$3,8 \cdot 10^{-9}$	130	$7 \cdot 10^{-7}$
CdSe	5,80	48; 34	1,74	5,5	10^8	650	10^{-6}	75	—
$\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$	≈ 6	52	2,0	4,8	$1,5 \cdot 10^{11}$	1100	10^{-6}	50	$5 \cdot 10^{-7}$
CdTe	6,2	48; 52	1,44	4,4	10^9	1100	10^{-6}	80	$\approx 10^{-6}$
PbI_2	6,2	82; 53	2,35	7,7	10^{13}	8	$2,5 \cdot 10^{-6}$	2	$\approx 10^{-6}$
HgI_2	6,4	80; 53	2,13	4,2	10^{13}	100	$10^{-6}—10^{-7}$	4	$\approx 10^{-5}—10^{-6}$
Bi_2S_3	6,78	83; 16	1,3	—	—	200	10^{-10}	1100	10^{-9}
TlBr	—	—	2,68	6,5	10^{12}	6	$2,5 \cdot 10^{-6}$	—	—

Анализ возможных соединений элементов

На основании периодической таблицы элементов проанализируем возможные полупроводниковые соединения с учетом необходимых значений приведенных выше параметров. Элементы из групп II—VI и периодов II—VI образуют соединения с алмазоподобной структурой — сфалерита (цинковая обманка) или вюрцита. Эти соединения удовлетворяют двум правилам — число валентных электронов на атом равняется четырем, а число электронов, отдаваемых катионом для образования валентных связей, равно числу электронов, недостающих до октета у аниона [19]. Некоторые полезные тенденции могут быть прослежены при рассмотрении элементов по мере удаления от IV группы и/или при увеличении номера периода [19, 20].

Заметим вначале, что для полупроводников IV группы при переходе от алмаза через Si и Ge к α -Sn наблюдается уменьшение микротвердости, температуры плавления и ширины запрещенной зоны. Естественно, при этом увеличиваются постоянная решетки, массовая плотность, и, как правило, растет подвижность носителей. Эти тенденции могут быть приписаны прогрессирующей «металлизации» элементов — Pb, идущий после α -Sn, является типичным металлом. С другой стороны, при продвижении от IV группы через соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ к $A^I B^{VII}$ уменьшается ковалентный и растет ионный характер химической связи. Соответственно увеличиваются ширина запрещенной зоны, температура плавления и уменьшается микротвердость. Те же самые тенденции наблюдаются для соединений, в которых один элемент зафиксирован (например, A=In), а другой (B) берется из различных периодов таблицы элементов — InP, InAs, InSb.

Поэтому для элементов IV группы оптимальные значения конкурирующих параметров E_g (или $\mu_{e,h}$) и Z могут быть найдены среди центральных элементов — Si и Ge.

Для выбора соединений с большим Z (или, по крайней мере, с одним из элементов с большим Z) обратимся к нижней части таблицы элементов. В этом случае для получения большей ширины запрещенной зоны выберем элементы, удаленные от IV группы. Некоторые из таких пар приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физические свойства некоторых полупроводниковых соединений

Соединение	Постоянная решетки, Å	Микротвердость, кг/мм ²	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность электронов, см ² /(В·с)	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
CdSe	6,05	90...130	1,74	650	5,80	1239
ZnTe	6,101	90	2,26	340	5,64	1290
CdTe	6,48	60	1,47	1100	6,20	1092
HgTe	6,462	—	0,08	—	8,17	670
HgSe	6,074	—	0,07	(14...80)·10 ³	8,26	798
CuI	6,052	—	—	—	5,62	605
AgI	6,502	6,5	2,8	30	5,67	552

Видно, что у соединений Hg велика роль металлизации, мала запрещенная зона, а у галогенидов запрещенная зона слишком велика, чтобы использовать их в качестве детекторного материала. Оптимальными параметрами обладают CdSe, ZnTe, CdTe.

Заметим, что мы ограничиваемся только бинарными соединениями. Тернарные соединения, такие как $A^{III}B^V B^{VI}$ или $A^{II}B^{VI} B^V$, могли бы предоставить намно-

го более широкие возможности для выбора. (Необходимо различать сплавы бинарных соединений, подобные $Cd_{1-x}Zn_xSe$, и тернарные соединения, где все элементы — из различных групп.) Однако достижение необходимого уровня стехиометричности и чистоты тернарных соединений может оказаться более трудной задачей. Кроме того, разнообразие возможных собственных дефектов в тернарных соединениях делает проблематичным получение соединения с оптимальными детектирующими свойствами.

Что же касается сплавов бинарных соединений (например, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $CdS_{1-x}Se_x$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$), в которых элементы из одной и той же группы смешиваются в произвольных концентрациях, то они заслуживают внимания. В них при изменении концентрации элементов плавно меняются физические свойства, например, ширина запрещенной зоны. Важно найти такое оптимальное значение концентрации, когда улучшение одного из параметров (например, рост удельного сопротивления в $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с увеличением x [21]) еще не привело к существенной деградации других (уменьшение $\mu_{e,h}$ и τ в $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при $x > 20\%$).

Анализ и выбор предполагаемых материалов

Наиболее важные параметры ($\mu_{e,h}$, τ , ρ и атомный номер Z) для полупроводников с алмазоподобной решеткой и других соединений приведены в табл. 1. Эти соединения представлены на рис. 2, где по осям отложены величины $\mu_{e,h}\tau\rho$ и $d\langle Z^5 \rangle/M$. Из рис. 2 и табл. 1 видно, что наилучшими детектирующими свойствами обладают CdZnTe, HgI₂, CdTe и GaAs.

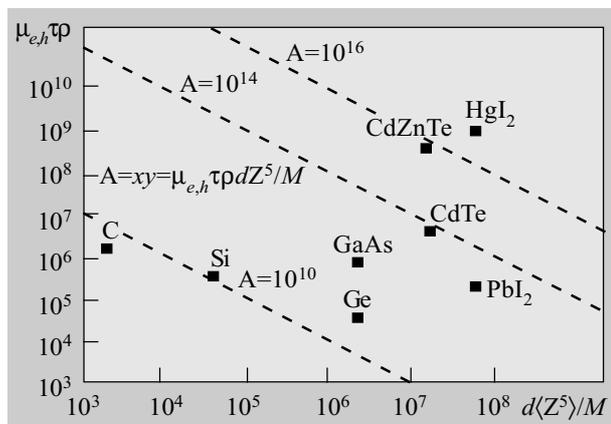


Рис. 2. Относительное расположение полупроводниковых материалов в осях $\mu_{e,h}\tau\rho$ и $d\langle Z^5 \rangle/M$

Теперь охарактеризуем эти соединения с учетом технологичности их получения.

CdTe и CdZnTe. Среди рассмотренных соединений указанные материалы обладают одними из лучших характеристик. Это связано с большим значением Z , сравнительно высокой подвижностью носителей $\mu_{e,h}$ и относительно отработанной технологией роста кристаллов.

Кристаллы CdTe и CdZnTe могут быть получены различными методами. Лучшие результаты достигнуты методом Бриджмена при высоком давлении (HPVB). Масса выращенного кристалла достигает десятка килограммов, ростовой цикл — около четырех недель [22]. Поддержание высокого давления (до 100 атм) в процессе роста кристаллов усложняет технологический процесс, но дает возможность получить стехиометрические кристаллы с низким уровнем дефектов.

GaAs. Сравнительно низкий атомный номер GaAs снижает его привлекательность для регистрации и спектрометрии γ -излучения большой энергии. В GaAs имеются мелкие примеси, что характерно для всех соединений $A^{III}B^V$. Кроме того, запрещенная зона (1,4 эВ) более узкая, чем в $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ (1,65 эВ), что не позволяет получить удельное сопротивление выше 10^8 Ом·см. Даже чрезвычайно высокая подвижность не компенсирует этот недостаток. Однако технология роста и обработки кристаллов GaAs развита лучше, чем у всех выбранных материалов. Это соединение следует рассматривать третьим по привлекательности после $CdZnTe$ и $CdTe$.

HgI_2 . Несмотря на привлекательные электрические свойства и большое значение Z , соединение HgI_2 из-за низкой механической прочности нельзя использовать в обычной конструкции детектора. Этот вывод согласуется с результатами упомянутого выше анализа, согласно которому соединения, не обладающие четырьмя электронами на атом, имеют менее прочную химическую связь и меньшую механическую прочность, чем соединения типа $A^{II}B^{VI}$ или $A^{III}B^V$. Изготовление кристаллов HgI_2 оказывается сложным процессом из-за низкотемпературного (при $T \approx 127^\circ C$) фазового перехода. Кристаллы большой массы (сотни граммов [23]) можно растить только из газовой фазы, и трудно изготовить монокристаллическую заготовку размерами больше чем $5 \times 5 \times 5$ мм. Кроме того, для детекторов из HgI_2 характерна низкая надежность и малый срок службы, связанные с неизбежным присутствием Hg и I, которые имеют тенденцию реагировать с металлом контактов и окружающей средой.

Заключение

Среди полупроводниковых соединений, используемых в детекторах, широкозонные кристаллы $CdZnTe$, $CdTe$, HgI_2 занимают сегодня ведущее положение. В попытке ответить на вопрос, является ли этот выбор оптимальным и окончательным, и оценить детектирующую способность полупроводникового материала были рассмотрены такие свойства как энергетическое разрешение, отношение максимального сигнала к минимальному и эффективность регистрации.

Физические параметры, определяющие эти свойства, зачастую конкурируют, и необходимый компромисс должен быть найден, чтобы максимизировать их одновременно. Как первое приближение, для оценки детектирующей способности материала были выбраны параметры ρ_{IT} (произведение удельного сопротивления, подвижности и времени жизни носителей) и $d(Z^5)/M$ (где Z — средний атомный номер, d — массовая плотность и M — молярная масса). Анализ элементов периодической таблицы позволяет выбрать направления поиска полупроводниковых соединений. К сожалению, недостаток теоретических и экспериментальных данных, а также их расхождения, не позволяют сравнить все перспективные полупроводниковые соединения. Кроме того, при всем доверии к теории, проблеме технологичности должно быть уделено особое внимание.

Таким образом, проведенный анализ показал, что наиболее подходящими для создания детекторов γ -излучения являются следующие материалы, перечисленные в порядке приоритетности: $CdZnTe$, $CdTe$, GaAs.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Swerkowski S., Armatrout G. and Wichner R. Recent advances with HgI_2 X-ray detectors // IEEE Trans. Nucl. Sci.— 1974.— Vol. NS-21, N 1.— P. 302—304.
2. Slappa M., Huth G., Seibt W. et al. Capabilities of mercuric iodide as a room temperature X-ray detector // Ibid.— 1976.— Vol. NS-23, N 1.— P. 102—116.
3. Iwanczyk J. S., Patt B. E., Wang Y. J., Khusainov A. Kh. Comparison of HgI_2 , $CdTe$ and Si(p-i-n) X-ray detectors // Nucl. Instr. and Meth. A.— 1996.— Vol. 380.— P. 186—192.
4. Niemela A., Sipila H., Ivanov V. I. High-resolution p-i-n $CdTe$ and $CdZnTe$ x-ray detectors with cooling and rise-time discrimination // IEEE Trans. Nucl. Sci.— 1996.— Vol. NS-43, N 3.— P. 1476—1480.
5. Dusi W., Caroli E., Di Cocco G. et al. A study of temperature dependence of some relevant parameters performed on a set of $CdTe$ detectors // Ibid.— 1995.— Vol. NS-42, N 4.— P. 263—266.
6. Squillante M. R., Entine G. Novel concepts in X-ray and γ -ray detection using compound semiconductors // Nucl. Instr. and Meth. A.— 1996.— Vol. 380.— P. 160—164.
7. Lund J. C., Shah K. S., Olschner F. et al. Recent progress in lead iodide X-ray spectrometer development // Ibid.— 1992.— Vol. 322.— P. 464—466.
8. Lund J. C., Olsen R., Van Scyoc J. M., James R. B. The use of pulse processing techniques to improve the performance of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ gamma-ray spectrometers // IEEE Trans. Nucl. Sci.— 1996.— Vol. NS-43.— P. 1411—1417.
9. Squillante M. R., Entine G., Frederick E. et al. Development of two new M- π -n $CdTe$ sensors // Nucl. Instr. and Meth. A.— 1989.— Vol. 283.— P. 323—329.
10. Redus R., Squillante M. R., Lund J. Electronics for high resolution spectroscopy with compound semiconductors // Ibid.— 1996.— Vol. 380.— P. 312—317.
11. Patt B. E., Iwanczyk J. S., Vilkelis G., Wang Y. J. New gamma-ray detector structures for electron only charge carrier collection utilizing high-Z compound semiconductors // Nucl. Instr. and Meth. A.— 1996.— Vol. 380.— P. 276—281.
12. Chapuis C., Durouchoux P. The electrical segmentation of germanium detectors as an improvement to imaging capabilities in the hard X-ray and gamma-ray range // Ibid.— 1997.— Vol. 387.— P. 259—263.
13. Lavietes A. D., McQuaid J. H., Paulus T. J. Preliminary uranium enrichment analysis results using cadmium zinc telluride detectors // Ibid.— 1996.— Vol. 380.— P. 406—409.
14. Arlt R., Rundquist D. E. Room temperature semiconductor detectors for safeguards measurements // Ibid.— 1996.— Vol. 380.— P. 455—461.
15. Eisen Y. Current state-of-the-art industrial and research applications using room-temperature $CdTe$ and $CdZnTe$ solid state detectors // Ibid.— 1996.— Vol. 380.— P. 431—439.
16. Eisen Y. Current state-of-the-art applications utilizing $CdTe$ detectors // Ibid.— 1992.— Vol. 322.— P. 596—603.
17. Scheiber C. $CdTe$ and $CdZnTe$ detectors in nuclear medicine // Ibid.— 2000.— Vol. 448 (3)— P. 513—524.
18. Scheiber C., Chambron J. $CdTe$ detectors in medicine: a review of current applications and future perspectives // Ibid.— 1992.— Vol. 322.— P. 604—614.
19. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники.— М.: Сов. радио, 1968.
20. Шмарцев Ю. В., Валов Ю. А., Борщевский А. С. Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники.— М.: Металлургия, 1964.
21. Butler J. F., Doty F. P., Apotousky B. et al. Gamma- and X-ray detectors manufactured from $Cd_{1-x}Zn_xTe$ grown by a high pressure Bridgman method // Mat. Sci. Engr.— 1993.— Vol. B16.— P. 291—295.
22. Sudharsanan R., Parnham K. B., Karam N. H. Cadmium zinc telluride detects gamma rays // Laser focus world: advances in optics, electro-optics, and optoelectronics.— 1996.— June.— P. 199—204.
23. Li W., Li Z., Zhu S. et al. Mercuric iodide single crystal for nuclear radiation detectors // IEEE Trans. Nucl. Sci.— 1996.— Vol. NS-43, N 3.— P. 1369—1372.