

CdTe 单晶中主要中性受主束缚 激子起因的研究

杨柏梁¹ 石川幸雄² 一色实²

(1 中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

(2 日本东北大学素材工学研究所)

摘要 本文使用高纯度和高品位的单晶材料,通过 Cu 掺杂和退火实验,利用光致发光研究了 CdTe 发光光谱中 1.5896eV 处的主要中性受主束缚激子发光的起因。结果表明,该发光峰实际上是由能量极其相近的两个发光峰构成。它们具有两个起因,其中能量较低的一个是 Cu_{Cd} ,另一个与 Cd 空位 V_{Cd} 有关。

PACC: 6170, 3250F, 7135, 7280

1 引言

在本征和掺 Cu 的 CdTe 单晶的发光光谱中,能量为 1.5896eV 的中性受主束缚激子发光经常作为主要发光峰出现。而相关的缺陷又被认为是本征和掺 Cu 的 CdTe 材料 P 型导电的主要贡献机制。但是这一发光峰的行为却很复杂,有关其起因的研究一直没有定论。准确地澄清这个基本发光峰的本质对于理解 CdTe 的发光光谱以及杂质和缺陷的行为具有重要意义。另外,由于这个经常出现的发光峰总是具有较高的发光强度,而常被用来作为判别 CdTe 光谱的能量基准。至今,对这个发光峰起因的研究和判定有很多文献报道,如镉空位 V_{Cd} ^[1], 镉空位-施主复合体 $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-D}$ ^[2,3], 还有铜替位镉 Cu_{Cd} ^[4-6] 等。但都不能很好地解释在退火时和 Cu 掺杂时这个发光峰的行为。在判别 ZnSe 中的主要的中性受主束缚激子 I_1^{d} 发光^[7]和研究 ZnTe 的 P 型导电机制时^[8]也遇到了类似的难题。

最近,多数工作都认定 Cu_{Cd} 是这个发光峰的起因,然而这一认定却引发了有关 Cu_{Cd} 在 CdTe 中的时间不稳定性行为的争议。有人报道 Cu_{Cd} ^[9,10] 和 Ag_{Cd} ^[4,5], Li_{Cd} ^[11], Na_{Cd} ^[12] 等一样是一种不稳定的缺陷,即载流子浓度及其相应缺陷的束缚激子发光峰强度随时间的推移显著降低。有些工作却得到了不同的实验结果^[3]。还有的研究表明, Cu_{Cd} (和/或 (A_0, X)) 是否呈现这种不稳定性与 Cu 在 CdTe 中的浓度有关^[5]。

实际上,这项研究工作的复杂化是由于在通常的实验样品中同时存在着较高浓度的 Cu 和 V_{Cd} , 从而使得退火和掺杂实验对于此项研究不是很有效。James^[6] 等人总结到 Cu 的浓度与这个发光峰的强度并不存在必然的联系。因此,提高单晶材料的质量是解决这个问题的关

键 我们使用从超高纯度的原材料(Cd, Te)由升华法制备的 CdTe 单晶材料,通过退火和掺杂实验,利用光致发光的研究判明了 1.5896eV 处(A₀, X) 发光峰的起因

2 实验

原材料是超高纯 Te 和两种纯度的 Cd 一种是通过两次真空蒸馏(VD II) (Vacuum Distillation) 得到的商品 6N Cd(朝日金属), 另一种是我们以此为原料通过重复区熔法(OM, Overlap-Zone Melting) 进一步提纯得到的超高纯度 Cd^[3], 其室温和 4.2K 的电阻率比 RRR (Residual-Resistivity-Ratio) 分别为 12000 和 20000 以两种纯度的 Cd 为原材料用垂直布里奇曼方法 VB (Vertical Bridgman) 制备得到不同纯度的 CdTe 单晶材料 选用 VB 单晶纯度最高的部分作原料, 用升华法 PVT (Physical-Vapor-Transport) 制备了高质量的 CdTe 单晶 其施主性杂质总浓度仅为 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$, 用回旋共振方法估算的 4.2K 电子迁移率高达 $2.5 \times 10^5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[13, 14] 两者均为目前最好报道值

Cu 掺杂实验是在高质量的 PVT 单晶样品上进行的 首先把纯度为 6N 以上的 Cu 在真空条件下蒸镀到样品表面 然后在 350 的温度下在真空中退火 10h 掺入到样品中的 Cu 的实际含量由这一步骤控制 表面残余的 Cu 用稀硝酸除去 最后, 为使 Cu 在样品中均匀分布并处于 Cd 的替位上, 将样品在 700 Te 饱和蒸汽压下退火 2h 实验流程如图 1 所示 为研究本征缺陷的行为, Cu 掺杂和本征的样品在 600 Cd 饱和蒸汽压等温条件下退火 3d 所有上述退火过程均用水淬冷停止 光致发光的实验是用氩离子激光器的 514.5nm 的发光光线作激发源, 在 4.2K 下进行的^[14]

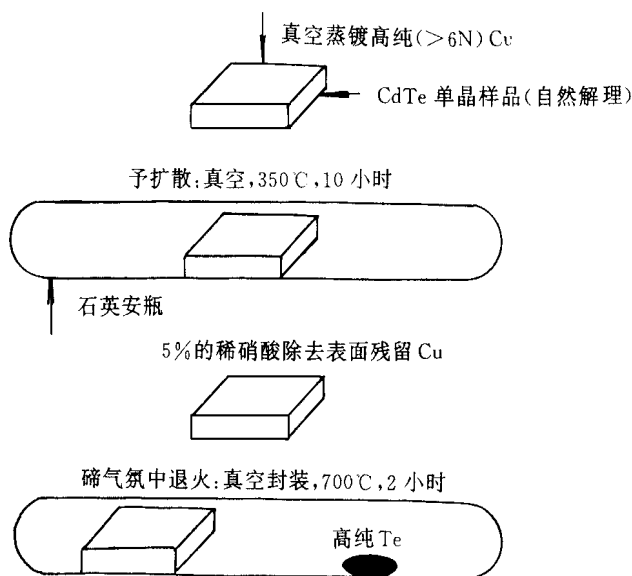


图 1 Cu 掺杂实验

3 结果与讨论

3.1 布里奇曼方法制备的单晶

图 2 给出了从不同纯度的原材料出发用垂直布里奇曼方法制备的单晶的发光光谱 对于高纯 CdTe, 其带边发射只有极强的能量为 1.5896eV 的 (A_0, X) 发光被观察到 在能量更低处, 这个发光和自由激子发光的声子半线(FE-LO)也被观察到 对于纯度相对较低的材料, 除了 $(A_0, X)_{1.5896eV}$ 外, 中性施主, 电离施主, 以及与 Li/Na, P 和 Ag 相关的中性受主发光清晰可辨, 而且伴随着很强的深能级发射 这些发光已经详细地讨论过^[13, 14] 下面, 我们讨论 $(A_0, X)_{1.5896eV}$ 的起因

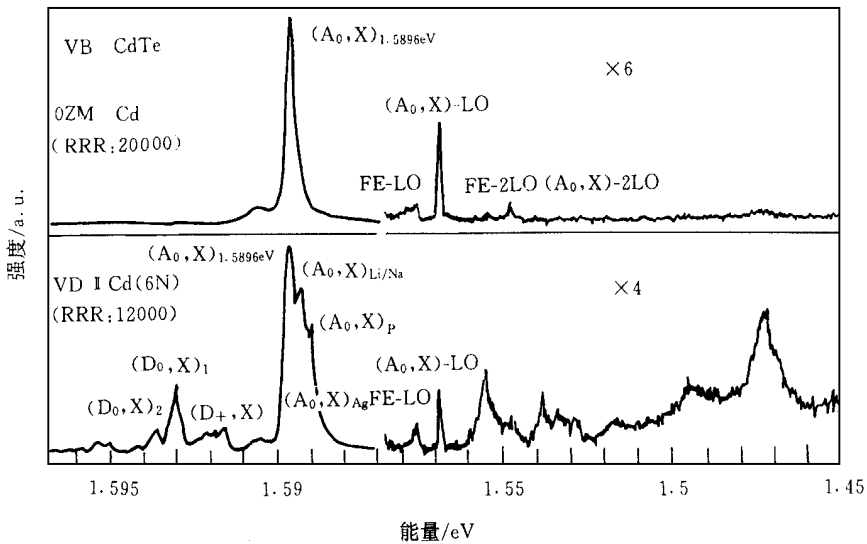


图 2 用布里奇曼方法制备的 CdTe 单晶的光致发光光谱
 原材料分别为超高纯 Cd(上图)和商品 6N 的 Cd(下图).

3.2 退火和 Cu 的掺杂

图 3 所示的是用升华法制备的高质量 CdTe 的发光光谱 对于本征材料, $(A_0, X)_{1.5896eV}$ 发光很弱, 而与 $V_{Cd}-Cl$ 相关的中性受主束缚激子发光被暴露出来并成为主要发光 其半高峰宽(FWHM)仅为 0.2meV, 而高纯 VB 单晶的是 0.35eV. 其晶体质量的不同已讨论过^[13]. Cu 掺杂后, $(A_0, X)_{1.5896eV}$ 发光显著增强并成为主要发光峰 而 $V_{Cd}-Cl$ 发光的消失可能是由于掺入的 Cu 占据了 V_{Cd} 从而使复合缺陷 $V_{Cd}-D$ 被破坏 Cu 掺杂使得 $(A_0, X)_{1.5896eV}$ 显著增强 证明了 Cu 确实与该发光峰相关 由于 Cu 的掺杂是在饱和 Te 蒸汽压下进行的, 其最可能的存在形式是 Cu_{Cd} 这与文献[4~ 6]的报道结果很一致 然而接下来的问题是, 是否 Cu 是该发光峰的唯一起因

图 4 给出了高纯 CdTe 在 Cd 饱和气氛下退火前后的发光光谱 退火使得 (D_0, X) 的发光得到增强已在前文中报道过^[13] 退火前 $(A_0, X)_{1.5896eV}$ 是唯一可清晰观察到的发光峰并具有极强的发射强度 退火后该峰强度明显降低, 和因退火而暴露出来的 $(A_0, X)_{Li/Na}$, $(A_0,$

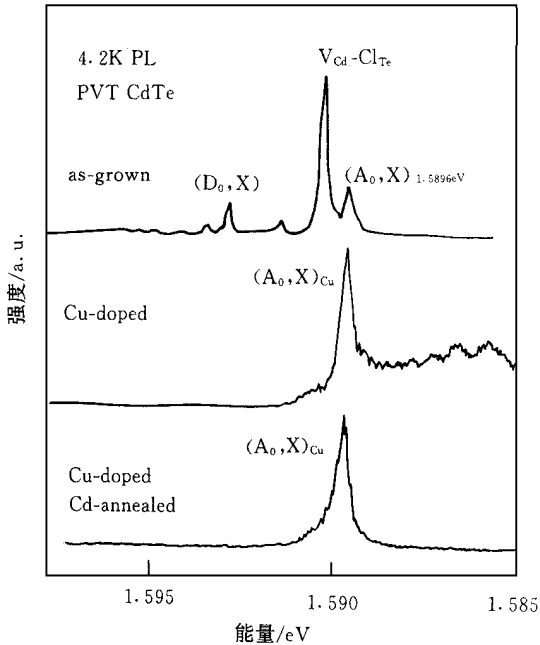


图3 升华法制备的高品位CdTe单晶的带边发射本征CdTe(上图), Cu掺杂CdTe(中图), Cu掺杂后又经Cd气氛处理(下图)。

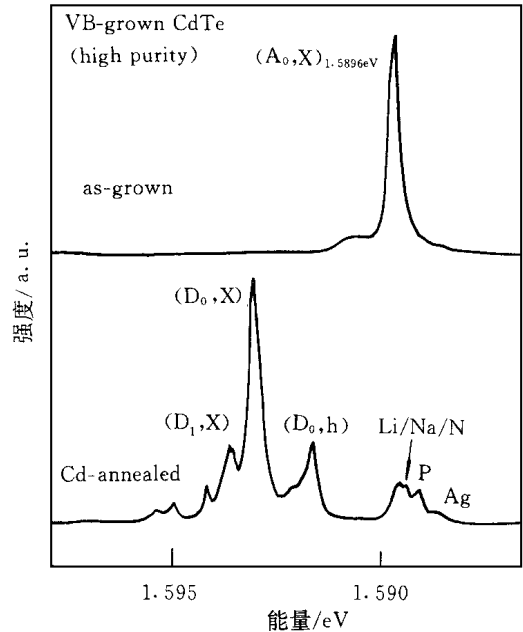


图4 高纯CdTe单晶Cd气氛中退火前后带边发射的变化

$X)_{Ag}$ 等很接近。这一实验结果使得我们怀疑对于高纯本征的CdTe, 该发光峰依然归因于Cu。首先从原材料Cd和Te中的杂质含量分析结果来看^[13], 与其它杂质相比Cu的含量相对较低。制备晶体时采用了高纯石英材料也不可能带来如此显著的污染, 如果有杂质污染, Li和Na的污染应较Cu更容易, 更显著。另一方面, 退火后该发光和Li/Na等杂质具有相近的发光强度。如果认定该峰起因是 Cu_{Cd} , 那么无法解释这一淬灭现象。我们也不能排除退火后Cd取代Cu进入其本征位置而Cu则进入间隙位置这一可能性。但对此过程, Li, Na和Ag更容易发生, 其发光强度应衰减得更快, 这也是与实验结果相矛盾的。尤其是从图2可以看到掺Cu的CdTe在同样的条件下退火后该峰并没有显著淬灭, 说明退火后Cu主要还是在Cd的位置上。两个实验结果呈鲜明对比。

因此, 我们认为对于用VB法制备的本征高纯CdTe, 该发光峰主要由其它非Cu的缺陷贡献。在本征材料中以如此高的浓度存在且其发光强度如此强烈地受Cd退火影响的只有与 V_{Cd} 相关的缺陷。许多研究都已表明本征CdTe晶体中含有高密度的 V_{Cd} 和 $V_{Cd}D$ ^[11, 15]。这对用布里奇曼和移动加热器方法制备的材料来说尤其显著, 因为在这两种方法中很难控制晶体的化学计量比而且晶体呈现明显的富Te现象。

综上所述, 我们认为在CdTe发光光谱中能量为1.5896eV的发光峰实际上是由与两种缺陷 Cu_{Cd} 和 V_{Cd} 相关的两个能量极其相近的发光峰重叠在一起的。在掺Cu或Cd气氛中退火过的CdTe中该发光峰呈现Cu的行为, 反之在本征的高纯CdTe中呈现 V_{Cd} 的行为。在高质量的PVT晶体中这两种缺陷的浓度都很低因而这一发光很弱。这一判定圆满地阐明了这一发光峰的种种复杂行为。另外, CdTe中某些发光随时间的推移而衰减的现象已有过许

多报道^[16]. 有关 Cu 的不稳定性的争议也是基于 Cu 是该发光的唯一起因这一判定. 可以认为, Cu 和 Li, Na, Ag 等一样在替代 Cd 的位置上是不稳定的, 甚至在室温下也可以扩散进入间隙位置; 而 V_{Cd} 或 $V_{Cd}D$ 在室温下则很稳定.

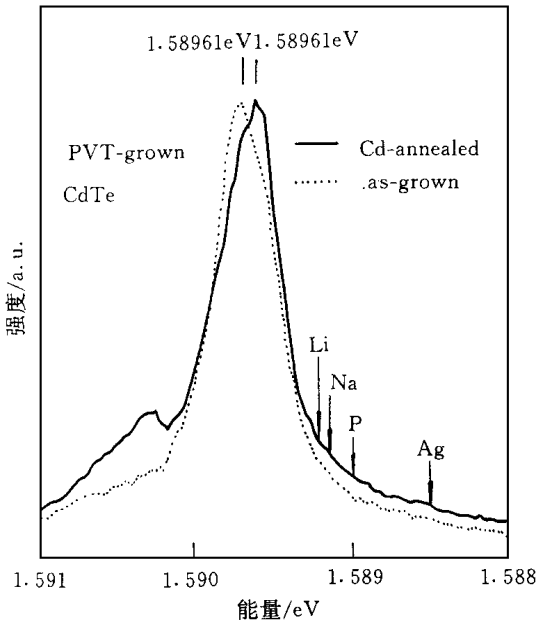


图 5 $(A_0, X)_{1.5896eV}$ 的双峰结构

3.3 双峰结构的观察

由于这两个发光峰的能量很接近, 尤其是两者的发射强度相差悬殊时, 一个易被另一个完全覆盖, 辨别这一双峰结构是很难的. 即使两者的发射强度相近, 由于晶体的质量不够好而造成的谱线展宽也使得这一研究工作变得困难. 图 5 给出了在用升华法制备的高品位的 CdTe 晶体上观察到的 1.5896eV 处发光的双峰结构. 本征的 CdTe 中 V_{Cd} 的浓度相对 Cu 较高, 而退火后 V_{Cd} 被淬灭, Cu 的含量又超过 V_{Cd} . 由此可以判定能量较高的发光与 V_{Cd} 相关, 而能量较低的一个则与 Cu_{Cd} 相关, 其能量分别为 1.58968eV 和 1.58961eV. 遗憾的是我们还

难以更具体地判明后者的存在形式究竟是简单的 V_{Cd} 还是复合体 $V_{Cd}D$. 两者在本征 CdTe 中的存在都被报道过, 而且两者对于 Cd 气氛退火处理呈现相似的行为.

4 结束语

通过 Cu 掺杂, 退火实验, 利用光致发光研究了 CdTe 发光光谱中 1.5896eV 处的主要中性受主束缚激子发光的起因. 结果表明, 该发光实际上是由能量极其相近的两个发光峰构成, 具有两个起因, 其中能量较低的一个是 Cu_{Cd} , 另一个与 V_{Cd} 有关.

参 考 文 献

- [1] K. Zanio, *Semiconductor and Semimetals*, 1978, **13**: Academic, New York, 53~163
- [2] D. E. Cooper, J. Bajaj, P. R. Newman, *J. Cryst. Growth*, 1988, **86**: 544
- [3] D. de Nobel, *Philips Res. Rep.*, 1959, **14**: 316
- [4] J. P. Chamonal, E. Molva, J. L. Pautrat *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1982, **59**: 297
- [5] B. Monemar, E. Molva, L. Si Dang, *Phys. Rev.*, 1986, **B33**: 1134
- [6] K. M. James, J. D. Flood, J. L. Merz, *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**: 3596
- [7] M. Isshiki and K. Matsumoto, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 1988, **21**: 2771
- [8] F. F. Morehead and G. Mandel, *Phys. Rev.*, 1965, **137**: A 924
- [9] E. Kucys, J. Jerhot, K. Bertulis *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, 1980, **59**: 91
- [10] J. P. Chamonal, E. Molva, M. Dupty *et al.*, *Physica*, 1982, **116B**: 519
- [11] N. V. Agrinskaya, *Sov. Phys. Semicond.*, 1987, **21**: 333

- [12] N. V. Agrinskaya, *Sov. Phys -Semicond.*, 1985, **19**: 199.
[13] B. Yang, Y. Ishikawa, Y. Doumae *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1997, 172: 370.
[14] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1996, **159**: 171.
[15] H. Zimmernann, R. Boyn, Z. Bolman *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, 1993, **B16**: 139.
[16] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1997, **179**: 410.

Assignment of Dominant Neutral Acceptor Bound Exciton Emission in CdTe

Yang Bailiang¹, Y. Ishikawa², M. Isshiki²

(1 *Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

(2 *Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Japan*)

Received 4 April 1998, revised manuscript received 22 June 1998

Abstract Using high purity CdTe single crystals grown by Vertical Bridgman and Physical Vapor Transport, this work explores the origin of (A_0, X) at 1.5896eV with Cd-annealing, Cu-doping and photoluminescence experiments. It is found that this emission line has a double-line structure and consists of two origins. One is Cu_{Cd} , the other one is related to V_{Ca} .

PACC: 6170, 3250F, 7135, 7280