

碲化镉和碲镉锌的深低温 光致发光研究

刘普霖

(中国科学院红外物理国家实验室, 上海, 200083)

张素英

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

W. Ossau

(联邦德国威茨堡大学物理研究所)

1990年7月5日收到

本文报道了用热壁熔体法, 布里奇曼法等多种工艺技术制备的 CdTe 、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ 单晶体材料和薄膜材料在 1.8K 深低温下光致发光的测量结果。从光致发光谱中识别出 (D^0, X) 、 (D^+, X) 、 (A^0, X) 、DAP 等一系列谱线。逐个分析了它们的物理起源, 并由此进一步讨论了晶体中的残留杂质、缺陷、结构完整性、组份均匀性等与材料质量有关的问题。

主题词 光致发光, CdTe , $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$, 杂质, 缺陷, 组分不均匀性

一、引言

II-VI 族化合物半导体碲化镉 (CdTe) 是制造太阳能电池、 γ -射线探测器、光电调制器等元器件的功能材料, 现在又被广泛地用作重要红外材料 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的外延衬底^[1]; 碲镉锌 ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) 是近些年迅速发展起来的赝二元系混晶。作为外延衬底, 它可以与各种组份的碲镉汞匹配并使晶格失配度降至最低限度; 又由于锌的存在使晶体的结构完整性和机械强度都大大提高, 因而有着十分引人注目的应用前景。

为生长出高质量、大面积的 CdTe 、 CdZnTe 晶体或薄膜人们已发展了多种多样的工艺技术, 而对这些材料的物理研究和检验通常却大都采用光致发光法。光致发光是一种无损伤、非破坏性的测量方法, 对样品形状、厚度无特殊要求, 更要紧的是避开了一般作电流磁效应测量必不可少的制做欧姆电极的问题, 而这一问题对这类宽能隙材料还是个尚未解决的难点; 同时, 研究光致发光谱, 尤其是研究深低温下的光致发光谱, 不仅可以认识材料的一系列基本物理性质, 还可以获得许多与晶体质量有关的丰富信息。

本文第二章扼要介绍我们使用的几种晶体生长工艺和样品制备方法, 及光致发光实验装置; 第三章给出一些典型的测量结果和对各谱线的识别; 第四章从光致发光谱出发, 进一步讨论晶体的杂质、缺陷、结构完整性、组份均匀性等问题。

二、实 验

在本工作使用的样品中, 编号 B-4、B-6 和 V-1 的是分别用热壁熔体法和垂直闭管无籽晶汽相输运工艺制备的 CdTe 体材料, 编号 LPE-1、LPE-2 和 MBE-1 是分别用液相外延和分子束外延生长的 CdTe 单晶薄膜, CZT-2、CZT-5、CZT-7 和 CZT-A、CZT-B、CZT-C 分别是用 Bridgman 法和移动加热器法 (THM) 生长的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 体材料。

需要说明的是, 这里的所谓热壁熔体法实际上乃是一种改进的 Bridgman 法。为了稳定源材料的蒸汽压, 避免熔体组份的改变, 在长晶过程中一直保持石英管中熔体上面空腔的温度恒定, 所以又称作恒温热壁工艺。汽相输运生长是这样进行的: 先把石英长晶室拉出尖头, 再经高温长时间热处理以消除多余的成核中心, 用市售的 6N 原材料镉和碲, 或取已合成的 CdTe 多晶作源, 并根据 $P-T$ 相图的等组份蒸发线决定源区与结晶区之间的温差及输运速度。这两种工艺生长出的 CdTe 晶锭大都表面光滑, 结构致密。其它都是常规方法, 不再一一说明。对于碲镉锌样品则经过金相观察或扫描电镜观察, 只选取没有孪晶线、碲沉淀相或金相夹杂物的样品进行测试。

测试前晶片先用金刚砂研磨, 再用氧化铝粉加双氧水进行机械化学抛光, 或用甲醇加溴的试剂腐蚀, 使得样品表面光亮如镜, 再仔细的加以清洁处理, 然后烘干。装在专用的样品架上。做光致发光测试时, 样品直接浸渍在带光学窗口的低温杜瓦里的液氮中, 液氮经减压变成超流氮并继续降温。我们使用的系统通常稳定在 1.8K 的深低温下。激发光用氩离子激光器的 5145 Å 或 4480 Å 辐射线, 样品的光致发光经会聚透镜进入一台 Jbin-Yvon HR1000 型双光栅单色仪, 分光后由 GaAs 阴极光电倍增管探测, 并输出到锁相放大器或光子计数器接收。整个测试系统用一台微机控制, 数据的采集、贮存和处理也由微机执行。

三、测量结果

图 1(a) 至图 1(e) 给出我们一些 CdTe 样品的典型光致发光谱, 其中的激子发射部分以较高的分辨率由图 2(a) 一图 2(f) 详细的表示出来。图中所用的符号、各谱线的能量位置及我们对它们的识别都列于表 1。这里的符号 (D° , X)、(D^{+} , X) 分别代表中性施主和电离施主束缚激子的复合跃迁, (A° , X) 表示中性受主束缚激子复合跃迁, DAP 表示施主-受主对的复合发射, LO 代表纵向光学声子。

CdTe 的低温光致发光谱通常可以分作三个区域, 这就是激子发射区, 1.56eV—1.50 eV 发射区 (又称作带边缘发射区), 及 1.50eV—1.40eV 发射区 (有的称之为 1.40eV 发射)。我们在能量略低于能隙的光谱区中观察到了各种束缚激子谱线。如图 1 和图 2 所示, 标以 A1 的谱线强度最高、最尖锐, 出现在我们测量的所有样品中, 能量位置均为 1.5893eV。按照它的特点并与文献比较可以认为这条谱线是由于中性受主束缚激子的复合发射。另一在各样品中都观察到的谱线 D1 能量位置为 1.5926eV, 可以判断为中性施主束缚激子

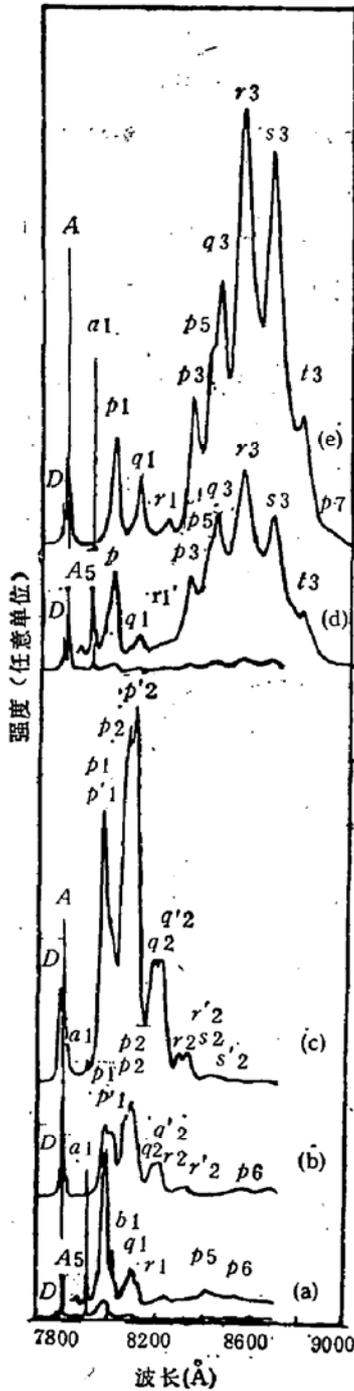


图1 各样品的光致发光谱
(a) B-4 (b) B-6 (c) LPE-1 (d) V-1
(e) LPE-2

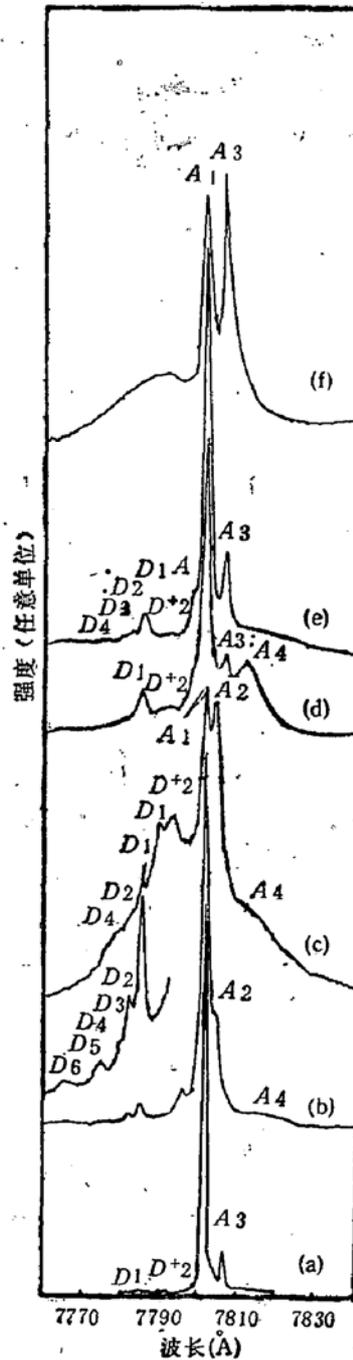


图2 各样品的激子发光谱
(a) B-4 (b) B-6 (c) LPE-1 (d) LPE-2
(e) V-1 (f) MBE-1

复合发射。除 A1 和 D1 外，还有一些激子发射线出现在不同的样品中，如 A2 出现在样品 B-4、B-6、LPE-1 中，A3 出现在 B-4、LPE-2、V-1、MBE-1 中，A5 出现在 B-4、V-1 中，它们可以认为是束缚于不同受主中心的激子发射；在样品 B-6、LPE-1、V-1 中，除 D1 外，还观察到 D2 (1.5932eV)、D3 (1.5936eV)、D4 (1.5946eV) 等，可以认为是与中性施主束缚激子有关的谱线。至于在大多数样品中都清晰可辨的谱线 D⁺2 (约 1.5910eV) 可判断为电离施主束缚激子发射。此外，谱线 a1 (1.5681eV) 和 b1 (1.5469eV)

表 1 CdTe 样品光致发光谱线的符号、能量位置 (eV) 和对它的识别

	B-4	B-6	LPE-1	LPE-2	V-1	MBE-1	
D6		1.5966					
D5		1.5950					
D4		1.5946	1.5046		1.5046		
D3		1.5936			1.5936		
D2		1.5932	1.5932		1.5932		
D1	1.5926	1.5926	1.5926	1.5926	1.5926		(D°, X) A1?
D+1			1.5916				
D+2	1.5910	1.5905	1.5905	1.5910	1.5910		(D+, X)
A					1.5900		
A1	1.5893	1.5893	1.5893	1.5893	1.5893	1.5893	(A°, X) Cu
A2	1.5888	1.5888	1.5887				(A°, X) Li, Na
A3	1.5882			1.5882	1.5883	1.5883	(A°, X) Ag
A4		1.5860	1.5863	1.5871			
A5	1.5762				1.5783		(A°, X) Au
a1	1.5681	1.5682	1.5682	1.5682	1.5687		A1-1LO
P1	1.5528	1.5539	1.5561				DAP V(Cd),(Te)i
P'1		1.5482	1.5498	1.5490	1.5498	1.5482	DAP
b1	1.5469						A1-2LO
P2		1.5384	1.5372				DAP
P'2		1.5327	1.5310			1.5327	DAP } 与 Li, Na 有关
q1	1.5314						P1-1LO
p'1				1.5278	1.5286		P'1-1LO
q2		1.5171	1.5160				P2-1LO
q'2		1.5109	1.5097				P'2-LO
r1	1.5101						P1-2LO
P	1.5062						
r'1				1.5070	1.5070		P'1-2LO
r2		1.4956	1.4948				P2-2LO
r'2		1.4898	1.4884				P'2-2LO
P3				1.4891	1.4901	0.4963	DAP } 与复合物有关
P4	1.4838			1.4835			DAP }
P5	1.4745			1.4745	1.4760	1.4790	DAP 与 Ag 有关
s2			1.4737				P2-3LO
s'2			1.4671				P'2-3LO
q3				1.4694	1.4702		P3-1LO
P6	1.4532	1.4511					DAP 与 Cu 有关
r3				1.4500	1.4520		P3-2LO
s3		1.4303		1.4303	1.4306		P3-3LO
t3				1.4102	1.4102		P3-4LO
P7				1.3882			

虽然强度较弱却相当尖锐, 它们与我们样品的主要束缚激子谱线 A1 的能量差分别为 21.2meV 和 42.4meV, 等于 CdTe 晶体的一个和二个纵向光学声子 (LO) 的能量, 因而可以判断为 A1 的单声子和双声子伴线。

在 1.56eV—1.50eV 发射区和 1.50eV—1.40eV 发射区, 我们观察到了不同类型的发

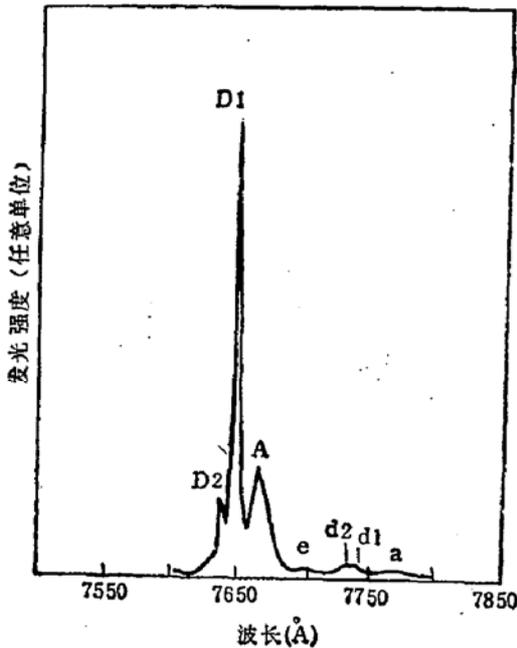
表 2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 样品光致发光谱线的符号、能量位置 (eV) 和对它的识别

Sample	CTZ-A	CTZ-2	CTZ-7	
X'	0.060	0.132	0.15	标称组份
X	0.061	0.129	0.27	实测组份
D2	1.6232			(D°, X)
D1	1.6209	1.6555	1.7343	(D°, X)
A	1.6171	1.6497	1.7279	(A°, X)
d2	1.6030			D2-1LO
d1	1.6018			D1-1LO
a	1.5952		1.7148	A-1LO
P		1.6104	1.6855	(e, A) or (D, A)
p		1.5897	1.6616	P-1LO

光光谱。样品 B-4 的光谱比较简单, 主要的发射峰 P1, 能量位置在 1.5528eV, 其一级和二级 LO 声子伴线随同出现, 即 q1(1.5314eV)和 r1(1.5101eV)。此外, 只有少数几个宽而弱的发光带。样品 LPE-2 和 V-1 同 B-4 比较, 发射峰 P'1 及其声子伴线 q'1、r'1 与 P1、q1、r1 只相差约 6meV, 但十分引人注目的是在较低能量区出现一系列强而尖锐的、依次相差约一个 LO 声子能量的发光峰,

即 P3、q3、r3、s3、t3。一种有趣的光谱出现在样品 B-6、LPE-1, 在这里我们可以观察到一系列强发射峰, 每个都分裂为相距约 6meV 的双峰, 这就是 P1、P'1 和 P2、P'2 及其一级、二级、三级声子伴线相应的依次为 q2、q'2, r2、r'2, s2、s'2。

我们测得的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 典型光致发光谱如图 3 所示, 该样品的组份、各谱线的能量位置及我们的识别列于表 2, 同时列于表 2 的还有样品 CZT-2 和 CZT-7。我们知道, 这类混晶的束缚激子发射线和施主-受主对发射线的能量位置除与施主、受主中心的性质有关, 同能隙大小一样还依赖于组份 x ^[12]。

图 3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 的光致发光谱样品 CZT-A, $x = 0.06$

四、讨 论

有关 CdTe 和 CdZnTe 光致发光的研究已有大量文章发表, 但我们在这里仅把对自己测试结果的分析 and 讨论集中在杂质、缺陷、组份均匀性等几个反映材料质量的问题上。的确, 由光致发光可以获得有关局域态的知识, 从而也得到了杂质、缺陷的讯息, 这就是为什么光致发光测量愈来愈广泛的被作为一个检验材料的手段使用。

对 CdTe 中 Li、Na、Cu、Ag、Au、N、P 等杂质的受主态问题, E. Molva 等人^[2,3]

已以光致发光研究为基础作了细致的分析和完整的描述。将这里报道的光谱同他们的结果比较可以看到,我们观察到的主要激子发射线 A1 乃与占据晶格 Cd 位上的 Cu 有关,也就是说 A1 是中性 Cu 受主束缚激子复合发射。对我们的 CdTe 用原子吸收光谱和塞曼吸收光谱法所作的杂质分析也表明 Cu 在材料中的含量要比其它杂质高。识别出 A1 后,考虑到其它中性受主束缚激子发射线与 A1 的能量差,对相应的受主中心也可以作出判断。如 A2 是 Li 和(或)Na, A3 是 Ag, A5 是 Au。A4(1.5871eV) 尚未见报道,它的起源现在还不知道,但某些文献报道的谱线与 A4 非常接近,如参考文献[4]中的谱线 E(1.5851eV) 和 F(1.5810eV) 被认为是激子束缚于缺陷或杂质-缺陷复合体;而文献[5]中的 W 线(1.5858eV) 则被归结为激子束缚于深能级中心。

关于浅施主中心,一些作者已从双电子跃迁(TET)、施主至价带跃迁(D, h)及其它方法推导出了它们的束缚能,如 Ga 为 13.83eV, In 为 14.08eV, Al 为 14.4eV^[9]。但是,要从施主束缚激子的发射谱推断杂质的种类现在还有困难。不过,既然杂质分析表明我们这些 CdTe 材料中含量较高的杂质除 Cu 外还有 Al,那末,以占据 Cd 位的 Al 为中心的束缚激子很可能要对 D1 谱线负责,如前所述,我们测过的所有样品都观察到了 D1。

大家知道,1.56eV—1.50eV 带边缘发射区中的发光峰一般都起源于自由态至束缚态跃迁或施主-受主对跃迁,从这些发光峰的能量位置可以估计相应施主或受主的电离能。譬如,若某 DAP 发光峰能量为 E_{DAP} ,在忽略施主-受主库仑作用的情况下,如下的能量关系式近似成立:

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A.$$

在液氮温度下, CdTe 的能隙 $E_g = 1.606\text{eV}$, 浅施主电离能 $E_D \approx 14\text{meV}$, 按照上式,有了 E_{DAP} 就可导出 E_A 。在我们的发光谱中, Cu、Li 和(或) Na、Ag、Au 的受主束缚激子发射线已经识别,施主束缚激子发射线也存在于各个样品,那么与这些施主和受主有关的 DAP 发射是哪些呢? 分析表明, P'2、P5、P6 就是分别与 Li(Na)、Cu、Ag 有关的 DAP 发射峰。从上述能量关系式和数据及这些峰的能量位置,可以求得这些杂质的电离能 E_D 依次为 60meV、117meV、140meV, 这些值与 E. Molva^[3] 的结果都非常接近,若考虑到浓度的影响、实验误差等因素,应该说二者是一致的。与 Au 有关的 DAP 峰已落在我们的光谱范围之外。至于 DAP 发光强度,不仅与相关的杂质浓度、能级深度、样品温度有关,还取决于同时存在的各种复合机制的竞争。对于 Cu,还要考虑到这种杂质极易与其它杂质或缺陷形成与简单 Cu 的物理性质大不相同的复合体或络合物,一种新的复合中心。这就是为什么 Cu 的束缚激子发光存在于各个样品,却仅在 B-4 等少数样品中观察到微弱的 Cu 与浅施主复合发射峰 P6 的原因。

在 1.50eV—1.40eV 光谱区,样品 B-4 等只有少数强度很弱的发光峰,这是杂质、缺陷浓度很低的情况;当杂质、缺陷浓度较高时,尤其在 Cu 存在的情况下,杂质-缺陷或杂质-杂质复合体很容易形成,它们往往是些深的类受主中心,有关的 DAP 复合发射及其声子伴线就构成了一组强而尖锐的发光峰,如我们在样品 B-6 和 LPE-2 光谱中所观察到的那样。实际上,当杂质、缺陷浓度再高时,这些分立的发光峰将逐渐展宽并连接成一个发光带,即通常所谓的“1.40eV 发光带”。这一现象已为某些作者研究过^[6,7]。

这里我们再回头讨论标以 P1 或 P'1 的 1.55eV 附近的发光峰。这个通常被称作

“1.55eV 发光峰”的起源已被作过一系列研究,结果表明它与 Cd 的空位 (V_{cd}) 和 Te 的间隙原子 (Te_i) 有密切关系^[8,9]. 1.55eV 峰在这里每个测量样品中都被观察到,说明我们用各种工艺制备的晶体都还程度不同的存在缺镉、富碲的化学计量比偏离现象. 在我们的光谱中, P1、P'1 相当狭窄,其声子伴线清晰可辨,只是在某些样品中被与 Li、Na 有关的 DAP 发射峰所掩盖. 在样品 B-6、LPE-1 中观察到的 P1、P'1 和 P2、P'2 及其声子伴线的所谓“分裂现象”,很可能是由于有着不同电离能的施主与同一受主之间发生的复合跃迁引起的,因为我们注意到在这类样品中都存在着较丰富的施主束缚激子发射. 综合分析有关数据资料表明,两种施主的电离能应该是 14meV 和 8meV 左右,后者与 J. E. Espinosa 等人^[6]报告的导带下 9meV 的浅施主能级非常接近. 这种浅施主的起源还

表 3. CdTe 样品激子发射主线的极大半高全宽度 (HWHM) 和辐射缺陷密度 ρ_1 、 ρ_2

	B-4	B-6	LPE-1	LPE-2	V-1
FWHM (meV)	0.24	0.37	0.53	0.54	0.32
$\rho_1 = (I_1/I_0)$	0.012	0.038	0.06	1.7	0.073
$\rho_2 = (I_2/I_0)$	0.061	0.29	2.22	0.46	0.037

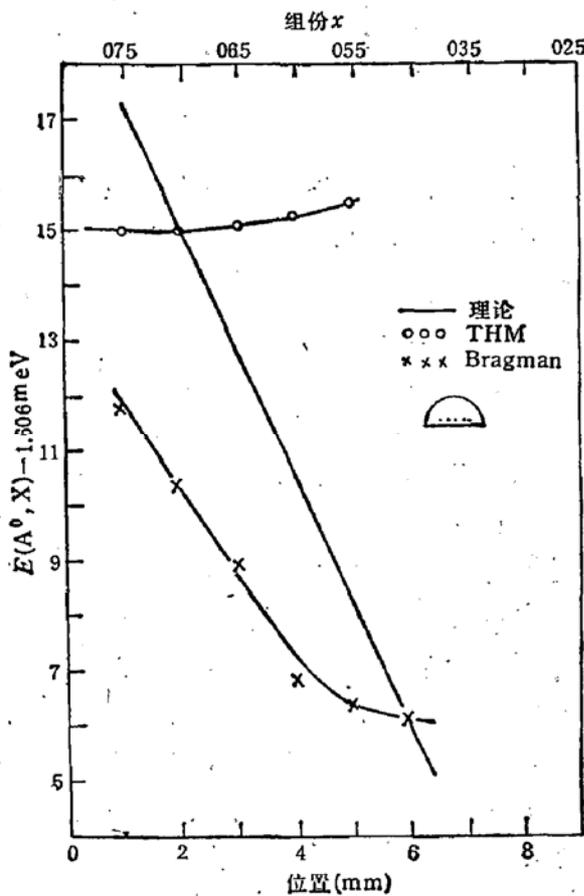


图 4. $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 组份均匀性的检验
 -○-○-○- CZT-C -×-×-×- CZT-5

不清楚,它不像是替代式的简单杂质,很可能是某种复合物.

在光致发光研究中常用两个参数来表征材料的质量,一个是主要束缚激子线极大值半高处的全宽度 (FWHM),它非常灵敏的依赖于发光中心附近的结构均匀性. 另一个叫做辐射缺陷密度 ρ_1 ,定义作 $\rho_1 = I_1/I_0$, I_0 是激子主线的强度, I_1 是 1.40eV—1.50eV 中最高发光峰的强度或 1.40eV 带的强度. 一般说来,这两个参数愈小,材料质量愈高;反之,参数值愈大,质量愈差^[4,10]. 表 3 给出本文各样品的 ρ_1 值和激子主线 A1 的 FWHM, 还列出我们定义的另一参数 $\rho_2 = I_2/I_0$, I_2 是与 Cd 空位有关的 P1、P'1 峰的强度. 可以看到,样品 B-4、V-1 的这些参数值都明显低于其它样品,表明它们具有比其它样品有更高的质量,总的看,我们的薄膜材料的质量水平还有待提高.

我们就是这样检验混晶 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 的组份均匀性的: 将约 0.2mm 直径激发光束聚焦到样品表面的不同位置上,依次测出各点的发光谱,定出中性受主束缚激子发

光线的能量位置,按照参考文献[11]给出的 (A°, X) 与组份的关系确定出各点的组份.典型的测量结果如图 4 所示.上面的横坐标是组份 x ,下横坐标是测定点的位置,纵坐标是 (A°, X) 能量,为方便起见,我们用 $E(A^\circ, X) - 1.606\text{eV}$ 来量度.若要确定某点的组份,只要从理论曲线上找到与该点实验曲线上具有相同 $E(A^\circ, X) - 1.606\text{eV}$ 值的地方,对应上横坐标便给出该点的组份大小.这样确定的组份值我们在表 2 中标以 x ,并称作实测组份,而配料的组份叫作标称组份,记作 x' .由于晶体组份的不均匀两者是有差别的.图 4 表明,样品 CZT-C 和 CZT-5 在约 5mm 范围内的组份均匀性分别为 2.9% 和 20%,后者比前者大得多,这当然不是偶然的.比较表 2 几个样品的 x 和 x' 的差别也可看出,移动加热器法 (THM) 生长的晶体的组份均匀性比用布里奇曼法生长的要好得多,实际测定组份也更接近标称组份.

五、结 论

用多种工艺制备的一系列 CdTe 和 CdZnTe 单晶体或单晶薄膜样品的深低温光致发光已经测量,各种典型发光谱线已经观察到,并识别出了它们的大部分.

分析表明,这些未经有意掺杂的 CdTe 材料中,残留的受主杂质主要是铜,此外还有 Li、Na、Ag、Au 等,残留施主可能主要是铝.我们的体材料质量可以和文献资料报道的高水平材料相比美,但薄膜材料质量尚待提高.不过,无论用何种工艺制备的材料,我们还都没能消除富 Te、缺 Cd 的化学计量比偏离现象.

我们的研究还表明,用移动加热器法生长的 CdZnTe 晶体的结构完整性和组份均匀性,都远远优于用 Bridgman 工艺生长的晶体.

感 谢

作者衷心感谢袁诗鑫教授、沈杰副研究员、陈新强和林杏潮工程师为本工作提供他们各自精心研制的样品,衷心感谢唐文国副研究员为分析和讨论这些实验结果提出的宝贵建议和极有价值的意见.

参 考 文 献

- [1] K. Zanio, In "Semiconductors and Semimetals", (R. K. Willardson and A. C. Beer, ed), Vol. 13, Academic Press, New York, San Francisco, London, (1978).
- [2] E. Molva et al., *Phys. Rev.*, B30, 3344 (1984).
- [3] E. Molva et al., *Solid State Commun.*, 48, 955 (1983).
- [4] Z. C. Feng, *J. Lumin.*, 35, 329 (1986).
- [5] F. Dal'Bo et al., *J. Appl. Phys.*, 66, 1338 (1989).
- [6] J. E. Espinosa et al., *J. Lumin.*, 28, 163 (1983).
- [7] 参见文献[1]和 *Solid State Commun.*, 14, 1237 (1974).
- [8] C. B. Norris et al., *J. Appl. Phys.*, 53, 6347 (1982).
- [9] Juan M, Figueroa et al., *J. Appl. Phys.*, 60, 452 (1986).
- [10] N. C. Giles-Taylor et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, A3, 76 (1985).
- [11] T. Taguchi, *Phys. Stat. Sol.*, (a)77, K 115 (1983).
- [12] E. Cohen et al., *Phys. Rev.*, B28, 7115 (1983).

Photoluminescence Studies of CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ at Low Temperature

Liu Pulin

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200083, China)

Zhang Suying

(Shanghai Institute of Technical Physics Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200083, China)

Wolfgang Ossau

(Physikalisches Institut der Universität Würzburg Am Hubland, D-8700 Würzburg, F. R. Germany)

Abstract

The experimental data on the photoluminescence of CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ prepared by several methods at temperature of 1.8 K are presented. The characteristic emissions (D° , X), (A° , X), DAP and others are identified, and the physical origins are analyzed. A detailed discussion about residual impurities, defects and composition inhomogeneities in these crystals are given.

Key words Photoluminescence, CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, Impurity, Defect, Composition Inhomogeneity