

# Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶片中 Zn 组分的室温显微光致发光平面扫描表征\*

李志锋<sup>1</sup> 陆 卫<sup>1</sup> 蔡炜颖<sup>1</sup> 黄根生<sup>2</sup> 杨建荣<sup>2</sup> 何 力<sup>2</sup> 沈学础<sup>1</sup>

(1 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家实验室, 上海 200083)

(2 中国科学院上海技术物理研究所 功能材料器件中心, 上海 200083)

**摘要:** 用显微光致发光( $\mu$ -PL)平面扫描的方法对 CdZnTe(CZT)晶片进行了研究。分别在  $19\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$  的缺陷区域进行微米尺度和  $7.9\text{mm} \times 6.0\text{mm}$  的大面积范围内进行毫米尺度的逐点 PL 测量。对测得每一点的 PL 谱进行了拟合, 得到测量点的禁带宽度等参数, 其平面分布对应于 CZT 中 Zn 的组分分布。统计的结果给出禁带宽度的不均匀性。对样品进行溴抛光后重复类似的测量, 结果表明禁带宽度的均匀性大为改善, 接近了材料组分的真实分布。

**关键词:** CdZnTe; 平面分布; 显微光致发光; 平面扫描

**PACC:** 6170; 6475; 7855; 8170C

中图分类号: TN 304. 2<sup>+</sup> 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0177-05

## 1 引言

近年来, II-VI 族半导体 CdZnTe(CZT)合金日益受到人们的重视。一方面, 由于具有较大的平均原子序数, 其光电吸收系数大于 Ge 或 Si, 有望取代目前广泛使用的致冷型 Ge 和 Si 探测器成为新一代性能优越的室温 X 射线和  $\gamma$  射线探测器<sup>[1]</sup>; 另一方面, 作为最重要的红外探测器材料 HgCdTe(MCT)薄膜的异质外延衬底材料, CZT 成为 MCT 大面积焦平面阵列的发展基础。通过调整 CZT 中 Zn 的组分能够实现与 MCT 晶格相匹配的外延生长, 特别是 Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te 的衬底与截止波长  $10\mu\text{m}$  的 Hg<sub>0.78</sub>Cd<sub>0.22</sub>Te 的晶格相匹配, 对红外探测器的应用有重要意义。目前最高质量的 MCT 外延膜就是在 CZT 衬底上得到的<sup>[2]</sup>。

尽管近年来随着生长工艺的发展, CZT 晶体的质量已经得到了很大的改善, 但它目前仍然是限制器件应用的瓶颈。由于材料的特殊性, 在晶体生长过程中本身极易形成诸如包裹体、空位、团聚和沉淀等

缺陷, 而晶片在切、磨、抛等加工过程中又将进一步引入机械损伤等缺陷。此外, 由于 Zn 在 CdTe 中的分凝使其组分沿轴向形成分布, 造成沿非垂直于轴向切割的晶片上的组分不均匀。以上种种缺陷和不均匀将引起晶格畸变, 形成应力区, 导致 MCT 外延生长中形成高密度位错, 破坏 MCT 器件的性能。如何表征、控制乃至消除这些缺陷已成为当前 MCT 红外探测器发展中亟待解决的重要问题<sup>[3]</sup>。本文我们报道了用非接触、无损伤的显微光致发光( $\mu$ -PL)平面扫描方法对 CZT 晶片的测试表征。通过对 PL 谱的拟合得到禁带宽度  $E_g$  平面分布, 从而揭示出相应的 CZT 晶片表面 Zn 组分分布。目前通常采用溴抛光腐蚀工艺去除表面缺陷, 消除表面应力。对溴抛光前后的晶片进行了分析比较, 证明溴抛光确实对改善表面均匀性、准确测定 Zn 组分分布有着重要的作用。

## 2 实验

所用标称 Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te 样品为垂直 Bridgman

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: No. 69676014)。

李志锋 男, 1965 年出生, 博士研究生, 目前从事半导体材料与器件的光谱研究。

1999-12-02 收到, 2000-03-06 定稿

©2001 中国电子学会

方法生长, 晶向为  $\langle 111 \rangle$ . CZT 晶片经切、磨、抛之后在光学显微镜下仍然能够清楚地看到表面存在约微米量级的黑点缺陷。经过最终的溴抛光工艺, 黑点缺陷的数量和尺寸大为减小, 但仍不能得到完全的消除。在进行微米尺度的 PL 扫描时, 扫描范围的选择覆盖了两个缺陷点区域。外延质量的溴抛光工艺采用 1% 溴甲醇溶液先进行 5s 的化学机械抛光, 再用同样溶液腐蚀 2min。

显微 PL 扫描测试在 Dilor LabRam-INFINITY 显微喇曼光谱仪上进行, 激发波长为 He-Ne 激光的 632.8nm 线。由于 CZT 材料很容易受到激光的损伤, 测量时对激发光进行了衰减, 到达样品表面的功率密度约为  $7.9 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ 。采用  $\times 100$  物镜使样品表面激光光斑直径约为  $1\mu\text{m}$ 。测得的典型 PL 谱如图 1 中虚线所示。

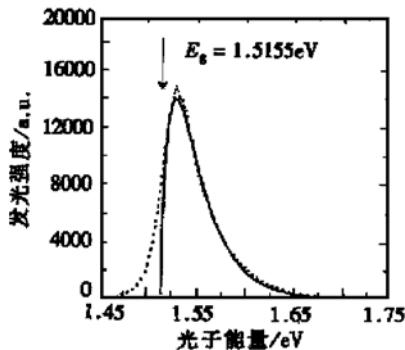


图 1 CdZnTe 晶片的光致发光谱 虚线为实验谱, 实线为理论拟合结果。

FIG. 1 PL Spectra in CdZnTe Wafer Dotted line is for experimental data and solid line is from theoretical fitting.

### 3 PL 峰的拟合

对于 CZT 等具有抛物型能带的直接禁带半导体, 其发光强度由下式决定<sup>[4]</sup>:

$$I \propto AE^2(E - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{E - E_g}{k_B T}\right)$$

式中  $I$  为发光强度;  $E$  为光子能量;  $E_g$  为禁带宽度;  $T$  为发光温度;  $k_B$  为玻耳兹曼常数;  $A$  为比例系数。图 1 示出了对  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  晶片典型 PL 谱的拟合结果。由于未考虑带尾态的影响, 理论与实验曲线在低能端存在较大的差异。在实际的拟合中我们选取的拟合范围在带边吸收以上的区域。对于  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  而言, 其室温 PL 的峰位与 Zn 的组分  $x$  通过公式<sup>[5]</sup>  $E_g(\text{eV}) = 1.4953 + 0.606x + 0.139x^2$  决定<sup>[6]</sup>。利用

显微光致发光光谱仪的平面扫描功能, 通过逐点测量得到的 PL 峰位可以确定 Zn 组分的平面分布。

### 4 结果与讨论

首先比较经溴抛光之前和之后表面表观缺陷区域微米尺度扫描测量的结果, 测量的面积分别为  $19\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$  和  $11\mu\text{m} \times 11\mu\text{m}$ , 扫描步进长度为  $0.3\mu\text{m}$ 。图 2(a)、(b) 分别给出了 PL 谱测试后拟合  $E_g$  的平面分布。可以看到,  $E_g$  的分布表现出在较均匀背景上的某些集中分布的形态, 这些集中分布对应于表面的缺陷点, 表明缺陷点附近  $E_g$  的较大不均匀。而抛光后的分布其本底背景要均匀得多(注意到图 2(a) 和(b) 中灰度标尺的不同), 标志着去除缺陷后  $E_g$  均匀性的改善。

图 3(a)、(b) 分别示出了对上述测量  $E_g$  的统计结果, 定量化地给出了抛光前后  $E_g$  均匀性的改善。可以看到, 抛光前的  $E_g$  大致以  $1.5166\text{eV}$  为中心呈高斯分布, 其标准偏差为  $0.0005\text{eV}$ , 对应的组分  $x = 0.0347 \pm 0.0007$ 。而抛光后的  $E_g$  以  $1.5151\text{eV}$  为中心呈高斯分布, 其标准偏差大为减小, 为  $0.0001\text{eV}$ , 相应于组分  $x = 0.0323 \pm 0.0002$ 。抛光前后的中心组分不同是因为两次测量点的位置不同, 这种组分的位置差别在毫米尺度的扫描中将更清楚地看到。 $E_g$  分布宽度的变化是由于化学抛光更进一步地减小了表面机械损伤等缺陷, 这些缺陷导致的应力使  $E_g$  离散, 为此这一  $E_g$  的离散并不真正代表 Zn 组分的离散。要真正用 PL 测得的  $E_g$  离散性质来反映微米尺度范围内 Zn 组分的均匀性, 做化学腐蚀是十分必要的。

类似于微米尺度的测量过程, 对 CZT 晶片在经溴抛光之前和之后进行了毫米尺度大步长的 PL 谱扫描, 扫描范围分别为  $7.9\text{mm} \times 6.0\text{mm}$  和  $9.0\text{mm} \times 6.0\text{mm}$ , 步长分别为  $0.25\text{mm}$  和  $1.0\text{mm}$ 。图 4 给出了两种平面扫描的  $E_g$  分布。可以看到,  $E_g$  大致以图中箭头方向呈层状平行梯度分布。这清楚直观地反映了由于分凝造成的 Zn 组分梯度。抛光后的样品  $E_g$  在较小区域内的涨落消失, 同样说明由于缺陷和应力所引起的  $E_g$  离散减小。

图 5 是毫米尺度平面扫描 PL 谱拟合  $E_g$  的统计分布, 其分布中心在抛光前后均为  $1.5164\text{eV}$ , 相应于组分  $x = 0.0344$ 。而  $E_g$  的标准偏差由抛光前的  $0.0008\text{eV}$  降低到抛光后的  $0.0003\text{eV}$ , 对应的组分

偏差由 0.0012 降低到 0.0004。毫米尺度上组分在抛光前后的分布中心相同是合理的, 因为此不存

在测试点的差别, 同时也体现了光谱测量及理论拟合的重复性和可靠性。

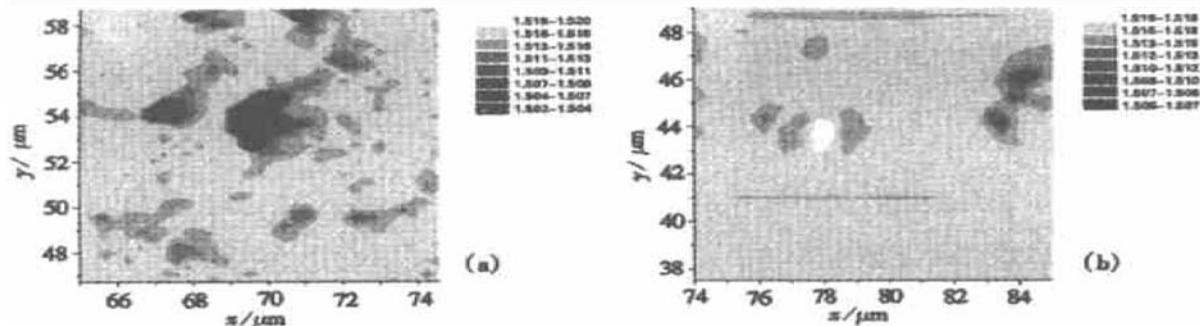


图 2 CZT 晶片微米尺度缺陷附近在溴抛光前(a)与抛光后(b)平面扫描 PL 谱的拟合  $E_g$  分布 相应于 Zn 组分的平面分布  
FIG. 2  $E_g$  Map Derived from Micrometer Scale PL Mapping on CZT Wafer at Defect-Containing Area (a) Before and (b) After Br Polishing, Correlated to Zn Composition Distribution

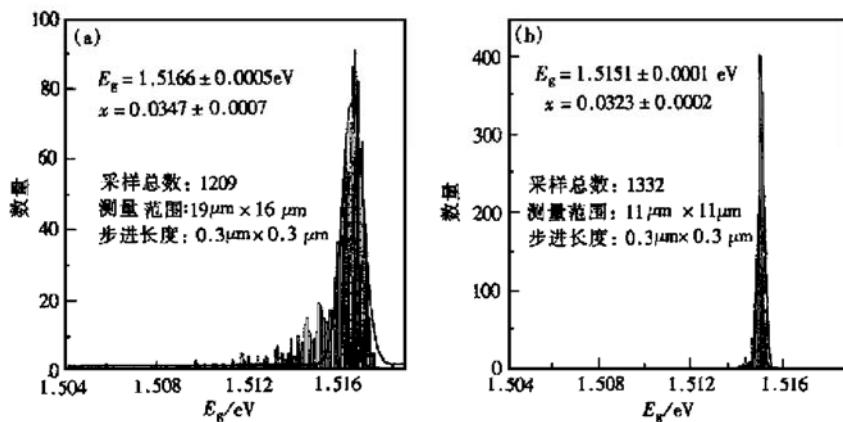


图 3 溴抛光前(a)和抛光后(b)表观缺陷附近微米尺度平面扫描 PL 谱拟合  $E_g$  的统计分布  
FIG. 3 Statistical Distribution of  $E_g$  for PL Mapping in Micrometer Scale at Defect-Containing Area (a) Before and (b) After Br Polishing

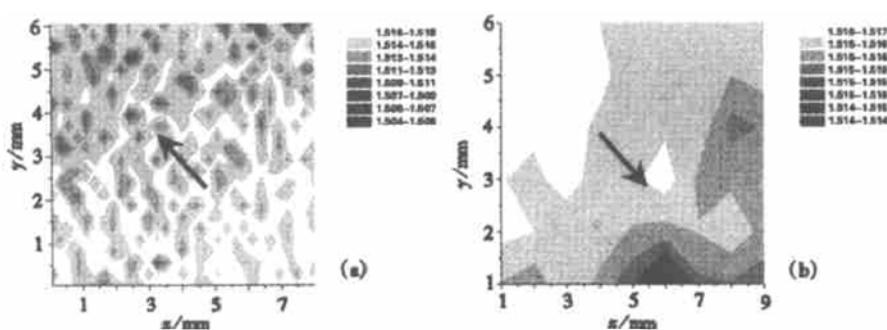


图 4 CZT 晶片溴抛光前(a)和抛光后(b)毫米尺度扫描测试 PL 谱的  $E_g$  分布 箭头方向所指为相应的 Zn 组分分布梯度方向。

FIG. 4  $E_g$  Map for Millimeter Scale PL Mapping on CZT Wafer (a) Before and (b) After Br Polishing. The arrows indicate the direction of Zn composition distribution gradient.

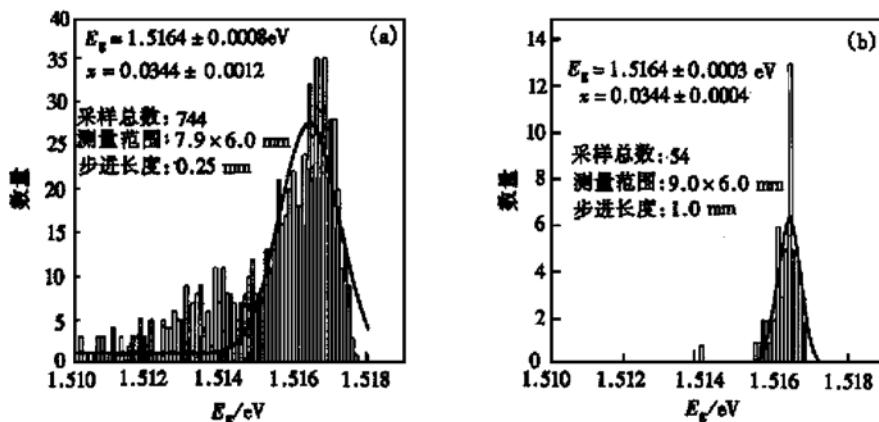
图 5 CZT 晶片溴抛光之前(a)和之后(b)宏观尺度大步长 PL 扫描  $E_g$  拟合结果的统计分布

FIG. 5 Statistical Distribution of  $E_g$  for Millimeter Scale PL Mapping (a) Before and (b) After Br Polishing

缺陷或应力的影响有着实际的意义.

## 5 结论

我们对标称  $x = 0.04$  的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  晶片进行了室温 PL 谱的平面扫描测量, 对获得的大量 PL 谱逐一进行了拟合, 得到相应的禁带宽度  $E_g$ , 作出了  $E_g$  的平面分布图, 相应于组分  $x$  的平面分布. 结果表明, 用显微光致发光的方法对 CZT 晶片的平面扫描能够清楚地揭示出其 Zn 组分的表面分布, 是一种十分有效的非接触、无损伤的检测手段, 适合于 CZT 衬底片的在线表征. 对  $E_g$  的统计结果表明, 溴抛光后样品的  $E_g$  测量均匀性有明显的改善, 说明表面缺陷和可能的应力是  $E_g$  测量分布展宽的主要原因. 要真正用 PL 测量来确定 Zn 的组分, 表面处理过程十分重要. 同时也证明了溴抛光对改善 CZT 表面质量、减少表面缺陷所起的重要作用. 所获得的信息对于改进和优化材料生长的工艺以及深入研究 CZT 中的发光机制及

## 参考文献

- [1] T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi and A. Koyama, *J. Cryst. Growth*, 1996, **161**: 20– 27.
- [2] C. D. Maxey, J. E. Gower, P. Capper, E. S. O'Keefe, T. Skauli and C. K. Ard, *J. Cryst. Growth*, 1999, **197**: 427– 434.
- [3] C. I. Rablau, S. D. Setzler, L. E. Halliburton, N. C. Giles and F. P. Doty, *J. Electron. Mater.*, 1998, **27**(6): 813– 819.
- [4] SHEN Xuechu, *Optical Properties of Semiconductors*, Science Press, Beijing, 1992, 312.
- [5] D. J. Olego, J. P. Faurie, S. Sivananthan and P. M. Raccah, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(11): 1172– 1174.
- [6] 与文献[5]中不同, 在公式中取第一项为 1.495 eV, 因为我们的  $E_g$  来自物理模型的拟合, 反映的是带底跃迁的截止能量, 而一般文献上的  $E_g$  (包括文献[5]) 所取的  $E_g$  来自 PL 峰的峰值位置.  $E_g(\text{CdTe}) = 1.4953 \text{ eV}$  是我们实际测量的拟合结果.

## Characterization of Zn Composition in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te by Room Temperature Micro-Photoluminescence Mapping\*

LI Zhi-feng<sup>1</sup>, LU Wei<sup>1</sup>, CAI Wei-ying<sup>1</sup>, HUANG Gen-sheng<sup>2</sup>  
YANG Jian-rong<sup>2</sup>, HE Li<sup>2</sup> and SHEN Xue-chu<sup>1</sup>

(1 National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(2 Device Research Center for Functional Materials, Shanghai Institute of Technical Physics,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** The study of nominal Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te (CZT) wafer by micro-photoluminescence ( $\mu$ -PL) mapping is presented. The PL mapping is performed in 19 $\mu$ m × 16 $\mu$ m defect-containing area in micrometer scale and 7.9mm × 6.0mm large area in millimeter scale, respectively. Each PL spectrum has been fitted theoretically, resulting in the energy band gap  $E_g$ . The maps of  $E_g$  are drawn for each measurement, with the Zn composition distributions. The statistics proves the inhomogeneity in composition, which can be interpreted in terms of surface defects and stress. After Br/methanol polishing on the wafer, two similar measurements were carried out and the results show a great improvement in  $E_g$  homogeneity and the deduced Zn composition is close to the real one. This improvement is due to the elimination of the surface defects and the induced stress. It suggests the feasibility of PL mapping in determining the Zn composition homogeneity and distribution in CZT wafer.

**Kew words:** CdZnTe; Zn composition; planar distribution; micro-photoluminescence; scanning

**PACC:** 6170; 6475; 7855; 8170C

**Article ID:** 0253-4177(2001)02-0177-05

\* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69676014.

LI Zhi-feng was born in 1965. He is currently a Ph. D student. The main interest of his research is on optical spectroscopy in semiconductor materials and devices.