

# Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 晶片室温显微光致 发光平面扫描谱

刘 劼\*

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

**摘 要** 主要介绍用微米级空间分辨率的显微光致发光 ( $\mu$ -PL) 平面扫描谱对 CdZnTe(CZT) 晶片表面亚微米层特性进行的研究。

**关键词** CdZnTe 光致发光 扫描谱

近年来, II-VI 族半导体 CdZnTe(CZT) 晶体材料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, 其光电吸收系数要大于 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) 薄膜的外延衬底材料, CZT 已成为 MCT 大面积焦平面阵列发展的基础。通过调整 CZT 中 Zn 的组分能够实现晶格匹配的 MCT 外延生长, 特别是 Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te 的衬底与截止波长为 10 $\mu$ 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着重要意义。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已经得到了很大的改善, CZT 晶体的质量目前仍然是限制器件应用的瓶颈。由于材料的特殊性, CZT 晶体在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 中的分凝系数大于 1, 用垂直 Bridgman 方法生长得到的 CZT 单晶锭条中 Zn 的组分容易沿轴向形成分布, 而为了

有效地获得较大尺度的衬底材料, 人们往往对晶锭作沿非轴向方向的切割, 由此获得的晶片组分含有一定的不均匀性。这种 Zn 含量偏离设计值和不均匀分布会使晶格常数不均匀, 引起晶格畸变, 在一定程度上导致 MCT 外延生长中形成高密度位错, 最终破坏 MCT 器件的性能。这里介绍用非接触、无损伤的显微 PL 平面扫描方法对 CZT 晶片表面亚微米层中的缺陷区域和大面积区域进行平面扫描测试的情况。

## 1 光致发光模型和 PL 峰的拟合

对于 CZT 等具有抛物型能带的直接带隙半导体, 理想情况下其带间跃迁发光强度由式 (1) 决定<sup>[3]</sup>。

式 (1) 中  $I$  为发光强度,  $\eta\omega$  为光子能量,  $E_g$  为禁带宽度,  $T_e$  为样品的电子温度 (这里已假定在存在多种载流子散射情况下电子与空穴仍有相同的温度),  $k_B$  为玻耳兹曼常数,  $A$  为比例系数。这种理想发光模型的线形在低能端是快速下降的, 并且不存在低于  $E_g$  的发光。事实上, 实际的室温发光线形在低能端低于  $E_g$  之下总是有发光存在。鉴于这部分发光与禁带中

$$I_{PL}^b(\eta\omega) = \begin{cases} A \cdot (\eta\omega)^2 \cdot (\eta\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-(\eta\omega - E_g)/k_B T_e\right] & \eta\omega > E_g \\ 0 & \eta\omega < E_g \end{cases} \quad (1)$$

\* 2001 级硕士研究生

的局域能态相关联, 我们用一参数  $E_0$  及其指数衰减的线形来描述这些能态<sup>[4]</sup>:

$$D(E) = \frac{N_0}{E_0} e^{-(E_g - E)/E_0} \quad (2)$$

式中  $N_0$  是禁带中局域能态的总数目。  $E_0$  的数值代表着这些能态在禁带中的扩展程度。

假设低能端的发光强度正比于禁带内的局域态密度, 发光强度可近似地表达为:

$$I_{PL}^e(\eta\omega) = \begin{cases} 0 & \eta\omega > E'_g \\ \frac{N_e}{E_0} e^{-(\eta\omega - E'_g)/E_0} & \eta\omega \leq E'_g \end{cases} \quad (3)$$

式中  $N_e$  是正比于局域能态密度的参量, 而  $E'_g$  是迁移率边。作为一种较好的近似, 我们取  $E'_g = E_g$ 。因此本征型直接禁带半导体材料的光致发光谱可以表达为:

$$I_{PL}(\eta\omega) = I_{PL}^b(\eta\omega) + I_{PL}^e(\eta\omega) \quad (4)$$

利用上述公式对实验测得的 PL 谱进行了拟合计算。

图 1 示出了对  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  晶片典型 PL 谱的拟合结果。可以看到, 计算结果与实验吻合得相当好。图中同时给出了拟合参数。对于  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  而言, 其室温禁带宽度与 Zn 的组分  $x$  通过公式  $E_g(eV) = 1.49405 + 0.606x + 0.139x^2$  相关联<sup>[5]</sup>。利用显微荧光光谱仪的平面扫描功能, 通过逐点测量和拟合得到的禁带宽度  $E_g$  的平面分布, 进而在  $E_g$  仅由 Zn 组分决定的假设

条件下可以确定 Zn 组分分布。在实际材料中近表面材料的  $E_g$  受到表面状态如表面应力等的影响, 对  $E_g$  的详细研究还有助于揭示 CZT 的表面状态。这对 CZT 作为衬底材料的应用显得很有意义, 因为对外延性能直接影响的是衬底表面而不是其体内特性, 从这一意义上讲, PL 方法更优于吸收光谱方法。

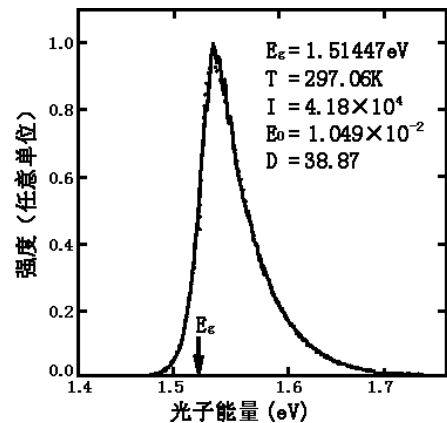


图 1 CdZnTe 晶片的典型光致发光谱。实线为实验谱, 虚线为利用公式 (2.4) 的理论拟合结果

## 2 毫米尺度大面积的扫描

### 2.1 $E_g$ 的分布和 Zn 组分

图 2 绘出了毫米尺度大面积范围经溴抛光之前和之后两种 PL 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

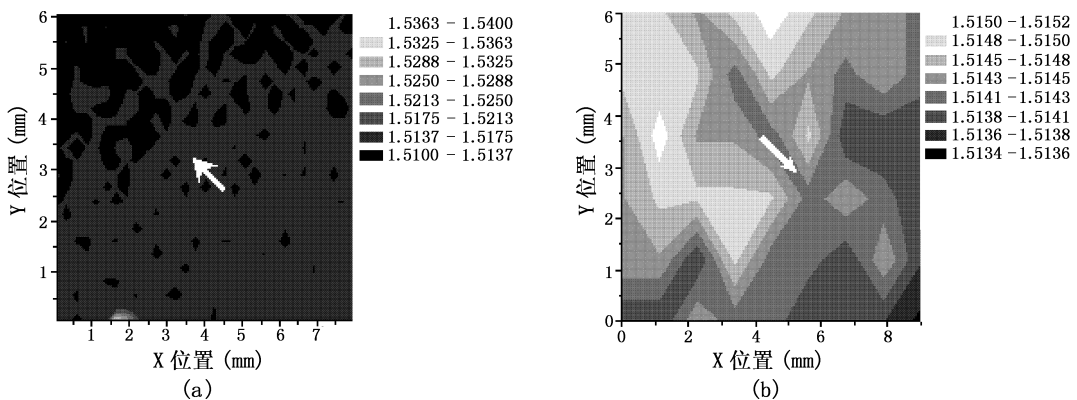


图 2 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在 (a) 溴抛光前和 (b) 溴抛光后平面扫描 PL 谱的  $E_g$  平面分布, 相应于 Zn 组分的平面分布。箭头指向为 Zn 组分分布的梯度方向

Zn 组分梯度。抛光后的样品  $E_g$  在小区域的涨落消失, 说明由于缺陷和应力引起的  $E_g$  离散减小。

图 3 是毫米尺度平面扫描 PL 谱的拟合  $E_g$  的统计分布, 定量给出了抛光前后  $E_g$  均匀性的改善。抛光前  $E_g$  分布中心为 1.51391eV, 分布宽度为 0.00119eV, 相应于组分  $x = 0.03253 \pm 0.00096$ 。而抛光后  $E_g$  的分布中心为 1.51420eV, 分布宽度降低到了 0.00088eV, 组分  $x = 0.03300 \pm 0.00071$ 。毫米尺度上组分在抛光前后的分布中心在理论上应该是相同的, 因为这里不存在测试点的差别。这里的微小偏差可能是因为抛光后由机械损伤引起的张应力被消除, 进而使得张应力引起的  $E_g$  减小对分布中心的影响被消除。同样也可以看到分布的宽度减小, 标志着均匀性的改善。另外, 为了区别于小区域检测中的  $E_g$  分布

宽度, 这里的这一宽度主要由材料中 Zn 含量因分凝引起的分布决定。

## 2.2 等效温度的分布

对大面积扫描 PL 拟合等效温度的分布进行了分析, 结果如图 4 所示。图 4(a) 和图 4(b) 绘出了抛光前后的统计分布。温度分布的中心在抛光前为 286.13K, 分布宽度为 7.98。抛光后, 分布中心为 292.80K, 分布宽度为 7.28。抛光后整体发光温度的提高说明整体上缺陷的减少, 进而由它引起的无辐射复合中心的减少。也就是说, 未经抛光的样品表面在较大程度上受到了由机械抛光损伤引起的缺陷的影响。另外可以明显看到, 较低温度 (218K ~ 260K) 和个别极高温度 (354K) 的发光点经抛光后都不再出现。

统计分布图中未明显地显示出两个等效温度的分布中心, 这可能也是因为大面积采样时

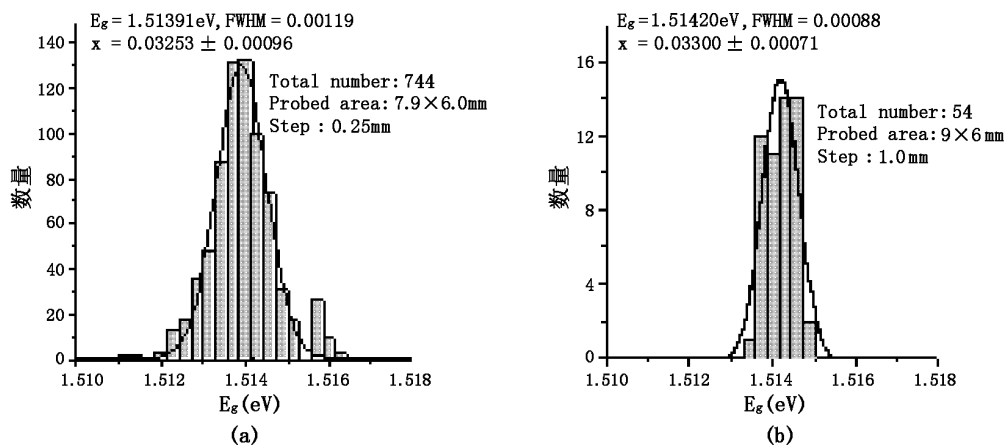


图 3 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在 (a) 溴抛光前和 (b) 溴抛光后平面扫描 PL 谱的  $E_g$  统计分布

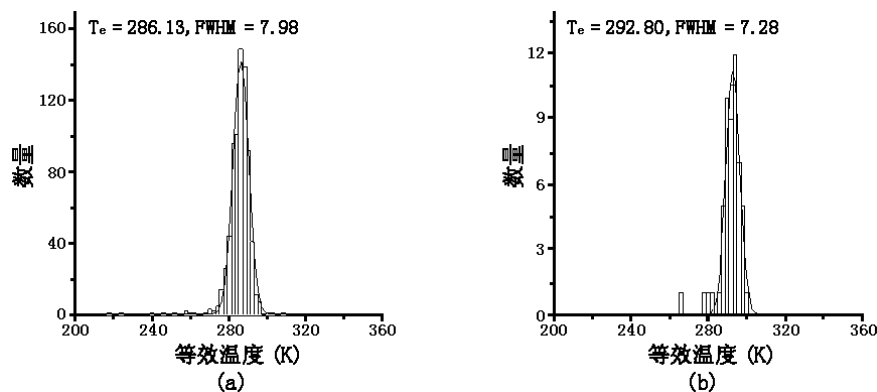


图 4 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在 (a) 溴抛光前和 (b) 溴抛光后平面扫描 PL 谱的等效温度  $T_e$  的统计分布

采样区域中的缺陷密度没有围绕缺陷作小区域采样时的高,从而由缺陷诱发的无辐射复合中心引起的  $T_e$  分布中双峰效应也就不明显。通过仔细观察,仍然能够看到分布形状的不对称,低温一边的分布数量较为多些,在抛光后的图 4(b) 中更为明显。

图 5(a) 和图 5(b) 是等效温度的平面分布图。注意,灰度标度在两图中是不同的,可以直观地看到  $T_e$  参量被改善的变化。

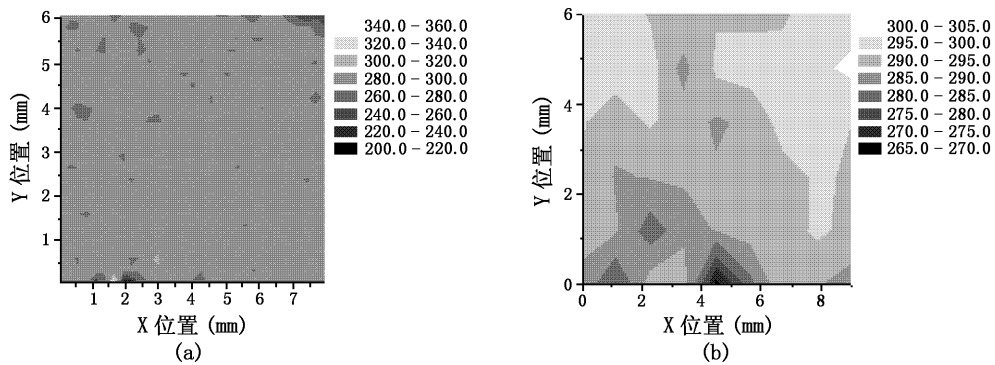


图 5 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在 (a) 溴抛光前和 (b) 溴抛光后平面扫描 PL 谱电子等效温度  $T_e$  的平面分布

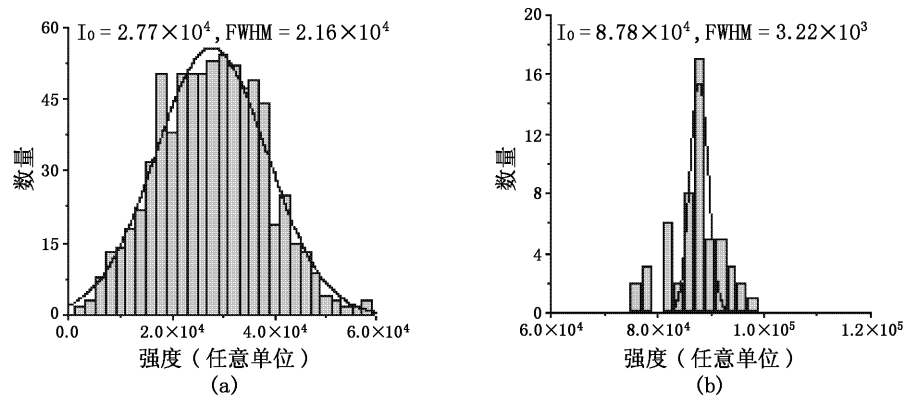


图 6 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在 (a) 溴抛光前和 (b) 溴抛光后平面扫描 PL 谱拟合发光强度的统计分布

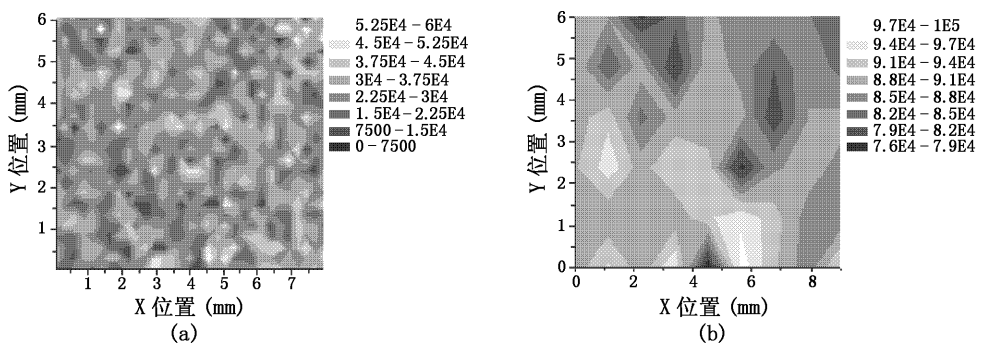


图 7 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在 (a) 溴抛光前和 (b) 溴抛光后平面扫描 PL 谱拟合发光强度的平面分布

### 2.3 发光强度的分布

图 6 给出了大面积 PL 扫描拟合发光强度的统计分布。抛光前后发光强度的中心位置分别在  $2.77 \times 10^4$  和  $8.78 \times 10^4$ , 增加了 3.17 倍; 强度相对误差  $\Delta I/I_0$  由抛光前的 0.78 降低到了抛光后的 0.037。

图 7 为大面积 PL 扫描强度分布图。能够直观地看到经溴抛光后小区域范围的起伏消失。

### 3 结论

对标称  $x = 0.04$  的  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  晶片进行了室温下微区 PL 谱的平面扫描测试, 分别测量了溴抛光之前和之后毫米尺度大面积范围的 PL 谱, 用光致发光的物理模型对获得的全部谱线逐一进行了拟合, 得到了相应的禁带宽度  $E_g$ 、发光的等效温度  $T_e$  和发光强度等拟合参数, 获得了这些参数的平面分布图和统计分布图。统计的结果一致表明, 各发光参数的离散在经过溴抛光之后得到了改善。

### 参考文献

[1] T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi, A. Koyama, J. Cryst. Grow., 161, 20(1996).  
 [2] C. D. Maxey, J. E. Gower, P. Capper, E. S. O'Keefe, T. Skauli, C. K. Ard, J. Cryst. Grow., 197, 427(1999).  
 [3] 沈学础. 半导体光学性质. 科学出版社, 北京. 1992, pp.312.  
 [4] C. F. Klingshirn, Semiconductor Optics, Springer, Berlin, 1995, pp.156.  
 [5] D. J. Olego, J. P. Faurie, S. Sivananthan and P. M. Raccach, Appl. Phys. Lett., 47(11), 1172(1985).

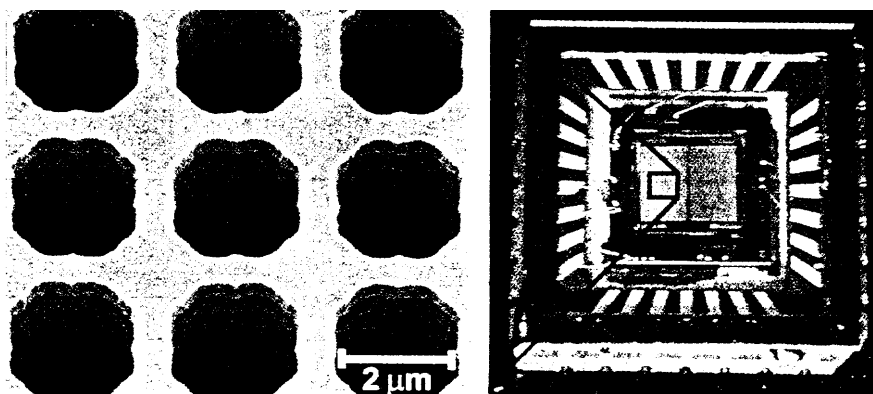
### 简 讯

#### 光子晶体改善中红外辐射的发生

在硅片中设计的一种光子晶体使得用户能够有控制地产生中红外辐射, 由美国 Ion 光学公司研制的这种发射器正准备投入环境监测应用。据有关专家解释说, 中红外辐射一般由热灯丝、发光二极管或者量子级联激光器发生。该公司的研究人员在一块硅片上先覆盖一层玻璃, 然后再覆盖一层黄金或者一层铂金。利用光刻技术, 他们在硅片上刻蚀了由一些微米大小的孔洞构成的图形, 刻蚀的深度为  $5\mu m$ 。这种结构使得硅片成为一个红外发射器, 其输出波长取决于晶格的尺寸和位置。

当硅片受到加热时, 其作用犹如一根热灯丝, 并且产生宽谱黑体辐射。光子晶体对辐射光谱进行整形, 使其中心波长定在由晶格决定的谐振波长处, 但这种器件并非对黑体辐射进行简单的滤波。光子激发被遮盖的金属界面处的等离子体激元, 并使它们与表面的等离子体激元耦合, 后者因衰变而释放窄波段的中红外辐射。

为了驱动发射器, 研究人员最初把发射器放在一块  $325\text{ }^\circ\text{C}$  的热金属板上。现在他们已把发射器插入一块有小孔的金属板, 并且用电来驱动它。Ion 光学设备公司的研究人员现已用这种发射器制成可探测甲烷和二氧化碳的气体传感器样机, 但传感器的分辨率还不够高, 仅为 1000ppm。为了提高传感器的分辨率, 他们打算改进发射器的带宽并增加其发射强度。



在硅黑体发射器上加一个光子晶体结构, 发射器可通过表面增强发射产生窄波段中红外辐射, 辐射的波长取决于晶体的周期

□ 顾聚兴