

磁光—光致发光分析 CdZnTe 单晶带边浅杂质能级

祁 镇¹, 盛锋锋², 朱 亮¹, 杨建荣², 陈熙仁¹, 邵 军¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

2. 中国科学院上海技术物理研究所, 红外材料中心, 上海 200083)

摘要:通过对 Bridgeman 方法生长的 CdZnTe 单晶样品进行光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱测量, 发现 CdZnTe 样品表面 Te 沉淀物的存在明显影响能量低于 1.5 eV 的深能级发光过程. 进一步对 CdZnTe 晶锭的不同位置取样进行低温变磁场光致发光光谱测试, 获得高分辨光谱信息. 拟合分析结果表明: (1) 在不含 Te 沉淀物的 CdZnTe 样品内部存在应力分布, 并因此导致轻、重空穴带分裂; (2) 1.57 eV 发光特征源于浅施主杂质与价带间的复合过程.

关键词: CdZnTe 单晶; 磁光光致发光光谱; 应力; 轻空穴

中图分类号: O474 **文献标识码:** A

Shallow impurity levels in CdZnTe probed by magneto-photoluminescence

QI Zhen¹, SHENG Feng-Feng², ZHU Liang¹, YANG Jian-Rong², CHEN Xi-Ren¹, SHAO Jun¹

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, 200083 Shanghai, China;

2. Research Center for Advanced Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, 200083 Shanghai, China)

Abstract: This paper reports photoluminescence (PL) and magneto-PL study of CdZnTe single crystal grown by Bridgman method. Magneto-PL measurements on two CdZnTe samples in the sample crystal were realized at low temperature with sufficiently high spectral resolution and signal-to-noise ratio. PL spectra reveal that the Te inclusions near the CdZnTe surface affects obviously the PL processes energetically below 1.5 eV. Further analysis with curve-fitting process shows that (1) stress distribution exists inside the CdZnTe sample without Te inclusions, and the stress causes the splitting of the heavy- and light-hole subband. (2) The 1.57-eV PL feature originates from the shallow-donor to valence-band recombination.

Key words: CdZnTe crystal, magneto-photoluminescence, stress, shallow-donor

PACS: 78.55. Et, 71.70. Fk, 71.35. Ji, 71.55. Gs

引言

作为 HgCdTe 红外探测器的一种常用重要衬底材料, CdZnTe 单晶的生长工艺和光电特性一直是半导体材料物理研究的一个重要方向^[1]. 同时, 作为一种禁带能量对应于近红外可见波段的半导体材

料, CdZnTe 也被广泛地用于制备 γ 射线、X 射线等核辐射探测器件^[2]. 然而, 由于 II-VI 族化合物半导体生长工艺复杂, 同时在 CdZnTe 材料熔点 1 100°C 附近 Cd、Te 饱和蒸汽压差别巨大, 在由广泛使用 Bridgman 生长工艺生长的 CdZnTe 材料中, 不可避免地存在大量的杂质缺陷^[3]. 这一方面会影响由其

收稿日期: 2016-10-20, 修回日期: 2017-03-24

Received date: 2016-10-20, revised date: 2017-03-24

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划课题(2014CB643901); 上海市科委基础研究重点项目(14YF1404100, 16JC1402400); 国家自然科学基金面上项目(11274329, 61675224)

Foundation items: Supported by the Major State Basic Research Development Program of China (2014CB643901); Major Program for the Fundamental Research of Shanghai Committee of Science and Technology (14YF1404100, 16JC1402400) and the National Natural Science Foundation of China General Program (11274329, 61675224)

作者简介 (Biography): 祁 镇(1987-), 男, 上海人, 博士研究生, 主要研究领域为半导体光谱学. E-mail: zhenqi@mail.sitp.ac.cn

表面外延制备 HgCdTe 红外探测器晶体结构和光电特性,同时也由于 CdZnTe 材料自身的电子能带结构以及载流子质量等光电参数的变化,影响核辐射探测器器件的制备与性能^[4].

作为一种常规而有效的光谱方法,光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱广泛地应用于 CdZnTe 等半导体光电材料的电子能带结构以及杂质缺陷研究^[5]. 如果在测量材料的 PL 光谱时施加可变外磁场条件,就可以通过分析 PL 光谱峰值能量随磁场强度的变化,更为有效地研究材料电子能带结构和载流子有效质量. 这类磁光-PL 光谱方法已经在稀 N 半导体低维结构等材料研究中促成了许多重要发现和成果^[6]. 遗憾的是,虽然磁光-PL 光谱可以揭示更为详细的复合过程,但针对 CdZnTe 体材料的研究却至今未见有报道. 其中最大的困扰在于难以获得高可靠分辨的磁光-PL 光谱. 首先, CdZnTe 材料的带边 PL 过程十分丰富,在不到 50 meV 能量范围内常常存在不止 5 个发光特征,给光谱拟合带来困难^[5];其次, CdZnTe 体材料不是磁性材料,其各发光特征随磁场变化程度有限,往往不足以显著超越常规分光光谱仪的分辨能力.

针对 CdZnTe 材料磁光-PL 光谱研究困境,我们利用基于傅里叶变换红外光谱仪的低温磁光-PL 光谱实验系统,对两类 CdZnTe 单晶样品进行低温变磁场 PL 光谱测试. 实验方法的改进与实验系统的优化保证了对光谱分辨率与信噪比的苛刻要求^[7],首次得到可靠分辨 PL 光谱信息. 在光谱拟合分析基础上,发现在不包含 Te 沉淀物的 CdZnTe 样品内部存在应力分布,该应力导致轻、重空穴带分裂;判定 1.57 eV 位置处的 PL 特征源于浅施主杂质与价带间的复合过程. 这一结果进一步完善了 CdZnTe 单晶材料带边电子能带结构图像,可为 CdZnTe 光电子器件制备提供机理和参数支持.

1 实验设置

实验选择的样品是由高压 Bridgman 方法制备的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 单晶. Zn 含量按照 $x = 0.04$ 进行配比. 将制备好的单晶沿 [111] 方向切割成厚度约为 800 μm 的晶片并进行化学机械抛光. 对抛光后的晶片,利用光学显微镜分别选取切割出表面存在明显沉淀物和未见沉淀、面积约为 5 mm \times 5 mm 的两个样品,分别记为样品 L 与 M. 沉淀物径向尺度约为 10 μm ,呈十四面体状. 该沉淀物成分此前已通过电子探针分析确定为 Te^[8]. PL 光谱使用 514.5 nm 氩

离子激光器进行激发,激发功率密度约为 6 W/cm². 在 1.3 ~ 1.7 eV 和 0.7 ~ 1.3 eV 能量范围内分别选用 Si 探测器与 InGaAs 探测器进行探测. 光谱测试中将两样品一同置入液氮制冷磁体中,磁场强度在 0 ~ 10 T 范围连续可调. 磁场强度变化步长设定为 1.0 T,足以满足实验需求. 值得说明的说,低温 PL 的激发光斑为 150 μm 左右,而磁光 PL 的激发光斑约为 500 μm .

2 实验结果与讨论

图 1 所示是样品 L 与样品 M 在 5 K 温度下的 Si 探测器敏感波段与 InGaAs 探测器敏感波段 PL 光谱. 明显地,即使是在同一晶锭中,不同位置 CdZnTe 材料晶片的发光特征也可存在明显差别. 首先,样品 L 与样品 M 的最高能级特征均位于 1.63 eV,这一结果可以说明整个晶锭中 Zn 含量的分布比较均匀. 在高于 1.53 eV (图 1 黑色虚线) 的能量范围内,样品 L 与 M 的发光总体特征差别不大. 这一范围内主要包含两类浅能级的发光过程:(1) 在大于 1.59 eV (图 1 绿色虚线),接近材料禁带宽度的带边激子发光的相关特征,相关的指认与物理机制分析已经有大量的成果表达^[5,9]; (2) 在 1.53 ~ 1.59 eV 范围内与材料浅杂质相关的带边浅能级发光. 值得指出的是,样品 L 在 1.6 eV 处的微弱双峰并非对应于样品 M 的 1.6 eV 处尖峰的劈裂. 虽然它们强度不同,但发光机理是一致的. 我们认为 1.6 eV 处的峰来自于浅施主相关的束缚激子发光^[5], 能量和强度出现偏差是由两个样品的生长和处理条件不同导致的.

两个 CdZnTe 样品的光谱之间差别最明显的部分集中在了能量低于 1.5 eV 的深能级 (deep level) 发光过程. 其中,样品 L 中的深能级发光位置在 1.45 eV 且具有宽包络的发光特征,其发光机制与 A-center 缺陷复合中心相关,这已在前期的研究中有了相关的讨论,在此不再赘述^[10]. 而对于样品 M 中并未观察到 A-center 这一特征,结合已有研究结果^[5],我们认为这是由于样品中 Cd 空位缺陷不足而导致的. 同样的,在能量低于 1.3 eV 的近红外波段,相比于样品 M 未有明显发光信号,样品 L 表现出明显的深能级过程. 考虑到(1) 半导体材料深能级发光过程往往反映内部位错、偏析等晶格缺陷,以及(2) Zambelli 等人对 CdZnTe 材料中沉淀物附近的二维空间分布发光谱测量的相关结果^[11],我们将这一近红外波段深能级特征归类于和 CdZnTe 材料中位错或微沉淀物相关.

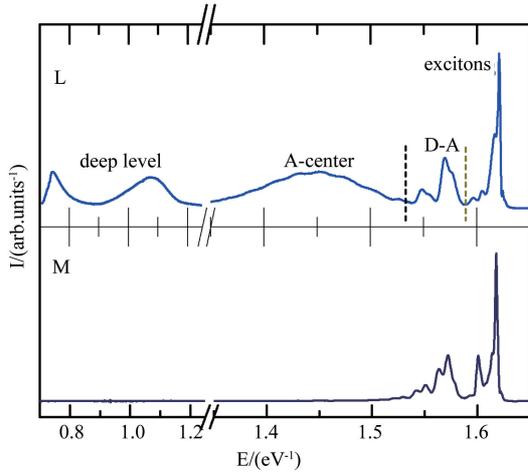


图1 5 K下两个 CdZnTe 单晶样品(L 和 M)的近红外、可见波段光致发光光谱
Fig. 1. Photoluminescence spectra of two CdZnTe crystal samples (denoted as L and M) at 5 K in a range of 0.75 ~ 1.65 eV

进一步地,我们对两样品进行变磁场条件下的 PL 光谱测量,得到了高信噪比、峰位清晰的系列光谱,并对相关光谱特征进行了拟合分析。

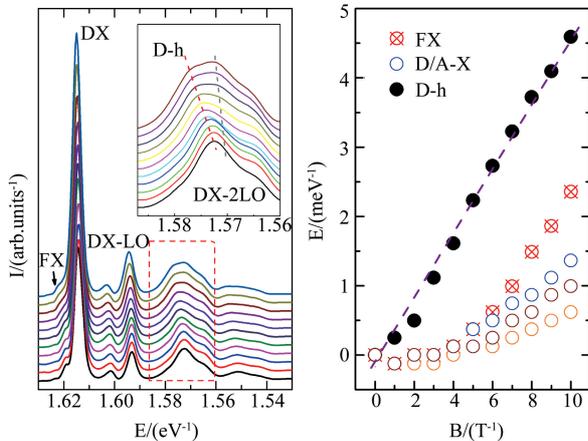


图2 样品 M 在 5 K 温度下变磁场光致发光光谱,由下至上磁场强度由 0 增强至 10 T,步长间隔为 1 T(左)以及特征峰位随磁场演化和拟合结果(右)
Fig. 2 Photoluminescence spectra of the M sample at 5 K in a magnetic field of 0 ~ 10 T (left) and the magnetic field evolution of peak energy and fitting result of shallow impurities-related PL features (right)

图2所示是样品 M 在 5 K 温度下的变磁场 PL 光谱及其拟合特征.基于此前报道,图中标定了自由激子(FX)、施主束缚激子(DX)及其声子伴线(DX-LO、DX-2LO)的相关跃迁过程.从图2的右图拟合分析结果可以看出 CdZnTe 材料的各类发光特征在磁场中的移动量均不明显,最大也只有约 5 meV.

CdZnTe 的激子结合能约为 10 meV^[9],而即使在 10 T 下,自由激子仅蓝移 2.7 meV.如果考虑库伦相互作用,激子的哈密顿量可以写成为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} - i\hbar e \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \mathbf{A}(r) \cdot \nabla_r \right] \phi(r) + \frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2(r) + \frac{e\hbar}{m_e + m_h} \mathbf{K} \cdot \mathbf{A}(r) = E - \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} \phi(r) \quad (1)$$

其中, r 为电子与空穴相对位置, $\mathbf{A} = 1/2 (\mathbf{B} \times \mathbf{r})$, \mathbf{K} 为激子的质心动量, ϵ_r 为材料的相对介电常数, m_e 与 m_h 分别为材料中电子和空穴的有效质量.式中第一项为动能项,第二项是激子中电子与空穴的库伦势能项,以上两项与磁场作用无关.第三项、第四项和第五项为了描述简单不妨设为 H_1 、 H_2 和 H_3 .在均匀磁场下,引入角动量关系 $\mathbf{L} = -i\hbar (\mathbf{r} \times \nabla)$,可分别简化为

$$H_1 = i\hbar e \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \mathbf{A}(r) \cdot \nabla_r = \frac{e}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$$

$$H_2 = \frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2(r) = \frac{e^2 B^2}{8\mu} (x^2 + y^2)$$

$$H_3 = \frac{e\hbar}{m_e + m_h} \mathbf{K} \cdot \mathbf{A}(r) = \frac{e}{2} (\mathbf{V} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{r}$$

不难看出, H_2 项与磁场强度 B 的平方项相关,基本符合图2右中空点标注的3个能量特征的演化趋势.然而对于图2右中实心圆标注的能量移动基本可以认为是线型移动.这一退磁移动,明显不是激子行为,我们认为是朗道能级分裂的 0 级特征.按照磁场下朗道能级分裂表达式:

$$E_n(B) = E(0) + (n + \frac{1}{2}) \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) e\hbar B = E(0) + (n + \frac{1}{2}) \frac{e\hbar B}{\mu} \quad (2)$$

取 CdZnTe 电子有效质量 $m_e = 0.09m_0$ 代入计算得到 $m_h = 0.127m_0$.

文献表明, CdZnTe 材料的轻重空穴质量分别为 $m_{lh} = 0.12m_0$ 、 $m_{hh} = 0.8m_0$,其中轻空穴有效质量 m_{lh} 与 m_h 接近.这说明 1.57 eV 处 PL 特征为施主杂质与价带间的复合过程,而且该跃迁主要由轻空穴而非重空穴参与.

针对这一异常现象,我们对样品 L 也进行了类似的变磁场 PL 光谱测试,结果如图3所示.由于低温 PL 和磁光 PL 实验的光斑略有差异,而且 CdZnTe 样品存在严重的缺陷空间分布非均匀性,因此图3与图1的 PL 光谱的有效分辨能力略微变化,主要表

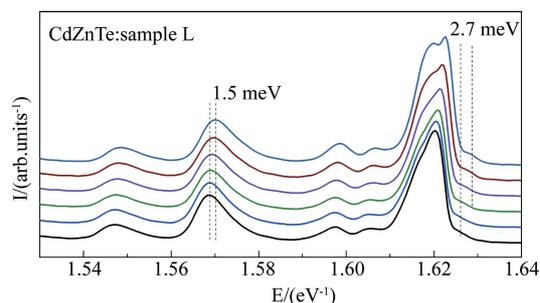


图3 5 K 温度下 CdZnTe 样品 L 带边附近的变磁场光致发光光谱(由下至上磁场强度由 0 T 至 10 T)
Fig. 3 Photoluminescence spectra of CdZnTe sample L at 5 K in magnetic field of 0 ~ 10 T

现为光谱线型的细致区别. 但需要明确的是, 无论是低温 PL 和磁场 PL 实验, 样品 M 和样品 L 都是在同一条件下进行的, 而且在变磁场过程中除磁场强度外的实验条件均保持标称一致, 这就保证了两个样品 PL 光谱的可对比性和样品退磁移动能量的可靠性.

从图 3 可得, 自由激子的移动约为 2.7 meV, 与样品 M 中自由激子移动基本一致. 在样品 L 中, 1.57 eV 处的自由载流子跃迁 PL 特征在磁场的作用下仅蓝移 1.5 meV, 远小于样品 M 的对应结果. 将结果代入朗道能级分裂表达式, 计算得到 $m_h = 0.39m_0$, 与文献报道的 CdZnTe 轻、重空穴平均有效质量结果相近. 这表明在样品 L 中, 1.57 eV 处的 PL 跃迁包含了重空穴的效应. 基于两枚样品中 1.57 eV 处 PL 过程的不同跃迁机制, 我们提出一种可能的解释: Bridgeman 方法生长的 CdZnTe 样品即使在没有沉淀物的情况下(如样品 M)仍具有大量的反位和空位缺陷^[12]. 这些缺陷会在其周围形成局部应变场^[13]. PL 光谱中 1.57 eV 处的发光特征反映的是缺陷能级到价带间的辐射过程. 该缺陷周围的电子结构受到其局部应变场的效应, 造成了价带顶的轻、重空穴劈裂, 如图 4 所示^[14]. 而对于样品 L, 由于 Te 沉淀物的存在, 有以下几种可能的原因使得 PL 没有反应其应变特性: (i) 沉淀物与缺陷相互作用, 破坏应变场的分布, 造成应力释放; (ii) 沉淀物增强应变区域的非辐射复合通道, 使得相关的 PL 猝灭, 因此无法在变磁场 PL 过程反应出来.

施主能级到轻空穴带的跃迁使得样品 M 的磁光-PL 获得的结果. 而对于样品 L, 由于在生长过程中的应变积聚较大, 超过材料的临界厚度, 因此产生相应的位错于沉淀物, 材料内部应力得到一定释放,

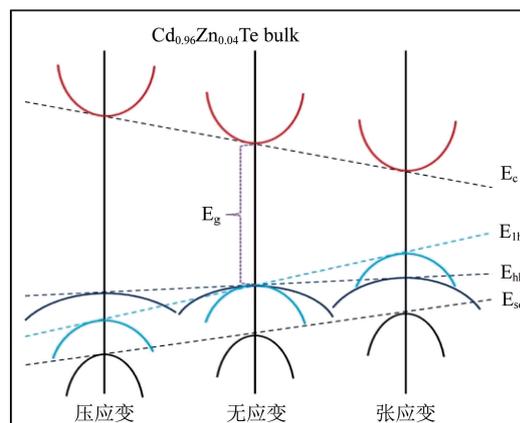


图4 不同应力下 CdZnTe 材料轻、重空穴带分裂示意图

Fig. 4 Schematic diagram for splitting of Light-hole bands and heavy-hole bands of CdZnTe in different stress field

价带分裂有所减弱. 因此得到的载流子有效质量 $m_h = 0.39m_0$, 接近于 CdZnTe 材料轻重空穴质量的平均值.

3 结论

通过 PL 光谱分析, 发现 CdZnTe 材料表面的 Te 沉淀物会显著影响发光特性. 磁光-PL 光谱显示 CdZnTe 不同跃迁过程的退磁移动. 针对 1.57 eV 处自由载流子相关的 PL 特征, 结合理论分析, 发现该 PL 特征 (i) 为施主杂质与价带间的复合过程和 (ii) 在不含 Te 沉淀物的 CdZnTe 中主要由轻空穴参与而在含 Te 沉淀物样品中则包含重空穴的影响. 我们对此提出解释: 由于 CdZnTe 本征缺陷所产生的局部张应变分布导致了轻、重空穴带分裂; 而材料的 Te 沉淀物有助局部应力释放, 缓解价带分裂效应.

References

- [1] Maxey C D, Gower J E, Capper P, *et al.* Zn concentration determination in CdZnTe by NIR spectroscopy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **197**(197):427-434.
- [2] Szeles C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications[J]. *Physica Status Solidi*, 2004, **241**(3):783-790.
- [3] Bale D S. Homogenization theory for the cumulative effect of Te inclusions in CdZnTe radiation detectors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(1):014519.
- [4] Bolotnikov A E, Camarda G S, Cui Y, *et al.* Internal Electric-Field-Lines Distribution in CdZnTe Detectors Measured Using X-Ray Mapping[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56**(3):791-794.
- [5] Qi Zhen, Sheng Fengfeng, Zhu Liang, *et al.* Annealing effects on Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te crystals with Te inclusions probed by photoluminescence spectroscopy[J]. *physica status soli*

- di (b), 2016, **253**(8):1612 – 1615.
- [6] Polimeni A, Masia F, Felici M, *et al.* Hydrogen-related effects in diluted nitrides[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, **340**:371 – 376.
- [7] Shao Jun, Lu Wei, Lü Xiang, *et al.* Modulated photoluminescence spectroscopy with a step-scan Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Review of scientific instruments*, 2006, **77**(6):063104.
- [8] He Y, Jie W, Xu Y, *et al.* Matrix-controlled morphology evolution of Te inclusions in CdZnTe single crystal [J]. *Scripta Materialia*, 2012, **67**(1):5 – 8.
- [9] Li Qiang, Jie Wwanqi, Fu Li, *et al.* Photoluminescence analysis on the indium doped Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te crystal[J]. *Journal of applied physics*, 2006, **100**(1): 013518.
- [10] Stadler W, Hofmann D M, Alt H C, *et al.* Optical investigations of defects in Cd_{1-x}Zn_xTe[J]. *Physical review B*, 1995, **51**(16):10619.
- [11] Zambelli N, Marchini L, Zha M, *et al.* Three-dimensional mapping of tellurium inclusions in CdZnTe crystals by means of improved optical microscopy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **318**(1):1167 – 1170.
- [12] Chu M, Terterian S, Ting D, *et al.* Tellurium antisites in CdZnTe[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(17): 2728 – 2730.
- [13] Zhu L, Wu Q, Huang W, *et al.* Reflectance difference spectroscopy microscope for circular defects on InN films [J]. *Optics Express*, 2016, **24**(13):15059.
- [14] Wang T Y, Stringfellow G B. Strain effects on GaxIn_{1-x}As/InP single quantum wells grown by organometallic vapor-phase epitaxy with 0 ≤ x ≤ 1 [J]. *Journal of applied physics*, 1990, **67**(1):344 – 352.