

CdZnTe 晶片中的 Zn 组分的研究*

黄根生 张小平 常勇 于福聚 杨建荣 何力

(中国科学院上海技术物理研究所半导体薄膜材料研究中心和

红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

TN304.26

摘要 用 X 射线双晶衍射、光致发光谱和红外透射光谱研究了 CdZnTe 晶体中的 Zn 的组分, 研究表明透射光谱的 Syllaus 经验公式结果与 X 射线双晶衍射和光致发光谱精确测量结果对比, 偏差小于 1%, 透射光谱可以做为测量 Zn 组分的常规方法。

关键词 Cd_{1-y}Zn_yTe, 光致发光谱, 红外透射光谱。

晶片。

引言

CdZnTe

锌

组

分

晶格匹配的 Cd_{1-y}Zn_yTe (y ≤ 0.06) 体单晶是用于外延生长优良 HgCdTe 薄膜的衬底材料, 利用液相外延和分子束外延方法在 CdZnTe 衬底上均生长出高质量的 HgCdTe 薄膜材料^[1]。由于锌的分凝系数大于 1, 垂直布里奇曼法生长 CdZnTe 锭条轴向组分不均匀, 会造成沿生长轴方向切和斜切的大面积晶片的组分不均匀, Zn 的含量的偏离和不均匀分布, 将导致晶格常数的不均匀, 引起晶格畸变, 形成应力区^[2]。这种应力将在 HgCdTe 外延薄膜中造成高密度位错, 因此, 用非破坏性的方法精确地测量 Zn 的组分是十分必要的。

测量 Zn 组分的方法有 X 射线能量散射分析 (EDX)^[3], 二次离子质谱 (SIMS), X 射线荧光 (XRF), 原子吸收^[4]等, 这些方法多是破坏性测量, 不适合器件制备工艺。近年来, 人们加强了对 CdZnTe 非接触性的光学测量研究, 本文采用结合 X 射线双晶衍射、光致发光谱和透射光谱 3 种非破坏性技术对 CdZnTe 晶片组分进行测量, 并对 3 种技术的优劣进行评价。

1 实验

用垂直布里奇曼法生长 CdZnTe 晶体材料, 高纯 (6N) 的 Te、Cd 和 Zn, 按 Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te 的组分称取原料, 置于熏碳后的石英安瓿中, 真空封装后, 放入垂直的三段温区的电炉中生长, 生长结束后, 晶体锭条按 (111) 面和 (211) 面切割为约 1mm 厚的晶片, 晶片双面经研磨、抛光、溴甲醇腐蚀, 并用去离子水冲洗^[5]。

采用英国 Mercer 测厚仪测试晶片厚度, 灵敏度为 1μm。X 射线双晶衍射的样品是分子束外延生长的 CdTe/CdZnTe (211) 薄膜材料, X 射线双晶衍射使用 CuK_α 射线, GaAs (400) 体单晶为第一晶体, 采用 (n, -m) 衍射几何, 通过外延和衬底的峰位来计算衬底的 Zn 组分, 光致发光测量在 10K 下以 Ar⁺ 激光器的 514.5nm 谱线为激发源, 用 Bio-Rad 傅里叶变换

* 国家自然科学基金 (编号 69425002) 及山东大学晶体材料国家重点实验室资助项目
稿件收到日期 1998-12-18, 修改稿收到日期 1999-03-21

光谱测量样品的发光,分辨率为 8cm^{-1} . 红外透射光谱测量以钨丝为光源,以 Si 为探测器,在室温下用 Nicolet 800 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对样品测量,分辨率为 4cm^{-1} ,并以采用垂直布里奇曼法生长的 CdTe 为标样进行对比.

2 结果与讨论

2.1 X 射线双晶衍射

为了精确测定 CdZnTe 的 Zn 组分,我们在样品 1 上通过分子束外延一层 CdTe,对 CdTe/CdZnTe(211) 的外延样品进行 X 射线双晶衍射测量,外延层厚度为 $3\mu\text{m}$. 用 (422) 面对称反射,样品每旋转 45° 记录外延峰和衬底峰的距离. 图 1 给出在 180° 的 X 射线双晶摇摆曲线. 在 0° 和 180° 的两峰间的角距离分别为 $324''$ 和 $398''$, $\Delta\theta$ 为两角距离的平均值 $361''$,晶格的失配应变可表示为^[3]:

$$\epsilon = \Delta d/d = -\Delta\theta \cdot \cot\theta_b, \quad (1)$$

$$y = \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \cdot \frac{\alpha_{\text{CT}}}{\alpha_{\text{ZT}} - \alpha_{\text{CT}}}, \quad (2)$$

其中 θ_b 为 Bragg 角, CdZnTe 晶格常数与 Zn 组分满足 Vegard 定律, α_{CT} 和 α_{ZT} 分别是 CdTe 及 ZnTe 的晶格常数, $\alpha_{\text{ZT}} = 6.1031 \text{ \AA}$ 计算出 Zn 的组分 $y = 0.0415$.

2.2 光致发光谱

图 2 是 CdTe 和 CdZnTe 样品 2 在 10K 和激发功率为 40mW 的光致发光谱. 光致发光谱分为三个区域: 即激子发射区, $1.56\text{eV} - 1.50\text{eV}$ 发射区 (又称边缘发射区), 及 $1.50\text{eV} - 1.40\text{eV}$ 发射区 (有的称这为 1.40eV 发射)^[2]. 图 2 中我们标识的 (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, 其下标表示不同的施主-受主对. 在 DAP 附近是一些声子伴线, 一个纵向光学声子 (LO) 的能量为 21.2meV . 声子伴线的现象某些作者已研究过^[5,9]. 我们注意到在 CdTe 的谱图中, 能量位置为 1.5885eV 有一条谱线, 按照它的特点并与文献^[10] 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. 同样 CdZnTe 样品 2 对应有一条能量位置为 1.6034eV 谱线, CdZnTe 晶体的 (A°, X) 谱线能量为

$$E_{\text{h.o.}}(\text{A}^\circ, \text{X}) = E_g(10\text{K}, y) - [E'_{\text{h}}(y) + E''_{\text{h}}(y)], \quad (3)$$

式 (3) 中 $E_g(10\text{K}, y) = E_g(10\text{K}, 0) + 0.42y + 0.33y^2$, $E_g(10\text{K}, 0)$ 是 CdTe 的 10K 下的能带宽度, CdTe 的 (A°, X) 谱线也满足式 (3), $E'_{\text{h}}(y)$ 和 $E''_{\text{h}}(y)$ 分别表示自由激子和中性受主束缚激子的束缚能. 略去高次项 $E'_{\text{h}}(y)$ 和 $E''_{\text{h}}(y)$ 均满足线性关系:

$$E'_{\text{h}}(y) = yE'_{\text{ZnTe}} + (1 - y)E'_{\text{CdTe}} \quad (4)$$

根据文献^[11] 的数据可知自由激子的束缚能 $E'_{\text{ZnTe}} = 10\text{meV}$, $E'_{\text{CdTe}} = 11\text{meV}$, 而对中性受主束缚激子的束缚能 $E''_{\text{ZnTe}} = 6\text{meV}$, $E''_{\text{CdTe}} = 4\text{meV}$, 由式 (3) 计算 $y = 0.0354$.

2.3 红外透射光谱

Syllaios^[12] 等用透射光谱测量本征吸收边的吸收系数, 而 CdZnTe 的本征吸收系数象其它 II-VI 族材料一样符合 Urbach 经验规则, 并发现本征吸收系数依赖于组分 y , 空气中的晶片的透射率为:

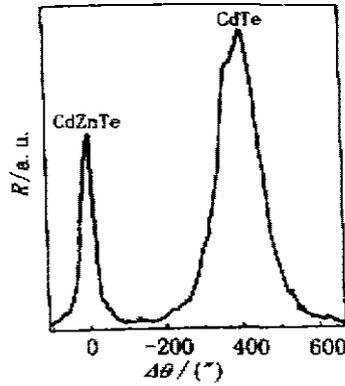


图1 CdTe/CdZnTe(211)X
射线双晶摇摆曲线

Fig. 1 X-ray double-crystal rocking curve of CdTe/CdZnTe(211) material grown by MBE

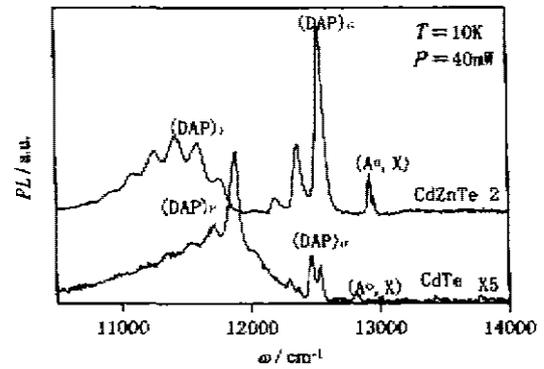


图2 CdTe和CdZnTe样品中的光致发光谱

Fig. 2 The photoluminescence spectra of CdTe and CdZnTe (sample 2) grown by vertical Bridgman

$$T = \frac{(1-R)(1-H)e^{-\alpha t}}{1-R^2(1-H)e^{-2\alpha t}} \quad (5)$$

式(5)中参量 H 表示入射光在外延表面的损失,在计算过程中作为一个参量,通过调节 H 使计算曲线与实测的透过率在最大值处相等.吸收系数从式(5)得:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{\sqrt{(1-R)^2 + 2T^2R^2/(1-H)} - (1-R)}{2TR^2} \right\} \quad (6)$$

式(6)中 t 为晶片的厚度, R 是反射率:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (7)$$

假定CdZnTe的折射率满足如下线性关系:

$$n(y) = (n_{z,u} - n_{0,u})y + n_{0,u} \quad (8)$$

Syllaios^[12]认为式(8)的 $n(y) = 2.58$,接近CdTe的值.考虑到透射率的测量阈值 $T = 0.1\%$,以及由于载流子引起的吸收系数与温度和组分无关,选择 $\alpha = 20\text{cm}^{-1}$ 的点波数与 y 值的经验公式为:

$$E_{\alpha}(\text{cm}^{-1}) = -929.20y^2 + 3230.36y^2 - 3823.54y + 11746.6 \quad (9)$$

图3为CdZnTe和CdTe样品的红外透射光谱曲线.根据Syllaios^[12]的经验公式计算结果、双晶X射线衍射和光致发光谱列于表1.CdZnTe样品1和样品2尺寸比较小,不同测试方法对同一样品选择同一测试点,从表1中可见,透射光谱结果与精确测试结果有一定偏差,与双晶X射线衍射结果相比,透射光谱的偏差为3.5%.与光致发光谱测试结果相比,偏差为4%.对于CdTe样品来说,由于它不含Zn, y 值趋近零值是合理的.实验结果小于6%.透射光谱的结果精度对常规测试来说是可行的,X射线双晶衍射必须通过外延层来确定组

分,而光致发光谱在低温下进行的,它们均不适合常规检测,我们用 Syllabs 透射光谱的经验公式对 CdZnTe 晶片进行常规检测,图 4 是透射光谱测试 Zn 组分的分布图,样品 9803 尺寸为 $25 \cdot 20\text{mm}^2$,我们选择 16 个测试点,图 4 中标识了测试点及对应组分,组分的平均值为 0.04122 ,标准偏差为 $8.46 \cdot 10^{-4}$ 。

表 1 不同测试方法对 CdZnTe 和 CdTe 样品组分计算的结果
Table 1 Composition of CdZnTe and CdTe measured by infrared transmission spectra, X-ray double-crystal rocking curve and photoluminescence spectra

样 品	厚度/mm	$\rho(\text{Syllabs})^{(1)}$	X 射线双晶 X 衍射结果 ⁽²⁾	光致发光谱测试结果 ⁽³⁾
CdZnTe 1	0.903	0.0136	0.0115	
CdZnTe 2	0.919	0.0370		0.035
CdTe	0.853	0.0079		

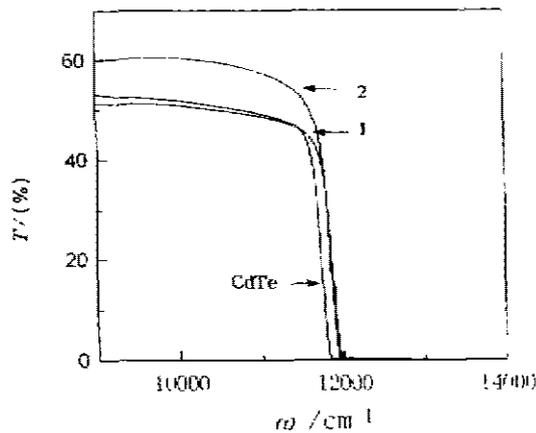


图 3 在室温测量的 CdTe 和不同 CdZnTe 样品的透射光谱
Fig. 3 Infrared transmission spectra of CdTe and CdZnTe crystals at 300K

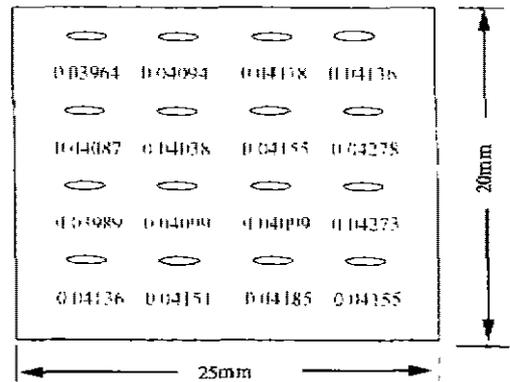


图 4 CdZnTe 样品 9803 的组分分布图
Fig. 4 Surface profile of Zn composition of CdZnTe sample 9803 grown by vertical Bridgman

REFERENCES

- 1 Tung T. Infinite-melt vertical liquid-phase epitaxy of HgCdTe from Hg solution; status and prospects, *J. Cryst. Growth*, 1988, **86**(1~4): 161
- 2 Johnson S M, Sen S, Konkel W H, et al. Optical techniques for composition measurement of bulk and thin-film $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**(3): 1897~1901
- 3 Olego D J, Faurie J P, Sivananthan S, et al. Optoelectronic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(11): 1172
- 4 Yoshikawa M. Dislocation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ epilayers grown by liquid phase epitaxy, *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(5): 1533
- 5 ZHU Ji-Qian, CHU Jun-Hao, ZHANG Xiao-Ping, et al. Study of Te precipitated phase in CdZnTe crys-

- tails, *Chinese Journal of Semiconductors* (朱基千, 褚君浩, 张小平, 等, CdZnTe 晶片中 Te 沉淀相的观察与研究, *半导体学报*), 1998, **19**(4), 275~279
- 6 YANG Quan-Kui, LI Ai-Zhen, CHEN Jian-Xin. A precise method for measuring tilts in heterostructures by X-ray diffraction, *Journal of Function Materials and Devices* (杨全魁, 李爱珍, 陈建新. 异质外延错向角的 X 射线精确测量方法, *功能材料与器件学报*), 1998, **4**(3), 183
- 7 LIU Pu-Lin, ZHANG Su-Ying, Wolfgang Ossau. Photoluminescence studies of CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe at low temperature, *Chinese Journal of Semiconductors* (刘普霖, 张素英, 等. 碲化镉和碲镉锌的深低温光致发光研究, *半导体学报*), 1991, **12**(3), 156~161
- 8 Boudoukha A, Legros R, Svob L, et al. Properties of nitrogen acceptor in CdTe: energy spectrum and interaction with hydrogen, *J. Cryst. Growth*, 1985, **72**(1/2), 229
- 9 Chamonal J P, Molva E, Pautrat J L. Identification of Cu and Ag acceptors in CdTe, *Solid State Commun.*, 1982, **43**(11), 802
- 10 Shin Hwa-Yuh, Sun Cherng-Yuan. Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals, *J. Cryst. Growth*, 1998, **186**(3), 354~361
- 11 Taguchi T. Crystal growth and neutral-acceptor bound-exciton emission of ZnCdTe by THM with Te solvent, *Phys. Stat. Sol.*, 1983, **a77**, K117
- 12 Syllaios A J, Liao P-K, Greene B J, et al. Application of Urbach rule optical absorption to composition measurement of Cd_{1-x}Zn_xTe, *J. Electron. Mater.*, 1997, **26**(6), 567~570

STUDY OF Zn COMPOSITION IN CdZnTe CRYSTALS*

HUANG Gen-Sheng ZHANG Xiao-Ping CHANG Yong
YU Fu-Ju YANG Jian-Rong HE Li

(Research Center for Epitaxial Semiconductor Materials and National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The X-ray double-crystal rocking curve measurement, photoluminescence spectra and room-temperature infrared transmission spectra were used to characterize Zn composition of CdZnTe wafers. X-ray double-crystal rocking curve measurement and photoluminescence spectra were used to measure Zn composition accurately, and the results given by Syllaios' equation of infrared transmission spectra are within the error of 4% of their values. The above discussions indicated that the infrared transmission spectroscopy can be used as a routine method in measuring Zn composition in CdZnTe crystals.

Key words Cd_{1-x}Zn_xTe, photoluminescence, infrared transmission spectra.

The project supported by the National Natural Science Foundation of China and National Laboratory of Crystal Materials of Shandong University
Received 1998-12-18, revised 1999-03-21