

微重力 ZnTe:Cu 晶体生长及阴极荧光光谱 (CL) 分析

王 仍, 陆 液, 焦翠灵, 李向阳

(中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要:利用 Te 熔剂方法,在天宫二号飞船上成功地生长了 ZnTe:Cu 晶体.微重力下生长的晶体质量优于地面生长的晶体,相同实验条件下,天宫二号上生长的晶体尺寸明显大于地面尺寸.通过阴极荧光光谱 (CL) 无损检测技术测试了 5 kV、15 kV、25 kV 高压下的 ZnTe:Cu 晶体的阴极荧光图谱及光谱.

关键词:微重力; ZnTe:Cu 晶体; 阴极荧光光谱 (CL)

中图分类号:078 **文献标识码:**A

Cathodoluminescence characterization analysis and growth of ZnTe:Cu under Microgravity

WANG Reng, LU Ye, JIAO Cui-Ling, LI Xiang-Yang

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: ZnTe:Cu crystals were successfully prepared on TG-II spacecraft by Te solvent Method. The quality of crystal growing in the microgravity is much better than those growing on the ground at the same experiment conditions. The size of crystals prepared on TG-II is larger than those prepared on the ground. Cathodoluminescence was used to measure ZnTe:Cu crystals at 5 kV、15 kV、25 kV voltages. CL mapping and spectra were conducted at different voltages. It was found the crystals growing in microgravity possess lower density of defects.

Key words: microgravity, ZnTe:Cu crystal, cathodoluminescence

PACS: 81.05.Dz

引言

ZnTe 是一种重要的直接带隙 II-VI 族红外材料,其室温禁带宽度为 2.26 eV. 该材料在光电探测器领域具有重要应用前景^[1-2]:绿光激发二级管^[3]、THz 探测器^[4]、太阳能电池、波导以及调制器.非掺杂的 ZnTe 生长出来均为 p 型材料,主要是来自于 Zn 空位和剩余杂质的自补偿效应^[5]. ZnTe 很容易掺杂,因此是被广泛应用到光电半导体领域^[6]. 通过掺杂 I 族元素 (Cu, Au, and Li) 和 V 族 (P and N) 可以引入受主能级 (0.07 ~ 0.3 eV) 以增加电导

率^[7]. 例如:ZnTe:V 光限制器既轻巧结构又致密,没有传统光限制器的复杂晶片. 它还能应用于全息干扰测量法、可重构光互连、激光光学相位共轭装置. 与其它 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体相比,它在 600 ~ 1300 nm 波长范围内有出色的光折射性能. 在所有的掺杂元素中, Cu 是最合适的掺杂元素,通过原位生长和后期退火扩散可以使材料具有很好的电学和光学性质^[8]. Joanne 等^[9]在 ZnTe 晶体中掺入 Cu 后,其电阻率显著下降,结果表明进一步研究 ZnTe:Cu 材料在集成电子、光电、光子装置等领域的应用具有重要意义.

收稿日期:2017-05-06,修回日期:2017-10-27

Received date: 2017-05-06, revised date: 2017-10-27

基金项目:中国载人空间站工程 (TGJZ800-2-RW024),上海市自然科学基金 (16ZR1441300),中国科学院上海技术物理研究所创新专项 (Sciences CX-132),中国科学院实验室创新基金项目 (CXJJ-17S066)

Foundation items: supported by the China's Manned Space Station Project (Mission No: TGJZ800-2-RW024), Shanghai Natural Science Foundation (16ZR1441300), Innovation Foundation of Shanghai Institute of Technical Physics (CX-132), Laboratory Innovation Foundation of Chinese Academy of Sciences (CXJJ-17S066)

作者简介 (Biography): 王 仍 (1980-), 女, 山东滕州人, 副研究员, 博士, 主要从事 II-VI 族材料生长. E-mail: rwang@mail.sitp.ac.cn

由于 ZnTe 熔点较高(约为 1300 °C)、其热导率低、堆垛层错能低,造成生长出的晶体材料^[10],缺陷较多,不容易生长出像 III-V 族那样大尺寸、高质量的单晶材料^[11].而在微重力条件下,可以克服沉降、浮力对流,消除密度分层效应、进而得到表面质量好、组分均匀的材料.微重力条件下还能消除静压力梯度提供均匀温场,有望生长出结构完整的 ZnTe 晶体.

中科院上海技术物理研究所 II-VI 族半导体材料生长方面具有丰富经验^[12-13],曾在 SZ-3 号飞船上成功生长了 HgCdTe 体晶材料^[14].鉴于此,本实验借助天宫二号实验室的微重力有利环境,在微重力条件下成功生长了 ZnTe:Cu 晶体^[15],取得了有效的晶体材料,利用阴极荧光光谱仪对晶体进行了无损检测,对内部缺陷和发光特性进行了表征.

1 实验原理

CL 是利用电子束撞击半导体样品产生的阴极发光信号分析缺陷影像,阴极荧光信号主要来自电子在导带及价带间跃迁释放出的能量,导致光发射增强或减弱的因素包括掺杂密度、温度、复合中心(金属杂质、位错、堆垛层错、淀析)以及电场^[16].当材料出现缺陷时该处的发光能量与基材不同,成像亦不同,由此差异可正确区分正常材料与缺陷的差异^[17].此次天宫二号样品非常珍贵,腐蚀会对样品造成不可逆的损伤,因此需要尽可能采取无损检测样品.在保持样品原始形貌的情况下,对此类样品分别进行扫描电子显微镜(SEM)和阴极荧光图谱分析(CL mapping),进而表征隐含在样品表层下的位错.

本实验采用 Gatan 公司的 MON-CL4 型号阴极荧光系统结合蔡司 $\Sigma 300$ 场发射电子显微镜,测试了 250 ~ 850 nm 波段的阴极荧光光谱和图谱,ZnTe:Cu 晶体的光学带隙正好在这个波段^[18-19].通过阴极荧光光谱(CL)技术测试了 5 kV、15 kV、25 kV 不同高压下的 ZnTe:Cu 晶体的阴极荧光图谱以及阴极荧光光谱.

2 结果与讨论

图 1(a)是天宫二号实验平台生长的 ZnTe 晶体空间样品,生长条件如下:天宫二号空间实验期间微重力水平为 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ g.采用的空间晶体生长炉是由中国科学院上海硅酸盐研究所研制,六工位双温场电阻炉加热,生长温度 800 °C,提拉速度 0.5

mm/h,生长时间为 5400 min(90 h),晶体生长长度为 45 mm,生长结束后,温场降至 350 °C 时,对加热炉丝进行断电并以最快速度(100 mm/h)提拉出炉.生长温度梯度为 10 °C/cm.

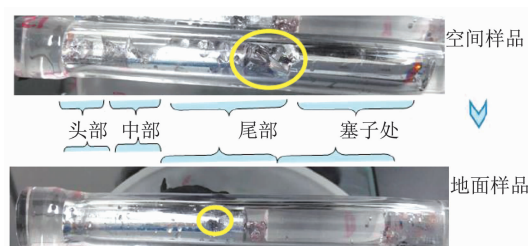


图 1 在天宫二号的微重力条件下生长的 ZnTe 晶锭锭条空间样品(a)和地面样品(b)对比图
Fig. 1 TG-II ZnTe crystal ingot Space sample (a) and Ground sample(b)

图 1(b)是相同实验条件下生长的地面样品,从图中可以看出,空间样品图 1(a)在尾部结晶质量较好,有橙色晶粒尺寸约为 6 mm × 9 mm × 3 mm,而地面样品图 1(b)结晶质量不好,只零星一点点晶体,尺寸约为 3 mm × 3 mm × 1 mm.空间样品在尾部结出那么块大晶体,这是超出预料之外的.此处是晶体的终凝区,即样品温度最高处,最后降温处.而同样条件的地面样品在对应的终凝区却没有大颗粒晶体生成,只有一些不规则挥发物,这说明微重力条件确实有利于 II-VI 族半导体材料的生长,但对其机理性的原因还需要后期的实验和理论佐证.随后我们在地面又进行了第三次地面实验,也没能重复空间样品的生长结果.

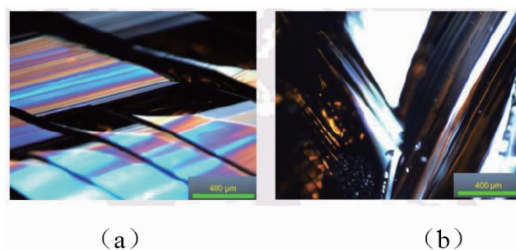


图 2 天宫二号 ZnTe 晶体 100 倍放大光学显微镜照片
Fig. 2 Microscopy image of GT-II ZnTe crystal (x100)

图 2 是天宫二号样品打开石英管之后拍得的样品表面.图 2a 为尾部大块 ZnTe 晶体,表面光亮,生长条纹清晰.图 2b 是开管之后塞子处脱落的 ZnTe 小晶粒,为橙色透明晶体,结构完整.

图 3a 是在扫描电镜 SE2 模式 15 kV 电压下观测的样品表面形貌,有一些生长条纹和小的颗粒.图

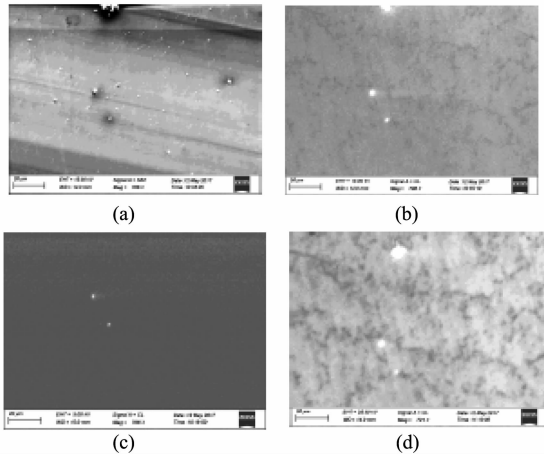


图3 (a) 扫描电镜 15 kV, (b) 阴极荧光 15 kV, (c) 阴极荧光 5 kV, (d) 阴极荧光 25 kV

Fig. 3 (a) SEM Mapping of TG-2 sample at 15 kV, (b) CL Mapping of TG-2 sample at 15 kV, (c) CL Mapping of TG-2 sample at 5 kV, (d) CL Mapping of TG-2 sample at 25 kV

3b 是利用阴极荧光结合扫描电镜 15 kV 电压下观测的样品表面形貌. 通过对比图 3b 和图 3a 可以看出扫描电镜是完全的样品表面形貌, 而阴极荧光图谱能看到样品内部的网络状缺陷. 在 CL 模式下测试对样品没有破坏性损伤, 通过改变加速电压, 可以测试不同样品深度发光形貌. 在不同的初级电子束能量 E 下测量阴极荧光光谱, 电子的透入深度在 5 keV 时约为 100 nm, 15 keV 下约为 500 nm, 25 keV 下约为 1000 nm. 通过这种透入深度的能量依赖关系可以半定量估算出阴极荧光信号主要来自哪个深度, 用来获得关于发光光谱随样品深度分布信息. 图 3c 为 5 kV 电压下的形貌, 由于激发层比较浅, 只能看到两个夹杂物的亮点和样品近表面形貌, 图 3d 为 25 kV 电压下的激发形貌, 可以看到网络状黑点, 这基本是样品内部缺陷形貌, 比图 3b 的 15 kV 电压下的缺陷密度更清晰, 呈现凸起状, 两个大的主要发光物为 Te 夹杂颗粒.

图 4 给出室温 ZnTe:Cu 不同激发电压下的阴极荧光光谱, 实验结果表明: 随着激发电压的增加, 激发深度加深, 不同深度的激发峰也有差异. 当激发电压由 5 kV 增至 15 kV, 再到 25 kV, 其 337 nm 的激发峰呈现先增加后减小的趋势, 说明 Te 的夹杂在中间层最为严重, 548 nm 是 ZnTe 的本征发光峰, 对于 654 nm 的发光峰主要由 Cu 掺杂造成的发光峰. 654 nm 的激发峰随着激发电压的增加, 也呈现先增加后减小的趋势, 说明 Cu 在纵向深度分布也存在偏析. 由于本次实验是在室温下测试的阴极荧光光

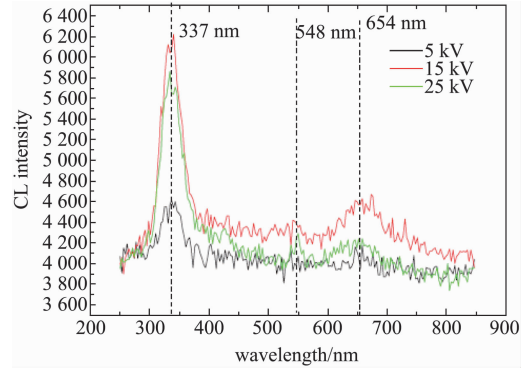


图4 不同激发电压下的 ZnTe:Cu 晶体室温阴极荧光(CL)光谱

Fig. 4 Room temperature CL spectrum of ZnTe:Cu Crystal

谱, 因此峰型展宽较大.

3 结论

成功借助天宫二号材料生长系统, 生长了 ZnTe:Cu 晶体, 得到相同条件下比地面样品大很多的 ZnTe:Cu 晶体. 晶体表面镜面, 呈橙色透明状, 结构完整. 利用 250 ~ 850 nm 的阴极荧光光谱仪结合扫描电镜系统, 室温下观测了晶体表面形貌和内部缺陷情况, 分别测试了 5 kV、15 kV、25 kV 下的室温阴极荧光光谱. 对图谱进行了标示, 其中 337 nm 处为 Te 夹杂的发光峰, 548 nm 为 ZnTe 本征发光峰, 654 nm 为 Cu 掺杂的发光峰.

References

- [1] Wang Reng, Ge Jin, Fang Wei Zheng, et al. THz emission and detection from ZnTe bulk crystals grown by Te solution method[J]. *J Infrared Millim. Waves*, 2009, **28**(1): 1-4.
- [2] Guo Q, Kume Y, Fukuhara Y J. Observation of ultra-broadband terahertz emission from ZnTe films grown by metalorganic vapor epitaxy [J]. *Solid State Communications*, 2007, **141**: 188-191.
- [3] Tanaka T, Kume Y, Nishio M. Fabrication of ZnTe Light-Emitting Diodes Using Bridgman-Grown Substrates [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 2003: 362-364.
- [4] WANG Reng. Research on the Growth and Characterization of ZnTe crystals for THz Application[D]. Doctor thesis. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences. (王仍. 基于太赫兹应用的碲化锌晶体生长及性能研究. 中科院上海技术物理研究所博士论文), 2009.
- [5] CAO Jun-cheng. Research progress of terahertz sources and detectors[J], *Journal of Functional Materials and Devices* (曹俊诚. 太赫兹辐射源与探测器研究进展. *功能材料与器件学报*). 2003, **9**(2): 111-117.
- [6] Turchinovich D. Study of Ultrafast Polarization and Carrier

(下转第 59 页)

- Communications, 2017, **387**: 361 – 365.
- [5] Luo L W, Ophir N, Chen C P, *et al.* WDM-compatible mode-division multiplexing on a silicon chip [J]. *Nature Communications*, 2014, **5**(2): 3069 – 3077.
- [6] YANG Yue-De, LI Yu, HUANG Yong-Zhen, *et al.* Silicon nitride three-mode division multiplexing and wavelength-division multiplexing using asymmetrical directional couplers and microring resonators [J]. *Optics Express*, 2014, **22**(18): 22172 – 22183.
- [7] WANG Jian, CHEN Si-Tao, DAI Dao-Xin. Silicon hybrid demultiplexer with 64 channels for wavelength/mode-division multiplexed on-chip optical interconnects [J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(24): 6993 – 6996.
- [8] Mulugeta T, Rasras M. Silicon hybrid (de) multiplexer enabling simultaneous mode and wavelength-division multiplexing [J]. *Optics Express*, 2015, **23**(2): 943 – 949.
- [9] LI Zhao-Song, LU Dan, ZUO Bing, *et al.* Proposal of an InP-based few-mode transmitter based on multimode interference couplers for wavelength division multiplexing and mode division multiplexing applications [J]. *Chinese Optics Letters*, 2016, **14**(8): 22 – 26.
- [10] CHEN He-Ming, SU Jian, Wang Jing-Li, *et al.* Optically-controlled high-speed terahertz wave modulator based on nonlinear photonic crystals [J]. *Optics Express*, 2011, **19**(4): 3599 – 3603.
- [11] ZHUANG Yu-Yang, ZHOU Wen, JI Ke, *et al.* A narrow bandpass filter based on two-dimensional photonic crystals with two reflectors [J]. *Acta Physica Sinica*, (庄煜阳, 周雯, 季珂, 等. 一种双反射壁型二维光子晶体窄带滤波器. *物理学报*) 2015, **64**(22): 224202 – 224207.
- [12] Jiang C, Ren H, Wang J, *et al.* Photonic crystal channel drop filter with a wavelength-selective reflection micro-cavity [J]. *Optics Express*, 2006, **14**(6): 2446 – 2458.
- [13] QIAN Jing-Ren. Coupled-mode theory and its application to fiber optics [J]. *Acta Optica Sinica*, (钱景仁. 耦合模理论及其在光纤光学中的应用. *光学学报*) 2009, **29**(5): 1188 – 1192.
- [14] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric super lattices [J]. *Physical Review Letters*. 1987, **58**(23): 2486.
- [15] Yablonoitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronic [J]. *Physical Review Letters*. 1987, **58**(20): 2059.
- [16] SONG Li-Jun, JI Ke, CHEN He-Ming, *et al.* The Radius Changes of Point Defect on the Impact of THz Modulator Based on Photonic Crystal [J]. *Modern Scientific Instruments*, (宋丽君, 季珂, 陈鹤鸣, 等. 点缺陷半径变化对光子晶体 THz 波调制器性能影响分析. *现代科学仪器*) 2012, (6): 40 – 42.

(上接第 49 页)

- Dynamics in Semiconductor Nanostructures: a THz Spectroscopy Approach [D], Ph. D. Thesis, Albert-Ludwigs-University, 2004: 30.
- [7] ZHONG Yong-qiang ZHENG Jia-gui, FENG Liang-heng. Study on ZnTe (ZnTe: Cu) Polycrystalline Films by XPS [J], *Spectroscopy and Spectral Analysis* (钟永强, 郑家贵, 冯良桓. ZnTe (ZnTe: Cu) 多晶薄膜的 XPS 研究. *光谱学与光谱分析*). 2007, **27**(3): 598 – 601.
- [8] Fikry El Akkad and Maneesh Mathai. Structural and luminescence properties of heavily doped radio-frequency-sputtered ZnTe:Cu thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015(118): 095706.
- [9] Joanne W L, Yim, Deirdre Chen, Gregory F. Brown, and Junqiao Wu, Synthesis and Ex Situ Doping of ZnTe and ZnSe [J]. *Nanostructures with Extreme Aspect Ratios*, *Nano Res*(2009)2:931 – 937.
- [10] Mycielski A. Szadkowska, A. usakowska, E. , Parameters of substrates-single crystals of ZnTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0.25$), obtained by physical vapor transport technique (PVT) [J]. *J. Crystal. Growth*, 1999, **197**: 423 – 426.
- [11] Reng Wang, Weizheng Fang, Shixin Yuan, Pei Zhao, Caihong Zhang, Lei Zhang, Huier Zhang, Shuhong Hu, Xuemin Shen, Ning Dai. Growth and Characterization of < 110 > oriented ZnTe single crystal [C]. *Proc. SPIE*, 2007 (6835): 683519.
- [12] WANG Reng, LI Xiang-yang, LU Ye. Research Advances in Vapor Phase Growth of CdZnTe under Microgravity [J] *Infrared* (王仍, 李向阳, 陆液. 空间微重力汽相生长 CdZnTe 的研究进展. *红外*) 2013, **34**(11): 8 – 12.
- [13] Lu Ye. Growth and characterization of ZnTe crystal on TG-II spaceship In microgravity [C]. The Ninth microgravity science academic conference, China. (陆液 天宫二 ZnTe:Cu 晶体的空间生长研究. 第九届全国微重力科学学术会议) 2015: 40.
- [14] Reng Wang, Xiangyang Li. Growth of II-VI semiconductor materials under microgravity [C]. Asian Microgravity Pre-Symposium. 2012: 39 – 41.
- [15] Lu Ye. Growth and characterization of ZnTe crystal on TG-II spaceship In microgravity [R]. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences. Internal Data. (陆液 天宫二 ZnTe:Cu 晶体的空间生长研究 中科院上海技术物理研究所 内部资料).
- [16] Dieter K. Schroder. Semiconductor material and device characterization [M]. Wiley. 1998.
- [17] Iribarren A. Fern? andez, P. , Piqueras J. . Cathodoluminescence characterization of ZnO: Te microstructures obtained with ZnTe and TeO₂ doping precursors [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2008: (43) 600 – 604.
- [18] Kozlovsky V. I. Krysa, A. B. , Korostelin Yu. V. , MBE growth and characterization of ZnTe epilayers and ZnCdTe/ZnTe structures on GaAs(100) and ZnTe(100) substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000: (214/215) 35 – 39.
- [19] Nishio M. , Saito K. Nakatsuru, Y. Photoluminescence and electrical properties of P-doped ZnTe layers grown by low pressure MOVPE [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **468**(15): 666 – 670.