

MBE CdTe/GaAs 光致发光研究

陈世达 林立 何先忠

(华北光电研究所, 北京, 100015)

许继宗 罗昌平 徐仲英

(中国科学院半导体研究所, 北京, 100083)

摘要 在 10K 低温下对分子束外延(MBE)生长的 CdTe(111)B/GaAs(100)和 CdTe(211)B/GaAs(211)B 外延膜进行了光致发光(PL)测量, 得到了 PL 谱和带边激子辐射的精细结构. 计算得到束缚激子的半峰宽(FWHM)分别为 0.2~0.5meV 和 1~2meV. 实验结果表明外延膜的质量和生长工艺均良好.

关键词 CdTe/GaAs, 分子束外延, 光致发光.

引言

国内外均已深入研究了在 HgCdTe 分子束外延中采用 CdTe/GaAs 替代 CdTe/CdZnTe 等衬底材料, 实验发现, 在 GaAs(100)上外延 CdTe 时会发生双外延现象, 即可能生长 CdTe(100)/GaAs(100)和 CdTe(111)/GaAs(100), 取决于生长前 GaAs 表面的热清洁条件^[1]. 如果继续在这两个不同晶面上生长 HgCdTe, 则 Hg 的粘附系数会有很大的差别^[2]. 在(100)晶面上, HgCdTe 外延速率低, Hg 消耗大并易形成堆垛缺陷. 如在(111)B 上生长, 虽然极易形成双晶, 但 Hg 的粘附系数大, 生长界面平整, 另外, 也易获得 CdTe(111)或 CdZnTe(111)晶体材料作衬底, 成品率较高, 所以(111)B 仍是 HgCdTe 外延的重要晶面取向. 实验发现, 如果 GaAs(100)向[110]方向偏离 2°, 并很好地控制生长工艺, 可在 CdTe(111)B/GaAs(100)上生长无双晶的 HgCdTe 外延膜^[3]. 近年来, 已发现在 CdTe(211)B 上外延 HgCdTe 不但可抑制双晶的出现, 而且 Hg 的粘附系数更大, 因此(211)B 亦是目前 HgCdTe 分子束外延最重要的晶面取向^[3]. 实验发现, 在 GaAs(211)B 上外延 CdTe 会出现双外延现象, 即 CdTe(211)B/GaAs(211)B 和 CdTe(133)B/GaAs(211)B, 取决于 GaAs 表面热清洁温度与 CdTe 外延的生长温度^[4,5].

用光致发光(PL)方法评价 CdTe 晶体的质量, 通常使用 2 个参数^[6]: 一是激子谱线的 FWHM, 另一是所谓辐射缺陷密度 ρ , 其定义为能量在 1.40~1.50eV 与缺陷有关的 PL 谱线强度与带边基本束缚激子谱线强度的相对比值, ρ 值越小, 晶体质量越好. 通常, CdTe 晶

体的 PL 谱分为 3 个区域^[2]: 能量在 1.58eV 以上的带边激子辐射区, 能量在 1.50~1.58eV 与杂质中心、施主或受主有关的浅杂质跃迁, 及能量在 1.40~1.50eV 与晶体缺陷有关的辐射区. 文献[3]报道了分子束外延的 CdTe(111)B/GaAs(100)的 PL 测量结果: 束缚激子 FWHM 典型值为 0.7meV. 目前尚未见报道 CdTe(211)B/GaAs(211)的 FWHM 值.

本文报道在 10K 下分子束外延生长的 CdTe(111)B/GaAs(100)和 CdTe(211)B/GaAs(211)B 的 PL 测量结果, 得到带边激子辐射的精细结构, 并得到 CdTe(111)B/GaAs(100)束缚激子的 FWHM 为 0.2~0.5meV, CdTe(211)B/GaAs(211)B 为 1~2meV, 这些结果是迄今为止所报道的最精细的 PL 谱, 表明我们研制的外延膜具有很高的光学质量.

1 实验

CdTe/GaAs 分子束外延在法国 RIBER 32P 系统中进行, 选择半绝缘的 GaAs(100)和 GaAs(211)B 作衬底, 生长前对 GaAs 进行仔细清洗与腐蚀, 然后用 In 沾在 Mo 块上送入进样室, 并在缓冲室中加热除气后送入生长室. 生长温度用直接接触 Mo 块背面的温差电偶和红外测温仪测定, 根据 In 和 Sn 的熔点进行温度校正. 采用单个 CdTe 源或 CdTe 和 Te 两个源, 生长前对源材料高温除气. 通过在生长位置上的离子计测定束流压力来确定束流大小. 生长 CdTe 前先对 GaAs 进行高温(约 580℃)热清洁, 去除表面氧化层, 由 RHEED 实时监测表面情况, 生长温度为 270~300℃. 根据 RHEED 图形与生长后 X 双晶衍射测得的衍射角度判断, 在这种条件下生长的是 CdTe(111)和 CdTe(211).

用常规的 PL 测量技术测量了外延膜的 PL 谱, 样品温度为 10K, 用聚集的 Ar 离子激光(5154nm)激发样品, 通过 SPEX 1403 双光栅单色仪和冷却的 GaAs 光电倍增管探测荧光, 用光子计数系统和计算机记录数据.

2 结果和讨论

图 1 和 2 分别为两个不同厚度的 CdTe(111)B/GaAs(100)样品的 PL 谱及其带边激子辐射的精细结构, 图 3 和 4 分别为两个工艺条件略有差别的 CdTe(211)B/GaAs(211)B 样品的带边激子辐射的精细结构. 以上 4 个样品的生长条件、PL 谱线位置及其相应的指认见表 1, 表中 X 双晶衍射(DCRC)测量采用 $\text{CuK}\alpha_1$ X 射线辐射和近似完整的无位错 Si(100)为参考晶体, 利用(333)反射测量其迴摆曲线的 FWHM 值.

由图 1~4 可见, 在 GaAs 上生长的两种不同晶面的 CdTe 外延膜的带边辐射都有很强和尖锐的 FE 、 D^0X 、 D^+X 和 A^+X 峰, 谱线位置的指认是与高质量 CdTe 晶体和在与 CdTe 晶格匹配的衬底上生长的 CdTe 外延膜进行比较后确定的^[6]. 在 1.60eV 附近可清楚地分辨出多重很强又很窄的自由激子峰, 图 3 中的 1.6035 和 1.5965eV 被指认为 $n=1$ 和 $n=2$ 态的自由激子峰. 通常, 对高纯的 CdTe 晶体材料, 能量在 1.593~1.594eV 的 PL 峰是与自由激子和束缚施主有关的 D^0X 峰, 常见的浅施主杂质有 In、Cl 和 Ga 等, 它们的离化能离导带约 14meV. 能量在 1.588~1.590eV 的 PL 峰是与自由激子和束缚受主有关的 A^0X 峰, 常见的浅受主杂质有 Cu、Li、Ag、Na 和 As 等. 我们对样品进行了 SIMS 测量, 发现样品表面

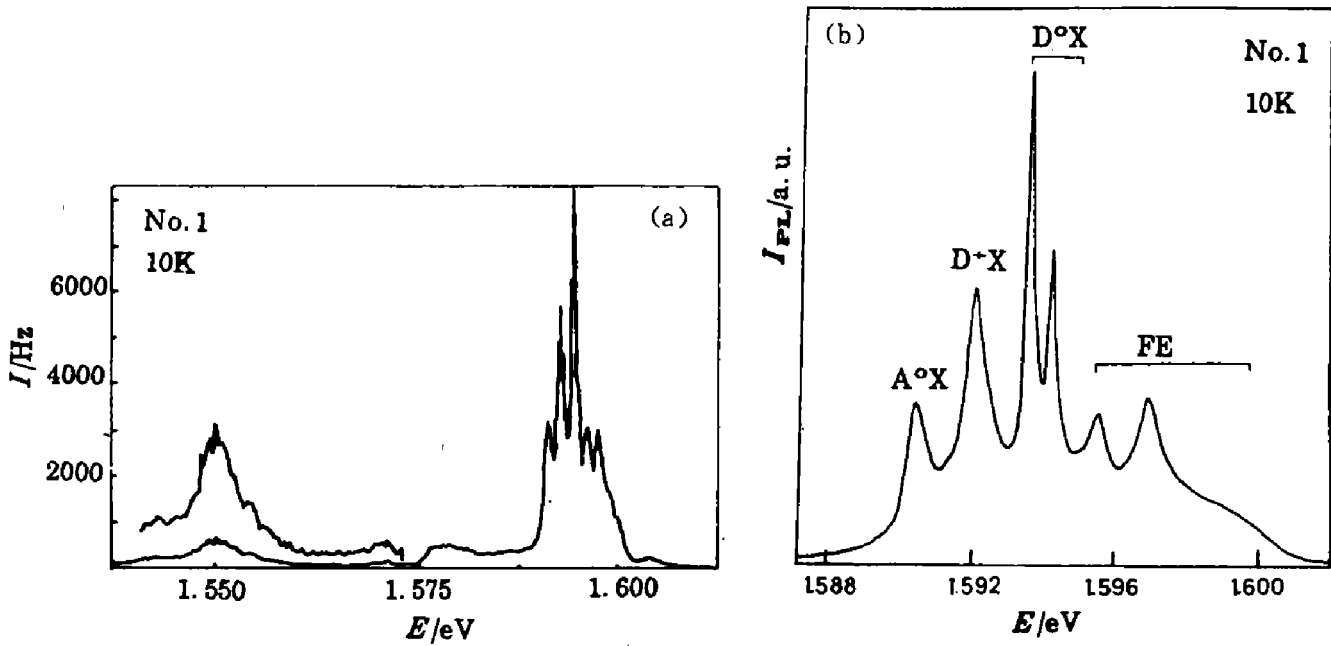


图 1 CdTe(111)B/GaAs(100) 1[#] 样品 PL 谱(a)及带边激子辐射 PL 谱(b)的精细结构
 Fig. 1 PL spectrum (a) and high-resolution near-edge PL spectrum
 (b) of a CdTe(111)B/GaAs(100) sample No. 1 at 10K

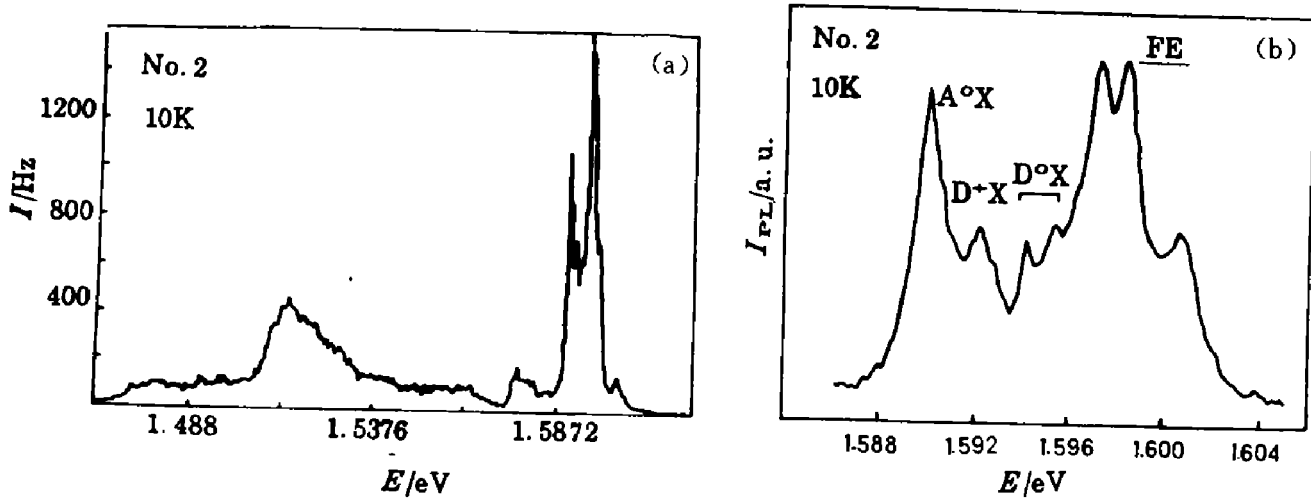


图 2 CdTe(111)B/GaAs(100) 2[#] 样品 PL 谱 (a)及其带边激子辐射 PL 谱(b)的精细结构
 Fig. 2 PL spectrum (a) and high-resolution near-edge PL spectrum
 of a CdTe(111)B/GaAs(100) sample No. 2 at 10K

有较多的 K、Na 和 Ca 杂质,而在 CdTe 体内有 Ga 和 As 等杂质.分析 PL 谱,我们对 4 个样品都测到了 1.594eV 附近的峰 D°X,这是来自 GaAs 衬底的 Ga 的外扩散引起的,该结果与文献报道的结果相同^[8]. Ga 通常是一种快扩散杂质,从 1.594 峰的 FWHM 可估计 Ga 的掺杂浓度,与文献比较,我们样品中 Ga 的掺杂水平较低.而 A°X 可能相对于 Na 或 As 杂质

表 1 分子束外延生长的 CdTe/GaAs 的生长条件、PL 谱线位置及其指认
 Table 1 Growth conditions, PL spectral line positions and assignments of CdTe/GaAs grown by MBE

样品号	1	2	3	4
外延膜	CdTe(111)B/ GaAs(100)	CdTe(111)B/ GaAs(100)	CdTe(211)B/ GaAs(211)B	CdTe(211)B/ GaAs(211)B
生长温度(°C)	300	300	295	285
束流压力 CdTe (133.3Pa)Te	1.5×10^{-6} 2.5×10^{-6}	1.5×10^{-6} 2.5×10^{-6}	1.5×10^{-6} 2.5×10^{-6}	2.0×10^{-6} —
厚度(μm)	9.0	2.57	7.5	>7.5
X-ray DCRC FWHM arcsec	102	107	83	118
FE (eV)	1.5990 1.5970 1.5936	1.5984 1.5966 1.5959	1.6035 1.5999 1.5965	1.6035 1.5997 1.5960
D ⁺ X (eV)	1.5944 1.5938	1.5944 1.5934	1.5941 1.5930	1.5943 1.5928
D ⁺ X (eV)	1.5923	1.5922	1.5915	1.5916
A ^o X (eV)	1.5905	1.5901	1.5906 1.5858	
DAP (eV)	1.5778 1.5707 1.5503 1.5271 1.5041	1.5767 1.5147 1.4793	1.5798 1.5587 1.5134	1.5767 1.5543 1.5357 1.5221

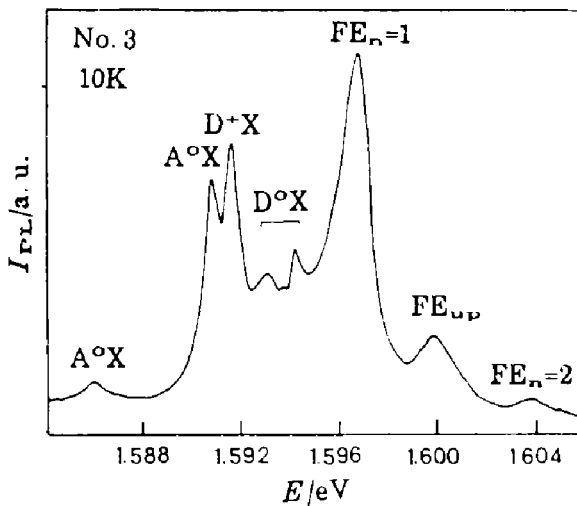


图 3 CdTe(211)B/GaAs(211)B

3[#]样品带边激子辐射 PL 谱的精细结构

Fig. 3 High-resolution near-edge PL spectrum of a CdTe(211)B/GaAs(211)B sample No. 3 at 10K

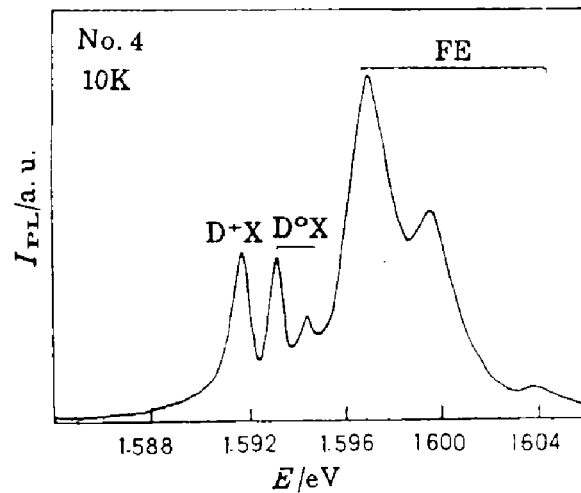


图 4 CdTe(211)B/GaAs(211)B

4[#]样品带边激子辐射 PL 谱的精细结构

Fig. 4 High-resolution near-edge PL spectrum of a CdTe(211)B/GaAs(211)B sample No. 4 at 10K

峰. 在分子束外延中, 杂质的引入是非常复杂的, 而且不易确定. 同一种杂质采用不同的工艺, 谱线的位置也并不完全相同^[6], 与生长工艺条件密切相关, 杂质主要来自衬底的外扩散、源材料和生长室中的杂质沾污, 随生长条件不同而变化. 比较图 3 和图 4, 发现它们的 $A^{\circ}X$ 和 $D^{\circ}X$ 的相对强度不同, 图 4 中的 $D^{\circ}X$ 与 D^+X 峰比图 3 更显著, 但 1.5906 和 1.5858eV 的 $A^{\circ}X$ 峰却消失了, 类似的情况已有报道^[9], 1.590eV ($A^{\circ}X$) 峰是与生长工艺条件密切相关的.

实验发现, 在各种衬底上外延生长 CdTe 在 1.474eV 附近都存在与晶体缺陷有关的峰, 认为是价带上能量约为 135meV 的受主复合物 (Cd_v-D_{Te}) 或来自 GaAs 衬底的双轴应力 (由于晶格失配) 引起^[8]. 由于 CdTe 和 GaAs 有很大的晶格失配 (14.6%), 样品越薄, 来自衬底及界面的影响越强, 对比较厚的样品, 激发光被 CdTe 外延层吸收达不到界面无序区, 1.474eV 峰主要由 (Cd_v-D_{Te}) 引起. 我们比较两个 CdTe(111)B/GaAs(100) 样品, 从图 1 可看到 No. 1 样品的非常清楚的精细结构, 发光很强, 而 1.474eV 发光强度相对很弱, 不到带边辐射的 1/10 (图中未示出). 而在相同工艺条件下生长的 No. 2 样品 (参见图 2), 可见到相应的 1.474eV 峰, 并且低能部分发光相对较强, 这主要由样品厚度不同所造成, No. 2 样品为 2.57 μm , 说明界面晶格失配带来的影响很重要. 所以, 国外生长 CdTe 缓冲层的厚度一般为 4~8 μm ^[10].

由图 1~4 可算得 10K 时 CdTe(111)B/GaAs(100) 和 CdTe(211)B/GaAs(211)B 样品的自由与束缚激子峰的 FWHM 分别为 0.2~0.5meV 和 1~2meV, 这样窄的线宽说明生长的 CdTe 外延膜质量很好. (211)B FWHM 加宽的原因是由于 CdTe(211)B 和 GaAs(211)B 沿着它们的平行轴 $CdTe[0\bar{1}\bar{1}]//GaAs[0\bar{1}\bar{1}]$ 生长, 其界面网格的失配为 14.6%, 而 CdTe(111)B 和 GaAs(100) 沿着 $CdTe[\bar{2}11]//GaAs[0\bar{1}1]$ 生长, 其失配仅为 0.7%^[11], 因此结果是合理的.

3 结论

在 10K 低温下, 测量了分子束外延生长的 CdTe(111)B/GaAs(100) 和 CdTe(211)B/GaAs(211)B 两种样品的 PL 谱, 得到了 PL 谱及带边激子辐射的精细结构. 实验得到束缚激子的 FWHM 分别为 0.2~0.5meV 和 1~2meV. 在相同的晶面, 所生长的 (111)B 或 (211)B 的 CdTe PL 谱的差异与生长工艺条件及晶格失配程度密切相关, 结果表明, 生长的 CdTe/GaAs 外延膜有很好的质量.

参考文献

- 1 Faurie J P, et al. *Surface Science*, 1986, **168**:473
- 2 Faurie J P. *J. Crystal Growth*, 1987, **81**:483
- 3 Faurie J P, et al. *J. Crystal Growth*, 1991, **111**:689
- 4 Lange M D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**:1988
- 5 Sasaki T, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**:1399
- 6 Feng Z C, et al. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**:2595
- 7 Zanio K. *In Semiconductors and Semimetals: CdTe*, Vol. 13, eds by R K Willardson; A C Beer, New York: Academic, 1978
- 8 Gold J S, et al. *J Appl Phys.*, 1993, **74**:6866

- 9 Feng Z C, et al. *J. Lumin.*, 1986, **35**:329
- 10 Arias J M, et al. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**:2143
- 11 Ballingall J M, et al. *Appl. phys. Lett.*, 1986, **48**:1273

PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF EPITAXIAL CdTe/GaAs GROWN BY MBE

Chen Shida Lin Li He Xianzhong

(North China Research Institute of Electrooptics, Beijing 100015, China)

Xu Jizhong Luo Changping Xu Zhongying

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract The quality of CdTe(111)B/GaAs(100) and CdTe(211)B/GaAs(211)B epilayers grown by MBE are characterized by photoluminescence measurement at 10K. Sharp and rich photoluminescence lines associated with free excitons (FE), the excitons bound to the neutral acceptors ($A^{\circ}X$) and donors ($D^{\circ}X$) are reported for the first time. The calculated values of FWHM for these bound excitons are approximately 0.2~0.5meV and 1~2meV, respectively. The results show that the epitaxial CdTe/GaAs film grown under optimized conditions could have as good crystal perfection as those grown on lattice-matched substrates.

Key words CdTe/GaAs, MBE, photoluminescence.