

# CdZnTe 晶片显微光致发光谱中的等效温度分布研究

李志锋<sup>1)</sup> 陆卫<sup>1)</sup> 蔡伟颖<sup>1)</sup> 方维政<sup>2)</sup> 杨建荣<sup>1,2)</sup> 何力<sup>2)</sup> 沈学础<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>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;

<sup>2)</sup>中国科学院上海技术物理研究所, 功能材料器件中心, 上海, 200083)

**摘要** 提出并实现了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)晶片的表面亚微米层特性研究。在含缺陷区域进行微米尺度和在大面积范围内进行毫米尺度的逐点 PL 测量。对测得每一点的 PL 谱进行了拟合。拟合参数中等效温度  $T_e$  的统计分布给出两个分布中心, 表明存在有两种机制的发光过程。同时统计结果给出发光各点的非均匀性。等效温度的平面分布图直观地给出了各温度的平面位置, 样品经溴抛光后重复类似的测量, 结果表明等效温度的统计均匀性大为改善。抛光后的不同的缺陷点表现出不同的发光特性, 意味着各自起源的不同。大面积 PL 扫描的统计结果和平面分布给出样品特性的整体评价。

**关键词** CdZnTe 晶体, 显微光致发光, 平面扫描, 等效温度。

## DISTRIBUTION OF EFFECTIVE TEMPERATURE IN MICRO-PHOTOLUMINESCENCE MAPPING ON CdZnTe WAFER

LI Zhi-Feng<sup>1)</sup> LU Wei<sup>1)</sup> CAI Wei-Ying<sup>1)</sup> FANG Wei-Zheng<sup>2)</sup>  
YANG Jian-Rong<sup>1,2)</sup> HE Li<sup>2)</sup> SHEN Xue-Chu<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

<sup>2)</sup>Epitaxy Research Center for Advanced Materials, Shanghai Institute of  
Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract** Micro-photoluminescence ( $\mu$ -PL) mapping with the spatial resolution of micrometer was performed on a CdZnTe (CZT) wafer to study its characteristics of the sub-micrometer layer under the surface. Two scales of mapping on micrometer over the defect-containing region and on millimeter over the large area were employed. Each acquired PL spectrum was fitted based on a physical model. Statistical results of the fitting parameters of effective temperature  $T_e$  show two centers for the temperature distribution, implying two mechanisms for the PL processes. The inhomogeneity for the luminescent points was also shown by the statistics. The maps of  $T_e$  directly give the temperature position of each PL points. Similar  $\mu$ -PL mapping was carried out after Br polishing on the sample surface. The fitting results show a good improvement on the homogeneity of  $T_e$ . The two different defects on the  $T_e$  map after polishing show different behavior, suggesting different origins for them. The statistics and the map of  $T_e$  in  $\mu$ -PL mapping on the scale of millimeter over large area demonstrate the general properties of the CZT wafer.

**Key words** CdZnTe crystal, micro-photoluminescence, mapping, effective temperature.

### 引言

II-VI 族半导体 CdZnTe(CZT)晶体材料作为最重要的红外探测器材料 CdZnTe(CZT)薄膜的外延衬底材料, 尽管近年来随着生长工艺的发展其质量

已经得到了很大的改善, 目前仍然是限制 MCT 焦平面红外探测器等器件应用的瓶颈。CZT 晶体由于材料的特殊性, 在晶体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. 如何表征、控制乃至消除这些缺陷已成为当前 MCT 红外探测器发展中亟待解决的重要问题. 近年来发展起来的扫描激光显微谱方法<sup>[1]</sup>为揭示功能材料的微区结构提供了有力的手段, 其中显微光致发光谱( $\mu$ -PL)对半导体材料和低维结构的研究取得了许多重要进展<sup>[2-4]</sup>. 我们用非接触、无损伤的扫描激光  $\mu$ -PL 谱方法对 CZT 晶片表面亚微米层中缺陷区域和大面积区域进行了平面扫描测试, 通过对 PL 谱的拟合得到每个测量点的拟合参数. 其中特别重要的是光致发光等效温度参数, 因为等效温度决定着发光谱的线宽, 直接反映了发光过程中的晶格和缺陷的作用. 对平面扫描的等效温度进行了统计分析并作出其平面分布, 揭示出相应的 CZT 晶片表面状况以及可见和不可见缺陷对 PL 的影响. 目前通常采用溴抛光腐蚀工艺去除表面缺陷, 消除表面应力. 对溴抛光后的晶片进行了类似的测试分析, 比较抛光前后的结果, 从光谱的角度证明溴抛光确实对去除表面缺陷、改善表面均匀性有着重要的作用.

## 1 实验

标称  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  的样品用垂直 Bridgman 方法<sup>[5]</sup>生长, 晶向为 (111). CZT 晶片经切、磨、抛之后在光学显微镜下仍然能够清楚地看到表面存在约微米量级的黑点缺陷. 首先对这类缺陷区域进行了平面扫描测试, 测量的面积为  $19 \times 16 \mu\text{m}$ , X-Y 方向的步进长度均为  $0.3 \mu\text{m}$ . 选择的扫描范围覆盖了两个缺陷点区域. 然后对晶片进行了毫米尺度的大面积扫描测试, 测量面积为  $7.9 \times 6.0 \text{mm}$ , X-Y 方向的步进长度均为  $0.25 \text{mm}$ . 完成上述测量后对样品采用外延质量的溴抛光工艺进行表面处理, 黑点缺陷的数量和尺寸大为减小, 但仍不能完全消除. 抛光后的样品随即进行了类似测量, 微米尺度表现缺陷附近的扫描面积为  $11 \times 11 \mu\text{m}$ , 步长  $0.3 \mu\text{m}$ ; 毫米尺度扫描面积为  $9.0 \times 6.0 \text{mm}$ , 步长  $1.0 \text{mm}$ . 所有其它测试条件均保持不变.

显微 PL 扫描测试在 Jobin Yvon Lab Ram-INFINITY 显微拉曼光谱仪上进行, 激发波长为 He-Ne 激光的  $632.8 \text{nm}$  线. 由于 CZT 材料很容易受到激光的损伤, 测量时对激发光进行了衰减, 到达样品表面的功率密度约为  $7.9 \times 10^3 \text{W/cm}^2$ . 采用 100 倍物镜使样品表面激光光斑直径约为  $1 \mu\text{m}$ .

## 2 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, 理想情况下其发光强度由下式决定<sup>[6]</sup>:

$$I_{pl}(\hbar\omega) = \begin{cases} A(\hbar\omega)^2(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \\ \exp[-(\hbar\omega - E_g)/k_B T_e], & \hbar\omega > E_g \\ 0, & \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (1)$$

式中  $I$  为发光强度,  $\hbar\omega$  为光子能量,  $E_g$  为禁带宽度,  $T_e$  为样品的电子温度. 作为一种近似, 将由于多种散射效应使电子准平衡分布偏离理想的准平衡分布仍用玻耳兹曼分布近似, 并将  $T_e$  认同为一种等效温度,  $k_B$  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, 实际室温发光线形在低能端低于  $E_g$  之下总有发光存在. 这种低于禁带宽度的发光可能起源是无序诱导的带尾态或者是缺陷定域态参与的发光, 也可能是束缚激子发光. 鉴于这部分发光与禁带中的局域能态相关联, 可用参数  $E_0$  及其指数衰减的线形描述这些能态<sup>[7]</sup>

$$D(E) = \frac{N_c}{E_0} e^{-(E - E_0)/k_B T_e} \quad (2)$$

其中  $N_c$  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

$$I_{pl}(\hbar\omega) = \begin{cases} 0, & \hbar\omega > E'_g \\ \frac{N_c}{E_0} e^{-(\hbar\omega - E_0)/k_B T_e}, & \hbar\omega \leq E'_g \end{cases} \quad (3)$$

其中  $N_c$  是正比于局域能态密度的参量,  $E'_g$  是迁移率边, 作为一种较好的近似我们取  $E'_g = E_g$ . 因此本

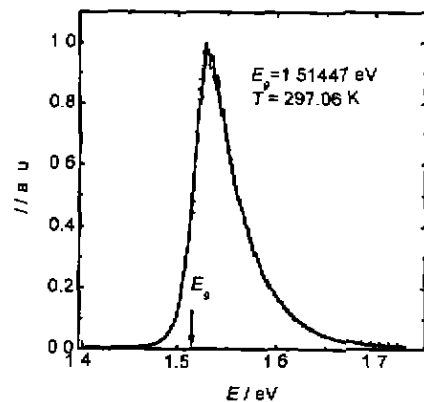


图1 CdZnTe 晶片的典型光致发光谱(实线为实验谱, 虚线为式(4)的理论拟合结果)

Fig. 1 Typical PL spectrum in CdZnTe wafer (the solid line is experimental data and the dotted line is the fitting results using Eq. (4))

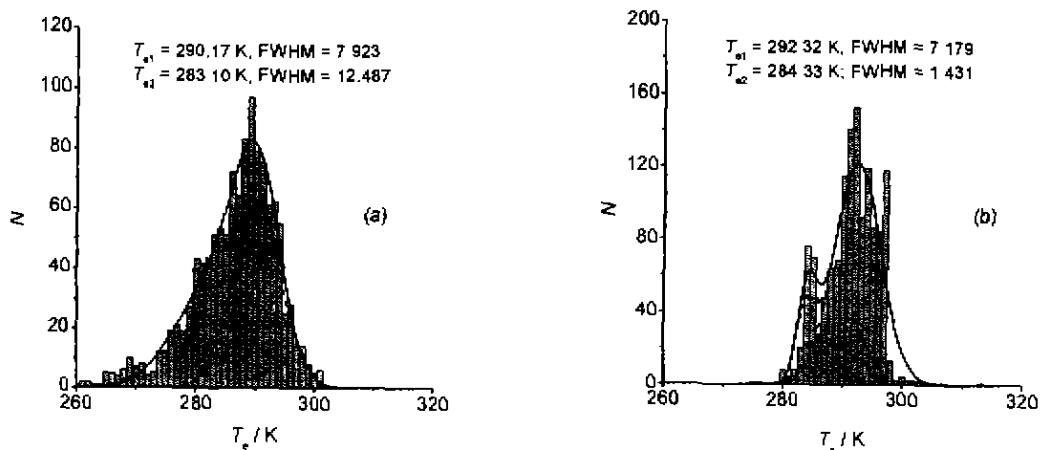


图 2 CdZnTe 晶片微米尺度缺陷附近在 (a) 溴抛光前和 (b) 抛光后平面扫描 PL 谱的等效温度  $T_e$  的统计分布

Fig. 2 Statistical distribution of effective temperature  $T_e$  in PL mapping on CdZnTe wafer on the scale of micrometer around defects for (a) before and (b) after Br polishing

征型直接禁带半导体材料的光致发光谱可表达为

$$I_{PL}(\hbar\omega) = I_{PL}^h(\hbar\omega) + I_{PL}^l(\hbar\omega), \quad (4)$$

利用式(4)对实验测得的 PL 谱进行拟合计算, 取  $A$ 、 $E_g$ 、 $T_e$ 、 $N_c$ 、 $E_n$  为拟合参量, 计算表明这 5 个参量在拟合中是相互独立的, 其典型的谱形如图 1 中虚线所示, 其中  $A$ 、 $E_g$ 、 $T_e$  分别较为独立地决定着图 1 中箭头所示  $E_g$  能量位置以上的发光强度、峰位和峰宽, 而  $N_c$  与  $E_n$  则独立地决定着  $E_g$  能量以下光谱的强度和低能发光带的展宽。

图 1 示出了对  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  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. PL 谱的拟合给出载流子温度  $T_e$ , 在 PL 过程中电子吸收光子激发到导带后具有过剩能量, 通过热化过程发射 LO 声子将过剩能量传给晶格. 由于热化过程需要一定的时间, 因此在稳态情形下电子由较高能态通过热化弛豫到导带底的过程中在导带形成一准平衡分布的占据, PL 谱给出的电子等效温度的数值反映了准平衡热电子在导带中的占据状态.  $T_e$  越高, 占据高能态的电子数越多, 这是 PL 研究中反映辐射复合载流子在高低能态上分布状态的一个重要参数。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 微米尺度上表观缺陷附近 PL 扫描的等效温度分布

图 2(a) 给出了对于表观缺陷附近微米尺度平面扫描 PL 谱的拟合等效温度的统计结果, 可以看到发

光等效温度的分布表现出明显的不对称形状. 简略地用两个高斯线形进行拟合, 给出两个分布的中心分别在 290.17K 和 283.10K, 分布宽度分别为 7.92 和 12.49. 经溴抛光后的温度分布给出更明显的两个分布中心, 分别为 292.33K 和 284.32K, 展宽为 7.18 和 1.43, 如图 2(b). 这种两个等效温度分布中心的存在说明在 CZT 晶片的发光中存在两种发光机制, 特别是抛光前后相比, 一方面在测量上不可能重复同样的区域, 另一方面抛光对样品表面状态有较大的改变. 尽管如此, 等效温度分布的中心位置并无显著变化, 说明这两种发光温度的存在是样品本身的特性. 较高等效温度的分布峰在抛光前后的分布宽度也大体相同, 且与被测样品晶格温度 293K 相近, 说明这部分的发光是 CZT 晶体本征的发光, 不受抛光和测量区域的影响. 而抛光明显地去除了较低温度的发光. 可以看到, 抛光后几乎不存在低于 280K 的发光, 而在未抛光时这部分的发光点还是相当多的。

为什么抛光会去除发光温度较低的点? 或者说为什么较低温度的发光点对应的是缺陷点? 我们认为可能的原因之一是在缺陷点附近存在着大量的无辐射复合中心. 这些无辐射复合中心一方面使得一部分光生载流子以较快的速度完成无辐射复合, 另一方面, 那些分布在较高能态的载流子由于其较大的动能形成较大的移动速度, 使其找到无辐射复合中心的几率相对于低能态上的电子要大些, 为此, 与理想的不计入无辐射复合中心的准平衡载流子分布引起的光致发光谱相比, 高能侧的发光会减弱得更快些. 这种谱形的变化就反映在载流子等效温度的

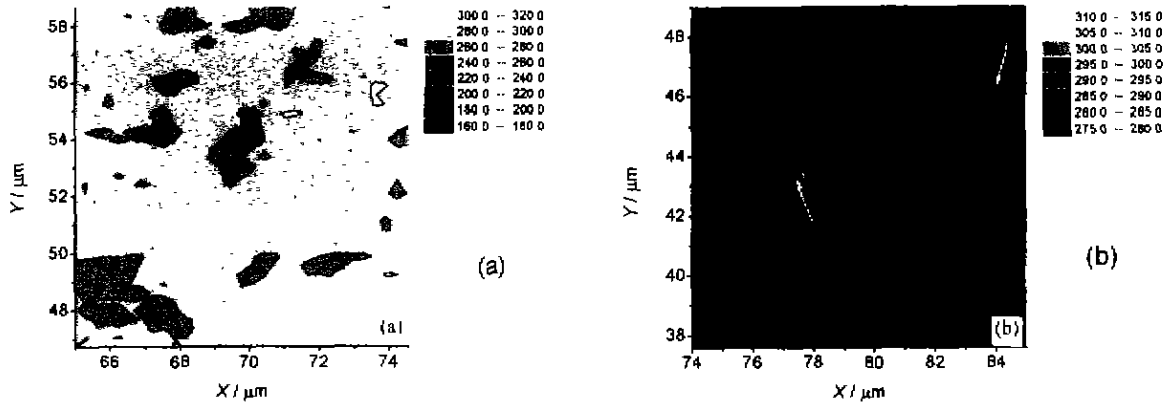


图3 CdZnTe 晶片微米尺度缺陷附近在(a)溴抛光前和(b)抛光后平面扫描 PL 谱的等效温度  $T_e$  的平面分布

Fig. 3  $T_e$  maps in PL mapping on CdZnTe wafer on the scale of micrometer around defects for (a) before and (b) after Br polishing

下降,且低于准平衡状态下的电子温度,经过溴抛光之后,许多表面损伤引入的缺陷被去除,因此发光点的等效温度得到提高。

图 3(a)和(b)分别示出了抛光前后的等效温度平面分布,直观地给出了发光温度的变化以及相应的发光点的位置,对平面分布图中特殊缺陷位置(各图中用白色箭头标出)的观察能更进一步了解这些缺陷的性质。图 3(a)发光温度分布中位于(67.2, 54.3)和(69.8, 54.3)处两个缺陷点的发光温度分别为 184.2K 和 165.1K,是所有发光点中温度最低的,说明这两个缺陷点具有类似的性质,其来源应该相同,低的发光温度说明这两点在准平衡条件下光生载流子中高能分布部分相对于低能分布的载流子被无辐射复合中心俘获的几率反差最大,无辐射复合中心来自于结构缺陷如位错和空位等,然而比较

图 3(b)经抛光后的温度分布图中的两个缺陷点(77.1, 43.3)和(84.0, 46.5)可以明显看到,前者的发光温度为 313.0K,是最大值;后者的发光温度为 275.7K,是最小值。这两个极端的缺陷点应该具有不同的起源,但根据目前的实验结果尚不能对高温发光点的起因作出判断,缺陷点随测试温度的变化特征特别是显微时间分辨 PL 光谱特性将会更有助于揭示其起源,这将是下一步的研究工作。

### 3.2 毫米尺度大面积的扫描的等效温度分布

对大面积扫描 PL 拟合等效温度的分布进行分析,结果如图 4 所示。图中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。

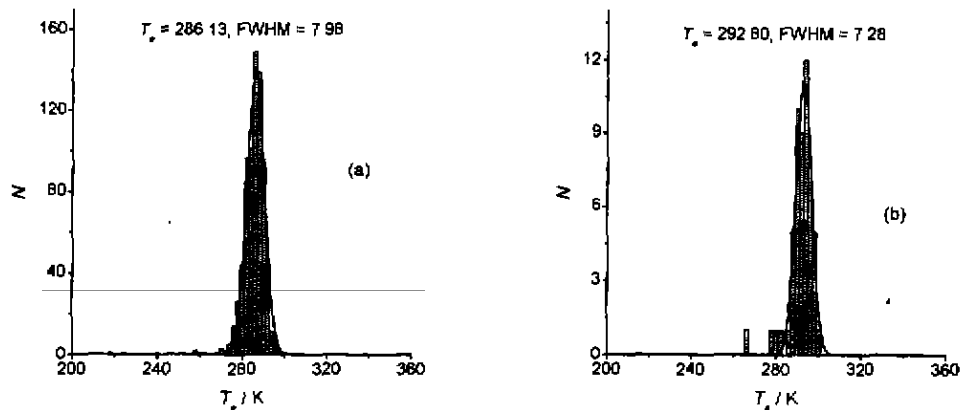


图4 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在(a)溴抛光前和(b)抛光后平面扫描 PL 谱的等效温度  $T_e$  的统计分布

Fig. 4 Statistical distribution for effective temperature  $T_e$  in PL mapping on CdZnTe wafer on the scale of millimeter for (a) before and (b) after Br polishing

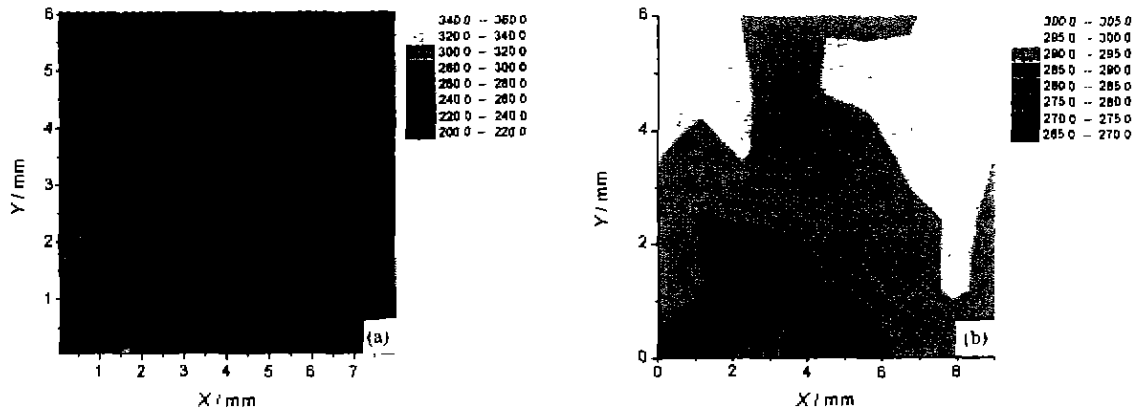


图5 CdZnTe 晶片毫米尺度大面积范围在(a)溴抛光前和(b)抛光后平面扫描PL谱的等效温度 $T_e$ 的平面分布

Fig. 5  $T_e$  maps in PL mapping on CdZnTe wafer on the scale of millimeter for (a) before and (b) after Br polishing

也就是说未经抛光的样品表面在较大程度上受到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(218~260K)和个别极高温度(354K)的发光点抛光后都不再出现.

统计分布图中未明显地表现出两个等效温度的分布中心, 这可能是由于大面积采样时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. 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(b)是等效温度的平面分布图. 注意到灰度标度在图5(a)与(b)中的不同, 可以直观地看到 $T_e$ 参量被改善的变化. 由于大面积的扫描并非对某个缺陷, 因此等效温度取决于缺陷分布的情况, 即表现为一种随机分布. 经过溴抛光后各自均匀性的改善再次说明了溴抛光的作用和重要性.

#### 4 结论

对 $\text{Cd}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{Te}$ 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微米尺度表现缺陷附近和毫米尺度大面积范围的PL谱, 对获得的全部谱线用光致发光的物理模型逐一进行了拟合, 得到相应的发光等效温度 $T_e$ 等拟合参数. 作出了 $T_e$ 的平面分布图和统计分布图. 平面分布图直观地再现了各发光点的温度分布, 反映出各

种不均匀性的特点. 统计的结果表明等效温度的离散在经过溴抛光之后得到了改善. 大面积范围的扫描的统计结果和平面分布图提供了CZT晶片整体表面特性的评价. 所获得的信息对于改进和优化材料生长的工艺以及深入研究CZT中的发光机制及缺陷或应力的影响有着重要意义.

#### REFERENCES

- [1] Bajaj J, Tennant W E, Zucca R, et al. Spatially resolved characterization of HgCdTe materials and devices by scanning laser microscopy. *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8**: 872
- [2] Marzin J Y, Gerard J M, Izrael A, et al. Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth of GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**: 716
- [3] Bellessa J, Voliotic V, Grousson R, et al. High spatial resolution spectroscopy of a single V-shaped quantum wire. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 2481
- [4] Liu X Q, Lu W, Li Z F, et al. Spatially resolved luminescence investigation of AlGaAs/GaAs single quantum wire modified by selective implantation and annealing. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 3339
- [5] Yu P, Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, 1996: 6
- [6] SHEN Xue-Chu. *Optical Properties of Semiconductors*. Beijing: Science Press (沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社), 1992: 312
- [7] Klingshirn C F. *Semiconductor Optics*. Berlin: Springer-Verlag, 1959: 156