

# 室温 350~850 nm ZnSe 晶体生长及阴极荧光光谱图谱分析

王 仍, 焦翠灵, 陆 液, 霍 勤, 乔 辉, 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:** 室温下利用阴极荧光光谱技术对 ZnSe 晶体进行了 350~850 nm 的无损全光阴极荧光图谱检测, 分析了晶体内部缺陷及夹杂情况, 室温下测得 ZnSe 晶体在 400~550 nm 的阴极荧光光谱, 阴极荧光光谱测得 462 nm 处的 ZnSe 本征发光峰。缺陷处测得 462 nm 的本征发光峰和 453 nm 的缺陷发光峰, 结合能谱分析, ZnSe 晶体表面缺陷处的 Zn:Se 比约为 6:4。阴极荧光图谱中缺陷处发光峰主要来自 Zn 夹杂缺陷发光。

**关键词:** ZnSe 晶体; 阴极荧光光谱 (CL); Zn 夹杂

**中图分类号:** 078 **文献标识码:** A

## Cathodoluminescence (CL) analysis of ZnSe crystal from 350 nm to 850nm at room temperature

WANG Reng, JIAO Cui-Ling, LU Ye, HUO Qin, QIAO Hui, LI Xiang-Yang

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

**Abstract:** As-received ZnSe crystal has been examined by cathodoluminescence spectroscopy ranging from 350nm to 850nm at room temperature for internal defects and inclusions. Two cathodoluminescence peaks of 462nm and 453nm were detected, of which the former was identified as intrinsic cathodoluminescence of ZnSe and the latter was caused by the crystal defect. The Zn:Se ratio of 6:4 was found by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), and the extrinsic cathodoluminescence peak of 453nm was attributed to additional Zn in excess of ZnSe stoichiometry.

**Key words:** ZnSe crystal, Cathodoluminescence (CL), Zn inclusion

**PACS:** : 81.05.Dz

## 引言

ZnSe 晶体是一种重要的红外窗口材料, 属于直接带隙的 II-VI 族半导体材料。ZnSe 具有很好的光学特性。在整个红外波段中, 有三个大气“吸收窗口”, 即 1~3  $\mu\text{m}$ 、3~5  $\mu\text{m}$  和 8~12  $\mu\text{m}$ , 在这三个波段有极高的红外线透过率, 这种窗口材料具有非常广泛的实际应用价值。尤其在 8~12  $\mu\text{m}$  波段, 人体及其他地面室温物体的红外辐射均在这一波段内 (10  $\mu\text{m}$  左右)<sup>[1]</sup>。它的吸收系数比较低, 折射系数随温

度变化较小, 因此更适用于超高功率的激光器。并且由于 ZnSe 本身在可见波段也是透过的, 因此在激光切割、焊接和医疗手术中也有广泛应用<sup>[2]</sup>。ZnSe 单晶既具有可见-红外光谱良好透射性能, 又具有稳定折射率性能和足够的通光口径, 因此在军事、科技以及工业领域具有宽广前景。然而, 由于 ZnSe 熔点较高, 接近 1 500 $^{\circ}\text{C}$ , 而石英在 1 200 $^{\circ}\text{C}$  就会发生变形软化, 因此, 常规熔体法很难生长 ZnSe 晶锭。目前, 商业领域最常用的 ZnSe 生长方法是化学气相沉积 (CVD) 方法<sup>[3]</sup>。在 CVD 生长过程中, 通常采用

收稿日期: 2019-11-01, 修回日期: 2020-05-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0500600)

Foundation items: Supported by National Key R&D Project (2016YFB0500600)

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

Received date: 2019-11-01, Revised date: 2020-05-11

H<sub>2</sub>Se 气体为原料(Zn-H<sub>2</sub>Se-Ar 体系)生长 ZnSe<sup>[4]</sup>, 然而, H<sub>2</sub>Se 气体却有剧毒并且价格昂贵<sup>[5]</sup>。H. Hartmann<sup>[6]</sup>也曾采用单质 Se 为原料(Zn-Se-H<sub>2</sub>-Ar 体系)生长 ZnSe 晶体, 希望可以降低成本, 还能减少有害气体挥发, 但是这种生长方法也存在一定缺陷, 在这个 CVD 反应中, 沉积腔温度、Zn 蒸气和 Se 蒸气各自的分压 P<sub>Zn</sub>、P<sub>Se</sub> 决定了合成 ZnSe 的速度。如果温度高, 反应速度过快, 则沉积腔内成核速度过快, 生成 ZnSe 晶核过多, 根本来不及长出致密多晶体, 只能生成大量的粉末颗粒或密度不等的多孔状陶瓷材料。

通过对半导体晶体材料进行光学检测是较好的研究方法, 不会对样品产生严重的有损检测。半导体材料发光主要有三类: 光致发光, 电致发光以及阴极荧光射线发光。相比于光致发光, 阴极发光的最大特点是激发能力高, 激发密度大。即便是用最强烈紫外线激发, 一个激发光子的能量也只有 3~6eV, 而阴极射线激发时, 电子束的能量为 103~104eV。通常一个光子被发光体吸收后只能激发一个光子出来, 而一个高能电子作用到发光体之后, 能激发出千百个光子。在这种高能电子束的激发下, 许多材料都会出现强烈发光, 甚至一些无光致发光性能的材料也能产生阴极荧光<sup>[7]</sup>。因此, 利用阴极荧光光谱研究 ZnSe 材料也是一种很有效的手段。K. AraP<sup>[8]</sup>曾研究了 ZnS/ZnSe/ZnS 量子阱结构的光致发光(PL)和阴极荧光(CL)特性, 在 3.05eV 处观察到一个尖锐的光致激发峰, 这个激发峰主要来自于单分子层 ZnSe 形成的 ZnSe 类量子点的激子局域发光。

国内关于 ZnSe 的生长也有人做过相关研究, 西北工大的李焕勇<sup>[9]</sup>详细介绍了 ZnSe 体晶体的几种生长方法, 并分析了不同的工艺方法与相应 ZnSe 单晶研究现状与发展趋势。作者重点研究了分别以 ZnSe 多晶为原料和 Zn/Se 单质为原料, 以 Zn(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub> 作为气相生长输运剂, 两种方法生长 ZnSe 单晶体。实验结果表明: 在 Zn(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub> 输运剂的作用下, 两种生长模式均为二维成核, 生长面为(111)面。遗憾的是该实验结果没有广泛推广到商业应用, 主要是受到生长成本和生产效率的限制。

ZnSe 晶体由于生长难度大, 设备和工艺气体成本高, 工艺技术难, 晶体价格也非常昂贵, 目前国内还没有一家公司能够自主供片, 产品主要来自于美国 II-VI 公司和陶氏企业。因此, 需要对进口材料

进行相关性能分析, 了解材料性能, 进而研发 ZnSe 晶体的生长工艺。

本实验拟利用扫描电镜的相关功能对进口 ZnSe 晶体材料进行无损检测, 通过阴极荧光光谱和能谱分析研究 ZnSe 晶体的光学性能和材料缺陷, 为 ZnSe 晶体国产化奠定实验基础。

## 1 实验

该 ZnSe 晶体为美国 II-VI 公司产品。该样品采用化学气相沉积的方法生长, 通过对晶体进行双面抛光之后样品呈橘红色半透明颜色。利用傅里叶红外透射光谱仪测得 ZnSe 晶体在 2~20 μm 波段的透射光谱。阴极荧光光谱采用 Gatan 公司的 MON-C14 型号阴极荧光系统结合蔡司 Σ300 场发射扫描电子显微镜, 测试电压为 10~25 kV 高压, 测试范围为 250~850 nm 的阴极荧光光谱和图谱, ZnSe 晶体的光学带隙正好在这个波段。

## 2 分析与讨论

利用傅立叶红外光谱仪, 室温下测量 ZnSe 晶体的透射光谱, 图 1 给出晶体在 2~20 μm 波段的透射光谱。通过光谱可以看到晶体整体透过率较好, 红外透过率介于 60~70% 之间, 在 18~20 μm 长波处其透过率有下降趋势, 这与材料内部缺陷有关。

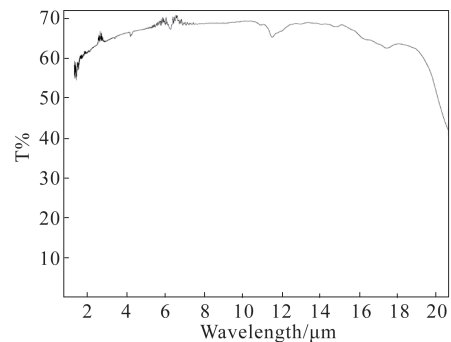


图1 室温下 ZnSe 晶体在 2-20 μm 波段透射光谱

Fig. 1 IR transmission spectra of ZnSe crystals in range of 2-20 μm (300 k)

为进一步分析材料内部缺陷情况, 结合扫描电镜、能谱仪以及阴极荧光光谱仪分析了材料的形貌、元素分布以及缺陷发光情况。

图 2(a) 可以为 25 kV 高压电子显微下二次电子衍射图, 材料表面有少许划痕和颗粒堆积, 图 2(b) 为 25 kV 高压电子显微下阴极荧光图谱。通过对比图 2(a) 和 (b) 可以发现: 样品表面的颗粒在阴极荧

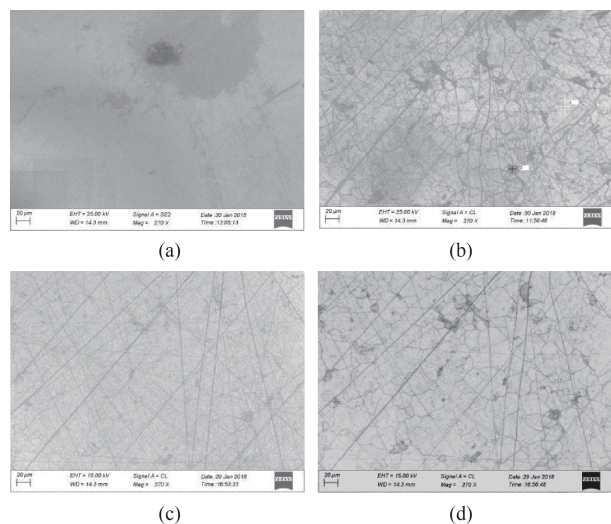


图2 (a) ZnSe 扫描电镜图谱 25kV (b) ZnSe 阴极荧光图谱 25kV (c) ZnSe 阴极荧光图谱 10kV (d) ZnSe 阴极荧光图谱 15kV

Fig. 2 (a) SEM Mapping of ZnSe sample at 25kV (b) Cl Mapping of ZnSe sample at 25kV (c) SEM Mapping of ZnSe sample at 10kV (d) Cl Mapping of ZnSe sample at 15kV

光激发下没有发光,而材料内部缺陷和夹杂在阴极荧光图谱中可以清晰地看到,在不同的初级电子束能量  $E$  下激发阴极荧光图谱也有差异,通常,1 keV 时电子的透入深度约为 10 nm,10 keV 下约为 400 nm,15 keV 下约为 900 nm。通过这种激发深度和能量依赖关系可以估算出阴极荧光信号主要来自哪个深度,进而获得关于发光图谱随样品深度分布纵向结构方面的信息。图 2(c)和(d)分别为相同位置 ZnSe 样品在 10 kV 和 15 kV 高压激发下得到的阴极荧光图谱。通过对比图 2(c)、(d),图 2(d)可以看出随着激发电压的增加,其激发图谱越来越显示出材料内部的缺陷和夹杂以及晶界。有些缺陷如表面划痕、污渍、表面缺陷等是随深度的激发而消失的,有些缺陷如内部夹杂,位错等缺陷却随深度激发而明显扩大。

图 3 是分别对图 2(b)阴极荧光图谱的缺陷处和良好处进行的阴极荧光光谱扫描,图 2(b)中 spot1 位置处的阴极荧光光谱只有 462 nm 处的发光峰,此处为 ZnSe 的本征发光峰<sup>[10]</sup>,图 2(b)中 spot2 位置处的阴极荧光光谱分裂为两个发光峰,一个为 453 nm,是 Zn 夹杂或其他杂质发光峰。另一个为 462 nm,是 ZnSe 的本征发光峰。对于 spot2 位置处一个缺陷峰,通过对该处进行能谱分析表明 Zn:Se 摩尔比约为 6:4,说明缺陷处 Zn 的摩尔比发生了偏析。这主要是由于 ZnSe 一般都采用 CVD 方法生长,由于

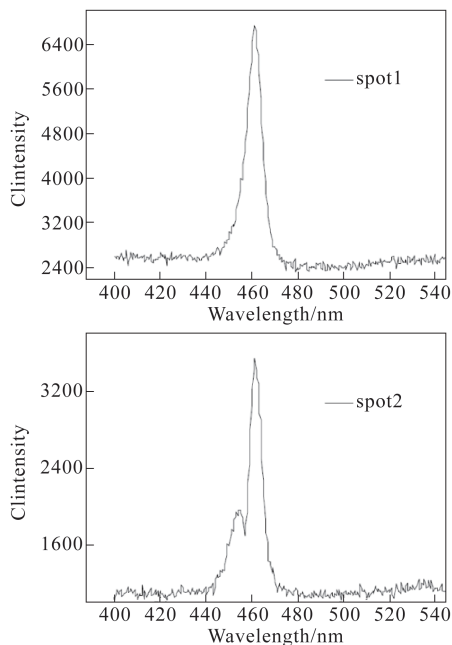


图3 400~550 nm ZnSe 晶体阴极荧光光谱(300 K)

Fig. 3 CL spectrum of ZnTe:Cu Crystal at 400~550 nm(300 K)

在高温生长过程中,Se 的蒸汽压比较高,容易随载气挥发,不易和 Zn 颗粒化合,因此在生长过程中形成的 ZnSe 材料很容易发生组分偏析,即生长为富 Zn 的 ZnSe 多晶材料。通过能谱分析发现材料近表面的颗粒为 Zn 颗粒夹杂物。能谱只能看材料的表面和浅表面的材料组分,而对材料内部成份无法判读,除非进行解理那种破坏性测试。而阴极荧光光谱可以无损检测材料内部缺陷。因此,结合能谱和阴极荧光光谱分析,453 nm 的阴极发光峰主要来源于 Zn 夹杂或缺陷发光造成。

图 4(a)和(b)是在对 ZnSe 样品 1 220 倍放大倍数、10kV 高压下观测到的微观区域扫描电镜表面和 Cl mapping 图谱。这种小视野范围看到的 SE 和 CL 图谱可以较为精细地分别观测材料表面和内部的缺陷。在 SE 下能看到材料表面较为平整光滑,有少量划痕,如图 4(a),然而阴极荧光下看则能看到内部的位错和夹杂物等缺陷,如图 4(b)。图中深颜色不规则点状缺陷是 Zn 夹杂和沉积缺陷,直线型缺陷是由于表面抛光造成的划痕,其他的均为网络状位错缺陷,这说明:阴极荧光测试对 ZnSe 晶体材料内部缺陷和夹杂的无损检测较为成功,微观尺度缺陷也能清晰看到。

#### 4 结论

该实验借助阴极荧光光谱技术对 ZnSe 晶体进

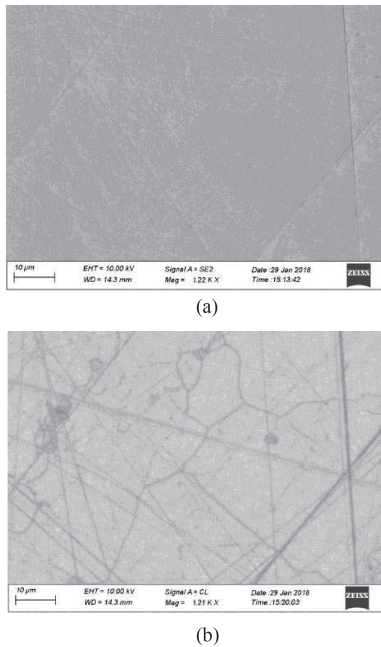


图4 (a)扫描电镜 10 kV, (b)阴极荧光 10 kV

Fig. 4 (a) SEM Mapping of ZnSe sample at 10 kV, (b) CL Mapping of ZnSe sample at 10 kV

行了 350~850 nm 的无损全光阴极荧光图谱检测,检测了在扫描电镜二次电子像下看不到的晶体内部缺陷及夹杂情况。室温下测得 ZnSe 晶体在 400~550 nm 的阴极荧光光谱,462 nm 处观察到的 ZnSe 本征发光峰。在缺陷处除了测得 462 nm 的本征发光峰,还有一个 453 nm 的缺陷发光峰,结合能谱分析, ZnSe 晶体表面的 Zn:Se 比约为 6:4。该缺陷处发光峰主要来自于 Zn 夹杂缺陷,这与材料的 CVD 生长方式中 Zn 气流和 Se 气流以及生长区温度有关。对 ZnSe 晶体的这种无损检测模式,有利于分析材料内部缺陷,结合能谱和光学分析,对其生长方式和相关参数控制有一定的指导意义。

## References

- [1] YAO Yan-ping, LIU Jing-he. Property and Fabrication of ZnSe Infrared window Material [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, **35**(1): 7-10(么艳平,刘景和. ZnSe 红外窗口材料的性能及其制备. *人工晶体学报*), 2006, **35**(1): 7-10
- [2] LU Ni-ou, YU Huai-zhi, HUO Cheng-song, *et al.* The theory and method of CVD ZnSe for CO<sub>2</sub> laser windows [J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, **35**: 246-248.(鲁泥藕,余怀之,霍承松. 大功率激光窗口 ZnSe 的制备原理及方法. *功能材料*), 2004, **35**: 246-248.
- [3] YAN Ze-wu, WANG He-ming, CAI Yi-chao. Study on Growth Technology and Crystal Defects in ZnS Bulk Crystal Prepared by CVD Method [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, (闫泽武,王和明,蔡以超. 用化学气相沉积(CVD)法制备硫化锌(ZnS)体块材料中晶体缺陷和生长工艺的研究, *人工晶体学报*) 2002, **31**(2): 111-113.
- [4] Miles P. High Transparency Infrared Materials-A Technology Update [J]. *Optical Engineering*, 1976, **15**: 451.
- [5] Goela J S, Taylor R L. Monolithic Material Fabrication by Chemical Vapour eposition [J]. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**: 4331.
- [6] Hartmann H, Hildisch H, . Morphological Stability and Crystal Structure of CVD-growth Zinc Selenide [J]. *J. Mater. Sci.*, 1988, **26**: 4917.
- [7] HUANG De-qun, WANG Hao-bing, DENG Pei-zhen. Study of defects in YAG: Nd<sup>3+</sup> crystals by means of cathodoluminescence micrography [J], *Acta Optica Sinica*, 1987, **7**(10): 939-945(黄德群,王浩炳,邓配珍. 用阴极发光显微术研究 YAG: Nd<sup>3+</sup> 晶体中的缺陷. *光学学报*), 1987, **7**(10): 939-945.
- [8] K. AraP, Z. Q. Zhu, T. Sekiguchi. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of ZnSe quantum structures embedded in ZnS [J]. *Journal of crystal Growth*, 1998, **184/185**: 254-258.
- [9] Li H, Jie W. Growth and characterizations of bulk ZnSe single crystal by chemical vapor transport [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **257**(1/2): 110-115.
- [10] Hua-Chiang Wen, Wu-Ching Chou, *et al.* Using nanoindentation and cathodoluminescence to investigate the residual stress of ZnSe [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **625**: 52-56.