

热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的 光致发光光谱

唐文国 李忠寿 于梅芳 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理实验室)

摘要——研究了热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜 77~200 K 的光致发光光谱。在 77 K 首次观察到了 CdTe 的自由激子第一激发态的发光峰 1.588 eV。热壁外延 CdTe 薄膜具有很强的自由激子发光峰和微弱的缺陷发光, 以及很好的横向均匀性, 边缘发光峰的半宽度 8.3 meV 是迄今报道中最窄的。光致发光光谱研究表明, 热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜明显优于 CdTe 体材料。

一、引 言

CdTe 晶体是外延 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的理想衬底, 然而目前还没有大面积高质量的 CdTe 体材料可供使用。近年来, 为了发展 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 分子束外延技术, 人们尝试着在各种衬底上分子束外延 CdTe 薄膜, 作为缓冲层, 进一步外延 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜。但在 CdTe 衬底上外延 CdTe 薄膜仍然是吸引人的, 因为此时不存在异质衬底元素的扩散以及衬底热失配带来的应力。已在 (111)ACdTe 衬底上用分子束外延生长了高质量的 CdTe 薄膜^[1]。

尽管已用各种技术分析了 CdTe 外延膜, 然而, 有关分子束外延 CdTe 薄膜的光致发光光谱研究还不多, 热壁外延 CdTe/CdTe 薄膜的光致发光光谱至今未见报道。本文报道了热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的光致发光光谱, 并与 CdTe 体材料的光致发光光谱进行了比较。

对于材料的质量, 光致发光测量是一种灵敏的非破坏性的检测技术。高质量的 CdTe 薄膜将呈现出强的、半宽度窄的边缘发光以及弱的缺陷发光^[2]。

二、样 品 制 备

我们生长 CdTe 热壁外延膜的系统与 IV-VI 族系统类似^[3]。本实验系统的极限真空度为 10^{-7}Pa , 在外延过程中, 真空度保持在 $4 \times 10^{-5} \sim 10^{-6}\text{Pa}$, 这样能减少热壁外延时的沾

本文 1986 年 2 月 26 日收到。修改稿 1986 年 10 月 21 日收到。

污,特别是氧和碳的沾污可大大减少。

CdTe 衬底是用气相分压可控的布里奇曼方法生长的单晶,完整性较好,对化学计量比的偏离也大大减少,为生长高质量 CdTe 热壁外延膜提供了基础。CdTe 衬底的晶向为 (111),经过研磨和机械抛光,然后在 $\text{Br}_2(5\%) + \text{乙醇}$ 溶液中腐蚀 10 min,最后用乙醇和去离子水冲洗,再烘干。经过这样仔细处理后的 CdTe 衬底表面呈镜面。

将衬底装入热壁外延系统,并抽真空,使真空度达 10^{-5}Pa 以上,然后在超高真空中对衬底进行 350°C 的高温处理,时间 30 min,以去除表面氧化层和表面处理过程中表面吸附的一些杂质元素。光致发光光谱测量表明,经 350°C 热处理后的样品没有出现化学计量比偏离。

CdTe 源是用布里奇曼方法生长的块状多晶体,外延时 CdTe 源温为 $470\sim 550^\circ\text{C}$,在这一温度范围内,CdTe 蒸发是等组分的,即 $J_{\text{Cd}}=2J_{\text{Te}}$,因此用单个源就能生长 CdTe 外延膜。衬底温度为 $300\sim 350^\circ\text{C}$,生长速率为 $1\sim 7\ \mu\text{m}/\text{h}$ 。CdTe 热壁外延膜表面光亮平整。

三、光致发光光谱测量

测量光致发光光谱时,样品置于低温光学杜瓦瓶内,温度范围为 $77\sim 200\text{K}$ 。用 Ar^+ 激光器 514.5nm 辐射经斩波器调制后作为激发源。激光器输出功率经过衰减为 30mW ,考虑到激光束在光路中的反射损失,到达样品表面的功率大约为 25mW ,光斑直径约为 0.2mm 。用 $f=600\text{mm}$ 的光栅单色仪、冷却的 S1 光阴极光电倍增管、电流前置放大器和锁相放大器组成的系统检测样品表面的发光。

四、结果与讨论

图 1 示出了热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的光致发光光谱。十分明显,位于 1.583eV

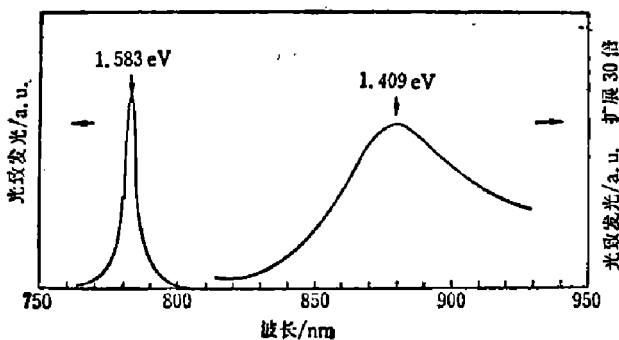


图 1 热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的光致发光光谱(77 K)

Fig. 1 Representative photoluminescence spectrum of hot wall epitaxy-grown CdTe/(111)CdTe films at 77K.

位于 1.583eV 的边缘发光峰是主要的,这个峰的能量与反射、吸收测定的自由激子能量 ($1.5835\pm 7\times 10^{-4}\text{eV}$)^[4] 符合得很好,因此 1.583eV 发光峰是自由激子复合发光。在自由激子峰的高能边,在横坐标扩展的光谱上可以清楚地看到一个小峰,其能量位置在 1.588eV ,如图 2 所示。CdTe 的自由激子结合能为 10meV ^[9],由此得出 CdTe 77 K 时禁带宽度是 1.593eV ,因此 1.588eV 峰不可能是带-带复合引起的。CdTe 的自由激子第一激发态发光峰在 $1.8\sim 6.5\text{K}$ 温度范围,其能量比自由激子发光峰高 $5\sim 7\text{meV}$ ^[5,6]。而我们观察到的 1.588eV 峰,能量比自由激子峰高 5meV ,可以判断 1.588eV 是自由激子第一激发态复合发光引起的。这是首次在 77 K 观察到 CdTe 自由激子第一激发态发光峰。在 77 K

观察到很强的自由激子发光峰和自由激子第一激发态发光峰,说明热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的结晶质量很高。此外,一个强度弱得多、相当宽的发光带出现在 1.409 eV,它是 CdTe 中的缺陷发光带。该发光带的强度很弱,说明热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜中的缺陷较少。

引人注目的是,在 1.58 eV 边缘发光峰和 1.409 eV 缺陷带之间没有观察到其他谱线,尤其是没有出现 1.54 eV 峰。在富 Te 溶液生长的 CdTe 中,1.54 eV 峰是很显著的^[7]。在 Te 气氛下热处理 CdTe,会大大增强 1.54 eV 峰,在 Cd 气氛下热处理 CdTe,会使 1.54 eV 峰减弱^[8],因此 1.54 eV 峰与 CdTe 中的 Te_i 或 V_{Cd} 密切相关。在热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜中没有观察到 1.54 eV 峰,表明 Te_i 或 V_{Cd} 的浓度极低,即外延薄膜中没有富 Te 的迹象,不存在化学计量比偏离现象,这说明在 350°C 衬底温度,Te 原子和 Cd 原子在表面上的复盖率是相同的,不存在 Cd 的择优脱附。

热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的 1.58 eV 边缘发光峰具有很高的发光强度。在相同测试条件下,测量了 CdTe 体材料的 1.58 eV 边缘发光峰。CdTe 体材料表面经过机械抛光、化学机械抛光和 $Br_2(2\%)$ + 甲醇溶液化学腐蚀。最佳热壁外延 CdTe 薄膜的 1.58 eV 峰强度是最佳 CdTe 体材料的 2.6 倍。这说明外延层的结构以及由此决定的光电性质显著优于 CdTe 体材料,特别是 1.58 eV 边缘发光峰增强反映出结构缺陷较少,因为结构缺陷会引起光生载流子非辐射复合,使发光强度降低。

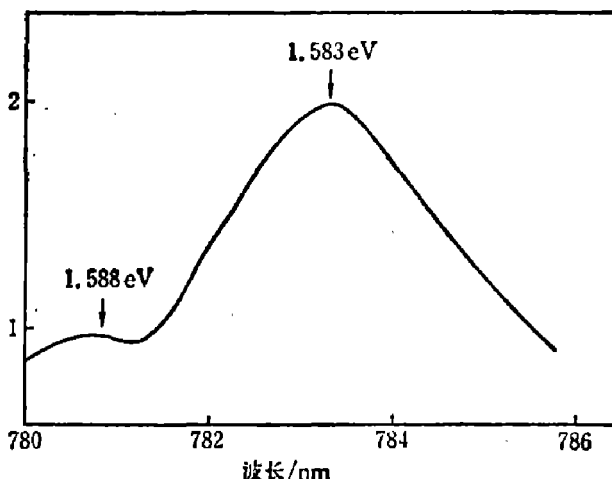


图2 热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的激子带 (77 K), 1.583 eV 峰是自由激子复合发光, 1.588 eV 峰是自由激子第一激发态复合发光
Fig. 2 Spectrum of exciton band for CdTe/(111)CdTe film grown by hot wall epitaxy at 77 K, the peak at 1.583 eV is due to free exciton recombination, and the peak at 1.588 eV is due to the first excited state of the free exciton.

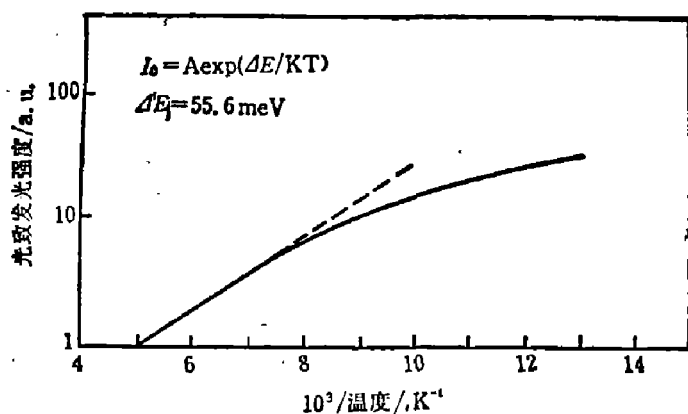


图3 热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜边缘发光峰强度随温度的依赖关系

Fig. 3 Temperature dependence of edge emission intensity for CdTe/(111)CdTe film grown by hot wall epitaxy.

引起光生载流子非辐射复合,使发光强度降低。

光致发光光谱可以用来检验材料的横向均匀性,CdTe 材料的横向均匀性用 1.58 eV 边缘发光峰的相对标准偏差 σ_r 来量度。按定义 $\sigma_r = \sigma / \langle I_0 \rangle$, 其中 I_0 是 1.58 eV 边缘发光峰强度, σ 是样品上不同区域测量点的 I_0 的标准偏差。测量结果表明,最佳热壁外延 CdTe 薄膜的 σ_r 仅为 11%, 而经甲醇 + $Br_2(2\%)$ 腐蚀的 CdTe 体材料的 σ_r 为 29%。显然,热壁外延 CdTe 薄膜的横向均匀性得到改善,优于 CdTe 体材料。

如前所述,1.4eV 发光带与 CdTe 中的缺陷密切相关, $\rho = I_1/I_0$ 是缺陷密度的量度,其

中 I_1 是 1.4 eV 缺陷发光带的强度。测量结果表明, 热壁外延 CdTe 薄膜的缺陷密度是比较低的, 最佳 $\rho=0.03$, 而 CdTe 体材料的缺陷密度则大一些, 最佳 $\rho=0.06$ 。

特别值得指出的是, 热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的 1.58 eV 边缘发光峰的半宽度 (FWHM) 很窄, 最佳 FWHM=8.3 meV。这是迄今为止在 77 K CdTe 中获得的最窄的边缘发光峰^[2], 标志着热壁外延 CdTe 薄膜的质量是很高的。我们测得经甲醇 + Br₂(2%) 腐蚀的 CdTe 体材料最佳 FWHM=11.2 meV。Gilles-Taylor 等人制备的分子束外延 CdTe 薄膜, 其最窄 FWHM=10 meV^[3]。Mar 等人制备的分子束外延 CdTe 薄膜的 FWHM=10 meV^[5]。

对热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜的光致发光光谱还进行了热淬灭研究, 测量范围为 77~200 K。温度升高时, 边缘发光峰的强度逐渐减少, 高于 150 K 时, 发光强度的对数值随 $1/T$ 减小而线性下降, 参看图 3。由此确定热壁外延 CdTe 薄膜边缘发光淬灭过程的激活能 $\Delta E=55.6$ meV, 我们得到 CdTe 体材料的 $\Delta E=57.1$ meV, 两者的 ΔE 是很接近的。当温度升高时, 外延薄膜 1.4 eV 缺陷发光带的强度比边缘发光峰下降快得多, 到 140 K 左右基本上消失。

五、结 论

在热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜中, 观察到 1.583 eV 自电激子发光峰和 1.409 eV 缺陷发光带, 同时在 77 K 第一次观察到 CdTe 自由激子第一激发态的发光峰 1.588 eV。

热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜呈现出很强的、半宽度很窄的边缘发光和微弱的缺陷发光, 以及很好的横向均匀性, 边缘发光峰的半宽度 8.3 meV 是迄今报道中最窄的。这些结果表明, 热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜有很高的质量, 相当准确的化学计量比以及低的 T_{e} 和 V_{cd} 浓度。

与 CdTe 体材料光致发光光谱的比较表明, 热壁外延 CdTe/(111)CdTe 薄膜明显优于 CdTe 体材料。因此, 除了继续在其他替代衬底上分子束外延、热壁外延和金属氧化物沉积 (MOOVD) 生长 CdTe 薄膜以外, 以 CdTe 为衬底外延 CdTe 薄膜是极有前途的, 还可以用它作为缓冲层, 进一步分子束外延 Hg_{1-x}O_xTe 薄膜。

致谢——乔怡敏、谢钦熙和戴宁等同志在实验工作中给予了很多帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Myers T. H. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**(1983), 1598.
- [2] Gilles-Taylor N. G. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1985), 76.
- [3] Lopez-Otero A. et al., *Thin Solid Films*, **49**(1978), 3.
- [4] Noblanc J. P. et al., *J. Lumin.*, **1**(1970), 528.
- [5] Mar H. A. et al., *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 2369.
- [6] Hiesinger P. et al., *Phys. Stat. Sol.*, (b), **67**(1975), 641.
- [7] Taguchi T. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**(1973), 1558.
- [8] Norris C. B. et al., *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 6347.

PHOTOLUMINESCENCE FROM CdTe/(111)CdTe FILMS GROWN BY HOT WALL EPITAXY

TANG WENGUO, LI ZHONGSHOU, YU MEIFANG, YUAN SHIXIN

(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Photoluminescence studies at 77~200 K are reported for CdTe/(111)CdTe films grown by hot wall epitaxy. The emission peak at 1.588 eV due to the first excited state of the free exciton was observed at 77K at the first time. CdTe/(111)CdTe epilayers exhibited very bright free exciton emission with very narrow full-width at half maximum (FWHM) at 1.583 eV, low amplitude defect emission at 1.409 eV and quite good lateral uniformity. The FWHM of the edge emission 8.3 meV is the narrowest among so far reported ones. Photoluminescence studies show that high quality CdTe epitaxy on (111)CdTe has been achieved.