

# II-VI 族化合物的光致发光

董志武

(吉林大学电子科学系)

## 摘 要

本文综述了宽带隙 II-VI 族化合物的低温光致发光过程,分析了 CdTe, ZnSe 和 ZnTe 的光致发光谱并总结了这类化合物中束缚激子发光的研究结果。

宽带隙 II-VI 族化合物半导体材料的光致发光一般可分为三类: 激子发光、带边发光和宽带发光。激子发光只能在纯度较高、完整性较好的半导体中才能观察到, 它们以尖锐的谱线(线宽在 0.01—1.0meV) 为特征。带边发光是指出现在带边几个  $kT$  附近的辐射复合过程。由于接近带隙能量的光吸收非常强烈, 所以在发光谱中观察到的辐射复合能量通常小于带隙能  $E_g$ , 带边发光谱线宽度大于 10 meV。

宽带发光出现在光谱图的低能边, 它们以展宽的谱峰为特征。宽带发光常常与半导体材料中的深能级缺陷有关。图 1 给出了一个典型的 II-VI 族化合物的光致发光谱的全谱图, 从图 1 中可以看到各种类型的发光及相应的能量范围<sup>[1]</sup>。

众所周知, 半导体中的痕量杂质和缺陷对其性质有很大的影响。通常可用电学方法对这些杂质进行检测。但对 II-VI 族半导体, 电学

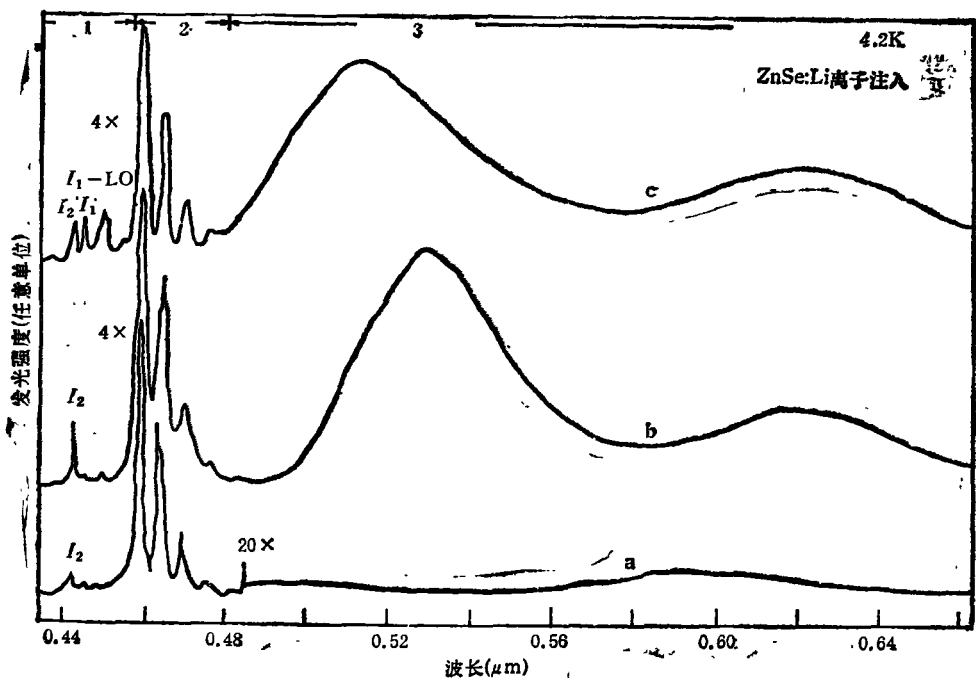


图 1 ZnSe 的低温光致发光谱

1. 激子谱区; 2. 带边发射区; 3. 宽带发射区 (a—Li<sup>+</sup> 离子注入的样品; b—样品 a 经过 250°C, 20 min 退火; c—样品 a 经过 400°C, 20 min 退火)

测试方法受到很大限制。这是因为在高阻的 II-VI 族化合物半导体上难以制作性能良好的接触电极。用低温光致发光方法研究半导体材料时,不需要制作欧姆接触电极,测量是非破坏性的。从光致发光谱中不仅可以获得有关半导体中存在的杂质和缺陷种类的信息,而且还可以同时测得这些缺陷的能级。所以,光致发光技术成为研究和评价半导体材料的有力工具之一<sup>[2]</sup>。

在半导体晶体的光致发光研究中,人们对于带边发射非常重视,特别是对激子发射感兴趣。本文将结合几个具体实例说明如何用低温光致发光谱来评价 II-VI 族化合物半导体材料的质量及研究它们的性质。

### 一、自由激子发光及声子伴线

激子是晶体中存在的一种由电子-空穴构成的激发态。在库仑力的作用下,它可以在晶格中绕着它们的质心运动并传输激发能量,而对电导无贡献。这样的激子叫做自由激子。自由激子从激发态衰变到能量较低的状态时,可以辐射光子,即所谓自由激子发光。自由激子发光谱线的出现常常是高质量半导体材料的判据。下面以 CdTe 的光致发光谱为例加以说明。

图 2 给出了一个由区熔法制备的高纯 n 型 CdTe 样品,在 4.2K 时的光致发光谱<sup>[3]</sup>。在 1.596eV 处有一个很强的自由激子峰,说明该样品是一个高质量的晶体,在 1.575eV 和 1.554 eV 可以观察到自由激子发射产生的两条声子 (LO) 伴线。在大多数 II-VI 族化合物中,最可能参与发射的声子是长光学波 (LO) 声子。如上述的 1.596eV—1.575eV—1.554eV 谱线,它们之间有相等的能量间隔 0.021eV,这个能量恰好是 0 K 的长光学波声子的能量。图 2 中 1.605eV 是带隙间跃迁,相当于  $E_g$ 。1.584eV 和 1.563eV 两条谱线则是它的 LO 声子伴线。在 1.594eV 还有一个很强的峰,它位于导带下 0.011eV 处,是一个束缚在中性施主上的激子发

射线。下面我们将要讨论这个强的束缚激子发射线,也可以看作高纯、高完整性半导体材料的判据。

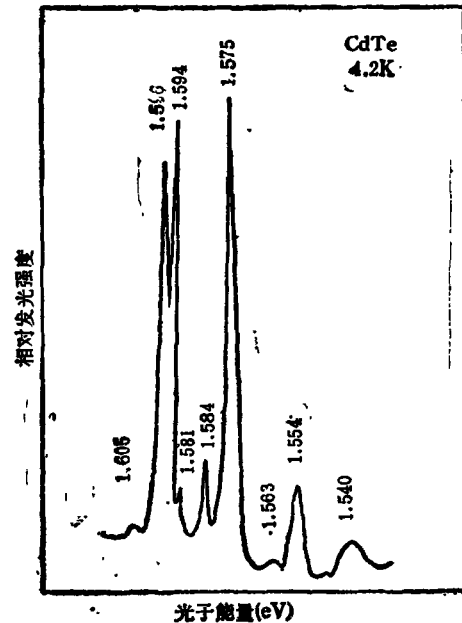


图 2 高纯 CdTe 的光致发光谱

### 二、束缚激子发光

在含有杂质和缺陷的半导体中,自由激子可以被捕获中心(杂质、缺陷)俘获,这种被俘获的激子叫束缚激子。例如,一个自由空穴可以与一个中性的施主相结合,生成一个束缚于中性施主上的激子。同样,一个自由电子可以与一个中性的受主生成一个束缚激子。束缚激子与自由激子不同,它不能再在晶格中自由运动,同时它具有俘获它的缺陷的电子轨道特征。所以,当束缚激子衰变时,辐射的光子可以提供捕获中心的信息。为此,需要特殊地设计一系列实验,在不同的晶体制备及退火条件下生长晶体样品,以便对其光致发光进行研究。图 3 是 ZnSe 样品的激子发射谱,在图中同时给出了不同的退火条件。2.780eV—2.75eV—2.722eV 的束缚激子及其声子伴线的出现,说明这个材料是一个高纯晶体。图 3 中有两条起主导作用的激子发射线,即束缚在中性施主上的激子发射

表 1 II-VI 族化合物半导体中的束缚激子及其相关的缺陷

化合物	束缚激子及结合能 ( $E_b$ )	符 号	能级位置、电荷及对称性
ZnS	3.758eV (8K) $E_b = 34.4\text{meV}$ 3.724eV (8K) $E_b = 68.3\text{meV}$	( $A^0, X$ )	$V_{Zn}^-, E_v + 1.22\text{eV}$
ZnSe	2.799eV(4.2K) $E_b = 2-3\text{meV}$ 2.780eV(4.2K) $E_b = 19-22\text{meV}$	( $D^0, X$ ), $V_{Se}^0$ ( $A^0, X$ ), $V_{Zn}^0$	$E_c - 0.02\text{eV}$ $E_v + \approx 0.28\text{eV}$ $V_{Zn}^-; E_v + \approx 1.1\text{eV}, C_{3v}$
ZnTe	2.377eV(1.7-4.2K) $E_b = 4\text{meV}$ 2.375eV(1.7-4.2K) $E_b = 6\text{meV}$ 2.362eV(1.7-4.2K) $E_b = 19\text{meV}$ 2.360eV(1.7K) $E_b = 21\text{meV}$	( $D^0, X$ ) ( $A^0, X$ ), $V_{Zn}^0$ ( $D^+, X$ ), $V_{Te}^+$ ( $D^0, X$ )	$E_v + 0.06\text{eV}, T_d$ $E_c - 0.03\text{eV}$ $V_{Zn}^-; E_v + \approx 0.7\text{eV}$
CdS	2.5471eV(4.2K) $E_b = 5\text{meV}$ 2.536eV(4.2K) $E_b = 16\text{meV}$	( $D^0, X$ ) ( $A^0, X$ ), $V_{Cd}^0$	$V_{Cd}^-; E_v + \approx 0.8\text{eV}$
CdSe	1.822eV(4.2K) $E_b = 4\text{meV}$ 1.817eV(4.2K) $E_b = 9\text{meV}$	( $D^0, X$ ), $I_{Cd}^0$ ( $A^0, X$ ), $I_{Se}^0$	
CdTe	1.594eV(1.7-4.2K) $E_b = 1\text{meV}$ 1.590-1.591eV(1.7-4.2K) $E_b = 4\text{meV}$ 1.587eV $E_b = 8\text{meV}$	( $D^0, X$ ), $V_{Te}^0$ ( $A^0, X$ ), $V_{Cd}^0$ ( $D^+, X$ )	$E_c - 0.018\text{eV}$ $E_v + 0.06\text{eV } C_{3v} \text{ 或 } C_{2v}$

线 2.799eV ( $D^0, X$ ) 和束缚在中性受主上的激子发射线 2.780eV ( $A^0, X$ )。当样品在锌蒸气(或锌熔体)中长时间处理后, ( $A^0, X$ ) 线几乎完全消失, 而在硒蒸气(或硒熔体)中热处理同一样品时, ( $A^0, X$ ) 线却逐渐增强, ( $D^0, X$ ) 线则受到压抑。如果重复 Zn—Se—Zn—Se 的热处理过程, ( $D^0, X$ ) 也呈现可重复的变化规律。这些实验帮助我们推测, ( $A^0, X$ ) 线与锌空位有关, 而 ( $D^0, X$ ) 线可能与硒空位有关。现在大家认为 2.780eV 线的确是由束缚于中性锌空位上的激子发射产生的, 并确定了它的能级在价带上 0.3eV 处。对于 ( $D^0, X$ ) 线的看法,

目前尚不一致。有人认为它产生于束缚在硒空位上的激子发射, 但也有人认为它可能与镓施主有关<sup>[4,5]</sup>。

图 4 给出了用不同方法制备的 ZnTe 晶体的光致发光谱。图中, Te-THM 表示晶体是在 Te 溶剂中生长的; Zn-THM 表示晶体是在 Zn 溶剂中生长的; Sub-THM 表示晶体是由升华法制备的。三个样品的发光谱中都出现了 2.375eV 的强锐线, 这是束缚在中性受主上的激子发射线, 因而它们都是质量相当好的 P 型半导体材料。在 Zn-THM 法制备的晶体中出现了很强的 2.362eV 谱线, 但在 Te-THM 法制

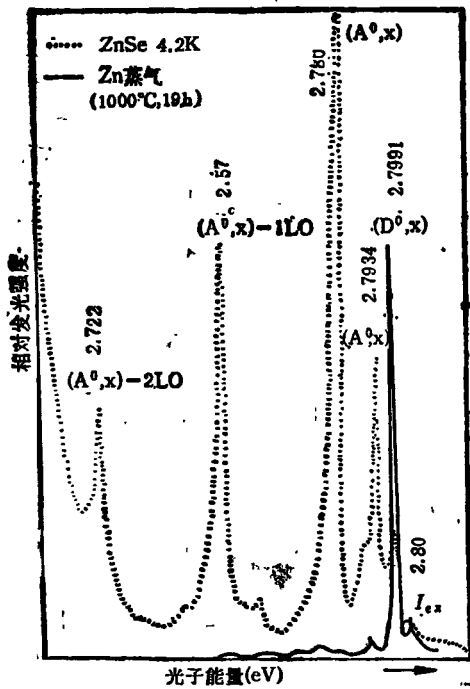


图3 不同退火条件下的 ZnSe 的光致发光谱

备的晶体中没有这条线。于是，我们推测，2.362eV 这条谱线可能与碲空位有关。经许多实验证实，这条谱线是束缚在带有一个正电荷的碲空位 ( $V_{Te}^+$ ) 上的激子发射线。

迄今为止，人们已经对 II-VI 族化合物中的束缚激子发光进行了广泛地研究，对这些发光谱中的特征发射线的起源积累了相当丰富的数据和资料，表 1 列出了这些研究的主要结

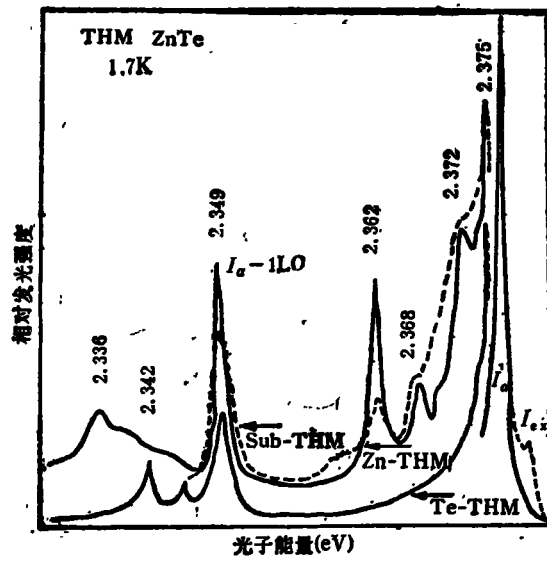


图4 ZnTe 晶体的光致发光谱

果<sup>[4,5]</sup>。这些数据不但是我们研究这些半导体材料光致发光的重要参考资料，也可以作为我们评价材料质量和确定其中杂质缺陷类型的可靠依据。

### 三、宽带发光

前面已经指出，宽带发光出现在光谱图的低能边，它们一般与半导体中的深能级缺陷有关。例如，在 ZnS 和其他 II-VI 族化合物中，I<sub>B</sub> 族受主元素 Cu, Ag, Au 和 III<sub>A</sub> 族 VII<sub>A</sub> (下转第 680 页)

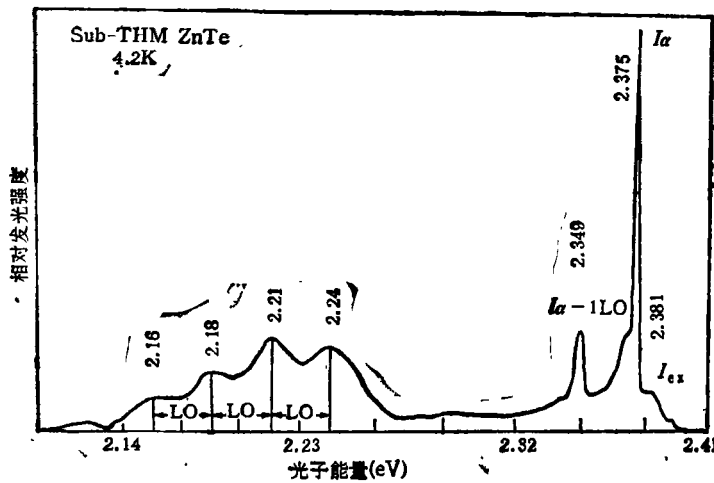


图5 由升华 THM 法制备的 ZnTe 的光致发光谱