

## 阴极射线发光分析方法及其在新材料研究中的应用\*

傅竹西

(中国科学院结构分析开放实验室;中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心 合肥 230026)

**摘要** 阴极射线发光分析方法是研究材料的结构和能态的重要手段.近年来,这种分析方法的灵敏度和功能等都获得很大改善,特别是在扫描电镜中,将阴极射线发光、二次电子、背散射电子和 X 射线特征谱等结合起来形成的综合测量方法,成为研究材料结构和微区性质的有力工具.文章介绍阴极射线发光分析方法的基本原理及其在 GaN, SiC, ZnO 和量子线等新材料研究中的应用实例.

**关键词** 阴极射线发光,分析方法,新材料

### CATHODOLUMINESCENCE ANALYSIS AND ITS APPLICATIONS IN NEW MATERIALS

FU Zhu Xi

(Structure Research Laboratory, Chinese Academy of Sciences; Department of Physics, University of Science and Technology of China Hefei 230026)

WU Zi Qin

(Fundamental Physics Center, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Cathodoluminescence (CL) is an important experimental method for analysing the structure, density of states and defects of crystals. The CL combined with secondary electrons, back-scattering electrons and X-ray spectra in scanning electron microscopy can reveal the spectral and spatial distribution of light emission centers. This is of great use in the characterization of the structure, density of states, defects and impurities of samples in micro zones. The fundamental principle of CL analysis and its applications in research of new materials, such as GaN, SiC, ZnO and quantum wires are reviewed.

**Key words** cathodoluminescence, analysis method, new materials

## 1 引言

材料的物理性质与它们的晶体结构、组分、杂质和缺陷的分布及能级状态等密切相关,尤其对某些半导体材料,结构特性的微区变化及杂质和缺陷(填隙和空位)的非均匀分布等都会极大地改变材料的功能,因此,建立精密的结构分析手段和微米尺度内结构和缺陷的测量方法是材料科学的重要研究内容之一.

电子显微方法是研究材料微结构性质的重要手

段<sup>[1]</sup>,阴极射线发光(CL)就是其中一种极其有用的材料分析方法.早期的阴极射线发光测量受到灵敏度和单一功能的限制,只能用于分析发光强度较高的材料.随着测量技术的提高,CL分析方法有了长足的发展,同时它还与扫描电镜图像测量结合起来形成一种综合测量技术,成为分析材料微区性质的有力工具.CL技术不仅在以往的材料分析中发挥了重要作用,而且在 GaN, SiC, ZnO 以及量子阱和量子线等一系列新材料的结构和缺陷的研究中同样做

\* 国家自然科学基金、安徽省自然科学基金资助项目  
1999-01-26 收到初稿,1999-07-12 修回

出了很大的贡献。

## 2 阴极射线发光分析原理和装置

某些半导体或电介质在高速电子束激发下发光的现象称为阴极射线发光。根据电子束能量和样品种类的不同,高能电子束照射到样品上后可穿透几十 nm 到十几  $\mu\text{m}$  的深度,通过和晶格的碰撞使样品的原子离化,产生如图 1 所示的电子跃迁。高能电子束可以激发出导带电子和价带空穴,这些自由运动的带电粒子——载流子在运动过程中有可能被晶体中某些深能级俘获,形成无辐射跃迁;也有可能通过电子-空穴的复合产生发光跃迁(即 CL),它不仅包含带边跃迁,还包括禁带中由空位、填隙杂质原子或其他缺陷所形成的附加能级之间的跃迁。因而,CL 光谱可以反映产生辐射跃迁的能级结构及电子的跃迁过程和跃迁几率等,同时,高能电子束还能激发样品原子的内壳层电子,从而产生 X 射线特征谱。

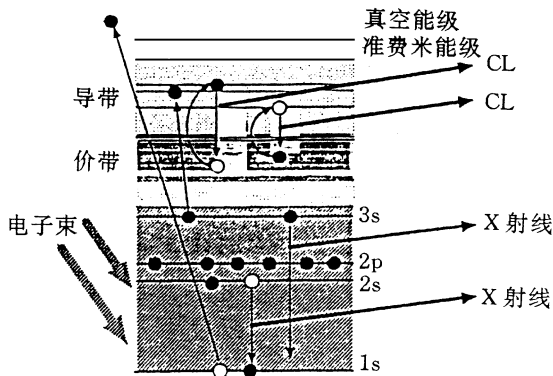


图 1 阴极射线激发的电子跃迁

与光致发光(PL)相比,高能电子碰撞离化的方式更容易激发出电子和空穴,某些看不到光致发光的材料可以产生阴极射线发光;由于电子的能量大于光子的能量( $h\nu$ ),所以 CL 能够揭示禁带宽度从 6eV 到 0.6eV 范围内的能带结构,有利于研究绝缘介质等具有极宽禁带的材料;而电子束的聚焦本领远大于光束的聚焦本领,所以 CL 与 PL 相比,可以观测更小尺寸范围内材料的微区性质;另外,高能电子束激发的 X 射线特征谱可用来辨别材料的组分。随着测量技术的进展,低温和瞬态光谱测量方法被引入 CL 中,使 CL 分析方法具备了更强大的功能<sup>[2]</sup>。

观察 CL 需要特殊的真空系统和产生电子束的装置。而扫描电镜(SEM)具备 CL 装置的基本条件,只要增加一些附件,就可将背散射电子(BSE)、二次

电子(SE)和 X 射线探测等多种功能与 CL 测量结合起来,同时进行样品的形貌、组分和光谱检测,得到发光中心的光谱分布和空间分布,并由此分析样品表面层中微区的结构、杂质和缺陷的组成及分布等信息,这种 CL 综合测量技术成为材料微结构分析的重要工具。图 2 是一种改进后的 SEM 装置示意图。

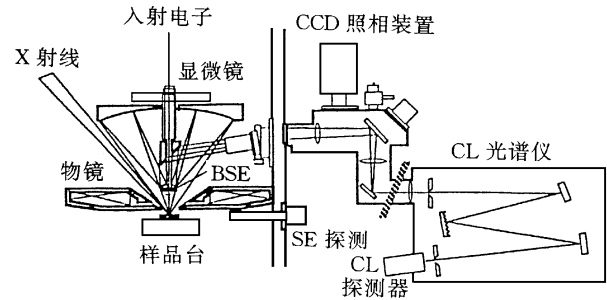


图 2 一种改进后的 SEM 装置示意图

## 3 CL 在研究新材料中的应用

近年来,诸如 GaN, SiC, ZnO, 金刚石薄膜以及量子阱、量子线等一系列新材料相继发展起来,在这些材料的研究中,CL 都发挥了重要作用。下面介绍几个应用实例。

### 3.1 研究氮基化合物半导体的能带结构

在化合物半导体材料的研究中,理论和实验都表明材料的禁带宽度与混晶比有关。我国曾有人通过测量 CL 光谱峰值的变化得出了  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ,  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  等材料的禁带宽度与混晶比的关系<sup>[3]</sup>。

近年来,III-V 族氮基化合物半导体的研究引起人们广泛的关注,利用 Al-Ga-N 系列已制备出蓝色发光二极管和激光二极管。

室温下  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  化合物半导体的禁带宽度随  $x$  值不同可取 3.4—6.2eV 范围内的不同值。有人测量了 CL 峰值波长与混晶比之间的关系(见图 3),证明实验与理论能很好地相符。

### 3.2 利用 CL 光谱判别 SiC 外延生长中的不同结晶形式

用液相外延生长 SiC 薄膜时,除了基片上生长有一层 SiC 膜外,熔融的 Si 表面还生成一些黄色的针状晶体。分别测量它们的 CL 光谱后发现,外延膜的 CL 光谱峰值为 430nm,正好对应 6H-SiC 的禁带宽度 2.88eV;而黄色针状晶体的 CL 光谱峰值是 550nm,对应的禁带宽度为 2.25eV,表明其为 3C-SiC,由此分辨出 SiC 液相外延中生成的两种不

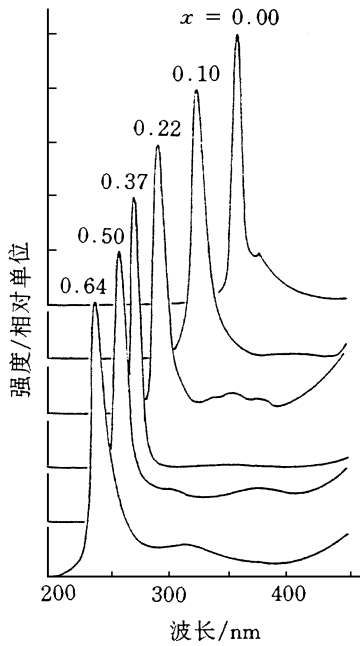


图3 不同混晶下  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的 CL 光谱

同结晶形式。

### 3.3 测量掺氮金刚石薄膜中的载流子浓度

不同杂质的载流子复合时在 CL 中产生不同的光谱峰,因此可通过测量 CL 峰值波长及不同峰之间强度比的变化来判断晶体中载流子的种类及掺杂浓度的变化<sup>[4]</sup>。特别是在对掺氮金刚石薄膜的研究中,CL 方法克服了金刚石发光弱、很难用 PL 光谱研究的缺陷。图 4 是用微波等离子体 CVD 方法制备

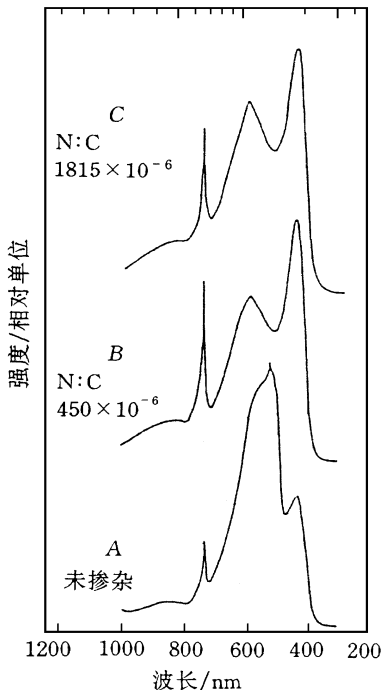


图4 不同掺氮浓度金刚石薄膜的 CL 光谱

的三种不同掺氮浓度的金刚石薄膜的 CL 光谱<sup>[5]</sup>。实验中观察到三个光谱峰:晶格中的空位形成能量为  $1.67\text{eV}$  的窄峰,电子从施主能级到价带顶和从导带底到受主能级的跃迁分别产生  $2.8\text{eV}$  和  $2.3\text{eV}$  附近的两个光谱峰。可以看到,随着施主 N 浓度的提高,CL 光谱中  $2.8\text{eV}$  谱峰对  $2.3\text{eV}$  谱峰的强度之比相应提高。

利用 CL 光谱的波长和发光强度来判断载流子浓度的方法与其他分析方法(例如 X 射线分析方法)相比,CL 的空间分辨率要高得多。

### 3.4 研究 ZnO 薄膜中发光中心的电子跃迁过程

ZnO 薄膜的紫外光发射是 1997 年首次报道的。由于它波长短,而且生长温度低于  $500^\circ\text{C}$ ,是一种很有发展前景的新型光发射材料。

我们测量了用直流反应溅射方法在 Si 基片上淀积的 ZnO 薄膜的 CL 光谱<sup>[6-8]</sup>,其中峰值为  $392\text{nm}$  的紫峰对应于 ZnO 薄膜中的带边跃迁;而峰值波长  $522\text{nm}$  的绿峰则反映了由氧空位组成的施主和锌空位组成的受主之间的跃迁;蓝峰(波长约为  $435\text{nm}$ )判断为电子由导带底到受主和施主到价带顶的跃迁所产生的。

深入研究发现,当改变激发电子束流的密度时,不同谱峰的强度分别产生如图 5 所示的不同变化。这一结果进一步证明了各个峰对应的电子跃迁过程。因为产生绿峰的施主和受主的浓度是由制备条件决定的,在高能电子激发下施主和受主很快被完全离化,所以施主和受主复合产生的发光很快趋于饱和;由于 ZnO 中存在室温激子,当导带电子和价带空穴的浓度随激发电子束流增加而不断增加时,形成激子的概率随之增加,使发光强度超线性增加,这正是紫峰强度随激发电子束流的变化规律,说明紫峰来源于导带和价带间激子的复合;蓝峰来源于

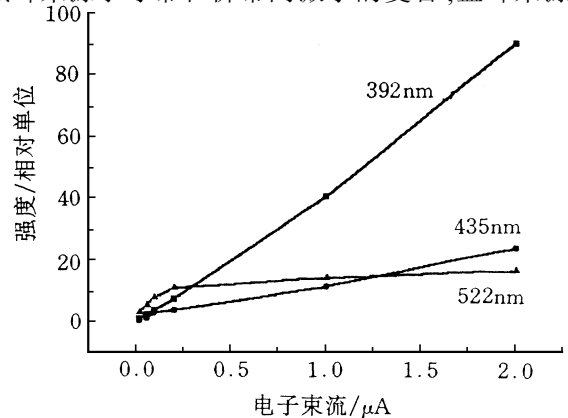


图5 ZnO 薄膜中 CL 激发电子束流与发光峰强度的关系

施主、受主和能带中载流子的复合,因而呈现近线性增强。

### 3.5 V型沟道 GaAs 基片上的量子线生长特性研究

CL 方法是研究半导体界面特性的重要方法<sup>[9]</sup>,目前更被用来研究量子阱和量子线等材料的生长特性。

Wugen Pan<sup>[10-12]</sup>等人在表面刻蚀成 V 型沟道的 GaAs(100) 基片上用 MOCVD 方法淀积 AlGaAs/GaAs 多层膜,由于沟道底、顶和侧面的薄膜淀积状况不同,从而在 V 型沟道底生长出量子线。他们观察了样品的低温(6K) CL 光谱(图 6)后,看到沟道不同部位外延层生长状况的明显差别,图 6(a)中的二次电子图像清楚地显示出样品截面的形状,其余四图为沟道不同部位的 CL 图像,沟道斜侧面发出能量为 1.984eV 的光,沟道顶部的发光能量为 1.953eV,侧面与顶面交界的边缘部位为 1.893eV,而沟道底部为 1.830eV,这一结果反映了 Al 含量在上述不同部位依次从高到低的排列。

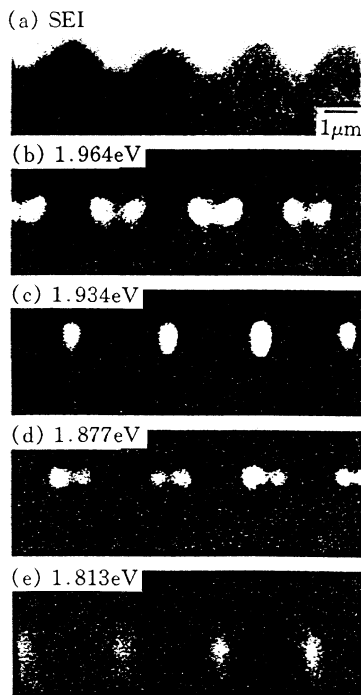


图 6 V 型沟道 AlGaAs/GaAs 量子线外延生长的 CL 特性

### 3.6 热处理对 MgO 晶体中位错的影响

利用 SEM 中 CL + BSE 综合测量技术, Nazarov 等人研究了退火对 MgO 晶体中缺陷的影响<sup>[13]</sup>。他们用显微硬度计在 MgO 晶体上制造出方形锥状凹坑,凹坑由顶端很小的垂直挤压区和外围侧壁的位错带组成。通过 CL + BSE 测量不仅可以清楚地看

到凹坑的形貌,并可同时确定样品凹坑中不同部位的 CL 发光。测量结果发现,样品在氢气中 650K 退火 7 min 后的 CL 发光充满整个凹坑的区域,且外围位错带内的发光强度大于压痕顶端处的光强;当样品退火温度增加到 1000 K 后,顶端压痕中的发光在很宽的光谱范围内被增强,而侧壁位错带内的 CL 淬灭,表明位错带消失。分析认为,这是由于 650K 接近 MgO 脆性 - 塑性转变温度,在此温度以上很容易形成二次滑移系统,不同的结构缺陷通过交滑移呈弥散分布而使晶体具有更大的塑性<sup>[14]</sup>。

### 3.7 光纤中的结晶性质

利用 SEM 综合测量技术测量光纤芯线和包覆层中 Si 和 Ge 元素的特征 X 射线谱,结果表明,Ge 在芯线和包覆层中的浓度基本相同,而 400nm 的 CL 图像则显示出芯线的发光强度小于包覆层中的发光强度,这说明了氧化锆在芯线和包覆层中具有不同的结晶形态。该结果即将发表。

## 4 结论

阴极射线发光是材料分析的有力手段,除了常规方法以外,在扫描电镜中,将 CL 与 BSE, SE 和特征 X 射线等测量方法结合起来,形成一种综合测量技术,简化了对不同种类材料的观测、实验解释和分析,有利于对材料微区性质的研究。CL 方法不仅可以研究材料的晶体结构和能态,也可以研究位错和缺陷等微区性质,以及由于热处理产生的力学、光学和发光特性的变化。CL 方法不仅在以往的材料研究中发挥了重要的作用,而且在一系列新材料的研究中同样起到重要作用,并取得一系列有意义的结果。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 汤洪高. 电子显微学新进展. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996 [ TANG Hong Gao. Recent Progress of Electron - probe Microanalysis. Publishing House of the University of Science and Technology of China. 1996 (in Chinese) ]
- [ 2 ] 李成基, 李韞言. 分析测试技术与仪器, 1992, 1: 32-37 [ LI Cheng Ji, LI Yun Yan. Techniques and Instruments of Analysis and Measurement. 1992, 1: 32-37 (in Chinese) ]
- [ 3 ] 李成基等. Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 和 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 的电子探针分析. 第二届全国砷化镓会议文集. 1977. 215-218 [ LI Cheng Ji et al. Analysis of Electron - probe for Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As and GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>. Proceedings of the Second National Conference on GaAs. 1977. 215-218 (in Chinese) ]

(下转第 104 页)