

Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te 低温 Raman 光谱中 荧光背景的猝灭现象

裴慧元 方家熊

(中国科学院上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083)

(2000 年 9 月 24 日收到, 2000 年 12 月 7 日收到修改稿)

研究了 Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te 表面低温 Raman 散射光谱中的样品荧光背景随激光功率的变化行为, 观察到了荧光的“猝灭”现象和同时伴随的声子峰红移. 分析表明样品荧光的“猝灭”现象与声子峰红移显示的表面结构变化有关, 而激光对 Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te 表面的加热是导致表面晶体结构变化的原因.

关键词: 低温 Raman 光谱, Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te, 荧光背景, 猝灭

PACC: 7855, 7830

1 引 言

Cd_{1-x}Zn_xTe 是外延生长优良 HgCdTe 薄膜最重要的衬底材料, 同时还是制备近红外光电探测器和核辐射探测器的重要材料之一^[1,2]. 由于 Cd_{1-x}Zn_xTe 晶体内大量存在着各种固有的缺陷^[3,4], 例如 Te 沉淀相、与 Te 空位和 Cd 空位相联系的各种缺陷等. 同时, 在利用 Cd_{1-x}Zn_xTe 外延薄膜和制备器件的过程中, 不同的处理工艺与材料表面的完整性也有很大的关系^[5]. 研究证明 Raman 散射光谱是研究 Cd_{1-x}Zn_xTe 表面及体内晶格声子散射信息和探测表面元素沉积的有力手段^[6-9], 这些实验主要集中于研究常温条件下材料表面和体内 Te 沉淀的行为. 然而正如文献[8,9]的研究结果所显示的那样, Cd_{1-x}Zn_xTe 新鲜表面在暴露于空气及较高激光能量辐照下, 材料表面会发生氧化而引入许多复杂因素; 高温下强的声子散射会引起声子峰之间的交叠, 难于辨别有关细节. 这些都使得 Raman 测试和分析复杂化, 给分析工艺过程中材料表面的真实状态带来困难. 我们的研究表明在低温、低能量激发光下测量样品的 Raman 光谱可获得比较理想的结果^[10]. 进一步的研究显示, 样品低温 Raman 光谱中还叠加有样品的荧光背景, 此前我们只是就荧光背景的存在进行了证实^[11]. 本文将在此基础上报道有关研究结果.

2 实 验

实验所用 CdZnTe 晶体采用垂直布里奇曼法生长, 原料为 6N 的 Te, Cd 和 Zn, 组分为 Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te. 晶体锭条按 (111) 面切割成为约 1mm 厚的晶片. 样品处理过程分三步: 1) 化学机械抛光——先后用 3μm 的 Al₂O₃ 水溶液和 0.3μm 的 Al₂O₃ + NaClO 水溶液进行抛光; 2) 经 5% 的溴甲醇溶液 (BM) 腐蚀 90—120s; 3) 使用 2% 溴 + 20% 乳酸 + 乙二醇溶液 (LB) 腐蚀 90—120s. 表面处理之后的样品用甲醇清洗干净, 为尽量减少外界环境的影响和清除表面残留腐蚀液, 所有处理完的样品在测试之前, 都浸泡在甲醇中 (约 30 min). Raman 光谱仪为美国 Nicolet 公司产 Raman-950 型光谱仪, 采用背散射机构, 分辨率选择为 2 cm⁻¹. 激光器为半导体二极管抽运 Nd-YAG 固体激光器, 激光频率 9395 cm⁻¹, 所有测试都是在 12K 的低温条件下进行的. 使用的探测器是液氮致冷的 Ge 探测器. 制冷机为 5WG-M 型氦循环式制冷机. 降温前, 先将样品室抽至低真空状态.

3 实验结果与分析

图 1(a) 为实验所测得的典型 Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te 表面低温 Raman 光谱 (有较强的瑞利散射情况, 未显示). 谱图上标以 P₁, P₂, P₃ 的峰或“鼓包”已由荧光实验证实包含了来自材料表面荧光信号的贡献,

P_2, P_3 峰还叠加有来自样品周围环境的背景成分^[11]. 图 1(b) 给出 $90\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ 范围的材料声子信

号 分别是 178 cm^{-1} (类 ZnTe TO) 和 169 cm^{-1} (类 CdTe LO).

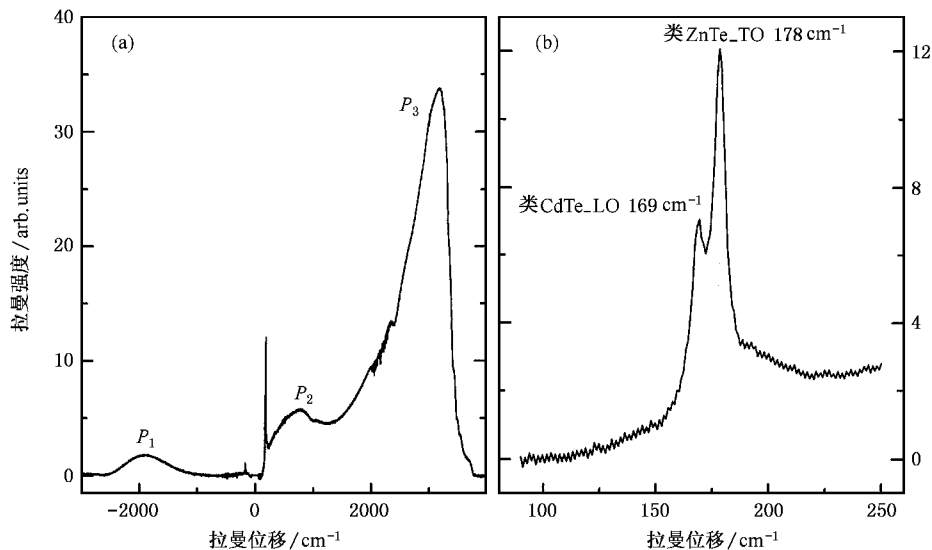


图 1(a) $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面的低温 Raman 光谱, (b) $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面声子信号

图 2 是在不同的激光功率下 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面的低温 Raman 光谱. 为清晰起见, 只给出了其中几个功率情况下的光谱图. 从图中可以看出, 在小功率的激光辐照下, 随着激光功率的增大, $P_1\text{--}P_3$ 峰的强度明显增大. 原因是样品荧光信号随激光功率的增大而增大, 对 P_2, P_3 峰来说, 来自周围环境等

其他背景成分也随激光功率的增大而增大. 当 $W = 53\text{ mW}$ 时, P_1 峰达到最大; 此后, 随激光功率的增高, 峰高降低, 到 $W = 151\text{ mW}$ 时, 完全消失. 仔细观察 P_1 峰峰位还可以看到, 随着激发功率的增大峰位一直向右(低频方向)移动.

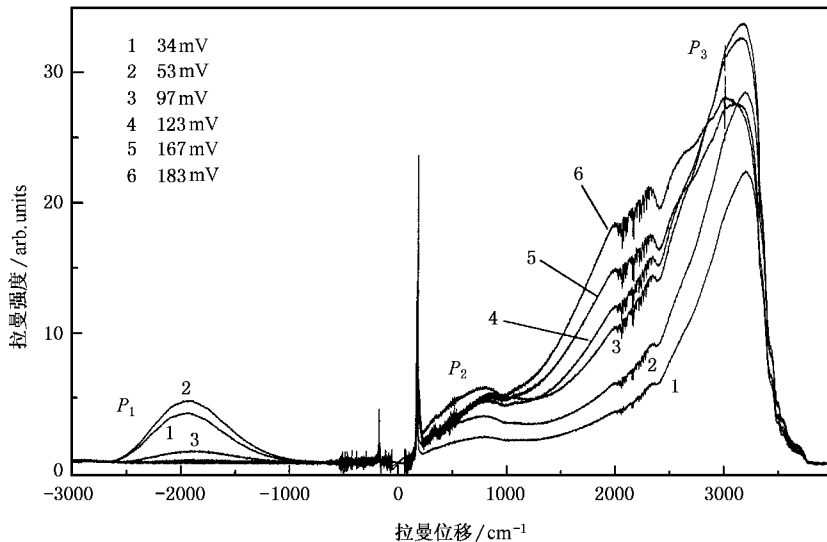


图 2 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面低温 Raman 光谱随激光功率的变化

P_2, P_3 峰强度随功率的变化有类似的情形. 在激光功率 $\sim 85\text{ mW}$ 附近, P_2, P_3 峰几乎同时到达最

大值, 然后, 随激光功率的增大, 峰高开始降低. 对 P_2 峰, 当 $W = 123\text{ mW}$ 时, 峰高降至最低点, 此后随

激光功率的增大,峰高继续增大.对 P_3 峰,当 $W = 167\text{mW}$ 时,峰高降至最低点,此后随激光功率的增大,峰高继续增大.观察 P_2 峰峰位,可以看到,随激光功率增大,峰位总体趋势是向右(高频方向)移动. P_1, P_2 峰在 Raman 光谱上峰位相对频率的右移实际都意味着相应的光子发射能量的降低(即红移).

样品荧光背景的红移可能是随着激光功率的增大,表面温度升高,材料禁带宽度减小,从缺陷能级到带边的距离减小.这也说明了激光在表面引起了明显的加热现象.对 P_3 峰,峰位随功率增大没有明显变化,可能与 Ge 探测器的响应特性有关^[12].

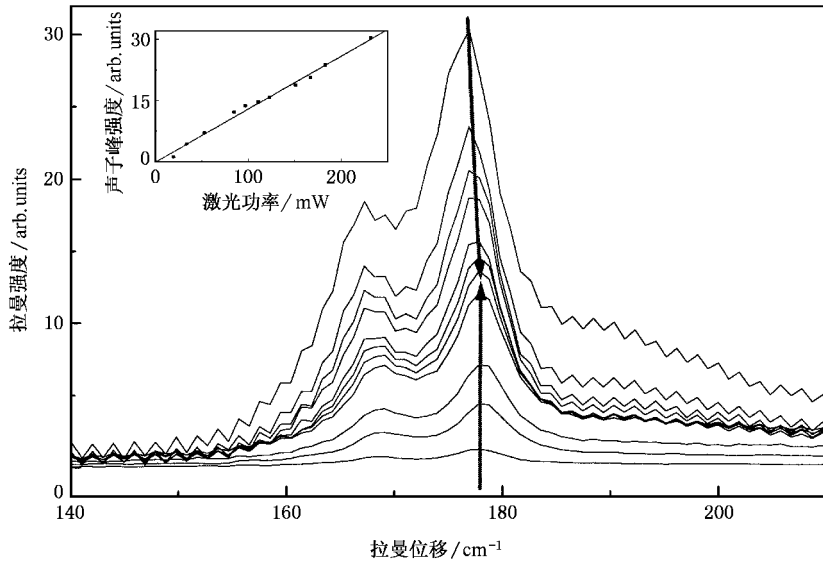


图 3 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 声子峰高度和峰位随激光功率的变化(峰高与相应的激光功率数据见表 1)

表 1 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面声子峰(类 ZnTe TO)强度随激光功率变化的数据

功率/mW	20	34	53	85	97	111	123	151	167	183	232
强度/arb. units	1.25	4.36	7.07	12.1	13.6	14.6	15.7	18.7	20.6	23.6	30.3

图 3 是同时测到的材料声子信号随激光功率的变化情况,有关数据列于表 1. 从图 3 的插图可以看出,在所选择的功率范围内,声子峰的强度随激光功率增大一直线性增大,表明此处为自发 Raman 散射.从图中还可看出,当激光功率为 $\sim 97\text{mW}$ 时,声子峰位置开始发生红移.进一步将激光关闭 30 min 后(保证表面温度充分降低,消除可能的温度因素的影响)重新用低功率激光测试.图 4 是辐照前后相同功率下,同一点的 Raman 光谱,可以看出,辐照后的 Raman 光谱图中 P_2, P_3 峰显著降低, P_1 峰不再出现;图 4(b)中声子峰有明显的红移,峰宽增大;从图 4(a)还可看出相应的反 Stokes 分量强度在辐照后增大.类似的声子峰宽化和红移现象在离子辐照的其他半导体材料中也被观察到^[13],已经证明联系着材料的结构变化,说明我们实验中激光辐照在材料上引起了表面结构的转变.这一结果与周咏东等^[14]

在 CdTe 表面上观察到的声子信号的温度猝灭现象也有本质的不同.

早期在有机材料的 Raman 光谱测量中,为了去除样品杂质在 Raman 光谱中带来的荧光信号,一个有用的方法是在 Raman 测试之前,先用大功率的激光照射样品,使其中浓度较小的杂质产生的荧光“猝灭”^[15].但是对于某些样品,大功率激光辐照的结果可能会使样品本身分解.这里,半导体样品 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 上也观察到了荧光的“猝灭”现象,证明了 P_1 峰是样品荧光信号, P_2 和 P_3 峰叠加有样品荧光信号.但是,与某些有机样品不同的是,伴随着荧光的“猝灭”,材料的结构发生了不能回复的变化.类似的现象在多孔硅中也被观察到^[16].

4 讨 论

通过上述类比和对实验结果的分析,使我们意识到荧光信号“猝灭”和声子峰红移的现象可能与激光辐照样品表面,引起局部温度的升高有关.

研究显示, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 材料的结构中存在着大

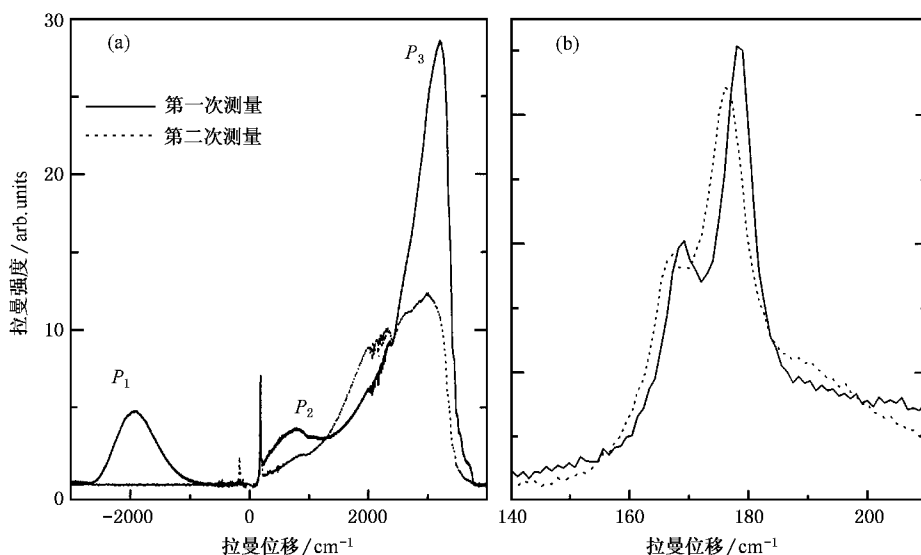


图4 经激光辐照前后的 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面低温 Raman 光谱 ($W = 53\text{mW}$)

量的不完整性,实际工艺中不同处理也会导致材料表面化学组成的失配,从而引入缺陷,已为大量的光致发光实验所证实.例如,Sobiesierski等^[17]研究了不同表面处理的 CdTe 表面,观察到位于 $0.875 \pm 0.005\text{eV}$, $1.125 \pm 0.005\text{eV}$ 和 $1.400 \pm 0.005\text{eV}$ 的荧光峰(根据峰位来看,它们与这里叠加的荧光背景 P_3 , P_2 , P_1 峰位置十分相近^[11]),并由实验证实它们与表面处理导致的阳离子和阴离子的缺失有关.在 Raman 实验过程中,激光辐照使材料表面温度上升很快,而 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 本身热导率很小,从而引起表面热量的积聚.利用 Raman 光谱的结果,可对光照区的温度进行计算:根据文献[18],一阶声子的 Stokes 和反 Stokes 峰强度之比与表面光照区温度存在以下关系:

$$I_S/I_A = \exp(-h\nu/k_B T), \quad (1)$$

其中 I_S , I_A 分别为 Stokes 和反 Stokes 峰强度, ν 为声子频率, h , k_B 具有其通常的意义.考虑测量过程中最大激光功率(232mW)时的情况.对类 ZnTe TO 峰,利用 Raman 光谱图中的结果,计算得到 $I_S/I_A = 1.6$.再将有关参数代入(1)式,可求得此时光照区温度 $T = 248^\circ\text{C}$.

Wu 等人^[19]研究了从室温到 340°C 的温度范围内,不同温度下热处理(保温 15 min)对化学机械抛光和溴甲醇溶液腐蚀后的 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面的影响.实验发现,热处理会引起表面化学元素配比和

结构不同程度的变化;其中在 $200\text{—}300^\circ\text{C}$ 温区的热处理,会使 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面的元素化学配比得到最大改善,相应的反射高能电子衍射图(RHEED)也最好.也就是说此时材料表面结构的完整性得到了很大改善,缺陷数量减少.上面对 Raman 实验结果的计算表明,我们实验中激光辐照使光照区的温度达到了 248°C ,位于 $200\text{—}300^\circ\text{C}$ 的范围内.因此,正是激光辐照引起的热量积聚对 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 的表面进行了退火,改变了表面的元素化学配比和晶体结构,从而导致荧光背景的消失.而材料结构的变化,恰好为辐照前后声子散射峰的红移和宽化所证实.

5 结 论

研究了 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面低温 Raman 散射光谱中的样品荧光背景随激光功率的变化行为,观察到类似于有机材料中的荧光“猝灭”现象,进一步证实了 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 低温 Raman 中存在样品荧光背景.在样品荧光“猝灭”的同时,伴随有声子峰的红移现象出现,证明此时材料表面发生了不可回复的结构变化.分析表明,激光对 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面的加热是导致结构变化的原因.

本所张小平先生提供了 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 材料,朱龙源先生在工艺方面提供了帮助,在此表示感谢.

- [1] M. J. Bevan, N. J. Doyle, T. A. Temofonte, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 204.
- [2] R. Sudharsanan, G. D. Vakerlis, N. H. Karam, *J. Electron. Mater.*, **26**(1997), 745.
- [3] S. Sen, W. H. Konkel, S. J. Righe, L. G. Bland, S. R. Sharma, R. E. Taylor, *J. Cryst. Growth.*, **86**(1998), 111.
- [4] R. B. James, B. Brunett, J. Herrelfingher, J. Van Scyoc, J. Lund, F. P. Doty, C. L. Lingren, R. Olsen, E. Cross, H. Hermon, H. Yoon, N. Hilton, M. Schieber, E. Y. Lee, J. Toney, T. E. Schlesinger, M. Gootsky, W. Yao, H. Chen, A. Burger, *J. Electron. Mater.*, **27**(1998), 788.
- [5] H. Chen, J. Tong, Z. Hu, D. T. Shi, G. H. Wu, K. T. Chen, M. A. George, W. E. Collins, A. Burger, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 3509.
- [6] N. V. Sochinskii, M. D. Serrano, E. Dieguez, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 2806.
- [7] P. M. Amirtharaj, Fred H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 789.
- [8] B. K. Rai, H. D. Bist, R. S. Katiya, K. T. Chen, A. Burger, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 477.
- [9] B. K. Rai, R. S. Katiyar, K. T. Ken, H. Chen and A. Burger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol.450, Edits, M. O. Manasreh, T. H. Myers and F. H. Julier(Materials Research Society, Pittsburgh, 1977), p.287 .
- [10] Hui-Yuan Pei, Jia-Xiong Fang, *J. Func. Mat. & Dev.*, **6**(2000), 397(in Chinese) [裴慧元、方家熊, 功能材料与器件学报 **6**(2000), 39].
- [11] Hui-Yuan Pei, Jia-Xiong Fang, to be published by *Acta Optica Sinica*(in Chinese) [裴慧元、方家熊, 光学学报 (待出版)].
- [12] B. Schrader, A. Hoffmann, S. Keller, *Spectrochimica Acta*, **47A**(1991), 1135.
- [13] F. H. Pollak, Characterization of Semiconductors by Raman Spectroscopy, Analytical Raman Spectroscopy, edits, Jeanette G. Grasselli, Bernard J. Bulkin(John Willey & Sons, New York, 1991), p. 186.
- [14] Yong-Dong Zhou, Jia-Xiong Fang, Jie Shen, Ding-Yuan Tang, *Acta Optica Sinica*, **17**(1997), 382(in Chinese) [周咏东、方家熊、沈杰、汤定元等, 光学学报 **17**(1997), 382].
- [15] F. H. Pollak, Characterization of Semiconductors by Raman Spectroscopy, Analytical Raman Spectroscopy, edits, Jeanette G. Grasselli, Bernard J. Bulkin(John Willey & Sons, New York, 1991) p. 313 .
- [16] Hua-jie Chen, Fu-long Zhang, Hong-lei Fan, Xi-ying Chen, Daming Huang, Ming-ren Yu, Xiao-yuan Hou, Gu-bo Li, *Acta Physica Sinica*, **45**(1996), 297(in Chinese) [陈华杰等, 物理学报 **45**(1996), 297].
- [17] Z. Sobiesierski, I. M. Dharmadasa, R. H. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 2623.
- [18] T. R. Hart, R. T. Aggarwal, B. J. Lax, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 638.
- [19] Y. S. Wu, C. R. Becker, A. Waag, R. N. Bicknell-Teassiu, *Landwehr, Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 1878.

QUENCHING OF THE FLUORESCENCE BACKGROUND IN $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ RAMAN SPECTRUM AT LOW TEMPERATURES

PEI HUI-YUAN FANG JIA-XIONG

(State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(Received 24 September 2000; revised manuscript received 7 December 2000)

ABSTRACT

Variation of fluorescence background in the Raman spectrum was investigated versus laser power, which was measured on $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ surface at low temperatures. The fluorescence signals "burning out" were observed, accompanied by a red shift of the material's phonon peaks. It was shown that the "burning out" of the fluorescence signals was correlated to the transformation of the crystal surface structure, which was directly indicated by the red shift of the phonons. The exciting laser should be responsible for the structure transformation.

Keywords: Raman scattering spectrum under low temperature, $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, fluorescence background, burning out

PACC: 7855, 7830