

高 x 值混晶 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光吸收边的 压力效应

姜 山 朱浩荣 沈学础

中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室

J. Schilz

Physikalisches Institut, Zülpicher Strasse 77, D-5000 Köln 41, FRG

1989 年 1 月 3 日收到

采用金刚石对顶砧高压装置,在 0—36kbar 流体静压力范围和室温条件下测量了高 x 值的 P 型碲镉汞混晶 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 光吸收边及其随压力的变化. 300K 下 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 光学能隙的实验值与用经验公式的计算值一致. 用最小二乘法拟合不同压力下的实验结果,得到 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 能隙的一阶压力系数 $\alpha = 8.7 \times 10^{-11} \text{eV/Pa}$, 与用化学键介电函数理论预期的值符合很好,同时拟合得到能隙的二阶压力系数反常的大,其值为 $\beta = -6.3 \times 10^{-13} \text{eV/Pa}^2$. 另外,观察到 34—36kbar 时, $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 的结构相变.

一、引 言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是 HgTe 和 CdTe 两种二元半导体形成的三元混晶半导体固溶体, II-VI 族半金属化合物 HgTe 和宽禁带半导体化合物 CdTe 都为闪锌矿结构,它们的晶格常数非常接近,能以各种配比形成组份连续可变的固溶体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. 按 x 值的不同, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 可以是象 HgTe 那样的半金属,也可以是象 CdTe 那样典型半导体,禁带宽度在 $-0.3-1.6\text{eV}$ 之间连续可调^[1],是目前制备红外辐射探测器的最重要的材料. 压力是研究半导体的重要手段,流体静压力下对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的研究已经有不少报道^[2-6],为弄清 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 电子态、能带结构等图象提供了许多重要信息. 但现有的工作仅限于低压条件下(压力 < 14kbar),对窄禁带 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x < 0.5$) 载流子输运行为的研究,关于压力对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光吸收,包括带间跃迁光吸收的研究还未见报道. 由于实验压力较低,并且载流子输运行为的压力效应除起因于禁带宽度 E_g 随压力 P 的变化外还涉及其他因素,目前文献报道的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能隙的压力研究一般仅给出一阶压力系数,而且不同作者报道的结果有较大的弥散性. 此外,对 x 大于 0.6 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的压力效应研究现有文献中也未见报道.

本文报道在 0—36kbar 流体静压力及 300K 条件下 P - $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 的光吸收边的测量结果. 研究了 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 能隙随压力的变化,用最小二乘法拟合获得能隙的一阶和二阶实验压力系数,并与用化学键介电函数理论预期的压力系数进行了比较. 另外,还观察到压力下 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 的结构相变.

二、实验与结果

本文采用的是金刚石对顶砧高压装置 (DAC), 这是目前高压光谱测量最有效最流行的方法之一, 金刚石在可见和近红外有良好的透明性, 可以作为压砧和通光窗口. 为了获得流体静压力条件, 采用金属封垫技术, 封垫材料为 0.2mm 厚的 45# CrNiMoV 合金钢, 在封垫上钻 0.2—0.4mm 的小孔作为样品室, 将封垫置于两个金刚石压砧之间, 在小孔中加入 4:1 (体积比) 的甲醇乙醇混合液作为传压介质, 通过螺旋加压使被测样品处于流体静压力的环境. 由于样品室很小, 金刚石硬度很高, 因此利用这种方法可以很方便地达到很高的压力.

采用 100W 的溴钨灯为光源, 上海光学仪器厂生产的 51W 光栅单色仪作为分光仪器, 探测器采用光电倍增管和锗光电二极管, 另外实验中还采用交流测量和相敏检测技术以提高信噪比, 并用单板机控制整个实验过程和采集数据. 采用红宝石荧光方法测量压力, 用 He-Ne 激光器激发置于高压腔内的红宝石荧光 R_1, R_2 谱线 (6942 Å, 6928 Å), 它们的波长随压力线性漂移, 通过测量 R_1 谱线波长的移动 $\Delta\lambda$ 即可得压力值.

$\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 样品用改进的 Bridgman 方法生长, 并加工和抛光到大约 20 μm 的厚度以适合实验测量装置的要求. 样品经电学测量证明为 P 型.

在室温和不同压力下测量了 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 光吸收边附近频率的吸收光谱, 其结果如图 1 所示. 图 1 中横坐标为光子能量, 纵坐标为光透射比 I_0/I , 即无样品时系统透射光强和存在样品时系统透射光强之比. 由图 1 可见吸收曲线转折处 I_0/I 为 700—800 对应于吸收系数 10^3 — 10^4cm^{-1} , 取略低于转折处的 I_0/I 对应的跃迁光子能量为光学能隙. 可

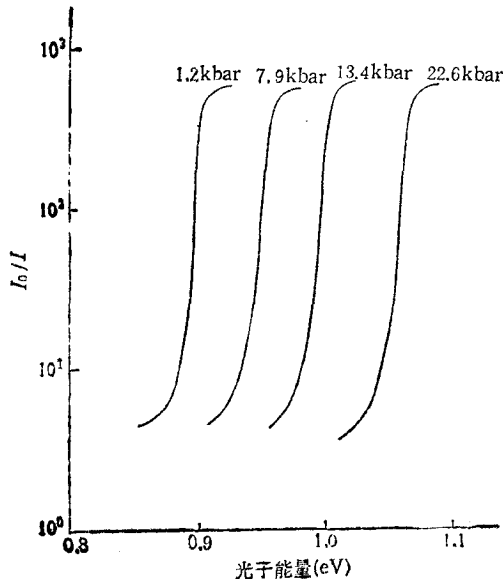


图 1 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 光吸收边随压力的漂移

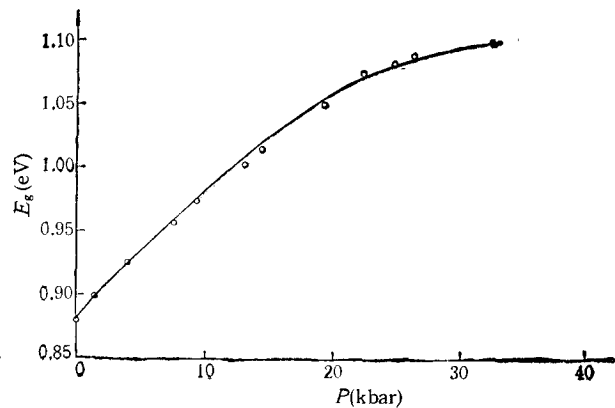


图 2 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 能隙 E_g 与压力 P 的关系 \circ 为实验值; 曲线为最小二乘法拟合值

以看到,能隙随压力增加向高能方向漂移,这一漂移可以更清楚地示于图 2,并可用经验公式

$$E_g = E_{g_0} + \alpha P + \beta P^2 \quad (1)$$

描述. 式中 α, β 为 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 能隙的一阶和二阶压力系数, E_{g_0} 为常压下 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 的能隙. 用最小二乘法拟合可得 $\alpha = 8.7 \times 10^{-11} \text{eV/Pa}$, $\beta = -6.3 \times 10^{-13} \text{eV/Pa}^2$. 图 2 中“ Δ ”为实验值,实线为最小二乘法拟合结果.

三、讨 论

关于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能隙与组份的关系人们已经作过许多工作,导出了众多的经验公式^[7-14]. 这些经验公式可概述为

$$E_g(x, T) = \alpha + \beta T + \gamma x + \eta x T + \xi x^m + \dots \quad (2)$$

不同作者给出的公式的差异在于上式系数 α, β, γ 的不同,也有的作者在经验公式中加上 x 及 T 的高次项以改进与实验结果的符合. 这类用不同作者给出的经验公式估计本文样品能隙值及与实验结果的比较表明,褚君浩等人^[14]给出的经验公式是一个比较好的表达式,尽管他们的公式是对 $0.19 \leq x \leq 0.5$ 情况下给出的,但也给出本文样品能隙的一个较精确的估计,实验值为 $E_g = 0.889 \text{eV}$, 计算值为 0.890eV .

从图 2 可以看到, $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 能隙随压力增加而蓝移,这是由于晶格常数变化引起的. 在本文讨论的流体静压力情况下,晶体对称性没有变化,并且对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 而言,导带的 X 能谷和 L 能谷比 Γ 能谷至少高出 1eV , 因此讨论能隙的压力效应时可以忽略它们的影响,仅考虑 $\Gamma_6-\Gamma_6$ 的带间直接跃迁.

化学键介电函数理论提供了一种定量估算简单直接跃迁情况下半导体禁带宽度压力系数的简便方法. 根据化学键介电函数理论^[15],直接禁带能隙可以表示为

$$E_g = E_{h,g} [1 + (C/E_{h,g})^2]^{1/2} \quad (3)$$

如果考虑到 d 芯态对能隙的影响,能隙可以表示为

$$E_g = [E_{h,g} - (D_{av} - 1)\Delta E_g] [1 + (C/E_{h,g})^2]^{1/2} \quad (4)$$

式中 $E_{h,g} \propto r_0^{-4}$ (r_0 为最近邻原子间距) 为非极性带隙; D_{av} 表示 d 芯态对能隙的影响; C 为二元化合物的反对称势引起的带隙改变; ΔE_g 可以表示为

$$\Delta E_g = \Delta E_{g(\text{键})} \left(\frac{r_0}{r_{0(\text{键})}} \right)^{-1/2}$$

为获能隙的压力系数可以将(4)式对压力求导,得

$$\begin{aligned} dE_g/dP = [1 + (C/E_{h,g})^2]^{1/2} & \left[dE_{h,g}/dP - \Delta E_g \frac{d(D_{av} - 1)}{dP} - (D_{av} - 1) \frac{d\Delta E_g}{dP} \right] \\ & + \left[\frac{E_g}{1 + (E_{h,g}/C)^2} \right] \left[\frac{1}{C} \frac{dC}{dP} - \frac{1}{E_{h,g}} \frac{dE_{h,g}}{dP} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

当 $E_h = 0$ 时,应有 $dC/dP = 0$, 即总能量极小的条件相当于 C 极大,因此可以近似取 $dC/dP = 0$. 对二元化合物可以近似将 $D_{av} - 1$ 表示为^[15]

$$D_{av} - 1 = r_0^3 R_A (1 - f)^2, \quad (6)$$

式中 $f = C^2/(E_b^2 + C^2)$ 为 Phillips 电离率, R_A 与体积无关. Camphausen 等取 $y = 13$, $z = 2.4$ 计算了包括 HgTe 和 CdTe 的一系列单晶半导体 dE_g/dP , 考虑到理论的近似性, 他们的结果是令人满意的.

为了计算混晶 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 禁带宽度的压力系数, 可以近似假定 E_g , E_b , D_{av} , C , β (体压缩率) 及晶格常数 a_0 随组份线性变化得

$$\frac{dE_g}{dP}(x) = \frac{\beta(x)}{3} \left\{ [1 + C^2(x)/E_b^2(x)]^{1/2} \left[s_1 E_b(x) - \left(s_2 + \frac{2s_1 z}{1 + E_b^2(x)/C^2(x)} - y \right) \cdot \Delta E_{g(\text{硅})} \left(\frac{a_0(x)}{a_{0\text{硅}}} \right)^{-z} (D_{av}(x) - 1) \right] - \frac{s_1 E_g(x)}{1 + E_b^2(x)/C^2(x)} \right\}, \quad (7)$$

E_b , ΔE_g 与最近邻原子间距关系中的指数因子 s_1, s_2 以及硅的 ΔE_g 和晶格常数 a_0 的数值, 可以取通常文献所采用的值 2.75, 5.07, 12.80 eV 和 5.431 Å. 刘冉等人利用表 1 所给参数计算了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能隙压力系数 dE_g/dP 与组份的关系^[5], 结果如图 3 所示. 图 2 中可以看到, 本文实验结果与理论曲线符合得很好, 而其它实验结果^[5,3,16] 有颇大的弥散性. 这或许是因为这些结果一般是由压力下电输运测量给出的, 难以排除有效质量变化, 异型载流子叠加和样品均匀性等影响, 因而实验误差较大. 本实验采用光吸收方法测量微小样品的带隙压力效应, 以上各种导致误差的因素可减少到最小.

另外, 注意到第二节给出的实验结果和图 2 表明, 0—34 kbar 压力范围内 $\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$ 能隙的二阶压力系数约高达 $-6.3 \times 10^{-13} \text{eV}/\text{Pa}^2$, 即为纯 CdTe 二阶压力系数的三倍左右, 我们曾经怀疑实验的精确性和可靠性, 但重复测量给出同样的情况, 并且这一大的二阶压力系数值也与李齐光等人^[6] 用 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ p-n 结伏安特性压力效应给出的结果一致, 这样看来 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 混晶能隙大的二阶压力系数已为实验所证实. 实验中还发现, 吸收边在 $P > 20 \text{kbar}$ 之后不如压力小时陡, 这与 CdTe 的情况不同. 考虑到对其它三元混晶半导体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 相变结构的研究, 可以认为 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 相变比 CdTe 缓

慢, 也就是说当压力 $P > 20 \text{kbar}$ 之后, 已经在 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 中产生部分相变, 但整个样品还基本上保持原结构, 直到 34 kbar 之后才完全相变. 在压力大于 20 kbar 小于 34 kbar 时, 样品不再是严格的单晶, 因此光吸收边变得平坦, 并可以引起二阶压力系数增加, 这与图 2 给出的结果一致. 从图 2 可见, $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 能隙压力系数的非线性确实在 $P >$

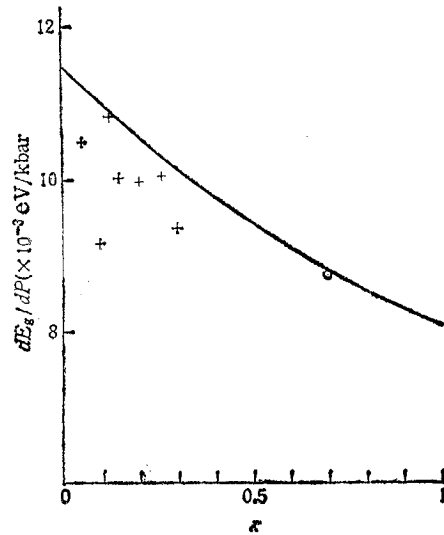


图 3 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能隙压力系数 dE_g/dP 与组份 x 的关系
o 为本文结果; + 为其他实验的结果; 曲线为按介电函数理论计算结果

表 1 计算 $dE_g/dP(x)$ 所用参数数值

	$a_0(\text{\AA})$	$C(\text{eV})$	$E_b(\text{eV})$	D_{av}	$\beta(10^{-11}/\text{Pa})$	$E_g(\text{eV})$
HgTe	6.462	4.00	2.92	1.60	2.40	-0.150
CdTe	6.471	4.90	3.08	1.43	2.36	1.45
文 献	[17]	[17]	[17]	[17]	[15]	[17]

20kbar 之后开始变得明显,这或许可以解释为什么 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 具有比 CdTe 大得多的二阶压力系数,但关于相变结构的工作这里仅是初步的讨论,进一步的讨论需要进行 X 射线实验以确定样品的晶体结构,由于条件限制这部分工作还没有进行,本工作只是通过测量能隙的突变来决定样品的压力相变,这只是初步的工作。

尽管 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 大的二阶压力系数或许可以与相变这一事实联系起来,但总的说来, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能隙反常大的二阶压力系数这一实验事实需要从理论上清楚地解释,不过目前还做不到,这需要更进一步的工作。

四、结 论

在 300K 下测得 $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ 能隙为 889 meV, 与用褚君浩等人获得的经验公式计算值基本符合,从而将这个经验公式的适用范围推广到 $x \leq 0.7$. 用光吸收方法测量了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能隙的压力系数,获得这种材料能隙压力系数的较高精度的实验结果.此外,实验测量表明, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能隙压力系数的非线性项,即二阶压力系数异常的大.关于一阶压力系数的实验结果可以用化学键介电函数理论很好地解释,但关于异常大的二阶压力系数的理论解释则目前尚不明朗.另外,本文报道了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 在高压下的结构相变,同时给出相变对应的压力。

- [1] R. K. Willardson and A. C. Beer, in "Semiconductors and semimetals", (1981), P. 18.
- [2] S. Otmazguine et al., Proc. 10th. Int. Conf. Phys. Semicond., Cambridge, (1970), p. 536.
- [3] C. T. Elliott, J. Melngailis, T. C. Harman, J. A. Kafalas, W. C. Kernan, *Phys. Rev.*, **B5(1972)**, 2985.
- [4] A. Mauger et al., Proc. 12th. Int. Phys. Semicond., Stuttgart, (1974), p. 1166.
- [5] 刘冉、沈学础,半导体学报,8,(1987),410.
- [6] 李齐光、姜山、袁皓心、陈泉森、沈学础,半导体学报,待发表.
- [7] J. D. Wiley, R. N. Dexter, *Phys. Rev.*, **181(1969)**, 1181.
- [8] M. W. Scott, *J. Appl. Phys.*, **40(1969)**, 4077.
- [9] J. L. Schmit, E. L. Stelzer, *J. Appl. Phys.*, **40(1969)**, 4865.
- [10] M. H. Weiler, R. L. Aggarwal, B. Lax, *Phys. Rev.*, **B16(1977)**, 3603.
- [11] M. H. Weiler, "Magneto-optical Properties" in semiconductors and semimetals, Vol. 16, ed. by R. K. Willardson, A. C. Beer, Academic. New York, (1981), p. 119.
- [12] Y. Nemirovsky, E. Finkman, *J. Appl. Phys.*, **50(1979)**, 8107.
- [13] G. L. Hansen, J. L. Schmit, F. N. Casselmann, *J. Appl. Phys.*, **53(1982)**, 7099.
- [14] Chu Junhao, Xu Shiqiu and Tang Dingyuan, *Appl. Phys. Lett.*, **43(1983)**, 1064.
- [15] D. L. Camphausen, G. A. Neville Connell, W. Paul, *Phys. Rev. Lett.*, **26(1971)**, 184.
- [16] M. M. G. De Carvalho, C. Fau, M. Averous, *Physica*, **117-118(1983)**, 431.
- [17] R. Dornhaus and G. Nimts, The Properties and applications of the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloy system, in "Springer Tracts in Modern Physics, Solid State Physics", G. Höhler ed., Vol. 78, Springer-Verlag, Berlin.

THE PRESSURE DEPENDENCE OF ENERGY GAP FOR MIXED CRYSTAL $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$

JIANG SHAN ZHU HAO-RONG SHEN XUE-CHU

*Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical
Physics, Academia Sinica*

J. SCHILZ

Physikalisches Institut, Zülpicher Strasse 77, D-5000, Köln 41, FRG

(Received 3 January 1989)

ABSTRACT

The absorption edge of p- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with $x = 0.7$ has been measured at different pressures in the range of 0—36kbar and room temperature. The experimental energy gap is basically in agreement with the result calculated by empirical formula. The first order pressure coefficient of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ obtained by a least square fitting to experimental data under different pressures is $\alpha = 8.7 \times 10^{-11} \text{eV/Pa}$, which can be explained by chemical bond dielectric function theory. The second order pressure coefficient of energy gap has also been obtained experimentally as $\beta = -6.3 \times 10^{-13} \text{eV/kbar}$ which is hard to understand theoretically. In addition, a structural phase transition has been found under 34—36kbar.