

变温吸收谱研究液相外延碲镉汞浅能级^{*}

越方禹¹⁾ 邵军¹⁾ 魏彦峰²⁾ 吕翔¹⁾ 黄炜¹⁾ 杨建荣²⁾ 褚君浩^{1,3)}

1) 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2) 中国科学院上海技术物理研究所先进材料与器件研究中心, 上海 200083)

3) 华东师范大学 ECNU-SITP 联合实验室, 上海 200062)

(2006 年 10 月 23 日收到 2006 年 10 月 29 日收到修改稿)

利用变温吸收谱(11—300 K)对非故意掺杂液相外延 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 进行研究, 对吸收边在低温区间(< 70 K)出现的约 7—20 meV 反常移动现象进行了分析。结果表明该现象是由材料中 Hg 空位作为受主能级存在而形成的, 红移幅度与样品组分/载流子浓度有关。据此估算 Hg 空位大致位于价带上方约 20 meV, 与 Hg 空位形成浅受主能级的经验公式计算结果基本符合。该结果可以解释由传统吸收谱方法确定材料禁带宽度略高于材料实际光电响应截止能量值的现象。

关键词: 碲镉汞, 液相外延, 汞空位, 反常吸收

PACC: 7280E, 6855, 7155E, 4225B

1. 引言

碲镉汞($Hg_{1-x}Cd_xTe$, MCT)是制备大规模高性能红外探测器焦平面阵列(IR FPAs)的重要材料。通过改变 MCT 的组分, 探测范围可以覆盖整个红外波段^[1]。制备 MCT 的方法很多, 液相外延作为一种较为成熟的材料制备工艺, 在中、长波红外 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜外延生长中取得重要应用。但在材料制备过程中, 材料本身的缺陷和杂质仍然不可避免地存在, 并对材料的光电性能构成不良影响^[2]。

本征吸收光谱被认为是一种确定 $HgCdTe$ 材料禁带宽度的最直接有效方法。典型的吸收光谱由陡峭的指数吸收边和较平坦的本征吸收带组成, 随着材料温度的升高, 吸收边向高能方向移动。利用吸收光谱确定禁带大小通常基于一定的假设, 例如取值吸收系数 $\alpha = 500 \text{ cm}^{-1}$ ^[3], $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ^[4] 或者指数吸收边和本征吸收带的交点^[5]作为该材料的禁带位置。与此相对应, 描述禁带大小与组分之间关系也有多种经验公式, 如 Hansen 等的 HSC 公式^[6]和 Chu 等的 CXT 公式^[7]。但是在工程应用中, 常常会发现由不同假设确定的禁带宽度之间存在明显差异, 禁

带宽度与材料的光电响应截止能量之间也不完全符合, 其中的原因与机理尚不清楚。

本文利用吸收光谱方法研究液相外延碲镉汞材料在 11—300 K 温度范围内的吸收特性。发现在 30—70 K 温度范围内样品吸收边存在明显的反常红移现象。细致分析表明, 这一现象源于非故意掺杂样品中的汞空位。据此可以估算汞空位作为受主能级的位置大致位于价带上 7—20 meV, 且因样品制备和处理过程的不同而不同。该结果意味着, 通过吸收谱确定带隙的传统判据因汞空位的存在而不够准确, 由此制备探测器实际光电响应截止能量将较通过吸收谱计算确定的截止能量略低(7—20 meV), 从而可以解释禁带宽度与材料的光电响应截止能量之间也不完全符合的现象。

2. 实验

实验所用样品为非故意掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延薄膜。采用 Hg 回流垂直浸渍液相外延系统生长, 这种系统可生长大面积、组分均匀、表面形貌好的样品, 且溶液的 Hg 压容易控制^[8], 样品衬底为(111)面的 CdTe 或 CdZnTe, 面积为 18 mm × 20 mm, 采用竖直进出片、水平生长的夹具固定衬底, 即样品

* 国家自然科学基金(批准号 50676063, 60221502)和上海市科学技术委员会(批准号 05ZR14133, 06JC14072)资助的课题。

† E-mail: jshao@mail.sitp.ac.cn

的下降与拉起都是在竖直方向,而生长方向则为水平方向。在水平方向生长可使外延层的组分和厚度均匀,而以垂直方式脱离生长溶液可以减少母液粘连。生长结束后,除样品 S493 外,其他样品在富 Hg 气氛下进行不同温度和不同时间退火。样品组分及厚度如表 1 所示。77 K 温度下 Hall 测试显示所有样品显示 p 型导电,其载流子浓度为 10^{15} — 10^{16} 数量级。

表 1 样品组分(x)、厚度(d)和反常能量位移(ΔE)

样品	S493	S641	S675	S591
x	0.250	0.315	0.314	0.346
$d/\mu\text{m}$	10.24	12.02	10.67	6.08
$\Delta E/\text{meV}$	20	11	7	16

进行测试前,样品先经过 1% 溴甲醇溶液腐蚀和清洗处理,以消除薄膜表面玷污给测试带来的影响,然后放入 OXFORD Cryodrive (CCCF1104) 循环制冷杜瓦中。实验温度可从 11 K 连续调节至室温。光谱记录设备为真空型傅里叶变换红外光谱仪(Bruker 66 v/S),配备了 Globar 中红外光源、KBr 分束器以及液氮制冷 MCT 探测器。光谱分辨率选取为 4 cm^{-1} (约 0.5 meV)。

3. 结果与讨论

图 1 是样品 S641 在不同温度下的透射谱,表现出平坦的本征吸收带、陡峭的指数吸收边,以及低能端的 Fabry-Perot 干涉。根据干涉峰的间距,可以估算样品的厚度^[9],结果见表 1。由图 1 及其插图可以明显看出,在 11—85 K 温度内样品的吸收边随温度的增加并不是像普遍认同的那样,单调蓝移,而是在 50—67 K 范围内有明显的红移现象。只有当温度高于 67 K 时,吸收边才随温度升高而单调蓝移。

这一反常移动在吸收系数-温度图中更为明显。图 2 所示是由图 1 计算得到的吸收系数谱。为了确定样品的组分,我们根据极低温(如 11 K)的吸收系数谱来确定其禁带宽度,并将禁带宽度的确定选在吸收边缘了、本征吸收带开始的能量位置。计算中利用吸收系数经验公式和 CXT 公式^[7],

$$\alpha_{E_g} = -65 + 1.88T + (8694 - 10.31T)x \quad (1)$$

$$E_g(\text{eV}) = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2 \times 10^{-4})T + 0.35x^4, \quad (2)$$

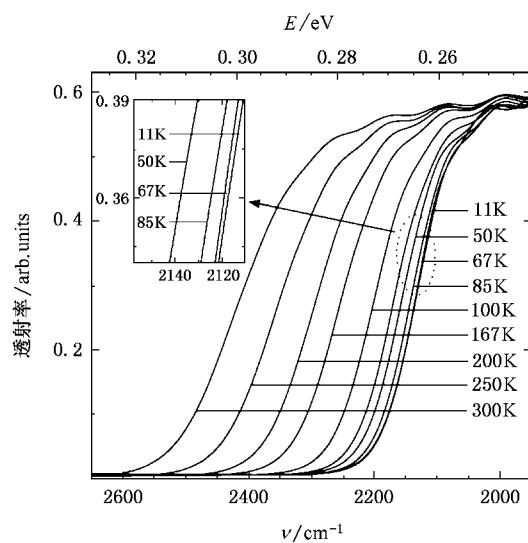


图 1 样品 S641 在不同温度下的透射光谱(插图为温度虚线范围的放大效果)

其中 α_{E_g} 是带隙吸收系数, x 和 T 分别为 Cd 组分值和绝对温度。从图中可以看出,在 50—67 K 温度范围内,样品的吸收系数谱随温度增加而红移。

需要强调的是,在同样条件下其他样品也表现出类似的反常红移现象,只是反常温度点的出现因样品不同而略有不同,具体结果见图 3。这些样品除组分不同外,还存在因退火条件导致的载流子浓度不同。因此该反常移动现象应与样品中提供载流子的浅能级有关。

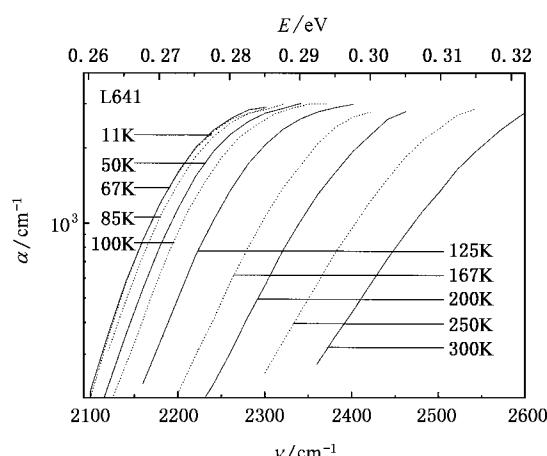


图 2 由图 1 得到的不同温度下的吸收系数谱

根据吸收系数谱,可以精确确定某一温度下所对应的禁带宽度。图 3 是不同样品带隙随温度变化

的关系图,考虑到光谱仪分辨率等因素,实验点的误差大致不超过 ± 0.5 meV。从图3可以看到四个样品的带隙随温度均有不同程度的反常移动,且发生反常现象的温度点也略有不同,大致在30—70 K范围内。为便于比较,将不同组分的样品所对应的 E_g-T 关系用实线绘于图中,虚线为拟合结果,可见所有样品在高温下(> 77 K)与CXT计算值均存在一定的差值。通过外推,可以得到它们在0 K时的能量与依据CXT关系确定能量之间的差值 ΔE ,结果列于表1。

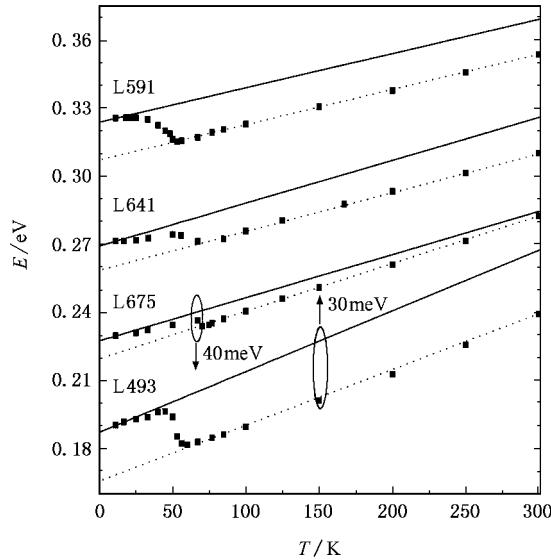


图3 不同样品带隙随温度变化关系(数据点为吸收系数确定的结果,虚线是拟合结果,实线为CXT公式的计算值。为便于比较,样品L493数据上移30 meV,L675下移40 meV)

上述反常吸收边漂移可以通过假设价带上方存在一定浓度的浅能级来解释。当价带上方存在一定浓度的局域能级时,在极低温下(如11 K),局域能级将处于“冷冻(frozen-out)”状态,电子均分布在价带上,而在局域能级上没有电子分布。在入射光的作用下样品发生的吸收仅仅由价带—导带的跃迁决定,吸收边因此对应于带—带跃迁引起。但是当温度升高时,部分处于“冷冻”状态的电子开始被热激活,此时的吸收边就由带—带跃迁和局域态—导带跃迁共同决定。在这个过程中,因为带隙随温度升高而增大的变化量相对局域态能级而言要小,因此使得吸收边向低能方向漂移,此即反常移动的实质。而当温度进一步升高,以致大部分或全部局域态被激活,局域态—导带跃迁贡献达到极大,吸收边的温度相关性将与禁带-温度关系相类似,主要区别仅表现在前

者较后者有一个数毫电子伏特的红移。在光致发光谱的双发光峰相对位置和强度的变化中也观测到与此相对应的演化过程^[10—12]。对于载流子在低温时的“冻出效应”,Kenworthy等^[13]通过Hall系数与温度倒数间的关系也报道了非故意掺杂MCT中载流子在40—90 K温度范围内也存在此“冻出效应”。因此,可以断定,在77—300 K范围内,通过实验得到的带隙与CXT公式计算结果间的差值对应为局域能级与价带间的能级差,该局域能级的存在使得在高温下吸收边所表现出来的带隙宽度比HgCdTe材料的实际带隙值偏小,其差值给出了该局域能级的估算值。

考虑到所有样品均未非故意掺杂,普遍认为其p型导电特征是由Hg空位作为受主引起的,可以得出结论,上述价带上局域能级即为Hg空位能级。因此,可以估计Hg空位能级大致位于MCT价带上约20 meV处。通过分析 ΔE 与样品组分/温度之间的关系,我们还发现退火样品在77 K时的反常能量漂移值与由Hg空位形成的浅受主能级经验公式^[14—16]的计算结果非常接近,只是略小于计算结果。这与高温条件下吸收边由带—带跃迁和Hg空位能级—导带跃迁共同决定的分析是相符的。

吸收边低温反常移动现象的发现和解释对碲镉汞材料/器件在工程应用具有一定指导意义。通过室温或液氮温度吸收谱确定材料截止波长将会和实际应用中器件的截止波长存在一定的偏差,真实的截止波长应通过甚低温(如11 K)吸收边确定。吸收边低温反常移动现象也可以作为一种测定半导体材料中浅受主能级位置的有效途径。

4. 结 论

通过系统测量液相外延碲镉汞材料的变温透射光谱,观测到样品在低温范围内(30—70 K)的吸收边随温度增加存在不同程度的反常红移现象,反常红移的程度大致为7—20 meV,具体取值与样品退火条件有关。根据其相应的吸收系数谱确定的带隙与温度的依赖关系,并与CXT经验公式的计算结果进行比较,分析发现该反常现象的产生源于样品禁带中存在的Hg空位能级,其能级大致位于价带上方约20 meV处。室温或77 K吸收谱确定的截止波长相对于实际值存在一定的红移,其间的差值与Hg空位能级的态密度有关。

- [1] Herrmann K H , Happ M , Kissel H , Mollmann K P , Tomm J W 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 3486
- [2] Mroczkowski J A , Nelson D A 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 2041
- [3] Phillips J D , Moazzami K , Kim J , Edwall D D , Lee D L , Arias J M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3701
- [4] Laurenti J P , Camassel J , Bouhemadou A , Toulouse B , Legros R , Lusson A 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 6454
- [5] Chu J H , Xu S C , Tang D Y 1983 *Appl. Phys. Lett.* **43** 1064
- [6] Hansen G L , Schmit J L , Casselman T N 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 7099
- [7] Chu J H , Li B , Liu K , Tang D Y 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1234
- [8] Wang Q X , Yang J R , Wei Y F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5814 (in Chinese) [王庆学、杨建荣、魏彦锋 2005 物理学报 **54** 5814]
- [9] Li B , Gui Y S , Chen Z H , Ye H J , Chu J H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1538
- [10] Shao J , Winterhoff R , Dornen A , Baars E , Chu J H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 165327
- [11] Shao J , Lu W , Lv X , Yue F Y , Li Z F , Guo S L , Chu J H 2006 *Rev. of Sci. Instrum.* **77** 063104
- [12] Shao J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1743 (in Chinese) [邵军 2003 物理学报 **52** 1743]
- [13] Kenworthy I , Capper P , Jones C L , Gosney J G , Coates W G 1990 *Semicon. Sci. Technol.* **5** 854
- [14] Sun L Z , Chen X S , Sun Y L , Zhou X H , Quan Z J , Duan H , Lu W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195206
- [15] Chakraborty P K , Bhattacharya S , Ghatak K P 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 053517
- [16] Shun L Z , Chen X S , Zhou X H , Sun Y L , Quan Z J , Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1756 (in Chinese) [孙立忠、陈效双、周孝好、孙沿林、全知觉、陆卫 2005 物理学报 **54** 1756]

Temperature-dependent absorption spectra investigation of shallow levels in HgCdTe grown by liquid phase epitaxy^{*}

Yue Fang-Yu¹⁾ Shao Jun^{1)†} Wei Yan-Feng²⁾ Lü Xiang¹⁾ Huang Wei¹⁾
Yang Jian-Rong²⁾ Chu Jun-Hao^{1,3)‡}

1) National Lab for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

2) Research Center for Advanced Materials and Devices , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

3) East China Normal University , ECNU-SITP Joint Laboratory , Shanghai 200062 , China)

(Received 23 October 2006 ; revised manuscript received 29 October 2006)

Abstract

Temperature-dependent absorption spectra in temperature range of 11—300 K are recorded for a series of unintentionally doped HgCdTe grown by liquid phase epitaxy. The abnormal energy shift of about 7—20 meV of absorption edge in the low temperature range (< 70 K) has been analyzed. The results suggest this phenomenon to be caused by the Hg vacancies and the abnormal red-shift is related to the composition and the carrier density of the materials. The Hg vacancy level is estimated to be at 20 meV above the valence band, which is well consistent with the results of Hg vacancy acceptor level calculated by the empirical expression. The results may provide a preliminary explanation that the bandgap obtained by the conventional transmission spectroscopy is slightly higher than the cutoff energy of the photocurrent response in practical device applications.

Keywords : HgCdTe , LPE , mercury vacancy , abnormal absorption

PACC : 7280E , 6855 , 7155E , 4225B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60676063 and 60221502) and Shanghai Municipal Committee of Science and Technology (Grant Nos. 05ZR14133 and 06JC14072).

† E-mail: jshao@mail.sitp.ac.cn