

Hg_{1-x}Cd_xTe 材料中的 Te 离子空位共振能级

黄晖^{1,2)} 许京军²⁾ 张存洲²⁾ 张光寅²⁾

(¹⁾昆明物理研究所, 云南, 昆明, 650223;

²⁾南开大学物理科学学院光子学中心, 天津, 300071)

摘要 利用拉曼显微镜在室温下对金属有机化合物气相外延(MOVPE)和液相外延(LPE)方法生长的 Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜材料以及用加速坩埚旋转布里奇曼(ACRT-Bridgman)和 Te 溶剂方法生长的 Hg_{1-x}Cd_xTe 体材料进行了系统研究. 在上述 4 种方法生长的材料的显微拉曼光谱中, 均发现在导带底上方且远高于材料导带底对应能级的显微荧光发光峰. 通过详细比较可以判定, 高于导带底约 1.5eV 的显微荧光起源于 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料中的 Te 离子空位与材料导带底的共振能级发光, 从而确定在碲镉汞材料中存在一个稳定的 Te 离子空位共振能级.

关键词 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料, Te 离子空位, 显微荧光, 拉曼显微镜.

Te ION VACANCY RESONANCE LEVEL IN Hg_{1-x}Cd_xTe MATERIALS

HUANG Hui^{1,2)} XU Jing-Jun²⁾ ZHANG Cun-Zhou²⁾ ZHANG Guang-Yin²⁾

(¹⁾Kunming Institute of Physics, Kunming, Yunnan 650223, China;

²⁾Photonics Research Center, College of Physical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract The MOVPE Hg_{1-x}Cd_xTe epitaxial film, LPE Hg_{1-x}Cd_xTe epitaxial film and Hg_{1-x}Cd_xTe bulk wafers grown by ACRT-Bridgman and Te solvent methods were measured by means of Raman microscopy in the room temperature. In all the experimental specimen, the micro-Photoluminescence emission centered above the bottom of Hg_{1-x}Cd_xTe conduction band about 1.5eV were observed for the first time. It is confirmed that the micro-photoluminescence was induced by the Te ion vacancy resonance level.

Key words Hg_{1-x}Cd_xTe materials, Te ion vacancies, micro-photoluminescence, Raman microscopy.

引言

自 1959 年 Lawson 等^[1]成功制备出 Hg_{1-x}Cd_xTe (碲镉汞)材料以来, Hg_{1-x}Cd_xTe 合金半导体因其特殊的物理学性能^[2-4], 成为制作本征型红外探测器的最佳材料. 由于红外探测器在军事技术和空间技术上的重要作用, 使得世界范围内对 Hg_{1-x}Cd_xTe 半导体材料的研究得以广泛进行, 是目前为止研究热度仅次于 Si 和 GaAs 的第三种半导体材料^[5]. 拉曼显微镜系统是近些年来发展的先进检测分析设备^[6], 作为材料的分析表征手段具有对样品无接触、无损伤等优点. 拉曼显微镜分析系统的信号探测部分采用了物镜收集方式, 增大了对信号光的收集角度, 使得系统对信号的收集效率大大提高; 拉曼显微镜系统中采用了凹陷滤波器(Notch filter), 过

滤了激发激光对拉曼信号的干扰, 提高了系统的探测灵敏度. 另外, 在拉曼显微镜系统上还可以方便地同时完成显微拉曼光谱和显微荧光光谱的分析测试.

自从我们在金属有机化合物气相外延(MOVPE)方法生长的 Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜样品中首次发现了位于 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料导带底上方且远高于导带底的显微发光^[7,8], 指出该显微荧光起源于 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料中阴性离子空位与 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料导带底发生共振的共振能级发光, 并且分析出该显微荧光的出现与否与 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料的结构质量的好坏有着强烈的关系后, 我们一直努力试图在用液相外延(LPE)方法生长的 Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜样品和 Hg_{1-x}Cd_xTe 体材料样品中也能发现相应的显微发光, 并确定相应的阴性离子空位共振能级为 Te 离子空位共振能级.

本文利用拉曼显微镜系统对 MOVPE、LPE 方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料以及用加速坩埚旋转布里奇曼 (ACRT-Bridgman) 和 Te 溶剂方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料进行了系统研究. 在上述 4 种方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的显微拉曼光谱中, 均发现了来源于导带底上方且远高于导带底对应能级的显微荧光发光峰. 通过详细比较判定, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中高于材料导带底约 1.5eV 的显微荧光起源于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中的 Te 离子空位与材料导带底的共振能级发光, 从而确定在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中存在一个稳定的与 Te 离子空位相关的 Te 离子空位共振能级.

1 实验

本实验所用的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品有 4 块: 一块是用 MOVPE 方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜样品, 组分为 $x=0.35$, 即 $Hg_{0.65}Cd_{0.35}Te$; 另一块是用 LPE 方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延薄膜, 组分为 $x=0.20$, 即 $Hg_{0.80}Cd_{0.20}Te$, 2 块外延薄膜样品均是在 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 衬底上生长的; 第三块是用 ACRT-Bridgman 方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料, 组分为 0.205, 即 $Hg_{0.795}Cd_{0.205}Te$; 第四块是用 Te 溶剂方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料, 组分为 0.20, 即 $Hg_{0.80}Cd_{0.20}Te$; 4 块样品分别编号为: movpemct、lpemct、metbr 和 mette.

4 块样品的显微拉曼谱和显微荧光谱测量是在英国产的 RENISHAW system 2000 拉曼显微镜系统上进行的, 采用单频 He-Ne 激光的 632.8nm 线作为激发源, 照在样品上的探测光束直径为 25 μ m, 采用 180 $^\circ$ 背向几何配置, 物镜放大倍数为 20 \times ; He-Ne 激

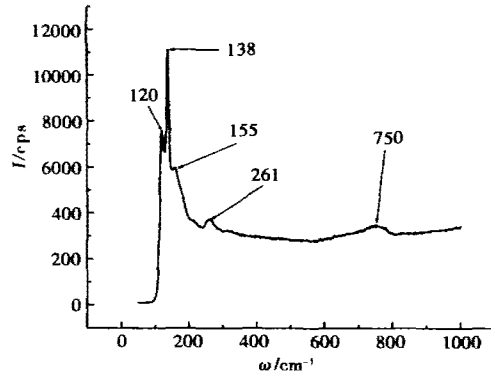


图 2 lpemct 在 50 ~ 1000 cm^{-1} 范围由 He-Ne 激光 632.8nm 激发的显微拉曼光谱
Fig.2 Micro-Raman spectrum of lpemct excited by He-Ne 632.8nm laser line in the spectral range 50 ~ 1000 cm^{-1}

光的功率约为 8mW, 照在样品上的功率密度将达到 MW/m^2 量级, 为防止烧灼损坏样品, 在下述的实验测量中均对激发光源作 10 倍至 100 倍不等的衰减, 以保证光谱测量结果的真实可靠. 由于拉曼显微镜的实验测量是微区测量, 在实际的测量中均采取了 5 \times 5 的逐点扫描测量, 逐点间的步长为 100 μ m.

2 实验结果与讨论

图 1 是样品 movpemct 在 500 ~ 900nm 光谱范围的典型显微荧光谱, 光谱曲线中以 632.8nm 为中心有约 20nm 的凹陷是由于拉曼显微镜系统中的凹陷滤波器滤去激发的 He-Ne 激光造成的. 由图 1 可知, 较强的显微荧光信号已经覆盖了拉曼斯托克斯及反斯托克斯信号. 显微荧光的发光中心位于 658nm, 换算为电子伏特标度为 1.88eV.

样品 lpemct 在光谱范围 50 ~ 1000 cm^{-1} 的显微

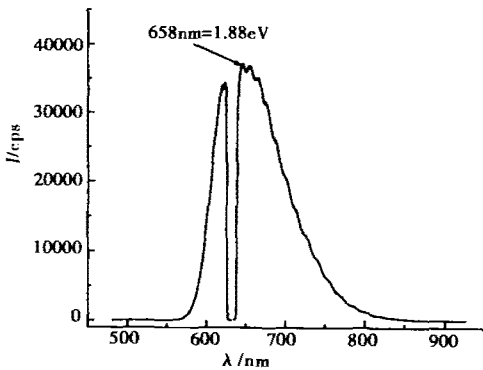


图 1 movpemct 在 500 ~ 900nm 范围由 He-Ne 激光 632.8nm 激发的显微荧光谱
Fig.1 Micro-photoluminescence spectrum of movpemct excited by He-Ne 632.8nm laser line in the spectral range 500 ~ 900nm

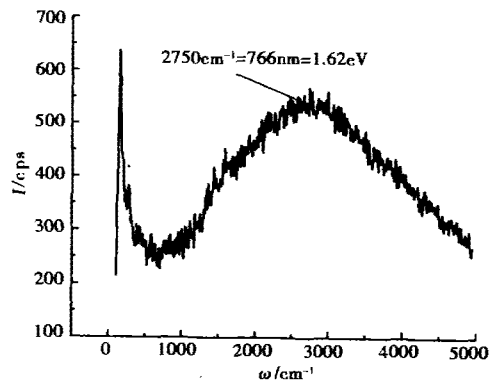


图 3 lpemct 在 50 ~ 1000 cm^{-1} 范围由 He-Ne 激光 632.8nm 激发的显微拉曼光谱
Fig.3 Micro-Raman spectrum of lpemct excited by He-Ne 632.8nm laser line in the spectral range 50 ~ 1000 cm^{-1}

拉曼谱如图 2 所示, 曲线中有 5 个明显的拉曼散射峰, 分别位于 120cm^{-1} 、 138cm^{-1} 、 155cm^{-1} 、 261cm^{-1} 和 750cm^{-1} , 其中 120cm^{-1} 来源于类 - HgTe 的 TO_1 晶格振动模, 138cm^{-1} 属于类 - HgTe 的 LO_1 声子振动模, 155cm^{-1} 产生于类 - CdTe 的 TO_1 和 LO_1 声子振动的混合贡献, 261cm^{-1} 来自 $\text{TO}_{1(\text{类-HgTe})} + \text{LO}_{1(\text{类-HgTe})}$ 的双声子过程, 750cm^{-1} 估计是和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料表面氧化相关的声子振动峰。

样品 *lpemct* 在光谱范围 $50 \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 的典型光谱如图 3 所示, 从图中可以看出, 除了 $50 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围的显微拉曼谱信号部分, 在 $1000 \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围还存在明显的显微荧光谱信号部分, 显微荧光部分的显微荧光中心位于 2750cm^{-1} , 即 766nm 和 1.62eV 。

我们的显微拉曼实验是在室温下进行的, 实验的温度约为 300K 。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的带隙 (禁带宽度) E_g 可以由以下表达式给出^[9]:

$$E_g = -0.302 + 1.93x + 5.35(1-2x)(10^{-4})T - 0.81x^2 + 0.832x^3 \quad (1)$$

式(1)中代入 $T=300\text{K}$ 和 $x=0.35$, 可计算出 $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Te}$ 的 E_g 值约为 0.36eV ; 代入 $T=300\text{K}$ 和 $x=0.20$, 可计算出 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 的 E_g 值约为 0.15eV 。

样品 *movpemct* ($\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Te}$) 显微荧光中心约在 1.88eV , 即荧光中心位于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x=0.35$) 材料导带底上方约 $1.88\text{eV} - 0.36\text{eV} = 1.52\text{eV}$ 的位置。

样品 *lpemct* ($\text{Hg}_{0.80}\text{Cd}_{0.20}\text{Te}$) 显微荧光中心约在 1.62eV , 即荧光中心位于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x=0.20$) 材料导带底上方 $1.62\text{eV} - 0.15\text{eV} = 1.47\text{eV}$ 的位置。

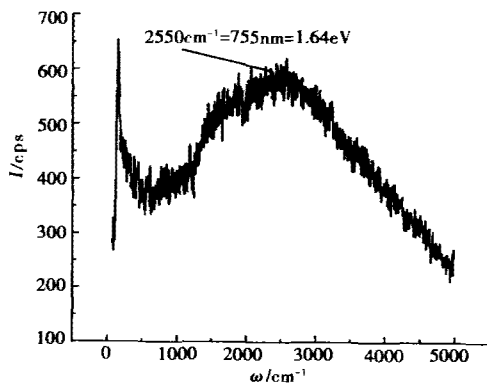


图 4 *metbr* 在 $50 \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围由 He-Ne 激光 632.8nm 激发的显微拉曼光谱

Fig. 4 Micro-Raman spectrum of *metbr* excited by He-Ne 632.8nm laser line in the spectral range $50 \sim 5000\text{cm}^{-1}$

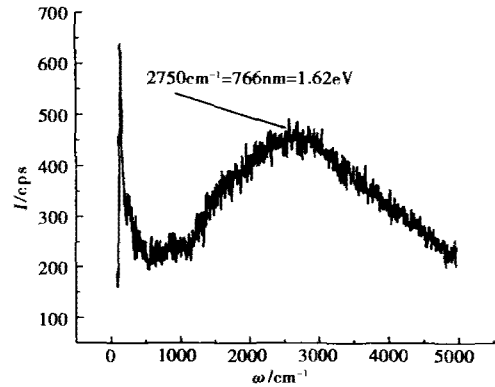


图 5 *mette* 在 $50 \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围由 He-Ne 激光 632.8nm 激发的显微拉曼光谱

Fig. 5 Micro-Raman spectrum of *mette* excited by He-Ne 632.8nm laser line in the spectral range $50 \sim 5000\text{cm}^{-1}$

由此可见, 在 2 块不同组分 ($x=0.35$ 和 $x=0.20$) 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜样品中均观察到了高于导带底约 1.5eV 显微发光的实验结果, 并且因为不同组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的发光中心不同, 分别位于 1.88eV 和 1.62eV , 从而排除了显微荧光来源于样品表面氧化物的可能性。

Swarts 等在参考文献[10]中用紧束缚方法计算理想完整的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的能带结构, 在考虑到 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中阴性离子空位的影响时, 他们的计算结果发现始终存在一个阴性离子空位态与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料导带底发生共振的高于导带底 1.5eV 左右的共振能级存在, 他们的计算结果又被 Wang 等^[11]用有效质量方法的理论计算所验证, 但该阴性离子空位共振能级仅为理论的计算结果, 在实验中从未被观察到过。

由于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料本身的物理学性质, 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜中存在着大量的缺陷中心, 相应的也存在大量的荧光复合中心, 所以通常在室温下观察不到上述的荧光结构。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的光致荧光通常须在 77K 以下的低温下测量。随着外延生长技术的提高, 所生长的样品结构质量得到了极大的改善, 相应的荧光复合中心大大减少, 阴性离子空位趋向有序排列, 与之对应的共振能级变得稳定, 所以我们在 *movpemct* 和 *lpemct* 样品中观察到了与阴性离子空位共振能级相对应的显微荧光峰。显微荧光中心均在相应样品的导带底上方约 1.5eV , 与参考文献[10]和[11]的理论计算结果相符合。

在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中, 能存在大量的阴性离子空位且能与导带底形成较稳定的共振能级的阴性离

子,推测应该为 Te 离子,为此,我们用相同的实验条件测量了大量的经 X 射线检测评价为结构质量好的 ACRT-Bridgman 和 Te 溶剂方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料晶片. 实验结果是:仅在 N 型的 ACRT-Bridgman $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料晶片和 N 型的 Te 溶剂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料晶片中能够观察到与图 1 和图 3 相类似的显微荧光峰,典型的光谱如图 4 和图 5 所示.

因为造成 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料呈 N 型的主要因素有 2 个:一是 Hg 原子的填隙,二是 Te 离子的空位,所以在 N 型的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中有可能存在大量的 Te 离子空位. 而 P 型 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中主要存在的是使材料呈 P 型的 Hg 原子的空位和 Te 原子的填隙,所以只能在 N 型的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体晶片中发现上述的显微荧光,在 P 型的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体晶片中观察不到相应的显微荧光是合理的,同时也证明了在上述 4 种方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中观察到的显微荧光是起源于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中与 Te 离子空位相关的共振能级.

从图 4 和图 5 中可以看出,在光谱范围 $50 \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 存在 2 个区域,即 $50 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围的显微拉曼谱区和 $1000 \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 的显微荧光谱区. 显微拉曼谱区域的信号与图 2 相似, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料在室温下的禁带宽度 E_g 可以采用公式(1)计算. 经过计算,样品 metbr 的显微中心在导带底上方约 1.48eV ;样品 mctte 的显微荧光中心在导带底上方约 1.47eV .

至此,我们可以判定, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中高于材料导带底约 1.5eV 的显微荧光起源于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中的 Te 离子空位与材料导带底的共振能级发光,从而可以确定在结构质量好的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中存在一个稳定的与 Te 离子空位相关的 Te 离子空位共振能级.

3 结语

本文利用拉曼显微镜在室温下对 MOVPE 和 LPE 方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料以及 ACRT-Bridgman 和 Te 溶剂方法生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料进行了系统研究,在上述 4 种方法生长的不同组分 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的显微拉曼光谱中,均发现了在导

带底上方且远高于导带底对应能级的显微荧光发光峰. 通过详细比较,可以判定, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中高于导带底约 1.5eV 的显微荧光起源于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中的 Te 离子空位与导带底的共振能级发光. 从而确定在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中存在一个稳定的与 Te 离子空位相关的 Te 离子空位共振能级.

REFERENCES

- [1] Lawson W D, Nielson S, Putley E H, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe. *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **9**: 325—329
- [2] Broudy R M, Mazurczyk V J. *Semiconductors and Semimetals*. New York: Academic Press, 1981, **18**: 157—161
- [3] Brice J, Capper P. eds. *Properties of Mercury Cadmium Telluride*. EMIS Datareview Series 3. London: IEE-INSPEC 1987; chap. 1
- [4] Capper P ed. *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*. EMIS Datareview Series 10. London: IEE-INSPEC 1994; chap. 1
- [5] Capper P ed. *Gap II-IV Compounds for Optoelectronic and Electromagnetic Applications*. London: Chapman & Hall Press, 1997
- [6] Turrell G, Corset J, eds. *Raman Microscopy-Developments and Applications*. New York: Academic Press, 1996; Chap. 2
- [7] Huang H, Xu J J, Qiao H J, et al. Micro-photoluminescence and micro-Raman spectra of MOCVD HgCdTe/CdZnTe epitaxial films. *Semicondors Science and Technology*. 2001, **16**: L85—L88
- [8] HUANG Hui, XU Jing-Jun, WANG Ji-You, et al. Photoluminescence of HgCdTe/CdZnTe epitaxial films grown by MOCVD. *Chinese J. of Luminescence* (黄晖,许京军,王吉有,等. MOCVD 外延 HgCdTe/CdZnTe 薄膜的光致发光. *发光学报*), 2002, **23**(2): 133—136
- [9] Capper P. Direct energy gap of HgCdTe. In: Capper Peter ed. *Properties of Narrow-Gap Cadmium-based Compounds*. EMIS Datareviews Series 10. London: IEE-INSPEC, 1994, 207—211
- [10] Swarts C A, Daw M S, McGill T C. Bulk vacancies in Cd_{1-x}Hg_xTe. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, **21**: 198—200
- [11] Wang C L, Wu S, Pan D S. Application of generalized effective mass theory to some native point defects in Hg_{1-x}Cd_xTe. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1983, **A 1**(3): 1631—1632