

# Hg<sub>0.72</sub>Cd<sub>0.28</sub>Te 扫描隧道谱的模型解释

肖正琼<sup>1</sup>, 戴昊光<sup>1</sup>, 刘欣扬<sup>2</sup>, 陈平平<sup>2</sup>, 查访星<sup>1\*</sup>

(1. 上海大学 理学院 物理系, 上海 200444;

2. 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)

**摘要:** 本工作利用截面扫描隧道显微镜(XSTM)研究了分子束外延生长的Hg<sub>0.72</sub>Cd<sub>0.28</sub>Te薄膜。扫描隧道谱(STS)测量表明, 此碲镉汞材料的电流-电压(I/V)隧道谱呈现的零电流平台宽度(隧道谱表观带隙)比其实际材料带隙增大大约130%, 说明存在明显的针尖诱导能带弯曲(TIBB)效应。STS三维TIBB模型计算发现低成像偏压测量时获取的I/V隧道谱数据与理论计算结果有令人满意的一致性。然而较大成像偏压时所计算的I/V谱与实验谱线在较大正偏压区域存在一定偏离。这是目前的TIBB模型未考虑带带隧穿、缺陷辅助隧穿等碲镉汞本身的输运机制对隧道电流的影响造成的。

**关键词:** 扫描隧道显微镜; 扫描隧道谱; HgCdTe; 针尖诱导能带弯曲

中图分类号: O472+.1

文献标识码: A

## Model interpretation of Hg<sub>0.72</sub>Cd<sub>0.28</sub>Te scanning tunneling spectra

XIAO Zheng-Qiong<sup>1</sup>, DAI Hao-Guang<sup>1</sup>, LIU Xin-Yang<sup>2</sup>, CHEN Ping-Ping<sup>2</sup>, ZHA Fang-Xing<sup>1\*</sup>

(1. Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** The cross-sectional scanning tunneling microscopy (XSTM) technique was used to study the cleaved surface of Hg<sub>0.72</sub>Cd<sub>0.28</sub>Te grown by molecular beam epitaxy. Measurements of scanning tunnel spectroscopy (STS) show that the width of zero current plateau (the apparent tunneling gap) of current-voltage (I/V) spectra is about 130% larger than the practical band gap of the material, implying the existence of obvious tip-induced band bending (TIBB) effect with the measurement. Based on the 3D TIBB model, the STS data can however be interpreted and the calculated I/V spectra are in good agreement with the measurement. Nevertheless, certain deviation appears for those I/V data which were acquired with a large imaging bias. This is because the current TIBB model does not take into account the transport mechanism of the material itself, for which the band-to-band tunneling, trap assisted tunneling etc. could be non-negligible factors for the tunneling.

**Key words:** scanning tunneling microscopy; scanning tunneling spectroscopy; HgCdTe; tip-induced band bending

## 引言

扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)是扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)形貌成像以外最重要一种功能,对表面电子性质研究具有极为重要的意义。然而,对 STS 测量结果的解释却是比较复杂的问题,通常涉及不同物理因素的影响,如针尖诱导能带弯曲效应<sup>[1-6]</sup>、

镜像势<sup>[7]</sup>等。对于半导体材料而言,STS测量所给出的电流-电压隧道谱通常在零电压附近有一个明显的零电流平台,它的宽度与半导体的能带带隙有着直接关系。通常对于高表面缺陷材料<sup>[8]</sup>,表面电荷可对半导体体内形成较强的电场屏蔽效应,此时平带模型成立,上述零电流平台宽度就等于半导体带隙大小。然而很多情况下 STM 实验中施加在针尖

收稿日期: 2023-08-31, 修回日期: 2023-10-28

Received date: 2023-08-31, revised date: 2023-10-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61874069)

Foundation item: Supported by the General Program of National Natural Science Foundation of China (61874069)

作者简介(Biography): 肖正琼(1998—),女,湖南衡阳人,硕士研究生,主要研究领域为半导体扫描隧道显微镜。E-mail: 1731523428@qq.com

\*通讯作者(Corresponding author): E-mail: fxzha@shu.edu.cn

和样品间的电压,类似于金属-绝缘层-半导体(metal-insulator-semiconductor, MIS)结构的栅电压,总有部分降落在半导体侧的自表面到体内的一定空间范围内,形成针尖诱导能带弯曲(tip-induced band bending, TIBB)电势。当存在 TIBB 效应时,实际观察到隧道谱表观带隙必然大于材料带隙,此现象在我们早期关于碲镉汞的 STM 实验中就被观察到<sup>[9]</sup>。

因此,要使 STS 这一功能在半导体电子结构研究中深入有效地发挥作用,需要建立隧道谱定量诠释的物理模型。由 Feenstra 等人发展起来的 TIBB 模型,被证明是一种可以定量分析半导体 STS 实验结果的较成功的模型,不过迄今见于文献的主要是 TIBB 模型对 III-V 族半导体材料的分析应用<sup>[10-16]</sup>。关于 II-VI 族半导体应用的案例则很少。尤其是碲镉汞材料,尽管它在红外探测器领域的地位毋庸置疑,但是 STM 对这一材料的研究应用很少。据我们了解,碲镉汞的扫描隧道谱的定量模型分析工作更是迄今尚未见于文献报道。我们课题组在 STM 关于碲镉汞的表征应用上已进行了一些开拓性的工作<sup>[9,17-19]</sup>,本工作中我们尝试应用 TIBB 模型对碲镉汞 STS 测量结果进行理论分析并获得了令人满意的结果。这对于 STM/STS 这一重要表征技术对碲镉汞这一材料的表征应用将起到重要推动作用。

## 1 实验细节

实验样品是利用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)系统(DCAR450, Turku, Finland)在 GaAs(211)B 衬底上生长的  $\text{HgCdTe}$ (211)晶向的薄膜。生长前 GaAs(211)衬底在 350 °C 的预处理室中预脱气 60 min,在生长室 590 °C 下脱氧。使用固体 CdTe 源,代替 Cd 和 Te 源生长  $\text{HgCdTe}$  薄膜。生长过程中使用反射式高能电子衍射仪(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)进行实时监测晶格质量。缓冲层生长初始阶段采用 ZnTe/CdTe 复合缓冲层(生长温度 260 °C),CdTe 缓冲层厚度为 1.1  $\mu\text{m}$ 。 $\text{HgCdTe}$ (211)外延层生长在 151 °C 下进行, $\text{Hg/Te/CdTe}$  的束流等效压力(BEP)比约为 125 : 1.56 : 1。 $\text{Hg}$  的 BEP 值约为  $4.5 \times 10^{15}$  Torr。 $\text{Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Te}$  层厚度为 2.7  $\mu\text{m}$ 。通过室温下傅里叶光谱的透射谱测试给出所获得的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  薄膜组分的室温带隙为 0.27 eV,进而根据褚-徐-汤(Chu-Xu-Tang, CXT)经验公式<sup>[20]</sup>,计算出对应组分值  $x \approx 0.28$ 。另外,样品为非故意掺杂。室温下,霍尔测量给出的  $\text{HgCdTe}$  层的载流子浓度为  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

测量仪器为德国 Omicron LT-STM 型测量系统,测量真空度维持在  $(1.0 \sim 3.0) \times 10^{-10}$  mbar 的超高真空条件。样品测量采用截面扫描隧道显微镜(Cross-sectional scanning tunneling microscopy, XSTM)测量方法,即将上述外延生长的薄层样品竖直夹持在 XSTM 测量专用样品托中,在快速进样室的超高真空环境中解理样品并转移至 STM 测量室实现样品解理面的原位测量。XSTM 的具体操作方法见于我们已发表的其他工作<sup>[5]</sup>,这里不再赘述。STM 实验成像参数设置为:隧穿偏压选取范围为 0.3~1.6 V,参考电流设置为 10 pA。测量在室温下进行。在 STM 探针扫描成像的过程中,通过以下方式实现隧道谱测量:探针定位在任一图像位置然后断开扫描反馈环路,在预设电压范围内实施电压扫描并同时记录隧道电流,从而给出原位的电流-电压隧道谱的测量结果。

## 2 实验结果与讨论

图 1(a)为 50 nm 范围的  $\text{HgCdTe}$  局域形貌图,该处观测到的样品表面较为平整,形貌的高度起伏约为 0.2 nm。进行 STS 测量时,由于样品表面局域表面态的影响,不同空间位置给出的隧道谱线形有一定差异<sup>[5]</sup>,为了获得样品表面隧道谱的一般规律特征,我们需要对空间不同位置测量到的 STS 曲线进行统计分析<sup>[5,8]</sup>。这里需指出的是,虽然很多文献在分析  $I-V$  数据时习惯对  $I-V$  数据作微分处理后基于  $dI/dV$  谱进行讨论,但数值微分处理会引入较大噪声,而必要的平滑处理则会给谱线特征结构的准确指认带来不确定性<sup>[5,8]</sup>。故本文的数据分析基于未作任何处理的原始谱线数据。图 1(b)给出在样品表面随机的 10 个位置测量的  $I/V$  谱线叠加在一起的情形,可以看到这些谱线显示了较好的一致性,所显示的零电流平台平均宽度为  $(0.61 \pm 0.03)$  eV。相比该碲镉汞样品的室温实际带隙 0.27 eV,上述表观带隙要增大约 130%,这一颇大的零电流平台宽度意味着存在较强的针尖诱导能带弯曲效应。其物理图像可通过图 2 给予定性解释。

图 2(a)和(b)分别是样品相对针尖加正、负偏压时的隧穿能带图。由于正偏压下能带向上弯曲,负偏压则能带向下弯曲。实验测量到的隧穿电流不为零点的起始点分别发生在针尖费米能级与表面处导带底  $V_C$  和价带顶  $V_V$  对齐的位置,这意味着实际观察到的零电流平台宽度必然大于材料带隙,即有  $e(V_C + |V_V|) > E_g$ 。其中  $V_C$  和  $V_V$  的取值可以应用

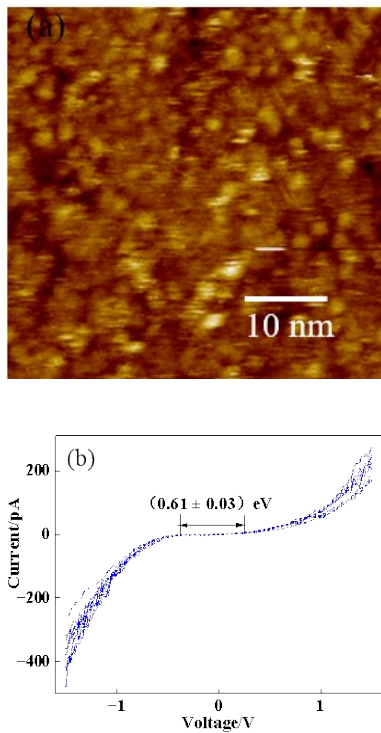


图1  $\text{Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Te}$  的 STM 成像和 STS 测量数据: (a)  $\text{Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Te}$  的 STM 形貌图; (b) 典型  $I-V$  隧道谱

Fig. 1 STM image and STS data of  $\text{Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Te}$ : (a) an STM image of  $\text{Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Te}$ ; (b) typical  $I-V$  STS data

Feenstra 等人发展起来的 TIBB 模型进行定量计算<sup>[5,12]</sup>。本实验碲镉汞样品所涉及的计算参数见表 1。其中针尖-样品距离和表面态密度参数为拟合参数,其他均为与材料本身性质相关的确定参数。由此给出的导带/价带带边电势随隧穿电压的变化如图 2(c) 所示。其中  $V_c$  和  $V_v$  的取值由针尖费米能级 (图中虚线) 与价带和导带交点确定。 $V_c$  和  $V_v$  已在图中标出,分别为  $-0.35 \text{ eV}$  和  $0.23 \text{ eV}$ 。由此给出的零电流平台宽度约为  $0.58 \text{ eV}$ ,非常接近图 1(b) 所给出的测量结果。

对上述 TIBB 模型结果的更充分的验证可通过实验  $I-V$  谱和理论计算结果比较来获得<sup>[5,15-16]</sup>。为了较清楚地与模型计算谱线对比,随机选取 4 条测量谱线分别在图 3(a)~(d) 单独给出。图中黑线均为实验测量数据,图中还标出零电流平台在正负电压区的拐点位置。红色曲线来自 TIBB 模型计算的  $I/V$  谱。可以看到这几组实验谱线整体线型都与理论计算曲线很好地吻合。

在 STS 实验中,如果保持隧穿电流不变而改变

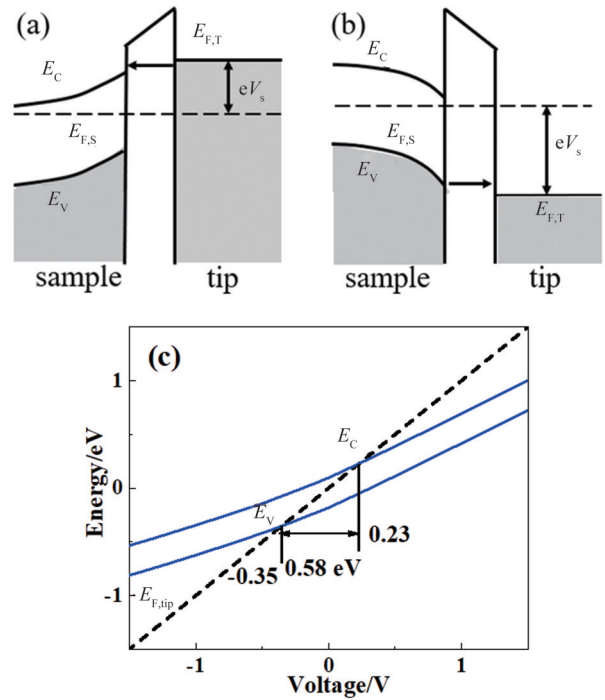


图2 隧穿能带图和针尖诱导能带弯曲 (TIBB) 电势的计算: (a) 和 (b) 分别为正、负偏压时 TIBB 模型下的隧穿能带图,  $E_{F,S}$  和  $E_{F,T}$  分别表示样品和针尖的费米能级; (c) 中蓝色线为模型计算出的  $\text{HgCdTe}$  导带和价带带边电势能随样品偏压的变化,虚线为针尖费米能,它在正、负偏压时分别与带边的交点定义了零电流平台宽度的边界。对应箭头所指的宽度为模型所预言的表观带隙

Fig. 2 Energy band diagram of tunneling and calculation of the potential of tip-induced band bending (TIBB): (a) and (b) are energy band diagrams for the positive and negative sample biases, respectively.  $E_{F,S}$  and  $E_{F,T}$  represent the Fermi levels of sample and tip, respectively; (c) blue lines are the calculated variation of surface potential of  $\text{HgCdTe}$  with the sample bias by TIBB model. The dashed line designates the variation of Fermi level of tip, whose intercrosses with the blue lines define the onsets of tunneling current and their distance as designated by the horizontal arrow predicts the apparent band gap measured

表1 用于针尖诱导能带弯曲模型计算的主要参数

Table 1 Main parameters for the calculation with the TIBB model

TIBB model	
带隙/eV	0.27
针尖-样品距离/nm	0.66
掺杂浓度/ $\text{cm}^{-3}$	$1.5 \times 10^{16}$
电子有效质量	0.0024
轻空穴有效质量	0.1
重空穴有效质量	0.55
表面态密度/ $(\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1})$	$1 \times 10^{11}$
电子亲和能/eV	4.6
接触势/eV	0.093

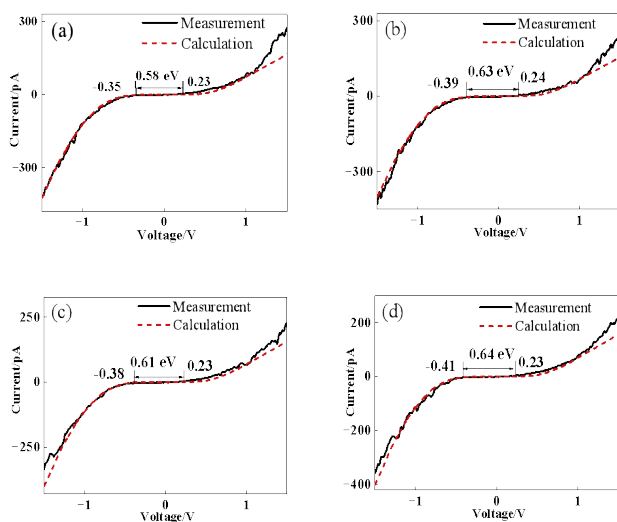


图3  $\text{HgCdTe}$ 的隧道电流计算结果与0.32 V成像偏压下测量结果的对比:(a)~(d)分别给出的四条黑色的 $I/V$ 谱线为测量结果,红色虚线为计算结果

Fig. 3 Comparison of the calculation (red dotted line) with four experimental  $I-V$  spectra (black solid lines) measured under the imaging bias of 0.32 V

成像偏压,则会改变针尖和样品表面距离,进而也会改变隧道结电压和能带弯曲电势。为了进一步检验TIBB模型对描述隧道谱测量结果的有效性,我们保持参考电流仍为10 pA,而将成像偏压设为1.6 V,由此获得一组STS测量结果,如图4(a)~(d)所示。图4中黑线为实验结果,红线为理论计算结果。计算中除了针尖-表面距离为0.73 nm(图3的分析中此参数为0.66 nm),其他计算参数与计算图3中谱线所使用参数值均保持一致。可以看到计算整体结果仍然与实验结果较好地吻合,充分说明了我们所使用模型的自洽性和有效性。

不过我们注意到,图4中在正电压变得较大时,计算和实验谱线发生了较大偏离。对此我们给出如下定性的解释:发生隧穿时半导体与针尖之间所施加的电压为正或负,半导体的输运机制是不同的。由于本实验样品碲镉汞为n型,样品相对针尖为负电压时隧穿电流由样品多数载流子(电子)到针尖的隧穿主导。此时半导体界面区电势有利于多子聚集,有充分的载流子供给,隧穿电流电压关系由真空隧穿势垒决定。当样品施加正电压时,对于n型半导体表面区为反向电压偏置状态。如果是平衡态,半导体界面电压反偏有可能形成反型,但是因隧穿时间远远短于形成反型所需的少子产生时间,故反向偏压隧穿条件下半导体表面难以反

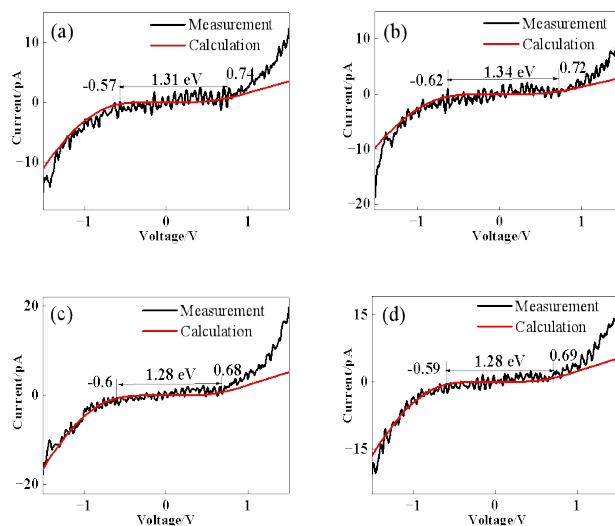


图4  $\text{HgCdTe}$ 的隧道电流计算结果与1.60 V成像偏压下测量结果的对比:(a)~(d)分别给出的四条黑色的 $I/V$ 谱线为测量结果,红色实线为计算结果

Fig. 4 Comparison of the calculation (red solid line) with four experimental  $I-V$  spectra (black solid lines) measured under the imaging bias of 1.60 V

型,从而导致半导体在正偏压隧穿时表面为耗尽状态。理想情况下,仅当足够高的反偏电压使得针尖费米能级与表面价带顶对齐时才有隧道电流产生。不过对于碲镉汞系窄禁带半导体,一定的反偏耗尽电压就可以在半导体内诱导带带隧穿以及缺陷辅助隧穿等电荷输运过程<sup>[21]</sup>,使得电流供给大于仅由真空隧道结决定的隧道电流,故图4中显示的测量电流随电压变化的趋势呈现出在较大正电压时测量电流比模型预言电流值明显增大的特征。如要更精确地描述碲镉汞在较大偏压下的STS谱线型还应纳入反偏压时半导体的输运机制,相关模型有待进一步发展。

### 3 结论

本工作利用XSTM实验方法测量了分子束外延生长的n型 $\text{Hg}_{0.72}\text{Cd}_{0.28}\text{Te}$ 扫描隧道谱。室温测量的 $I/V$ 隧道谱显示,其零电流平台宽度比样品实际带隙增大130%,这一明显展宽源于针尖-样品偏压产生的TIBB效应。应用计入TIBB效应的隧穿模型,可以较准确地预言实验测量的零电流平台宽度。TIBB隧穿模型还可以较准确地给出 $I/V$ 理论谱线。较大偏压时理论计算结果与实验测量谱线发生较明显偏离,这是由于较大反向偏压作用于碲镉汞时所诱导的碲镉汞本身载流子输运机制叠加于隧道

电流,而这一机制尚未被纳入目前隧道谱的TIBB模型中。本工作所揭示的隧道谱机制对于进一步将STM/STS这一物理手段应用于表征和分析碲镉汞材料具有重要参考价值。

## References

- [1] HUANG B C, CHIU Y P, HUANG P C, *et al.* Mapping band alignment across complex oxide heterointerfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2012, **109**(24): 246807.
- [2] LEE D H, GUPTA J A. Tunable field control over the binding energy of single dopants by a charged vacancy in GaAs [J]. *Science*, 2010, **330**(6012): 1807–1810.
- [3] TIAN Z, GAN Y, ZHANG T, *et al.* Isotropic charge screening of anisotropic black phosphorus revealed by potassium adatoms [J]. *Physical Review B*, 2019, **100**(8): 085440.
- [4] WIJNHEIJMER A, GARLEFF J, TEICHMANN K, *et al.* Enhanced donor binding energy close to a semiconductor surface [J]. *Physical review letters*, 2009, **102**: 166101.
- [5] DAI Hao-Guang, ZHA Fang-Xing, CHEN Ping-Ping. Theoretical explanation of scanning tunneling spectrum of cleaved (110) surface of InGaAs [J]. *Acta Physica Sinica*. (戴昊光, 查访星, 陈平平. InGaAs(110)解理面的扫描隧道谱的理论诠释. *物理学报*), 2021, **70**(19): 196801.
- [6] TIMM R, FEENSTRA R M, EISELE H, *et al.* Contrast mechanisms in cross-sectional scanning tunneling microscopy of GaSb/GaAs type-II nanostructures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(9): 5688.
- [7] SHAO F, ZHA F X, PAN C B, *et al.* Scanning tunneling spectroscopy of single-wall carbon nanotubes on a polymerized gold substrate [J]. *Physical Review B*, 2014, **89**(8): 085423.
- [8] ZHA F X, ZHANG Q Y, DAI H H, *et al.* The scanning tunneling microscopy and spectroscopy of GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> films of a few-nanometer thickness grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Semiconductors*, 2021, **42**(9): 092101.
- [9] ZHA F X, LI M S, SHAO J, *et al.* Implication of exotic topography depths of surface nanopits in scanning tunneling microscopy of HgCdTe [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(14): 141604.
- [10] DONG Y, FEENSTRA R M, SEMTSIV M P, *et al.* Band offsets of InGaP/GaAs heterojunctions by scanning tunneling spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(7): 073704.
- [11] FEENSTRA R M. Electrostatic potential for a hyperbolic probe tip near a semiconductor [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures*, 2003, **21**(5): 2080–2088.
- [12] FEENSTRA R M. A prospective: Quantitative scanning tunneling spectroscopy of semiconductor surfaces [J]. *Surface Science*, 2009, **603**(18): 2841–2844.
- [13] FEENSTRA R M, DONG Y, Semtsiv M P, *et al.* Influence of tip-induced band bending on tunnelling spectra of semiconductor surfaces [J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(4): 044015.
- [14] JAGER N D, WEBER E R, URBAN K, *et al.* Importance of carrier dynamics and conservation of momentum in atom-selective STM imaging and band gap determination of GaAs (110) [J]. *Physical Review B*, 2003, **67**(16): 165327.
- [15] JAGER N D, EBERT P, URBAN K, *et al.* Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of semi-insulating GaAs [J]. *Physical Review B*, 2002, **65**(19): 195318.
- [16] JAGER N D, MARSO M, SALEMERON M, *et al.* Physics of imaging p-n junctions by scanning tunneling microscopy and spectroscopy [J]. *Physical Review B*, 2003, **67**(16): 165307.
- [17] ZHA F X, HONG F, PAN B-C, *et al.* Atomic resolution on the (111)B surface of mercury cadmium telluride by scanning tunneling microscopy [J]. *Physical Review B*, 2018, **97**(3): 035401.
- [18] REN Xiu-Rong, ZHA Fang-Xing. Band gap determination of HgCdTe by ultra high vacuum scanning tunneling spectroscopy [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*. (任秀荣, 查访星. 超高真空扫描隧道谱实验对碲镉汞室温带隙的直接测定. *红外与毫米波学报*), 2013, **32**(2): 145–149.
- [19] WANG Qing-Yu, REN Xiu-Rong, LI Mao-Seng, *et al.* Scanning tunneling spectra for the etched surface of p-type HgCdTe [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*. (王庆余, 任秀荣, 李茂森, 等. 液相外延p型碲镉汞表面区与腐蚀凹坑的不同扫描隧道谱特征. *红外与毫米波学报*), 2012, **31**(3): 222–225.
- [20] CHU Jun-Hao. *Narrow band gap semiconductor physics* [M]. Beijing: Science Press(褚君浩. *窄禁带半导体物理学*. 北京: 科学出版社), 2005: 165.
- [21] KINCH M A. *Fundamentals of infrared detector materials* [C]. Bellingham: WA SPIE Press, 2007: 82–86.