

# CdTe 单晶的红外消光特性

杨柏梁<sup>1</sup> 石川幸雄<sup>2</sup> 一色实<sup>2</sup>

(1 中国科学院长春物理研究所 长春 130021)  
(2 日本东北大学素材工学研究所)

**摘要** 本文模拟计算了 CdTe 中 Te 沉淀相对红外光的散射吸收作用及其对入射光能量和 Te 沉淀相尺寸的依赖关系, 根据光透射比分别处理了 CdTe 的吸收和 Te 沉淀相的散射吸收消光作用. 结合光致发光和电学特性的研究, 讨论了 Cd 气氛中的退火对 CdTe 晶体的红外消光特性的影响.

PACC: 6170Q, 7220, 3220F, 0365

## 1 引言

在用作红外材料 CdZnHgTe 和 CdHgTe 外延生长的衬底或缓冲层以及红外探测器的窗口时, 要求 CdTe 单晶对所研究区域的红外光有较高的且随能量变化平稳的透射比. n 型 CdTe 晶体中自由载流子的吸收和 p 型材料中价带内各种跃迁过程对红外透过特性的影响已广泛报道过. 但是目前对 CdTe 晶体中红外消光特性的理解还没有定论<sup>[1,2]</sup>, 尤其是从熔体中生长的 CdTe 晶体中常常存在相当数量的 Te 析出物和沉淀相<sup>[3]</sup>, 而有关其对红外光的消光特性的研究报道却很少, 在以往的研究中常被忽略.

使用高纯的 CdTe 晶体, 利用在 Cd 气氛中的退火实验, 结合光致发光和电学特性的研究, 本文探讨了 CdTe 中红外消光的几种起因. 同时, 还模拟计算了 Te 沉淀相的红外消光作用, 根据透射比分别研究了 CdTe 的吸收消光和 Te 沉淀相的散射吸收消光.

## 2 CdTe 中的红外消光及 Te 沉淀相消光的计算

假定: (1) 平面光波从非吸收性介质 (如空气或真空) 垂直入射到所研究的介质, (2)  $K^2 \ll n^2$ , 即介质材料的消光系数远小于折射率, (3) 样品材料的厚度远大于光波长, 那么, 半导体材料的透射比可用下面的简化式来表示<sup>[4]</sup>:

$$T = \{(1 - R)^2 \exp(-(\alpha + \sigma)d)\} / \{1 - R^2 \exp(-2(\alpha + \sigma)d)\} \quad (1)$$

$$R = \{(n - 1)^2 + K^2\} / \{(n + 1)^2 + K^2\} \quad (2)$$

杨柏梁 男, 1965 年出生, 研究员, 1987 年毕业于吉林大学电子科学系获理学学士学位, 1996 年于日本东北大学获工学博士学位, 现在中国科学院长春物理研究所从事液晶显示和半导体材料与器件的研究

1998-07-02 收到, 1999-01-15 定稿

这里  $T$  是红外光透射比;  $R$  为反射率;  $n$  为折射率;  $d$  为样品材料厚度;  $\alpha$  为介质材料吸收系数;  $\sigma$  为介质中缺陷散射吸收系数;  $K = (\sigma + \alpha) \lambda / 4\pi$  是消光系数 而对高纯半导体材料, 当  $K$  远远小于  $n$  时, (2) 式又可以简化为:

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \tag{3}$$

消光系数  $K$  可以根据(1)和(2)式从实验获得的光透射比推算得到, 很多研究工作报道过 CdTe 的红外吸收系数与能量有如下关系<sup>[6,7]</sup>

$$\alpha \propto (1/h\nu)^m \tag{4}$$

$m$  在 2.3~ 3.5 之间, 取决于入射光波能量和各种吸收机制 但是这些工作都忽略了晶体中缺陷的消光作用, 很少分别研究处理  $\alpha$  和  $\sigma$  对  $K$  的贡献 在 CdTe 晶体中,  $\sigma$  主要来自 Te 沉淀相的散射吸收 为此, 我们首先对 Te 沉淀相对红外光的散射吸收进行了模拟计算 模型基于: (1) Te 沉淀相是各向同性的球体, (2) CdTe 介质是非吸收性的, (3) 在所研究的波段内 CdTe 的折射率为常数 Te 沉淀相对光波的散射和吸收分别由 Te 折射率的实部和虚部决定<sup>[8]</sup>.

如果设定  $N$  为 Te 沉淀相的密度,  $Q_{\text{abs}}(h\nu)$  和  $Q_{\text{sca}}(h\nu)$  分别为 Te 沉淀相对入射光波的吸收和散射截面, 则有<sup>[9]</sup>:

$$\sigma(h\nu) = N (Q_{\text{abs}} + Q_{\text{sca}}) \tag{5}$$

我们选取 Te 沉淀相理想球的半径为 50~ 1000nm. 本计算采用了文献[9]所提供的适用于

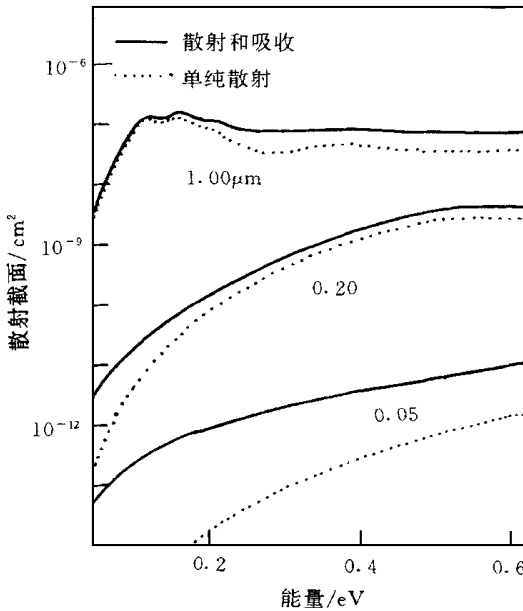


图 1 Te 沉淀相的散射截面与入射光能量关系的计算结果

小颗粒散射吸收特性的程序

图 1 所示的是对不同尺寸的 Te 球体, 散射截面随入射光能量的变化的计算结果 同时还比较了只考虑 Te 沉淀相对红外光散射的情况, 从而可以更清楚地反映吸收和散射两部分的贡献 随着入射光波能量的增加, 消光截面显著增大, 然后趋于饱和 Te 沉淀相的尺寸越大, 这种变化趋势越迅速 另外, 消光截面随沉淀相尺寸的增加也迅速增大, 并且明显地看出, 这一增大趋势主要归因于散射能力的迅速增强

对较通常的情况有关系式:

$$(Q_{\text{abs}} + Q_{\text{sca}}) \propto (h\nu)^n \tag{6}$$

$n$  在 0.8~ 2.5 之间 这样, 在入射光能量小于 0.1eV 时, 与 CdTe 的吸收相比, Te 沉淀相的消光作用可以忽略不计 反之, 对于能量较高的入射光波, 后者又远远地强于前者, 成为 CdTe 晶体红外消光的主要因素 这样, 在入

射光能量较高和较低的区域, 可以分别忽略 CdTe 的吸收和 Te 沉淀相的散射吸收而从(1)式由透射比推算得到  $\sigma$  和  $\alpha$  另外, 我们还可以推断, Cd 沉淀相将有更强的红外消光作用, 尤其是在较长的波长区域, 因为金属性 Cd 呈现较强的自由载流子(等离子体)吸收

### 3 实验方法

CdTe 晶体是以高纯 Cd 和 Te 为原料(优于 6N)用布里奇曼法制备的<sup>[10]</sup>。晶体被解理成  $7 \times 7 \times 2 \text{mm}^3$  的样品,然后在  $700^\circ\text{C}$ 、Cd 气氛中退火 70h。Cd 源的温度  $T_{\text{Cd}}$  在  $452 \sim 667^\circ\text{C}$  间选取(对应蒸汽压力为  $6.1 \times 10^2 \sim 2.7 \times 10^4 \text{Pa}$ )。Cd 气压过高过低都会损坏样品。实验如图 2 所示。退火实验最后淬冷停止。退火后的样品用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉研磨成厚度为  $1.7 \text{mm}$  左右,然后用 2% 的溴甲醇溶液化学抛光数十秒钟。红外透射比测试是在室温的 FT-IR 光谱仪上,使用 DTGS 探测器进行的。电学特性参数是通过 Van de Pauw 法霍耳测试得到的。在形成欧姆电极之前,样品表面用  $10 \text{ml HNO}_3$ 、 $20 \text{ml H}_2\text{O}$ 、 $5 \text{g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液腐蚀。对 n-型材料是将 In 粒超声焊接到样品上,而 p-型材料的欧姆接触是把  $\text{AuCl}_3$  溶液点滴到样品上。为获得良好的欧姆接触,电极的制作应在样品表面腐蚀后立即进行。测试磁场强度  $0.58 \text{T}$ ,根据样品电阻率的不同,电流在  $0.3 \sim 3 \text{mA}$  之间选择。光致发光是用氩离子激光器的  $514.5 \text{nm}$  线激发在  $4.2 \text{K}$  下进行的<sup>[10]</sup>。

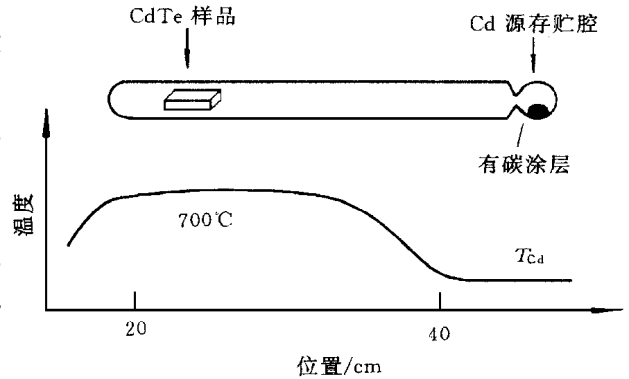


图 2 Cd 气氛中的退火实验

### 4 结果与讨论

图 3 是不同 Cd 气氛压力下退火样品的红外光透射比。其中, Cd 源温度为  $510^\circ\text{C}$  (对应蒸汽压力为  $2.2 \times 10^4 \text{Pa}$ ) 的样品,其透射比最高。而在相对较高的  $670^\circ\text{C}$  和较低的  $480^\circ\text{C}$  (对应的 Cd 蒸汽压分别为  $2.7 \times 10^4$  和  $1.2 \times 10^4 \text{Pa}$ ) 退火的样品,透射比较低。这说明随 Cd 气氛压力的变化,透射比有一极大值,在这一位置附近, CdTe 样品的红外消光作用最弱。从融体中制备的原生 CdTe 晶体中常含有一定量的受主性的 Cd 空位 ( $V_{\text{Cd}}$ ) 及各种复合体  $V_{\text{Cd}}\text{-D}$ , 因此原生 CdTe 呈较强 p 型,其红外透射谱与较低 Cd 蒸汽分压 ( $480^\circ\text{C}$ ) 下退火的样品很接近。另外,当入射光能量高于  $0.3 \text{eV}$  时,透射比随能量增加已呈现平稳或降低趋势,表明前面提到的在高能处忽略 CdTe 的吸收而主要考虑 Te 沉淀相的散射吸收消光是可行的。图 4 和图 5 分别是由透射比推算得到的随 Cd 气氛压力变化的  $0.47 \text{eV}$  处的 Te 沉淀相的散射吸收系数  $\sigma$  和  $0.06 \text{eV}$  处的 CdTe 吸收系数  $\alpha$ 。

图 4 表明, Te 沉淀相的散射吸收随着退火的 Cd 气氛压力的增加而明显降低,在 Cd 气氛压力接近  $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$  时达到最小。可以认为,在原生 CdTe 晶体中有大量的 Te 沉淀相,这些沉淀相对入射红外光有较强的消光作用。Cd 气氛中退火后, Cd 空位被填充, Te 沉淀相的尺寸和浓度都有所降低,而且,随 Cd 压力的增加,这种效果愈加显著。在更高的 Cd 压力下退火的样品,消光作用又有增强,可能是过量的 Cd 扩散进入晶体中,进而形成了 Cd 的沉

淀相, 其对红外光具有更强的散射吸收

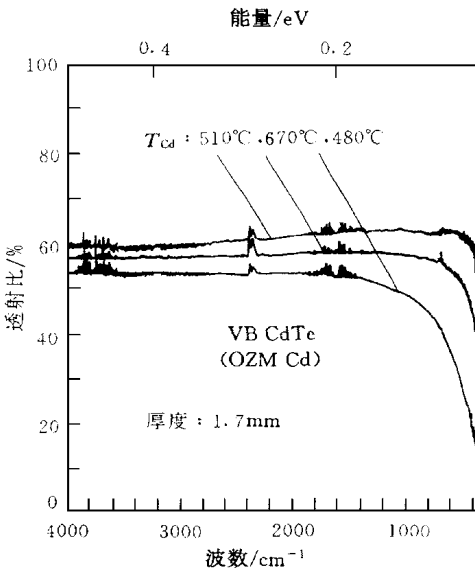


图 3 不同 Cd 分压下退火后 CdTe 的红外透过光谱

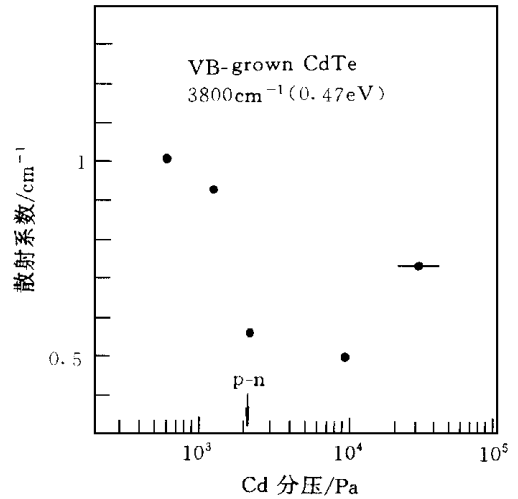


图 4 Te 沉淀相的散射吸收截面随退火 Cd 分压的变化

图 5 是随退火的 Cd 气氛压力变化的 CdTe 的红外吸收系数和用霍耳测试得到的载流子浓度, 两种测试方法得到的数据很好地吻合, 符合红外吸收系数与载流子浓度呈线性正比的关系。从熔体中生长的本征 CdTe 晶体中常含有大量的受主性的 Cd 空位, 使得本征原生晶体呈 p 型。Cd 气氛中退火后, 这些 Cd 空位被部分消除。当退火的 Cd 压力足够高时, CdTe 晶体中还会出现施主性的间隙式 Cd。更主要的是原生 CdTe 中存在大量的 Cd 空位和浅施主构成的受主性复合体  $V_{Cd}D^{[3]}$ , 扩散进来的 Cd 填充了  $V_{Cd}$ , 使得浅施主活化。这些过程导致材料由 p 型转变为 n 型, 且 n 型载流子浓度随 Cd 压力的增大而增加, 使得吸收又增强。

比较图 4 和图 5, 我们还可以看到, p-n 型转变所需要的 Cd 压力比 Te 沉淀相的散射吸收转变成 Cd 沉淀相的散射吸收要低一些。这也说明, 通过 Cd 气氛退火, Cd 空位的消除要比 Te 沉淀相的消除更容易一些。

CdTe 的光致发光的研究已报道过<sup>[10]</sup>。由图 6 光致发光的结果看到, 随退火 Cd 气氛压力的增加, 中性施主束缚激子相对中性受主束缚激子的强度迅速增强, 表明了施主性杂质的浓度的增加和受主性杂质的浓度的减少。另外, 在 Cd 气压接近  $1.0 \times 10^4$  Pa 时, 自由激子对中性受主和中性施主束缚激子之和的相对强度达到最大值, 表明该样品中各种施主和受主性点缺陷及其复合体的浓度最低, 晶体的完整性比较好。而由图 5 的红外和霍耳测试结果看到 p-n 型转变点(即浅受主和施主杂质浓度接近)比自由激子最强的点的退火 Cd 蒸汽压力要低一些, 可能是图 6 的结果反映的是中性杂质的浓度, 而 CdTe 中施主杂质因电离能 (14meV) 较受主杂质 (> 50meV) 小而更易离化的原因。

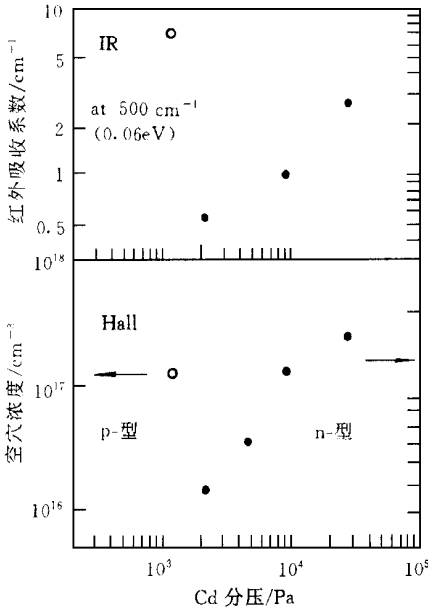


图 5 随退火Cd 分压变化的 CdTe 红外吸收系数和载流子浓度

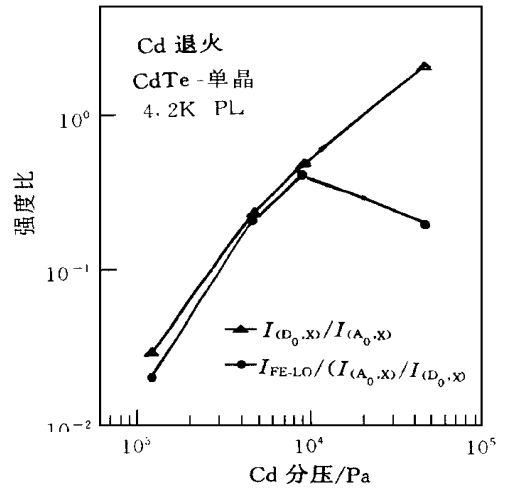


图 6 随退火Cd 分压变化的CdTe 中性施主束缚激子对中性受主束缚激子的发光强度比以及自由激子对中性施主、受主束缚激子发光强度和的比

### 5 结论

本文计算了CdTe 中 Te 沉淀相的红外消光作用, 结果表明其散射吸收系数与  $(h\nu)^{0.8} \sim (h\nu)^{2.5}$  成正比 对于能量较高 ( $> 0.4\text{eV}$ ) 和能量较低 ( $< 0.1\text{eV}$ ) 的红外光可以分别忽略 CdTe 的吸收和 Te 沉淀相的散射吸收而从实验获得的透射比得到 Te 沉淀相的散射吸收和 CdTe 的吸收 Cd 气氛中的退火可以通过改变 CdTe 中的载流子浓度和 Te 沉淀相的浓度和尺寸进而改善 CdTe 晶体的红外透射比

### 参 考 文 献

[ 1 ] S. H. Shin, J. Bajaj, L. A. Moudy *et al* , Appl Phys Lett , 1983, **43**: 68  
 [ 2 ] W. J. Kim, M. J. Park, S. U. Kim *et al* , J. Cryst Growth, 1990, **104**: 677.  
 [ 3 ] K. Zanio, in Semiconductors and Semimetals, Vol **13**(Academic, New York, 1978).  
 [ 4 ] T. F. Deutsch, J. Phys Chem. Solids, 1973, **34**: 2091.  
 [ 5 ] O. G. Lormor and W. G. Spizer, J. Appl Phys , 1964, **36**: 1841.  
 [ 6 ] S. Yamada, Y. Kawasaki and O. Nishida, Phys Status Solidi A, 1968, **26**: 77.  
 [ 7 ] A. Kanamori and M. Kanamori, J. Appl Phys , 1979, **50**: 8095  
 [ 8 ] S. Tutihasi, G. G. Roberts, R. C. Keezer *et al* , Phys Rev , 1969, **117**: 1143  
 [ 9 ] C. F. Bohren, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, J. Wiley and Sons, Inc , New York, 1983  
 [ 10 ] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki *et al* , J. Cryst Growth, 1996, **159**: 171.

## Infrared Extinction in CdTe Single Crystal

Yang Bailiang<sup>1</sup>, Yukic Ishikawa<sup>2</sup>, Minoru Isshiki<sup>2</sup>

(1 *Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

(2 *Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Japan*)

Received 2 July 1998, revised manuscript received 15 January 1999

**Abstract** The infrared extinction due to the scattering by Te precipitates is simulated, and the Cd-annealing pressure dependence of the infrared extinction in CdTe is investigated with infrared transmittance, photoluminescence and Hall measurements. The results suggest that the IR extinction is dominated by the absorption at lower energy and by precipitates scattering at higher energy, respectively, and both could be improved by Cd-annealing.

**PACC:** 6170Q, 7220, 3220F, 0365