

# Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 外延薄膜表面对红外透射光谱的影响

张小雷<sup>1,2</sup> 孔金丞<sup>2</sup> 马庆华<sup>2</sup> 吴 军<sup>2</sup> 杨 宇<sup>1</sup> 姬荣斌<sup>2</sup>

(1 云南大学化学与材料工程学院, 昆明 650091)

(2 昆明物理研究所, 昆明 650223)

**摘要:** 利用傅里叶红外光谱仪测量液相外延生长的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 薄膜,发现未经腐蚀的原生薄膜材料红外透射光谱经本征吸收后有吸收边倾斜并伴有透射比值偏低的现象.对红外透射光谱的影响因素进行了分析,用扫描电子显微镜、电子探针及轮廓仪对样品表面腐蚀前后进行测试,结果表明腐蚀前后 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 薄膜表面(深度约 1μm)汞含量和表面平整度的差别是导致这一现象的主要原因.运用带-带尾态之间的跃迁理论及表面散射对这一现象进行了解释.

**关键词:** 碲镉汞; 外延层; 红外透射光谱

EEACC: 0520

中图分类号: TN304. 2<sup>+</sup>6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)11-2102-05

## 1 引言

Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 三元化合物半导体是一种理想的红外探测器材料,可以通过调节 Cd 含量  $x$  的大小连续改变其禁带宽度(0~1.6eV),以制备 2~20μm 范围内各种波段的本征红外探测器.由于禁带宽度决定器件的截止波长,因此要使器件对某一特定波段有较好的响应就必须选择合适的禁带宽度,即选择合适的组分  $x$  和温度<sup>[1,2]</sup>.因此,准确判定 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 的截止波长对于满足器件的要求是十分必要的.在外延材料制备中用光学法非破坏性地精确测定材料的基本参数,对于评价外延材料的均匀性和改进工艺提高材料的性能是十分重要的.

关于 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 光学常数的研究长期来一直是 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料物理特性研究的重要课题<sup>[3~7]</sup>.本文运用红外透射光谱仪对 HgCdTe 液相外延薄膜进行测试,发现红外透射曲线存在吸收边倾斜现象.运用扫描电子显微镜、电子探针和轮廓仪对薄膜表面进行了测试,认为由于液相外延层表面不平整及表面层 Hg 富集,使得在测量中表面对红外光的散射及吸收现象比较明显,对红外透射曲线

产生了明显的影响,并运用带-带尾态之间的跃迁理论及表面散射对这一现象进行了解释,为利用 FTIR 准确测量样品的组分提供了指导.

## 2 测试结果

实验选用的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 样品系水平推舟式液相外延工艺在富 Te 条件下生长的外延薄膜,厚度为 20μm,生长温度约为 460 .红外透射测试所用仪器为德国 BRUKER 公司生产的 EQUINOX 55 型傅里叶红外光谱仪,其核心部分为麦克尔逊干涉仪,在室温下用小光斑(=3mm)测试样品.相同条件下生长的多块样品的测试结果表明红外透射光谱均反应出了同一种现象,即腐蚀前,红外透射光谱在波数为 2500~3000cm<sup>-1</sup>段吸收边发生了倾斜现象,在波数小于 2500cm<sup>-1</sup>后有缓慢的上升,同时透射比吸收边峰值只有 35%.测试后用 0.5%的溴乙醇对该原生片腐蚀两次,每次腐蚀时间为 30s,腐蚀厚度为 1μm.每次腐蚀后进行红外透射测试,发现红外透射光谱的吸收边变得陡峭,并且透射比吸收边峰值都达到了 50%.第一次腐蚀和第二次腐蚀后测量到的透射曲线没有明显的变化,测试结果如图 1 所

示.

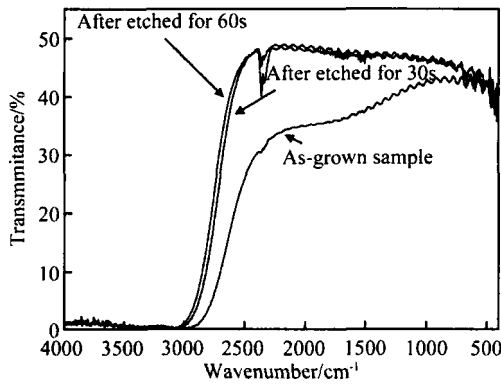


图 1 室温下  $HgCdTe$  外延层的红外透射光谱

Fig. 1 IR transmission spectra of  $HgCdTe$  epilayer at room temperature

### 3 分析与讨论

影响红外透射比的因素包括<sup>[8]</sup>:杂质、纵向组分的均匀性、自由载流子浓度、晶格振动和表面态的影响.

(1) 杂质. 由于在生长中使用的原料纯度达到 7N, 引入的杂质含量极低, 且实验只是对薄膜表面进行腐蚀(约  $1\mu m$ ), 占整个薄膜厚度的  $1/20$ , 而测量结果却发生了很大的变化, 所以杂质对腐蚀前后红外透射光谱变化的影响可以忽略.

(2) 纵向组分的均匀性. 王庆学等人<sup>[9]</sup>认为纵向

组分变化率会影响透射曲线的斜率. 对薄膜材料的纵向组分的均匀度进行了测量, 测量结果如图 2 所示.

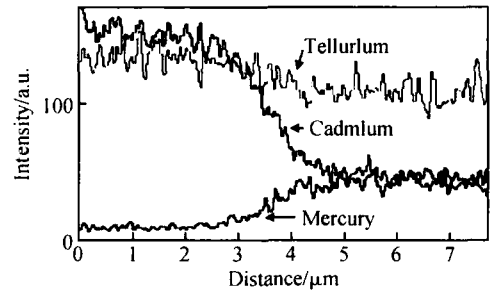


图 2 MCT/CZT 断面组分变化图

Fig. 2 Composition profile in the interface region of  $HgCdTe/CdZnTe$  structure by EPA

由图可知, 组分的纵向变化主要发生在衬底和薄膜间的互扩散区, 其余的区域中纵向组分基本不变. 而腐蚀不会改变纵向组分的均匀性, 所以不存在纵向组分变化对腐蚀前后红外透射光谱(图 1)的影响.

(3) 对  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  而言, 自由载流子吸收的波长范围在  $10 \sim 40\mu m$ , 晶格振动吸收在远红外光谱范围<sup>[10]</sup>, 所以自由载流子和晶格振动对腐蚀前后红外透射光谱变化的影响也可以忽略不计.

(4) 表面态的影响. 首先对表面元素进行了测量, 其结果如图 3 所示.

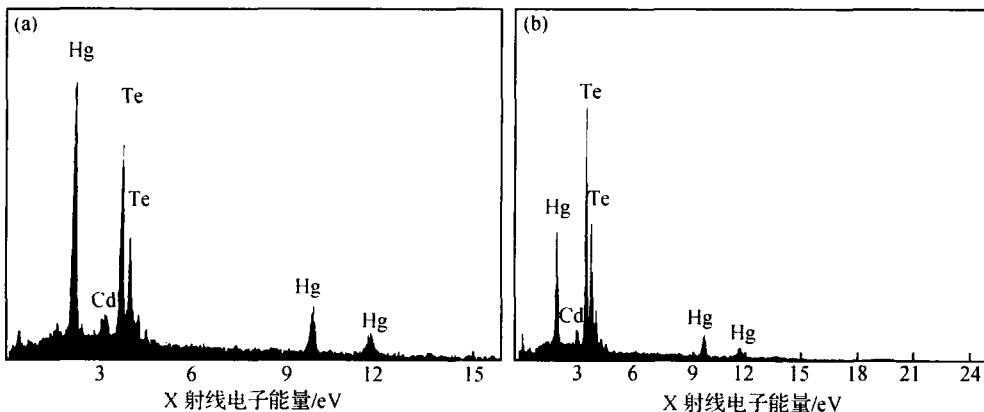


图 3 薄膜表面的电子探针扫描图 (a) 腐蚀前; (b) 腐蚀后

Fig. 3 Map of the film surface by EPD (a) Before etched; (b) After etched

图 3 为电子探针(EPA)对样品表面组分的测试结果, 其中横轴代表样品发射的 X 射线的能量值, 纵轴表示表面元素含量的相对值, 扫描深度约为

200nm. 从图中可以看出腐蚀前后表面组分有很大的差别, 腐蚀后表面汞含量明显下降. 这是因为在生长过程中为了保持外延层和母液组分的稳定性, 我

们用 HgTe 作为 Hg 补充源,所以样品表面是处在 Hg 蒸汽中的,汞会沉积到薄膜的表面,或直接进入薄膜表面形成间隙原子,汞沉积和汞间隙原子导致红外光谱吸收边变倾斜.可以运用带-带尾态之间的跃迁理论解释这一现象<sup>[11]</sup>.

带尾态的形成原因之一为缺陷产生的形变势能.由于间隙原子和空穴的存在而在薄膜中产生压缩应力和膨胀应力,引起局部带边的变化.根据 Anderson 定域理论,无规扰动势的存在,会在带边形成带尾定域态.图 4 为带边的演化.对于完整晶体图 4(a),具有理想长程有序和短程有序,具有明确的能带、能隙以及扩展态;对于非完整晶体图 4(b),晶体的有序性被空穴或间隙原子扰动,结果出现能带、能隙和分立能级以及扩展态和局域态;随着间隙原子浓度的提高,分立的能级逐渐演变为带尾图 4(c).

根据上面的理论,认为由于表面大量富余 Hg 的存在,扰动了带边,必定会导致带尾态的形成,所以用红外透射仪测试时会形成带-带尾态之间的跃迁,使得吸收系数在禁带宽度附近范围内也发生连续变化,产生吸收边曲线倾斜的现象,即图 1 中波数为  $2500 \sim 3000\text{cm}^{-1}$  段的吸收边斜率下降现象.通过

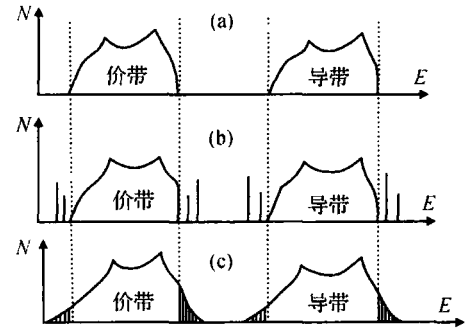


图 4 间隙原子和无序导致带尾态形成的示意图 (a) 完整晶体; (b) 非完整晶体; (c) 非完整晶体,带尾形成

Fig. 4 Formation of the trip trail state by interstitial atom and disorder

对表面腐蚀,表面 Hg 原子和间隙 Hg 原子浓度急剧下降,减弱了带尾态的影响,使得本征吸收边变得陡峭,得到图 1 中两条腐蚀后的透射曲线经过本征吸收后有陡峭的吸收边.

其次对表面的形貌进行了分析.对于同一种材料表面散射的大小主要和表面的平整度有关.运用轮廓仪对材料腐蚀前后的表面平整度进行了测量,结果如图 5 所示.

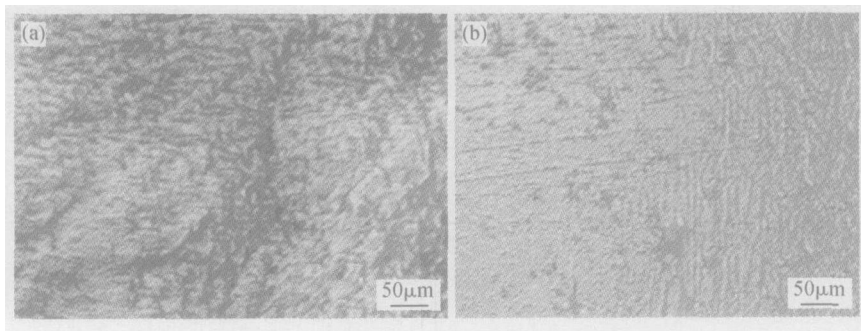


图 5 腐蚀前后薄膜表面形貌对比 (a) 腐蚀前; (b) 腐蚀后

Fig. 5 Surface morphology of the films (a) Before etched; (b) After etched

腐蚀前的表面粗糙度为  $179.3\text{nm}$ ,腐蚀后为  $21.1\text{nm}$ ,未经腐蚀的样品表面平整度和腐蚀后的表面平整度相差将近一个数量级. Parker 等人<sup>[12]</sup>认为产生该现象的原因是降温速率过快容易导致熔体包裹体影响了表面形貌,使得表面粗糙对红外光的散射作用加强,导致了透射光谱透射比的下降.从图 5 中可以看出腐蚀可以大大提高表面的平整度,从而减小表面散射的作用,提高红外透射光谱的透射比.

通过上面的分析可知,表面大量富余 Hg 及 Hg 间隙原子的存在导致了红外透射光谱本征吸收边曲线的倾斜,而表面的平整度可以影响红外透射比的

大小.

## 4 组分计算

我们在运用红外透射光谱对  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  液相外延薄膜组分进行计算时发现,由于吸收边曲线的倾斜,对同一片材料进行计算时会产生偏差.

运用 Hanson 经验公式<sup>[13]</sup>:

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x - 0.81x^2 + 8.32x^3 + 5.35 \times 10^{-4} \times (1 - 2x) T \quad (1)$$

及

$$c = 1.24 / E_g \quad (2)$$

其中  $x$  为材料的组分值;  $T$  为测试温度;  $c$  为透射光谱上吸收边最大透射比为 50 % 时对应的波长. 对上述  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  液相外延薄膜腐蚀前后的组分进行了计算, 结果如表 1 所示.

表 1 红外透射光谱计算所得到的样品组分

Table 1 Composition of sample deduced from IR transmission spectra

	波数/ $\text{cm}^{-1}$	波长/ $\mu\text{m}$	$x$
原生薄膜	2567	3.896	0.321
第一次腐蚀	2711	3.689	0.332
第二次腐蚀	2748	3.640	0.337

原生薄膜和第一次腐蚀后所测量的  $x$  值变化为 0.011, 达到 3.43 %; 第一次腐蚀后和第二次腐蚀后测量的  $x$  值变化为 0.005, 为 1.48 %. 这表明腐蚀有效地消除了带尾态的影响, 降低了薄膜表面的粗糙度, 有利于红外透射光谱对  $\text{HgCdTe}$  外延薄膜组分的准确测量.

## 5 结论

实验利用傅里叶红外光谱仪对液相外延  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  薄膜进行测量, 发现未经腐蚀的原生薄膜和腐蚀后的薄膜红外透射光谱有很大的差别, 即腐蚀前的红外透射光谱在波数为  $2500 \sim 3000\text{cm}^{-1}$  段吸收边发生了倾斜现象, 在波数小于  $2500\text{cm}^{-1}$  后有缓慢的上升, 同时透射比吸收边峰值只有 35 %, 腐蚀后吸收边倾斜现象消失, 透射比吸收边峰值达到了 50 %. 对影响红外透射光谱的因素进行了分析. 用扫描电子显微镜、电子探针及轮廓仪对腐蚀前后样品表面进行了测试, 发现腐蚀前后表面 Hg 含量和表面平整度的差别是导致红外光谱变化的主要原因. 运用带-带尾态之间的跃迁理论及表面反射对这一现象进行了解释. 最后根据透射光谱对材料的组分进行了计算, 认为要想准确得到  $\text{HgCdTe}$  外延层的组分值  $x$ , 在测量前应对样品进行表面腐蚀及清洗, 从而消除表面 Hg 富余及表面粗糙度对红外透射光谱的测量影响.

致谢 衷心感谢昆明物理研究所宋炳文老师、杨彦老师在实验中给予的帮助和指导.

## 参考文献

- [ 1 ] Willardson R K. The emergence of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  as a modern infrared sensitive material. *Semiconductors and Semimetals*, 1981, 18:1
- [ 2 ] Price S L, Phillip R B. Overview of compositional measurement techniques for  $\text{HgCdTe}$  with emphasis on IR transmission, energy dispersive X-ray analysis and optical reflectance. *Semicond Sci Technol*, 1993, 8:842
- [ 3 ] Finkman E, Schacham S E. The exponential optical absorption band tail of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . *J Appl Phys*, 1984, 56:2896
- [ 4 ] Finkman E, Nenirovsky Y. Electrical properties of shallow levels in p-type  $\text{HgCdTe}$ . *J Appl Phys*, 1979, 50:356
- [ 5 ] Herrmann K H, Hoerstel W, Mollmann K P. Optical and photoelectrical properties of  $\text{HgCdTe}$ . *Semicond Sci Technol*, 1992, 7(4): 578
- [ 6 ] Yang J R, Wang S L, Guo S P, et al. Application of infrared transmission in assessment of  $\text{HgCdTe}$  epilayers. *J Infrared Millim Waves*, 1996, 15(5):327 (in Chinese) [杨建荣, 王善力, 郭世平, 等. 红外透射光谱在  $\text{HgCdTe}$  外延薄膜性能评价中的应用. *红外与毫米波学报*, 1996, 15(5):327]
- [ 7 ] Liu K, Chu J H, Li B, et al. Measurement of composition in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  epilayers. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(21): 104
- [ 8 ] Liu Enke. *Semiconductors Physics*. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2003 (in Chinese) [刘恩科. 半导体物理学. 北京: 电子工业出版社, 2003]
- [ 9 ] Wang Qingxue, Wei Yanfeng, Yang Jianrong, et al. Effect of LPE  $\text{HgCdTe}$  composition uniformity on infrared transmission spectra. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(5): 904 (in Chinese) [王庆学, 魏彦锋, 杨建荣, 等. 液相外延  $\text{HgCdTe}$  薄膜组分均匀性对红外透射光谱的影响. *半导体学报*, 2005, 26(5):904]
- [ 10 ] Shen Xuechu. *Semiconductors optics character*. Beijing: Science Press, 1992 (in Chinese) [沈学础. 半导体的光学性质. 北京: 科学出版社, 1992]
- [ 11 ] Fang Rongchuan. *Solid spectroscopy*. Hefei: China Science and Technology University Press, 2003 (in Chinese) [方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003]
- [ 12 ] Parker S G, Weirauch D F, Chandra D. Terracing in  $\text{HgCdTe}$  LPE films grown from Te solution. *J Cryst Growth*, 1988, 86:173
- [ 13 ] Hanson G L, Schmitt J I, Casselman T N. Energy gap versus alloy composition and temperature in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . *J Appl Phys*, 1982, 53: 7099

## Effect of the Surface of HgCdTe Epilayers on Infrared Transmission Spectra

Zhang Xiaolei<sup>1,2</sup>, Kong Jincheng<sup>2</sup>, Ma Qinghua<sup>2</sup>, Wu Jun<sup>2</sup>, Yang Yu<sup>1</sup>, and Ji Rongbin<sup>2</sup>

(1 School of Chemistry and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

(2 Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract :** Infrared transmission spectra of liquid phase epitaxial  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  films are measured with a FTIR spectrometer. It is found that the as-grown  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  films have a declining absorption edge and a low transmission rate in intrinsic absorption spectra.  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  films are etched and the effects of etching are analyzed by SEM, electron probe analyzer, and surface profiler. These measurements indicate that the differences in concentration of mercury and surface flatness of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  film surfaces result in differences in infrared transmission spectra. Band-band tail transition theories and surface scattering mechanism are used to interpret the phenomenon.

**Key words :** HgCdTe; epilayer; infrared transmission spectra

**EEACC :** 0520

**Article ID :** 0253-4177(2005)11-2102-05