

Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的光谱与电学研究

常 勇 褚君浩 唐文国 沈文忠 汤定元

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室 上海 200083)

叶润清

(中国科学院上海技术物理研究所 上海 200083)

摘要 利用红外光谱、光致发光光谱与 Hall 测量等手段, 对 Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体单晶样品进行实验, 研究了 Fe 在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中的杂质行为, 发现 Fe 掺杂在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中引入一个位于导带底下方约 80meV 的深施主能级, 并且发现掺杂 $HgCdTe$ 中的 Fe 元素在低于 180K 温度下基本上不表现出电活性, 但它能够起非辐射复合中心的作用, 影响材料的非平衡载流子寿命, 在积分光致发光强度的温度变化关系中明显地反映出来.

PACC: 7155, 7855, 7850

1 引言

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 以其优良的性能已成为研制红外探测器的重要材料, 而且由于它良好的能带结构和可随组分 x 在 0 到 1.6eV 任意调节的带隙, 适合用来制成 $1\sim 3\mu m$, $3\sim 5\mu m$ 以及 $8\sim 14\mu m$ 的红外探测器和红外探测器阵列, 同时在新型 $2\sim 4\mu m$ 低损耗氟化物玻璃光纤通讯^[1]方面也展示了诱人的前景. 近年来, 在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 应用研究中, 人们探索在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中进行过渡元素和稀土元素掺杂, 甚至重掺杂乃至制成四元化合物以加固键合较弱的 Hg—Te 键和使材料更适于使用^[2,3]; 同时在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料制备和器件制造工艺中, Fe 又是一种难以完全避免的沾污源, 为了提高器件的性能和可靠性, 对这种元素在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中的掺杂特性进行研究, 无疑也是有意义的.

本文利用红外透射、双调制 Fourier 变换光致发光等光谱学手段, 以及 Hall 测量等电学手段, 对 Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的性质进行了研究, 发现 Fe 掺杂在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.31$) 中引入的位于导带底下方约 80meV 的深施主能级. 实验结果表明, 尽管在低温下 ($\leq 180K$) Fe 在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中表现出很低的电活性, 但是它却能作为复合中心, 成为材料中非平衡载流子的主要非辐射复合机构, 减小非平衡载流子寿命, 因而将直接影响 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 器件的性能.

常 勇 博士研究生, 从事中、长波红外以上窄禁带半导体的光致发光研究

褚君浩 1984 年获博士学位, 现任红外物理国家开放实验室主任, 致力于半导体物理的研究工作。

1996 年 3 月 17 日收到初稿, 1996 年 5 月 26 日收到修改稿

2 实验

实验选用样品是从移动加热法生长的 Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.31$) 体单晶锭条上切下的, Fe 掺杂浓度在 10^{18} cm^{-3} 以上。Hall 测量采用 Van der Pauw 法, 测量温度从 77K 到 300K, 磁场强度为 0.1T; 红外透射实验用 Oxford104 液氮杜瓦, 以 Globar 硅碳棒为光源, 用 Nicolet 800 Fourier 变换光谱仪在 1.9K 到 300K 的温度范围内进行测量; 为了消除红外热背景的干扰, 光致发光实验采用了新型的双调制技术^[4], 即双调制 Fourier 变换红外光致发光方法, 实验采用 CW Ar 离子激光器, 经声光调制器调制成为 100kHz 以上的调制光激发放在 Oxford1204 液氮杜瓦中的样品, 光致发光信号经液氮致冷的 HgCdTe 探测器检测, 用 EG&G 5209 锁相放大器一级解调并放大, 再送入改装后的 Nicolet 800 型 Fourier 变换光谱仪中作进一步处理。这样, 一方面充分利用了 Fourier 变换光谱仪大光通量和快速的特点, 另一方面又基本消除了背景热辐射的影响, 从而能够获得高灵敏度的光致发光谱图。光致发光实验的温度范围是 3.9~300K。

3 结果与分析

图 1 为 Fe 掺杂样品在不同温度下的红外透射光谱, 插图给出了 300K 温度下用电离杂质吸收和本征吸收拟合计算的结果, 主要结果是: $x=0.31$, $\Delta\epsilon_D=80 \text{ meV}$ 。拟合结果与实验结果的差别是由于 HgCdTe 组分不均匀性的存在, 如果将这一因素考虑进去, 结果会得到大的改善。从图 1 可以看到在较高温度下, 本征吸收边以下存在着特有的明显的杂质吸收结构, 这在一般的 HgCdTe 样品中从未观察到。这一吸收结构在室温下最为明显, 随着温度的降低, 吸收逐渐减弱, 在 3.9K 时则完全观察不到。这一吸收结构的温度依赖关系说明相关的杂质是电离杂质, 因而随着温度升高和杂质热电离, 吸收逐渐加强。由于杂质态密度比主能带态密度低得多, 因而与之对应的吸收系数应该比带间跃迁的要小得多^[5], 从而仅表现为一附加于主能带吸收边上的吸收肩峰。

利用电离施主杂质到导带的跃迁和 HgCdTe 本征带到带吸收的吸收系数公式, 对红外透射光谱实验得到的透过率结果用以下公式(4.2~300K)进行了拟合:

$$T_r = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (1)$$

式中 T_r 是透过率; α 是吸收系数; d 是样品厚度, 通过测量得到为 0.75mm; R 是反射系数, 由下式给出:

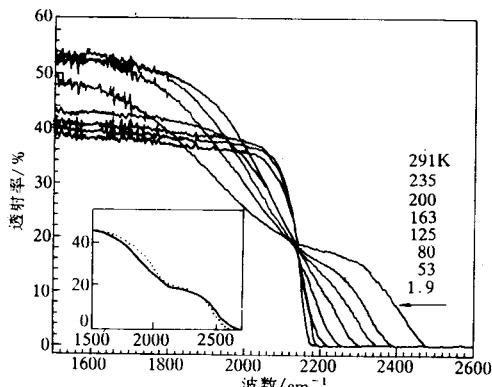


图 1 Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.31$) 样品在不同温度下的透射光谱

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

其中 K 是消光系数; n 是折射率; 由经验公式(3)给出^[6]:

$$n(\lambda, T) = A + \frac{B}{1 - (C/\lambda)^2} + D\lambda^2 \quad (3)$$

式中

$$A = 13.173 - 9.582x + 2.909x^2 + 10^{-3}(300 - T)$$

$$B = 0.83 - 0.246x - 0.096x^2 + 8 \times 10^{-4}(300 - T)$$

$$C = 6.706 - 14.437x + 8.531x^2 + (0.612 - 2.777x + 3.252x^2)(300 - T)$$

$$D = 1.953 \times 10^{-4} - 1.28 \times 10^{-3}x + 1.853 \times 10^{-4}x^2$$

其中 x 是组分; T 是温度; λ 是波长(单位 μm), 它与光子能量 $\hbar\omega$ (单位 meV) 的关系是:

$$\lambda = 1.24 \times 10^3 / (\hbar\omega) \quad (4)$$

消光系数 K 由

$$K = \frac{\lambda}{4\pi}\alpha$$

给出,事实上, K 的影响是很小的.

拟合计算中的最主要参数 α , 考虑到杂质吸收的贡献, 可以看作两种吸收机制贡献的叠加, 即:

$$\alpha = \alpha_{in} + \alpha_{im} \quad (5)$$

其中 α_{in} 为本征带间吸收系数; α_{im} 为电离杂质吸收系数, 在吸收边附近 α_{in} 由经验公式(6)给出^[7]:

$$\alpha_{in} = \alpha_0 \exp\left[-\frac{\delta}{k_B T}(E - E_0)\right] \quad (6)$$

其中

$$\ln\alpha_0 = -1.85 + 45.68x$$

$$E_0 = -0.355 + 1.77x$$

$$\delta/k_B T = (\ln\alpha_g - \ln\alpha_0)/(E_g - E_0)$$

$$\alpha_g = -65.0 + 1.88T + (8694.0 - 10.31T)x$$

$$E_g = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6.0 - 14.0x + 3.0x^2)(10^{-4})T + 0.35x^4$$

而对于电离施主杂质到价带的跃迁, 吸收系数 α_{im} 可由比例式

$$\alpha_{im} \hbar\omega \propto \frac{N_D \sqrt{\hbar\omega - (E_g - \Delta\epsilon_D)}}{g_D \exp[-(\epsilon_D - E_F)/k_B T] + 1} \quad (7)$$

得到(8)式^[8]:

$$\alpha_{im} = \frac{C \sqrt{\hbar\omega - (E_g - \Delta\epsilon_D)}}{\hbar\omega g_D \exp[-(\epsilon_D - E_F)/k_B T] + 1} \quad (8)$$

式中 N_D 是施主杂质浓度; $\hbar\omega$ 为跃迁光子能量; E_g 为禁带宽度; k_B 是 Boltzmann 常数; g_D 是 Fe 施主杂质能级的简并度; ϵ_D 是施主能量, $\Delta\epsilon_D$ 是施主电离能, $\Delta\epsilon_D = E_g - \epsilon_D$; C 为拟合系数, Fermi 能级 E_F 可由 Hall 测量得到的载流子浓度算出. 这样得到的 300K 时透射实验数据的拟合计算结果如图 1 中的插图所示, 整个拟合计算只有 $\Delta\epsilon_D$ (或 ϵ_D)、 x 、 C 和 g_D 四个调

整参数,而且其中组分 x 决定了透过曲线的带边本征吸收部分,而杂质吸收部分则主要由杂质电离能 $\Delta\epsilon_D$ (或 ϵ_D)决定;其它的参数, C 是比例系数,拟合计算结果表明对 g_D 并不敏感,仅取常用值 $g_D = 2$. 拟合得到组分 $x = 0.31$, 电离能 $\Delta\epsilon_D = 80\text{meV}$. 这样,得到了 Fe 在 $x = 0.31$ 的 $HgCdTe$ 中引入的施主能级约为 80meV , 在四分之一 E_g 附近, 可见这是一个深能级.

由于 Fe 掺杂引入的能级较深,可以推断它对材料在低温下的导电特性的影响将是较小的, Hall 效应测量的结果也说明了这一点. 图 2 是 77K 至 300K Hall 效应测量的结果, 图中实线给出了用本征载流子浓度进行计算的结果,两者之差可解释为 Fe 能级上载流子的热电离. 利用低温下平坦区的 Hall 系数,计算出有效浅施主浓度为 $N_D^* = 1.06 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, 如果不考虑 Fe 施主态的贡献,那么可由公式(9)计算出载流子浓度:

$$n_i^2 = n(n - N_D^*) \quad (9)$$

其中本征载流子浓度 n_i 可由公式(10)给出^[9]:

$$n_i = (1 + \frac{3.25k_B T}{E_g}) \times 9.56 \times 10^{14} \times E_g^{3/2} T^{3/2} [1 + 1.9E_g^{3/4} \exp(\frac{E_g}{2k_B T})]^{-1} \quad (10)$$

从如图 2 所示的计算结果中可以看到在 180K 以上温度实验测量得到的载流子浓度要明显高于计算结果,这是由于 Fe 杂质只有在较高温度下才发生电离,电子从杂质能级跃迁至导带,参与了电学输运过程,这样也就使得电子可以从价带向电离的 Fe 能级发生跃迁,从而在较高温度下可以发生电离杂质吸收,在红外透射光谱中观察到吸收肩胛,而在低温下由于杂质电离很少,这一吸收非常弱以至不能观察到.

尽管 Fe 掺杂对低温下的电学输运过程的影响很小,在红外透射光谱中也不能明显地观察到,但是从后面的分析可以看到它对非平衡载流子寿命的影响却是较明显的,并在低温光致发光谱上显现出来. 双调制 Fourier 变换红外光致发光的结果如图 3 所示,只能看到一个峰的发光结构,这个

峰的峰位不随激发功率密度的增加而改变,积分发光强度和功率之间的关系也没有出现施主受主对发光所出现的饱和趋势,可以确认这个位于最高能端的发光峰是带带发光或是自由激子发光^[10](由于 $HgCdTe$ 中激子结合能很小,两者仅相差不超过 3meV ^[11]),可以确认它是与 Fe 掺杂无关的,因为通过红外透射光谱得到的 Fe 掺杂能级是较深的,大约位于禁带宽度的四分之一处,在这一能量位置附近未发现任何明显的光致发光结构. 这说明在这一能级有关的非平衡载流子的复合机制中,非辐射复合机制占有压倒优势. 如果从 3.9K 升高温度,光致发光峰的积分强度会逐渐减弱,这说明存在某种热激活非辐射复合机制,研究这

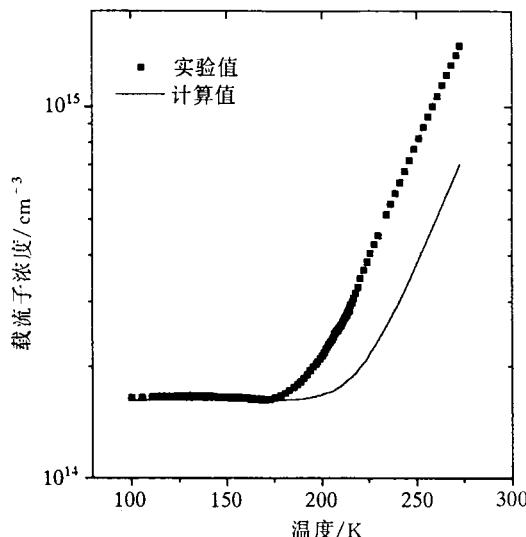


图 2 Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe(x=0.31)$ 样品
在 77K 到 300K Hall 测量的结果

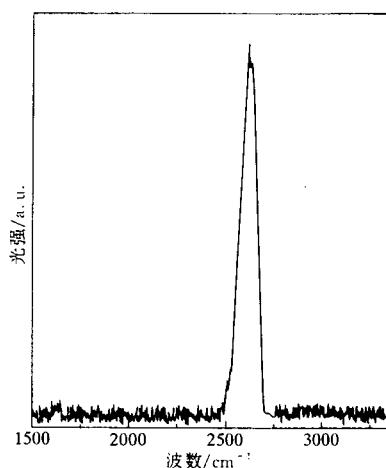


图 3 4.2K 时 Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.31$) 样品的双调制 Fourier 变换光致发光光谱
激发功率密度为 $8W/cm^2$.

一光致发光峰的热激活猝灭机制,用如下的公式^[12]对 60K 以上积分光致发光强度和温度之间的关系进行拟合,

$$I_{PL} = I_0 [1 + C \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)]^{-1} \quad (11)$$

其中 I_{PL} 是发光强度; I_0 是一标度; C 为一常数; E 是这一光致发光猝灭过程所对应的能级的激活能,用最小二乘法得到的最佳拟合结果如图 4 所示,图中 60K 以上实验结果的拟合计算结果在图中用实线给出,直线的斜率就是与光致发光猝灭有关的中心的热激活能,最小二乘法计算结果为 78.3meV. 这和用红外吸收方法得到的 Fe 掺杂能级(80meV)在实验误差范围内基本吻合. 这说明 Fe 掺杂引入的杂质能级是光致发光猝灭的主要原因,由于 Fe 掺杂引入的能级较深,可以作为非平衡载流子进行间接复合的“台阶”,因而能够成为有效的非辐射复合中心,在光生非平衡载流子的复合过程中起了决定性的作用.

另外,叶润清等用微波反射技术测量了 Fe 掺杂晶片的非平衡载流子寿命,发现得到的平均寿命为 $1.39\mu s$,比高性能 n 型材料在寿命上有所下降,但同时测量寿命面分布却发现最大 $1.84\mu s$,最小 $1.08\mu s$,全部测试点的平均相对偏差在 10% 以下,表现出较好的均匀性^[13]. 蔡毅等通过形貌相分析手段^[14,15],发现往往在 $HgCdTe$ 的生长和后处理过程中,会对材料造成较强的应力作用,引入位错等缺陷,它们破坏了晶体的对称性从而会在禁带中部附近引入深能级,形成复合中心. 位错等的分布一般都是不均匀的,这会导致样品寿命的分布表现出很大的离散性. 考虑到掺杂能提高半导体材料的屈服应力,这一点已得到证实和应用^[16],我们预计,Fe 掺杂引入的 Fe 原子和 $HgCdTe$ 本身材料原子之间存在着较强的相互作用,它们提高了 $HgCdTe$ 材料的屈服应力,降低了位错等的发生几率,从而使样品寿命的均匀性得到改善. 这一问题还有待于进一步研究.

4 结论

用红外光学与电学手段研究了 Fe 掺杂 $Hg_{0.31}Cd_{0.69}Te$ 体单晶样品,观察到了 Fe 掺杂引入的 80meV 的施主能级,同时发现 Fe 掺杂尽管在 160K 以下温度对材料的导电特性无明显的影响,但引入的约 80meV 的能级却是引起该材料中非平衡载流子发生复合的主要复合中心.

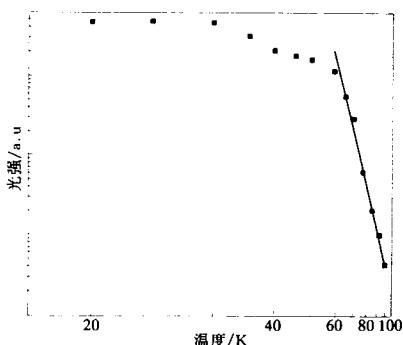


图 4 Fe 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.31$) 样品
积分光致发光强度的温度猝灭关系(方点)

参 考 文 献

- [1] M. E. Lines, Science, 1984, **226**: 663.
- [2] T. Piotrowski, J. Crystal Growth, 1985, **73**: 117.
- [3] I. M. Yu, G. G. Tarasov and J. W. Tomm, Proceedings of 7th Int. Conf. on Narrow Gap Semicond. (Santa Fe, 1995), 110.
- [4] S. R. Kurtz, Semicond. Sci. Technol., 1993, **8**: 941.
- [5] 沈学础, 半导体光学性质, 北京: 科学出版社(1992).
- [6] K. Liu, J. H. Chu and D. Y. Tang, J. Appl. Phys., 1994, **75**: 4176.
- [7] J. H. Chu, B. Li, K. Liu and D. Y. Tang, J. Appl. Phys., 1994, **75**: 1234.
- [8] K. Seeger 著, 徐乐、钱建业译, 半导体物理, 第十一章, 北京: 人民教育出版社(1980).
- [9] J. H. Chu, Z. Y. Mi and D. Y. Tang, Infrared Phys., 1991, **32**: 195.
- [10] J. W. Tomm, K. H. Herrmann and A. E. Yunovich, Phys. Stat. Sol. (a), 1990, **122**: 11.
- [11] Properties of Cadmium Mercury Telluride (EMIS Datareviews series, No. 3) Ed. by J. C. Brice and P. Capper (London, INSPEC, IEE, 1987).
- [12] J. T. M. Binsma, I. J. Giling and J. Bloem, J. Luminescence., 1982, **27**: 35.
- [13] 叶润清, 中国科学院“八五”重大基础项目, $HgCdTe$ 材料和器件的应用基础研究, 95 论文集, 165(1995), 中国科学院上海技术物理研究所.
- [14] 蔡毅, 郑国珍, 朱惜晨, 等, 红外与毫米波学报, 1995, **17**: 9.
- [15] 蔡毅, 郑国珍, 朱惜晨, 等, 红外与毫米波学报, 1995, **13**: 143.
- [16] J. P. Farges, In: Semicond. and Semimet. 31, Eds. R. K. Willardson, and A. C. Beer, Academic Press, New York, 1990, 2.

Spectroscopic and Electrical Investigation on Fe Doped $Hg_{1-x}Cd_xTe$

Chang Yong, Chu Junhao, Tang Wenguo, Shen Wenzhong and Tang Dingyuan

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai, Institute of Technical Physics, Shanghai 200083)

Ye Runqing

(Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai 200083)

Received 17 March 1996, revised manuscript received 26 May 1996

Abstract The investigation on Fe doped $Hg_{1-x}Cd_xTe$ samples has been performed by infrared transmission spectroscopy, photoluminescence spectroscopy and Hall measurements. The Fe impurity behavior doped in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ has been studied, a donor level which is about 80meV below the bottom of the conduction band was discovered. Exhibiting no electrical activity, the Fe doped in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ can influence the non-equilibrium carrier lifetime by acting as the non-radiative combination center, which can be discovered through the temperature dependence of integrated photoluminescence intensity.

PACC: 7155, 7855, 7850