

用红外光吸收法测定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组分

褚君浩 徐世秋 季华美 章卫祖 陈诗伟 姜荣金

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——在室温下测量了组分 $x=0.170\sim 0.443$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄样品的本征吸收光谱,并采用参考文献[4][5]中的方法确定其禁带宽度,发现与禁带宽度相当的能量处的吸收系数为

$$\alpha(E_g, 300\text{K}) = 500 + 5600x。$$

将该式作为用红外光吸收法测定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组分的工作曲线,先测出未知组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 厚样品的吸收边,并延长到 $\alpha(E_g, 300\text{K})$ 处,得到 $E_g(300\text{K})$ 后,即可求得待测组分:

$$x = 3.8158 - \sqrt{13.9547 - 5.263E_g(300\text{K})}。$$

测定窄禁带半导体材料 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的组分是一项很有实际意义的工作。人们曾采用各种方法来测定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的组分,如密度法、电子探针法、截止波长法、调制反射光谱法、霍耳系数法等等^[1~3]。我们则采用测量本征吸收光谱的方法,先测定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品的禁带宽度 E_g ,再根据 E_g 与组分 x 的关系^[4,5] 来确定 x 。

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品的本征吸收光谱包括 Urbach 指数吸收边^[4~6] 和比较平坦的本征吸收带,两者是衔接在一起的。吸收边是由于价带到导带以下的一些态的跃迁引起的,本征吸收带则是由价带到导带的跃迁引起的。因此, E_g 应出现在吸收边終了、吸收曲线斜率开始改变、曲线开始变得平坦的部分所对应的光子能量位置。利用本征吸收光谱确定 E_g , 需要对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄样品进行测量,要求样品厚度为 $10\mu\text{m}$ 左右,才能在吸收光谱上出现转折,从而确定 E_g 。如果对于待测组分的样品,也采用这种方法先测定 E_g ,再计算它的 x 值,就没有实际意义了。因此,对于不同组分的样品,需要事先判定其吸收光谱转弯处发生在吸收系数为多少的地方,即应先判定 $\alpha(E_g)$ 的值。然后对厚样品进行测量,把测得的吸收边外推到 $\alpha(E_g)$ 处,就可确定禁带宽度 E_g ,从而确定 x 的值。

我们用 PE 983 红外分光光度计,在室温下测量了 8 个不同组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄样品的透射光谱,然后分别计算其本征吸收光谱。样品组分和厚度列于表 1。用干涉显微镜测量样品厚度,组分根据密度法测定,并用扫描电镜测定其组分均匀性约为 ± 0.005 。

为了制备厚度小于 $10\mu\text{m}$ 的样品,除 No. 2 样品之外,其余样品都粘接在宝石片或硅衬

表1 被测样品的组分和厚度

Table 1 The composition and thickness of measured samples

编号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
组分 x	0.170	0.200	0.226	0.276	0.330	0.366	0.416	0.443
厚度 $d(\mu\text{m})$	9	25	15	6	8	9	8	2.5

底上, 因此, 应对测得的透射比进行衬底修正。样品-胶-衬底系统的总透射比 T 为^[7,8]:

$$T = \frac{(1-R_{as})(1-R_{so})e^{-\alpha_s d_s}}{1-R_{as}R_{sa}e^{-2\alpha_s d_s}} \cdot \frac{(1-R_{sc})(1-R_{cb})e^{-\alpha_c d_c}}{1-R_{sc}R_{cb}e^{-2\alpha_c d_c}} \cdot \frac{(1-R_{cb})(1-R_{ba})e^{-\alpha_b d_b}}{1-R_{cb}R_{ba}e^{-2\alpha_b d_b}}, \quad (1)$$

式中 R 为反射比, 下标 a, s, c 和 b 分别表示空气、半导体样品、粘接剂和基底。再测量胶-衬底系统的透射比 T' , 有

$$T' = \frac{(1-R_{ac})(1-R_{cb})e^{-\alpha_c d_c}}{1-R_{ac}R_{cb}e^{-2\alpha_c d_c}} \cdot \frac{(1-R_{cb})(1-R_{ba})e^{-\alpha_b d_b}}{1-R_{cb}R_{ba}e^{-2\alpha_b d_b}}. \quad (2)$$

将式 (1)、(2) 相除, 有

$$\frac{T}{T'} = \frac{(1-R_{as})(1-R_{so})^2 e^{-\alpha_s d_s} (1-R_{sc}R_{cb}e^{-2\alpha_c d_c})}{(1-R_{as}R_{sa}e^{-2\alpha_s d_s})(1-R_{sc}R_{cb}e^{-2\alpha_c d_c})(1-R_{ba})}. \quad (3)$$

宝石衬底及粘接剂的折射率 $n_b = 1.89$ 、 $n_c = 1.65$, 因而 $R_{ob} = 0$, 则可由式 (3) 推得:

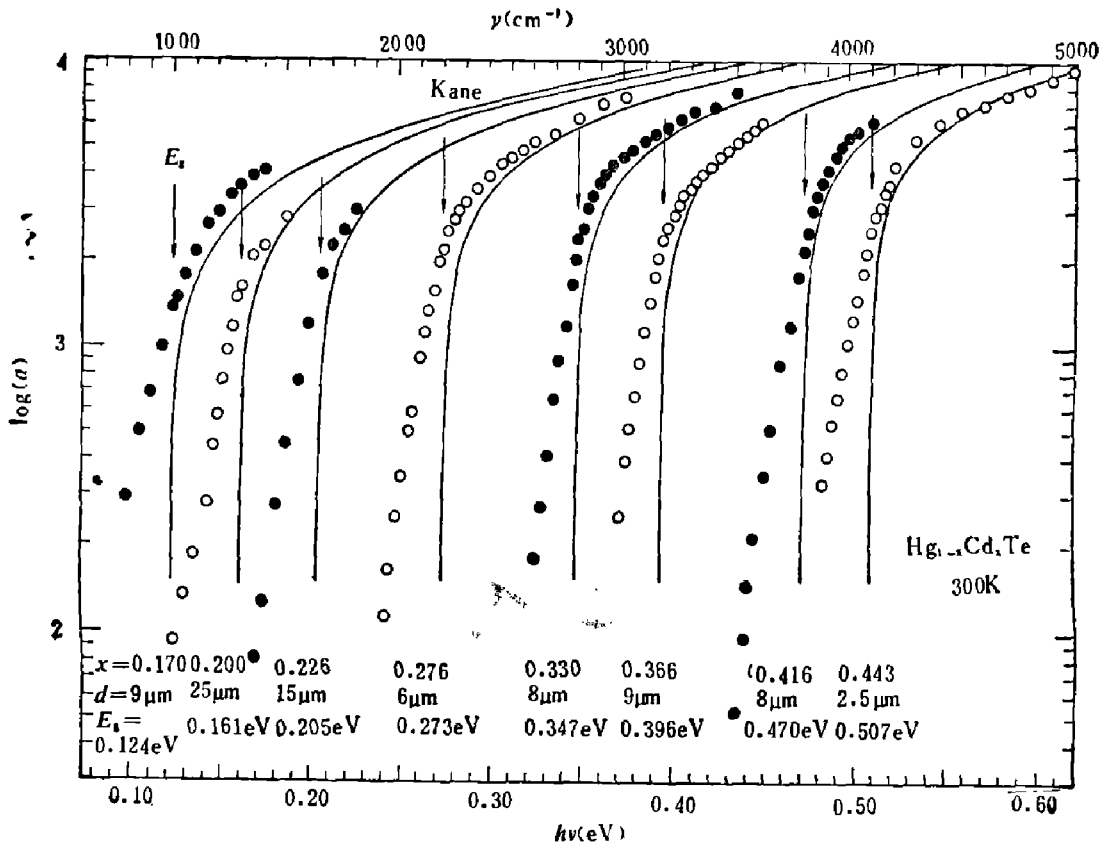


图1 室温下不同组分 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄样品的吸收光谱

Fig. 1 The absorption spectra for $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ thin samples with different compositions at 300 K

$$\frac{T}{T'} = \frac{Ae^{-\alpha d}}{1 - Be^{-2\alpha d}} \quad (4)$$

其中 $A = \frac{(1 - R_{as})(1 - R_{sc})^2}{1 - R_{ao}}$, $B = R_{as}R_{sc}$, 可根据材料的折射率算得。将测得的透射光谱 T 和 T' 在 PE 983 的 3600 数据站中相除, 得到 T/T' , 即可消除衬底影响, 再由式 (4) 计算吸收光谱。

表 1 所列八个不同组分样品的室温吸收光谱见图 1。

在图 1 上可以看到吸收边斜率开始改变的位置大约在 $1500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 图中曲线是根据 Kane 模型^[9] 的计算结果, 计算时取吸收边开始改变斜率处所对应的能量为 E_g , 动量矩阵元取 $P = 8 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{cm}$, 重空穴有效质量 $m_{hh} = 0.55m_0$ 。表 2 列出了八个样品在 300 K 时的禁带宽度 E_g 及禁带宽度能量处的吸收系数 $\alpha(E_g)$ 。

表 2 不同组分样品在 300 K 温度下的禁带宽度和该能量处的吸收系数
Table 2 The energy band gap and the absorption coefficient at this energy for the samples with different compositions at 300 K

x	0.170	0.200	0.226	0.276	0.330	0.366	0.416	0.443
$E_g(\text{eV})$	0.124	0.161	0.205	0.273	0.347	0.396	0.470	0.507
$\alpha(E_g)$ (cm^{-1})	1400	1600	1750	2150	2450	2650	2700	2850

图 2 根据表 2 绘制, 表明了 $\alpha(E_g)$ 与 x 的关系。可用公式表示为:

$$\alpha(E_g) = 500 + 5600x \quad (5)$$

将式 (5) 外推到 $x=1$ 时, $\alpha(E_g) = 6100 \text{ cm}^{-1}$, 与 CdTe 本征吸收光谱数据一致^[10]。式 (5) 将作为我们用红外光吸收法测定 300 K 时禁带宽度以计算 x 的实验依据。

根据文献[4]、[5], 禁带宽度与组分 x 和温度 T 的关系为:

$$E_g(\text{eV}) = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2)(10^{-4})T + 0.35x^4 \quad (6)$$

如果略去式 (6) 中的 $0.35x^4$ 项, 在 300 K 时, 有 $x = 3.8158 - \sqrt{13.9547 - 5.263E_g(300 \text{ K})}$ 。 (7)

将待测 HgCdTe 样品两面研磨抛光, 使其厚度约为 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ 。测量其透射光谱, 根据公式

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (8)$$

计算吸收系数, 其中 R 可采用实验测量值, 也可用公式计算^[11]。

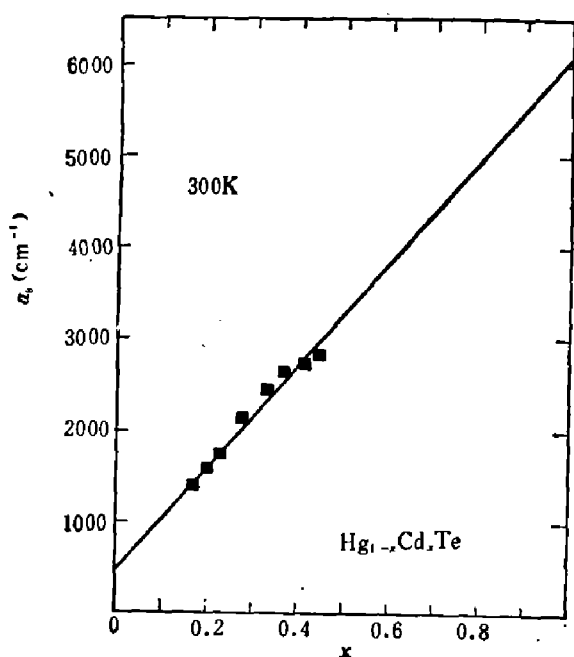


图 2 $\alpha(E_g)$ 与 x 的关系
Fig 2 $\alpha(E_g, 300 \text{ K})$ vs composition x

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2,$$

$$n = \sqrt{\epsilon_{\infty}},$$

$$\epsilon_{\infty} = 15.2 - 15.5x + 13.76x^2 - 6.32x^3.$$

这里的 x 可由式 (7) 求出, 取厚样品透射光谱中 $T=0.005$ 所对应的光子能量作为 E_g 的近似值, 这样求得的 x 也只是近似值。计算结果表明, R 对 x 的依赖程度是很小的。在 $\log \alpha-h\nu$ 坐标上画出吸收边, 用 x 的近似值, 根据式 (5) 把吸收边延长到 $\alpha(E_g)$ 处, 对应的能量为 $E_g(300\text{K})$ 的粗值。由式 (7) 计算 x , 再代入式 (5) 求出较精确的 $\alpha(E_g)$, 并确定 $E_g(300\text{K})$ 的较精确的值, 然后将 $E_g(300\text{K}) - 0.35x^4$ 代替式 (7) 中 $E_g(300\text{K})$, 这样就能较精确地确定样品组分, 精度可达 0.001。采用小光孔装置或聚焦装置, 对样品上 $\phi 1\text{mm}$ 的小区域进行测量, 可测定样品的组分均匀性。

以下是我们对厚度 $d=0.41\text{mm}$ 样品进行的实际测量。用 $\phi 2\text{mm}$ 小光孔对样品上三个区域测定透过率曲线(如图 3 所示), 由透射光谱估算 $x \approx 0.2$ 。分别算得它们的吸收边如图 4 所示。将 $x \approx 0.2$ 代入式 (5), 得 $\alpha(E_g) = 1620\text{cm}^{-2}$, 把吸收边延长至 1620cm^{-1} 处, 该处所对应的光子能量即为 E_g 的较精确值, 再由式 (7) 解得 x 的较精确值。重复上述计算, 求得三个区域的组分(如图 4 中左上方插图所示) 分别为: $x_1=0.208$ 、 $x_2=0.216$ 、 $x_3=0.204$ 。用扫描电镜测得该样品组分 $\bar{x}=0.206$ 。

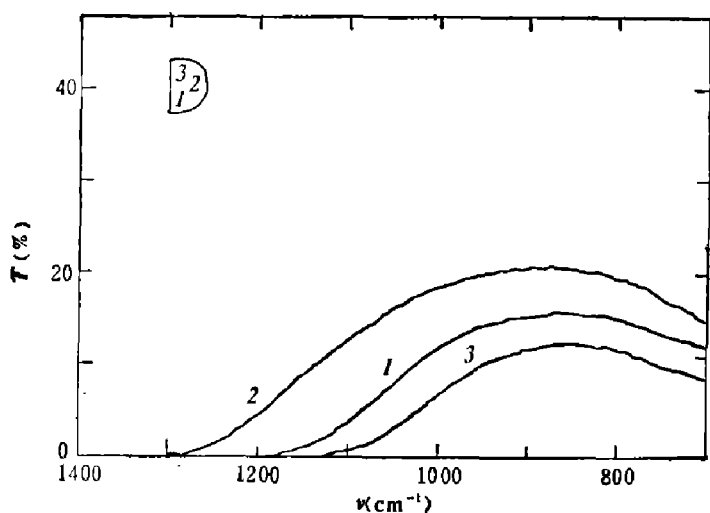


图 3 待测样品不同部分的透射光谱

Fig. 3 Transmission spectra for different parts of a sample with unknown composition

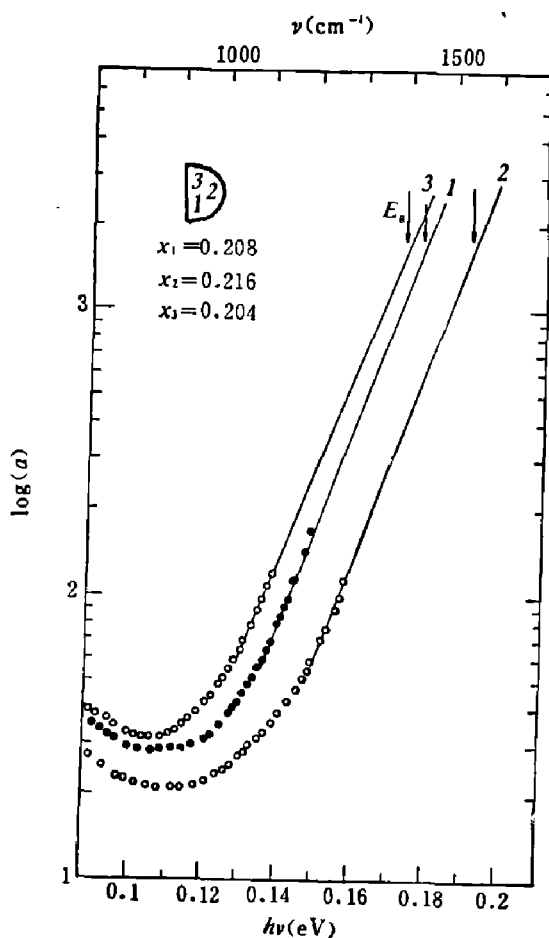


图 4 样品上不同部分的吸收边和组分值

Fig. 4 The absorption edges and the compositions for different parts of the sample

采用这种方法测定组分的优点是直接根据样品对红外辐射的响应进行测量, 因此所得组分值比较可靠, 并可测定组分的均匀性。通过测得的吸收光谱还可大致判定样品的质量: 从所得吸收边的陡度可定性判定光斑范围内组分均匀性。吸收边越陡, 表明组分越均匀; 吸收边下方最低吸收系数值由自由载流子吸收决定, 该处吸收系数越小, 即最大透过处透射比

越大,说明自由载流子浓度越低,样品质量也越好。

该方法的一个重要前提是能够在光谱上看到 Urbach 吸收边,这是外推的基础。因此这种方法仅限于测定厚度为 0.5 mm 以下样品的组分。另外,对于自由载流子吸收较大、质量较差的样品,由于透射比很小,不易获得平直的吸收边,难于将吸收边外推到 $\alpha(E_g)$ 处以确定 E_g ,因此这一方法只对质量较好的样品较为有效。对于质量较差的样品,需要将样品进一步磨薄到 0.2 mm 左右,使其吸收光谱上出现平直的吸收边,才能进行外推,进而测定其组分值。

致谢——本工作得到汤定元教授的指导,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Dornhaus R. and Nimtz G., in "Solid State phys", Vol. 78, Springer Tracts in Modern Phys., Heidelberg 1976.
- [2] Schmit J. L. and stelzer E. L., *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 4865.
- [3] 钟桂英、唐文国、钱天铃, *红外研究*, **2** (1983), 45.
- [4] 褚君浩、徐世秋、汤定元, *科学通报*, **27** (1982), 403.
- [5] Chu Junhao, Xu Shiqiu and Tang Dingyuan, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983), 1064.
- [6] Finkman E. and Nemirovsky Y., *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 4356.
- [7] Packard R. D., *Applied Optics*, **8** (1969), 1901.
- [8] 褚君浩, *红外研究*, **2** (1983), 89.
- [9] Kane E. O., *J. Phys. Chem. Solids*, **1** (1957), 249.
- [10] Kireer P. S., *Semiconductor Physics*, English translation Mir Publishers (1978), 570.
- [11] Baars J. and Sorger F., *Solid State Commun.*, **10** (1972), 875.

DETERMINATION OF COMPOSITION OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ WITH THE METHOD OF INFRARED ABSORPTION

CHU JUNHAO, XU SHIQIU, JI HUAMEI, ZHANG WEIZU,

CHENG SHIWEI, JIANG RONGJIN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The intrinsic absorption spectra for $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ thin samples with compositions of $x=0.17\sim 0.443$ at 300 K are measured, and the energy positions of the band gaps for all the samples are determined with the method presented by Chu Junhao et al. in 1982 and 1983. It is found that $\alpha(E_g, 300\text{ K})=500+5600x$, where $\alpha(E_g, 300\text{ K})$ is the absorption coefficient at the energy of band gap at 300 K. This is the operating curve for determining composition x by the method of infrared absorption. For a thick sample of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with unknown composition, the absorption edge might be at first measured at 300 K, and then the $E_g(300\text{ K})$ might be obtained by extending the edge to $\alpha(E_g, 300\text{ K})$. The composition to be measured will be $x=3.8158-\sqrt{13.9547-5.268E_g(300\text{ K})}$.