

137-141

## II - VI 族半导体远红外反射光谱与电学参量\*

李标 褚君浩 叶红娟 蒋伟 汤定元

(中国科学院上海技术物理研究所, 中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

王善忠<sup>1</sup> 姬荣斌 何力

(中国科学院上海技术物理研究所, 外延薄膜材料中心, 上海, 200083)

**A 摘要** 测量了 II - VI 族半导体材料  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 、 $ZnSe$  等的远红外反射光谱, 拟合得到样品的载流子浓度、迁移率、电阻率等参数.

**关键词** II - VI 族半导体, 远红外反射光谱, 电学参数.

TN304.22  
0472

### 引言

II - VI 族化合物半导体材料如红外探测器窄带材料  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  和蓝绿激光器宽带材料  $ZnSe$  具有广阔的应用前景, 对 II - VI 族材料电学性质的表征是一个重要的课题. 用霍尔、 $C-V$  等测量方法虽然可以较准确地获得材料的电学参数, 但这些都是破坏性测量手段, 另外由于宽带材料的欧姆接触难以制备, 窄带材料很容易形成表面态, 而影响数据分析. 为此, 人们尝试用各种非破坏性手段获得材料的电学参数, 其中包括远红外反射、喇曼散射、法拉第旋转、涡电流吸收、电调制反射等<sup>[1-3]</sup>.

喇曼散射是通过等离子振荡量子-声子的相互作用决定等离子振荡量子频率, 从而得到载流子浓度的信息; 法拉第旋转测量可以求出样品的载流子浓度和迁移率, 但这一方法需要磁场装置; 涡电流吸收分析是通过测量材料的电阻率得到载流子浓度, 适用于分析大的块状样品, 但不适于有半绝缘衬底的外延层; 电调制反射谱是根据调制信号强度推得载流子浓度, 其缺点是不定量; 远红外反射测量则能同时获得载流子浓度  $N$ 、迁移率  $\mu$  及电阻率  $\rho$  的信息, 该方法精度高, 受样品表面影响小, 是研究样品电学性质的最佳无损检测手段.

## 1 理论计算

### 1.1 反射率

通过介电函数用经典色散理论分析远红外光谱时, 把晶体当做由若干个阻尼谐振子组成的体系. 在混晶声子常模频率区域, 反射系数为

$$R = \left| \frac{\epsilon^{1/2} - 1}{\epsilon^{1/2} + 1} \right|^2 \quad (1)$$

\*国家自然科学基金资助, 编号 69476015  
本文 1996 年 11 月 15 日收到

反射系数与介电函数  $\epsilon$  有关,采用多振子模型<sup>[4]</sup>, $\epsilon$  可写为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_j^M \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} - \frac{\omega_p^2 \epsilon_{\infty}}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (2)$$

等号右边第一项  $\epsilon_{\infty}$  为考虑到带间电子跃迁的等效高频介电常数;第二项为晶格振动常模对介电函数的贡献,其中  $M$  为总振子数, $S_j$ 、 $\omega_j$  和  $\Gamma_j$  分别为第  $j$  个振子的强度、频率和阻尼常数;第三项为等离子振荡量子对介电函数的贡献,当自由载流子浓度  $N$  较高时,这一项的贡献是不可忽略的.这里  $\omega_p^2 = 4\pi e^2 N/m^* \epsilon_{\infty}$  为等离子振荡频率, $m^*$  为有效质量, $\gamma$  是阻尼系数,与载流子寿命  $\tau$  成反比.在一级近似下,迁移率  $\mu$  和电阻率  $\rho$  与  $\gamma$  有以下关系:

$$\mu = e/m^* \gamma, \quad (3a)$$

$$\rho = 4\pi\gamma/\omega_p^2 \epsilon_{\infty}. \quad (3b)$$

对大多数 I - VI 族半导体,等离子振荡频率与 LO 声子的耦合发生在远红外波段.根据式(1)~(3)及 HgCdTe、ZnSe 的有关参量<sup>[5,6]</sup>,可以拟合出与实验曲线一致的反射谱.当拟合曲线与实验值相符时,也就确定了样品的载流子浓度和迁移率.

## 1.2 衬底反射

当外延层的厚度很薄时,衬底的反射信号会在光谱上表现出来,此时必须同时考虑两层介质的反射.用部分相干模型可以计算超晶格结构样品的反射率及透射率<sup>[7]</sup>,但该法计算较复杂,且与我们的实验符合得不很好.由文献[8,9]可知,对由有限厚外延层及半无限衬底组成的体系,其反射率  $R_{1,3}$  可写为

$$R_{1,3} = R_1 + \frac{R_{2,3}(1 - R_1)^2 \exp(-2a_1 d_1)}{1 - R_1 R_{2,3} \exp(-2a_1 d_1)}, \quad (4a)$$

$$R_{2,3} = R_2 + \frac{R_3(1 - R_2)^2 \exp(-2a_2 d_2)}{1 - R_2 R_3 \exp(-2a_2 d_2)}. \quad (4b)$$

式中  $R_j$ 、 $a_j$ 、 $d_j$  分别为外延层(下标为 1)和衬底(下标为 2)的反射率、吸收系数及厚度.这样,由式(4)可以求出外延层/衬底结构的反射谱.

## 1.3 有效质量

由式(1)~(3)可知,半导体的电学参量与有效质量  $m^*$  有关.对宽禁带半导体,有效质量  $m^*$  受载流子浓度  $N$  的影响不大,但对窄带半导体,由于价带-导带间能隙小,能带的非抛物性大, $m^*$  随  $N$  的不同将有很大变化<sup>[4,5]</sup>.对于  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ,其与  $m^*$  与  $N$  有如下关系<sup>[5]</sup>:

$$(m^*/m_0)^{-1} = 1.301 \times 10^{-15} N^{2/3} + 0.5966 \frac{E_g(E_g + 1)}{E_g + 0.667}, \quad (5)$$

因而在拟合  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的反射谱时,不能将  $m^*$  视为常数,其结果才与实际情况符合.

## 1.4 组分

由上述推导可知,样品的反射率与折射率、禁带宽度及本征载流子浓度有关.对三元窄带半导体  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ,其禁带宽度及本征载流子浓度随样品组分的不同而有很大的变化<sup>[5]</sup>.我们知道,对于  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  外延薄膜,由于 HgCdTe 与 CdTe 衬底间化学势不平衡,

生长过程中组元间的互扩散无法克服,造成外延材料纵向组分不均匀,这将给反射率计算带来误差<sup>[3,2]</sup>。为此,我们通过拟合室温红外透射光谱求出样品的纵向组分分布<sup>[9]</sup>,并推出平均组份<sup>[10]</sup>,然后通过调节式(1)中的有关参数对反射光谱进行拟合。

## 2 结果及分析

用 Nic-200sxv 傅里叶变换红外光谱仪测量反射光谱,在近正入射和非偏振光情况下进行,测量的波数范围为  $100\sim 700\text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率为  $2\text{cm}^{-1}$ 。实验样品是用分子束外延(MBE)及液相外延(LPE)方法生长的 ZnSe 和 HgCdTe 薄膜。

图 1 为 77K 时 p 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  LPE 样品的远红外反射光谱,通过测量样品的室温透射光谱并由文献<sup>[9,10]</sup>算得样品的平均组分  $x=0.22$ 。图中圆点为测试数据,实线为拟合曲线,通过拟合得到的剩余受主浓度  $N_A - N_D = 2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ,迁移率为  $8.2 \times 10^2\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。用霍尔测量得到该样品 77K 时剩余受主浓度为  $1.6 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ,迁移率  $5.4 \times 10^2\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,可见两种结果基本符合。

图 2 为 ZnSe:N MBE 样品的红外反射光谱,外延层厚  $1.6\mu\text{m}$ ,衬底为 GaAs 单晶,图中圆点为测试数据,可见光谱中有两个明显的反射峰,由 K-K 关系计算得 TO 声子的频率为  $210\text{cm}^{-1}$ 和  $267\text{cm}^{-1}$ ,说明它们分别源自 ZnSe 外延层和 GaAs 衬底的反射,图 2 中的实线为同时考虑了 ZnSe 外延层和 GaAs 衬底的作用,由式(1)~(4)拟合得到反射曲线,根据拟合得到空穴浓度  $N_A = 6 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,迁移率  $\mu = 1.9 \times 10^3\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,由 C-V 测量得到的载流子浓度为  $5.3 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,两者符合得较好。图中还给出了其它参量不变,仅考虑外延层反射的计算曲线(即式(4)中的  $R_3$  项),用虚线表示,可见若不考虑衬底反射则不能说明位于  $267\text{cm}^{-1}$ 峰的起源(ZnSe 材料只有一个 TO 声子),而且在等离子体作用的频率范围内计算得到的反射率与考虑衬底作用的结果不吻合,这将给载流子浓度和迁移率的拟合带来误差。

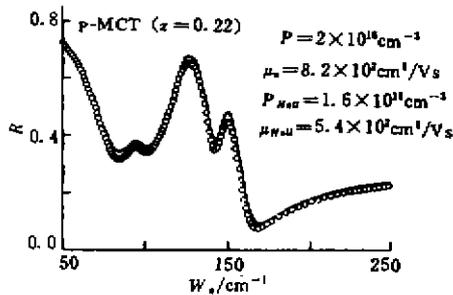


图 1 77K 时 p 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  液相外延样品的远红外反射光谱  
Fig. 1 The FIR reflectivity curve of p-type  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  LPE sample at 77K

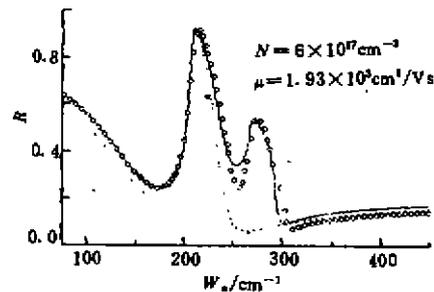


图 2 ZnSe:N MBE 样品的室温红外反射光谱  
Fig. 2 The IR reflectivity curve of ZnSe:N MBE sample at room temperature

## 3 讨论

### 3.1 拟合精度

通过远红外反射光谱获取的电学参数的准确性主要取决于绝对反射率的测试精度及材

料基本参数的选择, 我们利用傅里叶变换红外光谱仪反复测量了样品及金镜的信号谱, 所得的绝对反射率是基本可靠的, 拟合结果及霍尔测量和  $C-V$  测量数据如图 3、4 所示。

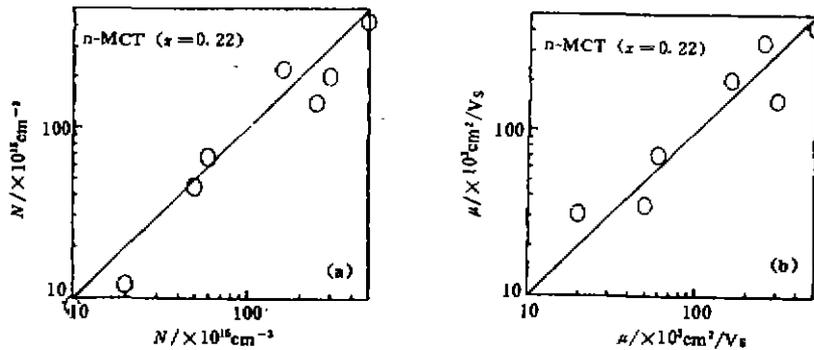


图 3 n 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.22$ ) 样品的载流子浓度 (a) 及电子迁移率 (b) 数据  
Fig. 3 (a) Carrier concentration and (b) mobility for n-type  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.22$ )

图 3 为 n 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.22$ ) 样品的载流子浓度及电子迁移率数据, 圆点为远红外光谱的拟合值, 实线为霍尔测量结果, 可见两者符合较好, 误差在 100% 之内, 误差的主要来源可能是因为  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  样品表面容易形成氧化层而影响绝对反射率的测定, 也与样品纵向、横向组分的不均匀性有关。

图 4 为 ZnSe MBE 样品的载流子浓度, 离散点为远红外光谱的拟合值, 其中三角点指掺 N 的 p 型 ZnSe 样品, 圆点为掺 Cl 的 n 型样品, 实线为  $C-V$  测量结果, 可见两者的误差在 50% 之内, 由于缺少霍尔测量结果, 未能给出迁移率数据的比较。

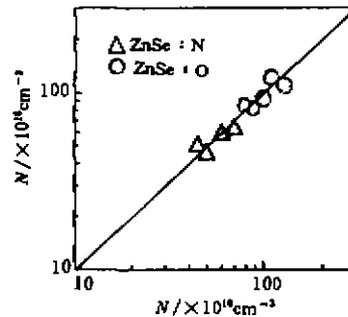


图 4 ZnSe MBE 样品的载流子浓度  
Fig. 4 The carrier concentration of ZnSe MBE epilayers

### 3.2 可测范围

电学参数的可测范围由光谱仪的分辨率及样品决定, 由上述推导可知, 对  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  样品, 当电子浓度  $n$  接近本征载流子浓度  $n_i$  时, 用拟合反射光谱的方法求有效受主浓度  $N_A - N_D$  就困难了, 如果  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的组分  $x=0.21$ , 则室温时其本征载流子浓度  $n_i=3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 相应的等离子振荡频率  $\omega_p=114 \text{cm}^{-1}$ . 如果掺杂浓度  $N_A - N_D=4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , 则电子浓度  $n=2.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ,  $\omega_p=110 \text{cm}^{-1}$ . 一般光谱仪的分辨率为  $4 \text{cm}^{-1}$ ,  $4 \text{cm}^{-1}$  之差被认为是该材料可以拟合的下限, 因此  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.21$ ) 的可测量范围是净受主浓度  $N_a > 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  (p 型样品) 或净施主浓度  $N_d > 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  (n 型样品)。

对 ZnSe 样品, 如果载流子浓度太小, 则等离子振荡频率与 LO 声子的耦合作用相应减弱, 以致等离子体边不能在反射光谱中被观察到, 一般来说, 掺杂浓度大于  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  时,

ZnSe 样品的电学参数可以通过反射光谱的测量获得.

#### 4 结论

通过拟合远红外反射光谱得到了 HgCdTe、ZnSe 外延薄膜的有效受主浓度和迁移率, 其结果与霍尔及 C-V 测量符合得很好. 反射光谱受样品表面氧化层的影响较小, 对  $x=0.21$  的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , 能检测出  $N_a > 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  的受主浓度或  $N_d > 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  的施主浓度; 对 ZnSe, 其能检测出  $N > 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  的载流子浓度. 可见, 远红外反射光谱是一种检测样品电学性质的有效手段.

#### 参考文献

- 1 Baars J, Hurm V, Jakobus T, et al. *SPIE*, 1986, **650**:44
- 2 Jones C E, Boyd M E, Konkel W H, et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986, **A4**:2056
- 3 Clarke F W. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**:4319
- 4 沈学础. *半导体光学性质*, 北京: 科学出版社, 1992
- 5 Chu J H, Mi Z Y, Tang D Y. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**:3955
- 6 Dahmani R, Salamance-Riba L, Nguyen N V, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**:514
- 7 Morley S, Zahn D R T, Eickhoff T, et al. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**:631
- 8 Hougén C A. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**:3763
- 9 Li Biao, Chu Junhao, Liu Kun, et al. *J Phys. Condens Mater*, 1995, **7**:29
- 10 Price S L, Boyd P R. *Semicond. Sci. Technol.* 1993, **8**:842

### NONCONTACT ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF I - VI SEMICONDUCTORS BY FAR-INFRARED REFLECTION \*

Li Biao Chu Junhao Ye Hongjuan Jiang Wei Tang Dingyuan

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of  
Technical Physics, Chinese Academia of Sciences, Shanghai, 200083, China)

Wang Shanzhong Ji Rongbin He Li

(Research Center for Semiconductor Thin Films, Shanghai Institute  
of Technical Physics, Chinese Academia of Sciences, Shanghai, 200083, China)

**Abstract** Based on the analysis of the spectral reflectance in the plasmon-phonon region, the carrier concentration, mobility and resistivity were obtained non-destructively from far-infrared reflection measurement for I - VI group materials such as  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  and ZnSe.

**Key words** I - VI semiconductors, far-infrared reflection spectrum, electrical parameters.

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China