

掺砷碲镉汞的光致发光光谱和电学性质

张小华¹, 陈路², 林铁¹, 何力², 郭少令¹, 褚君浩^{1,3}

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

2. 中国科学院上海技术物理研究所 材料器件国防实验室, 上海 200083;

3. 华东师范大学 ECNU-SITP 联合实验室, 上海 200062)

摘要: 碲镉汞的电学性能和光学性能直接决定探测器性能. 对窄禁带掺砷碲镉汞进行了 11~300 K 的红外光致发光光谱和变温霍尔测量. 对变温光致发光光谱进行了拟合分析, 结果表明经通用的两步退火, 样品不仅存在砷占碲位(As_{Te})、汞空位(V_{Hg})和 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 对, 还存在碲反位(Te_{Hg}). 掺杂浓度越大, 退火产生的 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 对越多. 变温霍尔分析进一步证明通用的两步退火后材料中存在 Te_{Hg} , Te_{Hg} 留在材料中使迁移率减小.

关键词: 碲镉汞; 光致发光; 载流子浓度

中图分类号: N8 **文献标识码:** A

Photoluminescence and electrical characteristics of arsenic-doped HgCdTe

ZHANG Xiao-Hua¹, CHEN Lu², LIN Tie¹, HE Li², GUO Shao-Ling¹, CHU Jun-Hao^{1,3}

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Research Center for Advanced Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. ECNU-SITP Joint Laboratory for Image Information, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Electrical and optical properties of HgCdTe are crucial for detectors. Infrared photoluminescence (PL) spectra in the temperature range of 11-300K and Hall data were recorded on the arsenic-doped narrow-gap HgCdTe epilayers. Curve fittings of PL spectra indicate that As_{Te} , V_{Hg} , $Te_{Hg}-V_{Hg}$ and Te_{Hg} exist in the arsenic-doped HgCdTe epilayers after the two-step annealing. More $Te_{Hg}-V_{Hg}$ pairs are created when the dopant concentration is increased. Analysis of temperature-dependent Hall data verifies the existence of Te_{Hg} , which lowers the mobility of the material.

Key words: HgCdTe; photoluminescence; carrier concentration

PACS: 78. 66. -w, 71. 55. Gs, 78. 55. -m, 71. 55. -i

引言

光致发光光谱(PL)作为非接触、无损检测手段,能够提供半导体中杂质和缺陷的信息,在材料特性研究中发挥了重要作用. 对窄禁带半导体而言,发光信号处于中远红外波段,室温背景辐射往往比 PL 信号强 200 倍甚至更多. 由于强压制效应和探测灵敏度局限,近年虽有双调制 PL 技术发展^[1-2], 弱红外 PL 信号的探测却一直是实验难题. 最近,邵军等

人发展了一种基于步进扫描傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪的调制 PL 技术,它能有效抑制室温背景辐射干扰,放大微弱发光信号,在保证谱分辨率基础上获得信噪比良好的 PL 光谱^[3-4], 因而为开展相关实验研究奠定了技术基础.

碲镉汞($Hg_{1-x}Cd_xTe$)是重要的红外探测材料^[5], 它的禁带宽度可随组分 x 的变化在 0~1.65 eV 范围内连续调节,因而可实现对所有红外波段的探测. 掺砷 HgCdTe 材料因比同为 P 型材料的汞空

收稿日期:2011-10-21, 修回日期:2012-06-17

Received date: 2011-10-21, revised date: 2012-06-17

基金项目:国家自然科学基金(10927404、61176075)和国家重点基础研究发展规划资助项目(2007CB924902)

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (10927404、61176075) and the State Key Development Program for Basic Research of China (2007CB924902)

作者简介(Biography): 张小华(1978-), 女, 江西上饶人, 博士研究生, 主要从事半导体的光电性质研究. E-mail: zhxh10@163.com.

位材料稳定,少子寿命更高,近年来受到广泛关注^[6-7].二次质谱测试证明经高温真空和富汞低温两步退火能将掺砷碲镉汞中的砷 100% 激活^[8].对于退火后的掺砷碲镉汞材料中含有的缺陷,M. Berding 等提出了两步退火模型^[9].这模型认为第一步高温退火过程中 Te 原子离开自己的位置占据 Hg 空位,形成 Te_{Hg} . Te 空位被 As 原子占据,形成受主. Te_{Hg} 束缚于 V_{Hg} ,形成 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对. 第二步低温退火过程中, $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对被散射从材料表面消失或在材料中形成沉淀.

本文对中波红外窄禁带掺砷 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 进行了 11 ~ 300 K 的光致发光光谱研究和变温霍尔测量. 对变温光致发光光谱进行拟合分析结果表明,样品存在缺陷 V_{Hg} , As_{Te} , Te_{Hg} 和 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对,相应的 V_{Hg} , As_{Te} , Te_{Hg} 能级分别为价带上 (14 ± 1) meV, (20.5 ± 1) meV 和导带下 (28 ± 2) meV. 这一结果与基于红外光调制反射光谱研究结果相符. 材料掺杂浓度越大,退火产生的 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对越多. 变温霍尔分析进一步证明通用的两步退火后材料中存在 Te_{Hg} , Te_{Hg} 留在材料中使迁移率减小.

1 光致发光实验及讨论

实验样品 1 和 2 采用 Riber 32P MBE 生长系统在约 183°C 下生长,衬底是未掺杂半绝缘的 GaAs (211)B 晶面. 掺杂源是 As_4 . 为了减少晶格失配,在 HgCdTe 生长前先在衬底上生长 3 μm 厚的 CdTe 缓冲层^[10]. 根据样品的红外透射谱估算出样品 1 和样品 2 镉组分分别为 0.317 和 0.300. 77 K 时样品 1 和 2 呈 P 型,载流子浓度分别为 $9 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 和 $3.27 \times 10^{16}/\text{cm}^3$.

实验激发光源是 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 谱线,激发功率是 50 mW. 用配置了 KBr 分束器和液氮冷却的 HgCdTe 探测器的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪来记录光谱,光谱分辨率为 16 cm^{-1} . 为消除中远红外区背景热辐射的影响,实验使用了调制 PL 技术^[8-9,11].

样品 1 的测量结果如图 1 所示. 为更好地观察各发光峰随温度的变化,光谱进行了归一化. 随温度升高样品的发光峰向高能方向移动,发光峰变得越来越宽. 在 200-300 K 温度区间,光谱的高能端鼓起,原因为带填充效应. 根据光谱随温度的演变可知有 A, B, C, D, E 共 5 个发光峰. 11.5 K 时,只有 C 峰, D 和 E 峰 3 个峰. 随温度升高, C 峰和 D, E 峰消失,出现了 A 峰、B 峰.

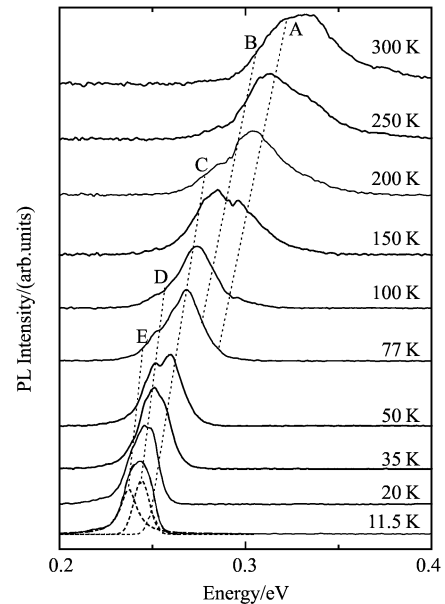


图 1 HgCdTe 样品 1 的变温光致发光光谱

Fig. 1 Temperature-dependent PL spectra for sample 1. The vertical dashed dots indicate the evolution of the energetic positions with temperature

为准确地确定各个发光峰的能量位置,我们对温度相关的 PL 光谱进行了洛伦兹和高斯曲线混合拟合分析,这种拟合方法已被证明可靠^[11]. A 峰随温度升高峰位向高能方向移动,高能端没有发光峰,结合以前的结果^[12],可判定 A 峰与带带跃迁相关. B, C, D 峰峰位随温度升高向高能方向移动,为杂质与带相关的跃迁,可排除是束缚激子跃迁,因为激子被束缚住了,相关的跃迁峰位不随温度发生改变. E 峰为施主-受主对的跃迁.

我们进一步对样品中可能存在的杂质进行分析. 样品经高温真空退火和富汞低温退火,样品退火过程中可能会产生缺陷 Te_{Hg} , 一部分 V_{Hg} 可能未被消除, Te_{Hg} 可能与 V_{Hg} 形成复合物. 结合以前的分析,可推断, B 峰与导带电子到 V_{Hg} 受主的跃迁有关. C 峰为导带电子到 As_{Te} 受主的跃迁有关. D 峰为 Te_{Hg} 施主到价带的跃迁发光峰. E 峰为 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对发光有关. 较低温度下,被激发的电子跃迁到较低能量的杂质态,随温度升高,杂质电离,较高能量的态被填充, C, D, E 发光峰消失, B 峰和 A 峰出现. 对 $x < 0.44$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 具有正的温度系数,相应的发光峰会随温度升高向高能方向偏移. 由此得到 V_{Hg} 、 As_{Te} 、 Te_{Hg} 的电离能分别为 (14 ± 1) meV、 (20.5 ± 1) meV 和 (28 ± 2) meV. 与文献报导的能级相吻合^[13].

为便于做出可靠判断,同时也对经相同条件退

火的掺砷 HgCdTe 样品(样品 2)进行了相同条件的变温光致发光测量. 样品 2 和样品 1 光谱在 11.5 ~ 100 K 的积分强度如图 2 所示. 两者走势不一样. 样品 1 在低于 50 K 时积分强度增强, 50 K 后减弱. 而样品 2 则一直递减. 低温下主要为浅杂质发光, 浅杂质在温度升高时容易被热激活, 所以可推断: 对样品 1, 低温下弱束缚的施主-受主对发光占很大比例, 而对样品 2, 则以施主到价带或导带到受主的跃迁发光为主. 根据施主-受主对发光强度与施主-受主对的数目有关, 可认为样品 1 中由于掺杂浓度较高退火后存在大量 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对.

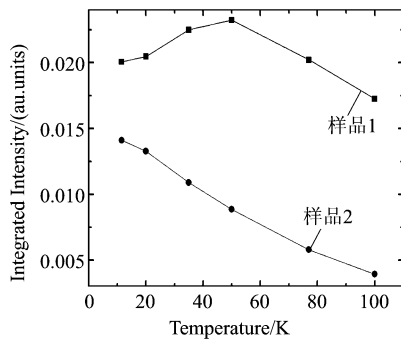


图 2 两枚不同碲镉汞样品 PL 积分强度随温度演化关系

Fig. 2 Integral intensity of PL features as a function of temperature for two p-type samples

2 电学实验及讨论

霍尔测量时, 磁场强度固定在 0.2 T, 采用范德堡法测量样品的电学参数. 在高温下由于本征载流子(电子)的浓度越来越大, 电子的迁移率大于空穴的迁移率, 使得高温下 Hall 系数为负. 100 K 以下, 出现明显的冻析现象. 为清晰所见, 只绘出析出区的部分, 如图 3 所示.

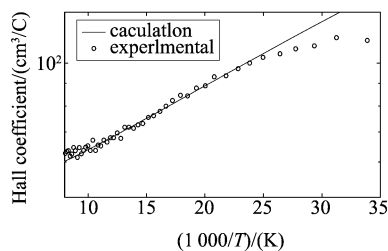


图 3 p 型样品 1 的霍尔系数随温度变化及理论拟合
Fig. 3 Hall coefficient as a function of reciprocal temperature for sample 1. The solid line is the theoretical fit of Hall coefficient vs reciprocal temperature

对 p 型样品, 基于抛物价带附近两个独立受主和导带附近一个独立施主能级的近似模型^[14], 半导体中的中性方程为:

$$n + N_{a1}^- + N_{a2}^- = p + N_d^+, \quad (1)$$

其中, n 为导带电子浓度, p 为价带空穴浓度, N_{a1}^- , N_{a2}^- , N_d^+ 分别为电离的受主和施主浓度. 对 p 型样品, n 可忽略不计, 所有的施主可认为都已电离, 即有 $N_d^+ = N_d$. 结合以下公式

$$N_{ai}^- = N_{ai}/(1 + g_i \exp((E_{ai} - E_F)/kT)), \quad (2)$$

$$p = N_v \exp(-(E_F - E_v)/kT), \quad (3)$$

$$N_v = 2(2\pi m_h^* kT/h^2)^{3/2}, \quad (4)$$

其中 i 取值 1 或 2, g 为能级简并度, E_F 为费米能级, m_h^* 为空穴有效质量.

由式(1)对实验数据进行拟合, 拟合的参数为 N_{a1} 、 N_{a2} 、 N_d 和 E_{a1} 、 E_{a2} . 取简并因子为 4. 空穴有效质量取值为 $0.9 m_0$. 拟合的结果如图 3. 拟合参数 $N_{a1} = 9.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $N_d = 1.8 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $N_{a2} = 5.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$; E_{a1} 、 E_{a2} 分别为 (3.6 ± 0.5) meV 和 (1 ± 0.5) meV. 由拟合结果知样品补偿度很大, 存在大量施主缺陷. 因 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对是中性的^[9], 它不影响载流子浓度. 所以可认为施主缺陷为 Te_{Hg} ^[4, 15], 从电学上再一次证明两步退火后材料中仍有 Te_{Hg} . 若 E_{a1} 、 E_{a2} 分别对应 As_{Te} 和 V_{Hg} 能级, 可看出由电学拟合得到的杂质能级比由光致发光光谱得到的能级小很多. 根据大量文献报道, 由 Hall 拟合得到的汞空位能级数值从 0.0025 meV^[16] 变化到 22 meV^[17-18]. 可见由这种方法得到的能级不确定性很大.

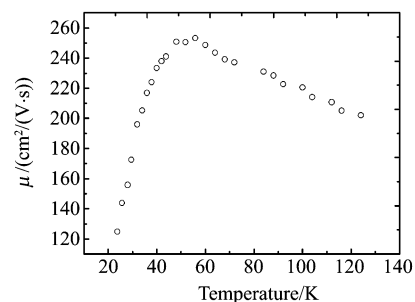


图 4 p 型 HgCdTe 样品 1 的空穴迁移率随温度的变化
Fig. 4 Mobility as a function of temperature for p-type sample 1

样品 1 的多子迁移率随温度的变化如图 4. 55 K 以下迁移率随温度升高而升高, 说明温度低时杂质散射起主要作用. 55 K 至 125 K 随温度升高而降低, 说明晶格散射起主要作用. 高温下受本征载流子

(电子)的影响较大,图中未显示出来. 该样品的迁移率非常低,77K 时只有 $228 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,最大值在 55K 时为 $251 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 迁移率低的原因可能与样品退火激活过程中伴随产生 Te_{Hg} 有关. Te_{Hg} 易使周围晶格形成一个拉伸形变,而 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对则可能在材料中形成散射中心,使迁移率减小.

3 结论

从光学和电学两个方面研究了通用的两步退火后掺砷碲镉汞的性质. 光学和电学实验都表明经高温真空退火和低温富汞退火后的材料中存在 Te_{Hg} 和 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对,掺杂浓度越大,退火产生的 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对越多. Te_{Hg} 和 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 对的存在降低了材料的迁移率.

REFERENCES

- [1] REISINGER A R , ROBERTS R N , CHINN S R , *et al.* Photoluminescence of infrared-sensing materials using a FT-IR spectrometer, [J]. *Rev. Sci. Instrum.* , 1989, **60**(1): 82-86.
- [2] HANSEN G. L. , SCHMIDT J L, and CASSELMANT. N. , Energy gap versus alloy composition and temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, [J]. *J. Appl. Phys.* 1982, **53**(10):7099-7010.
- [3] SHAO J, LU W, LV X *et al.* Modulated photoluminescence spectroscopy with a step-scan Fouriertransform infrared spectrometer, [J]. *Rev. Sci. Instrum.* , 2006, **77**(6): 063104-1-063104-6.
- [4] SHAO J, YUE F Y, LV X *et al.* Photomodulated infrared spectroscopy by a step-scan Fourier transform infrared spectrometer, [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**(18):182121-1-182121-3.
- [5] LINDLE J R, BEWLEY W W, VURGAFTMAN I, *et al.* HgCdTe negative luminescence devices with high internal and external efficiencies in the midinfrared, [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**(24):241119-1-241119-3.
- [6] GARLAND J W, GREIN C H, YANG B. *et al.* Evidence that arsenic is incorporated as As_4 molecules in the molecular beam epitaxial growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$: As, [J]. *Appl. Phys. Lett.* 1999, **74**(14):1975-1978.
- [7] AQARIDEN F, SHIH H D, KINCH MA, *et al.* Electrical properties of low-arsenic-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy, [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2001, **78**(22):3481-3483.
- [8] LEE T S. , GARLAND J. , GREIN C. H. , *et al.* Correlation of arsenic incorporation and its electrical activation in MBE HgCdTe, [J]. *J. Electronic Mat.* 2000, **29**(6):869-872.
- [9] Berding M. A. , A. Sher, M. Van Schilfgaard, *et al.* Modeling of arsenic activation in HgCdTe, [J]. *J. Electronic Mat.* 1998, **27**(6):605-609.
- [10] BOUKERCHE M, WIJEWARNASURIY-A P S, SIVANANTHAN S, *et al.* Th-e doping of mercury cadmium telluride grown by molecular-beam epitaxy, [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1988, **6**(4):2830-2833.
- [11] SHAO J, CHEN L, LV X, *et al.* Realization of photoreflectance spectroscopy in very-long wave infrared of up to $20 \mu\text{m}$, [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2009, **95**(4):041908-1-041908-3.
- [12] ZHANG X H , SHAO J, CHEN L, *et al.* Infrared photoluminescence of arsenic-doped HgCdTe in a wide temperature range of up to 290 K [J]. *J. Appl. Phys.* 2011, **110** 043503.
- [13] SHAO J, CHEN L, LU W, *et al.* Backside-illuminated infrared photoluminescence and photoreflectance: Probe of vertical nonuniformity of HgCdTe on GaAs, [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2010, **96**(12):121915-1-121915-3.
- [14] FINKMAN E , NOMINOVSKY Y, Electrical properties of shallow levels in n-p-type HgCdTe, [J]. *J. Appl. Phys.* 1986, **59**(4):1205-1211.
- [15] BERDING M A , SHER A, Arsenic Incorporation during MBE growth of HgCdTe, [J]. *Appl. Phys. Lett.* 1999, **74**(5):685-687.
- [16] SCOTT W, STELZER E L, HAGER R J. Electrical and far-infrared optical properties of p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, [J]. *J. Appl. Phys.* 1976, **47**(4):1408-1414.
- [17] KENWORTHY I, CAPPER P, JONES C L, *et al.* Determination of acceptor ionisation energies in Cd, Hg, -, Te, [J]. *Semicond. Sci. Technol.* 1990, **5**:854-860.
- [18] CHEN M C , TREGIIGAS J H, Th-e activation energy of copper shallow acceptors in mercury cadmium telluride [J]. *J. Appl. Phys.* 1987, **61**(2):787-789.
- [5] Chung T ,Rapaport A ,Smirnov V , *et al.* Solid-state laser spectral narrowing using a volumetric photothermal refractive Bragg grating cavity mirror [J]. *Opt. Lett.* 2006, **31**: 229-231.
- [6] Igor Ciapurin, Vadim Smirnov ,George Venus. High-power laser beam control by PTR Bragg gratings [C]. Proceedings of CLEO, 2004:CTuP51.
- [7] Song Bao-an, Zhao Wei-jiang, Ren De-ming, *et al.* Smooth-pulse of the single longitudinal mode obtained with twisted mode and passive Q-switch [J]. *Journal of Optoelectronics Laser.* 2008, **19**(10):1328-1331.
- [8] Herwig Kogelnik. Coupled Wave Theory for thick Hologram Gratings [J]. *The Bell system technical Journal.* 1969, **48**(9):2909-2949.
- [9] Igor V Ciapurin, Leonid B Glebov, Vadim I Smirnov. Modeling of Gaussian beam diffraction on volume Bragg grating in PTR glass [C]. Proc. of SPIE, 2005, **5742**:183-194.
- [10] He-yong Zhang, Wei-jiang Zhao, De-ming REN *et al.* Laser linewidth measurement based on image processing and non-air gap F-P etalon [C]. Proc. of SPIE, 2009, **7384**:1-8.

(上接 392 页)