

# 氢钝化对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 红外透射谱的影响\*

龚海梅 查茵 方家熊

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

**摘要:** 采用红外透射测量观测了氢钝化对  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  晶片的影响, 用分层模型计算了晶片透射率, 分析了氢钝化增加其透射率、吸收边向短波方向移动、低于禁带宽度能量的吸收降低、透过范围减小的原因. 表明氢钝化不仅影响到表面, 而且影响到整个体内. 原因是经氢钝化处理后杂质或缺陷受到有效钝化, 载流子浓度降低, 组分  $x$  增加; 荷电杂质或缺陷的局域内场影响发生变化; 以及荷电杂质或缺陷散射增强.

**关键词:**  $\text{HgCdTe}$ , 氢钝化, 红外透射.

## 引言

$\text{HgCdTe}$  作为一种理想的红外探测器材料已受到人们的普遍重视<sup>[1]</sup>. 对  $\text{HgCdTe}$  表面实施钝化如阳极氧化已成为减少表面复合中心, 改善表面特性, 增加器件可靠性和稳定性的普遍方法<sup>[2]</sup>. 氢钝化在 Si 中已得到广泛的应用<sup>[3]</sup>, 由于氢原子的引入对材料的光电特性产生显著的影响, 有效地钝化了晶体中悬挂键或缺陷键以及浅受主和施主杂质的电活性, 从而引起广泛的兴趣. 目前对 II-VI 族化合物很少有报道<sup>[4]</sup>. 由于  $\text{HgCdTe}$  的禁带宽度窄、载流子有效质量低, 少量的杂质或缺陷就足以形成杂质或缺陷带, 从而对吸收产生影响<sup>[5~9]</sup>. 即使相当低的缺陷浓度也可以影响到吸收边<sup>[7]</sup>. 因此, 研究氢钝化对  $\text{HgCdTe}$  材料中缺陷的贡献从而对吸收产生影响尤为重要.

一般可以通过两种途径实现氢原子钝化<sup>[3]</sup>: 一种是射频辉光放电, 即在一定的温度和压力下使样品通过氢离子束流; 另一种是简单的水煮. 我们采用后者对  $\text{HgCdTe}$  材料实行氢钝化, 在国内首次报道了氢钝化对  $\text{HgCdTe}$  红外透射谱的影响. 实验发现  $\text{HgCdTe}$  材料经氢钝化后其透射率明显增加, 而且吸收边向短波方向移动, 低于禁带宽度能量的吸收降低, 透过频率范围变窄. 我们用分层模型计算了晶片透射率, 分析了氢钝化引起晶片透射率变化等原因, 结果表明, 氢钝化不仅对  $\text{HgCdTe}$  晶片的表面产生影响, 而是影响深入到整个体内的效应, 这种效应是氢钝化后杂质或缺陷受到有效地钝化、载流子浓度降低、组

本文 1992 年 4 月 2 日收到, 修改稿 1993 年 6 月 2 日收到.

\* 中国科学院八五重大应用基础项目基金资助.

分增加、以及荷电杂质或缺陷的局域内场和荷电杂质或缺陷散射增强等机制的综合效应。

# 1 实验和结果

## 1.1 样品制备

我们采用一般光导探测器用的 N 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  体单晶材料, 一般要经过长期低温纯化处理.  $x \approx 0.2$ , 77 K 下电子浓度  $N_{77\text{K}} < 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , 电子迁移率  $\mu_{77\text{K}} > 1 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , 室温下电子浓度  $N_{300\text{K}} \approx 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 电子迁移率  $\mu_{300\text{K}} \approx 1 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ . 样品厚度为 0.5~0.8 mm. 为了减少表面漫散射, 在进行红外透射测量之前我们将样品进行 20~30 min 的表面精抛处理. 氢钝化处理是将样品在沸水中煮 4 h.

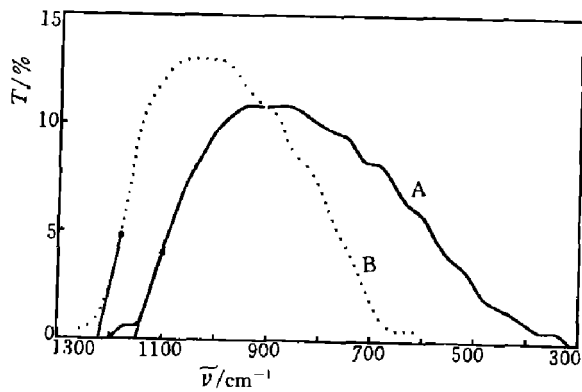


图 1 样品 1# 氢钝化前后 HgCdTe 样品的室温红外透射谱

Fig. 1 Infrared transmission spectrum of HgCdTe at room temperature (1# sample)

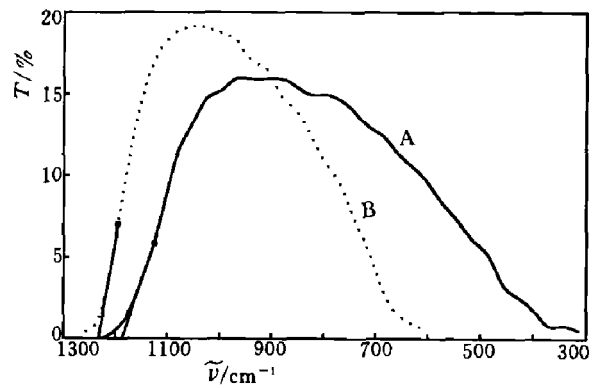


图 2 样品 4# 氢钝化前后 HgCdTe 样品的室温红外透射谱

Fig. 2 Infrared transmission spectrum of HgCdTe at room temperature (4# sample)

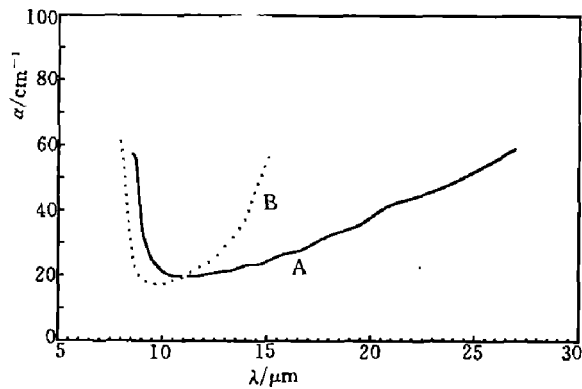


图 3 样品 1# 氢钝化前后 N-HgCdTe 的吸收系数

Fig. 3 Absorption coefficients for N-HgCdTe (sample 1#)

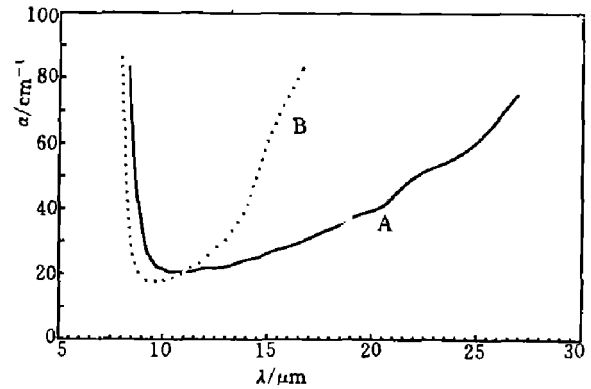


图 4 样品 4# 氢钝化前后 N-HgCdTe 的吸收系数

Fig. 4 Absorption coefficients for N-HgCdTe (sample 4#)

### 1.2 光吸收测量

采用 Perkin-Elmer 983 分光光度计在室温下进行透射光谱测量, 测量的光谱范围为  $250\sim 4000\text{cm}^{-1}$ , 仪器的分辨率小于  $1\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3 实验结果

图 1、2 为 1#、4# 两个样品在氢钝化前后的红外透射谱. 从单层透射率公式<sup>[7]</sup>

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

可以计算样品的吸收系数  $\alpha$ , 式 (1) 中  $d$  为样品厚度,  $R$  为反射率, 可由折射率  $n$  得到, 即  $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$ . 图 3、4 为对应的吸收曲线. 从图中可以看出,  $\text{HgCdTe}$  晶片经水煮后透射率明显增加, 吸收边往短波方向移动, 透射频率范围减小.

## 2 分析与讨论

### 2.1 晶片透射率的三夹层模型

我们采用分层的三夹层模型来计算晶片的透射率<sup>[9]</sup>, 如图 5 所示. 假设表面很薄一层的厚度为  $d_1$ , 吸收系数为  $\alpha_1$ , 而体内吸收系数为  $\alpha_2$ , 厚度为  $d_2 = d - 2d_1$ . 由于在表面层与体内分界面上折射率是连续的, 不会发生反射, 另外表面层和体内的折射率差别对透射率的计算影响不大, 我们可以认为二者相等.

假定振幅为 1 的平面电磁波垂直入射在样品上, 样品表面的振幅反射系数为  $r$ , 内反射系数为  $r'$ ,  $r = r_0 e^{-i\psi}$ ,  $r_0^2 = R$ ,  $r' = -r$ ,  $\psi$  为反射引起的相位变化, 则辐射通过样品表面层和体内一次引起的吸收和相位变化分别为  $a_i = \exp(-\alpha_i d_i / 2) \cdot \exp(-i\delta_i)$ , 其中  $\delta_i = \omega n d_i / c$ ,  $i = 1, 2$  分别代表表面层和体内. 辐射通过整个样品一次所引起的吸收和相位改变为  $a = a_1 \cdot a_2 \cdot a_1 = \exp(-\alpha d / 2) \cdot \exp(-i\delta)$ , 其中  $\alpha d = 2\alpha_1 d_1 + \alpha_2 d_2$ ,  $\delta = 2\delta_1 + \delta_2$ . 经多次反射和透射后, 我们将所有的透射项相加, 即获得总的透射振幅, 再考虑到样品很厚 ( $d \gg \lambda$ ), 将各相位因子的总透射光强取平均, 即可得到分层样品的实际透射率公式, 其形式与单层透射率公式相同, 只是吸收系数的意义不同, 即

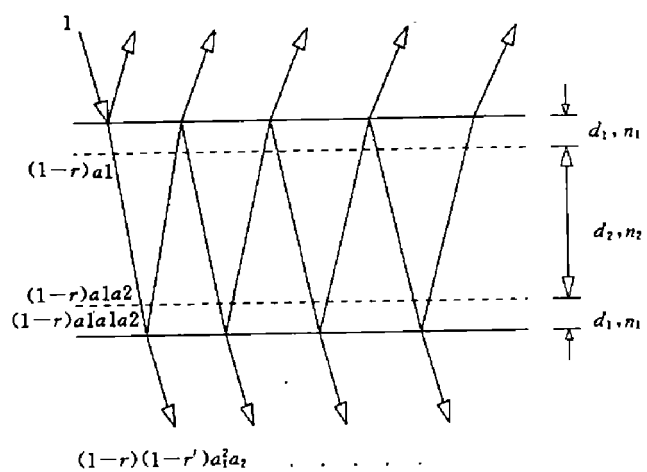


图 5 晶片透过率的计算模型  
Fig. 5 Model for calculating transmittance

$$\alpha = \frac{2\alpha_1 d_1 + \alpha_2 d_2}{2d_1 + d_2} \quad (2)$$

从图 1、2 可以发现, 经水煮后的样品的透射率明显增加. 如果氢钝化没有影响到体内, 即  $\alpha_2$  不变, 则由式 (2), 表面层的吸收系数  $\alpha_1$  必须大到  $558$  和  $474\text{cm}^{-1}$  (分别对

1# 和 4# 样品) 时, 才能引起图 3、4 中总吸收系数的变化 (取  $2d_1 = 3 \mu\text{m}$ ), 这是不可能的. 因此氢钝化的结果是影响到整个体内的效应.

## 2.2 影响透射率的因素

对于 HgCdTe, 在低于吸收边的范围内所引起的吸收为自由载流子吸收, 其中包括导带电子的带内吸收  $\alpha_n$ , 重空穴价带带内吸收  $\alpha_{v1}$  以及重空穴和轻空穴价带之间的吸收  $\alpha_{v1v2}$ , 因此总的吸收系数  $\alpha$  为<sup>[10,11]</sup>

$$\alpha = \alpha_n + \alpha_{v1} + \alpha_{v1v2} = \delta_n \cdot N + (\delta_{v1} + \delta_{v1v2}) \cdot P, \quad (3)$$

其中  $\delta_n$ 、 $\delta_{v1}$ 、 $\delta_{v1v2}$  分别为对应的吸收截面,  $N$ 、 $P$  分别为电子和空穴浓度. 对于 N 型 HgCdTe, 由于  $N > P$ , 故引起的吸收主要来自自由电子的吸收. 我们可以用 Drude 经典模型<sup>[12]</sup>、半经典方法<sup>[9]</sup>、也可以用量子力学方法<sup>[9]</sup>, 对自由载流子吸收作出理论处理, 除简并情况外, 三者处理的结果是一致的.

自由载流子吸收过程是电子吸收光子, 同时和其它准粒子发生散射相互作用, 从一个状态跃迁到同一带中的另一状态的间接跃迁过程. 同带间间接跃迁一样, 这种散射相互作用可以是吸收或发射声子的过程, 也可以是荷电杂质中心的散射作用. 量子力学方法是从不同散射过程的散射矩阵元出发求得吸收光子的间接跃迁过程的跃迁几率, 并对所有可能的跃迁几率求和, 再考虑到感应发射过程, 即已跃迁到高能态的电子发射光子回到低能态的过程, 由此可求得吸收系数.

$$\alpha = \frac{e^3 \lambda^{2.4} N}{4\pi^2 c^3 n \epsilon_0} \cdot \frac{1}{m_e^{*2} \mu e} \propto N \lambda^{2.4}. \quad (4)$$

对于  $x = 0.2$ ,  $T = 295 \text{ K}$ ,  $\delta_n = 3 \times 10^{-19} \lambda^{2.4} (\text{cm}^2)$ . 在不同模型下, 自由载流子的吸收系数均与电子浓度  $N$  成正比. 由于在吸收边附近, 总的吸收系数可以表示为<sup>[7]</sup>  $\alpha = \alpha_e + \alpha_r$ , 其中  $\alpha_e$  为导带与价带间的吸收即本征吸收, 随光子能量  $E$  的增加  $\alpha_e$  增加迅速,  $\alpha_e = \alpha_0 \exp[k(E - E_0)]$ ,  $\alpha_r$  为带内吸收的价带间吸收即自由载流子吸收, 随能量增加  $\alpha_r$  增加较为缓慢. 因此我们可以取透射率最大处的吸收系数为  $\alpha_r$ . 比较同一样品氢化前后在同一波长下透射率最大处的吸收系数, 即可获得氢化后的载流子浓度以及由此引起的组分变化, 见表 1. 从表 1 可以看出, HgCdTe 晶片经水煮后透射率的增加是由于载流子浓度降低, 从而使整个体内组分  $x$  增加的缘故.

表 1 氢钝化前后载流子浓度及组分的变化  
Table 1 Variations of carrier concentration and composition before and after hydrogen passivation

样品	$N_d (10^{14} \text{cm}^{-3})$	$N_{300\text{K}} (10^{16} \text{cm}^{-3})$	$x$	$N'_{300\text{K}} (10^{16} \text{cm}^{-3})$	$x'$
1#	7.31	2.80	0.210	2.47	0.216
4#	3.23	3.50	0.199	2.95	0.207

## 2.3 影响吸收限的因素

### 2.3.1 禁带宽度 $E_g$ 的确定

2.3.1.1 选取吸收系数为  $300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收边能量为禁带宽度  $E_g$ . 对于  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  厚样品, 无法直接从吸收曲线上确定  $300\text{ cm}^{-1}$  吸收处的波长, 我们可以通过 Finkman 表达式来求出  $E_g$ <sup>[8]</sup>:

$$E_g = E_\alpha + \frac{T + 80.5}{4.55 \times 10^4} \ln \frac{300}{\alpha}, \quad (5)$$

再通过下式计算对应的组分  $x$  :

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x - 0.810x^2 + 0.832x^3 + 5.35 \times 10^{-4}T(1-2x). \quad (6)$$

2.3.1.2 从  $300\text{ K}$  透射曲线最大透射率的  $1/e$  处作一切线, 与横坐标的交点为  $Z_i$  ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>, 则

$$x_0 = 7.785 \times 10^{-2} + 1.096 \times 10^{-4}Z_i - 3.713 \times 10^{-9}Z_i^2. \quad (7)$$

对于厚度为  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) 的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , 有

$$x = x_0 + (1.033 \times 10^{-2} - 7.002 \times 10^{-7}Z_i) \ln(d/500)/(1 + x_0). \quad (8)$$

### 2.3.2 组分的影响

我们采用式 (6) 和 (8) 从吸收曲线和透射曲线分别得到的  $\text{HgCdTe}$  晶片的组分见表 2, 可见, 两种方法得到的组分  $x$  差别很小, 相对误差为  $0.1\text{ atom}\%$ , 我们取二者的平均值.

表 2 从实验曲线得到的组分  
Table 2 Compositions obtained from experimental curves

样品	$x(a)$	$x(b)$	$x$ 平均	$x'(a)$	$x'(b)$	$x'$ 平均
1#	0.2033	0.2030	0.203	0.2106	0.2095	0.210
4#	0.2036	0.2029	0.203	0.2085	0.2084	0.208

如果认为  $\text{HgCdTe}$  样品在水煮后吸收边的移动是由于体内组分  $x$  的变化引起的, 则我们可以计算出由此将引起的吸收限变化向短波方向移动: 对 1# 样品和 4# 样品, 分别为  $66\text{ cm}^{-1}$  和  $91\text{ cm}^{-1}$ . 而从吸收曲线上得到的所发生的实际移动分别为  $46\text{ cm}^{-1}$  和  $58\text{ cm}^{-1}$ , 可见并不完全是由于组分变化引起吸收限的称动.

### 2.3.3 Burstein-Moss 移动<sup>[9]</sup>

由于低有效质量、直接禁带的 N 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  材料的导带底的态密度较小, 因此在重掺杂情况下很容易发生载流子简并, 费密能级深入导带. 这时费密能级以下所有导带已被电子占据, 光吸收跃迁过程只能在价带态和费密能级附近及以上的导带空态之间发生, 即相当于增加了光学禁带宽度, 从而引起光吸收限向短波方向移动, 即 Burstein-Moss 移动.

我们考虑只含一种施主杂质, 则当杂质浓度<sup>[13]</sup>

$$N_d = 3.28 \times 10^{15} \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + 2 \exp \frac{\Delta E_d}{kT} \right] \quad (9)$$

时, 费密能级刚好进入导带底, 即  $E_F = E_C$ , 从而发生载流子简并. 对 N 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ,  $\Delta E_d \approx 0.5 \text{ meV}^{[14]}$ ,

$$\frac{m_0}{m_e^*} = 1 + 2F + E_p \frac{2/E_g + 1/(E_g + \Delta)}{3}, \quad (10)$$

其中  $F = -0.8$ ,  $E_p = 19 \text{ eV}$ ,  $\Delta = 1 \text{ eV}$ . 当  $x = 0.2$ ,  $T = 300 \text{ K}$  时, 可以得到在  $N_d > 6.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  时才会发生简并. 而我们选用的材料一般  $N_d < 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 因此不会发生载流子简并, 即不会发生由于掺杂引起的向短波方向的 Burstein-Moss 移动.

### 2.3.4 Franz-Keldysh 效应<sup>[9]</sup>

一般情况下, 由于隧道效应引起的在半导体禁带中找到电子或空穴的几率是很小的, 但在电场存在的情况下, 这种隧道几率将增加, 因而禁带中找到电子或空穴的几率也将增大, 尤其是在带边附近. 从光吸收效应来看, 这将导致吸收限向长波方向漂移或引起显著的吸收带尾, 即 Franz-Keldysh 效应.

在半导体中, 由于杂质或缺陷的存在, 根据其荷电状态, 在杂质或缺陷中心附近可以有很强的局域化内场, 这种内电场的分布是逐点改变并且是不均匀的, 但我们可以估算出平均电场对吸收限的影响. 设杂质浓度为  $N_d$ , 则局部内场的平均场强为

$$E_0 = \frac{(4\pi N_d/3)^{2/3} e}{\epsilon}. \quad (11)$$

由此引起光吸收限往长波方向的移动为

$$\Delta E_g = \left( \frac{3eE_0 h \pi}{8} \right)^{2/3} \cdot \frac{(2m_e^*)^{-1/3}}{e}. \quad (12)$$

对样品 1# 和 4#,  $\Delta E_g$  分别为  $51 \text{ cm}^{-1}$  和  $23 \text{ cm}^{-1}$ . 与组分变化引起的吸收限向短波移动相结合, 这两种效应引起的吸收限向短波方向的总移动对样品 1# 和 4# 分别为  $15 \text{ cm}^{-1}$  和  $68 \text{ cm}^{-1}$ . 如果假设氢钝化后杂质或缺陷受到有效钝化, 杂质浓度降低, 则综合这两种效应可以和实验较好地吻合.

## 2.4 影响吸收曲线形状的因素<sup>[9,10]</sup>

由于在吸收曲线上低于最大透射率的波数范围内的吸收为自由载流子吸收, 我们可对这部分进行对数拟合, 即  $\alpha = A\lambda^\gamma$ . 对于样品 1#, 氢化前后的  $\gamma$  分别为 1.35 和 1.43; 对于样品 4#, 氢化前后的  $\gamma$  分别为 2.80 和 3.03. 从  $\gamma$  的变化我们可以分析水煮前后引起吸收的散射机制的变化. 根据自由载流子吸收的量子力学理论, 对于声学声子散射  $\gamma \sim 1.5$ , 对光学模声子散射  $\gamma \sim 2.5$ , 而对电离杂质散射  $\gamma$  为  $3 \sim 3.5$ . 因此,  $\text{HgCdTe}$  晶片经水煮后荷电杂质散射增强, 从而使得吸收曲线形状发生变化, 透过范围减小.

## 2.5 其它因素的影响

### 2.5.1 折射率的变化

我们在吸收系数的计算中没有考虑折射率的变化. 实际上,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  晶片的折射率不仅随波长的变化而变化; 而且与组分也有关. 在同一组分下, 例如  $x = 0.21$ , 在  $300 \text{ K}$  时, 折射率随波长  $\lambda = 6.7 \sim 20 \mu\text{m}$  由 3.72 变到 3.47, 由此引起的吸收系数相对变化为 6.6%; 另外, 由上述分析, 由于  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  晶片在水煮后组分  $x$  发生了变化, 相应地其

折射率也发生了变化. 在同一波长下, 如  $\lambda=10\mu\text{m}$ , 折射率随组分  $x=0.21\sim 0.27$  由 3.55 变到 3.37, 由此引起的吸收系数相对变化为 5.0%. 可见折射率变化的影响是很小的.

### 2.5.2 热效应的影响

为了分析水煮时的热效应对  $\text{HgCdTe}$  样品的影响, 我们进行了对比实验, 即把另外两块样品放在氮气气氛中  $100^\circ\text{C}$  热处理 4h, 结果未发现透射曲线的变化. 因此在水煮过程中热效应是否是使  $\text{HgCdTe}$  晶片透射变化的原因, 还需进行真空和加 Hg 气氛的  $100^\circ\text{C}$  热处理试验的深入研究.

## 3 结语

我们采用红外透射谱的测量研究了氢钝化对  $\text{HgCdTe}$  晶片的影响, 用分层模型计算了晶片透射率, 分析了氢钝化引起晶片透射率变化等的原因. 结果表明, 氢钝化不仅仅对  $\text{HgCdTe}$  晶片的表面产生影响, 而且影响深入到整个体内的效应. 氢钝化后杂质或缺陷受到有效地钝化, 载流子浓度降低, 组分增加, 从而增加了晶片的透射率. 而组分的增加以及荷电杂质或缺陷的局域内场的综合作用, 使得吸收边向短波方向移动, 低于禁带宽度能量的吸收降低. 另外, 荷电杂质或缺陷散射的增强是透射短曲线上透过频率范围变窄的主要原因.

### 参考文献

- 1 Willardson R K, Beer A C eds. *Semiconductors and Semimetals*, New York: Academic, 1981, Vol. 18
- 2 Nemirovsky Y, Bahir G. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1989; **A7**:450
- 3 Willardson R K, Beer A C eds. *Semiconductors and Semimetals*, New York: Academic, 1984, Vol. 21, p. 1
- 4 Chen Y F, Chen W S. *Appl. Phys. Lett.*, 1991; **59**:703
- 5 Finkman E, Nemirovsky Y. *J. Appl. Phys.*, 1979; **50**:4356
- 6 Mroczkowski J A, Nelson D A. *J. Appl. Phys.*, 1983; **54**:2031
- 7 Mroczkowski J A, Nelson D A, Murosako R et al. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1983; **A1**:1756
- 8 Finkman E, Schacham S E. *J. Appl. Phys.*, 1984; **56**:2896
- 9 沈学础. *半导体光学性质*, 北京: 科学出版社, 1992
- 10 辛志君. *全国红外科学技术交流会*, 1986年11月, 无锡
- 11 辛志君, 李焱, 冯文清等. *红外研究*, 1987; **A6**:131
- 12 张家明. 硕士论文, 中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家实验室
- 13 刘恩科, 朱秉升. *半导体物理学*, 北京: 国防工业出版社, 1981
- 14 John Brice, Peter Capper eds. *Properties of Mercury Cadmium Telluride, EMIS Datareviews Series No. 3*, 1987

## INFLUENCE OF HYDROGEN PASSIVATION ON $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ INFRARED TRANSMISSION SPECTRUM

GONG HAIMEI, ZHA YIN, FANG JIAXIONG

(*Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences,  
Shanghai 200083, China*)

**Abstract:** Infrared transmission measurements were made to investigate the influence of hydrogen passivation on  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  wafers. It was observed that, after boiling the samples in water, the infrared transmittance increased, the absorption edge was moved to the short wave direction and the absorption below the energy gap was reduced, and that the range of infrared transmission was narrowed. Through calculating the transmittance of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  with the multiple layer model, it was found that hydrogen passivation influences not only the surface but the whole bulk of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  wafer. Careful analyses showed that, the changes of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  infrared transmission spectrum after hydrogen passivation are the results of the effective passivation of residual impurities or defects, the reduction of carrier concentration, the increase of composition  $x$ , the effect of local internal electric field of charged impurities or defects, and the enhancement of scattering of charged impurities or defects.

**Key words:**  $\text{HgCdTe}$ , hydrogen passivation, infrared transmission.