

分子束外延 HgCdTe 材料的光致发光研究

姬荣斌*^{1), 2)} 常 勇¹⁾ 王善力¹⁾ 杨建荣¹⁾ 何 力¹⁾

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), 昆明物理研究所, 昆明 651005

摘 要 报道了分子束外延生长 $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ 材料的光致发光测量结果。研究了原生样品和退火处理样品、以及氮离子注入样品的低温光致发光特征。对光致发光的测试结果进行拟合得到的禁带宽度, 与用红外透射谱得到的薄膜禁带宽相近; 其半峰宽和带尾能量较小, 显示了较高的薄膜质量。样品经过退火后带尾能量降低, 双晶衍射的半峰宽也有明显的变窄。

关键词 HgCdTe 薄膜, 光致发光, 分子束外延。

1 引 言

红外焦平面列阵(IRFPAs)探测器技术在现代国防和空间等领域有着十分重要的地位, 研制高质量的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜是焦平面列阵技术的关键问题。目前, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料的生长技术除传统的液相外延(LPE)技术外, 分子束外延(MBE)技术日益成熟。 HgCdTe 的分子束外延由于具有生长温度低, 可以根据不同需要随时调整生长条件以生长出不同组分的外延薄膜和多层异质结构, 并有可能在外延过程中制备 PN 结和 CdTe 表面钝化层等优点, 有很好的发展前景。

光致发光(PL)和双晶衍射是一种十分有效和常用的材料表征手段。这种方法突出的优点是无损测量, 即可以在制作器件前进行测量而不破坏材料, 被广泛用来对材料的杂质、缺陷以及晶体质量进行检测评价。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的质量对于制备红外探测器十分关键, 离子注入是一种制备该器件常用的成结方法, 但离子注入会造成材料的损伤, 研究薄膜材料性质对器件制备十分重要。本文报道了对原生 HgCdTe 材料、退火材料以及氮离子注入材料的光致发光研究结果。

2 实 验

本实验用的 $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ 材料是用 RIBER32P 分子束外延系统在半绝缘的直径约为 5.08 cm 的 GaAs 衬底上生长而成。源材料使用的是高纯 CdTe、 Te_2 和 Hg。 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 的组分由 CdTe 与 Te_2 的束流比决定, Hg 的束流对组成的影响较小, 但 Hg 源的不稳定会严重影

* 现在工作单位: 昆明物理研究所, 昆明 651005。

收稿日期: 1998-01-21; 收到修改稿日期: 1998-06-22

响材料的表面形貌, 故 Hg 束流的控制是十分重要的。

在生长材料前需对衬底进行高温脱氧, 脱氧的好坏会直接影响外延层的晶体质量, 本实验中利用高能电子衍射(RHEED)监测脱氧过程。由于 GaAs 与 $Hg_xCd_{1-x}Te$ 的晶格失配较大, 在生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 之前需先生长一层 CdTe 缓冲层以降低晶格失配引起的位错缺陷。在生长过程中利用高能电子衍射、红外测温仪对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的组分进行实时监测。

经测量, 样品的载流子浓度 $p = 1.12 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $146 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

为了研究离子注入对材料光致发光性质的影响, 对薄膜进行了离子注入。注入能量为 120 KeV, 注入剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; 本研究还对原生和经过离子注入的 HgCdTe 材料进行了退火研究, 在饱和 Hg 蒸气压下, 先在 450°C 退火 1 小时, 再在 250°C 下退火 24 小时。

光致发光测量使用的激发光源是波长为 514.5 nm 的 Ar^+ 激光器。

3 结果与讨论

在进行以下测试之前, 样品都经过清洗以消除薄膜表面玷污给测试带来的影响。

分别对几个样品进行光致发光的测试。其中, 1# 样品是未经处理过的分子束外延原生 $Hg_{0.32}Cd_{0.68}Te$ 薄膜, 2# 样品经过了退火处理, 3# 样品经过 N 离子注入, 3# 样品经过退火处理后作为 4# 样品。

图 1、图 2 是 1# 样品分别在热力学温度为 4.2 K 及 25 K 下测试得到的光致发光谱, 激发能量为 $400 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 图 3 是 2# 样品在 25 K 下得到的光致发光谱, 激发能量 $400 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 图 4 则是 4# 样品在 25 K 下的光致发光谱, 激发能量 $800 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。3# 样品即使在 $2 \text{ W}/\text{cm}^2$ 能量强激发下发光也很微弱。

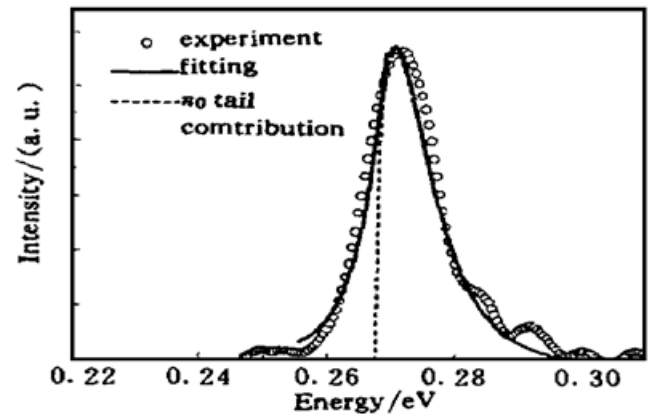
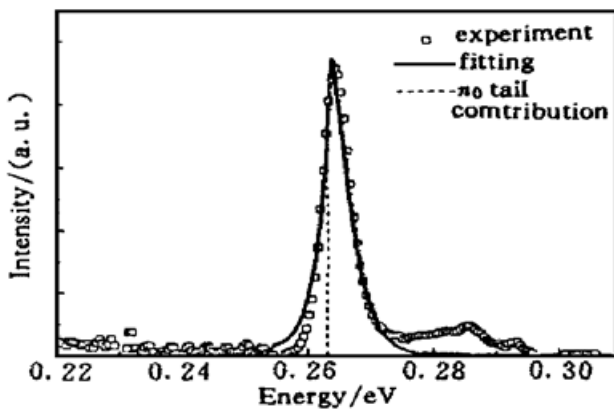


Fig. 1 Photoluminescences spectra (PL) of an as grown $Hg_{0.68}Cd_{0.32}Te$ film at 4.2 K

Fig. 2 Photoluminescences spectra (PL) of an $Hg_{0.68}Cd_{0.32}Te$ film at 25 K

带边附近光致发光谱可以表示为^[1]

$$Y_{\text{spont}}(\hbar\omega) = \frac{n^2(\hbar\omega)^2}{\pi^2 c^2 \eta^3} \alpha \left[\exp\left(\frac{\eta\omega - E_g - Q_n - Q_p}{kT_e}\right) - 1 \right]^{-1} \tag{1}$$

式中, n 为折射率, E_g 为禁带宽度, Q_n 、 Q_p 分别是电子和空穴的准费米能级, T_e 为有效载流子温度, α 为吸收系数。

完整的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 吸收光谱包括本征吸收区及 Urbach 吸收带尾。Urbach 带尾是由于内电场、电子-空穴相互作用以及材料结构的无序性等因素造成的, 吸收系数可以表示为^[2]

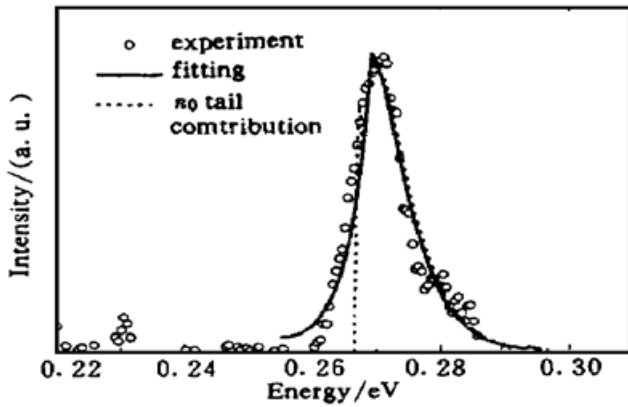


Fig. 3 PL spectrum of 2# sample at 25 K

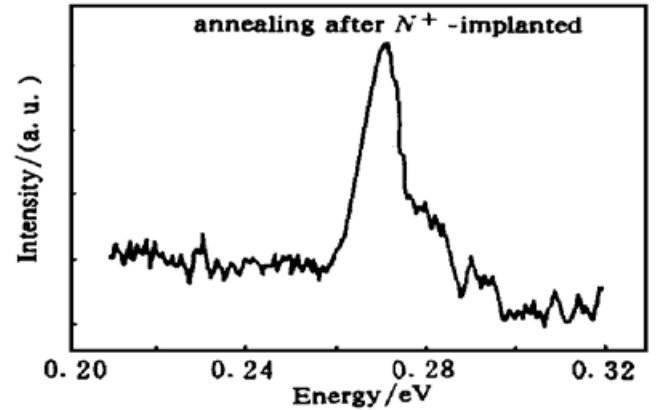


Fig. 4 PL spectrum of 4# sample at 25 K

$$\alpha(h\omega) = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\omega - h\omega_0}{E_0(T)} \right] \tag{2}$$

式中, $E_0(T)$ 为带尾能量, 与温度有关。

本征吸收区是由价带电子受光激发跃迁到导带形成的较为平坦的吸收区域。当 $h\omega$ 大于 E_g 时, 吸收系数与光频率的关系可以用光跃迁理论及 Kane 模型计算^[1, 3], 但计算过程很复杂。Anderson 根据 Kane 模型推导了该区域吸收系数的表达式^[4]。考虑到光吸收包括重空穴跃迁及轻空穴跃迁的贡献, 以及在较强光激发的光致发光测量中, 由于激发产生的非平衡载流子的影响, 有以下关系^[2]:

$$\alpha = \alpha_{lh} + \alpha_{hh} \tag{3}$$

$$\alpha_{lh} = \frac{[1 + 2(E_g/\eta\omega)^2] \sqrt{(\eta\omega)^2 - E_g^2}}{137 \sqrt{6} \sqrt{\epsilon_\infty} 4P} (BM)_{lh} \tag{4}$$

$$(BM)_{lh} = \left[\exp \left(\frac{\eta\omega - E_g - Q_p - Q_n}{kT} \right) - 1 \right] \left[1 + \exp \left(\frac{\eta\omega - E_g - 2Q_n}{2kT} \right) \right]^{-1} \times \left[1 + \exp \left(\frac{\eta\omega - E_g - 2Q_p}{2kT} \right) \right]^{-1} \tag{5}$$

$$\alpha_{hh} = \frac{1}{137 \sqrt{\epsilon_\infty}} \frac{E_g k\omega}{2\eta\omega} \left(\sqrt{1 + \frac{8P^2 k_0^2}{3E_g^2}} + 1 \right) \left[1 + \frac{3\eta^2 E_g}{4m_0 P^2} \left(1 + \frac{m_0}{m_{hh}} \right) \sqrt{1 + \frac{8P^2 k_0^2}{3E_g^2}} \right]^{-1} (BM)_{hh} \tag{6}$$

$$(BM)_{hh} = \left[\exp \left(\frac{\eta\omega - E_g - Q_n - Q_p}{kT} \right) - 1 \right] \left[1 + \exp \left(\frac{\eta\omega - E_g - Q_n - Q_p - \eta^2 k_0^2}{kT} \right) \right]^{-1} \times \left[1 + \exp \left(\frac{\eta^2 k_0^2 / m_{hh} - Q_n}{kT} \right) \right]^{-1} \tag{7}$$

$$k_0^2 = \left[\frac{4}{3} P^2 + \frac{\eta^2 E_g}{m_0} \left(1 + \frac{m_0}{m_{hh}} \right) \left(\frac{2\eta\omega}{E_g} - 1 \right) \right] \left[\frac{n^4}{m_0^2} \left(1 + \frac{m_0}{m_{hh}} \right)^2 \right]^{-1} \times \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\eta^4}{m_0^2} \left(1 + \frac{m_0}{m_{hh}} \right)^2 \eta\omega (\eta\omega - E_g) \left[\frac{4}{3} P^2 + \frac{\eta^2 E_g}{m_0} \left(1 + \frac{m_0}{m_{hh}} \right) \left(\frac{2\eta\omega}{E_g} - 1 \right) \right]^{-2}} \right] \tag{8}$$

其中参数的取值见文献[2]。式中, m_0 为电子质量, m_{hh} 为重空穴电子有效质量, ϵ_{00} 为高频介电常数。

用(1)~(8)式拟合了测量得到的光致发光谱。其中虚线为不考虑带尾影响, 实线是考虑带尾影响。可以得到 4.2 K 时的禁带宽度为 262 meV, 25 K 时的禁带宽度为 267 meV; 经过退火处理后 25 K 时的禁带宽度为 268 meV。

通过拟合红外透射谱的方法,可以得到该薄膜在退火处理前组分值 $x = 0.32$, 退火处理后 $x = 0.33$ 。退火后材料的组分稍有改变的原因可能是由于退火导致中的 Hg 向 $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}$ 与衬底之间的 CdTe 缓冲层扩散。

根据 Hanson-Smith 的禁带宽度与组分 x 的关系式^[5]

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x - 5.35 \times 10^{-4} T(1 - 2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3 \quad (9)$$

可以得到,当 T 为 4.2K 时,则 $E_g(0.32, 4.2 \text{ K}) = 261 \text{ meV}$; 当 T 为 25 K 时, $E_g(0.32, 25 \text{ K}) = 265 \text{ meV}$; 经过退火处理后, 25 K 时 $E_g(0.33, 25 \text{ K}) = 272 \text{ meV}$, 与拟合谱符合较好。

Urbach 带尾能量是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料质量的表征参数^[6]。带尾能量小,意味着材料中的内电场小、合金化无序程度低。从光致发光谱的拟合结果看, 4.2 K 时的带尾能量 $E_0(4.2 \text{ K})$ 为 1.3 meV, 25 K 时 $E_0(25 \text{ K}) = 2.15 \text{ meV}$, 小于一般报道的分子束外延薄膜的 4~6 meV^[2, 6], 与移动加热法生长的 HgCdTe 材料的 E_0 值相当^[2]; 材料光致发光谱的半峰宽 (FWHM) 也是一个衡量材料质量的重要参数。图 1 及图 2 的圆点分别是 4.2 K 及 25 K 时 1# 样品的光致发光图, 从图中可以看到一个很强的发光峰, 其半峰宽分别为 5 meV 及 13 meV, 小于一般报道的分子束外延 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜半峰宽值^[5, 7, 8], 表明生长的 $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ 薄膜有较高的质量。

值得注意的是退火对发致发光的影响。拟合 2# 样品 25 K 时的光致发光谱(如图 3), 得到的带尾能量 $E_0(25 \text{ K})$ 为 1.9 meV, 比 1# 样品的带尾能量减少 0.3 meV; 同时, 从图 3 中还可以看到, 经过退火处理后样品光致发光谱的半峰宽为 9 meV, 较 1# 样品 25 K 时的半峰宽减少 4 meV。如果 $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ 材料经过 N 离子注入, 在 2 W/cm^2 的激光激发下发光也很弱, 但经过退火后, 发光强度明显增加, 如图 4 所示。(激发光强度 1 W/cm^2)。

分别测量 3# 和 4# 样品的双晶衍射, 结果如图 5 所示。可以看到, 不经过退火的样品的衍射半峰宽为 $73 \text{ rad} \cdot \text{s}$, 而经过退火处理后的 FWHM 值变为 $59 \text{ rad} \cdot \text{s}$, 较退火前的半峰宽有了明显的减小。综上所述, 有理由认为退火可以改变 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的晶体质量。这是因为, 外延的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料不可避免地有合金无序性, 退火可以减小这种无序性, 从而改善晶体质量。对于 N 离子注入的样品, 高能 N 离子进入晶体后, 与晶体原子产生激烈碰撞, 被碰撞的原子得到足够的能量后可以摆脱原来晶体的束缚, 造成注入损伤, 这就是不能观察到 3# 样品光致发光的原因。在适当的条件下退火, 原子的振动和移位可以使复杂的损伤解离, 使得损伤的晶格得到一定程度的恢复。

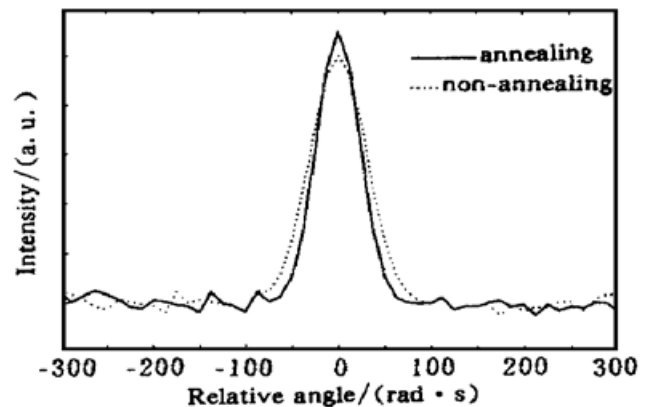


Fig. 5 Double crystal X-ray diffraction spectra of 3# and 4# sample

结 论 对原生的分子束外延 $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ 薄膜进行了光致发光和 X 射线双晶衍射的测试, 结果表明, 薄膜光致发光谱有较小的带尾能量及半峰宽, 表明生长的 $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ 有较高的晶体质量; 从原生薄膜与退火薄膜测试结果的比较表明, 退火可以提高晶体质量。

感谢俞锦陞、许颐璐、于福聚、陈新强、于梅芳、乔怡敏、杜美容等对本研究的帮助。

参 考 文 献

- [1] Herrmann K H, Hoerstel W, Mollmann K P *et al.*. Optical and photoelectrical properties of HgCdTe. *Semiconductor Sci. Technol.*, 1992, **7**(4) : 578~ 582
- [2] Herrmann K H, Mollmann K P, Tomm J W. Broadening mechanisms near the E_0 transition in narrow-gap $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($0.2 < x < 0.6$). *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**(3) : 758~ 762
- [3] Finkman E, Schacham S E. The exponential optical absorption band tail of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**(10) : 2896~ 2900
- [4] Anderson W W. Use of cascaded apertures to reduce for infrared diffraction. *Infrared Phys.*, 1980, **20**(6) : 363~ 368
- [5] Hansen G L, Schmit J L, Casselman T N. Energy gap versus alloy composition and temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. *Appl. Phys.*, 1982, **53**(10) : 7099~ 7101
- [6] Tran T K, Parikh A, Pearson S D *et al.*. Magnetoluminescence properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers and superlattice grown by metalorganic molecular beam epitaxy. *J. Electron. Mater.*, 1996, **25**(8) : 1203~ 1208
- [7] Han J W, Hwang S, Larper Y *et al.*. Modulation-doping HgCdTe. *Vacuum Sci. Technol.*, 1989, **A7**(2) : 305~ 310
- [8] Tomm J W, Herrmann K H, Hoerstel W *et al.*. Infrared photoluminescence in the narrow-gap semiconductors. *Phys. Stat. Sol (a)*, 1990, **122**(1) : 11~ 42

Photoluminescence Study of MBE $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ Epilayers

Ji Ronbin^{1), 2)} Chan Yong¹⁾ Wang Shanli¹⁾ Yang Jiangrong¹⁾ He Li¹⁾
 [1), National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
 The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083
 2), Kunming Institute of Physics, Kunming 651005]

(Received 21 January 1998; revised 22 June 1998)

Abstract By using photoluminescences (PL), the molecular beam epitaxy (MBE) grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.32$) epilayers are studied. The PL measurement shows a strong near band edge emission peak with an FWHM of 5 meV and a small broadening energy, $E_0(4.2\text{ K}) = 1.3\text{ meV}$, which indicates the high quality was obtained. Comparing the results of as-grown and annealing sample shows that annealing sample has a better crystal quality than the as-grown sample.

Key words $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}$ epilayer, photoluminescences, molecular beam epitaxy.