

文章编号: 1672-8785(2020)07-0001-04

# 基于光致发光谱的窄禁带半导体材料能级研究

申 晨 李 乾 周 朋 杨海燕

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

**摘要:** 材料能带以及缺陷能级状态是窄禁带半导体材料芯片制造过程中的重要参数。红外调制光致发光(Photoluminescence, PL)光谱仪是一种无损的有效检测技术。利用该技术对不同的窄禁带半导体材料进行了检测, 然后用线型拟合光谱揭示了不同能级间的电子跃迁, 并对结果进行了分析。结果表明, 红外调制 PL 光谱是一种有效的材料能带和缺陷能级研究方法。

**关键词:** 窄禁带半导体材料; PL 光谱; 能级跃迁; 缺陷能级

**中图分类号:** TM23 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2020.07.001

## Research on Energy Levels of Narrow Bandgap Semiconductor Material by Photoluminescence Spectra

SHEN Chen, LI Qian, ZHOU Peng, YANG Hai-yan

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

**Abstract:** The energy band and defect energy level state are important parameters in the manufacturing process of narrow band gap semiconductor material chips. Infrared modulated photoluminescence (PL) spectrometer is a non-destructive and effective detection technology. This technology is used to detect different narrow band gap semiconductor materials. The spectral results are fitted with a line type to reveal the electronic transitions between different energy levels, and the results are analyzed. The results show that infrared modulated PL spectroscopy is an effective method for studying energy bands and defect energy levels of materials.

**Key words:** narrow bandgap semiconductor materials; PL spectra; band transition; defect energy level

### 0 引言

半导体学科出现于 20 世纪 50 年代, 其研究对象从 IV 族元素涵盖到 III-V 族二元化合物半导体。室温下禁带宽度为 0.18 eV 的 InSb 是禁带最窄的半导体材料。1959 年出现了以 HgTe

和 CdTe 二元化合物为基础的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  三元化合物。通过调节  $x$  的值, 可以改变半导体的禁带宽度, 从而得到禁带更窄的半导体。窄禁带半导体通常被认为是禁带宽度小于 0.5 eV 的半导体材料<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2020-06-18

作者简介: 申晨(1993-), 女, 河北唐山人, 硕士, 主要从事红外半导体材料的测试分析与研发工作。

E-mail: shenchen725@qq.com

窄禁带半导体的禁带宽度所对应的波段通常为红外波段, 因此对红外探测器研发的需求促进了窄禁带半导体材料制备、结构分析等研究的发展。典型的窄禁带半导体有 HgCdTe 和 InSb。这类半导体具有电子迁移率高、载流子寿命长和电子有效质量小等优点<sup>[2]</sup>。近年来, 用分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 和金属有机化合物化学气相沉淀 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 方法生长的 InAsSb、InAlSb、InAs/GaSb 等 III-V 族材料发展迅速。以 InAs/GaSb 二类超晶格为例, 通过调节 InAs 和 GaSb 各层的厚度来改变超晶格体系的禁带宽度, 可以实现 3~30  $\mu\text{m}$  的探测范围。利用这类红外探测材料制成的探测器具有更小的暗电流和更高的工作温度, 未来可与传统的 HgCdTe、InSb 红外探测材料竞争<sup>[3]</sup>。

对于窄禁带半导体来说, 材料能带以及缺陷能级的状态是其芯片制造过程中的重要参数。红外调制光致发光光谱仪是一种有效、无损的检测技术<sup>[4]</sup>。本文利用该技术对不同的窄禁带半导体材料进行检测, 然后用线型拟合光谱结果来揭示不同能级间的电子跃迁, 并对结果进行分析。该研究可为窄禁带半导体材料的结构、能级缺陷及后续制备工艺等提供参考。

## 1 实验材料与实验设备

### 1.1 实验材料

本实验共检测以下三种窄禁带半导体材料:

(1) 用水平液相外延 (Liquid Phase Epitaxy, LPE) 方法生长的非掺杂原生 HgCdTe 材料 (Cd 组分  $x$  为 0.28)。由于存在  $V_{\text{Hg}}$ , 77 K 时该材料为 p 型半导体。

(2) 用 MBE 方法生长的 Si 掺杂 InSb 材料 (衬底为 (100) 方向的 InSb)。77 K 时该材料为 n 型半导体。

(3) 用 MBE 方法生长的非掺杂 InSb 基 In-

AlSb 材料。Al 组分为 1.3%, 衬底为 (100) 方向的 InSb, 本征类型为 n 型。

### 1.2 实验设备

如图 1 所示, 实验设备主要由傅里叶红外光谱仪、锁相放大器、激光光源、斩波器和光束引导部件构成。

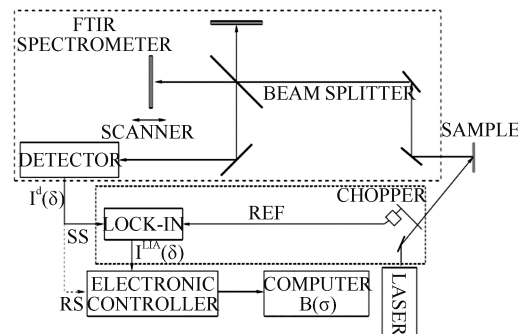


图 1 基于傅里叶变换红外光谱仪的红外 PL 光路图<sup>[5]</sup>

测试在真空条件下进行。变温 PL 测试需用液氮将样品温度降到 4.2 K, 同时配合使用加热器。激光器的功率为 100 mW。激光经斩波器调制成方波, 然后入射到激发样品, 产生 PL 信号。该信号进入傅里叶变换红外光谱仪, 经干涉仪作用产生干涉信号, 并被输出至探测器。探测器信号经过锁相放大器和电路板处理, 输出最终的 PL 光谱。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 HgCdTe 材料

图 1 所示为 10~290 K 下 HgCdTe 材料的变温 PL 光谱。其中, 垂直方向上的点画线标出不同能级间跃迁随温度的变化。10 K 下光谱的分峰拟合也用虚线显示在图 1 中。可以看出, 随着温度的上升, PL 信号明显蓝移。图 1 中有 A、B、C 三种能级跃迁, 在 70 K 下的能量分别为 0.238 eV、0.229 eV 和 0.209 eV。能量较高的 A 能级跃迁出现在 70 K 以上的高温区间并占主导地位, 而 10 K 低温下 C 能级跃迁占主导, 并于 110 K 消失。在 30~110 K 的温度区间, B 能级跃迁信号逐渐增强; 当温度升至 150 K 以上时, 只存在 A 能级跃迁。值得注意的是, 290 K 时用箭头标出的、能量范

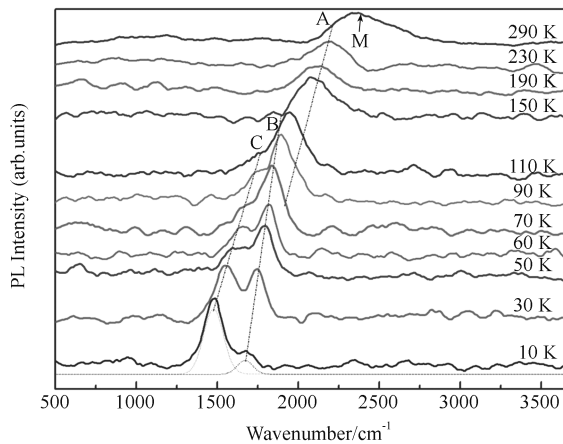


图 1 用 LPE 方法生长的 HgCdTe 材料的变温 PL 光谱。其中, 垂直方向上的点画线表示不同能级间跃迁随温度的变化; 底部虚线表示 10 K 下光谱的分峰拟合

围在  $0.29 \sim 0.30$  eV<sup>[6]</sup> 的 M 峰可能是由于 CO<sub>2</sub> 的吸收干扰导致的。通常 CO<sub>2</sub> 的吸收峰在  $0.285 \sim 0.296$  eV。另一种解释是, M 峰由 PL 跃迁与导带复合时所释放的纵光学 (Longitudinal Optical, LO) 声子导致<sup>[7]</sup>。但 HgCdTe 材料的 LO 声子能量为  $17 \sim 21$  meV, 而图 1 中 M 与 A 相差的能量接近 60 meV, 因此可以排除这种假设。

A 能级跃迁的能量最高, 因此 A 为导带与价带之间的能级跃迁, 能够反映 HgCdTe 的禁带宽度。70 K 时, B、C 能级跃迁与 A 能级跃迁分别相差 9 meV、29 meV。可猜测 B 能级跃迁与汞空位有关, C 能级跃迁与浅能级-价带间的跃迁有关。Zhang X H 等人<sup>[6]</sup> 的研究指出, HgCdTe 材料的汞空位能级高于价带 12 meV。另一项 PR 研究<sup>[8]</sup> 指出, HgCdTe 材料的汞空位能级高于价带  $14 \pm 1$  meV, Te<sub>Hg</sub> 低于导带 27 meV。本实验的材料没有进行 As 掺杂, 所以没有 As<sub>Hg</sub> 和 As<sub>Te</sub> 缺陷。因此可推断出 B 跃迁为汞空位与导带之间的跃迁, C 跃迁为 Te<sub>Hg</sub> 与价带之间的跃迁。可以看出, 10 K 时 Te<sub>Hg</sub> 与价带之间的跃迁占主导地位; 随温度上升, 汞空位与导带之间的跃迁占据主导; 150 K 以上时, 导带与价带之间的能级跃迁占主导。

## 2.2 用 MBE 法生长的 InSb 外延材料

图 2 所示为 10~55 K 下 InSb 外延材料的变温 PL 曲线。其中, 垂直方向上的虚线表示不同能级间跃迁随温度的变化。50 K 以上时, InSb 材料的禁带宽度随温度的降低而线性增大<sup>[9]</sup>。因此可解释图 2 中 A、B、C 三个 PL 信号在 10~55 K 时的信号峰位置随温度上升而无明显移动的现象。10 K 下, A、B、C 三种能级跃迁的能量分别为 0.235 eV、0.212 eV、0.175 eV。A 能级跃迁在温度高于 50 K 时消失, B 能级跃迁在温度高于 30 K 时消失, C 能级跃迁出现在 25 K 下并在温度高于 55 K 时消失。当温度超过 55 K 时, 由于电子跃迁复合增加, 背景噪声增大, 导致无法检测出 PL 信号。

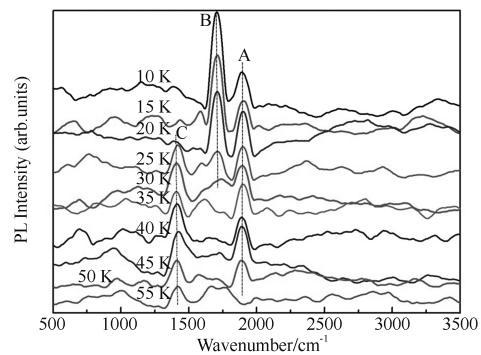


图 2 用 MBE 方法生长的 InSb 外延材料的变温 PL 光谱。其中, 垂直方向上的虚线表示不同能级间跃迁随温度的变化

能量最高的 A 能级跃迁所对应的波长为  $5.28 \mu\text{m}$ , 与 InSb 材料在 10 K 下的截止波长相符, 因此推测 A 跃迁为该材料导带与价带之间的能级跃迁。B 与 A 能级跃迁的能量相差 23 meV, 推测 B 跃迁是由与 Si 掺杂有关的浅能级缺陷导致的。C 与 A 能级跃迁的能量相差 60 meV, 推测 C 跃迁与深能级缺陷有关。

## 2.3 用 MBE 方法生长的 InAlSb 材料

图 3 所示为 10~40 K 下 InAlSb 材料的变温 PL 曲线。其中, 垂直方向上的虚线表示不同能级间跃迁随温度的变化。10 K 时 B 能级跃迁占主导地位, 其强度随温度升高而降低; 40 K 时无 B 能级跃迁峰。A 能级跃迁的信号

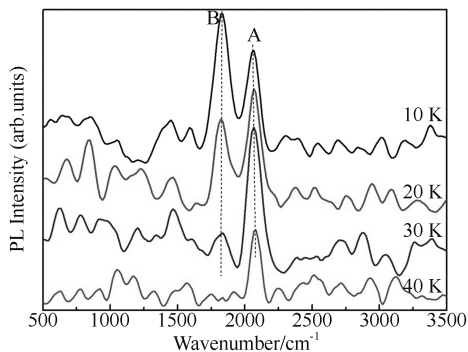


图 3 用 MBE 方法生长的 InAlSb 材料的变温 PL 光谱。其中，竖直方向上的虚线表示不同能级间跃迁随温度的变化

强度随温度上升先增强后减弱，即在 30~40 K 温度区间占主导地位，在温度高于 40 K 时跃迁峰消失。由于温度较低，在 10~40 K 温度区间，A、B 信号峰位置均无明显移动，A、B 能级跃迁的能量分别为 0.257 eV 和 0.226 eV。

对于 InSb 基 InAlSb 材料，通过调节 Al 组分可改变 InAlSb 材料的禁带宽度。Al 组分每增加 1%，禁带宽度约增加 18 meV<sup>[10]</sup>。本实验材料的 Al 组分为 1.3%。由 2.2 节可知，InSb 外延材料在 10 K 下的禁带宽度为 0.235 eV，则本材料的禁带宽度预计为 0.258 eV。该值与 A 能级跃迁的能量 0.257 eV 相近，且 A 跃迁的能量最高，由此可以推断 A 跃迁为该 InAlSb 材料导带与价带之间的能级跃迁。B 跃迁与 A 跃迁的能量相差 31 meV，推测 B 跃迁为材料外延生长时的杂质缺陷能级。杂质能级跃迁在低温下占主导地位，而当温度升至 20 K 时，导带与价带之间的跃迁开始占主导。

### 3 总结

利用真空红外调制 PL 对用 LPE 法生长的 HgCdTe 材料以及用 MBE 法生长的 InSb 和 InAlSb 材料进行了测试。测试结果反映出了相应材料的禁带宽度及杂质能级信息。总结如下：

(1) Cd 组分为 0.28 的 HgCdTe 材料的禁带宽度为 0.238 eV，汞空位高于价带 9 meV， $T_{eHg}$  杂质能级低于导带 29 meV。10 K

时  $T_{eHg}$  与价带之间的跃迁占主导地位；随温度上升，汞空位与导带之间的跃迁占主导；150 K 以上时，导带与价带之间的能级跃迁占主导。

(2) InSb 外延材料的禁带宽度为 0.235 eV，存在与能带相差 23 meV 的浅能级缺陷和相差 60 meV 的深能级缺陷。

(3) InAlSb 外延材料的禁带宽度为 0.257 eV，存在一个与能带相差 32 meV 的杂质缺陷能级。杂质能级跃迁在低温下占主导地位，而当温度升至 20 K 时，导带与价带之间的跃迁开始占主导。

后续可利用深能级瞬态谱仪 (Deep Level Transient Spectroscopy, DLTS) 对材料的深能级缺陷进行测试，并对结果作进一步验证与研究。

### 参考文献

- [1] 褚君浩. 窄禁带半导体 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [3] 徐志成. InAs/GaSb II 类超晶格探测器结构 MBE 生长研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2014.
- [4] 申晨, 折伟林, 李乾, 等. InAs/GaSb 应变超晶格红外调制光谱研究 [J]. 红外, 2019, 40(2), 14-18.
- [5] Shao J, Lu W, Lv X, et al. Modulated Photoluminescence Spectroscopy with a Step-scan Fourier Transform Infrared Spectrometer [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(6): 063104.
- [6] 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]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(4): 043503.
- [7] Olego D J, Faurie J P, Raccach P M. Optical Investigation of Hole and Electron Subbands in HgTe-CdTe Superlattices [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(3): 328-331.

(下转第 37 页)

- [25] Christelle G C, Jääskeläinen A S, Froidevaux J, et al. Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy [J]. *Holzforchung*, 2012, **66**(2): 163-170.
- [26] Paul M L, Jin G W, Maree B J, et al. Using NIR and ATR-FTIR spectroscopy to rapidly detect compression wood in *Pinus radiata* [J]. *Canadian Journal of Forest Research*, 2014, **44**(7): 820-830.
- [27] 罗丽梅, 刘向萍. 紫花地丁的 SmartiTR 指纹图谱研究 [J]. *世界科学技术(中医药现代化)*, 2012, **14**(6): 2192-2195.
- [28] 杨瑶. 模式识别技术在木材 ATR 识别中的应用研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2011.
- [29] Winandy J E, Morrell J J. Relationship between incipient decay, strength, and chemical composition of Douglas-fir heartwood [J]. *Wood and Fiber Science*, 1993, **25**(3): 278-288.
- [30] 路鹏. 老化对古建筑木构件受力性能的影响分析 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [31] 邓启平, 李大纲, 张金萍. FTIR 法研究出土木材化学结构及化学成分的变化 [J]. *西北林学院学报*, 2008, **23**(2): 149-153.
- [32] 肖麟. 成都商业街船棺葬出土棺木的红外光谱研究 [J]. *江汉考古*, 2014, **35**(S1): 128-134.
- [33] 肖麟. 成都商业街船棺葬出土棺木保存状况的初步分析 [J]. *文物保护与考古科学*, 2015, **27**(2): 27-33.

(上接第 4 页)

- [8] Shao J, Lv X, Guo S, et al. Impurity levels and Bandedge Electronic Structure in As-grown Arsenic-doped HgCdTe by Infrared Photoreflectance Spectroscopy [J]. *Physical Review B*, 2009, **80**(15): 155125.
- [9] 林达荃. 铋化钢的物理特性及其应用 [J]. *物理通报*, 1963, **13**(2): 72-81.
- [10] 陈刚, 孙维国, 吕衍秋. 高工作温度 InAlSb 红外探测器的研究进展 [J]. *红外*, 2016, **37**(2): 1-6.