

11-15

Hg_{1-x}Cd_xTe 的远红外透射光谱与晶格振动

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红外物理国家实验室, 上海, 200083)

摘要 采用傅里叶变换红外光谱仪, 在 4.2~300K, 20~350cm⁻¹ 范围测量了 Hg_{1-x}Cd_xTe 的远红外透射光谱, 研究了剩余射线吸收带两侧样品的吸收行为, 除了单声子及双声子模外, 还观察到杂质能级和由杂质导致的振动模.

关键词 远红外透射光谱, 振动模, Hg_{1-x}Cd_xTe.

李标

TN213.01

引言

①

对 Hg_{1-x}Cd_xTe 混晶晶格振动已有很多报导^[1~3]. 研究表明, 混晶组份之一作为在另一种主要组份中的杂质或混晶导致的无序效应, 可以使原来因晶格对称性或波矢守恒要求而红外不可激活的振动模变成红外或喇曼可激活, 从而可以用光学方法研究这些振动模.

喇曼散射^[1,2]和远红外反射^[3~6]是研究 Hg_{1-x}Cd_xTe 声子模的最常用方法, 但这两种方法受表面的影响较大, 另外, 一些由杂质、缺陷诱发的振动模很难在远红外反射谱或喇曼光谱上反映出来. 远红外透射测量可以直接给出样品声子振动及杂质态的信息^[7,8]. 但由于 Hg_{1-x}Cd_xTe 混晶在 110~270cm⁻¹ 范围内存在剩余射线吸收带, 这一波段范围内的红外信号难以在光谱上反映出来, 因而很少用透射光谱来研究 Hg_{1-x}Cd_xTe 振动模^[9]. 随着分子束外延(MBE)、液相外延(LPE)、金属有机物气相沉积(MOCVD)等外延技术的成熟, Hg_{1-x}Cd_xTe 外延薄膜很容易获得. 很薄的 Hg_{1-x}Cd_xTe 样品可以减小剩余射线吸收带对红外信号的影响, 使用红外透射光谱研究 Hg_{1-x}Cd_xTe 振动模成为可能. 本文采用傅里叶变换红外光谱仪, 在 4.2~300K, 20~350cm⁻¹ 范围测量了 Hg_{1-x}Cd_xTe 的远红外透射光谱, 观察到一系列声子模及杂质吸收峰, 并对它们的起源作了指认.

1 实验方法和结果

实验所用的样品为 Hg_{1-x}Cd_xTe 体单晶及用 MBE、LPE 方法生长的 Hg_{1-x}Cd_xTe 外延薄膜. 体单晶采用固态再结晶方法生长, 用研磨、抛光的方法将其厚度仔细减薄至 80~130μm. MBE 外延薄膜生长在 (211)GaAs 衬底上, 厚度为 10μm. LPE 样品用垂直浸渍液相外延技术生长, 以 (111)CdTe 单晶为衬底^[10], 外延层厚 20μm, 衬底厚 500μm. 为了减小 CdTe 的剩余射线吸收带对 Hg_{1-x}Cd_xTe 的影响, 我们把 LPE 样品解理成两块, 其中一块的 Hg_{1-x}Cd_xTe 面粘在白宝石片上, 将 CdTe 层仔细除去, 然后进行远红外透射测量.

采用 Nic-200SXV 远红外傅里叶光谱仪, 及匹配的可变温光测杜瓦瓶, 在 4.2K~300K 范围内测量了样品的透射光谱, 典型结果如图 1~4.

图 1 为 Hg_{0.82}Cd_{0.18}Te 体单晶样品的变温远红外透射光谱, 样品厚度 $d=120\mu\text{m}$. 由于体

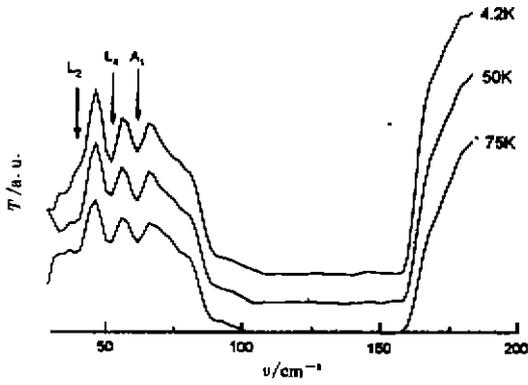


图1 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体材料样品 ($x=0.18$) 的远红外吸收谱
Fig. 1 FIR transmission spectra of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.18$) bulk material

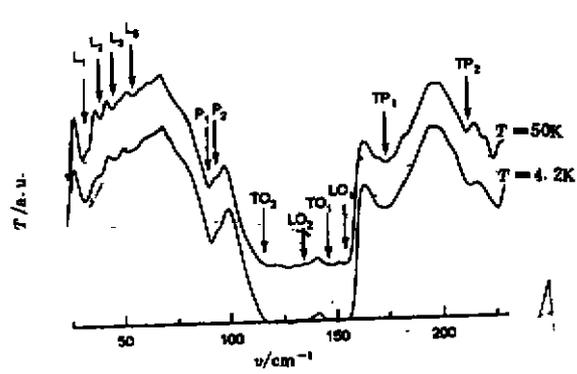


图2 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 分子束外延样品 ($x=0.24$) 的变温远红外吸收谱
Fig. 2 Variable-temperature FIR transmission spectra of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.24$) MBE film

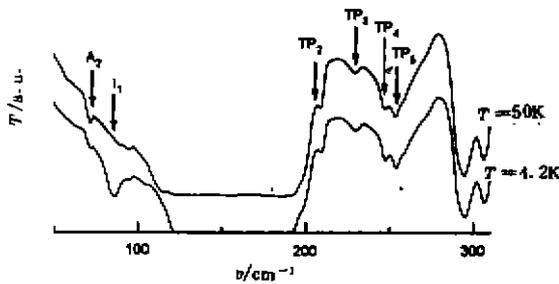


图3 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.34$) 液相外延样品 (有衬底) 的变温远红外吸收谱
Fig. 3 Variable temperature FIR transmission spectra of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.34$) LPE film with substrate

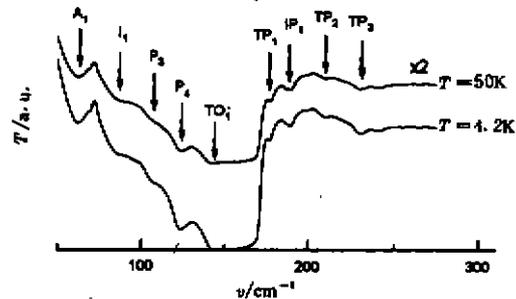


图4 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延薄膜 (无衬底) 的远红外吸收谱
Fig. 4 FIR transmission spectra of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.34$) LPE film without substrate at various temperatures

材料样品不能磨得很薄,因此剩余射线吸收区比较宽,在剩余射线吸收区的低频侧观察到位于 $39cm^{-1}(L_2)$ 、 $52cm^{-1}(L_4)$ 、 $61cm^{-1}(A_1)$ 处的吸收峰,其强度不随温度降低而显著改变.

图2为 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MBE 样品的变温远红外透射光谱.样品组分 $x=0.24$,外延层厚度 $d=10\mu m$.在剩余射线吸收区的低频侧波数 $20\sim 60cm^{-1}$ 范围内存在一个具有精细结构的吸收带,其峰位分别位于 $31cm^{-1}(L_1)$ 、 $40.5cm^{-1}(L_2)$ 、 $47cm^{-1}(L_3)$ 、 $57cm^{-1}(L_5)$.在该吸收带的高频侧 $92cm^{-1}(P_1)$ 、 $95cm^{-1}(P_2)$ 、 $118cm^{-1}(TO_2)$ 、 $135cm^{-1}(LO_2)$ 、 $145cm^{-1}(TO_1)$ 、 $156cm^{-1}(LO_1)$ 、 $175cm^{-1}(TP_1)$ 、 $214cm^{-1}(TP_2)$ 等位置出现一系列声子振动模.由于 GaAs 衬底的剩余射线吸收带在 $220\sim 300cm^{-1}$ 附近,此处 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 样品的红外信号被淹没.

图3为 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ LPE 样品的变温远红外透射光谱,样品组分 $x=0.34$,外延层厚度 $d=20\mu m$.由图可见,在剩余射线吸收区的低频侧 $71cm^{-1}$ 处有一个较弱的吸收峰(A_2),在 $86cm^{-1}$ 附近有一个较弱的吸收肩胛,到 $4.2K$ 该吸收肩胛变成了一个强而宽的吸收峰(I_1),

其峰值对应的能量为 10.7meV, 半峰宽为 1meV. 在剩余射线吸收区的高频侧 210cm^{-1} (TP_2)、 230cm^{-1} (TP_3)、 249cm^{-1} 、 254cm^{-1} (TP_5) 处, 存在一些弱的吸收带或吸收肩, 低温情况下, 它们变得愈加清晰而易辨认.

由于厚 CdTe 的剩余射线吸收带在 $100\sim 200\text{cm}^{-1}$ 波段范围, 故对生长在 CdTe 衬底上的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜来说, 在此范围内 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的信息不能在透射光谱上反映出来. 为此, 我们对图 3 样品测量了除去 CdTe 衬底后 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的红外吸收特性, 结果如图 4.

图 4 为粘在白宝石衬底上 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ LPE 薄膜(无 CdTe 层)的远红外透射光谱. 由图可见, 除去 CdTe 后, 剩余射线吸收带的波段范围变窄, 可观察的振动模增加. 与图 3 相比, 在 63cm^{-1} (A_1)、 107cm^{-1} (P_1)、 124cm^{-1} (P_4)、 178cm^{-1} (TP_1)、 190cm^{-1} (IP_1) 处出现了一些较强的吸收峰, 而位于 71cm^{-1} 的 A_2 模及位于 254cm^{-1} 的 TP_4 模消失.

2 分析和讨论

从图 1~4 可知, 由于体材料的厚度较厚, 剩余射线吸收带作用的区域较宽, 在 $90\sim 175\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外信号都被淹没了. 但对外延薄膜样品, 剩余射线吸收带作用的范围变窄, 因而在实验中测到了较为完整的声子谱. 此外, 由于 CdTe 的剩余射线吸收带在 $100\sim 200\text{cm}^{-1}$ 波段范围, 而 GaAs 的剩余射线吸收带在 $220\sim 300\text{cm}^{-1}$ 范围, 因此生长在 GaAs 衬底上的 MBE 外延薄膜样品适用于研究 200cm^{-1} 以下 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的红外吸收特性, 而生长在 CdTe 衬底上的 LPE 薄膜适于研究 100cm^{-1} 以下及自由载流子区域 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的光谱特性.

2.1 声子模

文献[8]利用平面内力常数的密度函数法估算了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中类 CdTe 声子(下标 1)和类 HgTe 声子(下标 2)的光学横模(TO_1 、 TO_2)及光学纵模(LO_1 、 LO_2)的特征频率. 在外延薄膜样品的远红外透射光谱中, 不仅观察到了类 CdTe 和类 HgTe 的单声子模(TO_1 、 TO_2 、 LO_1 、 LO_2)及一些双声子过程(TP_1 、 TP_2 、 TP_3 、 TP_4), 还观察到了其它一些声子振动模, 即图 2 中的 P_1 、 P_2 模及图 4 中的 P_3 、 P_4 模.

图 2 中位于 92cm^{-1} 及 95cm^{-1} 的 P_1 、 P_2 模, 其频率比 HgTe 的 TO 模小得多. 文献[7]中观察到一个位于 95cm^{-1} 的振动模, 其源自 HgTe 的 LA 模. 由此可以认为 P_1 和 P_2 模亦与 HgTe 的 LA 声子有关, 因 HgCdTe 的晶格无序使跃迁禁戒部分被解除所致. 图 4 中位于 124cm^{-1} 的 P_4 模, 其能量位置正好与文献[4]中用反射光谱求得的一个类 HgTe 声子的振动模频率相当, 因此除去 CdTe 后在吸收谱上便反映出来. 位于 108cm^{-1} 的 P_3 模可能起源于晶格无序导致的双声子过程^[3]. 另外, 对比图 3 和图 4 的双声子过程可知, 位于 249cm^{-1} 和 254cm^{-1} 的 TP_4 和 TP_5 模在除去 CdTe 衬底后消失, 这应当源自 CdTe 衬底的双声子吸收. 这里位于 107cm^{-1} 、 124cm^{-1} 、 178cm^{-1} 等位置的吸收峰在文献[8]中没有被观察到, 可能是文献[8]所用的样品较厚($>190\mu\text{m}$), 而外延样品薄($<20\mu\text{m}$)的缘故.

2.2 低频吸收带

文献[8]对体材料 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品, 在波数 $20\sim 50\text{cm}^{-1}$ 范围内观察到一个存在精细结构的吸收带, 其在能量上对应于 CdTe、HgTe 和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 混晶 TA 声子的能量范围. 我

们在MBE和体材料样品的远低频侧同样观察到位于 $\sim 31\text{cm}^{-1}$ (L_1 模)、 $\sim 39\text{cm}^{-1}$ (L_2 模)、 $\sim 47\text{cm}^{-1}$ (L_3 模)、 $\sim 52\text{cm}^{-1}$ (L_4 模)、 $\sim 57\text{cm}^{-1}$ (L_5 模)的振动模(图1和2),其位置与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 混晶TA带一致,并且吸收带上诸精细结构也和TA声子带的临界点位置大致对应.由于不同组分的样品中都存在这一吸收带,且其线形不随温度而急剧变化,因而它们不属于电子跃迁或双声子差频过程,而可能是混晶导致的无序或掺杂诱发TA声子带模吸收效应.

图3和4中在低频吸收带的高能侧 63cm^{-1} 、 71cm^{-1} 处出现了两个峰 A_1 和 A_2 . A_1 峰在文献[8]中被观察到,但作者尚未见过对 A_2 报道,值得注意的是除去衬底后的 A_1 峰比有CdTe衬底的 A_2 峰低 8cm^{-1} .为此,可以认为 A_2 峰起源于CdTe衬底中与CdTe有关的声子,而 A_1 峰起源于外延层中与HgTe有关的声子.当CdTe衬底被除去后,CdTe类声子的吸收大大减弱,而类HgTe声子的吸收增强,由于HgTe声子频率比CdTe声子频率低,因而吸收峰向低频方向移动.进一步分析表明, A_2 峰是由Hg占据CdTe中的Cd位引起的.由文献[11]可知,纯CdTe在 $50\sim 100\text{cm}^{-1}$ 范围内的声子态密度很小,但Hg占据Cd位后则可能在 70cm^{-1} 附近诱发声子模, A_2 峰只在液相外延 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品中出现.在富Te溶液的LPE生长过程中,要有一个附加的Hg源以维持母液中的Hg压平衡^[10].这样,在LPE生长前的熔源阶段,Hg原子很容易进入到CdTe衬底表面,而CdTe中的Cd原子在高温下会挥发.因此衬底表面或HgCdTe/CdTe界面处的Cd原子有可能被Hg原子取代,从而导致 A_2 振动模的出现.

2.3 杂质能级与杂质振动模

图3中 $\text{Hg}_{0.66}\text{Cd}_{0.34}\text{Te}$ 液相外延样品,在4.2K温度时位于 86cm^{-1} 处出现一个吸收峰 I_1 ,其对应能量为 10.7meV ,与用有效质量近似算得的浅受主能级接近,当温度升到50K时,该峰基本消失,可见这是一个与杂质有关的吸收峰.考虑到该峰出现在LPE样品中,而LPE样品中的Hg空位不可忽视,其在 10meV 附近有一个能级^[12],因此可以认为 I_1 峰与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的Hg空位有关.图4中该样品除去CdTe衬底后,位于 86cm^{-1} 的吸收峰减弱,可能是在研磨、抛光过程中,样品晶格受到损伤所致.

图4中位于 $\sim 190\text{cm}^{-1}$ 的 IP_1 模与杂质有关.由文献[11]可知,一些外来杂质如Al、K、Fe等替代CdTe中的Cd原子,或Si、Na等替代HgTe中的Hg原子会在 190cm^{-1} 位置产生一个局域模.在我们的实验中, IP_1 模只在用垂直浸渍液相外延技术生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品中出现,由于这种生长方式中溶液要反复使用,不可避免会引入其它杂质,在透射光谱上便可能出现位于 190cm^{-1} 的振动模.

3 结论

对薄的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体单晶及外延薄膜样品,用远红外透射光谱测量方法观察到了一系列声子模及与杂质有关的吸收峰.远红外光谱可用于检测 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品的晶体质量.

致谢 感谢郭世平、叶润清、朱龙源提供了高质量的样品,以及陆卫研究员的有益讨论.

参考文献

- 1 Lusson A, Wagner J. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**:10064
- 2 Amirtharaj P M, Tiong K K, Parayanthai P, et al. *J. Vac. Sci. Technol.* 1985, **A3**:226
- 3 Baars J, Sorger F. *Solid State Commun.* 1972, **10**:875
- 4 Chu J H, Shen S C. *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8**:586
- 5 Rajavel D, Perkowitz S. *J. Electron. Mater.*, 1987, **12**:25
- 6 Shayesteh S, Farjami D T, Parker T J, et al. *International J. Infrared Millim. Waves*, 1985, **16**:763
- 7 Mazur I Y, Kriven I S, Tarasov G G, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8**:1187
- 8 沈学础, 褚君浩. *物理学报*, 1984, **33**:729
- 9 Dorhaus R, Nimtz G. *Solid State Phys.*, 78 *Springer Tracts in Modern Phys.*, Heidelberg, 1976
- 10 李 标, 陈新强, 褚君浩, 等. *红外与毫米波学报*, 1995, **14**:216
- 11 Tawar D N, Vandevyver M. *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**:1601
- 12 *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*, Ed by P Capper, EMIS Datareview Series, Inspec 10, 1994

FAR INFRARED TRANSMISSION SPECTRA AND VIBRATIONAL MODES IN $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

Li Biao Chu Junhao Ye Hongjuan Jiang Wei Tang Dingyuan

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

Abstract The vibrational modes in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial films were investigated by means of far-infrared transmission spectra at temperatures from 4.2 to 300K. The observations were put forward in the spectral range from 20cm^{-1} to 350cm^{-1} , emphasizing the wavenumber region at the low-frequency side of the reststrahlen absorption band. A series of single phonon and two-phonon modes, defects-induced vibrational modes and impurities levels were observed.

Key words far-infrared transmission spectra, vibrational mode, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.