

First-principles study of defects in HgCdTe

By
Ziyan Wang

A Dissertation Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science

Shanghai Institute of Technical Physics
Chinese Academy of Sciences

May, 2014

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：王子言

2014年5月22日

学位论文使用授权说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：公开。涉密论文在解密后，以上学位论文使用授权说明适用。

论文作者签名：王子言

2014年5月22日

指导教师签名：[Signature]

2014年5月22日



致 谢

本文是在我的导师陈效双老师和黄燕老师悉心指导下完成的，从选题到文章最终完成均凝聚着二位老师几年孜孜不倦的教导和心血。陈老师对学生的关怀是耐心而又无微不至的，从几年前结合我的兴趣和性格为我拟定第一性原理计算的研究方向，到营造宽松、自由、多学科交融、注重沟通交流的实验室氛围以培养我们对科研的兴趣和对科学前沿的把握，无一不体现出陈老师对学生培养和实验室建设的良苦用心。陈效双老师严谨的治学态度、敏锐的科研洞察力以及对科学和真理的执着追求一直是我学习的榜样和努力的方向，在陈老师人格影响下的这五年求学经历是能使我受益终身的宝贵财富。我的理论研究成果离不开黄燕老师所维护的高效、稳定的并行计算资源，从软件的使用技巧到实际计算中遇到的各种问题，黄燕老师始终不厌其烦地为我答疑解惑。黄燕老师对细节的严格要求使我受益匪浅，通过言传身教让我懂得了一个科研工作者所应该具有的缜密逻辑和严谨作风。在这五年来对我的培养中两位老师倾注了太多的精力和汗水，值此成文之际，谨向两位恩师表示我衷心的感谢和最崇高的敬意！

感谢陆卫老师对我的指导和帮助，在繁重的科研任务下陆卫老师坚持为我们开设半导体光学课程，将他数十年来对物理的理解倾囊相授，陆卫老师在组会上的点评也每每让我受益颇多。

红外物理国家重点实验室一直有开放、活跃的学术氛围和团结互助的优良传统，能在这里度过五年时光让我感到十分荣幸。感谢实验室的孟祥建、陈平平、李志锋、戴宁等老师对我学业上的支持和帮助；感谢理论组的周孝好老师，每次与你讨论问题都让我学到很多；感谢胡伟达、王晓芳等老师和沈学础院士、褚君浩院士对我的关怀和帮助；感谢郭少令、骆振娅等老师对我研究生生活的关怀和指导；感谢赵嫻娴师姐几年来耐心地为我在答疑解惑和分享科研经验；感谢王俊、董瑞斌、王旺平等已毕业的师兄对我的无私帮助；同时感谢办公室的张杨、黄文超、黄陆军、李倩、王晓东、郭楠、梁健、丁佳轶、冯阿丽、完颜静静等同学对我的帮助和支持，能与你们一起共事我感到十分荣幸和愉快！

感谢研究生部的汪骏发、李淑微、曾尚瑾、朱晓琳、黄曦等老师以及图书馆的王媚君老师对我学习和生活上的诸多关怀和人生道路上的许多引导！

感谢西澳大利亚大学的雷文老师在我参加国际会议期间对我的诸多无私帮助；感谢湘潭大学的孙立忠老师、广东工业大学的段鹤老师对我学术上的诸多

指导！

感谢徐斌、余金金、曲荣升、周书同等宿舍舍友五年来对我生活上的许多关怀和我生病期间给予的无微不至的帮助，感谢陈勇国、王剑亭、郝立超、张云、姚碧霖、朱宪亮、刘希辉、徐鹏宵、卢振宇、曾巧玉、张龙等诸多同窗好友对我学习和生活上的支持，感谢南京大学的王雪珂、王越飞、王曙球、吴佳佳、王寅龙等同学这么多年的友情支持！

感谢上海超级计算中心的寇大志等老师对我理论研究工作中所需的远程并行计算工具的支持和维护；感谢香港理工大学的丁峰老师所提供的计算资源以及访问我所时所做的第一性原理计算方向的精彩报告。

另外感谢 UC Davis 的方敬尧教授所作的关于群论的精彩报告，以及对我第一性原理计算技巧方面的相关指导。

最后感谢女友王雪这么多年的照顾和陪伴，感谢父母这么多年的辛苦劳作和养育之恩，谨以此文献给你们，希望我这五年和今后若干个五年的努力能让你们过上好的生活。

作者 王子言

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

2014 年 3 月

摘要

在过去的 50 年中, 碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) 材料作为中远波段 ($3\sim 30\mu\text{m}$) 红外探测的最重要的半导体材料之一, 在红外焦平面列阵的研发和制造中得到了广泛应用。目前, 以大面阵和多色探测等为特征的第三代红外探测器的发展要求对碲镉汞材料的组分、均匀性、掺杂浓度等参数进行精确控制, 这就对材料的生长和掺杂工艺提出了新的要求。碲镉汞材料中的缺陷态十分复杂, 即使是应用了当前较先进的分子束外延和金属有机化合物化学气相沉淀等外延生长方法, 所制备的碲镉汞材料中仍然有复杂的缺陷能级。由于实验检测手段精度的限制, 目前很难通过实验得到这些缺陷能级所对应的缺陷种类以及缺陷的具体掺杂行为。在这一问题上, 基于密度泛函理论 (DFT) 的量子力学理论计算研究手段具有很大优势, 其计算参数不依赖于实验条件, 并且可以从原子尺度建模研究目标缺陷的具体掺杂行为, 所以可作为对实验的重要补充。

本论文运用基于 DFT 的第一性原理计算方法, 结合经典的热力学方程和生长理论, 研究了本征掺杂和 V 族元素掺杂碲镉汞体材料中点缺陷和复合缺陷 (defect complex) 的几何形态、电子结构、能量特征、扩散路径等掺杂行为, 为实验中碲镉汞材料缺陷种类的判别和缺陷掺杂行为的描述提供了参考, 同时对于其他 II-VI 族半导体材料掺杂问题的研究也有一定的指导意义。本论文的研究内容和创新性结果如下:

1. 研究了砷 (As) 掺杂碲镉汞体材料中本征缺陷和砷掺杂缺陷的形成能分布, 以及砷替代 Hg 位的点缺陷 (As_{Hg}) 与汞空位 (V_{Hg}) 耦合形成复合缺陷的原理及复合缺陷的几何构型、电子结构等。通过研究不同砷掺杂形态 (As 单原子、 As_2 和 As_4) 对于缺陷形成能的影响, 得到了各点缺陷和复合缺陷的形成能与 As、Te 化学势之间的关系, 并研究了二相产物 As_2Te_3 在相图中的分布。在 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷部分的研究中, 发现了两点缺陷之间的长程耦合机制, 并通过几何结构、结合能和电子结构计算详细描述了其耦合机理。结果表明 As_{Hg} 与 V_{Hg} 之间的相互作用加剧了晶格畸变, 并在此过程中产生了一系列禁带中的缺陷能级。这一结果能为实验中发现的砷相关复合缺陷的掺杂行为的描述提供理论基础, 同时也为砷掺杂碲镉汞材料中电学补偿效应的理论解释提供了新的视角。
2. 研究了碲镉汞材料中 Te 反位 (Te_{Hg}) 相关缺陷的掺杂行为, 发现 Te 反位与汞空位耦合形成的多种复合缺陷 ($x\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-yV}_{\text{Hg}}$) 是碲镉汞材料中复杂深能级的来源之一, 并通过计算其几何结构和电子结构详细描述了其掺杂行为。计

算结果表明一种具有“双键断裂”特征的 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 耦合结构有较低的缺陷形成能, 可能在深能级产生的过程中起着关键作用。电子结构计算结果揭示了反位 Te 原子的 $5p$ 态在不同晶体场中不同程度的劈裂是禁带中复杂深能级的可能来源。通过计算缺陷形成能结合经典的热力学方程, 我们提出了材料生长/退火过程中减少 Te 反位深能级缺陷的可行性方案, 为碲镉汞材料生长实验中缺陷态的精确控制提供了理论参考。

3. 探究了 V 族元素锑 (Sb) 在碲镉汞材料中作为 p 型掺杂源的可行性, 并讨论了其掺杂行为与铟掺杂的不同之处。与 As 相比, Sb 具有更大的共价半径, 导致其在间隙位掺杂情况下有更大的晶格畸变。计算结果表明, Sb 的间隙位掺杂缺陷比 As 的更为稳定, 且在材料中有汞空位共存的情况下也能保持稳定构型, 因此间隙位 Sb 相关的复合缺陷有作为 p 型掺杂源的潜力。这一结果为碲镉汞材料中的 V 族元素掺杂行为的描述提供了理论支持。
4. 提出了碲镉汞材料中砷掺杂 p 型激活路径的新的物理图像。我们系统地计算和分析了间隙位迁移、汞空位调制迁移 (Berding 模型) 等多种砷掺杂 p 型激活路径的迁移势垒和起点/终点几何构型, 揭示了汞空位对砷掺杂 p 型激活过程的促进作用, 并提出了一种 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷调制的新的 p 型激活路径模型。这种 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 模型具有较低的迁移势垒 (0.92eV), 与 Berding 等人提出的汞空位模型的迁移势垒 (1.64eV) 相比有显著降低; 另外, 其 p 型激活的终点为 AsTe_2 复合缺陷, 不同于 Berding 模型中的点缺陷 (As_{Te}) 激活终点。这种 AsTe_2 复合缺陷构型与 Biquard 等人在精细 x 光吸收谱实验中观察到的结果较为一致, 从而可以为最近碲镉汞材料实验领域内的一些新发现提供理论参考。

关键词: 碲镉汞, 第一性原理计算, V 族元素掺杂, 复合缺陷, 电子结构

ABSTRACT

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ has been one of the most important materials for infrared detectors in the mid-infrared to far-infrared range (3~30 μm), and has been widely used in the fabrication of infrared focal plane array in the last 50 years. Currently, the third-generation infrared detectors can provide enhanced capabilities such as multicolor detecting and larger size with larger number of pixels. The development of the third-generation infrared detectors requires higher performance $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ materials with well controlled properties such as composition and doping concentration. However, the defect distribution is very complicated in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, even with the use of state-of-the-art molecular beam epitaxy (MBE) or metal-organic chemical vapor deposition growth (MOCVD) methods. Moreover, the defect levels can hardly be identified because of the limitation of experiment accuracy. Under this circumstance, the *ab initio* quantum mechanics calculation within the framework of density function theory (DFT), which relies little on experimental parameter and can describe the doping behavior of target defect in atomic-scale, is an important backup to experiments.

In this thesis, we have studied the properties (e.g. configuration and electronic structure) and doping behaviors of intrinsic defects, group-V impurities and related defect complexes in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ using DFT-based first-principles calculations combined with thermodynamical analysis and classical growth theories. Our results are important for theoretically explaining the characteristics of defect levels found in the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ experiments, and can also provide a more complementary understanding to the doping problems of II-VI semiconductor materials. Detailed contents include:

1. Studies of defect distribution and doping behaviors of intrinsic defects and arsenic-related impurities, as well as coupling mechanism and electronic structures of several specific arsenic-related defect complexes in arsenic-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ bulk system. We have calculated formation energies of point defects and defect complexes with different reservoir arsenic forms (Single As atom, As_2 and As_4) in arsenic-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, and got the distribution of intrinsic defects, impurities, and second phase As_2Te_3 versus As/Te chemical potentials. A new long-range interaction mechanism between arsenic donor (As_{Hg}) and

mercury vacancy (V_{Hg}) is proposed, and the binding energies and electronic structures of related point defects and defect complexes are calculated to explore the coupling mechanism between the two point defects. Our results show that V_{Hg} can increase the distortion of the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ lattice collaboratively with As_{Hg} ; moreover, a set of defect levels in the band gap can generate from the donor–acceptor interaction. This study provides complementary understanding of $\text{As}_{\text{Hg}}\text{--}V_{\text{Hg}}$ pair physics, and also suggests a new approach to characterize electrical compensation in arsenic-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

2. Studies of Te-antisite-related (Te_{Hg} -related) defects in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. We have investigated the deep-level-supplier role of Te-antisite-related defects by calculating geometrical and electronic structures of possible $x\text{Te}_{\text{Hg}}\text{--}yV_{\text{Hg}}$ configurations. A novel defect complex with a “double-broken-bond” structure through antisite-vacancy coupling is found, and the underlying coupling mechanism is studied. The split of antisite-Te- $5p$ state within different crystal-fields is found to be the origin of different recombination/trap levels. We have also proposed a two-step annealing procedure to limit the formation of these deep-level-suppliers, which is helpful to the further improvement of device performance.
3. Studies of the heavier group-V element antimony (Sb) doping p -type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, and the doping behavior differences between As and Sb. It is found that the larger radius of Sb compared with As can cause larger lattice distortion, especially in the hexagonal and split-site interstitial doping case. The interstitial Sb is found to be stable even with the coupling of Hg vacancies through detailed energetic calculations, indicating that the interstitial Sb is more talented in forming stable defect-complexes, and thus has the great potential to be a more sufficient p -type dopant. Our calculations provide more complementary understandings for the behaviors of group-V impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.
4. Studies of p -type activation path of arsenic doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. We have systematically revealed several possible arsenic p -type activation paths proposed by Berding and other groups, including interstitial site activation path and V_{Hg} -mediated activation path, by calculating their migration barriers and configuration changes before and after migration. A new $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{--}V_{\text{Hg}}$ defect-complex-mediated arsenic activation model is proposed, within which the defect complex $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{--}V_{\text{Hg}}$ acts like the V_{Hg} in Berding’s model, and the catalytic

effect of $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ is investigated. The migration barrier of our activation path is 0.92eV, which is remarkably lower than that of Berding's model (1.64eV) and interstitial site model (2.79eV) in our calculation, indicating that our activation path is reasonable and shows advantage in energy. Instead of generating point defect As_{Te} after migration in the Berding's model, our arsenic migration process ends with an AsTe_2 compound, which acts as a *p*-type dopant. This theoretical result consists with the extended x-ray absorption fine structure experimental results of Biquard et al.. Our results provide a new approach to understand the newly proposed experimental findings on the arsenic activation problems in MBE growth $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

Key Words: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, first-principles calculation, group-V impurities, defect complex, electronic structure

目 录

致 谢.....	I
摘 要.....	III
ABSTRACT.....	V
目 录.....	IX
第一章 引言	1
1.1 红外探测器的发展历程	1
1.1.1 红外探测简介.....	1
1.1.2 红外焦平面列阵的发展.....	3
1.2 碲镉汞材料的实验制备	5
1.3 碲镉汞材料中的缺陷	7
1.3.1 本征缺陷.....	8
1.3.2 掺杂缺陷.....	9
1.4 碲镉汞材料掺杂问题的研究进展	11
1.5 本论文的工作	14
参考文献	15
第二章 第一性原理计算方法	21
2.1 第一性原理计算方法概述	21
2.2 密度泛函理论框架概述	22
2.2.1 绝热近似.....	23
2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程.....	23
2.2.3 交换关联近似.....	25
2.3 能带计算方法	26
2.3 第一性原理计算理论的应用	28
参考文献	31
第三章 As 掺杂缺陷态的研究.....	35
3.1 引言	35
3.2 计算方法	37
3.3 结果与讨论	37
3.3.1 缺陷形成能分布.....	37

3.3.2 As _{Hg} 与 V _{Hg} 长程相互作用表征.....	40
3.3.2.1 结合能计算.....	40
3.3.2.2 缺陷几何结构分析.....	42
3.3.2.3 电子结构表征.....	44
3.4 本章小结.....	46
参考文献.....	47
第四章 Te 反位缺陷的掺杂特性.....	50
4.1 引言.....	50
4.2 计算方法.....	52
4.3 计算结果与讨论.....	53
4.3.1 缺陷体系几何结构和结合能分析.....	53
4.3.2 电子结构计算和缺陷掺杂行为表征.....	56
4.3.3 缺陷形成能计算.....	59
4.4 本章小结.....	61
参考文献.....	62
第五章 复合缺陷对 As 掺杂 <i>p</i> 型激活路径的影响.....	65
5.1 引言.....	65
5.2 计算方法.....	67
5.3 结果与讨论.....	68
5.3.1 Berding 模型与间隙位迁移模型.....	68
5.3.2 多空位模型.....	68
5.3.3 Te _{Hg} -V _{Hg} 复合缺陷调制 <i>p</i> 型激活模型.....	70
5.4 本章小结.....	74
参考文献.....	76
第六章 其他 V 族元素实现 <i>p</i> 型掺杂的可能性.....	79
6.1 引言.....	79
6.2 计算方法.....	80
6.3 结果与讨论.....	81
6.3.1 替位掺杂.....	81
6.3.2 非替位掺杂.....	83
6.4 本章小结.....	86
参考文献.....	88
第七章 总结与展望.....	90

7.1 论文总结	90
7.2 后续工作展望	92
参考文献	92
附录 A 一些窄禁带半导体材料的物理性质.....	93
附录 B 文中涉及到的点群的特征标表.....	94
作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果	96

第一章 引言

本章首先简要介绍了红外辐射的相关特征与应用、红外焦平面的发展历程以及碲镉汞材料在红外探测与红外光电子物理研究领域内的地位和作用；然后结合目前碲镉汞材料生长和测试的主流实验手段，着重描述了碲镉汞材料中本征缺陷和掺杂缺陷的特性；最后通过总结碲镉汞材料缺陷和掺杂问题的理论研究进展，引出本论文的工作概述。

1.1 红外探测器的发展历程

1.1.1 红外探测简介

红外线 (infrared, IR) 是波长介于可见光与微波之间的电磁波，其波长范围为 760 nm 至 1 mm。红外辐射在自然界中广泛存在。根据普朗克提出的黑体辐射定律，任何温度大于绝对零度的物体都会发出热辐射，而 6000℃ 以下的物体所发出的电磁辐射都在红外到远红外波段。不同宏观物体具有不同的红外图像和红外光谱特征，因而通过红外探测可实现对目标物体的观察、识别和监控。从微观角度来看，分子的热运动是红外辐射产生的原因，因而通过分析目标材料的红外特征光谱可以得到原子之间的相互作用细节^[1-3]。随着人类对宏观世界和量子领域的认识不断加深，红外物理研究和红外探测、光谱分析技术的应用更为广泛，红外科技的发展在人类认识自然、改造自然进程中的地位也愈发重要。

人类最早发现红外辐射现象可追溯到 200 多年前，天文学家 Herschel 在用温度计制造的热探测器分析太阳光的能量分布的过程中首次发现了这一可见光波段之外的具有热效应的辐射波段。后来，麦克斯韦的电磁理论指出这种热辐射是一种特殊的电磁波，其热效应是由物质吸收电磁波产生^[4]。早期的红外探测器基本都是基于红外辐射的热效应实现探测功能的。1821 年 Seebeck 发现了热电效应^[5]，并很快基于热电效应制作出了第一个热电偶 (thermocouple) 用于热探测。1856 年, Smyth 首次将基于热电偶的热探测器用于天文观测，并探测到了来自月球的红外辐射^[6]。20 世纪早期，人们成功探测到来自木星、土星这些行星以及大角星等明亮恒星的红外辐射^[7]。1915 年，Coblentz 用多个热电偶制成热电堆 (thermopile) 探测器并成功测量了来自 100 多颗恒星的红外辐射。然而，这些基于热效应的红外探测器敏感度有限，很难探测到近红外波段的辐射源。直到 20 世纪 50 年代末期，由于红外光电探测材料制备方面的突破，用

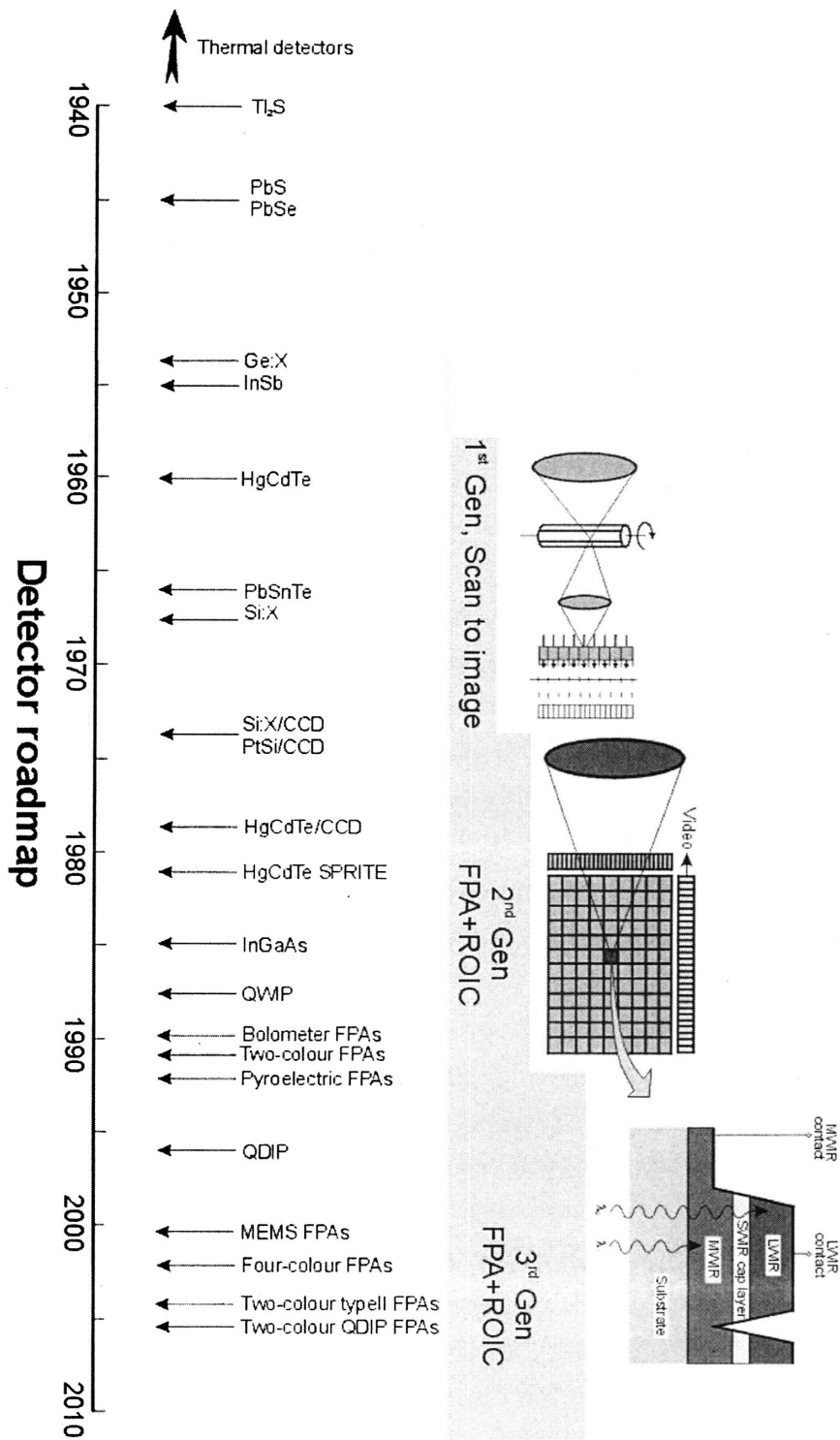


图 1-1. 红外探测材料和红外探测系统的发展历史（图片来自参考文献[7]）。

于天文观测的红外探测器的探测精度才有了根本性的提高。

红外光电探测器的发展是从 20 世纪初才开始的,其原理是利用窄禁带半导体材料接受红外辐射产生电导率变化或者产生光生电压来实现信号测量。1917 年,Case 首次制作成功了红外光电导探测器^[8]。1933 年,Kutzscher 发现硫化铅(PbS)具有光电导效应,响应波长在 $3\mu\text{m}$ 左右^[9]。此后,随着材料科学的发展,PbSe、HgCdTe、PbSnTe 等 II-VI 族材料以及 InSb 等 III-V 族材料都被用于红外光导、光伏探测器的制备(见图 1-1)。另外,随着 20 世纪物理学方向一系列新概念的提出和新现象的发现,除了热效应和光电效应之外,更多新的物理原理被用于红外探测器的研究制造,例如基于热电(pyroelectricity)效应的热电探测器^[10,11],基于 Josephson 效应^[12,13]的超导量子干涉仪^[14](superconducting quantum interference devices),基于杂质吸收的非本征光电导探测器^[15](extrinsic photodetectors),以及基于低维半导体材料的超晶格^[16](superlattice)、量子阱^[17,18](quantum well)和量子点^[19](quantum dot)探测器,等等。

当今世界,红外探测的地位越来越重要。随着人类对自然的探索日趋深入,红外探测的应用也越来越广泛。例如,在军事方面,由于隐身技术的不断进步,导弹和各类作战飞机的雷达反射截面积日趋减小,使得通过无线电探测手段发现目标越来越困难;而这些目标高速移动产生的红外辐射不可避免,从而使得红外探测和预警技术可以发挥其巨大优势^[20]。在天文观测方面,红外探测技术可用于实现宇宙微波背景辐射的精确测量^[21],以及太阳系外行星的探测和搜索^[22]。除了物理学之外,生物、化学等其他学科的不断发展也在拓展着红外探测的应用范围。例如,植物学家研究发现绿色植物树叶对可见光反射较少(多被叶绿素吸收),而在近红外波段的反射率较高,因此红外遥感探测在环境、植被监测方面有很大应用潜力^[23]。随着新材料、新探测设备不断被发现和研制成功,以及人类对红外波段电磁波与物质相互作用的认识不断加深,红外探测的应用必将更为广泛。

1.1.2 红外焦平面列阵的发展

红外焦平面列阵(IR focal plane arrays)通过二维感光元件列阵^[24](见图 1-2)接收红外辐射,使观测目标的每个像元与焦平面上的一个敏感元相对应;敏感元接收红外辐射产生光生载流子,将光信号转变成电信号,并由读出电路(readout integrated circuits, ROICs)进行积分、放大、滤波、分割等一系列信号处理,最后输出目标物的红外图像及红外光谱。红外焦平面列阵是红外成像系统的关键部件,也是红外探测技术发展历史上的一个里程碑,不仅具有重要的军事价值和战略意义,在医疗、工业监测、遥感、安全、资源勘探等民用领

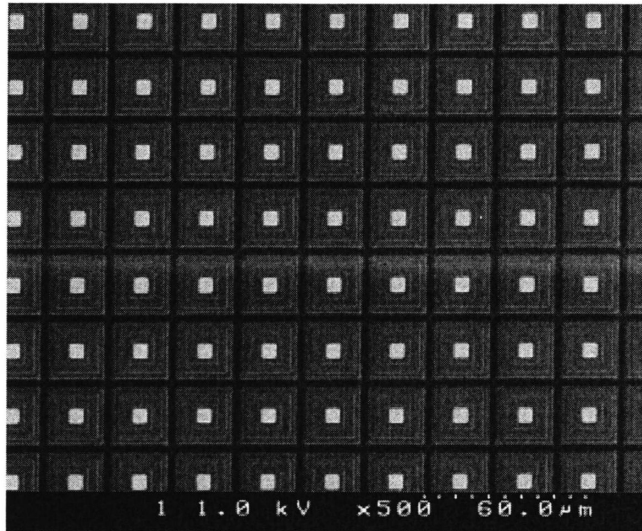


图 1-2. 640×512 InAs/GaSb 超晶格焦平面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 像素间隔 24μm (图片来自文献[24])。

域的应用也越来越广泛。

红外焦平面列阵自 20 世纪中叶诞生开始, 经过半个多世纪的不断研究探索, 如今已经发展到第三代。第一代红外焦平面列阵是扫描型列阵, 即焦平面列阵只包含探测扫描系统 (见图 1-1), 而单元探测器接受红外辐射产生的电信号由制冷杜瓦之外的电路系统处理。第一代红外焦平面列阵包含的探测器单元较少, 例如 20 世纪 70 年代美国开发的碲镉汞红外探测列阵中最多能集成 180 个光导型探测单元^[7]。第二代红外焦平面列阵是凝视型列阵, 与扫描型相比, 凝视型焦平面列阵的探测器对目标的响应时间较长 (即有较长的采样时间), 而读出探测器单元信号的时间较短。凝视型焦平面列阵在一个积分时间周期内对所有探测器单元的信号进行积分, 较长的积分时间决定了其较高的灵敏度和成像精度^[25]。由于半导体工业和材料制备工艺的飞速发展, 第二代焦平面列阵的集成度大大提高, 一方面表现为二维探测器列阵上的探测器单元数比第一代提高了几个数量级 (总数达到 10^6 左右), 另一方面表现为读出电路等信号处理部件被集成到二维光伏探测器单元点阵上。互补金属氧化物半导体 (CMOS) 等器件的应用提高了焦平面列阵的分辨率和成像质量, 并且由于其设计规则的优势进一步提高了集成度。

20 世纪 90 年代, 为了满足人们对红外探测和成像方面的更高需求, 第三代红外焦平面列阵的概念应运而生。相比较第二代而言, 第三代红外焦平面仍然属于凝视型红外成像系统, 但是具有探测器单元数更多、成像质量更好、多色探测和更多的单片信号处理功能等优势。更大的列阵尺寸和更高的像元集成度

要求材料具有高均匀性和低位错密度，这就对以碲镉汞为代表的红外功能材料的生长和测试工艺提出了更高的要求。

1.2 碲镉汞材料的实验制备

碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) 材料是一种具有直接带隙的窄禁带半导体材料，可由 II-VI 族化合物碲化镉 (CdTe) 与碲化汞 (HgTe) 以任意比例互溶形成，通过改变合金组分 x 的值可实现带隙能量在 -0.3eV 到 1.6eV 之间连续变化。根据响应波长与半导体禁带宽度关系公式^[26]:

$$\lambda(\text{nm}) = hc / E_g(\text{eV}) \approx 1240 / E_g \quad (1-1)$$

可知其响应波长可覆盖整个红外波段。因此，碲镉汞红外焦平面列阵可应用于 $1\sim 3\ \mu\text{m}$, $3\sim 5\ \mu\text{m}$, $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 三个“大气透明窗口”的红外探测^[27]；再加上碲镉汞材料具有光学吸收系数大、载流子迁移率高等特点^[28]（见附录 A），从而使得其在军事、卫星遥感、天文观测（见图 1-3）等领域都具有十分重要的地位。

历史上首次报道有关碲镉汞的研究成果是在 1959 年，英国的 Lawson 等人发现 CdTe-HgTe 能够以任意比例混合组成单晶的混晶，并测量了其激活能、吸收边等^[30]。此后，由于材料制备技术的限制，一直到 70 年代熔体制备晶体和外延生长技术有所突破之后，碲镉汞材料和器件的研究才开始快速发展^[27]。目前，

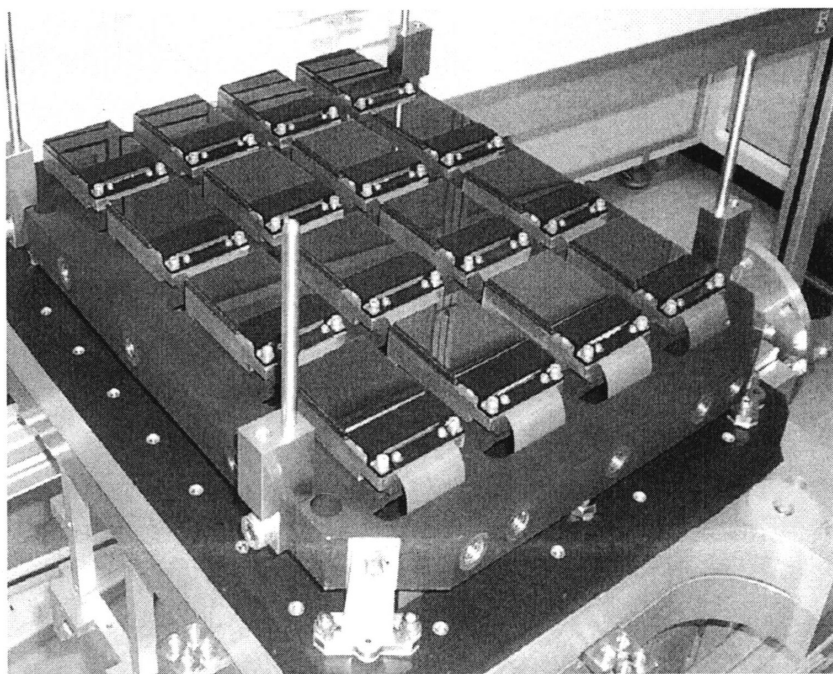


图 1-3. VISTA（Visible and Infrared Survey Telescope for Astronomy）望远镜上的 16 个 2048×2048 碲镉汞探测器芯片单元（见文献[29]）。

碲镉汞材料的实验制备方法主要有以下几种：

体材料熔体生长：其原理是通过加热使得原子脱离晶体对称点阵中的平衡位置，熔体凝固时其自由能降低，原子有序排列实现晶体的成核和生长。具体包括提拉法、Te 溶剂法^[31]、布里奇曼（Bridgman）方法^[32,33]等。由于体材料生长方法生长出的晶体很难满足目前大规模红外焦平面列阵器件对碲镉汞材料的大面积、高均匀度的需求，所以逐渐被液相外延、分子束外延等外延薄膜生长方法所取代。

液相外延(liquid phase epitaxy, LPE)生长：其生长过程是以(111)面的 CdTe 或者 CdZnTe 材料为衬底，衬底浸入温度较高的生长溶液中，通过逐渐降低溶液的温度，使得晶体在衬底上析出从而实现外延生长。由于 Cd 和 Hg 在 Te 溶液中溶解度较高，所以用富 Te 溶液生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜是目前普遍采用的方案。然而，用富 Te 溶液生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜中汞空位较多，导致材料的导电类型为强 p 型，不能满足实际红外器件所需的弱 p 或弱 n 型条件，所以需要通过退火减少样品中的汞空位含量，抑或通过掺杂 p 型（如 As、Sb、Cu 等）或 n 型（如 In、Al 等）杂质来改变 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的电学性质^[34,35]。LPE 生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的成本较低，生长速度较快且设备较简单，可以用来生长多层异质结材料，因而基于 LPE 生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜在第二代红外焦平面列阵的生产中得到广泛应用^[36]。

分子束外延（molecular beam epitaxy, MBE）生长：分子束外延生长的实验设备一般包括进样室、过渡室、生长室等三部分：进样室用于样品取放和衬底的预除气；过渡室用于分析残余气体成分；生长室（图 1-4）是系统的核心，其生长原理是在 10^{-7} Torr 压强和超高真空环境下通过加热束源炉产生分子束，通过精确控制束源炉温度来控制分子束的强度，分子束流直接喷射到衬底上，原子在衬底上吸附后实现成核和晶体生长。对于碲镉汞材料的生长而言，束源炉中的原料为高纯 CdTe、 Te_2 和 Hg^[27]，衬底可用 CdZnTe 或 GaAs 等，晶面取向多用生长速率较快的(211)B 面^[38]。在生长过程中可通过控制 Hg/Te 束流比和改变温度来影响 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的化学计量比，从而实现本征 n 型/ p 型掺杂，也可在生长过程中直接进行原位掺杂。由于 MBE 生长温度较低（ $<200\text{ }^\circ\text{C}$ ），因此有效的降低了汞空位等本征缺陷的含量；另外，在分子束外延生长设备上可集成高能电子衍射、X 光电子谱多种材料分析和测量设备，从而在生长过程中或者生长后对材料进行分析测试，实现对材料质量的实时监控。因此，分子束外延生长技术被广泛应用于实验室制备高质量的碲镉汞薄膜样品，基于 MBE 原位生长的异质结 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料在第三代红外焦平面的研发制备中得到了广泛应用。

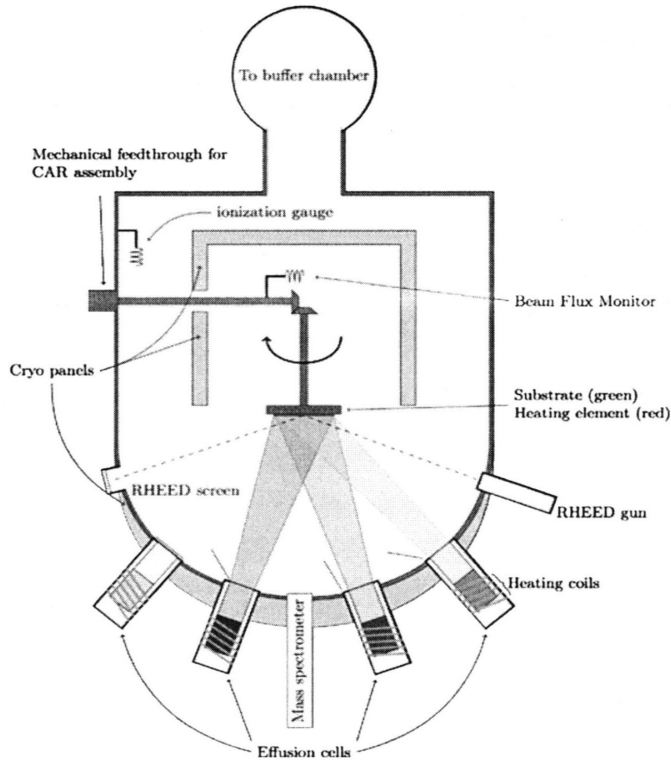


图 1-4. 分子束外延设备的生长室示意图 [37]。

金属有机化合物化学气相沉积 (**metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD**): MOCVD 以金属有机化合物和氢化物为反应源, 通过载气 (carrier gas) 携带反应气体在反应室衬底上生长外延层。典型的 MOCVD 生长碲镉汞的制备方案采用汞蒸气、二甲基镉 (dimethylcadmium)、二异丙基碲 (diisopropyltelluride) 为反应源, 反应温度为 400°C 左右^[39]。与 MBE 一样, MOCVD 同样也是一种非平衡态的晶体生长方法, 因此可在生长过程中对生长条件进行动态控制, 并可实现异质结结构的原位生长以及复杂表面结构的生长。MOCVD 能够为室温异质结光伏器件的制备提供大面积、性质稳定的碲镉汞薄膜材料^[40]。

1.3 碲镉汞材料中的缺陷

由于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的 Te-Hg 键较弱, 导致无论采用 LPE 等平衡态生长方法还是 MBE、MOCVD 等非平衡态生长方法得到的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中都含有较多的汞空位。此外, 材料中还可能存在 Te 反位 (Te 原子替代 Hg/Cd)、 Hg 间隙位等其他本征缺陷。同时, 制备 p - n 结为基础的红外光伏器件需要碲镉汞材料中引入其他元素掺杂, 而这些掺杂原子往往会引入杂质缺陷。更为复杂的

是, 这些掺杂原子或杂质缺陷可能与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的汞空位等本征缺陷发生相互作用形成其他缺陷形态, 而这些缺陷形态可能会改变原有杂质的掺杂行为, 从而严重影响红外器件的性能。因此, 系统研究 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的缺陷行为对于碲镉汞材料生长和器件制备都有十分重要的意义。以下简要介绍碲镉汞材料生长过程中常见的本征缺陷及杂质缺陷的种类和性质。

1.3.1 本征缺陷

如前文所述, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中 Te-Hg 成键较弱导致材料中 Hg 空位 (V_{Hg}) 缺陷大量存在; 此外, 其他可能的缺陷形式主要分为空位缺陷 (如 Te 空位 V_{Te})、间隙位缺陷 (如 Hg 间隙位缺陷 Hg_i)、替代位缺陷 (如 Te 反位缺陷 Te_{Hg}) 这三类 (图 1-5)。对于闪锌矿 (zinc-blende) 结构的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格而言, 原子的间隙位掺杂又有三种不同的掺杂位置, 不同位置的间隙位原子将会导致晶格不同程度的畸变, 这一结果将在后面章节中详述。

实验^[41,42]和理论计算^[43]结果都证明原生生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 化合物偏离化学计量比的程度与晶体生长相图中的各单质分压有关。因此, 在富 Te 气氛中生长

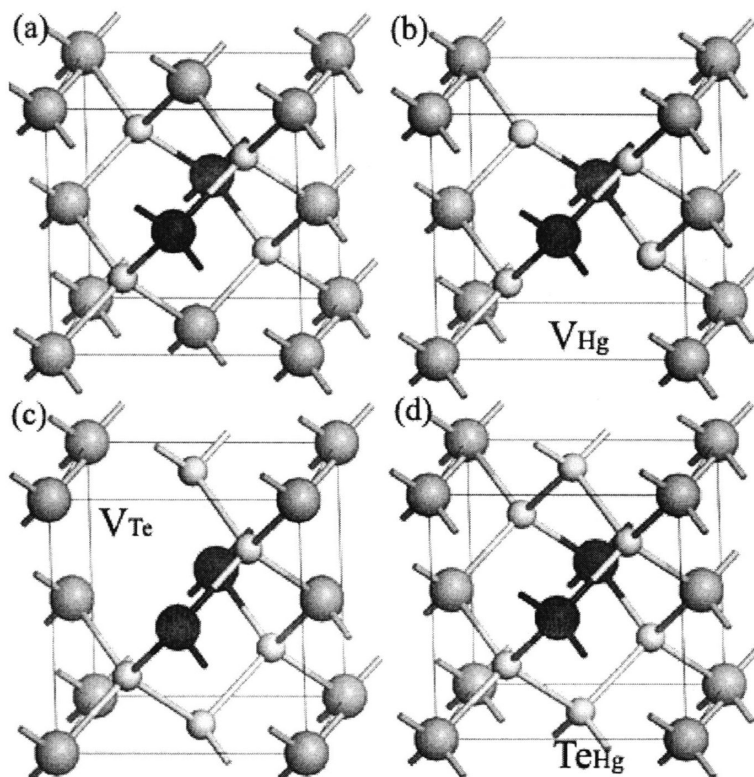


图 1-5. 闪锌矿结构 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 的几种本征缺陷构型: (a) 未掺杂 (b) 汞空位 V_{Hg} (c) Te 空位 V_{Te} (d) Te 反位缺陷 Te_{Hg} , 浅色小球、深色大球、浅色大球分别代表 Te 、 Cd 、 Hg 原子。

的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中含有较多的 V_{Hg} 、 Te_{Hg} 、 Te_i 等缺陷,而这些缺陷可在富 Hg 条件下退火来有效消除^[44];同样道理,在富 Hg 环境中生长的材料中有较多的 Hg_i 、 Hg_{Te} 等缺陷。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中本征缺陷的掺杂行为十分复杂,表现为以下几个方面: 1. 缺陷可能呈现多种电离态,例如 V_{Hg} 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中可能呈现中性状态 (V_{Hg}^0),也可能接受一个或两个电子呈-1 或-2 价态 ($\text{V}_{\text{Hg}}^{-1}/\text{V}_{\text{Hg}}^{-2}$)^[45-47],从而导致材料禁带中的缺陷能级十分复杂; 2. 本征缺陷之间可能耦合形成复合缺陷 (defect complex),例如 Te 反位缺陷 Te_{Hg} 与汞空位 V_{Hg} 可以耦合形成 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$,而这些复合缺陷可能是碲镉汞材料禁带中复杂深能级的来源; 3. 本征缺陷可能对掺杂原子的电学特性起到补偿作用,或者与掺杂原子耦合形成复合缺陷改变掺杂效果,例如碲镉汞材料中的本征缺陷 V_{Hg} 是一种 p 型缺陷,因而可以对砷 (As) 的 n 型掺杂 (As_{Hg}) 起到补偿作用^[48],同时,理论计算和实验结果表明 V_{Hg} 也可能与 As_{Hg} 结合形成复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 或 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-2V}_{\text{Hg}}$ ^[49,50],从而改变了 As 的掺杂行为。因此,系统研究碲镉汞材料中本征缺陷的掺杂行为不仅对原生生长碲镉汞材料的物性研究具有重要价值,而且对于非本征掺杂有效掺杂浓度和掺杂能级位置的实现有着重要意义。

1.3.2 掺杂缺陷

任何半导体材料必须进行有效的 n 型或者 p 型掺杂,人为改变其电学特性,才能实现其应用价值,然而在实验过程中要实现精确可控的有效掺杂并非易事。一般而言,导致半导体材料掺杂效果不佳的原因主要有以下三种^[51]——由于掺杂原子未完全激活导致不能达到理想的有效掺杂浓度;掺杂引入的缺陷能级不是浅能级,载流子浓度受限制;伴随费米能级移动形成的复合缺陷及 DX/AX 中心^[52-54]的补偿效应影响半导体材料的电学性质。对于碲镉汞材料而言,导致掺杂不能完全激活的原因中很重要的一点就是掺杂原子的两性掺杂行为 (amphoteric behavior)。

导致两性掺杂行为的原因是掺杂原子在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格点阵中的位置具有不确定性。对于替代位掺杂而言,大部分情况下,对于元素周期表中某一族的元素其掺杂行为是可以预测的。例如,对于 II-VI 族的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料而言,IA 族的 H、Li、Rb 等元素以及 IB 族的 Cu、Ag、Au 等元素由于比 II 族元素少一个价电子,它们替代阳离子 Cd/Hg 位置后呈 p 型^[55];同样道理,V 族元素 N、P、As、Sb 等元素替代阴离子 Te 位置后也呈 p 型^[56]。替代位缺陷实现 n 型掺杂则需要掺杂原子的价电子数多于所取代原子的价电子数,例如 III 族的 Ga、In 等元素取代阳离子位,以及 VII 族的 F、Cl、I 等取代 Te 位,均可实现 n 型掺杂^[57]。这样一来,某元素如果其价电子数大于 II 族元素而又小于 VI 族元素(比

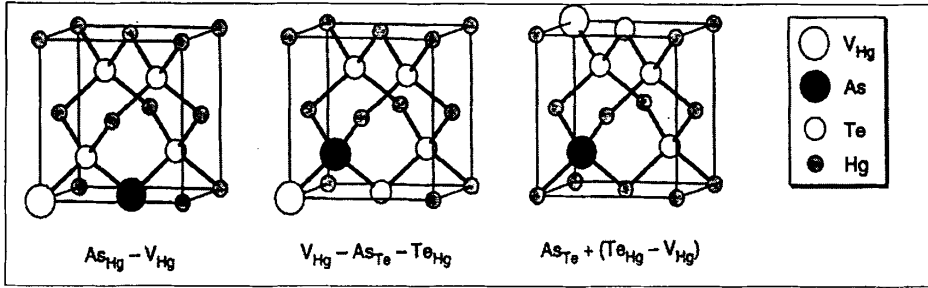
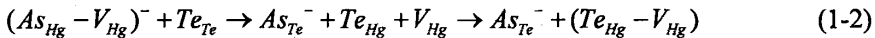


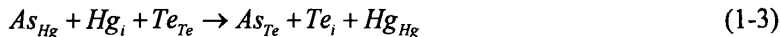
图 1-6. Berding 提出的 As 掺杂 p 型激活模型 (图片来自文献[62])。

如 V 族元素 As), 它就既可以替代 Hg 显 n 型又能替代 Te 显 p 型, 从而导致了两性掺杂。一般而言, 经过退火步骤可有效提高掺杂的激活率, 例如对 As 掺杂而言, MBE 原位生长 As 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的样品为 n 型或者弱 p 型, 而经过两步退火过程后可实现有效掺杂浓度达到 10^{18} cm^{-3} 的 p 型掺杂^[50,58]。

研究 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 生长过程中掺杂元素的两性掺杂行为具有十分重要的意义, 尤其对于 MBE 生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 而言。对于 MBE 生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的 p 型原位掺杂, 选用 I 族金属元素 Ag、Li 等会因其较大的扩散系数导致材料的电学特性不够稳定^[59,60], 而 As 因为在 MBE 相对低温的生长环境下具有较低的扩散系数以及可提供浅受主能级, 成为公认的理想 p 型掺杂源^[61]。虽然通过退火可有效实现 n 型掺杂到 p 型掺杂的转换, 但是其中的机理并不明确, 因为 As 原子从 Hg 位移动到 Te 位的路径及所形成的中间产物的结构尚不能通过实验直接观测到。Berding 等人^[62]给出的理论模型中这一 p 型激活过程是通过 As 与汞空位相互作用实现的: As 的初始位置在 Hg 位 (As_{Hg}), 通过与汞空位耦合形成复合缺陷 $As_{Hg}-V_{Hg}$, As 可以取代 V_{Hg} 附近的 Te 原子, 同时被取代的 Te 原子占据 V_{Hg} 形成反位缺陷 Te_{Hg} , 最后 As 移动后空出的空位 (也是阳离子空位) 与 Te 反位缺陷结合成本征复合缺陷, 整个过程如图 1-6 所示, 用反应式可表示为:



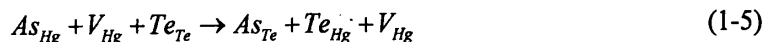
关于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中 As 掺杂的 p 型激活过程也有其他模型描述。Schaake^[63,64]认为激活过程是通过间隙位进行的, 即 As 原子从 Hg 位移动到 Te 位之后, 被取代的 Te 原子移动到间隙位 (interstitial site), 整个过程可表示为:



此过程中 As 原子从 Hg 位到 Te 位的迁移由间隙位 Te 原子 (Te_i) 向外扩散的速率决定。Shaw^[65]提出了一种基于双空位的激活模型, 表示式如下:



此过程可等效为



两个步骤。在这一模型中，As 原子的迁移由双空位 $V_{Hg}V_{Te}$ 的扩散速率决定。尽管上述 As 掺杂 p 型激活模型都能在一定程度上解释实验中的观测结果并为 As 掺杂碲镉汞材料的生长和退火等工艺提供理论支持，但是它们的正确性仍有待于通过直接的实验证据得到证实。

1.4 碲镉汞材料掺杂问题的研究进展

碲镉汞材料中的缺陷态研究是改善碲镉汞材料生长工艺、提高红外探测器器件性能和良率的关键，是窄禁带半导体物理学研究的重要一环。碲镉汞材料的很多关键物理特性与缺陷的掺杂行为有关，比如其禁带宽度。碲镉汞材料带隙能量值与其组分 x 和温度 T 的关系可用以下经验公式^[66]描述：

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x + 5.35(1 - 2x)T \times 10^{-4} - 0.810x^2 + 0.832x^3 \quad (1-7)$$

尽管此经验公式为材料制备和器件应用提供了较精确的带隙近似值，其背后的物理意义仍然不是非常明确^[67]。褚君浩^[68]等人提出这一公式中的带隙能量值代表 77–300 K 温度范围内光电导和光伏响应曲线的截止能量；邵军^[67]等人通过测量砷掺杂碲镉汞材料的调制光反射谱提出了“等效带隙”的物理图像，认为这一温度相关的等效带隙能量值受实际带隙值与材料内浅施主/受主能级位置两方面的影响。关于碲镉汞带隙的更为精确、详尽的物理解释可能需要缺陷态理论研究上的新进展以及实验手段、实验精度的新突破。

另外，外延生长碲镉汞材料中有效掺杂的实现也一直是碲镉汞材料研究中的焦点问题。前文提到，MBE 原位生长 As 掺杂碲镉汞需要经过两步退火之后才能实现 p 型激活，然而实验中发现 As 的掺杂浓度很难突破 10^{-18} cm^{-3} 量级，更高的掺杂浓度将导致材料电学性质的下降^[58,69]。实验证据显示这一现象可能与外延生长过程中 As 的两性掺杂行为及 As 与本征缺陷耦合形成的复杂缺陷形态有关，表现为在光致荧光谱等实验中发现的禁带中复杂缺陷能级，如图 1-7 所示。然而，至于这些复杂缺陷形态的几何构型以及形成机制目前尚无定论。在前文提到的 Berding 模型中这些复杂能级的来源是 As 与汞空位耦合形成的复合缺陷 $As_{Hg}-V_{Hg}$ 。然而，Ballet^[70]和 Biquard^[71]等人通过 X 射线吸收精细结构谱（extended X-ray absorption fine structure, EXAFS）观察掺杂 As 原子周围的晶格结构，发现 As 在激活前后只存在于一种 $AsHg_8$ 紧凑结构（见图 1-8）和玻璃态的 As_2Te_3 中，而退火过程只是改变了 As 原子在这两种结构中的比例分布。随

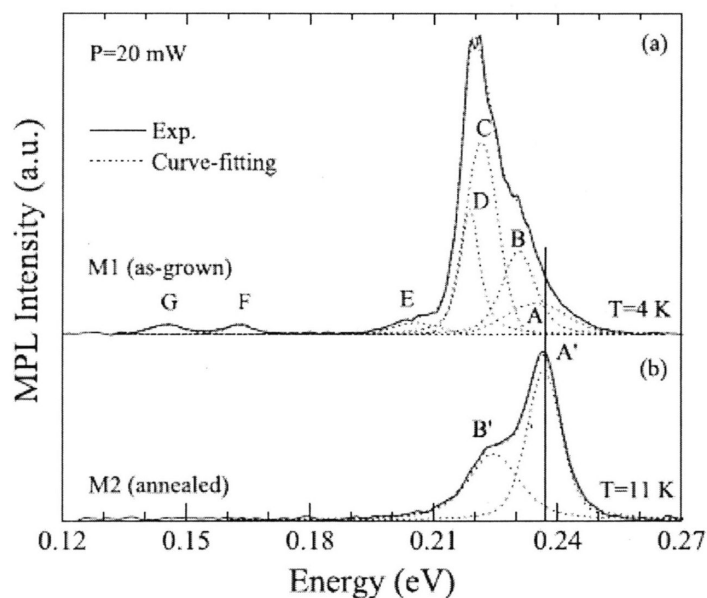


图 1-7. 原生生长 (a) 和退火后 (b) 砷掺杂碲镉汞样品的调制光致荧光谱 (图片来自文献 [50])。

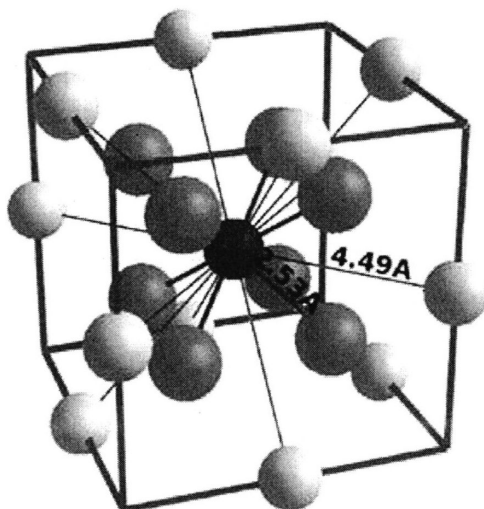


图 1-8. Biquard 等人通过 EXAFS 谱发现的 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{CrTe}$ 中的 AsHg_8 结构, 图中中心原子为 As, 内层立方体顶点上原子为 Hg, 最外层为 Te (图片来自文献[71])。

后 Robin^[72]等人通过光致发光谱测量进一步证实了他们的结论，并对这两种结构的荧光光谱特征峰进行了标定。尽管这一 AsHg₈ 结构实现 *p* 型掺杂的模型得到了较多的实验支持，但是由于他们采用了一系列新的实验手段和设备，比如采用了新的射频等离子体部件对砷源分子进行裂解，这种复杂结构是否在 MBE 生长 As 掺杂 Hg_{1-x}Cd_xTe 中普遍存在目前尚不可知。更为关键的是，目前还没有理论工作对 AsHg₈ 这一复杂构型的电子结构和形成机制等给出足够的细节。第一性原理理论计算工具可以对复杂结构直接构建超胞 (supercell) 模型，并基于密度矩阵原理对材料的电子结构等性质进行有效计算，因此可作为解决这一问题的最佳选择之一。

近几年来，基于密度泛函理论的第一性原理计算方法被应用于 Hg_{1-x}Cd_xTe 体系的理论计算，取得了很好的成果。第一性原理计算 (first-principles calculation) 是指不依赖任何具体的实验和经验参数，只从最基本的物理原理出发进行计算，进而得到材料体系的具体物理性质，因而其计算结果可作为对实验结果的可信参考。上世纪 60 年代密度泛函理论的建立，为材料的电子结构及电学、光学性质等凝聚态领域关键问题的研究提供了有力工具；经过几十年的发展，目前基于密度泛函理论的第一性原理计算机理论模拟已成为材料学研究不可或缺的理论手段。在这种背景下，随着计算机性能的不断提高以及计算理论不断进步，Hg_{1-x}Cd_xTe、CdTe 等 II-VI 族半导体的第一性原理理论研究取得了一系列成果。S. -H. Wei^[73]等人对 II-VI 族半导体的金属原子 d 态电子的性质做了详尽讨论，以 ZnTe、CdTe、HgTe 为例分析了 p-d 态电子杂化对这些材料禁带宽度、结合能、晶格常数、电荷分布等物理参数和物理性质的影响；S. B. Zhang^[51]等人对 CdTe 体系的不同 *n* 型、*p* 型掺杂体系的缺陷能级和形成能 (formation energy) 进行了计算并研究了这一体系中可能存在的复合缺陷中心 (AX/DX center) 的一系列问题，通过不同原子掺杂的能量计算筛选出了掺杂特性较好的 *n* 型、*p* 型掺杂元素，并讨论了掺杂过程中化学势的影响；段鹤等人系统的研究了 Cd_{1-x}Zn_xTe 体系的能带、电子结构特性和光学特性^[74]，研究了 As 团簇在 MBE 生长 Hg_{1-x}Cd_xTe 表面的耦合构型^[75]，对各种团簇掺杂的物理性质进行了描述，并将计算获得的不同缺陷类型引入的能级与光致发光谱的实验结果进行比对，取得了较好的一致性；黄燕^[76]等人研究了硅(211)衬底上 CdTe 的选择生长特性；孙立忠^[48,77,78]等人通过形成能和动力学能级(transition energy level)的计算研究了 As 掺杂 Hg_{1-x}Cd_xTe 中的点缺陷性质(V_{Hg} 、 As_{Hg} 、 As_{Te} 等)，以及退火前后点缺陷种类的变化，从点缺陷能量计算的角度分析了 *p* 型激活的可能路径。总的来说，随着计算机计算能力的提高和广义梯度近似 (GGA)、GW 近似等新的计算方法的研究和应用，第一性原理计算的软件模拟可应用于的实

际物理体系越来越广泛，计算精度也越来越高。

1.5 本论文的工作

本论文针对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料外延生长、掺杂和退火等实验过程中存在的一些问题，比如分子束外延生长 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的复杂深能级的标定问题以及 As 掺杂的 p 型激活路径问题等，利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，开展了一些理论计算工作。章节内容安排如下：

第二章介绍了密度泛函理论的基本假设、近似方案、实现细节、能带计算方案以及基于密度泛函理论的第一性原理计算的基本流程；

第三章通过第一性原理理论计算论述了 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中缺陷态的相关表征，包括缺陷形成能分布、复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 的电子结构以及 As_{Hg} 和 V_{Hg} 两种点缺陷在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中的长程耦合作用的物理图像，并用之解释了 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中复杂深能级的来源；

第四章研究了 Te 反位缺陷 (Te_{Hg}) 及其与汞空位耦合形成的复合缺陷的掺杂行为，从几何对称性、电子结构等角度表征了几种可能的缺陷形态，揭示了 Te 反位缺陷可能是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中载流子复合中心的来源；

第五章针对外延生长 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的 p 型激活问题，通过第一性原理计算系统地研究了文献中提到的几种可能的激活路径，并提出了复合缺陷 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 调制下的新的 p 型激活模型，通过比较不同路径中 As 原子迁移前后的几何构型、掺杂原子迁移势垒等证明了新模型的合理性；

第六章探讨了其他 V 族元素实现非替位 p 型掺杂的可能性，以锑 (Sb) 这种原子序数较大的 V 族元素掺杂为例，探讨了其在闪锌矿点阵中不同掺杂位置的间隙位掺杂的几何结构以及能量特征，分析了其掺杂行为与 As 掺杂的不同之处；

第七章对整篇论文的内容予以总结归纳，给出了论文的创新点以及不足之处，并对此篇文章可完善及可扩展的地方及未来工作进行了展望。

参考文献

- [1] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering[J], Phys. Rev. B, 1977, 16(8): 3556–3571.
- [2] D. W. Berreman, Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films[J], Phys. Rev., 1963, 130(6): 2193.
- [3] R. G. Greenler, Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques[J], J. Chem. Phys., 1966, 44(1): 310.
- [4] S. G. Brush, The wave theory of heat: A forgotten stage in the transition from caloric theory to thermodynamics, The British Journal for the History of Science[J], 1970, 5(2): 145–167.
- [5] M. Ujihara, G. P. Carman, and D. G. Lee, Thermal energy harvesting device using ferromagnetic materials[J], Appl. Phys. Lett., 2007, 91(9): 093508.
- [6] H. J. Walker, A brief history infrared astronomy[J], Astron. Geophys., 2000, 41(5): 10–13.
- [7] A. Rogalski, J. Antoszewski, and L. Faraone, Third-generation infrared photodetector arrays[J], J. Appl. Phys., 2009, 105: 091101.
- [8] T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substances in light[J], Phys. Rev., 1917, 9: 305–310.
- [9] R. J. Cashman, Film-type infrared photoconductors[J], Proc. IRE, 1959, 47(9): 1471–1475.
- [10] P. Muralt, Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films[J], Rep. Prog. Phys., 2001, 64(10): 1339–1388.
- [11] H. P. Beerman, Investigation of pyroelectric material characteristics for improved infrared detector performance[J], Infrared Phys., 1975, 15(3): 225–231.
- [12] V. Ambegaokar and B. I. Halperin, Voltage due to thermal noise in the dc Josephson effect[J], Phys. Rev. Lett., 1969, 22(25): 1364.
- [13] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel, and P. Müller, Intrinsic Josephson effects in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals[J], Phys. Rev. Lett., 1992, 68(15): 2394–2397.
- [14] D. Koelle, R. Kleiner, F. Ludwig, E. Dantsker, and J. Clarke, High-transition-temperature superconducting quantum interference devices[J], Rev. Mod. Phys., 1999, 71: 631–682.
- [15] H. Hamdi and S. Valette, ZnTe extrinsic photodetector for visible integrated

- optics[J], J. Appl. Phys., 1980, 51(9): 4739–4741.
- [16] D. L. Smith and C. Mailhot, Proposal for strained Type-II superlattice infrared detectors[J], J. Appl. Phys., 1987, 62(6): 2545–2548.
- [17] B. F. Levine, Quantum-well infrared photodetectors[J], J. Appl. Phys., 1993, 74(8): R1–R81.
- [18] B. F. Levine, C. G. Bethea, G. Hasnain, V. O. Shen, E. Pelve, R. R. Abbott, and S. J. Hsieh, High sensitivity low dark current 10 μm GaAs quantum well infrared photodetectors[J], Appl. Phys. Lett., 1990, 56(9): 851–853.
- [19] E. H. Sargent, Infrared quantum dots[J], Adv. Mater., 2005, 17(5): 515–522.
- [20] 林武文, 徐锦, 徐世录. 红外探测技术的发展[J]. 激光与红外, 2006, 36(9): 840–843.
- [21] A. G. Blair, J. G. Beery, F. Edeskuty, R. D. Hiebert, J. P. Shipley, and K. D. Williamson, Jr., Measurement of the far-infrared background radiation in the night sky[J], Phys. Rev. Lett., 1971, 27: 1154–1156.
- [22] D. Deming, S. Seager, L. J. Richardson, and J. Harrington, Infrared radiation from an extrasolar planet[J], Nature, 2005, 434: 740–743.
- [23] E. B. Knipling, Near-infrared radiation from vegetation[J], Remote Sensing of Environment, 1970, 1(3): 155–159.
- [24] R. Rehm, M. Walther, J. Schmitz, F. Rutz, J. Fleißner, R. Scheibner, and J. Ziegler, InAs/GaSb superlattices for advanced infrared focal plane arrays[J], Infrared Phys. Technol., 2009, 52(6): 344–347.
- [25] 陶禹, 张智詮. 凝视型红外焦平面组件的军事应用[J]. 红外与激光工程, 2001, 30: 70–73.
- [26] A. Kudo and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J], Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 253–278.
- [27] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2005, 1~160.
- [28] A. Rogalski, Recent progress in infrared detector technologies[J], Infrared Phys. Technol., 2011, 54(3): 136–154.
- [29] A. Rogalski, Infrared detectors[M], Boca Raton: CRC Press, 2010, 1–42.
- [30] W. D. Lawson, S. Nielson, E. H. Putley, and A. S. Young, Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe–CdTe[J], J. Phys. Chem. Solids, 1959, 9(3–4): 325–329.
- [31] R. Ueda, O. Ohtsuki, K. Shinohara, and Y. Ueda, Crystal growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ using Te as a solvent[J], J. Crystal Growth, 1972, 13-14: 668–71.

- [32] A. Muranevich, M. Roitberg, and E. Finkman, Growth of CdTe single-crystals[J], J. Crystal Growth, 1983, 64(2): 285–290.
- [33] K. Y. Lay, D. Nichols, S. McDevitt, B. E. Dean, and C. J. Johnson, High-quality, single-crystal CdTe grown by a modified horizontal Bridgman technique[J], J. Crystal Growth, 1988, 86(1-4): 118–126.
- [34] H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, and C. M. Devaney, Electrical activity, mode of incorporation and distribution coefficient of group V elements in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown from tellurium rich liquid phase epitaxial growth solutions[J], J. Electron. Mater., 1987, 16(1): 13–25.
- [35] T. C. Harman, Controlled p-type Sb doping in LPE-grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers[J], J. Electron. Mater., 1993, 22(9): 1165–1172.
- [36] G. Bostrup, K. L. Hess, J. Ellsworth, D. Cooper, and R. Haines, LPE HgCdTe on sapphire status and advancements[J], J. Electron. Mater., 2001, 30(6): 560–565.
- [37] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_beam_epitaxy.
- [38] J. P. Zanatta, P. Ferret, G. Theret, A. Million, M. Wolny, J. P. Chamonal, and G. Destefanis, Heteroepitaxy of HgCdTe (211)B on Ge substrates by molecular beam epitaxy for infrared detectors[J], J. Electron. Mater., 1998, 27(6): 542–545.
- [39] A. Piotrowski, P. Madejczyk, W. Gawron, K. Klos, J. Pawluczyk, J. Rutkowski, J. Piotrowski, and A. Rogalski, Progress in MOCVD growth of HgCdTe heterostructures for uncooled infrared photodetectors[J], Infrared Phys. Technol., 2007, 49(3): 173–182.
- [40] J. Piotrowski, Uncooled operation of IR photodetectors[J], Opto-Electron. Rev., 2004, 12(1): 111–122.
- [41] F. Yue, J. Chu, J. Wu, Zh. Hu, Y. Li, and P. Yang, Modulated photoluminescence of shallow levels in arsenic-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.3$) grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 2008, 92(12): 121916.
- [42] A. Sher, M. A. Berding, M. van Schilfgaarde, and A. -B. Chen, HgCdTe status review with emphasis on correlations, native defects and diffusion[J], Semicond. Sci. Technol., 1991, 6: C59–C70.
- [43] M. A. Berding, A. Sher, and M. van Schilfgaarde, Defect modeling studies in HgCdTe and CdTe[J], J. Electron. Mater., 1995, 24(9): 1127–1135.
- [44] P. S. Wijewarnasuriya, J. P. Faurie, and S. Sivananthan, Doping of (211)B

- mercury cadmium telluride[J], J. Cryst. Growth, 1996, 159(1–4): 1136–1140.
- [45] F. Gemain, I. C. Robin, M. De Vita, S. Brochen, and A. Lusson, Identification of the double acceptor levels of the mercury vacancies in HgCdTe[J], Appl. Phys. Lett., 2011, 98(13): 131901.
- [46] E. Finkman and Y. Nemirovsky, Electrical properties of shallow levels in *p*-type HgCdTe[J], J. Appl. Phys., 1986, 59(4): 1205.
- [47] I. Kenworthy, P. Capper, C. L. Jones, J. J. G. Gosney, and W. G. Coates, Determination of acceptor ionization energies in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J], Semicond. Sci. Technol., 1990, 5: 854.
- [48] L. Z. Sun, X. Chen, Y. L. Sun, X. H. Zhou, Zh. J. Quan, H. Duan, and W. Lu, Relaxations and bonding mechanism in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with mercury vacancy defect: First-principles study[J], Phys. Rev. B, 2006, 73(19): 195206.
- [49] H. Duan, Y. Z. Dong, Z. P. Lin, Y. Huang, X. S. Chen, and W. Lu, The important features of V_{Hg} -related defects in arsenic-doped HgCdTe[J], Solid State Commun., 2012, 152: 1725–1728.
- [50] F. Yue, J. Wu, and J. Chu, Deep/shallow levels in arsenic-doped HgCdTe determined by modulated photoluminescence spectra[J], Appl. Phys. Lett., 2008, 93(13): 131909.
- [51] S. -H. Wei and S. B. Zhang, Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe[J], Phys. Rev. B, 2002, 66(15): 155211.
- [52] D. J. Chadi and K. J. Chang, Energetics of DX-center formation in GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys[J], Phys. Rev. B, 1989, 39(14): 10063–10074.
- [53] D. J. Chadi, Doping in ZnSe, ZnTe, MgSe, and MgTe wide-band-gap semiconductors[J], Phys. Rev. Lett., 1994, 72(4): 534–537.
- [54] C. H. Park and D. J. Chadi, Bulk lattice instability in II-VI semiconductors and its effect on impurity compensation[J], Phys. Rev. Lett., 1995, 75(6): 1134–1137.
- [55] H. R. Vydyanath, Lattice defects in semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys[J], J. Electrochem. Soc., 1981, 128(12): 2609–2619.
- [56] A. A. Alnajjar, C. C. R. Watson, A. W. Brinkman, and K. Durose, Post-growth doping of bulk CdTe crystals with phosphorus[J], J. Cryst. Growth, 1992, 117(1–4): 385–390.
- [57] K. D. Mynbaev and V. I. Ivanov-Omskii, Doping of epitaxial layers and

- heterostructures based on HgCdTe[J], Semiconductors, 2006, 40: 1–21.
- [58] P. S. Wijewarnasuriya and S. Sivananthan, Arsenic incorporation in HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 1998, 72(14): 1694–1696.
- [59] P. S. Wijewarnasuriya, I. K. Sou, Y. J. Kim, K. K. Mahavadi, S. Sivananthan, M. Boukerche, and J. P. Faurie, Electrical properties of Li-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(100)$ by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 1987, 51(24): 2025.
- [60] T. A. Temofonte, A. J. Noreika, M. J. Bevan, P. R. Emtage, C. F. Seiler, and P. Mitra, Low-level extrinsic doping for *p*- and *n*-type (100) HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy[J], J. Vac. Sci. Technol. A, 1989, 7(2): 440.
- [61] M. A. Berding and A. Sher, Amphoteric behavior of arsenic in HgCdTe[J], Appl. Phys. Lett., 1999, 74(5): 685.
- [62] M.A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde, A.C. Chen, and J. Arias, Modeling of arsenic activation in HgCdTe[J], J. Electron. Mater., 1998, 27(6): 605–609.
- [63] H. F. Schaake, Kinetics of activation of group V impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys[J], J. Appl. Phys., 2000, 88(4): 1765.
- [64] H. F. Schaake, On the kinetics of the activation of arsenic as a *p*-type dopant in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J], J. Electron. Mater., 2001, 30(6): 789–793.
- [65] D. Shaw, An activation model for the As acceptor in HgCdTe[J], Semicond. Sci. Technol., 2008, 23: 085014.
- [66] G. L. Hansen, J. L. Schmit, and T. N. Casselman, 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.
- [67] J. Shao, X. Lü, S. Guo, and W. Lu, Impurity levels and bandedge electronic structure in as-grown arsenic-doped HgCdTe by infrared photoreflectance spectroscopy[J], Phys. Rev. B, 2009, 80(15): 155125.
- [68] J. H. Chu, S. Q. Xu, and D. Y. Tang, Energy gap versus alloy composition and temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J], Appl. Phys. Lett., 1983, 43(11): 1064.
- [69] M. Zandian, A. C. Chen, D. D. Edwall, J. G. Pasko, and J. M. Arias, *p*-type arsenic doping of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett., 1997, 71(19): 2815.
- [70] P. Ballet, B. Polge, X. Biquard, and I. Alliot, Extended X-ray absorption fine

- structure investigation of arsenic in HgCdTe: the effect of the activation anneal[J], J. Electron. Mater., 2009, 38(8): 1726–1732.
- [71] X. Biquard, I. Alliot, and P. Ballet, Extended x-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe: p-type doping linked to nonsubstitutional As incorporation in an unknown AsHg₈ structure[J], J. Appl. Phys., 2009, 106(10): 103501.
- [72] I. C. Robin, M. Taupin, R. Derone, A. Solignac, P. Ballet, and A. Lusson, Photoluminescence studies of arsenic-doped Hg_{1-x}Cd_xTe epilayers[J], Appl. Phys. Lett., 2009, 95(20): 202104.
- [73] S. -H. Wei and A. Zunger, Role of metal *d* states in II-VI semiconductors[J], Phys. Rev. B, 1988, 37(15): 8958–8981.
- [74] H. Duan, X. Chen, Y. Huang, X. Zhou, L. Sun, and W. Lu, Composition-dependent electronic properties, optical transitions, and anionic relaxations of Cd_{1-x}Zn_xTe alloys from first principles[J], Phys. Rev. B, 2007, 76: 035209 .
- [75] H. Duan, X. S. Chen, Y. Huang, and W. Lu, Microscopic origin of electrical compensation in arsenic-doped HgCdTe by molecular beam epitaxy: Density functional study[J], J. Electron. Mater., 2007, 36(8): 890–894.
- [76] Y. Huang, X. S. Chen, H. Duan, and W. Lu, Selective growth of CdTe on Si(211): First-principle calculations[J], J. Electron. Mater., 2007, 36(8): 925–930.
- [77] L. Z. Sun, X. S. Chen, Y. L. Sun, X. H. Zhou, Zh. J. Quan, H Duan, and W Lu, Structural and electronic properties of the *in situ* impurity As_{Hg} in Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te: First-principles study[J], Phys. Rev. B, 2005, 71(19): 193203.
- [78] L. Z. Sun, X. Chen, J. Zhao, J. B. Wang, Y. C. Zhou, and W. Lu, Electronic properties and chemical trends of the arsenic *in situ* impurities in Hg_{1-x}Cd_xTe: First-principles study[J], Phys. Rev. B, 2007, 76(4): 045219.

第二章 第一性原理计算方法

本章首先介绍了基于密度泛函理论的第一性原理计算方法的概念和理论框架,然后阐述了计算中所用到的近似与简化的基本思路,以及能带计算方案,最后介绍了第一性原理计算的发展历史和前景以及第一性原理软件包的相关应用。

2.1 第一性原理计算方法概述

第一性原理计算 (first-principles calculation) 又称为从头算 (*ab initio* calculation), 是指不依赖具体的实验参数, 从最基本的量子力学理论等物理定律出发进行数值计算, 从而得出材料体系的几何构型、电子结构、光学性质等物理性质^[1,2]。第一性原理计算最大的优势在于其计算结果独立于具体的实验条件和实验参数, 仅从电子质量 m_e 、电子电量 e 、普朗克常数 h 、光速 c 、波尔兹曼常数 k_B 等几个最基本的物理学参量出发, 就能计算得到对实验具有参考价值的材料物性表征结果。对于半导体材料而言, 许多基本的物理性质诸如掺杂能级、振动谱、电导率、热导率、光学介电常数等都可以由材料的电子结构得到阐明和解释^[3]。例如, 对于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系而言, 通过研究 CdTe 和 HgTe 材料中 d 态电子的行为, 可以揭示不同 II-VI 族半导体材料晶格常数和带隙的变化规律^[4]。第一性原理计算工具可以对具体材料的电子结构和其他性质进行较为准确的计算, 根据第一性原理计算得出的结论可对实验中物理参数的测量结果进行理论分析, 从而为实验结果提供有力证据和有价值的参考。

实际的材料体系是一个每立方米中有 10^{29} 数量级粒子 (原子核、电子等) 的多粒子系统, 求解这个多体问题的薛定谔 (Schrödinger) 方程就可以得到固体电子能级, 进而可以得到晶体的电子结构。然而, 直接求解这一问题是不现实的, 因此求解这一问题需要借助固体能带理论中的一系列近似思想, 将多体问题简化为可以求解的单电子问题。首先采用绝热近似将价电子的运动与离子团分开, 因为质量较大的原子核相对于电子可视为不动, 这样就可以把多体问题简化成多电子问题; 然后需要把多电子问题转化为单电子问题, 这一步可以通过哈特利-福克自洽场方法, 把电子所处的势场看做是固定的离子势场与其他电子平均势场的和来实现, 或者用更严格、精确的密度泛函理论, 用粒子数密度描述体系的基态物理性质; 最后通过将固体抽象为具有平移周期性的理想晶体, 假定所有离子势场和电子平均势场都是周期性势场, 从而将问题简化为易求解的周期场中的单电子问题。

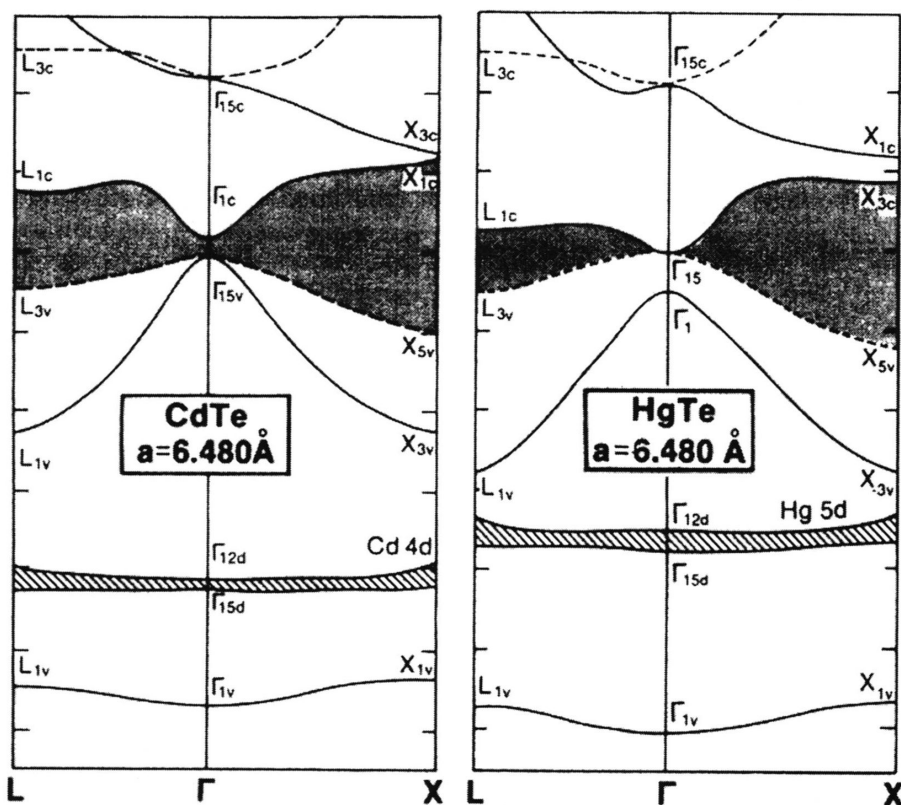


图 2-1. 基于全电子能带结构和总能计算的 CdTe 和 HgTe 材料的能带结构，阳离子 d 态用虚线表示，禁带标示为阴影区域（图片来自参考文献[4]）。

随着计算机运算速度日新月异的提高以及计算理论的不断进步，第一性原理理论计算在材料学研究中的地位越来越重要。目前用于材料物性表征的定量计算方法主要有 Kohn^[5,6]等人提出的密度泛函理论（DFT）以及 Pople^[7]等人提出的量子化学方法。以下对密度泛函理论的计算细节以及第一性原理计算的具体步骤等内容进行介绍。

2.2 密度泛函理论框架概述

多粒子系统的薛定谔方程可写成如下形式：

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E^H \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2-1)$$

其中 $\vec{r}$ 和 $\vec{R}$ 分别表示电子和原子核坐标的集合。不考虑其他外场作用，哈密顿量（Hamiltonian） H 可写成：

$$H = (T_e(\vec{r}) + V_e(\vec{r})) + (T_N(\vec{R}) + V_N(\vec{R})) + H_{e-N} \quad (2-2)$$

其中 $T_e(\vec{r})$ 为电子动能, $V_e(\vec{r})$ 为电子间相互作用 (库伦作用), $T_N(\vec{R})$ 为原子核动能, $V_N(\vec{R})$ 为核与核之间的相互作用能, H_{e-N} 为电子与核的相互作用能。对于实际晶体这一具有 10^{29} 数量级粒子的系统, 波函数显然无法直接求解, 必须对哈密顿量进行简化。

2.2.1 绝热近似

又称玻恩-奥本海默近似, 由玻恩 (Born) 和奥本海默 (Oppenheimer) 提出^[8,9]。由于原子核的质量比电子大的多, 因此其运动速度远小于电子运动速度。因此, 可将原子核视为只在平衡位置附近振动, 而电子绝热于原子核运动。这样一来, 在求解电子波函数时, 哈密顿量中的电子与原子核相互作用项 H_{e-N} 中的原子核坐标 $\vec{R}$ (瞬时位置) 只作为参数出现, 从而把多粒子问题简化为多电子相互作用问题。这样, 公式 2-1 可写成多电子薛定谔方程:

$$\left[-\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \right] \varphi = E\varphi \quad (2-3)$$

其中, $\frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}$ 为电子-电子相互作用项。

2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程

处理电子-电子相互作用项最早的方案是用哈特里-福克近似, 由 Hartree^[10] 和 Fock^[11] 提出, 其核心是用所有电子波函数的乘积作为多电子薛定谔方程 2-3 的近似解, 即用

$$\phi(\vec{r}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\cdots\varphi_n(\vec{r}_n) \quad (2-4)$$

代入 2-3, 同时考虑到电子交换反对称性, 用一个对所有电子均匀分布的有效势场作为哈密顿量中的势能项, 经过变分处理后, 多电子薛定谔方程可简化为单电子方程:

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2-5)$$

哈特里-福克近似为单电子近似提供了一种可行性方案, 然而, 尽管其考虑了自旋平行电子间的交换 (exchange) 作用, 却忽视了自旋反平行电子之间的关联 (correlation) 作用, 因而在实际材料体系的计算应用中精度有限。

Hohenberg-Kohn 定理为单电子近似提供了另一种解决方案, 同时也是密度泛函理论的基础。密度泛函理论是近代发展起来的精确度较高的单电子近似理论, 其用粒子密度描述体系基态物理性质的思想源于 Thomas 和 Fermi^[12] 在 1927 年的工作。Hohenberg-Kohn 定理包括两个基本定理:

定理一： 粒子数密度函数 $\rho(\vec{r})$ 是决定体系基态性质的基本变量，不计自旋的全同费米子系统的基态能量是 $\rho(\vec{r})$ 的唯一泛函。

定理二： 在粒子数不变的情况下，能量泛函 $E[\rho]$ 对密度函数 $\rho(\vec{r})$ 的变分可以得到体系基态能量 $E_G[\rho]$ 。

粒子数密度函数 $\rho(\vec{r})$ 可由产生算符 $\psi^+(\vec{r})$ 和湮灭算符 $\psi(\vec{r})$ 定义为：

$$\rho \equiv \langle \Phi | \psi^+(\vec{r}) \psi(\vec{r}) | \Phi \rangle \quad (2-6)$$

相应地，不计自旋的全同费米子系统的哈密顿量也可以写成：

$$\begin{aligned} H = T + U + V \\ = \int d\vec{r} \nabla \psi^+(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^+(\vec{r}) \psi^+(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \\ + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \psi^+(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2-7)$$

其中 T 为动能项， U 为库伦排斥项， V 为对所有粒子等同的局域势 $v(\vec{r})$ 作为外场的影响。通过证明定理一可得 $v(\vec{r})$ 是粒子数密度 $\rho(\vec{r})$ 的唯一泛函，也就是说，如果粒子数密度已知，则可确定 $v(\vec{r})$ ，进而哈密顿量 H 可被唯一确定。这样一来，多粒子系统所有的基态性质，能量、波函数等均为粒子数密度 $\rho(\vec{r})$ 的唯一泛函。

此外，对于给定的 $v(\vec{r})$ ，能量泛函 $E[\rho]$ 可定义为：

$$E[\rho] \equiv \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle \quad (2-8)$$

通过证明定理二可得如果有了基态密度函数，那么也就等于确定了能量泛函的极小值，这个极小值就等于基态能量。

公式 2-8 中 $\langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$ 为未知的、与外场无关的泛函项，可写成：

$$\langle \Phi | T + U | \Phi \rangle = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}(\rho) \quad (2-9)$$

这种写法把粒子间相互作用全部归结到交换关联相互作用项 $E_{xc}(\rho)$ 中，使得式中前两项可以对应于无相互作用粒子模型中的动能项和库伦排斥项。但是，由于粒子数密度 $\rho(\vec{r})$ 、动能泛函 $T[\rho]$ 以及交换关联能泛函 $E_{xc}(\rho)$ 都是未知的，基态态密度和基态能量仍然无法得到。为解决这一问题，Kohn 和 Sham^[6]提出用一个已知的无相互作用粒子系统的动能泛函 $T_s[\rho]$ 来代替未知的动能泛函 $T[\rho]$ ，且 $T_s[\rho]$ 的密度函数与有相互作用系统的密度函数相同，另外，把 $T_s[\rho]$ 与 $T[\rho]$ 的差别部分归入 $E_{xc}(\rho)$ 中，将 $E_{xc}(\rho)$ 相关的项看做是公式 2-5 中的有效势，如图 2-2 所示。另外，用 N 个单粒子波函数构成密度函数：

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2-10)$$

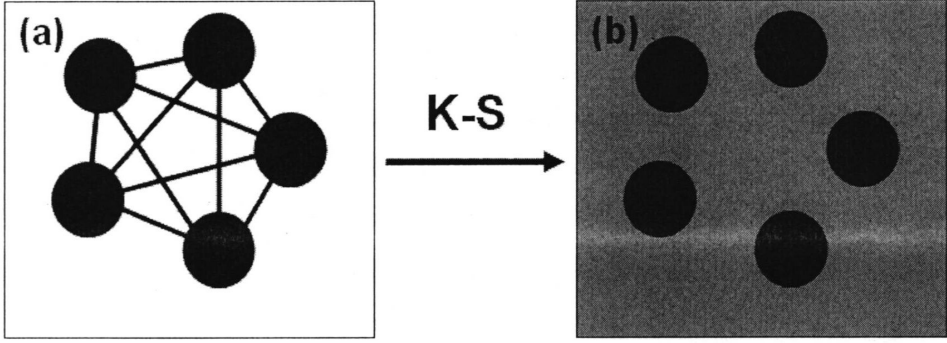


图 2-2. Kohn-Sham 方程对多粒子系统的处理, (a) 有相互作用粒子+真实势; (b) 无相互作用粒子+有效势。

则对 $\rho(\vec{r})$ 的变分可以用对 $\psi_i(\vec{r})$ 的变分代替, 用 E_i 表示拉格朗日乘子, 则有:

$$\left\{ -\nabla^2 + V_{KS}[\rho(\vec{r})] \right\} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2-11)$$

从而简化为公式 2-5 的单电子方程形式, 这里

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2-12)$$

因此, 可用式 2-11 解得 $\psi_i(\vec{r})$ 后, 再由式 2-10 得到基态密度函数 $\rho(\vec{r})$ 进而得到基态能量和体系的其他性质。

2.2.3 交换关联近似

Kohn-Sham 方程将电子间的交换关联能和动能中的未知项都归入未知泛函 $E_{xc}[\rho]$ 中, 而 $E_{xc}[\rho]$ 依赖于整个空间的电荷密度分布, 严格求解非常困难, 因而采用一些近似手段是必要的。实际计算中最简单有效的近似有局域密度近似和广义梯度近似。

局域密度近似 (local density approximation, LDA) 由 Slater^[13] 提出, 其假定空间某一点的交换关联能只与该点的电子密度有关, 且与同密度的均匀电子气的交换关联能 $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 相等。在 LDA 框架下, Kohn-Sham 方程中的交换关联势可近似为:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \approx \frac{d}{d\rho(\vec{r})} (\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]) \quad (2-13)$$

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 可以从均匀电子气的计算结果中得到, 将其拟合成 $\rho(\vec{r})$ 的函数后进而可得到公式 2-13 的解析形式。局域密度近似对于大部分半导体和金属材料能级

的计算可以给出与实验符合较好的结果，对晶体结构、振动和共价体系的相对能量也能给出较准确的结果^[14]，但是难以得到准确的导带底能量，对于电子云分布均匀程度不高的体系也难以得到准确结果。

广义梯度近似^[15] (generalized gradient approximation, GGA) 在局域密度近似的基础上进行了改进，考虑了电荷密度的梯度对交换关联能的贡献，即

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] \quad (2-14)$$

广义梯度近似在大多数情况下能得到较好的计算结果，能够改善计算所得的晶格常数和晶体结合能的值，尤其对于含氢原子体系的改善更为显著^[16]。

除了 LDA 和 GGA 这两种主要的交换关联近似方案以外，还有由 Hybertsen 和 Louie 等人提出的 GW 近似^[17] (用自能算符表征交换关联作用，自能算符用单粒子格林函数 G 和动力学屏蔽库伦相互作用 W 表示) 等交换关联近似方法。这些交换关联近似方案都有各自的应用条件，使用近似时必须根据材料体系的特征 (如电子气均匀程度) 选择对应的近似方法。

2.3 能带计算方法

选用合适的交换关联能近似方法之后，要求解 Kohn-Sham 方程继而计算材料的能带结构，还需要两部分的工作：一是寻求一个合理的周期势场，从而建立完整的单电子哈密顿量；二是把晶体波函数按照合理的基函数展开。假定材料为理想晶体，具有完美的平移对称性，那么在三维周期场中，晶体电子态的波函数可写为布洛赫函数集合的展开式，然后带入 Kohn-Sham 方程并联立展开式的系数所必须满足的久期方程，可求得能量本征值，再算得各能量本征值所对应的态函数展开式的系数，从而可求得能带和材料具体的电子结构。这是固体能带理论计算的基本框架和流程，不同的计算方法差别在于选取不同的布洛赫函数集合以及处理势场方法的不同。

计算固体能带的方法有正交化平面波法、缀加平面波法、紧束缚方法、格林函数法、赝势方法和 $k \cdot p$ 微扰方法等。

正交化平面波法是把价带和导带电子态进行平面波展开，展开的波函数的基为一组正交于本征能量波函数的平面波。平面波展开具有简单的解析形式，且平面波基不依赖于原子的位置；在计算时可以依靠增加平面波的数量 (提高截断能) 以改善计算精度。

赝势法是基于固体电子结构主要由费米能级附近电子态决定的这一性质，用一缓变的有效势代替原子芯区离子实部分的真实势 (图 2-3)，从而将能带计算简化为价带和类价带的电子态的计算。赝势的产生方法不是唯一的，包括用实验数据拟合的经验赝势以及没有任何附加经验参数的模守恒赝势^[18] (norm

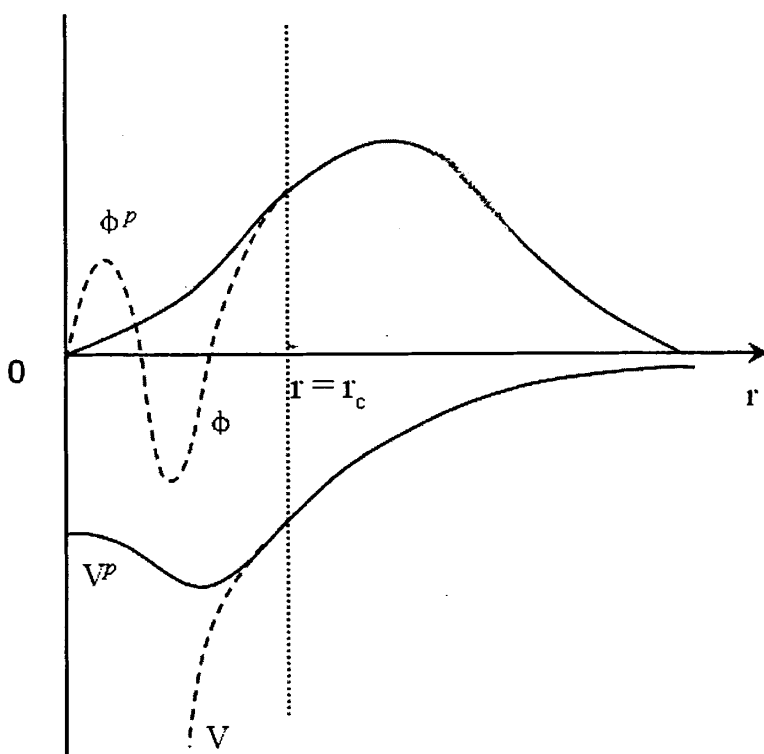


图 2-3. 第一性原理计算赝势示意图，在 $r < r_c$ 区域内真实电子势 V 和波函数 ϕ （虚线）被赝势 V^p 和赝波函数 ϕ^p （实线）代替。

conserving pseudopotential) 等方法。其中，模守恒赝势所对应的波函数与真实势对应的波函数有同样的能量本征值，在芯区内变化缓慢，在芯区外具有与真实波函数同样的形状和幅度，这些特征使得模守恒赝势能产生正确的电荷密度，适于基于密度泛函理论的第一性原理自洽计算。

缀加平面波法和格林函数法都是基于 Slater 提出的 Muffin-Tin 势^[19-21]的能带计算方法。如图 2-4 所示，Muffin-Tin 势将原胞内的势场划分为离子实部分中心球对称的势加上球间隙部分的常数势，在球极坐标系内求解电子运动的薛定谔方程。基于 Muffin-Tin 势的计算能带的方法用原胞中电子波函数作为基函数展开晶体波函数，并根据晶体波函数在原胞边界上需满足的边界条件确定基函数中的展开系数。

随着理论研究的不断进展，不同能带计算方法之间互相借鉴，产生了许多适用于不同材料体系的能带计算方案。投影缀加平面波法^[22]（projector augmented-wave method, PAW）综合了赝势法和线性缀加平面波法（linear

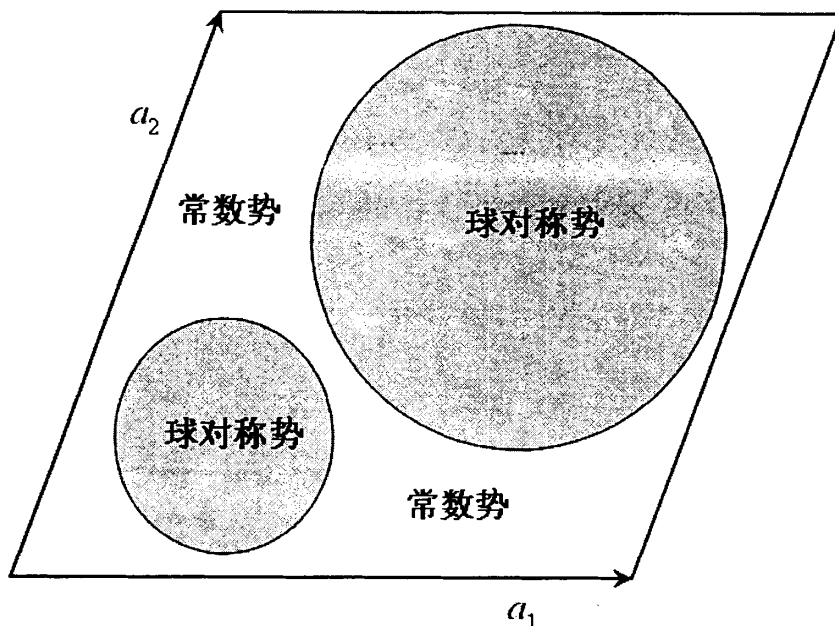


图 2-4. 原胞内 Muffin-tin 球的划分示意图。

armed-plane-wave method, LAPW) 的特点, 在赝势和全电子势之间引入了一个线性变换^[23], 对于过渡金属材料的分子动力学计算能给出更精确的结果。

与交换关联近似的方案选择一样, 能带计算的方法也需要在许多因素之间统筹考量, 根据实际计算体系选择合适的方案。另外, 在实际计算中尤其要考虑到计算机计算资源的有限, 在计算速度和计算精度之间作出权衡, 比如选用赝势还是选用全电子势的问题, 必须根据所计算体系的特征和对精度的需求做出判断。可以预见, 随着计算机科学技术的发展、计算机硬件集成度的不断提高和计算理论的不断进步, 将有更多新的能带计算方法被应用于材料体系的第一性原理计算软件的开发和应用中。

2.3 第一性原理计算理论的应用

在过去二十多年中, 基于量子力学和电动力学的第一性原理材料性质计算机模拟技术取得了一系列进展, 而密度泛函理论的发展和完善是取得这些进展的关键^[24]。1985 年, Car 和 Parrinello 提出了将分子动力学与密度泛函理论结合起来的算法, 从而大大拓展了密度泛函理论的应用范围^[25]; 同年, Hybertsen 和 Louie^[26]将 Hedin^[27]提出的 GW 近似理论方案引入材料的计算机模拟中; 1987 年, Baroni^[28]等人将线性响应手段引入了固体的动力学和介电性质计算, Allan

和 Teter^[29]将 Kleinman-Bylander 赝势^[30]引入了 Car-Parrinello 的分子动力学计算方案；1990 年，Vanderbilt^[31]设计了超软赝势（ultrasoft pseudopotential）；1993 年，Vanderbilt 和 King-Smith^[32]用基于赝势的第一性原理计算表征了 GaAs 材料中的电子极化问题；同期，Brommer^[33]等人首次将大规模并行计算引入了第一性原理计算机模拟，研究了 Si 表面重构问题；另外，为精确计算激发态的性质，Petersilka^[34]将含时密度泛函理论引入了第一性原理计算，而 Benedict 和 Albrecht 等人^[35-37]将 Bethe-Salpeter 方程形式引入计算。从以上第一性原理计算理论发展历程来看，其未来发展主要有两个趋势：一方面是诸多计算理论之间的互相借鉴和结合以适应不同材料体系的计算需求，另一方面是计算理论和计算细节上的改良以适应新的硬件环境（如大规模并行计算）。

本论文对碲镉汞材料的掺杂体系进行的第一性原理计算主要采用的是 VASP 软件包^[38,39]（Vienna *Ab initio* Simulation Package）。VASP 可以为多体薛定谔方程提供近似数值解，具体实现途径包括在密度泛函理论框架下求解 Kohn-Sham 方程，亦可以在 Hartree-Fock 近似理论基础上求解 Roothaan 方程，以及综合 Hartree-Fock 近似和密度泛函理论的混合解决方案。另外，VASP 还提供了格林函数法（Green's functions methods）以及多体微扰理论等其他解决

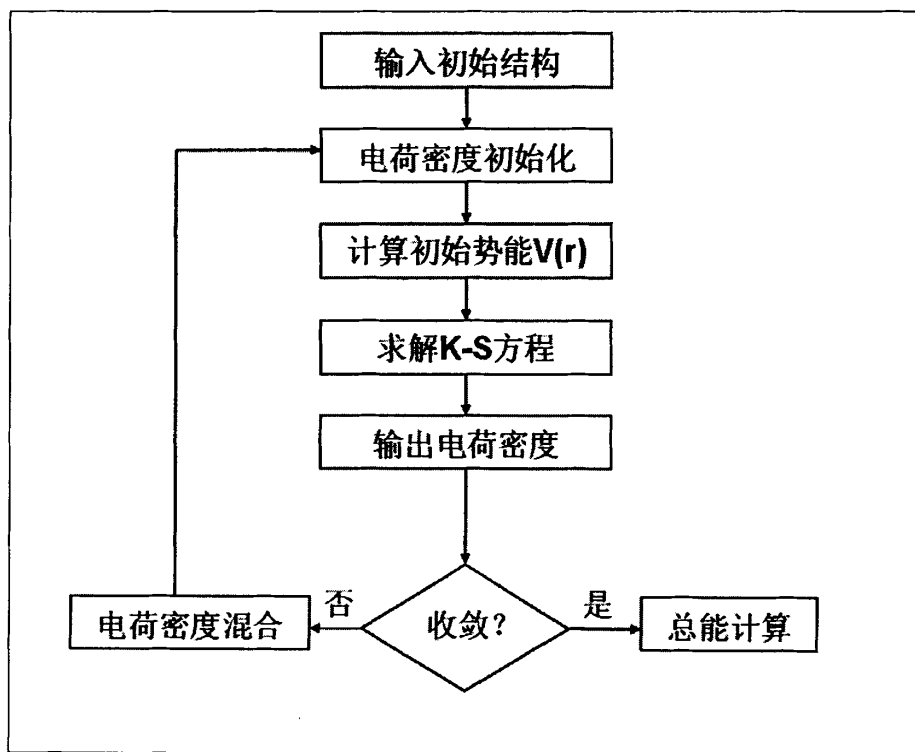


图 2-5. 第一性原理软件自洽计算流程。

方案。在 VASP 中, 单电子能级、电荷密度等的展开选择了平面波基组, 电子和离子实的相互作用采用了模守恒赝势、超软赝势或投影缀加平面波方法描述。对于基态的计算, VASP 采用了 blocked Davidson 算法等方法有效实现迭代矩阵的对角化, 加快了自洽循环的计算速度。使用 VASP 软件进行自洽计算求解 Kohn-Sham 方程的流程如图 2-5 所示。VASP 对于晶体以及材料表面这些三维体系以及团簇、纳米线等低维材料结构的理论模拟都能给出较为可信的结果, 因而在材料学领域的应用越来越广泛。

此外, 还有其他许多基于密度泛函理论的第一性原理计算软件。CASTEP^[40] 模块是集成于 Material Studio 软件中的第一性原理密度泛函计算模块, 依托于 Material Studio 提供的强大可视化界面, 可以方便快捷地建立各种晶体、非晶及高分子材料的结构的模型, 并可以可视化显示体系的三维电荷密度、模拟 STM 图像等^[41]。

Wien2k^[42,43] 软件采用了基于全势 (full-potential) 缀加平面波 (APW) 以及局域轨道 (local orbitals) 的计算方案对材料的电子结构进行计算, 在计算中可以加入相对论的影响, 其全电子计算方案对于键能、超精细场、自旋-轨道耦合等电子结构特性能给出非常精确的结果, 但是对于大体系计算耗时较长。

ABINIT^[44,45] 是一款开源的第一性原理计算软件, 其版本更新非常快, 在其发展过程中不断融合世界各国研究小组的新算法和新理论, 可支持多体微扰理论的激发态计算以及含时密度泛函理论的分子计算。

此外, 还有用于团簇和低维材料体系计算的 Doml3^[46] 模块, 用于分子动力学计算的 Gaussian^[47] 软件等第一性原理计算模拟软件对应于各不同材料体系的理论研究。在实际理论研究中, 第一性原理计算软件/模块的选择要根据材料体系的不同特点和具体的硬件环境等因素综合考虑。

参考文献

- [1] R. M. Martin. Electronic structure: Basic theory and practical methods[M]. Cambridge: Cambridge university press, 2004.
- [2] E. Kaxirs. Atomic and electronic structure of solids[M]. Cambridge: Cambridge university press, 2003.
- [3] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [4] S. -H. Wei and A. Zunger, Role of metal d states in II-VI semiconductors[J], Phys. Rev. B, 1988, 37(15): 8958–8981.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas[J], Phys. Rev., 1964, 136(3B): B864.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J], Phys. Rev., 1965, 140(4A): A1133.
- [7] J. A. Pople, Nobel lecture: quantum chemical models[J], Rev. Mod. Phys., 1999, 71(5): 1267–1274.
- [8] M. Born and K. Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford: Oxford University Press, 1954.
- [9] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln[J], Ann. Phys., 1927, 389: 457–484.
- [10] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III[J], Proc. Cambridge Phil. Soc., 1928, 24(89): 111–118.
- [11] V. Fock, Naherungsmethode zur Lijsung des quantenmechanischen Mehrkijrperproblems[J], Z. Phys., 1930, 61: 126–148.
- [12] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome[J], Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927, 6: 602.
- [13] J. C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method[J], Phys. Rev., 1951, 81: 385.
- [14] 段鹤. 红外光电子材料的电子结构和掺杂的第一性原理研究[D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2007.
- [15] D. C. Langreth and J. P. Perdew, Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization works[J], Phys. Rev. B, 1980, 21(12): 5469–5493.
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of

- the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J], Phys. Rev. B, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [17] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Electron correlation in semiconductors and insulators-band-gaps and quasi-particle energies[J], Phys. Rev. B, 1986, 34(8): 5390–5413.
- [18] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials[J], Phys. Rev. Lett., 1979, 43(20): 1494–1497.
- [19] J. C. Slater, Wave functions in a periodic potential[J], Phys. Rev., 1937, 51(10): 846–851.
- [20] J. C. Slater, An augmented plane wave method for the periodic potential problem[J], Phys. Rev., 92(3): 603–608.
- [21] T. L. Loucks. Augmented plane wave method[M]. New York: W. A. Benjamin Inc., 1967.
- [22] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method[J], Phys. Rev. B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [23] 舒海波. III–V 族半导体纳米线生长机理与性质调控的理论研究[D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2011.
- [24] X. Gonze, J. –M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. –M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. –Y. Raty, and D. C. Allan, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project[J], Comput. Mater. Sci., 2002, 25: 478–492.
- [25] R. Car and M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J], Phys. Rev. Lett., 1985, 55(22): 2471–2474.
- [26] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Ab initio* static dielectric matrices from the density-functional approach. I. Formulation and application to semiconductors and insulators[J], Phys. Rev. B, 1987, 35(11): 5585–5601.
- [27] L. Hedin, New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem[J], Phys. Rev., 1965, 139: A796.
- [28] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids[J], Phys. Rev. Lett., 1987, 58(18): 1861–1864.
- [29] D. C. Allan and M. P. Teter, Nonlocal pseudopotentials in molecular-dynamical density-functional theory: Application to SiO₂[J], Phys. Rev. Lett., 1987, 59(10): 1136–1139.

- [30] L. Kleinman and D. M. Bylander, Efficacious form for model pseudopotentials[J], Phys. Rev. Lett., 1982, 48(20): 1425–1428.
- [31] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J], Phys. Rev. B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [32] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, Theory of polarization of crystalline solids[J], Phys. Rev. B, 1993, 47(3): 1651–1654.
- [33] K. D. Brommer, M. Needels, B. Larson, and J. D. Joannopoulos, *Ab initio* theory of the Si(111)-(7×7) surface reconstruction: A challenge for massively parallel computation[J], Phys. Rev. Lett., 1992, 68(9): 1355–1358.
- [34] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, Excitation energies from time-dependent density-functional theory[J], Phys. Rev. Lett., 1996, 76(8): 1212–1215.
- [35] L. X. Benedict, E. L. Shirley, and R. Bohn, Optical absorption of insulators and the electron-hole interaction: An *ab initio* calculation[J], Phys. Rev. Lett., 1998, 80(20): 4514–4517.
- [36] S. Albrecht, L. Reining, R. D. Sole, and G. Onida, *Ab initio* calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors[J], Phys. Rev. Lett., 1998, 80(20): 4510–4513.
- [37] M. Rohlfing and S. G. Louie, Electron-hole excitations in semiconductors and insulators[J], Phys. Rev. Lett., 1998, 81(11): 2312–2315.
- [38] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J], Phys. Rev. B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [39] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci., 1996, 6(1): 15–50.
- [40] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, J. Phys: Cond. Matt., 2002, 14(11): 2717–2744.
- [41] 黄燕. 硅基表面砷钝化及碲化镉材料外延的第一性原理研究[D]. 中国科学院上海技术物理研究所, 2008.
- [42] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences[J], Comput. Phys. Commun., 2002, 147(1–2): 71–76.

- [43] K. Schwarz and P. Blaha, Solid state calculations using WINE2k[J], *Comput. Mater. Sci.*, 2003, 28(2): 259–273.
- [44] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, and F. Jollet, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project[J], *Comput. Mater. Sci.*, 2002, 25(3): 478–492.
- [45] X. Gonze, G. M. Rignanese, M. Verstraete, J. M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, and M. Mikami, A brief introduction to the ABINIT software package[J], *Zeit. Kristallogr.*, 2005, 220(5–6): 558–562.
- [46] B. Wang, S. Yin, G. Wang, A. Buldum, and J. Zhao, Novel structures and properties of gold nanowires[J], *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86(10): 2046–2049.
- [47] T. H. Dunning, Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .1. The atoms boron through neon and hydrogen[J], *J. Chem. Phys.*, 1989, 90(2): 1007–1023.

第三章 As 掺杂缺陷态的研究

如第一章引言中所述, V 族元素 As 是外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的重要 p 型掺杂源, 然而由于其具有两性掺杂的特点, 导致了 As 相关点缺陷、复合缺陷掺杂行为的复杂性以及实验表征的困难。本章中我们运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系中各点缺陷、复合缺陷的形成能分布, 探讨了外延生长过程中不同 As 源形态对 As 掺杂缺陷的影响; 在研究缺陷间相互作用过程中发现了 As_{Hg} 与本征点缺陷 V_{Hg} 之间的长程耦合现象, 这种长程耦合作用来源于 As_{Hg} 与 V_{Hg} 在晶格弛豫上的不同行为, 并通过电子结构计算揭示了这种长程耦合作用与 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 禁带中复杂缺陷态的关系。

3.1 引言

近年来, 分子束外延生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料在红外焦平面列阵的制造中得到了广泛应用。为了制造红外光伏探测器件中的 p -on- n 异质结, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料需要进行 p 型和 n 型掺杂。V 族元素砷 (As) 被认为是一种比较好的 p 型掺杂源, 因为 As 在较低温度下的分子束外延生长环境中具有较高的粘附系数和较低的扩散系数^[1,2]。然而, 由于 As 的两性掺杂行为, 严格可控的 p 型 As 掺杂较难实现^[3,4]。如第一章引言中所述, As 可以取代 Hg 原子成为施主缺陷 (As_{Hg}), 也能取代 Te 原子成为受主缺陷 (As_{Te}), 而具体的 As_{Hg} 或 As_{Te} 掺杂形式取决于材料具体的生长和退火环境。实验中发现富 Te 环境下分子束外延原生生长 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 一般为 n 型, 为实现 p 型激活一般需要经过一个两步退火的过程^[5,6]。

除了 As 相关掺杂缺陷之外, 在 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中还有大量本征缺陷存在, 比如汞空位 V_{Hg} , 这些本征缺陷对材料的电学性质起着重要的调控作用^[7-9]。另外, 在 Berding^[10,11] 的 As 掺杂 p 型激活模型中, As_{Hg} 需要先与 V_{Hg} 耦合形成复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 才能进一步移动到 Te 位, 具体过程在第一章 1.3.2 节中已经详细描述。尽管复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 可能在 p 型掺杂实现过程中起到关键作用, 但是由于原生生长材料中存在 As_{Hg} 、 As_{Te} 、 V_{Hg} 等很多可能的缺陷形态, 在荧光光谱等实验中很难单独控制某一种缺陷的形成而进行表征。另外, 外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 具体实验室生长条件的不同选择也是造成 As 掺杂缺陷态难以确定的原因。例如, Biquard^[12] 等人用等离子体近似单原子态的 As 作为掺杂 As 源, 得到了之前通常用 As_2/As_4 等高聚物形态掺杂完全不同的缺陷分布, 突出表

现为 As_2Te_3 等掺杂形态的大量出现，而其原因目前还没有得到明确解释。

对于这些问题的研究，第一性原理计算可以作为一种有效的理论表征手段，其计算结果可以作为实验的重要参考。随着计算机运算能力的不断提高和计算理论的不断进步，第一性原理计算被用于 As 掺杂缺陷态和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中本征缺陷态的研究，取得了一系列成果。孙立忠^[13-15]等人研究了 As_{Hg} 、 As_{Te} 、 V_{Hg} 等点缺陷的掺杂特性；段鹤^[16]等人研究了 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷中 As_{Hg} 和 V_{Hg} 两点缺陷的相互作用特征；另外， CdTe ^[17]、 ZnO ^[18,19]及其他 II-VI 族半导体材料中的阳离子空位本征缺陷及相关缺陷的第一性原理研究也取得了一系列进展。尽管本征空位相关的共掺杂问题已经有了很多研究进展，但是仍然存在很多问题。比如说， $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷的具体形成原因仍有待研究，是因为 As_{Hg} 最近邻的 Hg 原子容易脱离原位形成空位，还是因为 As_{Hg} 对最近邻或者非近邻的 V_{Hg} 具有吸引作用并使之移动到 As_{Hg} 附近与之耦合形成复合缺陷，这些可能性仍有待进一步的实验和理论研究加以验证。

本章首先计算了 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系中各点缺陷、复合缺陷的形成能随化学势的分布关系，以及不同 As 源形态 (As_2 、 As_4 和 As 单原子态，见图 3-1) 对缺陷形成能分布的影响；然后从能量和电子结构等角度对 As_{Hg} 与 V_{Hg} 之间的长程耦合作用进行了深入研究，并揭示了这种长程耦合作用的来源以及其与 As

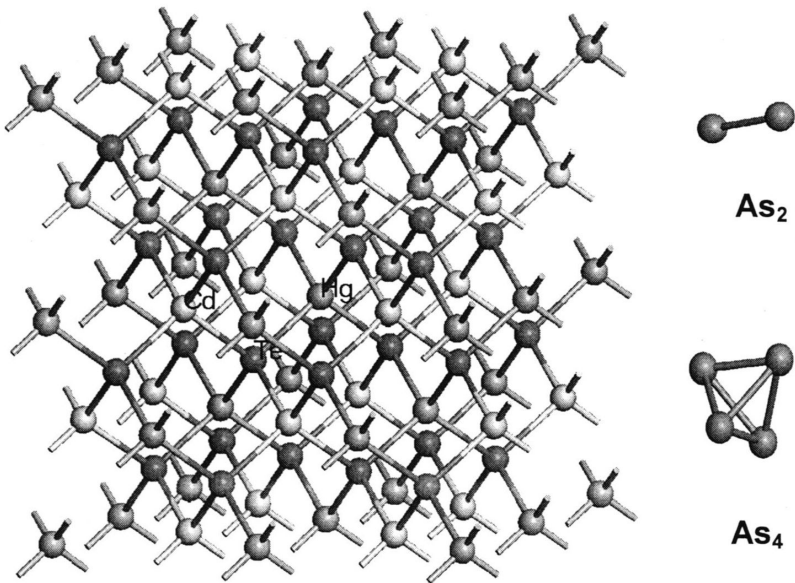


图 3-1. 64 原子 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 超胞结构以及 As_2 、 As_4 的分子结构。

掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系中禁带深能级的关系。

3.2 计算方法

本章计算内容主要应用的是基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 Vienna *ab initio* simulation program (VASP) [20,21], 通过赝势平面波计算得到不同掺杂体系的总能和电子结构。在计算中应用了基于投影缀加平面波方法 (PAW) 的赝势, 并用局域密度近似 (LDA) 处理交换关联项。布里渊区积分采用了以 Gamma 点为中心的 $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack 网格, 平面波展开的截断能设置为 300 eV。在缺陷形成能计算中, 我们采用了 216 原子的 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 超胞作为未掺杂的原始结构, 因为 0.5 组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格在计算中能够提供比较一致的背景势从而有利于计算收敛, 而且基于 0.5 组分 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系的计算结果及据此得到的结论可以通过近似线性关系外推到其他组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系 [14,15]。对于 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 双点缺陷耦合构型以及 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-}2\text{V}_{\text{Hg}}$ 等其他复合缺陷构型, 缺陷被置于靠近超胞中心位置。而对于 As_{Hg} 和 V_{Hg} 两点缺陷长程耦合的研究, V_{Hg} 从 As_{Hg} 的第一近邻 (first nearest neighbor, 1NN) 位置移动到第五近邻 (5NN) 位置, 以考察二者共掺杂的 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系的电子结构等性质; 更大的缺陷间距将导致缺陷在周期性结构中自身发生相互作用, 从而导致 V_{Hg} 与 As_{Hg} 之间的相互作用无法单独考察。晶格优化时所有原子弛豫直至总能最低, 能量收敛判据为 0.001 eV, Hellmann-Feynman 力收敛判据为 0.01 eV/Å。

3.3 结果与讨论

3.3.1 缺陷形成能分布

缺陷形成能是定量分析缺陷在体系中浓度以及判断某种缺陷是否容易形成的关键参数。根据热力学定律, 缺陷的浓度 c 与其形成能 E_f 之间存在以下指数关系 [22]:

$$c = N_{\text{sites}} N_{\text{config}} \exp(-E_f / k_B T) \quad (3-1)$$

其中 k_B 为波尔兹曼常量 (Boltzmann's constant), T 为温度, N_{sites} 为单位体积中缺陷在晶格中的可能位置数, N_{config} 为等效位置数, 对于闪锌矿晶格中 T_d 对称性未被打破的空位缺陷 (如 V_{Hg})、反位缺陷 (如 Te_{Hg}) 和替代位缺陷 (如 As_{Hg}) 有 $N_{\text{config}} = 1$ 。从此式中可看出温度越高、缺陷形成能越低则晶格中缺陷的浓度越高。需要注意的是, 尽管此公式只适用于平衡态的热力学过程, 但是对于 MBE 或者 MOCVD 这样的非平衡生长过程, 此公式仍具有部分物理意义, 即缺陷浓度虽然不能完全等于平衡浓度, 但是缺陷形成能较大的缺陷仍然对应着

较低的缺陷浓度^[22]。

对于带电荷 q 的点缺陷或复合缺陷 α ，其缺陷形成能计算如下：

$$\Delta H_f(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}) + n_{\text{Te}}\mu_{\text{Te}} + n_{\text{Hg}}\mu_{\text{Hg}} + n_{\text{As}}\mu_{\text{As}} + qE_{\text{VBM}} + qE_{\text{F}} + q\Delta V \quad (3-2)$$

$$\text{其中 } \mu_i = E(i) - k_B T \ln(g k_B T / p \times \zeta_{\text{trans}} \zeta_{\text{rot}} \zeta_{\text{vibr}}) = E(i) + \Delta\mu \quad (3-3)$$

公式中 g 为能级简并度， ζ_{tran} 、 ζ_{rot} 和 ζ_{vib} 分别为分子平移、转动和振动运动的配分函数^[23]， $E(\alpha, q)$ 为掺杂体系的总能， $E(\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te})$ 为未掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系的总能， $E(i)$ 为掺杂源分子形态的总能（平均到每原子/分子）， E_{VBM} 和 E_{F} 分别为价带顶的能量和费米能级位置（相对于价带顶能量），修正项 $q\Delta V$ 用于处理周期性重复晶格中缺陷与自身相互作用带来的误差， μ_i 为元素 i 的化学势， n_i 为缺陷导致的原子得失数目，其负值表示增加的原子，正值表示被取代的原子或空位导致的缺失原子。在计算中 Te、Cd、Hg 的化学势需满足以下条件：

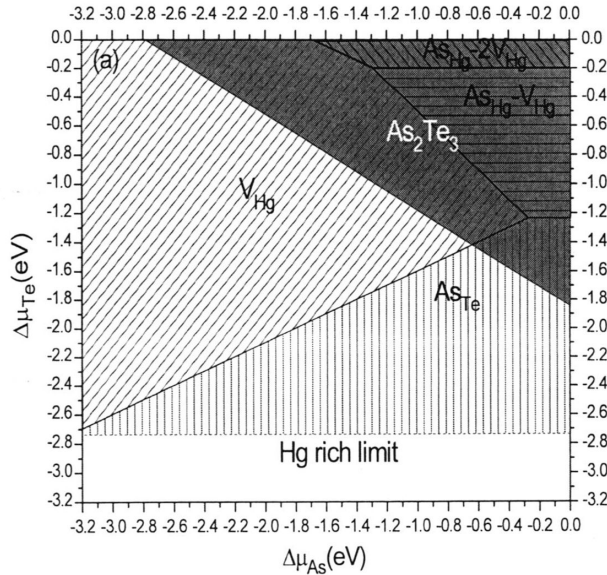
$$\mu_{\text{Te}} + \mu_{\text{Cd}} \geq E(\text{CdTe}), \quad \mu_{\text{Te}} + \mu_{\text{Hg}} \geq E(\text{HgTe}) \quad (3-4)$$

以保证 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 晶格的形成。此外还需满足：

$$\Delta\mu_{\text{Te}} \geq 0, \quad \Delta\mu_{\text{Cd}} \geq 0, \quad \Delta\mu_{\text{Hg}} \geq 0, \quad \Delta\mu_{\text{As}} \geq 0 \quad (3-5)$$

另外，二相产物 As_2Te_3 的形成条件为：

$$3\mu_{\text{Te}} + 2\mu_{\text{As}} \geq E(\text{As}_2\text{Te}_3) \quad (3-6)$$



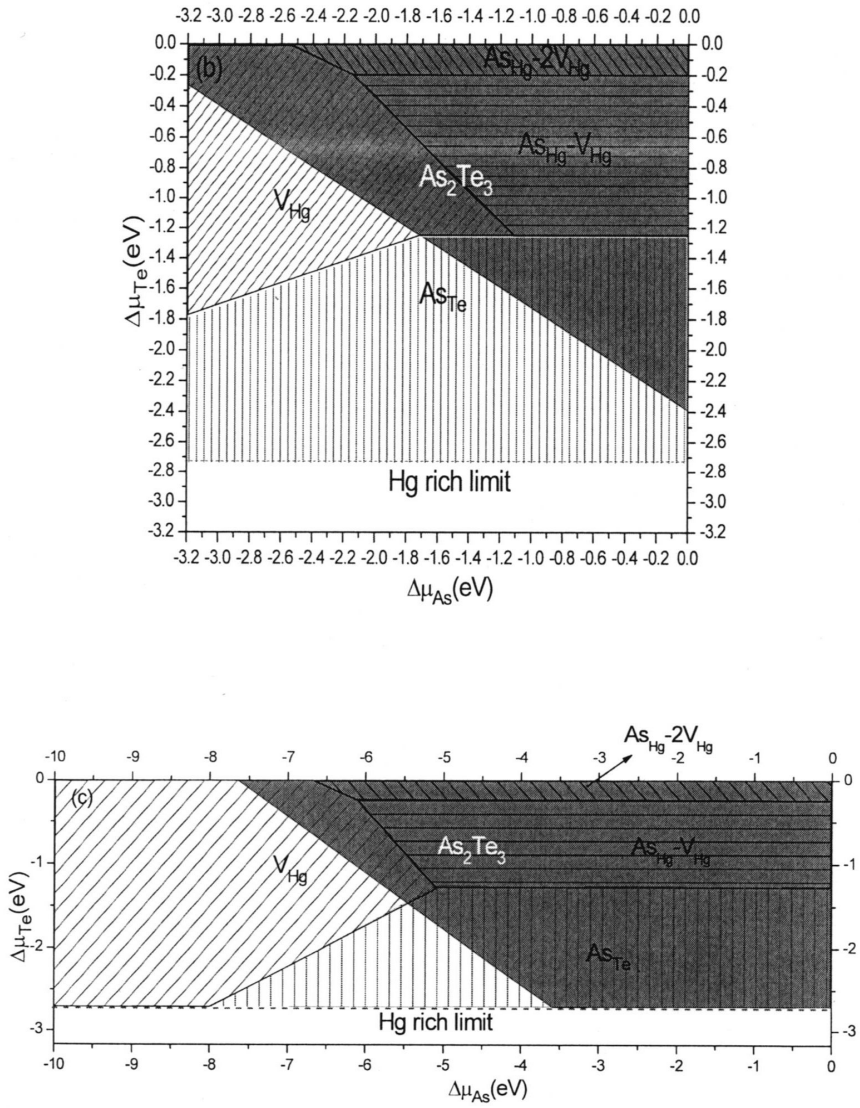


图 3-2. 不同 As 掺杂源 ((a) As_4 , (b) As_2 , (c) As 单原子) 所对应的缺陷形成能分布, 不同划线区域为对应缺陷形成能最小时所在的 As 和 Te 的化学势范围, 阴影部分为二相产物 As_2Te_3 的存在区域. Hg rich limit 指的是 $\Delta\mu_{\text{Hg}} = 0$ 的化学势上限。

在计算中, 我们考虑了 V_{Hg} 、 As_{Hg} 、 As_{Te} 以及间隙位掺杂缺陷 $\text{As}_i^c/\text{As}_i^a$ (间隙位 As_i 原子被阳离子/阴离子包围) 等点缺陷掺杂, $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 、 $\text{As}_{\text{Hg}}-2V_{\text{Hg}}$ 等复合缺陷掺杂, 以及二相产物 As_2Te_3 的缺陷形成能随 As 和 Te 化学势变化的分布情况。缺陷形成能的计算结果按照 As 源形态的不同分别由图 3-2 的(a)、(b)和(c)给出。

图 3-2 中标示出了形成能最低的缺陷种类所在的化学势范围, 化学势满足二相产物 As_2Te_3 形成的区域用阴影区域表示。图中没有 $\text{As}_i^c/\text{As}_i^a$ 间隙位缺陷的分布范围, 说明 As 的间隙位缺陷在任何生长/退火气氛下都不是主要缺陷 (即形成能不是最低)。同样, 点缺陷 As_{Hg} 也没有形成能优势。然而, 点缺陷 As_{Te} 在富汞条件下 (即 $\Delta\mu_{\text{Hg}} = 0$) 形成能具有优势。对比图 3-2 的(a)、(b)和(c)我们可以得出如下结论:

1. $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 、 $\text{As}_{\text{Hg}}-2V_{\text{Hg}}$ 等复合缺陷的形成能在富 Te 条件下很低, 表明原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的 As 掺杂缺陷多以复合缺陷形态存在; 而 As_{Hg} 的形成能与复合缺陷形态相比并无优势, 这说明 As_{Hg} 与 V_{Hg} 在耦合形成 $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 、 $\text{As}_{\text{Hg}}-2V_{\text{Hg}}$ 过程中结合能较大, 相互作用过程较剧烈, 这之前段鹤^[16]等人的理论计算结果一致;
2. As 的间隙位掺杂形态的形成能都比较大, 证明 As 倾向于以替位缺陷形态存在于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中, 这与 Berding^[11]等人的理论研究结果一致; 从富 Te 到富 Hg 的化学势变化会导致 As 的优势缺陷形态从 $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 、 $\text{As}_{\text{Hg}}-2V_{\text{Hg}}$ 等复合缺陷变为 As_{Te} 点缺陷, 这种生长气氛变化导致的 $\text{As}_{\text{Hg}} \rightarrow \text{As}_{\text{Te}}$ 掺杂形态的转变与 Berding 的理论模型^[10]以及外延生长/退火实验中的实现现象^[5,6]比较一致;
3. 二相产物 As_2Te_3 的形成能分布范围与 As 源形态 ($\text{As}_4/\text{As}_2/\text{As}$ 单原子) 关系很大, 与 As_4 掺杂相比, As 单原子掺杂会导致 As_2Te_3 的形成能在较广的 Te 和 As 的化学势范围内分布; 即使是在富 Hg 条件下, As 单原子掺杂情况下依然适合 As_2Te_3 形成, 而 As_4 和 As_2 掺杂情况下则不满足 As_2Te_3 形成条件。这说明若采用 As 单原子掺杂形态, 可能在富 Hg 退火条件下仍然无法消除二相产物 As_2Te_3 , 这可以用来解释实验中的相关发现: Biquard^[12]等人采用等离子态 As 源对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 进行原位掺杂并退火处理后材料中仍有玻璃态的 As_2Te_3 化合物。此部分计算内容可为其实验结果的解释提供参考。

3.3.2 As_{Hg} 与 V_{Hg} 长程相互作用表征

3.3.2.1 结合能计算

如上节所述, $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 等 As 掺杂的复合缺陷形态可能在富 Te 生长

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中成为主要的缺陷形态, 但是其形成机制尚不明确。因此, 我们研究了 As_{Hg} 和 V_{Hg} 的共掺杂中性 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系, 并在 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 晶格中改变两种点缺陷的距离 (V_{Hg} 从 As_{Hg} 的 1NN 位置移动到 5NN 位置), 以研究二者的相互作用细节。各掺杂体系晶格充分弛豫后, 结合能按下式计算:

$$E_b(\text{As}_{\text{Hg}}, \text{V}_{\text{Hg}}) = E(\text{As}_{\text{Hg}}, \text{V}_{\text{Hg}}) + E(\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}) - E(\text{As}_{\text{Hg}}) - E(\text{V}_{\text{Hg}}) \quad (3-7)$$

其中 $E(\text{As}_{\text{Hg}}, \text{V}_{\text{Hg}})$ 、 $E(\text{As}_{\text{Hg}})$ 和 $E(\text{V}_{\text{Hg}})$ 分别为不同掺杂体系的能量, $E(\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te})$ 为未掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系的总能量。计算结果如图 3-3 所示。从结合能的计算结果中可以看出 As_{Hg} 和 V_{Hg} 存在某种长程离耦合作用, 突出表现在即使在 V_{Hg} 第 5 近邻 (5NN) 位置时二者耦合仍有 0.58 eV 的结合能放出。为了寻找这种长程耦合作用的来源, 我们研究了掺杂 As 原子在与 V_{Hg} 耦合后与周围 Te 原子的成键变化。结果发现, 随着 As_{Hg} 和 V_{Hg} 距离的增加, As-Te 键长的变化趋势与形成能的变化趋势呈现一致性, 如图 3-3 所示。

对于最近邻耦合 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{NN})$ 掺杂情况而言, 其较大的结合能来源于 As 的最近邻 Te 原子与 V_{Hg} 间的电荷转移, 如图 3-4 所示。 V_{Hg} 悬挂键的引入导致电荷密度重新分配, 从而加强了 As-Te 键, 在此过程中放出了较多的能量。然

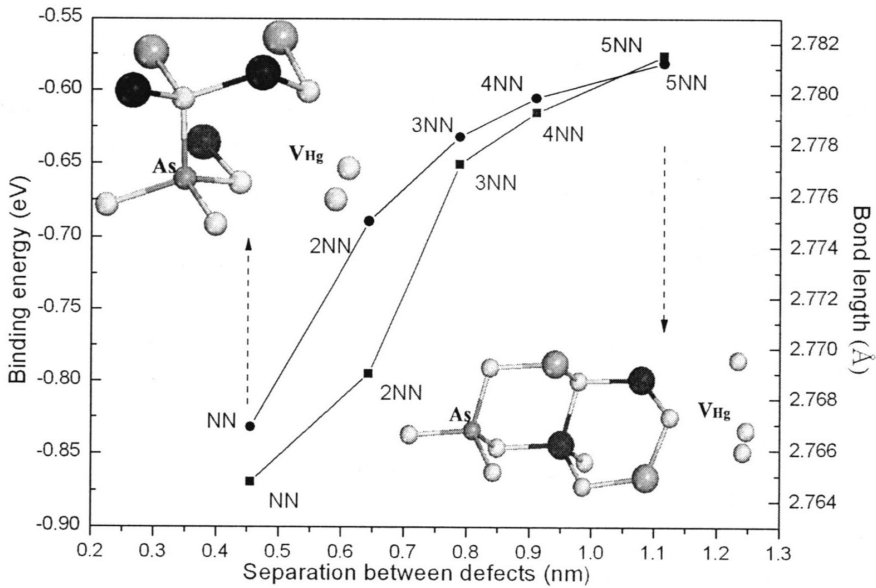


图 3-3. 纵轴 (左): 不同间距的 As_{Hg} 和 V_{Hg} 共掺杂结合能, 用圆点数据表示; 纵轴 (右): 掺杂 As 原子与其最近邻的 4 个 Te 原子的平均键长, 用方点数据表示。左上角 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{NN})$ 和右下角 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(5\text{NN})$ 复合缺陷的几何构型也同时给出, 其中浅色小球、深色小球、浅色大球、深色大球分别代表 Te、As、Hg、Cd 原子。

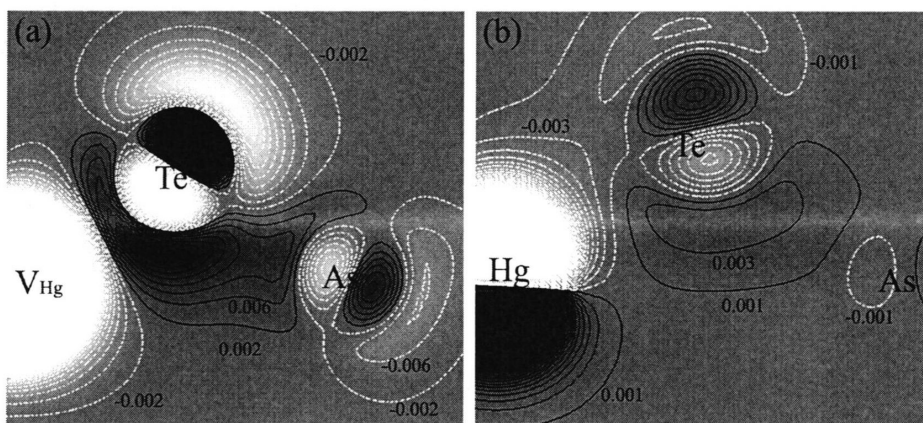


图 3-4. (a) $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{NN})$ 和 (b) $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(2\text{NN})$ 掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系的差分电荷密度图, (a)和(b)都以点缺陷 As_{Hg} 掺杂体系电荷密度为参照。灰度图显示出 V_{Hg} 加入 As_{Hg} 掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系后得到电子(用黑色区域和实康托线表示)和失去电子(用白色区域和虚康托线表示)的空间电荷区域。灰色无康托线区域为中性区域, (a)和(b)的康托线步长分别为 $4 \times 10^{-3} \text{ e/a.u.}^3$ 和 $2 \times 10^{-3} \text{ e/a.u.}^3$ 。

而, 当 V_{Hg} 位于 As_{Hg} 的次近邻 (2NN) 或者更远位置与其发生耦合时, 耦合机制与 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{NN})$ 相比有较大不同: As 的最近邻 Te 原子 (表示为 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{:Te}$) 与 V_{Hg} 周围的 4 个 Te 原子 (表示为 $\text{V}_{\text{Hg}}\text{:Te}$) 并无直接电荷交换, 这一点从图 3-4(b) 中可以看出。为研究这种点缺陷间的长程耦合作用是否来源于带电点缺陷间的库伦相互作用, 我们考察了不同带电情况的点电荷间耦合的结合能。结果发现, 对于 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{NN})$ 的中性和带 -1 电荷掺杂体系, $E_b(\text{As}_{\text{Hg}}^0, \text{V}_{\text{Hg}}^0)$ 和 $E_b(\text{As}_{\text{Hg}}^0, \text{V}_{\text{Hg}}^-)$ 仅相差 0.08 eV , 对应于 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}^{1-}(\text{NN})$ 体系中多出的一个电子占据 t_2^c 态所带来的微小能量提升。然而对于 $E_b(\text{As}_{\text{Hg}}^+, \text{V}_{\text{Hg}}^0)$ 和 $E_b(\text{As}_{\text{Hg}}^+, \text{V}_{\text{Hg}}^-)$ 而言, 它们的值都比 $E_b(\text{As}_{\text{Hg}}^0, \text{V}_{\text{Hg}}^0)$ 小 1 eV 左右, 对应于从较高的 t_2^c 能级移除一个电子所需要的能量。这些结果表明中性的 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{xNN})$ 复合缺陷更倾向于由中性点缺陷耦合形成。关于带电复合缺陷更详细的计算结果可参见文献[16]。

既然复合缺陷的耦合机制并非是由于库伦相互作用, 那么这一问题必须从另一角度加以审视。通过更详细的缺陷几何结构分析, 我们发现这种复合缺陷中的长程耦合作用来源于施主缺陷 As_{Hg} 和受主缺陷 V_{Hg} 对晶格的不同弛豫作用, 这一结果将在下节中详细描述。

3.3.2.2 缺陷几何结构分析

图 3-5 给出了 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(5\text{NN})$ 复合缺陷掺杂造成的局部晶格弛豫。图中掺

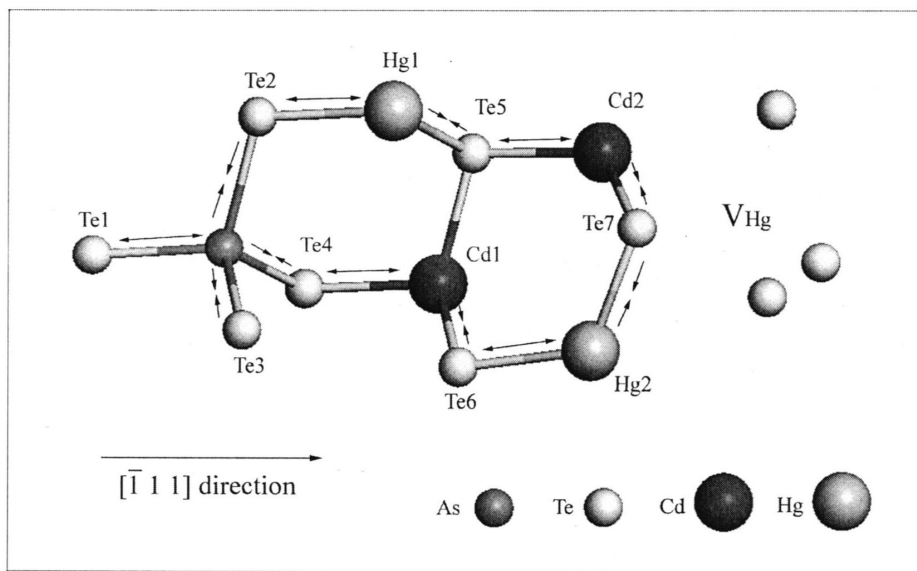


图 3-5. $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(5\text{NN})$ 复合缺陷的几何构型以及原子弛豫情况, 箭头表示了 V_{Hg} 引入 As_{Hg} 掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系后造成的原子弛豫方向。

表 3-1. As_{Hg} 、 V_{Hg} 以及图 3-5 中的复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(5\text{NN})$ 掺杂导致的相关键长变化, 以非掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 为参照体系, 单位为 $\text{\AA}$ 。对于点缺陷 V_{Hg} 掺杂情况, 原子标号指的是 V_{Hg} 位于图 3-5 中 As 原子位置时的各对应原子。

Location of bonds	Bonds	As _{Hg} -V _{Hg} (5NN)	As _{Hg}	V _{Hg}
< NN shell	Δd(As-Te1)	0.004	-0.002	-0.390
	Δd(As-Te2)	-0.008	-0.002	-0.390
	Δd(As-Te3)	-0.007	-0.002	-0.390
	Δd(As-Te4)	-0.007	-0.002	-0.390
	Δd(Te2-Hg1)	0.082	0.065	-0.042
	Δd(Te4-Cd1)	0.044	0.034	-0.030
NN-3NN shell	Δd(Te5-Hg1)	-0.013	-0.010	0.049
	Δd(Te6-Cd1)	-0.019	-0.018	0.025
	Δd(Te5-Cd2)	0.020	0.001	-0.013
	Δd(Te6-Hg2)	0.046	0.018	-0.008
3NN-5NN shell	Δd(Te7-Cd2)	-0.037	-0.009	0.001
	Δd(Te7-Hg2)	-0.050	0.001	0.012

杂 As 原子周围的晶格发生了 $T_d \rightarrow C_{3v}$ 的对称性降低, 伴随周围原子成键的一系列键长变化。表 3-1 给出了 $As_{Hg}-V_{Hg}(5NN)$ 复合缺陷以及点缺陷 As_{Hg} 和 V_{Hg} 造成的 1 nm 距离范围内各成键键长变化的细节。从表中数据可得出, 点缺陷 V_{Hg} 会导致第一近邻阳离子范围 (NN cation shell) 内的所有阴离子和阳离子向内收缩, 而 As_{Hg} 仅能导致其最近邻的 4 个 Te 原子向内收缩。而在第一近邻阳离子范围外, As_{Hg} 和 V_{Hg} 导致晶格畸变的行为是截然相反的, 比如 As_{Hg} 会导致 NN-3NN shell 范围内的 Te5-Hg1 键长减小 0.01 Å, 而 V_{Hg} 则会导致其增加 0.05 Å。需要注意的是, 正是 As_{Hg} 和 V_{Hg} 的这种相反的晶格弛豫行为导致了形如 $As_{Hg}-V_{Hg}(xNN)$ 的复合缺陷中缺陷的耦合加强。例如, 对于图 3-5 中的 $As_{Hg}-V_{Hg}(5NN)$ 复合缺陷掺杂, V_{Hg} 会导致其第二近邻阴离子背离 V_{Hg} 中心向外扩张 (表现为表 3-1 中 $\Delta d(Te5-Hg1)$ 和 $\Delta d(Te6-Cd1)$ 的增大), 然而 As_{Hg} 却会使这些原子 (即 Te5 和 Te6) 向内收缩, 这两种作用的综合结果是导致 Te5 和 Te6 向 As_{Hg} 移动, 且移动程度比单 As_{Hg} 点缺陷掺杂相比有所增强。掺杂 As 原子周围晶格的 $T_d \rightarrow C_{3v}$ 的对称性降低现象也可以用这一机制解释: V_{Hg} 会导致 3NN-5NN shell 范围内的阴离子向外扩张, 因此导致了 As-Te2/Te3/Te4 这些键成键增强以及 Te1 原子被孤立, 4 个 Te 原子与 As 的成键不再等同。

以上晶格弛豫分析表明体材料 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中的 As_{Hg} 和 V_{Hg} 点缺陷可以发生长程耦合作用形成 $As_{Hg}-V_{Hg}(xNN)$ 复合缺陷, 而这些复合缺陷的电子结构特征将在下节描述。

3.3.2.3 电子结构表征

在 As 掺杂 n 型 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中, 价带顶由 As- s 和 Te- p 态组成, 导带底主要由 As- p 和 Hg/Cd- s 态组成, 因此材料的电学性质对上述电子态非常敏感。对于点缺陷 As_{Hg}/V_{Hg} 而言, 其施主/受主能级是由缺陷周围晶格的对称性破缺导致的, 具体机制可参考孙立忠^[13,14] 等人的工作。对于不同间距 As_{Hg} 和 V_{Hg} 共掺杂的 $As_{Hg}-V_{Hg}(xNN)$ 复合缺陷, 其电子结构与缺陷间距有关。图 3-6(a) 的单电子能级计算结果显示 $As_{Hg}-V_{Hg}(NN)$ 在禁带中有一个较深的受主能级, 但是当 As_{Hg} 和 V_{Hg} 之间的距离增大时, 这一禁带中的缺陷能级逐渐向价带顶移动, 并最终表现出 V_{Hg} 点缺陷掺杂的行为。图 3-6(b) 通过态密度计算揭示了这一现象的原因。需要注意的是, 在分态态密度的分析中 As 的 s 态和 p 态都考虑在内, 因为 As 原子周围 $T_d \rightarrow C_{3v}$ 晶格对称性变化 (见附录 B) 导致了导带底附近的一个 t_2^c 缺陷能级产生, 随之产生的是一个由 As 的两剩余 p 态电子占据的价带顶附近的能级, 因此考虑价带顶附近分态态密度的时候需要把 As 的 p 态考虑在内。

从图 3-6(b) 的分态态密度分布中可以看出 $As_{Hg}:Te$ 原子与 $V_{Hg}:Te$ 原子具有

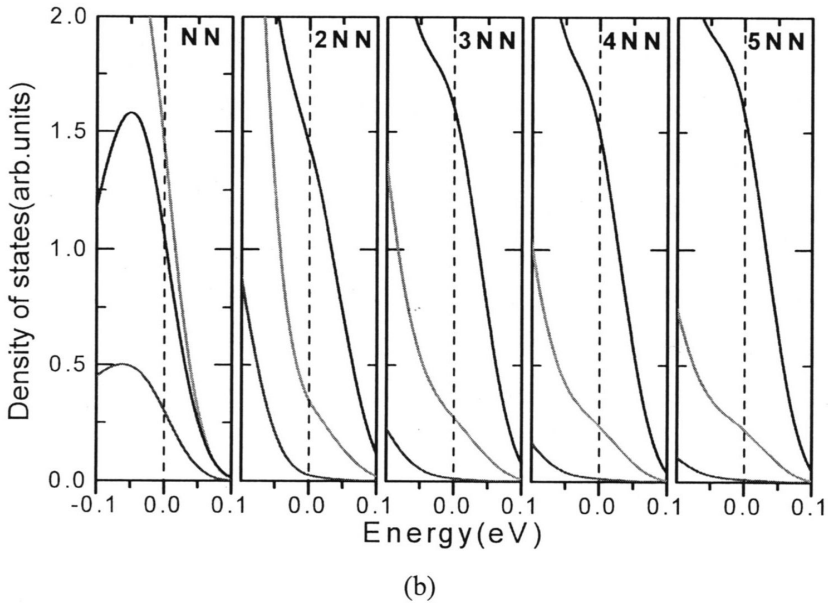
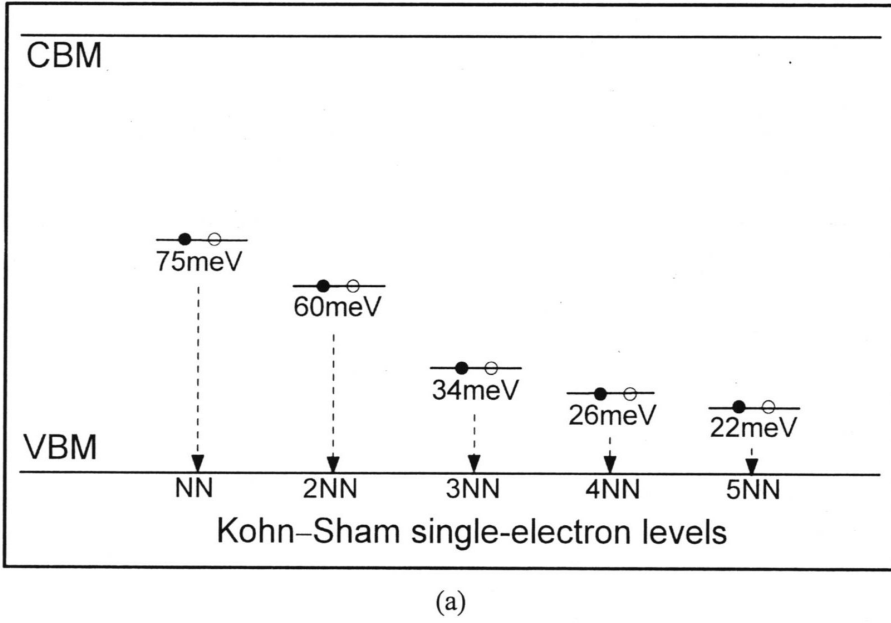


图 3-6. (a) $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(x\text{NN})$ ($x=1\sim5$) 掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系的 Kohn-Sham 单电子能级; (b) 价带顶附近的分态态密度, 红色线为掺杂 As 原子的 $s+p$ 态, 绿色线为 As 最近邻 Te 原子的 p 态, 蓝色线为 V_{Hg} 最近邻 Te 原子的 p 态。费米能级能量都设为零。

不同的特征,这正是导致图 3-6(a)中 $As_{Hg}-V_{Hg}(xNN)$ 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 禁带里复杂缺陷能级分布的原因。对于 $As_{Hg}-V_{Hg}(NN)$ 复合缺陷掺杂,图 3-6(b)中可见其 $As-s+p$ 、 $As_{Hg}:Te-p$ 和 $V_{Hg}:Te-p$ 态的分态态密度有明显重叠,意味着这些原子之间比较强烈的相互作用。然而,随着 V_{Hg} 逐渐远离 As_{Hg} (对应 $As_{Hg}-V_{Hg}(xNN)$ 复合缺陷掺杂中的 x 值增大),这种相互作用被逐渐削弱, $V_{Hg}:Te-p$ 态逐渐趋向于局域在价带顶附近, $As-s+p$ 和 $As_{Hg}:Te-p$ 态逐渐向低能量端移动,最终导致价带顶附近的总态密度类似于单点缺陷 V_{Hg} 掺杂的情形。以上分析可以作为越方禹^[24,25]等人在 As 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中发现的禁带中复杂缺陷能级(见第一章图 1-7)的合理解释。

3.4 本章小结

本章主要通过第一性原理计算研究了 As 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中 As 相关缺陷的掺杂行为。缺陷形成能的计算结果表明原生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中的 As 掺杂缺陷多以 $As_{Hg}-V_{Hg}$ 等复合缺陷形态存在; As 源的掺杂形态会影响 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中的 As 相关缺陷的形成能,尤其是二相产物 As_2Te_3 的形成能分布范围与 As 源形态关系很大, As 单原子掺杂会导致 As_2Te_3 的形成能在较广的 Te 和 As 的化学势范围内分布。我们发现 As_{Hg} 和 V_{Hg} 两种点缺陷在 As 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶格中存在一种长程耦合作用,通过结合能和缺陷几何形态分析我们发现这种长程耦合现象与 As_{Hg} 和 V_{Hg} 两种点缺陷造成晶格弛豫的不同行为有关。这种长程耦合作用将会在禁带内引入一系列深能级,且能级的位置与两点缺陷的间距相关,其根源在于随着 As_{Hg} 和 V_{Hg} 距离的增加二者耦合强度变化导致的 $As_{Hg}:Te$ 原子和 $V_{Hg}:Te$ 原子的态密度局域化特征不同。以上理论结果完善了 As 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中 As 相关复合缺陷掺杂行为的物理图像,为实验表征 As 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中的电学补偿效应等问题提供了新的思路。

参考文献

- [1] M. Brown and A. F. W. Willoughby, Diffusion in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ and related materials[J], J. Cryst. Growth, 1982, 59(1-2): 27-39.
- [2] X. H. Shi, S. Rujirawat, R. Ashokan, C. H. Grein, and S. Sivananthan, Ionization energy of acceptors in As-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 1998, 73(5): 638.
- [3] H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, and C. M. Devaney, Electrical activity, mode of incorporation and distribution coefficient of group V elements in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown from tellurium rich liquid phase epitaxial growth solutions[J], J. Electron. Mater., 1987, 16(1): 13-25.
- [4] H. R. Vydyanath, Amphoteric behaviour of group V dopants in $(\text{Hg}, \text{Cd})\text{Te}$ [J], Semicond. Sci. Technol., 1990, 5: S213.
- [5] P. S. Wijewarnasuriya and S. Sivananthan, Arsenic incorporation in HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 1998, 72(14): 1694-1696.
- [6] S. Sivananthan, P. S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, H. R. Vydyanath, M. Zandian, D. D. Edwall, and J. M. Arias, Mode of arsenic incorporation in HgCdTe grown by MBE[J], J. Electron. Mater., 1997, 26(6): 621-624.
- [7] H. R. Vydyanath, Lattice defects in semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys[J], J. Electrochem. Soc., 1981, 128(12): 2609-2619.
- [8] F. Yue, J. Wu, and J. Chu, Deep/shallow levels in arsenic-doped HgCdTe determined by modulated photoluminescence spectra[J], Appl. Phys. Lett., 2008, 93(13): 131909.
- [9] F. Gemain, I. C. Robin, M. De Vita, S. Brochen, and A. Lusson, Identification of the double acceptor levels of the mercury vacancies in HgCdTe [J], Appl. Phys. Lett., 2011, 98(13): 131901.
- [10] M. A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde, A.C. Chen, and J. Arias, Modeling of arsenic activation in HgCdTe , J. Electron. Mater., 1998, 27(6): 605-609.
- [11] M. A. Berding and A. Sher, Arsenic incorporation during MBE growth of HgCdTe [J], J. Electron. Mater., 1999, 28(6): 799-803.
- [12] X. Biquard, I. Alliot, and P. Ballet, Extended x-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe : p-type doping linked to nonsubstitutional As

- incorporation in an unknown AsHg₈ structure[J], J. Appl. Phys., 2009, 106(10): 103501.
- [13] L. Z. Sun, X. S. Chen, Y. L. Sun, X. H. Zhou, Zh. J. Quan, H Duan, and W Lu, Structural and electronic properties of the *in situ* impurity As_{Hg} in Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te: First-principles study[J], Phys. Rev. B, 2005, 71(19): 193203.
- [14] L. Z. Sun, X. Chen, Y. L. Sun, X. H. Zhou, Zh. J. Quan , H. Duan, and W. Lu, Relaxations and bonding mechanism in Hg_{1-x}Cd_xTe with mercury vacancy defect: First-principles study[J], Phys. Rev. B, 2006, 73(19): 195206.
- [15] L. Z. Sun, X. Chen, J. Zhao, J. B. Wang, Y. C. Zhou, and W. Lu, Electronic properties and chemical trends of the arsenic *in situ* impurities in Hg_{1-x}Cd_xTe: First-principles study[J], Phys. Rev. B, 2007, 76(4): 045219.
- [16] H. Duan, Y.Z. Dong, X.S. Chen, Y.H. Hu, Y.H. Wang, and W. Lu, Compensation mechanism for As donor in Hg_{1-x}Cd_xTe: The case of As_{Hg}-V_{Hg} pair, Phys. Lett. A, 2010, 374(43): 4471-4474.
- [17] S.-H. Wei and S. B. Zhang, Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe[J], Phys. Rev. B, 2002, 66(15): 155211.
- [18] C. H. Park, S. B. Zhang, and S. -H. Wei, Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective[J], Phys. Rev. B, 2002, 66(7): 073202.
- [19] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. -H. Wei, and C. H. Park, Doping by large-size-mismatched impurities: The microscopic origin of arsenic- or antimony-doped *p*-type Zinc Oxide[J], Phys. Rev. Lett. 2004, 92(15): 155504.
- [20] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J], Phys. Rev. B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci., 1996, 6(1): 15-50.
- [22] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, First principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides[J], J. Appl. Phys., 2004, 95: 3851-3879.
- [23] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi, A new theoretical approach to adsorption-desorption behavior of Ga on GaAs surfaces[J], Surf. Sci., 2001, 493(1-3): 178-181.

- [24] F. Yue, J. Chu, J. Wu, Zh. Hu, Y. Li, and P. Yang, Modulated photoluminescence of shallow levels in arsenic-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.3$) grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 2008, 92(12): 121916.
- [25] F. Yue, J. Wu, and J. Chu, Deep/shallow levels in arsenic-doped HgCdTe determined by modulated photoluminescence spectra[J], Appl. Phys. Lett., 2008, 93(13): 131909.

第四章 Te 反位缺陷的掺杂特性

前文提到, 在 Berding 等人提出的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中 As 掺杂 p 型激活路径模型中, As 从 Hg 位移动到临近 Te 位替换掉 Te 原子, 同时被替代的 Te 原子填充临近的 Hg 空位形成 Te_{Hg} 反位缺陷。在 Berding 的模型中 Te_{Hg} 及其与 V_{Hg} 耦合形成的复合缺陷 ($\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$) 仅作为中间产物存在; 然而, 我们的第一性原理计算结果表明 Te_{Hg} 反位缺陷及与其相关的复合缺陷可能与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的复杂深能级及复合中心 (recombination centre) 的形成有关, 进而对材料的掺杂特性造成较大影响。本章从几何结构、电子结构、能量计算等角度详细阐述了 Te_{Hg} 反位缺陷及与之相关的复合缺陷的掺杂特性, 发现了一种具有“双键断裂” (double-broken-bond) 特征的新的复合缺陷形态, 并阐述了其作为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中载流子复合中心的可能性。基于这些对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中复杂深能级的深入研究, 根据形成能计算结果提出了有利于控制深能级态和提高器件性能的材料退火方案。

4.1 引言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料具有带隙可调、载流子迁移率高等优势, 因而在中波和长波红外探测器件的制备中发挥着关键作用。然而, 原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料是一种很“脏”的材料, 表现为光谱实验中所测得的禁带中的复杂缺陷能级, 即使在较低温度下用先进的分子束外延生长设备所得的材料也不例外^[1-4]。一些深入禁带中的缺陷能级可能会起到载流子复合中心的作用, 从而严重影响 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的少数载流子寿命^[5-7]。尽管这一与深能级有关的载流子复合过程已经在 Shockly-Read (SR) 模型中得到解释^[7,8], 但是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中复杂深能级的来源至今仍有争议。Jozwikowski^[9]等人以及 Kinch^[10]等人发现在阳离子空位掺杂的原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料样品中少数载流子寿命发生显著降低。另外, 这些阳离子空位缺陷也有可能作为陷阱态 (trap state) 的来源从而具有陷阱调制作用, 对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光伏器件的性能产生不利影响^[11-13]。然而, 阳离子空位 (尤其是汞空位 V_{Hg}) 的陷阱态或者复合中心的掺杂行为均缺乏足够的实验证据, 而且在一些实验中甚至得到了截然相反的结论。比如实验结果^[14,15]和理论计算结果^[16]均发现 V_{Hg} 的双受主能级在价带顶 (VBM) 附近 (见图 4-1), 这与复合中心局域态深入禁带中间的特征是矛盾的。因而, 这些 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中复杂深能级的来源必须从新的角度加以审视。

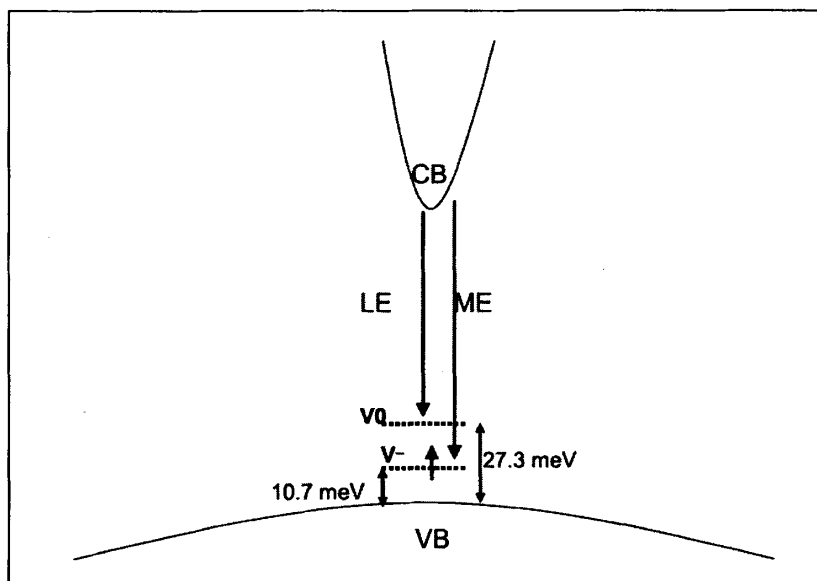


图 4-1. $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中 V_{Hg} 的双受主能级（基于 negative-U 模型，图片来自文献[15]），VB 和 CB 分别代表价带和导带。

除了阳离子空位缺陷之外，由于用 MBE 和 LPE 等外延生长方法生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品时多采用富 Te 生长环境，Te 反位（antisite）缺陷在本征缺陷的构成中也占了很大比重^[17-19]。前文提到 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中的 Te-Hg 键很弱较容易断裂，因此以下文中讨论的 Te 反位缺陷多指 Te 替代 Hg 的缺陷形式 (Te_{Hg})。Berding^[17]等人通过理论计算揭示了 Te_{Hg} 相关缺陷作为 SR 载流子复合中心对少数载流子寿命的限制作用；邵军^[1]和越方禹^[19]等人通过反射光谱和光致荧光光谱等实验发现了 Te_{Hg} 相关缺陷在导带底附近的缺陷能级。然而，如果将载流子复合中心的产生归因于反位缺陷 Te_{Hg} ，那么 Kinch^[10]等人实验中所发现的 V_{Hg} 本征缺陷掺杂与少子寿命降低的相关性就无法解释。另外，有证据显示原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 可以耦合形成形如 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 的复合缺陷^[20]，其缺陷能级可能深入禁带中心。由于外延生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品中 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 均大量存在，这样一来，通过实验手段解决上文所述的载流子复合中心的来源问题就更加复杂。

第一性原理理论计算可以作为研究上述问题的理想方案。基于密度泛函理论的赝势平面波计算可以得到 Te_{Hg} 、 V_{Hg} 以及 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 耦合构型掺杂体系的电子结构等物理性质，进而用以探索载流子复合的微观过程与物理机制。以下首先简要介绍计算方法，然后从缺陷几何结构、能量特征、电子结构等几个方面探讨 Te_{Hg} 相关缺陷的掺杂行为。

4.2 计算方法

本章计算内容主要应用的是第一性原理计算软件 VASP^[21,22], 通过赝势平面波计算得到不同掺杂体系的总能和电子结构。在计算中应用了基于投影缀加平面波方法 (PAW) 的赝势, 并用局域密度近似 (LDA) 处理交换关联项。布里渊区积分采用了以 Gamma 点为中心的 $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack 网格, 平面波展开的截断能设置为 300 eV, 更高截断能 (350 eV/400 eV) 的计算结果被用于收敛性测试, 结果较为一致。在计算中采用了 216 原子的 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 超胞作为未掺杂的原始结构, 因为 0.5 组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格在计算中能够提供比较一致的背景势从而有利于计算收敛, 而且基于 0.5 组分 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系的计算结果及据此得到的结论可以通过近似线性关系外推到其他组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系^[16]。

为了筛选出 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中具有载流子复合中心掺杂行为的本征点缺陷、复合缺陷的结构, 我们考虑了 Te_{Hg} 、 V_{Hg} 点缺陷掺杂, $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 双点缺陷耦合构型以及 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 、 $\text{Te}_{\text{Hg}}-2\text{V}_{\text{Hg}}$ 等多点缺陷耦合构型。对于 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 和 $\text{Te}_{\text{Hg}}-2\text{V}_{\text{Hg}}$ 这两种三点缺陷耦合构型我们考虑了两种可能的同分异构体: 直线型 (Straight-lined) 和 V 字型 (V-shaped), 分别对应各点缺陷直线型排列和 V 字型排列的情况 (图 4-2)。对于各掺杂体系, Te_{Hg} 、 V_{Hg} 等缺陷置于超胞的中心位置, 晶格优化时所有原子弛豫直至总能最低, 能量收敛判据为 0.001 eV, Hellmann-Feynman 力收敛判据为 0.01 eV/Å。

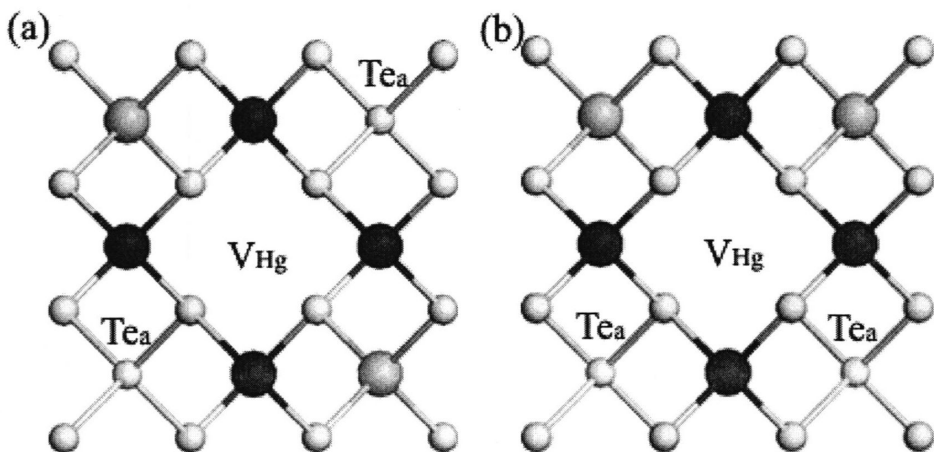


图 4-2. 复合缺陷 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 的两种同分异构体晶格结构的 (001) 方向俯视图, (a) 直线型, (b) V 字型, Te 反位中心原子用 Te_a 表示, 浅色小球、深色小球与浅色小球分别代表 Te、Cd、Hg 原子 (下同)。

4.3 计算结果与讨论

4.3.1 缺陷体系几何结构和结合能分析

在双点缺陷和多点缺陷掺杂体系中, 各掺杂体系原子充分弛豫后, Te_{Hg} 和 V_{Hg} 两点缺陷之间发生了较强的耦合作用, 体现在反位 Te 原子 (记为 Te_a) 周围较大的晶格畸变, 如图 4-3 的(a)-(c)和表 4-1 所示。结果显示, 对于单 Te_{Hg} 点缺陷掺杂的情况, Te_a -Te 键 (2.95 Å) 比未掺杂情况下的 Te-Hg 键 (2.79 Å) 和 Te-Cd 键 (2.78 Å) 要长。表 4-1 的键长/键角计算结果显示虽然 Te_a 原子周围发生了较大的晶格畸变, 但是由于各键长/键角的变化比较一致, 使得 Te_a 原子周围的 T_d/C_{3v} 对称性基本得以维持。然而, 在 V_{Hg} 加入掺杂体系与 Te_{Hg} 发生耦合之后, 缺陷周围的对称性被严重破坏。如图 4-3(b)和(c)所示, $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 耦合体系中, V_{Hg} 最近邻 Te_1 原子附近的键长、键角 (例如键角 $\text{Te}_1\text{-Te}_a\text{-Te}_2$ 和 $\text{Te}_a\text{-Te}_1$ 键长) 与单 Te_{Hg} 掺杂情况相比发生明显变化, 而 Te_a 原子周围的其他最近邻 Te 原子 Te_2 、 Te_3 、 Te_4 却并未发生此种变化, 从表 4-1 中也可以清楚看出这样的趋势。

在三点缺陷乃至多点缺陷耦合体系中, 复合缺陷的几何构型更为复杂。我们发现直线型的 $2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 三点缺陷耦合体系存在一种奇特的“双键断裂” (double-broken-bond, DBB) 构型, 表现为两侧的 $\text{Te}_a\text{-Te}_1$ 键断裂, 同时伴随

表 4-1. Te_{Hg} 、 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 与 $2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 掺杂构型中反位 Te 原子 (Te_a) 与周围 Te 原子成键的键长、键角。对于 $2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 结构, 考虑了 0.5 和 0.75 两种不同汞组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 掺杂母体作为比较。

键长 (Å)	Te_{Hg}	$\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$	$2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ ($\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$)	$2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ ($\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$)
$\text{Te}_a\text{-Te}_1$	2.95	2.90	3.83	3.92
$\text{Te}_a\text{-Te}_2$	2.95	3.04	2.90	2.90
$\text{Te}_a\text{-Te}_3$	2.95	2.94	2.92	2.94
$\text{Te}_a\text{-Te}_4$	2.95	2.94	2.90	2.92
键角 (°)	Te_{Hg}	$\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$	$2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ ($\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$)	$2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ ($\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$)
$\text{Te}_1\text{-Te}_a\text{-Te}_2$	108.53	119.58	95.35	93.94
$\text{Te}_1\text{-Te}_a\text{-Te}_3$	111.38	104.77	109.78	107.65
$\text{Te}_1\text{-Te}_a\text{-Te}_4$	108.53	104.77	95.35	93.86
$\text{Te}_2\text{-Te}_a\text{-Te}_3$	108.53	108.71	116.31	119.23
$\text{Te}_2\text{-Te}_a\text{-Te}_4$	111.38	108.71	118.26	117.74
$\text{Te}_3\text{-Te}_a\text{-Te}_4$	108.53	110.04	116.31	116.54

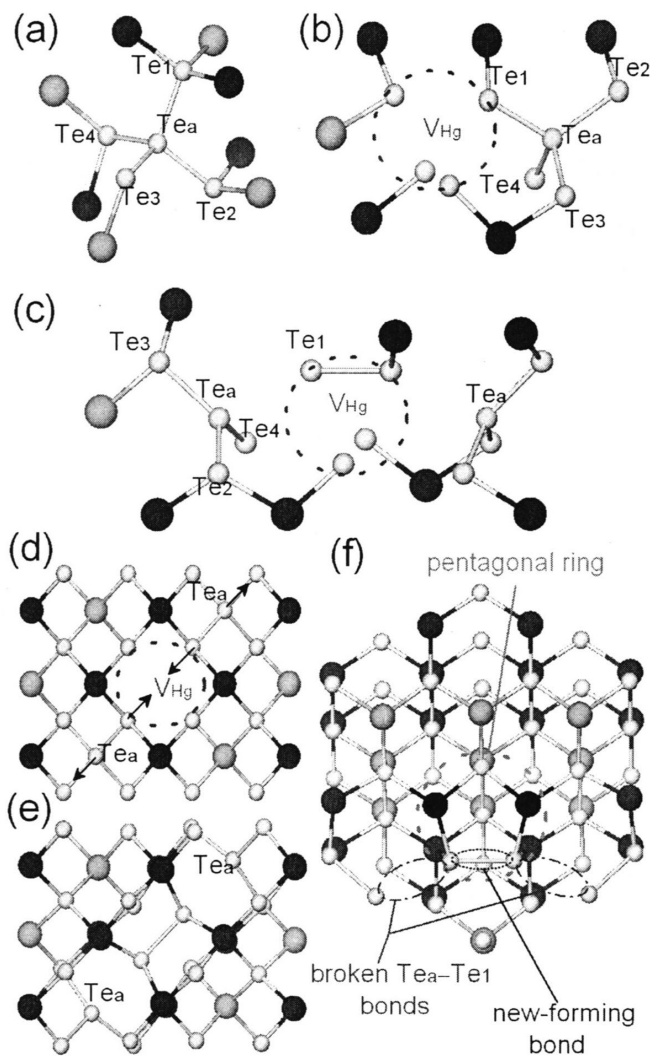


图 4-3. 几种缺陷构型: (a) Te_{Hg} 点缺陷; (b) $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 双点缺陷耦合形成的复合缺陷; (c)–(f) $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 三点缺陷耦合形成的直线型复合缺陷, 其中(d)和(e)显示了原子弛豫前和弛豫后的晶格点阵差异及原子移动情况, (f)给出了从 $\langle 111 \rangle$ 方向观察 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 复合缺陷在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中的几何构型。

V_{Hg} 最近邻的两个 Te_1 原子形成新键, 如图 4-3(c)所示。图 4-3(d)和(e)揭示了这一结构的形成机制: 空位缺陷 V_{Hg} 会导致其最近邻的 4 个 Te 原子(记为 $V_{Hg}\cdot Te$) 向空位内部收缩, 而反位缺陷 Te_a 原子的加入会导致 Te_a 最近邻的 4 个 Te 原子向外扩张, 在 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 复合缺陷构型中这两种截然相反的晶格弛豫模式同时作用于处于 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 交界处的 T_1 原子上, 最终导致 T_1 原子严重背离 Te_{Hg} 缺陷而与 V_{Hg} 对称侧的另一 T_1 原子成键。为了验证这种双键断裂结构的形成是否与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 组分相关, 我们测试了 $x = 0.25$ 组分的 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 掺杂晶体结构弛豫情况, 结果如表 4-1 所示, 键长、键角对于不同组分的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体系变化一致, 双键断裂后的新生成键在 $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te$ 和 $Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te$ 掺杂体系中都为 $2.89 \text{ \AA}$ 。 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 构型具有较高的对称性, 从 $\langle 111 \rangle$ 方向看呈现一个五边形环, 如图 4-3(f)所示。需要注意的是, 这种双键断裂现象只存在于直线型 $2Te_{Hg}-V_{Hg}$ 这一种复合缺陷构型中, 其他复合缺陷构型比如 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 、直线或 V 字型 $Te_{Hg}-2V_{Hg}$ 以及 V 字形 $2Te_{Hg}-V_{Hg}$ 结构中均没有这种现象。

为了系统研究不同掺杂体系的稳定性和能量特征, 对于若干个 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 组成的复合缺陷 ($xTe_{Hg}-yV_{Hg}$) 其结合能计算如下:

$$E_b(xTe_{Hg}-yV_{Hg}) = E(xTe_{Hg}-yV_{Hg}) + (x+y-1) \times E(Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te) - xE(Te_{Hg}) - yE(V_{Hg}) \quad (4-1)$$

其中 $E(xTe_{Hg}-yV_{Hg})$ 、 $E(Te_{Hg})$ 、 $E(V_{Hg})$ 是各复合缺陷和点缺陷掺杂体系的总能, $E(Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te)$ 是未掺杂 $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te$ 体系的总能。在计算中考虑了 $Te_{Hg}-2V_{Hg}(S)$ 、 $Te_{Hg}-2V_{Hg}(V)$ 和 $xTe_{Hg}-V_{Hg}$ ($x = 1\sim 4$) 几种构型, 计算结果如图 4-4 所示, 能量的负值表示放热过程。可以看出, 具有双键断裂特征的直线型 $2Te_{Hg}-V_{Hg}$ 复合缺陷比其他 $xTe_{Hg}-yV_{Hg}$ 缺陷构型的结合能更大, 表明双键断裂 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 结构中新生成键的放热过程比双键断裂的吸热过程要剧烈。而对于更多点缺陷耦合的情况, 如在 $3Te_{Hg}-V_{Hg}$ 和 $4Te_{Hg}-V_{Hg}$ 缺陷耦合构型中并无这种双键断裂情况出现, 其原因是当有额外的 1 个或者 2 个 Te_{Hg} 加到 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 的 $V_{Hg}\cdot Te$ 原子上时会扩大 V_{Hg} 附近的晶格, 从而破坏了图 4-3(f)中的新生成键。V 字型 $2Te_{Hg}-V_{Hg}$ 缺陷构型中也没有双键断裂特征, 因此与 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 相比其结合能较小, 如图 4-4 所示, 表明 V 字形 $2Te_{Hg}-V_{Hg}$ 缺陷构型并不容易形成。需要指出的是, 这里讨论的“双键断裂”缺陷几何结构特征与 Wei^[23]等人在掺杂 CdTe 体系研究中涉及到的 DBB 构型并不相同: 本章中讨论的具有 DBB 特征的 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 的掺杂行为更加复杂, 其电子结构受多方面因素影响, 除了 Wei 等人在文献[23]中所提及的 Jahn-Teller 效应会通过晶格几何对称性影响缺陷能级重分布之外, Te_{Hg} 与 V_{Hg} 之间的点缺陷相互作用也是导致二者形成的复合缺陷掺杂行为迥异于各点缺陷的原因。具有双键断裂特征的 $2Te_{Hg}-V_{Hg}(S)$ 缺陷

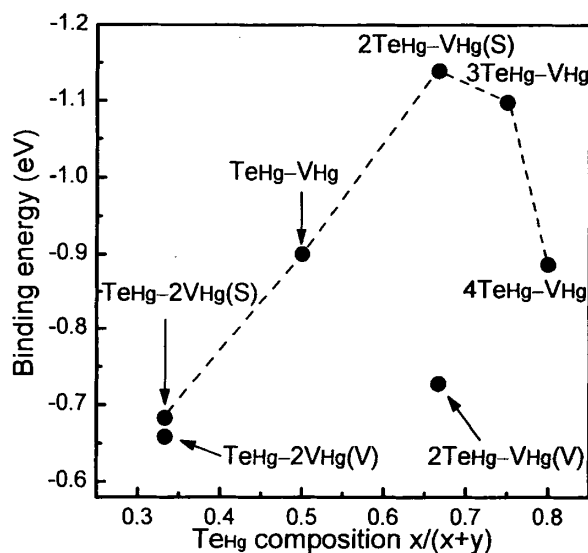


图 4-4. TeHg-2VHg 和 $x\text{TeHg-VHg}$ ($x=1\sim4$) 的结合能 (平均到每点缺陷) 与 TeHg 组分 $x/(x+y)$ 的关系图。对于 TeHg-2VHg 和 2TeHg-VHg 的三点缺陷掺杂情况, 考虑了直线型 (S) 和 V 字型 (V) 两种几何构型。

的掺杂行为将结合第一性原理电子结构计算结果在下节中详述。

4.3.2 电子结构计算和缺陷掺杂行为表征

要研究 TeHg 等点缺陷以及 2TeHg-VHg(S) 等复合缺陷的掺杂行为, 核心任务是深入探究反位掺杂 Te 原子 (价电子分布 $5s^25p^4$) 在不同晶格势背景中的价电子能量分布等细节。在 TeHg 点缺陷或者 $x\text{TeHg-yVHg}$ 复合缺陷掺杂情况下, Te_a 原子的 $5s$ 态位于价带顶下 0.35eV , 距离禁带较远, 因而对 TeHg-VHg 相互作用过程中的缺陷能级杂化和重分布并无直接影响。在点缺陷或者复合缺陷影响下, 晶格发生了 Jahn-Teller 畸变, 导致 Te_a 原子的 $5p$ 态简并度解除, 并且其分态态密度重分布为两部分, 如图 4-5 所示。对应于 sp^3 杂化体系成键态的态密度部分分布于价带顶下 3.5 eV , 所以对禁带中的缺陷能级构成没有贡献; 而价带顶之上对应于反键态的态密度部分分布于禁带能量范围内, 对缺陷的掺杂行为起决定性作用。对于点缺陷 TeHg 、复合缺陷 TeHg-VHg 和 2TeHg-VHg(S) 而言, 反位掺杂 Te_a 原子的价电子分态态密度的分布与缺陷能级的分布是一致的, 如图 4-5 所示。这就说明, 无论是对于 TeHg 点缺陷掺杂还是 $x\text{TeHg-yVHg}$ 复合缺陷掺杂, 反位掺杂原子 Te_a 的 $5p$ 态对掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系中的缺陷能级的分布起到决定性作用, 即使是在 VHg 共掺杂引入了悬挂键态的情况下。图 4-5 中的 Kohn-Sham 单电子能级分布图说明 $x\text{TeHg-yVHg}$ 复合缺陷掺杂可以引入禁带中的复杂深能

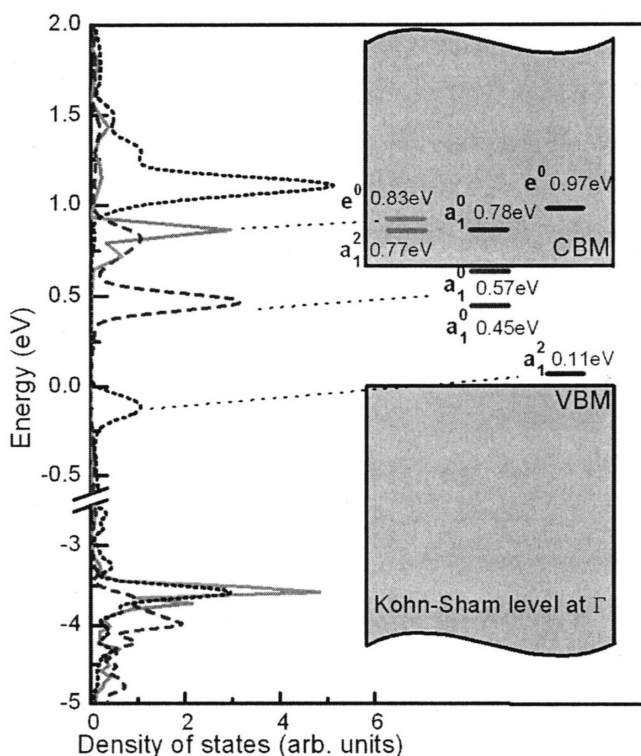


图 4-5. 左侧：点缺陷 Te_{Hg} 掺杂（实线表示）、复合缺陷 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 掺杂（虚线表示）和 $2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 掺杂（点线表示）的 Te_a 原子 $5p$ 态的分态态密度（PDOS）；右侧：这三种掺杂情况下的 Kohn-Sham 单电子能级分布示意图，能级简并度符号的上标表示电子占据数。三种掺杂体系的价带顶（VBM）能量对齐并设为零。

级，这些复杂深能级可能作为载流子复合中心对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的少数载流子寿命起到限制作用。

为了深入了解复合缺陷的掺杂行为，首先需要基于第一性原理电子结构计算结果对 Te_{Hg} 点缺陷的掺杂细节进行深入探究。单个中性点缺陷 Te_{Hg} 掺杂会引入一个完全占据的非简并 a_1 能级（记为 a_1^2 ）以及一个导带中的非占据双重简并态 e^0 ，对应于点缺陷 Te_{Hg} 的 D_{2d} 几何对称性。跃迁能级能量按照参考文献[23]中的公式计算如下：

$$\varepsilon_\alpha(q/q') = [E(\alpha, q) - E(\alpha, q')]/(q' - q) \quad (4-2)$$

其中 $E(\alpha, q)$ 为带 q 电荷的缺陷 α 的掺杂 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 体系的总能。结果发现 Te_{Hg} 有一个深入导带中的 $(0/+)$ 能级，位于价带顶上 0.73 eV；另外有一个禁带中的 $(+/2+)$ 能级，位于价带顶上 0.52 eV。计算中带隙用参考文献[24]中的经验公式

计算为 0.59 eV (77 K 温度下)。计算得到的 Te_{Hg} 跃迁能级位置与参考文献[17]中的描述一致。这里的 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 带隙计算并未采用基于密度泛函理论的第一性原理计算结果, 因为计算采用的局域密度近似通常会导致对带隙大小的严重低估。采用经验公式计算得到的带隙大小应用于能级位置标定是合理的, 因为所有的第一性原理能量结果计算都是相对于相应掺杂体系的价带顶能量的结果(价带顶能量置为零), 各缺陷能级之间相对位置的高低是有意义的, 而能级的绝对能量位置(以无穷远处为能量零点)意义并不大^[25]。而且, 由于我们的着眼点在于各 Te_{Hg} 相关复合缺陷掺杂行为的比较, 在比较中带隙计算的误差自然消除。不同 Hg 组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 掺杂体系在计算中用于验证 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组分对掺杂体系电子结构的影响, 计算结果发现用不同 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组分计算 Te_a 掺杂原子的 a_1^2 能级和 e^0 能级, 结果的差异在 10^{-2} eV 量级, 这一量级的差距对于前文描述的 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 之间相互作用导致的较大能级劈裂基本可以忽略。

对于 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 的共掺杂体系, 与 Te_{Hg} 单个点缺陷掺杂的情况相比 Te_{Hg} 周围的几何结构对称性降低, 缺陷耦合构型的能级分布与几何对称性之间的关系可通过表 4-1 和图 4-5 的对比看出。对于双点缺陷耦合构型 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 而言, 由于 V_{Hg} 对 Te_a 原子周围的晶格对称性造成破坏, 表现为表 4-1 中 V_{Hg} 对 Te_a 与其最近邻 4 个 Te 成键造成的不同影响, 结果导致了价带顶之上三个非简并 a_1 能级的产生(相比单 Te_{Hg} 缺陷掺杂所有能级能量下降是因为缺少了 1 个 Hg 原子)。然而, 对于三点缺陷耦合缺陷构型 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 而言, 虽然点缺陷数目更多、复合缺陷结构更复杂, 但是其缺陷能级简并度高于 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 掺杂情况, 原因就在于 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 复合缺陷中独特的双键断裂特征: Te_a 原子的一个最近邻 Te 原子(图 4-3(c)中的 Te_1 原子)受 V_{Hg} 和另一侧 Te_{Hg} 弛豫晶格作用的影响而远离 Te_a 原子, 同时 Te_a 的其他最近邻原子($\text{Te}_2/\text{Te}_3/\text{Te}_4$)并未受此影响, 最终导致 Te_a 原子处于对称性较高的晶体势中(近似 C_{3v}), 因此仅分裂为 a_1 和 e_0 两个能级。另外, Te_1 原子远离 Te_a 还减少了两原子之间的电子-电子互斥作用, 从而导致图 4-5 中的 a_1 能级位置显著降低。这一复杂缺陷掺杂引入的价带顶附近的缺陷能级可能作为陷阱能级影响碲镉汞红外光伏器件的性能。传统观点认为这些陷阱能级是由原生生长材料中大量存在的 V_{Hg} 引入的, 然而, 考虑到外延生长常用的富 Te 生长环境同样有利于反位缺陷 Te_{Hg} 的形成, 因此将实验中观测到陷阱能级归因于 Te_{Hg} 相关的复合缺陷形式是合理的。

另一方面, 由点缺陷 V_{Hg} 引入的悬挂键态也与图 4-5 中复合缺陷掺杂的禁带中深能级的形成有关, 这一点在双点缺陷耦合构型 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 掺杂情况中尤为明显。在我们的计算中, 中性点缺陷 V_{Hg} 掺杂引入的悬挂键态对应于价带顶上 5 meV 位置的 Kohn-Sham 单电子缺陷能级。在 V_{Hg} 悬挂键态的影响下, Te_{Hg} 的

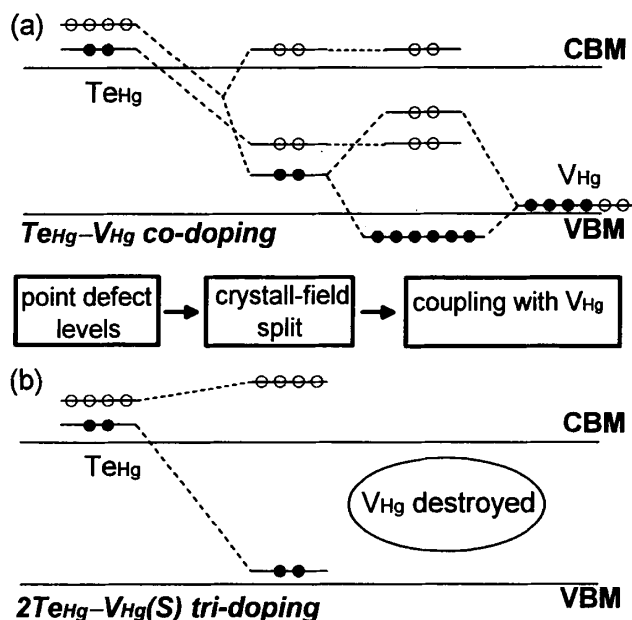


图 4-6. 两种复合缺陷掺杂情况(a) $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ and (b) $2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 的禁带中缺陷能级分布示意图, 其中实心/空心圆代表占据态/非占据态。

处于禁带中的被电子占据的 a_1 态的能量被提升; 同时, $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 相互作用导致 V_{Hg} 的受主能级下移并成为占据态。整个过程的原理示意图如图 4-6(a)所示。然而, 在 $2\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 复合缺陷掺杂情况下, 由于双键断裂构型中新生成的 $\text{Te}\text{-Te}$ 键破坏了 V_{Hg} 的悬挂键态, 导致 Te_{Hg} 原本被电子占据的 a_1 态无法得到提升, 因此不会杂化形成禁带中的受主能级, 而是形成禁带中靠近价带顶的陷阱态, 如图 4-6(b)所示。而在其他复合缺陷构型掺杂情况下, 由于不存在双键断裂构型, 所以不会产生陷阱态。例如对于 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-2V}_{\text{Hg}}$ 掺杂, 禁带中的缺陷能级分布与单 V_{Hg} 掺杂的情况相像, 其原理与段鹤^[26]等人所研究的 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-2V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷的掺杂原理比较类似。

4.3.3 缺陷形成能计算

从前面的论述中, 可见 Te_{Hg} 相关的复合缺陷引入的缺陷能级与载流子复合中心和陷阱态的形成有关。因此, 为了保证器件性能, 必须在生长和退火工艺中通过精确控制生长和退火条件限制它们的形成。通过第一性原理缺陷形成能计算, 我们可以从理论上得出这些 Te_{Hg} 相关的复合缺陷与生长/退火环境之间的依赖关系, 进而提出改善材料质量的可行性方案。对于 $x\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-yV}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷构型, 其缺陷形成能计算如下:

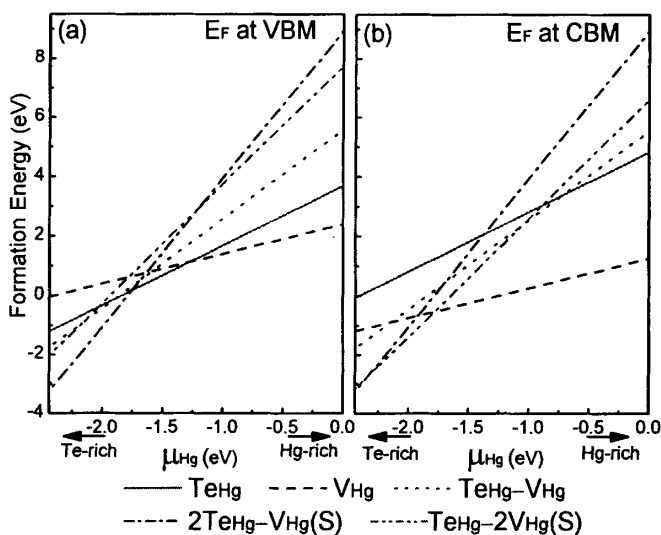


图 4-7. Te_{Hg} 相关的复合缺陷与 Hg 的化学势以及费米能级位置的关系, (a)和(b)分别对应费米能级在价带顶和导带底的情况。

$$\Delta H_f(C_{xy}, q) = E(C_{xy}, q) - E(\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}) - x\mu_{\text{Te}} + (x+y)\mu_{\text{Hg}} + qE_{\text{VBM}} + qE_F + q\Delta V \quad (4-3)$$

其中 C_{xy} 为电荷量为 q 的复合缺陷 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 耦合构型 (Coupling configuration), $E(C_{xy}, q)$ 和 $E(\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te})$ 是对应体系的总能, μ_{Te} 和 μ_{Hg} 是 Te 和 Hg 的化学势 (以 Te_2 分子为掺杂源), ΔV 用于修正周期性超胞计算缺陷总能带来的误差^[27], 所有的能量结果以价带顶能量 E_{VBM} 为基准。这一计算结果

如图 4-7 所示, 图(a)和图(b)分别为费米能级 E_F 在价带顶和导带底的情况, 近似对应 p 型掺杂和 n 型掺杂的情形。图 4-7 的结果表明, 在外延生长常用的富 Te 条件下, 形如 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 的复合缺陷形成能比点缺陷 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 的形成能要低。具有双键断裂特征的 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 复合缺陷的形成能受费米能级位置影响较小, 而对 Hg 化学势的变化比较敏感。另外, 可以从图中看出对于形如 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 的复合缺陷, 其 x 值越大则形成能随 Hg 化学势变化的斜率越大。因此, 在富 Hg 气氛中退火可以增大 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 的形成能从而减少其含量。同时, 根据上文计算结果, $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 具有较大的结合能, 因此在退火时需要较高的温度才能使其分解。

另外, 在退火过程中也需要消除 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 这些点缺陷。对于 V_{Hg} 的消除, 可采用 As 掺杂 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的退火策略, 即通过一个额外的较低温度下富 Hg 气氛中的退火过程来实现^[14,28,29]。而对于 Te_{Hg} 的消除, 根据参考文献[30]

中化学势的表达式:

$$\mu = -k_B T \ln(g k_B T / p \times \zeta_{trans} \zeta_{rot} \zeta_{vibr}) \quad (4-4)$$

其中 ζ_{trans} 、 ζ_{rot} 和 ζ_{vibr} 为分子不同的运动形式。从公式(4-4)中可以看出在原生长环境中可通过提高温度、降低 Te 分压、采用 Te 的高聚物形态作为 Te 源等方法减小 Te 的化学势, 进而提高 Te_{Hg} 的形成能, 从而减少 Te_{Hg} 及其相关复合缺陷的含量。但是, 考虑到提高温度会导致更多汞空位缺陷产生, 所以上述方案的适用性需要在实验中综合考虑。

4.4 本章小结

本章中我们根据第一性原理计算结果探讨了 Te_{Hg} 、 V_{Hg} 以及 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 耦合构型复合缺陷的几何结构、能量特征、电子结构等性质, 并由此得到了 Te_{Hg} 相关缺陷的掺杂行为。计算结果表明, Te_{Hg} 相关复合缺陷与实验中发现的原生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的禁带深能级有关。 V_{Hg} 的受主能级可以与 Te_{Hg} 的施主能级杂化形成禁带中间的深能级, 这些深能级可能起到载流子复合中心的作用; 而在具有双键断裂特征的 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}(\text{S})$ 结构中, 由于 V_{Hg} 悬挂键的破坏导致其在价带顶附近引入陷阱能级。为了消除这些 Te_{Hg} 相关缺陷引入的复杂深能级, 根据缺陷形成能的计算结果, 我们提出了通过精确控制生长气氛和温度等条件减少复合缺陷 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 以及点缺陷 Te_{Hg} 、 V_{Hg} 生成的材料生长/退火工艺方案。本章的研究内容可作为对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中本征缺陷掺杂行为表征的重要补充, 同时也对碲镉汞材料外延生长、退火工艺的改进提供了参考, 为碲镉汞红外光电功能器件性能的提高提供了理论依据。

参考文献

- [1] J. Shao, X. Lü, S. Guo, W. Lu, L. Chen, Y. Wei, J. Yang, L. He, and J. Chu, Impurity levels and bandedge electronic structure in as-grown arsenic-doped HgCdTe by infrared photoreflectance spectroscopy[J], Phys. Rev. B, 2009, 80(15): 155125.
- [2] J. Shao, L. Chen, X. Lü, W. Lu, L. He, S. Guo, and J. Chu, Realization of photoreflectance spectroscopy in very-long wave infrared of up to 20 μm [J], Appl. Phys. Lett., 2009, 95(4): 041908.
- [3] J. Yoshino, J. Morimoto, and H. Wada, Studies of deep levels in HgCdTe grown on CdZnTe and Si Substrates[J], Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37: 4032–4036.
- [4] M. C. Chen and R. A. Schiebel, Observation of a deep level in *p*-type $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ with high dislocation density[J], J. Appl. Phys., 1992, 71(10): 5269.
- [5] P. S. Wijewarnasuriya, J. P. Faurie, and S. Sivananthan, Doping of (211)B mercury cadmium telluride[J], J. Cryst. Growth, 1996, 159(1–4): 1136–1140.
- [6] K. D. Mynbaev and V. I. Ivanov-Omskii, Doping of epitaxial layers and heterostructures based on HgCdTe[J], Semiconductors, 2006, 40: 1–21.
- [7] M. E. de Souza, M. Boukerche, and J. P. Faurie, Minority-carrier lifetime in *p*-type (111)B HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy[J], J. Appl. Phys., 1990, 68(10): 5195.
- [8] F. M. Ross, R. Hull, D. Bahnck, J. C. Bean, L. J. Peticolas, and C. A. King, Changes in electrical device characteristics during the *in situ* formation of dislocations[J], Appl. Phys. Lett., 1993, 62(12): 1426.
- [9] K. Jozwikowski, M. Kopytko, and A. Rogalski, The bulk generation-recombination processes and the carrier lifetime in mid-wave infrared and long-wave infrared liquid nitrogen cooled HgCdTe alloys[J], J. App. Phys., 2012, 112(3): 033718.
- [10] M. A. Kinch, F. Aqariden, D. Chandra, P-K Liao, H. F. Schaake, and H. D. Shih, Minority carrier lifetime in *p*-HgCdTe[J], J. Electron. Mater., 2005, 34(6): 880–884.
- [11] J. Y. Wong, Effect of trap tunneling on the performance of long-wavelength $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ photodiodes[J], IEEE. T. Electron. Dev., 1980, 27(1): 48–57.
- [12] A. Ajisawa and N. Oda, Improvement in HgCdTe diode characteristics by low temperature post-implantation annealing[J], J. Electron. Mater., 1995, 24(9):

- 1105–1111.
- [13] J. Wang, X. Chen, Z. Wang, W. Hu, W. Lu, and F. Xu, The mechanism of the photoresponse blueshifts for the n-type conversion region of n⁺-on-p Hg_{0.722}Cd_{0.278}Te infrared photodiode[J], J. Appl. Phys., 2010, 107(4): 044513.
 - [14] F. Yue, J. Chu, J. Wu, Zh. Hu, Y. Li, and P. Yang, Modulated photoluminescence of shallow levels in arsenic-doped Hg_{1-x}Cd_xTe (x ≈ 0.3) grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 2008, 92(12): 121916.
 - [15] F. Gemain, I. C. Robin, M. De Vita, S. Brochen, and A. Lusson, Identification of the double acceptor levels of the mercury vacancies in HgCdTe[J], Appl. Phys. Lett., 2011, 98(13): 131901.
 - [16] L. Z. Sun, X. Chen, Y. L. Sun, X. H. Zhou, Zh. J. Quan, H. Duan, and W. Lu, Relaxations and bonding mechanism in Hg_{1-x}Cd_xTe with mercury vacancy defect: First-principles study[J], Phys. Rev. B, 2006, 73(19): 195206.
 - [17] M. A. Berding, M. van Schilfgaarde, and A. Sher, First-principles calculation of native defect densities in Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te[J], Phys. Rev. B, 1994, 50(3): 1519–1534.
 - [18] V. S. Varavin, V. V. Vasiliev, S. A. Dvoretzky, N. N. Mikhailov, V. N. Ovsyuk, Yu. G. Sidorov, A. O. Suslyakov, M. V. Yakushev, and A. L. Aseev, HgCdTe epilayers on GaAs: growth and devices[J], Opto-Electron. Rev., 2003, 11(2): 99–111.
 - [19] F. Yue, J. Wu, and J. Chu, Deep/shallow levels in arsenic-doped HgCdTe determined by modulated photoluminescence spectra[J], Appl. Phys. Lett., 2008, 93(13): 131909.
 - [20] M. A. Berding, A. Sher, and M. van Schilfgaarde, Defect modeling studies in HgCdTe and CdTe[J], J. Electron. Mater., 1995, 24(9): 1127–1135.
 - [21] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J], Phys. Rev. B, 1996, 54(16): 11169–11186.
 - [22] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci., 1996, 6(1): 15–50.
 - [23] S.-H. Wei and S. B. Zhang, Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe[J], Phys. Rev. B, 2002, 66(15): 155211.

- [24] J. Chu, S. Xu, and D. Tang, Energy gap versus alloy composition and temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J], Appl. Phys. Lett., 1983, 43(11): 1064.
- [25] S. -H. Wei and A. Zunger, Role of metal d states in II-VI semiconductors[J], Phys. Rev. B, 1988, 37(15): 8958–8981.
- [26] H. Duan, Y.Z. Dong, J. Luo, Y. Huang, X.S. Chen, and W. Lu, Sources of carrier compensation in arsenic-doped HgCdTe [J], J. Phys. Chem. Solids, 2013, 74(1): 57–64.
- [27] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides[J], J. Appl. Phys., 2004, 95(8): 3851.
- [28] P. Boieriu, C. H. Grein, H. S. Jung, J. Garland, and V. Nathan, Arsenic activation in molecular beam epitaxy growth, *in situ* doped $\text{HgCdTe}(211)$ [J], Appl. Phys. Lett., 2005, 86(21): 212106.
- [29] I. C. Robin, M. Taupin, R. Derone, A. Solignac, P. Ballet, and A. Lusson, Photoluminescence studies of arsenic-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers[J], Appl. Phys. Lett., 2009, 95(20): 202104.
- [30] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi, A new theoretical approach to adsorption–desorption behavior of Ga on GaAs surfaces[J], Surf. Sci., 2001, 493(1–3): 178–181.

第五章 复合缺陷对 As 掺杂 p 型激活路径的影响

根据上一章得出的结论, 反位缺陷 Te_{Hg} 和空位缺陷 V_{Hg} 的复合缺陷形态 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 在外延原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 环境下的形成能较低, 因而可能在原生生长薄膜材料中大量存在, 且其引入的深能级对器件性能有不利影响。第一章引言中提到的 Berding 等人提出的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料 As 掺杂 p 型激活路径模型中, V_{Hg} 是主导 As 原子迁移路径的关键; 然而, 考虑到 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷在原生生长材料中就大量存在, 而并非只是 Berding 模型中 As 掺杂 p 型激活的中间产物, 那么对 As 掺杂 p 型激活过程起到调制作用的可能是 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷而非 V_{Hg} 点缺陷。基于这种想法, 我们运用第一性原理计算方法系统地研究了 Berding 模型、间隙位迁移模型、双空位模型以及 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷模型等 As 掺杂 p 型激活的 As 原子迁移路径模型, 结果证明了 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷主导的 As 迁移路径确实具有较低的迁移势垒。本章的研究结果为外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的 As 掺杂 p 型激活问题的研究提供了新的思路。

5.1 引言

在 MBE 等外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料工艺过程中, 原位掺杂是其中最关键的步骤之一^[1]。为了制造红外焦平面列阵等红外光伏探测器件中的 $p\text{-on-n}$ 异质结, 需要将 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料进行 p 型和 n 型有效掺杂。因为 V 族元素 As 在较低温度下的分子束外延生长环境中具有较高的粘附系数和较低的扩散系数^[2,3]等物理性质, 所以 As 被认为是一种比较好的 p 型掺杂源, 并且在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料的实验制备过程中得到广泛应用。然而, 因为 As 具有两性掺杂行为, 其在原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的缺陷形态比较复杂, 导致严格可控的 p 型 As 掺杂较难实现^[4,5], 且有效掺杂浓度只能达到 10^{18} cm^{-3} 左右, 更大浓度的掺杂将导致激活率的下降^[6,7]。

为了解决 As 掺杂实验中遇到的这些问题, 必须从理论上对其掺杂行为进行深入研究。Berding 等人运用第一性原理计算方法以及其他量子化学计算手段对外延生长过程中的 As 掺杂 p 型激活路径问题进行了一系列探索^[8-10], 提出了一种 V_{Hg} 主导的 As 掺杂 p 型激活模型: As 的初始位置在 Hg 位 (As_{Hg}), 通过与汞空位耦合形成复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$, As 就可以取代 V_{Hg} 附近的 Te 原子移动到 Te 位, 从而实现 p 型掺杂, 而被取代的 Te 原子占据 V_{Hg} 形成反位缺陷 Te_{Hg} 。此过程的具体细节在 1.3.2 节中详述。Berding 的这一模型可用于解释实验中发现

的很多问题, 其理论工作中的缺陷形成能和缺陷掺杂能级的计算结果为光谱实验中 As 掺杂相关缺陷能级的标定提供了理论基础^[11,12]。

然而, Berding 的这一模型在解释 Ballet 和 Biquard 等人的实验结果^[13-15]上遇到了困难。在 Berding 等人的计算结果中, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中 As 掺杂的替位点缺陷 (如 As_{Hg} 、 As_{Te}) 和复合缺陷 (如 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$) 的形成能明显小于 As 的非替位掺杂形式 (如间隙位掺杂 As_i), 所以其模型中的所有缺陷构型变化全部都是基于替位缺陷间的相互作用, As 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中激活迁移过程的最终产物也都是替位掺杂形式 (As_{Te} 和 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$)。与之相反的是, Ballet 和 Biquard 等人的 X 射线吸收精细结构谱和其他光谱实验结果显示 As 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中以非替位掺杂形式 (As_2Te_3 、 AsHg_8) 存在, 他们实验得出的具体结论在第一章 1.4 节中详述。

Berding 的理论结果与这些实验结论有所偏差的原因是他的替位掺杂模型只考虑了缺陷形成能, 认为形成能低的缺陷在 As 掺杂 p 型激活过程中作为起始态和终态。然而, 当我们研究 As 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中的 p 型激活, 也就是其扩散过程时, 其自扩散 (self-diffusion) 的激活能实际上还应该包括一个迁移势垒能量。这个迁移势垒能量 (又称迁移焓, migration enthalpy) 代表迁移初始态和终态两平衡状态间的能量势垒, 而这一势垒可以影响掺杂原子的扩散系数。

概念上而言, 原子在晶体中的扩散过程可以用一种空位机制描述^[16], 这一机制包括两个过程: 原子扩散终点上的空位形成过程和原子与空位的位置交换过程。以立方晶体为例, 其扩散系数 D 可写为^[16]:

$$D = a_0^2 C_v \Gamma \quad (5-1)$$

其中 a_0 为晶格常数, Γ 是原子的跳动频率 (jump frequency), C_v 是空位浓度。在给定温度 T 时, C_v 可写为

$$C_v = \exp(\Delta S_f^{vb} / k_B) \exp(-\Delta H_f / k_B T) \quad (5-2)$$

其中 ΔS_f^{vb} 为振动焓, ΔH_f 为空位形成焓。另外, 根据过渡态理论^[17,18] (transition state theory, TST), Γ 可以写为

$$\Gamma = \nu^* \exp(-\Delta H_m / k_B T) \quad (5-3)$$

其中 ν^* 为平衡态和过渡态的振动频率相关项, ΔH_m 为迁移焓, 也就是原子在晶格中的迁移势垒。由公式 5-3 和 5-1 可知, 扩散系数与迁移势垒之间有一个负指数关系。用 Q 表示缺陷自扩散过程的激活能, 则 Q 应包含两部分^[19,20]:

$$Q = E_f + \Delta H_m \quad (5-4)$$

其中 E_f 为缺陷形成能。也就是说, 要表征掺杂 As 原子在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中的

p 型激活过程, 需要计算 As 掺杂相关缺陷的形成能, 以及 As 原子迁移过程中的势垒能量。根据第三章 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中缺陷形成能计算的相关内容可知, E_f 的值与掺杂体系费米能级的具体位置以及掺杂源的形态和化学势等具体实验条件关系很大, 从而导致其理论计算值与实验结果有所出入。然而, 掺杂原子的迁移势垒只与原子移动前后的体系的稳定几何构型有关, 所以运用第一性原理计算等理论计算方案可以得到比较理想的计算结果。

第一性原理计算对于掺杂原子的扩散和激活过程机理研究是一种有效和可靠的理论工具。基于第一性原理计算, Nichols^[21]等人研究了 V 族元素掺杂在 Si 材料中的平衡和非平衡扩散过程, Janotti^[22]等人研究了金属镍中的过渡金属元素的扩散系数与原子序数之间的关系, 并揭示了这些过渡金属掺杂原子的 d 态电子行为; Limpijumnong^[23]等人系统研究了 GaN 材料中的空位 (如 V_{Ga} 、 V_{N}) 和间隙位 (如 Ga_i) 本征缺陷的扩散路径和迁移势垒等。总的来说, 第一性原理计算对于掺杂原子在金属和半导体材料体系中的扩散行为能给出比较准确的描述, 可以为实验结果的解释提供原子层面的细节描述和有价值的参考。

本章基于第一性原理总能和电子结构计算系统地研究了 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中各种可能的 p 型激活路径, 包括 Berding 模型、间隙位迁移模型、双空位模型以及 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷模型等, 通过迁移势垒的计算研究了复合缺陷主导 As 掺杂 p 型激活过程的可能性。

5.2 计算方法

本章的计算内容应用的是基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 VASP^[24,25], 通过赝势平面波计算得到 As 掺杂 p 型激活初始态、终态以及各中间构型的优化结构、总能和电子结构。在计算中应用了基于投影缀加平面波方法 (PAW) 的赝势, 并用局域密度近似 (LDA) 处理交换关联项。布里渊区积分采用了以 Gamma 点为中心的 $3\times 3\times 3$ Monkhorst-Pack 网格, 平面波展开的截断能设置为 300 eV。对于大多数 As 掺杂体系, 我们采用了 216 原子的 $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 超胞作为未掺杂的原始结构, 因为 0.5 组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格在计算中能够提供比较一致的背景势从而有利于计算收敛, 同时对于个别构型我们用 Hg 组分为 0.75 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系加以验证, 以确定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组分对于 As 掺杂缺陷构型的影响。在计算中, 各模型 As 掺杂 p 型激活的初始态、终态缺陷结构分别进行了几何优化, 并基于两个结构优化过的掺杂体系线性内插了一系列中间态缺陷几何构型, 通过计算各中间态体系的总能来确定迁移势垒的值。掺杂体系晶格优化时所有原子弛豫直至总能最低, 能量收敛判据为 0.001 eV, Hellmann-Feynman 力收敛判据为 0.01 eV/Å。

5.3 结果与讨论

5.3.1 Berding 模型与间隙位迁移模型

首先, 我们考查了通过 V_{Hg} 实现 As 原子从 Hg 位到 Te 位的替位迁移过程 (即 Berding 模型) 以及通过间隙位迁移的模型。两种模型的 As 掺杂初始几何结构如图 5-1 所示。从图 5-1 中标示出的 As 原子迁移路径可知, 在两种情况下 As 原子的迁移行为相同, 都是移动到最近邻的 Te 原子位置; 然而, 这一被取代的 Te 原子在两种模型中的行为有很大区别: 当 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中 As 原子周围存在 V_{Hg} 时, Te 原子会占据这一空位形成 Te_{Hg} 反位缺陷, 而 As 原子周围无 V_{Hg} 存在时, 这一 Te 原子只能被“挤”到间隙位与晶格中的阴、阳离子及掺杂 As 原子成键, 如图 5-1 中两种模型的终态几何结构所示。在这里对于 Te 原子间隙位的构型我们选用了六边形的间隙位, 即间隙位 Te 原子与周围原子的成键大致在一个平面六边形内, 因为这种构型的间隙位掺杂缺陷具有较低的形成能。能量计算的结果表明 Berding 模型中的 As 迁移势垒 (1.64 eV) 要小于间隙位模型中的 As 迁移势垒 (2.79 eV), 而且 Berding 模型中 As 原子迁移起始态和终态的能量差明显小于间隙位模型中对应的值, 证明 Berding 模型中 V_{Hg} 的引入确实降低了 As 原子 p 型激活所需要克服的能量势垒, 且 p 型激活的产物 (As_{Te} 点缺陷和 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-}V_{\text{Hg}}$ 复合缺陷的耦合体系) 的形成能比间隙位模型中 p 型激活的最终产物 ($V_{\text{Hg}}\text{-As}_{\text{Te}}\text{-Te}_i$ 复合缺陷) 形成能更有优势。导致这一现象的原因有两方面。一是因为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中的 Te_{Hg} 、 V_{Hg} 等替位缺陷和空位缺陷的形成能比 Te_i 等间隙位缺陷低, 这一点可以从前面第三章中的计算结果以及 Berding 等人的理论研究结果^[26]中得到证实; 二是因为前面第四章中所阐述的 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-}V_{\text{Hg}}$ 复合缺陷形成过程中反位缺陷和空位缺陷耦合放出能量较大能量, 因而导致形成的带有 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-}V_{\text{Hg}}$ 复合缺陷和 As_{Te} 点缺陷的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格总能较低。可见, Berding 模型中所述的 V_{Hg} 对于 As 掺杂 p 型激活的促进作用是十分明显的, 不仅能够从形成能角度得到证实, 而且也可以从 As 原子的迁移势垒和迁移路径的微观分析中得到相同的结论。

5.3.2 多空位模型

如上节所述, V_{Hg} 在 As 掺杂 p 型激活迁移过程中的地位非常重要, 因此考虑 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系中存在多空位时的 As 迁移路径是有必要的。图 5-2 对于体系中存在双 V_{Hg} 的情况给出了计算结果, 图 (a) 和 图 (b) 分别针对 V_{Hg} 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中与掺杂 As 原子耦合的不同位置 (V_{Hg} 在 As_{Hg} 的异侧和同侧)。缺陷几何结构优化结果发现, 图 (a) 中双 V_{Hg} 位于掺杂 As 原子两侧时体系初始结构具有较高的对称性, 其总能也比图 (b) 中的同侧 V_{Hg} 构型低 0.5 eV 左右。

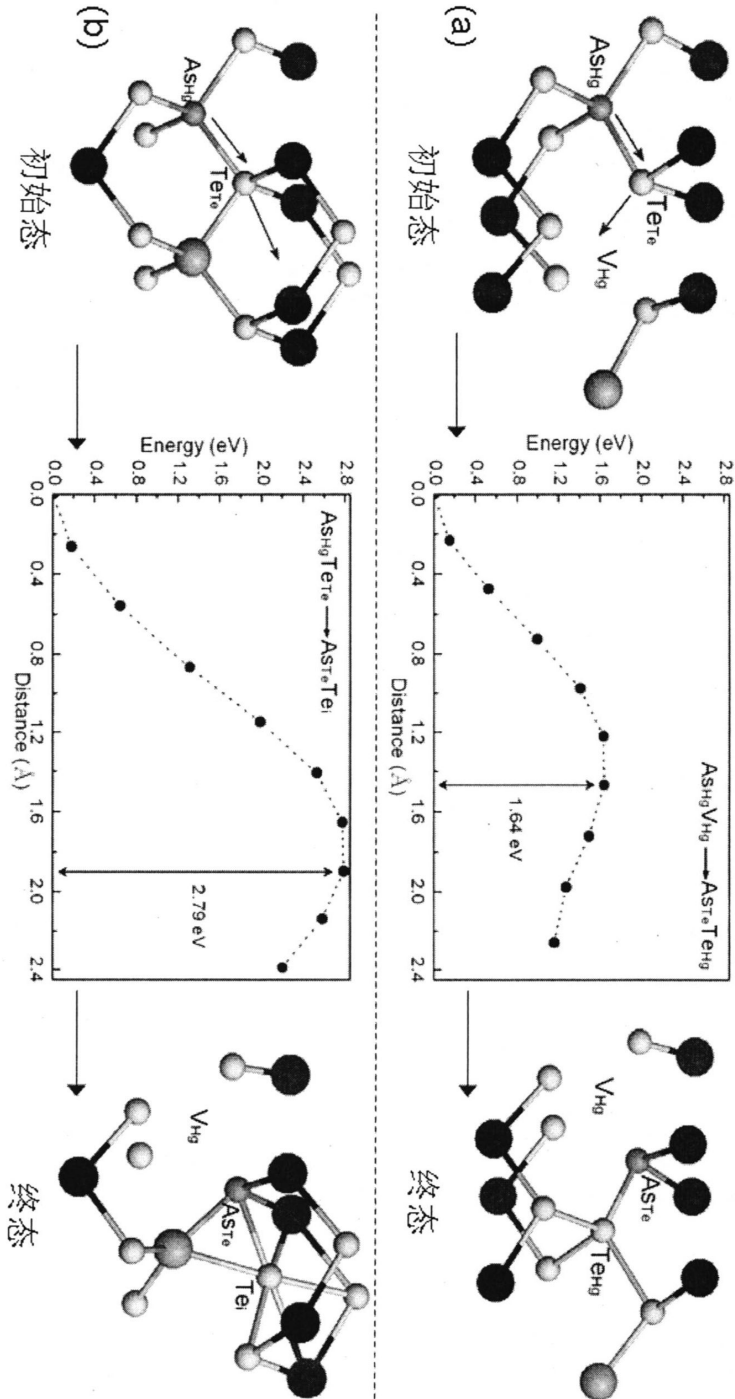


图 5-1. 两种 As 掺杂 *p* 型激活路径模型, (a) Berding 的 V_{Hg} 模型; (b) 间隙位模型。初始态和终态的缺陷几何结构以及中间构型的总能 (相对初始态) 在图中给出, 横轴为 As 原子相对初始位置移动的距离 (Å)。缺陷几何结构中箭头表示相关原子的移动方向, 深色大球、深色小球、浅色大球、浅色小球分别代表 Cd、As、Hg、Te 原子 (下同)。

然而, As 原子在异侧 V_{Hg} 构型中的 p 型迁移路径势垒 (2.16 eV) 却比同侧 V_{Hg} 构型中的值 (1.43 eV) 高的多, 甚至高于单 V_{Hg} 情况下 Berding 模型中的势垒。产生这一现象的原因可以从图 5-2 中 p 型激活终态的缺陷几何结构对比中看出: 对于双 V_{Hg} 在掺杂 As 原子异侧的构型, As 原子从 Hg 位迁移后占据 Te 位, 空出的 Hg 空位和原有的一个 V_{Hg} 形成了两个 V_{Hg} 在 As_{Te} 同侧的构型, 这一掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体系的几何对称性较低, 且两 V_{Hg} 的耦合并不能产生第三章中所描述的施主-受主缺陷耦合导致体系总能降低的效应, 这些因素导致 $V_{Hg}-As_{Hg}-V_{Hg}$ 掺杂体系的 p 型激活终态总能远高于初始态; 然而, 当初始态中双 V_{Hg} 在掺杂 As 原子同侧时 ($As_{Hg}-V_{Hg}-V_{Hg}NN$), 尽管其初始时体系对称性较低, As 原子迁移终态的掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶格却呈现出以 Te_{Hg} 为中心、双 V_{Hg} 分居两侧的高对称构型, 这一构型相当于掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体系中存在两组 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 耦合构型, 根据第四章中的复合缺陷结合能计算结果体系总能因为施主-受主缺陷耦合而大大降低。这些因素导致图 5-2 (a) 中 As 原子迁移终态的能量较高, 而 (b) 中的 As 原子迁移终态的能量较低。

综上所述, 初始掺杂时两个 V_{Hg} 在 As_{Hg} 同侧 (双 V_{Hg} 分别在 As_{Hg} 的最近邻和次近邻) 更有利于 As 掺杂的 p 型激活迁移过程。可见, 当 As 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体系中存在多个 V_{Hg} 与 As_{Hg} 耦合时, V_{Hg} 对迁移势垒的影响比较复杂, 尽管在段鹤^[27]等人的研究以及我们的计算结果中 V_{Hg} 分别在 As_{Hg} 异侧的 $V_{Hg}-As_{Hg}-V_{Hg}$ 构型具有更低的形成能, 其构型却不利于 As 迁移到 Te 位的 p 型激活过程的进行。然而, 从图 5-1 和 5-2 中可知无论多 V_{Hg} 与 As_{Hg} 耦合构型如何, 其迁移势垒均小于间隙位迁移模型中的 As 迁移势垒, 所以总的来说 V_{Hg} 对 As 掺杂的 p 型激活过程有促进作用。

5.3.3 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 复合缺陷调制 p 型激活模型

在第四章中我们系统研究了 Te_{Hg} 相关本征反位缺陷以及 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 等复合缺陷的掺杂行为, 发现由于施主-受主缺陷耦合作用释放较多能量导致 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 等复合缺陷具有较低的形成能, 所以这些 Te_{Hg} 相关缺陷在富 Te 外延生长条件下的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料中大量存在。另外, 在 Berding 模型中 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 作为 As 掺杂 p 型激活的产物之一在激活过程中随着 As 原子的迁移而大量产生。然而, 基于 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 这种本征缺陷在原生长过程中就容易形成, 我们有必要将其作为反应物而非产物来研究其在 As 掺杂 p 型激活过程中的可能行为。图 5-3 中给出了这一复合缺陷与 As_{Hg} 耦合的初始结构几何构型, $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 被置于超胞中的掺杂 As 原子最近邻, 其结构可视为以 V_{Hg} 为中心连接了 As_{Hg} 和 Te_{Hg} 两个替位点缺陷。然而, 对 As 原子迁移到 Te 位后的掺杂构型进行几何优化之后却得到

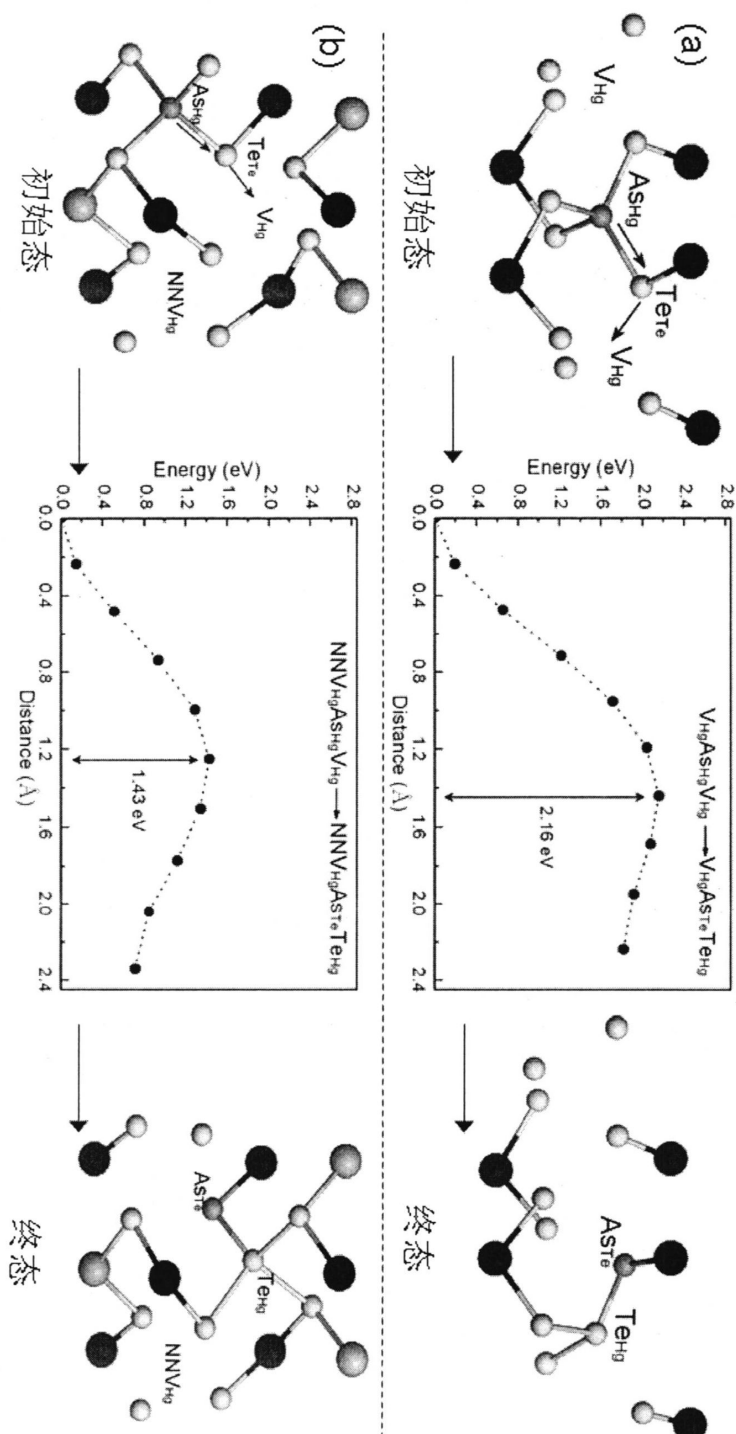


图 5-2. 两种 As 掺杂 p 型激活路径模型, (a) 异侧双 V_{Hg} 模型(两 V_{Hg} 在掺杂 As 原子异侧); (b) 同侧双 V_{Hg} 模型。

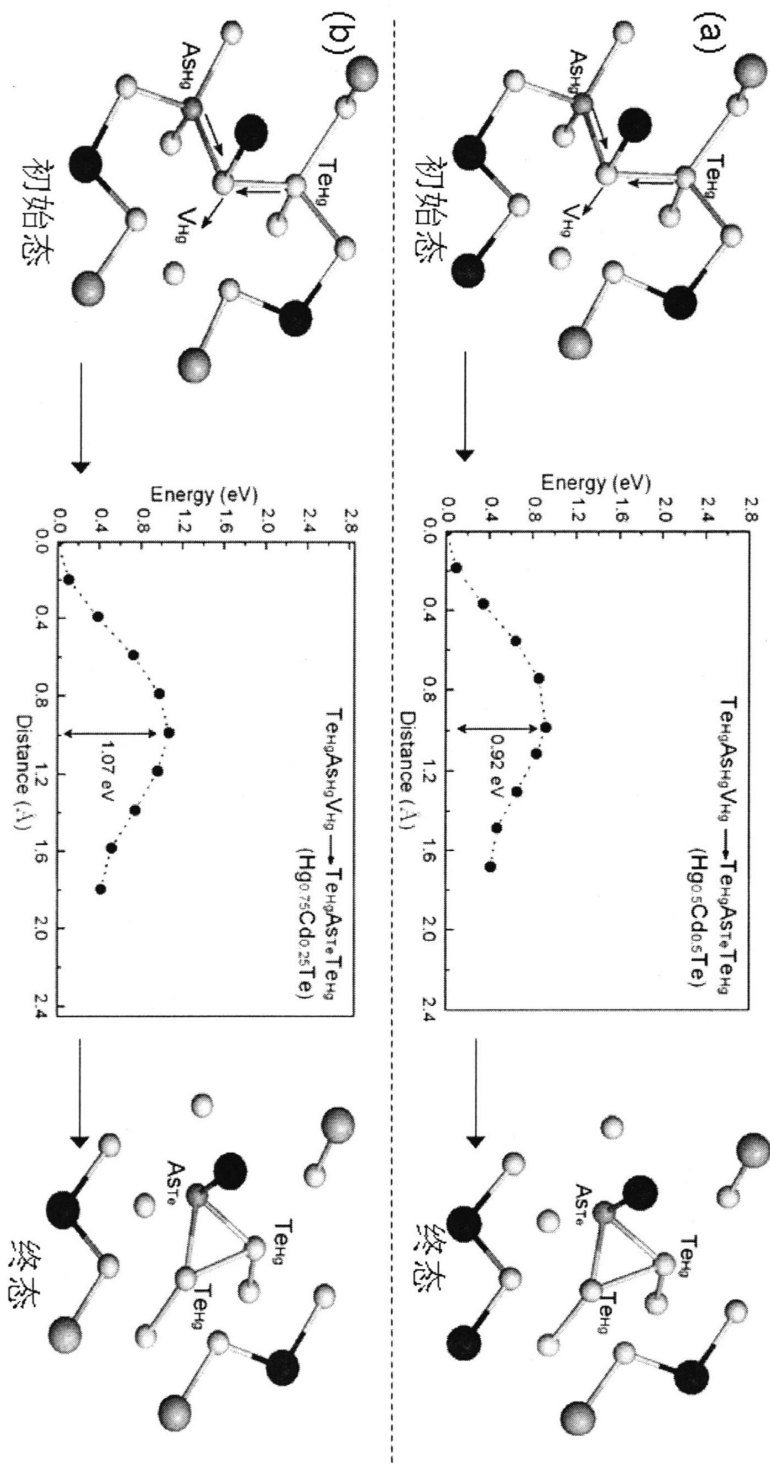


图 5-3. TeHg-VHg 复合缺陷调制的 As 掺杂 p 型激活路径模型, (a) 和 (b) 分别对应此模型在 Hg 组分为 0.5 和 0.75 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系中的结果。

了与之前研究的模型中截然不同的结果:As 原子并未移动到距离初始位置 $2.4 \text{ \AA}$ 左右的 Te 位,而是在距离初始位置 $1.8 \text{ \AA}$ 左右与原 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷中的反位 Te 原子以及另一移动到 V_{Hg} 位置的 Te 原子形成了一种 AsTe_2 复合缺陷,如图 5-3 中的终态几何结构所示。为了检验这种特殊复合缺陷结构是否只在特定组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格结构中出现,我们用 Hg 组分为 0.5 和 0.75 的两种 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系作为掺杂母体进行了对比,结果发现二者的 As 迁移终态缺陷几何结构以及迁移势垒都比较类似,如图 5-3 的 (a) 和 (b) 所示。这一 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷主导的 As 掺杂 p 型激活迁移路径仅有一个 0.92 eV 的迁移势垒,明显小于 Berding 模型和多 V_{Hg} 模型中的迁移势垒。而在 Hg 组分为 0.75 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中这一迁移势垒略微提升至 1.07 eV ,但仍旧小于 Berding 模型的 1.64 eV 以及多 V_{Hg} 模型的 1.43 eV 。可见,这一 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷调制下的 p 型激活终点复合缺陷构型的形成与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的组分无关,即 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 体系本身的阴离子与阳离子并不影响 AsTe_2 复合缺陷的形成,其形成仅与 p 型激活过程中的缺陷之间相互作用有关。

如上节所述,在多空位模型中迁移势垒的高低是由 As 原子迁移初始态和终态的 V_{Hg} 位置分布和掺杂体系几何结构对称性等因素决定的;而在 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷调制 As 迁移模型中,终态构型总能和迁移势垒的能量较低的原因是形成 AsTe_2 复合缺陷的过程中旧键断裂、新键生成过程放出较多能量。 AsTe_2 复合缺陷构型中 As-Te 平均键长为 $2.68 \text{ \AA}$,小于初始构型中 As_{Hg} 与周围 Te 原子成键的平均键长 ($2.80 \text{ \AA}$)。另外,图 5-4 中的 AsTe_2 复合缺陷电荷密度分布中显示

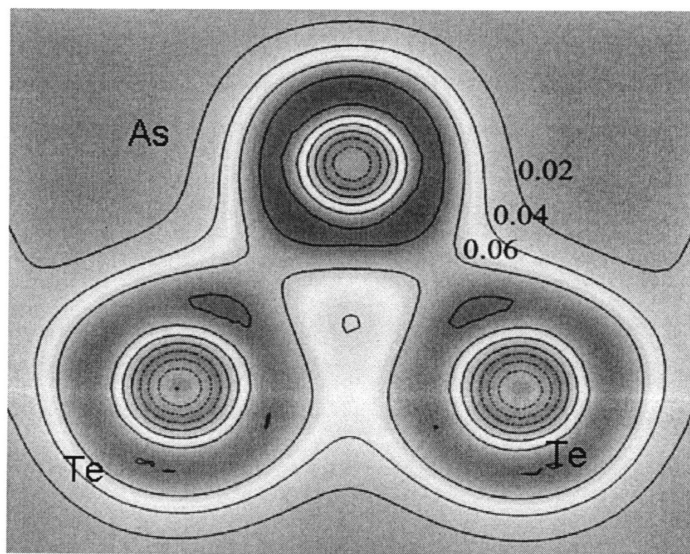


图 5-4. AsTe_2 复合缺陷的电荷密度分布, 康托线步长为 $2 \times 10^{-2} \text{ e/a.u}^3$ 。

As 原子和 Te 原子之间有明显的电荷交换，证明二者成键较强。通过掺杂体系电子结构计算，我们发现 AsTe_2 复合缺陷中 As-Te 成键较强的原因在于 As- p 态与 Te- p 态的态密度在价带顶附近有明显交叠，这与 As_{Hg} 点缺陷掺杂中的 As-Te 成键态密度分布明显不同，如图 5-5 所示。从图 5-5 中还可以看出 AsTe_2 复合缺陷中较强的 As-Te 键导致 As- p 态局域在价带顶附近，费米能级进入价带，使得体系呈现 p 型掺杂，这与 As_{Hg} 点缺陷掺杂情况下典型的 n 型掺杂费米能级分布形成鲜明对比。所以，虽然 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷调制的 p 型激活过程中因为复合缺陷 AsTe_2 的形成导致 As 无法迁移至 Te 位，但是 As 与反位 Te 原子形成的较强 As-Te 键导致了 As- p 态的重分布，从而使得 AsTe_2 复合缺陷作为 p 型掺杂源成为可能。这一理论计算结果为 Biquard 等人实验中发现的 As 的非替位缺陷形态实现 p 型掺杂的现象提供了一种解释，但是这一 AsTe_2 复合缺陷形态的具体掺杂行为以及实验中报道的其他非替位掺杂形态（如 AsHg_8 ）仍有待进一步深入的理论研究。

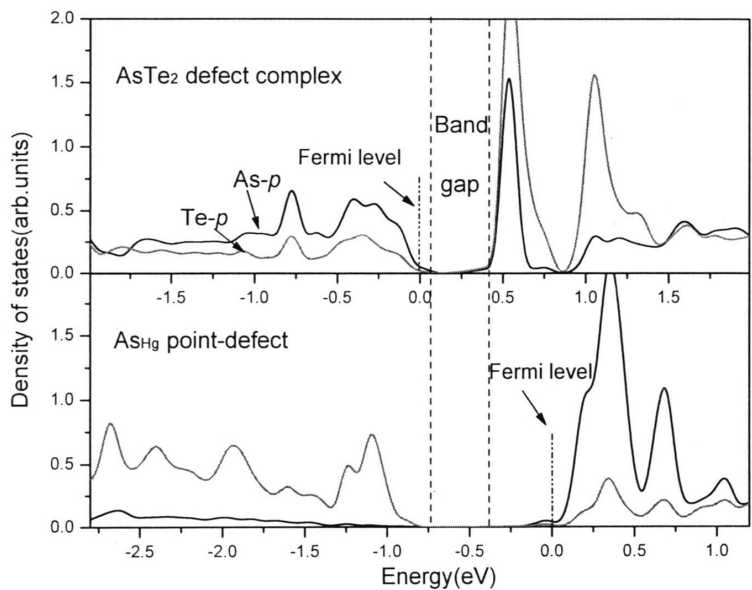


图 5-5. AsTe_2 复合缺陷和 As_{Hg} 点缺陷掺杂掺杂 As 原子 p 态（深色曲线）以及最近邻 Te 原子 p 态态密度（浅色曲线）分布图，两体系的价带顶位置对齐，费米能级能量分别置为零， $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ 未掺杂体系的带隙在图中标示出。

5.4 本章小结

本章中我们运用第一性原理计算方法系统地研究了 Berding 模型、间隙位迁移模型、多空位模型以及 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷模型等几种 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中

As 掺杂 p 型激活的 As 原子迁移路径, 对 As 原子在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中迁移前后复合缺陷几何结构进行了详细分析并计算了迁移势垒, 结果表明 V_{Hg} 对于 As 掺杂的 p 型激活过程有促进作用, 与间隙位模型相比可以显著降低 p 型激活的迁移势垒; 多 V_{Hg} 与替位掺杂 As 耦合的情况下迁移势垒的大小与初始耦合构型有关, 多 V_{Hg} 在 As_{Hg} 同侧时的迁移势垒比异侧构型的要低, 其原因是同侧多 V_{Hg} 初始结构的迁移终态构型具有较高的对称性; 同时, 我们提出了一种新的 $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-}V_{\text{Hg}}$ 复合缺陷调制的 As 迁移路径模型, 这一模型的迁移势垒显著低于 Berding 模型和多 V_{Hg} 模型, 其 As 原子迁移终态构型是一种 AsTe_2 复合缺陷, 这种缺陷构型中 $\text{As-}p$ 态与 $\text{Te-}p$ 态在价带顶附近的强烈耦合导致 As-Te 成键较强, 并使得 $\text{As-}p$ 态电子填充较低的成键态能级从而呈现 p 型掺杂。这一计算结果能为 Biquard 等人实验中发现的 As 的非替位缺陷形态实现 p 型掺杂的现象提供理论解释, 同时也为外延生长条件下 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料 p 型激活机理的探索提供了一种新的视角。

参考文献

- [1] D. Chandra, H. F. Schaake, M. A. Kinch, F. Aqariden, C. F. Wan, D. F. Wierauch, and H. D. Shih, Activation of arsenic as an acceptor in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ under equilibrium conditions[J], *J. Electron. Mater.*, 31(7): 715–719.
- [2] M. Brown and A. F. W. Willoughby, Diffusion in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ and related materials[J], *J. Cryst. Growth*, 1982, 59(1–2): 27–39.
- [3] X. H. Shi, S. Rujirawat, R. Ashokan, C. H. Grein, and S. Sivananthan, Ionization energy of acceptors in As-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J], *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(5): 638.
- [4] H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, and C. M. Devaney, Electrical activity, mode of incorporation and distribution coefficient of group V elements in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown from tellurium rich liquid phase epitaxial growth solutions[J], *J. Electron. Mater.*, 1987, 16(1): 13–25.
- [5] H. R. Vydyanath, Amphoteric behaviour of group V dopants in $(\text{Hg}, \text{Cd})\text{Te}$ [J], *Semicond. Sci. Technol.*, 1990, 5: S213.
- [6] F. Yue, J. Wu, and J. Chu, Deep/shallow levels in arsenic-doped HgCdTe determined by modulated photoluminescence spectra[J], *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(13): 131909.
- [7] P. S. Wijewarnasuriya and S. Sivananthan, Arsenic incorporation in HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J], *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(14): 1694–1696.
- [8] M.A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde, A.C. Chen, and J. Arias, Modeling of arsenic activation in HgCdTe [J], *J. Electron. Mater.*, 1998, 27(6): 605–609.
- [9] M. A. Berding and A. Sher, Amphoteric behavior of arsenic in HgCdTe [J], *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(5): 685.
- [10] M. A. Berding and A. Sher, Arsenic incorporation during MBE growth of HgCdTe [J], *J. Electron. Mater.*, 1999, 28(6): 799–803.
- [11] J. Shao, X. Lü, S. Guo, and W. Lu, Impurity levels and bandedge electronic structure in as-grown arsenic-doped HgCdTe by infrared photoreflectance spectroscopy[J], *Phys. Rev. B*, 2009, 80(15): 155125.
- [12] F. Y. Yue, L. Chen, J. Wu, Z. G. Hu, Y. W. Li, P. X. Yang, and J. H. Chu, Impurity activation in MBE-grown As-doped HgCdTe by modulated photoluminescence spectra[J], *Chin. Phys. Lett.*, 2009, 26(4): 047804.

- [13] P. Ballet, B. Polge, X. Biquard, and I. Alliot, Extended X-ray absorption fine structure investigation of arsenic in HgCdTe: the effect of the activation anneal[J], J. Electron. Mater., 2009, 38(8): 1726–1732.
- [14] X. Biquard, I. Alliot, and P. Ballet, Extended x-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe: p-type doping linked to nonsubstitutional As incorporation in an unknown AsHg₈ structure[J], J. Appl. Phys., 2009, 106(10): 103501.
- [15] I. C. Robin, M. Taupin, R. Derone, A. Solignac, P. Ballet, and A. Lusson, Photoluminescence studies of arsenic-doped Hg_{1-x}Cd_xTe epilayers[J], Appl. Phys. Lett., 2009, 95(20): 202104.
- [16] M. Mantina, Y. Wang, R. Arroyave, L. Q. Chen, and Z. K. Liu, First-principles calculation of self-diffusion coefficients[J], Phys. Rev. Lett., 2008, 100(21): 215901.
- [17] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions[J], J. Chem. Phys., 1935, 3(2): 107–115.
- [18] G. H. Vineyard, Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes[J], J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3(1–2):121–127.
- [19] A. Janotti and C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO[J], Phys. Rev. B, 2007, 76(16): 165202.
- [20] M. E. Glicksman. Diffusion in solids: Field theory, solid-state principles and applications[M]. New York: Wiley, 2000.
- [21] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle, and S. T. Pantelides, Mechanisms of equilibrium and nonequilibrium diffusion of dopants in silicon[J], Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 1049–1052.
- [22] A. Janotti, M. Krčmar, C. L. Fu, and R. C. Reed, Solute diffusion in metals: Larger atoms can move faster[J], Phys. Rev. Lett., 2004, 92(8): 085901.
- [23] S. Limpijumnong and C. G. Van de Walle, Diffusivity of native defects in GaN, Phys. Rev. B, 2004, 69(3): 035207.
- [24] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J], Phys. Rev. B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [25] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci., 1996, 6(1): 15–50.

- [26] M .A. Berding, A. Sher, and M. van Schilfgaarde, Defect modeling studies in HgCdTe and CdTe[J], J. Electron. Mater., 1995, 24(9): 1127–1135.
- [27] H. Duan, Y. Z. Dong, Z. P. Lin, Y. Huang, X. S. Chen, and W. Lu, The important features of V_{Hg} -related defects in arsenic-doped HgCdTe[J], Solid State Commun., 2012, 152: 1725–1728.

第六章 其他 V 族元素实现 p 型掺杂的可能性

如前文所述, 因为 As 具有两性掺杂、易形成复合缺陷等掺杂行为, 分子束外延生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的有效 p 型掺杂问题始终难以解决, 这就要求我们一方面对 V 族元素 As 的 p 型掺杂行为进行深入研究, 另一方面寻找其他可替代 As 的 p 型掺杂源。鉴于 I 族金属元素由于具有较大的扩散系数不能实现稳定掺杂, 与 As 掺杂行为类似的其他 V 族元素 (如锑) 成为了可能的选择。锑 (Sb) 具有较大的共价半径, 因而可能在晶格中造成较大的晶格畸变, 其掺杂行为可能与 As 相比具有很大不同。本章基于第一性原理计算结果深入探讨了 Sb 的掺杂行为, 在计算中考虑了替位、间隙位等点缺陷掺杂以及与 V_{Hg} 耦合形成的复合缺陷。计算结果发现 Sb 的掺杂行为与 As 有较大不同, 表现在其可以形成稳定的间隙位掺杂形态以及可形成 $\text{Sb}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}-\text{Sb}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷形态等。在 Biquard 等人的非替位掺杂复合缺陷框架下, Sb 有成为理想 p 型掺杂源的潜力。本章的理论结果可以作为对 V 族元素在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的掺杂行为表征的理论依据, 并为外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 实验中 p 型掺杂源的选择提供了新思路。

6.1 引言

分子束外延 (MBE) 生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料在红外焦平面列阵等器件的制备中得到了广泛应用, 但是如何在外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中实现有效可控的原位 p 型掺杂依然是一个有待解决的问题。一般而言, 外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中实现 p 型掺杂有三种方案: 本征汞空位 (V_{Hg}) 掺杂, I 族元素占据阳离子 (Hg/Cd) 位的替位掺杂, 以及 V 族元素占据阴离子 (Te) 位的替位掺杂。但是, 由于 V_{Hg} 掺杂不够稳定, I 族金属原子 (Au 、 Cu 等) 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中容易快速扩散也不能形成稳定掺杂, 因此 V 族元素 (N 、 P 、 As 、 Sb 等) 掺杂, 尤其是 As 掺杂就成为了 p 型掺杂的少数可选方案之一^[1-3]。而且, As 掺杂在外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中具有较低的扩散系数和较高的粘附系数, 因而成为目前分子束外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料 p 型掺杂源的最佳选择^[4,5]。然而, As 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中具有两性掺杂行为, 可掺杂形成 As_{Hg} 替位缺陷作为施主, 也可形成 As_{Te} 作为受主^[6,7], 因此实验中一般通过两步退火过程实现 As 的 p 型掺杂^[8,9]。然而, 即使经过退火也只能实现 10^{18} cm^{-3} 浓度的 As 有效 p 型掺杂, 更高浓度的掺杂将导致激活率显著下降^[10-13]。

要解决 MBE 生长中的 As 掺杂 p 型激活效率问题, 需要对其激活的微观过程进行深入的理论探讨。如第一章引言中所述, Berding 提出的 V_{Hg} 辅助激活模型描述了 As 从 Hg 位移动到 Te 位的详细过程^[14,15]。在这一模型中, 最关键的步骤是 As 与 V_{Hg} 耦合形成复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 。段鹤^[16,17]等人研究了 $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 及其他复合缺陷对 p 型掺杂的补偿作用, 揭示了 $\text{As}_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$ 复合缺陷更复杂的掺杂行为。然而, 这些理论工作仍然需要直接的实验证据加以证实。最近, Ballet^[18]等人通过扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 实验发现 As 的非替位 (nonsubstitutional) 掺杂形态 (As_xTe_y 和 AsHg_8) 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中可能作为主要掺杂形态影响着材料的电学性质, 并且指出退火导致材料由 n 型变为 p 型的原因是 As 的这些非替位掺杂形态的比例发生了变化。此外, Gemain^[19]等人用光致发光谱和霍尔效应等其他实验手段得到了与 Ballet 等人类似的结论。

然而, 我们用第一性原理计算方法检验这种 AsHg_8 类似团簇的复合缺陷掺杂在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的几何构型时并没有得到类似第一章图 1-8 的结构, 究其原因, 可能是因为计算中用的超胞体积不够大, 导致 AsHg_8 复合结构在周期性重复晶格中与其自身发生相互作用从而发生几何构型畸变。因此, 我们需要探索在现有计算资源下可以实现的其他方案来研究这一非替位掺杂复合缺陷的表征问题。

事实上, 如第一章中所述, 诸如 Sb 的其他 V 族元素也可以实现 p 型掺杂, 因为它们具有与 As 类似的价电子分布。有所不同的是, Sb 的原子序数比 As 大, 其共价半径也大于 As, 因而在非替位掺杂情况下应该更易与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中 Hg、Te 等原子的成键。由此可以推断, 在 Biquard 的非替位 p 型复合缺陷掺杂框架下, 以 Sb 为掺杂源更易得到 p 型复合缺陷, 甚至有可能不需退火就能实现有效 p 型掺杂。基于这种考虑, 我们用第一性原理计算方法研究了 As 和 Sb 在替位掺杂和非替位掺杂情况下的不同表现, 通过缺陷几何结构分析和能量分析初步表征了 Sb 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中形成的各缺陷形态的掺杂行为, 为进一步的理论和实验研究提供了参考。

6.2 计算方法

本章对于缺陷态的晶格优化和能量计算应用的是第一性原理计算软件 VASP^[20,21], 通过基于密度泛函理论的赝势平面波计算得到不同掺杂体系的总能和电子结构。在计算中应用了基于投影缀加平面波方法 (PAW) 的赝势, 并用局域密度近似 (LDA) 处理交换关联项。布里渊区积分采用了以 Gamma 点为中心的 $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack 网格, 平面波展开的截断能设置为 300eV。在计算中采用了 216 原子的 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 超胞作为未掺杂的原始结构, 因为

0.75~0.85 Hg 组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料在实验中比较常用，且在计算中能够提供相对一致的背景势从而有利于计算收敛。在计算中我们考虑了替位掺杂、间隙位掺杂和复合缺陷掺杂等不同的掺杂情况，其中间隙位点缺陷掺杂又包括分裂位 (split)、四面体位 (tetrahedral)，和六边形位 (hexagonal) 三种情况 (如图 6-1 所示)，并考察了 As 和 Sb 在这些掺杂形态下所造成的不同晶格弛豫。晶格优化时所有原子弛豫直至总能最低，能量收敛判据为 0.001 eV，Hellmann-Feynman 力收敛判据为 0.01 eV/Å。

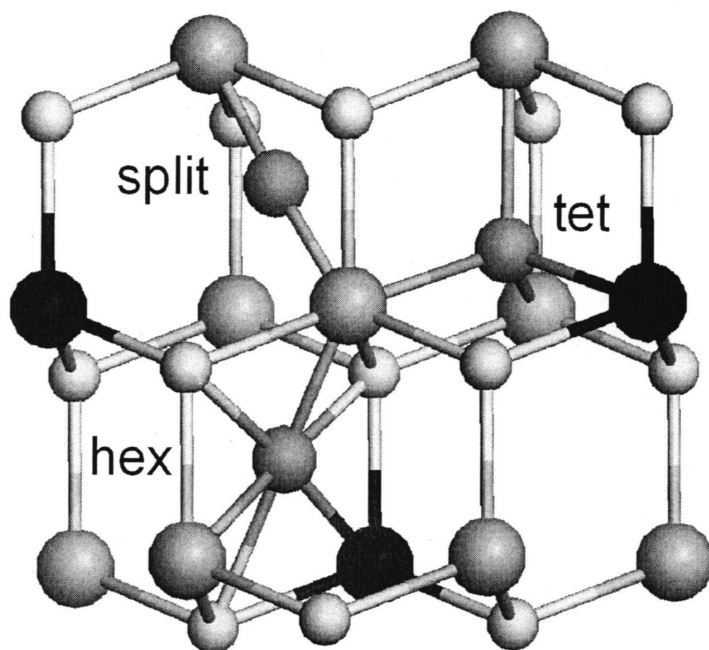


图 6-1. $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 晶格中的三种间隙位掺杂位置：分裂位 (split)、四面体位 (tet)、六边形位 (hex)，垂直纸面为 $\langle 2-1-1 \rangle$ 方向。图中浅色小球、深色大球、浅色大球分别代表 Te、Cd、Hg 原子，间隙掺杂位置用中等大小球标示出。

6.3 结果与讨论

6.3.1 替位掺杂

As 和 Sb 的替位掺杂点缺陷构型比较类似，但是由于 Sb 的原子半径较大，掺杂 Sb 原子与 Te 或 Cd/Hg 的成键情况与掺杂 As 原子有所不同。对于 $\text{As}_{\text{Hg}}/\text{As}_{\text{Te}}$ 点缺陷而言，As-Te/As-Hg 键长分别为 2.78 Å/2.56 Å；然而对于 $\text{Sb}_{\text{Hg}}/\text{Sb}_{\text{Te}}$ ，Sb-Te/Sb-Hg 的键长分别为 2.96 Å/2.69 Å。显然，Sb 的点缺陷替位掺杂显著地

扩大了周围晶格。然而 Sb 这种扩大晶格的作用并没有严重改变附近晶格环境的对称性，与 As 掺杂类似，Sb 的替位掺杂基本保持了四面体构型。此外，因为 Sb 具有与 As 一样的 s^2p^3 价电子构成，且在我们的计算中 As 的 $4p$ 轨道能量 (-5.12 eV) 与 Sb 的 $5p$ 轨道能量 (-4.95 eV) 比较接近，这些因素导致了 Sb 和 As 的点缺陷掺杂行为比较类似。

考虑到复合缺陷 $AS_{Hg}-V_{Hg}$ 在 As 掺杂 p 型激活过程中的重要地位，我们也考查了 Sb 的替位缺陷与 V_{Hg} 的相互作用。对于若干个 Sb_{Hg} 和 V_{Hg} 组成的复合缺陷 ($xSb_{Hg}-yV_{Hg}$) 其结合能计算如下：

$$E_b(xSb_{Hg}-yV_{Hg}) = E(xSb_{Hg}-yV_{Hg}) + (x+y-1) \times E(Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te) - xE(Sb_{Hg}) - yE(V_{Hg}) \quad (6-1)$$

其中 $E(xSb_{Hg}-yV_{Hg})$ 、 $E(Sb_{Hg})$ 、 $E(V_{Hg})$ 是各复合缺陷和点缺陷掺杂体系的总能， $E(Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te)$ 是未掺杂 $Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te$ 体系的总能。对于 $Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 和 $AS_{Hg}-V_{Hg}$ ，结合能计算结果分别为 -1.14 eV 和 -1.19 eV。除了结合能比较类似之外，Sb 和 As 与 V_{Hg} 耦合的复合缺陷掺杂的几何构型也比较一致：靠近 V_{Hg} 侧的 As-Te/ Sb-Te 键长略微缩短，而距离较远的 As-Te/ Sb-Te 键被拉伸。这些结果表明，尽管 Sb 原子有较大的共键半径，但是在替位点缺陷掺杂以及与单个 V_{Hg} 耦合的复合缺陷掺杂情况下，其掺杂行为与 As 比较类似。

除了 $AS_{Hg}-V_{Hg}$ 之外，根据段鹤^[22]等人的计算结果， AS_{Hg} 可以与更多的 V_{Hg} 耦合形成 $AS_{Hg}-2V_{Hg}$ 三缺陷耦合复合缺陷构型。所以，我们可以推断类似 $2AS_{Hg}-V_{Hg}$ 的三缺陷耦合构型也是合理的。因此，我们建模计算了 $2AS_{Hg}-V_{Hg}$ 和 $2Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 的三缺陷耦合构型的掺杂特性。从几何构型角度来看， $2Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 与 $2AS_{Hg}-V_{Hg}$ 相比有很大不同： $2Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 的缺陷构型呈现“双键断裂”特征，复合缺陷结构中有两 Sb-Te 断裂伴随一个新的 Te-Te 键形成，如图 6-2 所示。这一结构与第四章中研究的 $2Te_{Hg}-V_{Hg}$ 复合缺陷构型比较类似。通过公式 6-1 的结合能计算，我们发现由点缺陷 Sb_{Hg} 和 V_{Hg} 形成 $2Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 的结合能 (-1.99 eV) 大于由 AS_{Hg} 和 V_{Hg} 形成复合缺陷 $2AS_{Hg}-V_{Hg}$ 的结合能 (-1.89 eV)，证明在 $2Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 的双键断裂缺陷结构中新 Te-Te 键的形成放出较多能量，导致 $2Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 复合缺陷构型比较稳定。由于这种稳定双键断裂 $2Sb_{Hg}-V_{Hg}$ 复合缺陷的形成过程中 V_{Hg} 被破坏，且新生成的 Te-Te 键占据了 Te 原子的位置，因此 Berding 的 V_{Hg} 主导 p 型激活模型不再适用，即 Sb 原子很难通过 V_{Hg} 移动到占据 Te 原子位置。然而，Biquard 等人提出的非替位掺杂 p 型激活模型仍然可能适用，这一部分内容将在下节中详述。

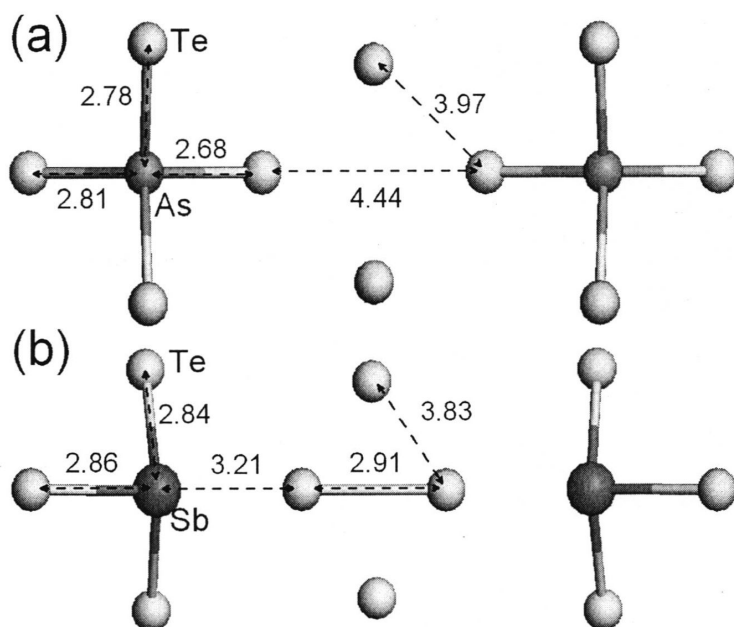


图 6-2. $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 晶格中 (a) $\text{As}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}\text{-As}_{\text{Hg}}$ 和 (b) $\text{Sb}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}\text{-Sb}_{\text{Hg}}$ 的复合缺陷构型，垂直纸面为 $\langle 001 \rangle$ 方向，虚线标示出了相关键长的数值（单位 Å）。

6.3.2 非替位掺杂

根据 Biquard 等人的非替位 As 掺杂复合缺陷掺杂图像，类似 As_{Hg_8} 的复合缺陷是以非替位掺杂 As 原子为中心形成的。因此，研究 V 族元素 Sb 的非替位掺杂行为同样具有重要意义。根据 Fahey^[23]等人的研究间隙位的掺杂原子能够造成晶格畸变，这种晶格畸变可能由掺杂原子和晶格原子之间的非库伦相互作用导致。对于原子序数较大的 Sb 原子，其非替位掺杂造成的晶格畸变理论上要比 As 掺杂的情况强烈。图 6-1 给出了间隙位掺杂的三种可能掺杂位置：分裂位（split site）、四面体位（tetrahedral site）、六边形位（hexagonal site）。其中四面体位包含四面体顶点为阴离子/阳离子两种可能的情况。在我们的计算中，对于 As 掺杂和 Sb 掺杂它们的四面体位掺杂缺陷都没有能量优势，因为它们在 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 中的四面体位掺杂缺陷构型都维持了很高的对称性，基本维持了四面体构型，没有发生大的晶格畸变，也就没有诸如形成新键等降低掺杂体系总能的现象。然而，在分裂位和六边形位的间隙位 Sb 掺杂体系中均发生了较大的晶格畸变，如图 6-3 所示。在分裂位掺杂情况下，As 和 Sb 的掺杂几何构型比较类似：掺杂 As 和 Sb 原子与最近邻 Te 和 Hg 原子成键键长较短，因此使得 Te-Hg 键断裂，如图 6-3 (c) 和 (d) 以及表 6-1 所示。然而，对于六边形位掺杂，

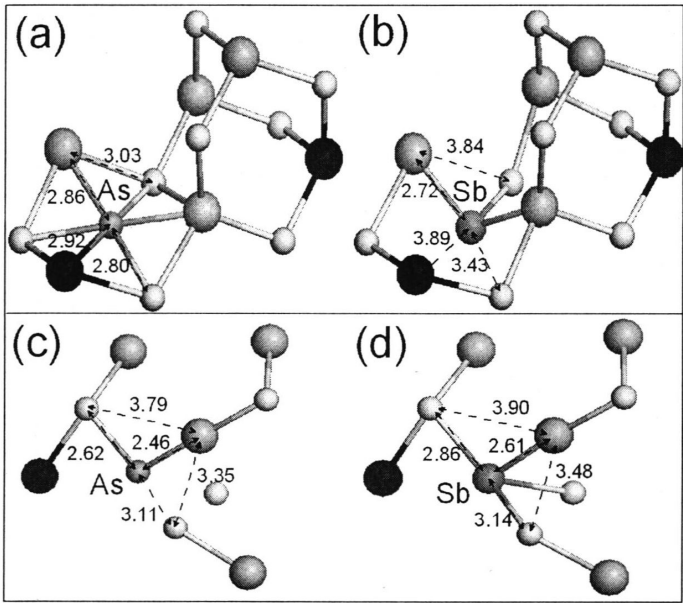


图 6-3. $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 晶格中的(a)/(b): 六边形位 As/Sb 掺杂, 以及(c)/(d): 分裂位 As/Sb 掺杂。相关原子间的距离 (单位 Å) 用虚线标示出。

掺杂 As 原子和 Sb 原子的行为不同: As 原子倾向于留在 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 晶格的 Te 原子和 Cd/Hg 原子构成的六元环中, 而 Sb 原子能够破坏 Te-Hg/Cd 键, 并且倾向于向最近邻阳离子移动而远离阴离子。产生这种现象的原因是 As 和 Sb 的共键半径之间的差距: As 原子的共价半径 (119 pm) 较小, 因而在间隙位掺杂情况下造成的晶格畸变比较有效; 而 Sb 原子的共价半径 (139 pm) 较大, 因此在间隙位掺杂情况下可以通过造成较大晶格畸变而与最近邻的 Hg 原子成键, 从而破坏 Te-Hg 键 (对于 As 和 Sb 掺杂 Te-Hg 键长分别为 3.03 Å 和 3.84 Å),

表 6-1. 图 6-3 中所示的六边形位和分裂位掺杂中 As/Sb 原子和最近邻 Te、Cd、Hg 原子的平均键长变化 (单位 Å), 以未掺杂的 As/Sb 掺杂 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 体系 ((a)和(b)为六边形位, (c)和(d)为分裂位) 为参考。各掺杂构型的能量变化 (以未掺杂 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 体系为参考) 同样给出, 单位为 eV。

		Hexagonal As	Hexagonal Sb	Split As	Split Sb
Bonds	$\Delta d(\text{As/Sb-Te})$	0.09	0.51	1.00	1.24
	$\Delta d(\text{As/Sb-Cd})$	0.24	1.21	0.98	1.03
	$\Delta d(\text{As/Sb-Hg})$	0.18	0.04	0.18	0.33
Energy	ΔE	-2.95	-2.36	-3.16	-2.58

如图 6-3 的(a)和(b)所示。Sb 在间隙位掺杂中的成键行为也可以从电荷密度图(图 6-4) 中看出。图 6-4 的(a)中显示出六边形间隙位掺杂的 As 原子与其最近邻的 6 个原子 (3 个 Te 原子、两个 Hg 原子和一个 Cd 原子) 均匀成键, 而(b)中的 Sb 原子在同样的掺杂位置则会导致比较严重的晶格畸变, 与两个 Hg 原子成键强烈而把 Te 原子推离 Sb 的近邻位置。导致这一现象的原因是 Sb 和 Te 的电负性 (2.05/2.12, Pauling 尺度) 均大于 Hg (2.00)。基于 Sb 原子具有较大的共价半径和较大的电负性这些性质, 我们可以推断在有较多间隙位 Hg 原子的情况下, Sb 掺杂在 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 晶格中更有可能形成参考文献[18]中提到的形如 SbHg_x 的复合缺陷。

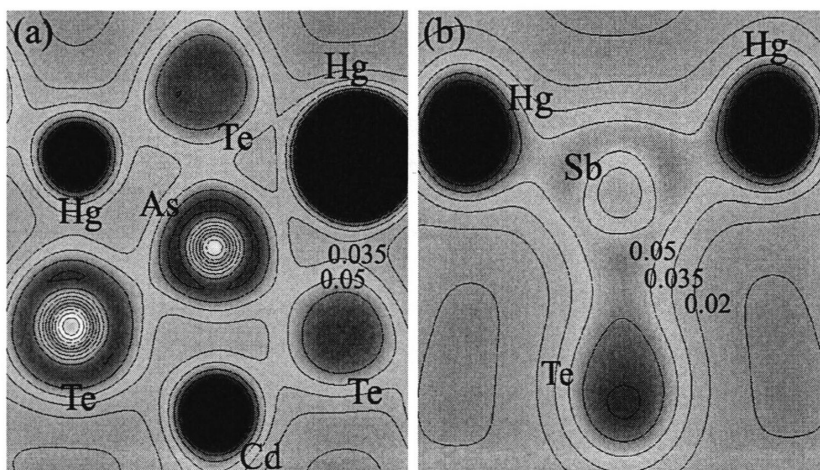


图 6-4. 对于(a) 六边形位 As, (b) 六边形位 Sb 掺杂情况下的电荷密度截面图, 截面由中心 As/Sb 原子的最近邻的三个原子确定, 康托线步长为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ e/a.u}^3$ 。

为了进一步探讨 As 和 Sb 非替位掺杂相关缺陷的稳定性, 基于 V_{Hg} 是原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的大量存在的本征缺陷^[3,13]这一事实, 我们计算了 As 和 Sb 非替位掺杂与 V_{Hg} 耦合的复合缺陷构型。间隙位的 As 和 Sb 可以“落入”阳离子空位从而形成 $\text{As}_{\text{Hg}}/\text{Sb}_{\text{Hg}}$ 替位缺陷, 因而 V_{Hg} 可以影响 As 和 Sb 非替位掺杂缺陷的稳定性。在这一计算中, 我们在间隙位掺杂的 As 或 Sb 原子附近引入一 V_{Hg} , 然后在 $V_{\text{Hg}}\text{As}_i/V_{\text{Hg}}\text{Sb}_i \rightarrow \text{As}_{\text{Hg}}/\text{Sb}_{\text{Hg}}$ 迁移路径上内插了一系列中间缺陷构型, 并对所有缺陷构型的总能进行计算, 计算结果如图 6-5 所示。图中可以看出复合缺陷 $V_{\text{Hg}}\text{As}_i$ 并不是一种稳定的缺陷构型, 因其总能远大于替位缺陷 As_{Hg} 的能量, 且跃迁势垒非常低 (38 meV), 所以 As_i 很容易占据 Hg 空位形成 As_{Hg} 稳定替位缺陷。这一算中所得出的 As 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的原位掺杂易形成 As_{Hg} 替位缺陷这一结论与实验结果比较一致^[3,7,8]。相反, 对于 Sb 的间隙位掺杂

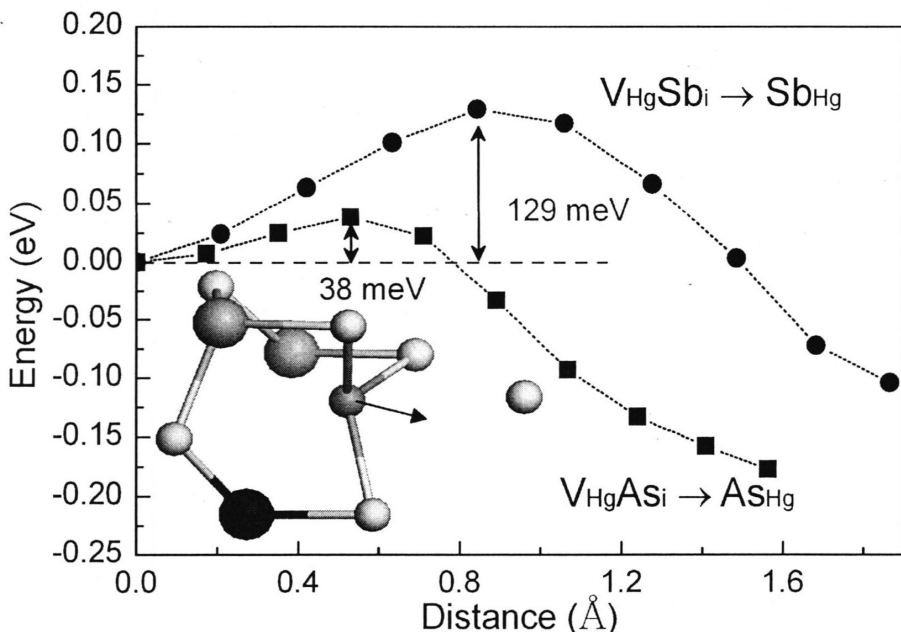


图 6-5. $V_{\text{HgSb}_i} \rightarrow \text{Sb}_{\text{Hg}}$ (圆形点) 和 $V_{\text{HgAs}_i} \rightarrow \text{As}_{\text{Hg}}$ (矩形点) 迁移过程的势垒和中间构型总能(相对值), V_{HgSb_i} 和 V_{HgAs_i} 的总能被置为零。 V_{HgAs_i} 的复合缺陷结构图以及 As 原子的迁移方向在示意图中给出。

与 V_{Hg} 耦合的情况, 如图所示 V_{HgSb_i} 和 Sb_{Hg} 的能量差要小于 As 掺杂的情况, 而且迁移势垒要比 As 掺杂情况下高的多 (129 meV), 证明 Sb 的间隙位掺杂与 V_{Hg} 耦合形成的复合缺陷相对稳定。这一结果证明了 Sb 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中具有以非替位掺杂缺陷作为主要缺陷形态的可能性。一般而言, V 族元素的间隙位点缺陷掺杂是 n 型掺杂, 但是基于本章以上的第一性原理计算内容, 结合 Biquard 等人的非替位复合缺陷掺杂的物理图像, 我们可以推断相对稳定的 Sb_i 点缺陷与 As_i 相比更易形成复合缺陷, 而且同样具有实现 p 型掺杂的潜力。因此, 如果在富 Hg 环境下原生生长 Sb 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料, 富 Hg 环境可以提供足够的 Hg 间隙位原子, 那么就很有可能不需退火就有大量形如 SbHg_x 的 p 型复合缺陷产生。从这个角度看, Sb 具有实现 p 型掺杂的潜力, 但是详细的论证必须基于 SbHg_x 复合缺陷的缺陷几何结构和电子结构的基础上才能进行, 这就要求我们在足够大的超胞中建立 SbHg_x 复合缺陷结构进行计算。

6.4 本章小结

本章中我们主要基于第一性原理计算研究了 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 中 As 和 Sb 的替

位和非替位掺杂缺陷的几何结构和电子结构。与 As 相比, Sb 具有较大的共价半径, 导致其间隙位掺杂的点缺陷和复合缺陷能造成比较明显的晶格畸变。基于间隙位 Sb 和 As 掺杂缺陷态的研究, 我们认为在 Biward 复合缺陷实现 p 型掺杂的框架下 SbHg_x 复合缺陷比 AsHg_x 更易形成。通过研究 $\text{V}_{\text{Hg}}\text{Sb}_i \rightarrow \text{Sb}_{\text{Hg}}$ 迁移路径, 我们发现 Sb 的间隙位掺杂相比 As 而言更稳定, 从而证明了通过 Sb 的非替位掺杂缺陷实现原位 p 型复合缺陷掺杂的可能性。尽管 Sb 的 p 型复合缺陷的几何结构和电子结构需要进一步研究, 本章的计算结果可以为 Sb 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中作为有效的 p 型掺杂源提供了有力证据, 并且补充了 V 族元素在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中掺杂行为的物理图像。

参考文献

- [1] D. Cahen and I. Lubomirsky, Percolation-controlled semiconductor doping[J], Chem. Mater., 1998, 10(10): 2596–2598.
- [2] K. D. Mynbaev and V. I. Ivanov-Omskii, Doping of epitaxial layers and heterostructures based on HgCdTe[J], Semiconductors, 2006, 40: 1–21.
- [3] M. A. Berding, A. Sher, and M. Van Schilfgaarde, Behavior of p-type dopants in HgCdTe[J], J. Electron. Mater., 1997, 26(6): 625–628.
- [4] M. Brown and A. F. W. Willoughby, Diffusion in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ and related materials[J], J. Cryst. Growth, 1982, 59(1–2): 27–39.
- [5] X. H. Shi, S. Rujirawat, R. Ashokan, C. H. Grein, and S. Sivananthan, Ionization energy of acceptors in As-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 1998, 73(5): 638.
- [6] H. R. Vydyanath, Amphoteric behaviour of group V dopants in (Hg, Cd)Te[J], Semicond. Sci. Technol., 1990, 5: S213.
- [7] H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, and C. M. Devaney, Electrical activity, mode of incorporation and distribution coefficient of group V elements in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown from tellurium rich liquid phase epitaxial growth solutions[J], J. Electron. Mater., 1987, 16(1): 13–25.
- [8] P. S. Wijewarnasuriya and S. Sivananthan, Arsenic incorporation in HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J], Appl. Phys. Lett., 1998, 72(14): 1694–1696.
- [9] S. Sivananthan, P. S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, H. R. Vydyanath, M. Zandian, D. D. Edwall, and J. M. Arias, Mode of arsenic incorporation in HgCdTe grown by MBE[J], J. Electron. Mater., 1997, 26(6): 621–624.
- [10] D. Edwall, E. Piquette, J. Ellsworth, J. Arias, C. H. Swartz, L. Bai, R. P. Tompkins, N. C. Giles, T. H. Myers, and M. Berding, Molecular beam epitaxy growth of high-quality arsenic-doped HgCdTe[J], J. Electron. Mater., 2004, 33(6): 752–756.
- [11] C. J. Summers, B. K. Wagner, and R. G. Benz II, Chemical beam epitaxy of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and related binaries[J], Prog. Cryst. Growth Charact., 1994, 29: 161.
- [12] L. H. Zhang, S. D. Pearson, W. Tong, B. K. Wagner, J. D. Benson, and C. J. Summers, P-type as-doping of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown by MOMBE[J], J. Electron.

- Mater., 1998, 27(6): 600–604.
- [13] J. E. Hails, S. J. C. Irvine, D. J. Cole-Hamilton, J. Giess, M. R. Houlton, and A. Graham, As doping in (Hg,Cd)Te: An alternative point of view[J], J. Electron. Mater., 2008, 37(9): 1291–1302.
- [14] M.A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde, A.C. Chen, and J. Arias, Modeling of arsenic activation in HgCdTe[J], J. Electron. Mater., 1998, 27(6): 605–609.
- [15] M. A. Berding and A. Sher, Arsenic incorporation during MBE growth of HgCdTe[J], J. Electron. Mater., 1999, 28(6): 799–803.
- [16] H. Duan, Y.Z. Dong, X.S. Chen, Y.H. Hu, Y.H. Wang, and W. Lu, Compensation mechanism for As donor in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$: The case of $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ pair, Phys. Lett. A, 2010, 374(43): 4471–4474.
- [17] H. Duan, X. Chen, Y. Huang, and W. Lu, First-principles study of arsenic impurity clusters in molecular beam epitaxy (MBE) growth HgCdTe[J], Solid State Commun., 2007, 143(10): 471–475.
- [18] X. Biquard, I. Alliot, and P. Ballet, Extended x-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe: p-type doping linked to nonsubstitutional As incorporation in an unknown AsHg_8 structure[J], J. Appl. Phys., 2009, 106(10): 103501.
- [19] F. Gemain, I. C. Robin, S. Brochen, P. Ballet, O. Gravrand, and G. Feuillet, Arsenic complexes optical signatures in As-doped HgCdTe[J], Appl. Phys. Lett., 2013, 102: 142104.
- [20] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J], Phys. Rev. B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci., 1996, 6(1): 15–50.
- [22] H. Duan, Y. Z. Dong, Z. P. Lin, Y. Huang, X. S. Chen, and W. Lu, The important features of V_{Hg} -related defects in arsenic-doped HgCdTe[J], Solid State Commun., 2012, 152: 1725–1728.
- [23] P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, Point defects and dopant diffusion in silicon[J], Rev. Mod. Phys., 1989, 61: 289.

第七章 总结与展望

7.1 论文总结

碲镉汞材料中本征和掺杂缺陷态问题的研究对于碲镉汞材料生长和退火工艺的改善、第三代焦平面列阵器件性能和制造工艺的提高以及窄禁带半导体掺杂物理图像的完善都有着十分重要的意义。在本论文中,我们运用第一性原理理论方法研究了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的本征缺陷、As 掺杂和其他 V 族元素掺杂缺陷的掺杂行为,得到了一系列有意义的结果,具体内容包括:

1. 通过第一性原理缺陷形成能计算研究了砷掺杂碲镉汞体材料中本征缺陷和砷掺杂缺陷分布,通过详细的缺陷几何结构和电子结构分析了 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷的掺杂行为以及其两点缺陷之间的长程耦合作用。缺陷形成能的计算结果表明原生生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的 As 掺杂缺陷多以 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 等复合缺陷形态存在;As 源的不同掺杂形态 (As_4 、 As_2 或 As 单原子)会影响 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的 As 相关缺陷的形成能,尤其是二相产物 As_2Te_3 的形成能受 As 源形态影响较大:As 单原子掺杂会导致 As_2Te_3 的形成能在较广的 Te 和 As 的化学势范围内分布,即使是在富 Hg 条件下,As 单原子掺杂依然适合 As_2Te_3 形成。在复合缺陷 $\text{As}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 的几何结构和电子结构研究过程中我们发现 As_{Hg} 和 V_{Hg} 两种点缺陷在 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中存在一种长程耦合作用,通过结合能和缺陷几何形态分析我们得出这种长程耦合现象与 As_{Hg} 和 V_{Hg} 两种点缺陷造成晶格弛豫的不同行为有关: As_{Hg} 和 V_{Hg} 分别会对周围晶格起扩张和收缩作用,二者耦合的综合作用导致两点缺陷连线上的原子弛豫加剧。电子结构方面,我们发现这种长程耦合作用将会在禁带内引入一系列深能级,且能级的位置与两点缺陷的间距相关,其根源在于随着 As_{Hg} 和 V_{Hg} 距离的增加二者耦合强度变化导致的 $\text{As}_{\text{Hg}}:\text{Te}$ 原子和 $\text{V}_{\text{Hg}}:\text{Te}$ 原子的态密度局域化特征不同:随着 V_{Hg} 逐渐远离 As_{Hg} , $\text{V}_{\text{Hg}}:\text{Te}-p$ 态逐渐趋向于局域在价带顶附近,而 $\text{As}-s+p$ 和 $\text{As}_{\text{Hg}}:\text{Te}-p$ 态逐渐向低能量端移动,最终导致价带顶附近的总态密度类似于单点缺陷 V_{Hg} 掺杂的情形。这些结果能为实验中发现的砷相关复合缺陷的来源以及掺杂行为的描述提供理论基础,同时也为砷掺杂碲镉汞材料中电学补偿效应的理论解释提供了新的视角。
2. 运用第一性原理总能和电子结构计算研究了碲镉汞材料中 Te 反位 (Te_{Hg}) 相关缺陷的掺杂行为。在这一研究中,我们发现 Te 反位与汞空位耦合形

成的多种复合缺陷 ($x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$) 是碲镉汞材料中复杂深能级的来源之一, 并通过计算其几何结构和电子结构详细描述了其掺杂行为。在这些 Te_{Hg} 相关复合缺陷中我们发现一种具有“双键断裂”特征的 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 三点缺陷耦合结构有较低的缺陷形成能, 并通过缺陷几何结构分析和总能计算发现了这一较低缺陷形成能的根源是其双 V_{Hg} 空位结构被破坏和新生成的稳定 $\text{Te}-\text{Te}$ 键共同导致的对称性较高的五元环结构的形成。电子结构计算结果揭示了反位 Te 原子的 $5p$ 态在不同晶体场 (对应于不同复合缺陷 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 构型) 中不同程度的劈裂是禁带中复杂深能级的可能来源。对于双点缺陷耦合构型 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 而言, 由于 V_{Hg} 对 Te_{a} 原子周围的晶格对称性造成破坏, 导致了价带顶之上三个非简并 a_1 能级的产生; 而对于结构较复杂的三点缺陷耦合缺陷构型 $2\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 其独特的双键断裂特征导致 Te_{a} 原子处于对称性较高的晶体势中 (近似 C_{3v}), 因此仅分裂为 a_1 和 e_0 两个缺陷能级。这些复杂深能级在材料中可能起到载流子复合中心或者陷阱的作用, 从而影响器件性能。为了消除这些 Te_{Hg} 相关缺陷引入的复杂深能级, 根据缺陷形成能的计算结果, 我们提出了通过精确控制生长气氛和温度等条件减少复合缺陷 $x\text{Te}_{\text{Hg}}-y\text{V}_{\text{Hg}}$ 以及点缺陷 Te_{Hg} 、 V_{Hg} 生成的材料生长/退火工艺方案。

3. 提出了碲镉汞材料中砷掺杂 p 型激活路径的新的物理图像。我们系统地计算了间隙位迁移、汞空位调制迁移等多种砷掺杂 p 型激活路径的迁移势垒和起点/终点几何构型, 并提出了一种 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 主导的新的 p 型激活路径。这种 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 模型具有较低的迁移势垒 (0.92eV), 与 Berding 等人提出的汞空位模型的迁移势垒 (1.64eV) 相比有显著降低; 另外, 其 p 型激活的终点为 AsTe_2 复合缺陷, 不同于 Berding 模型中的点缺陷 (As_{Te}) 激活终点。通过电子结构计算我们发现这种这种 AsTe_2 复合缺陷可以实现 p 型掺杂的原因是缺陷结构中较强的 $\text{As}-\text{Te}$ 键导致了 $\text{As}-p$ 态与 $\text{Te}-p$ 态的态密度在价带顶附近强烈耦合, 进而导致了 $\text{As}-p$ 态电子的重分布。 AsTe_2 复合缺陷构型与 Biquard 等人在精细 x 光吸收谱实验中观察到的结果较为一致, 从而可以为最近碲镉汞材料实验领域内的一些新发现提供理论参考。
4. 探究了 V 族元素锑 (Sb) 在碲镉汞材料中作为 p 型掺杂源的可行性, 并分析了其掺杂行为与砷的不同之处。与 As 相比, Sb 具有更大的共价半径, 导致其在间隙位掺杂情况下有更大的晶格畸变。计算结果表明, Sb 的间隙位掺杂缺陷比 As 的更为稳定, 且在材料中有汞空位共存的情况下也能保持稳定构型, 因此间隙位 Sb 相关的复合缺陷有作为 p 型掺杂源的潜力。基于间隙位 Sb 和 As 掺杂缺陷态的研究, 我们认为在 Biquard 复合缺陷实

现 p 型掺杂的框架下 SbHg_x 复合缺陷比 AsHg_x 更易形成。这些计算结果为 Sb 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中可作为更有效的 p 型掺杂源提供了有力理论证据, 并且补充了 V 族元素在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中掺杂行为的物理图像。

7.2 后续工作展望

本论文基于第一性原理理论计算对碲镉汞材料中本征和掺杂缺陷态问题进行了一系列研究, 对于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的本征缺陷、 As 掺杂和其他 V 族元素掺杂缺陷的掺杂行为描述(缺陷几何构型、电子结构等)给出了一些结果, 但是现有工作中仍有许多地方需要完善, 也有许多问题值得继续深入探讨。未来的理论计算工作开展主要包括以下几个方面:

1. 对于 As 掺杂复合缺陷部分的研究内容, 考虑使用 512 原子乃至更大的超胞建立 Biquard^[1]等人在 X 射线吸收精细结构实验中发现的 AsHg_8 复合缺陷结构, 研究其几何构型能否稳定存在以及其电子结构和其他掺杂特性。
2. 对于其他 V 族元素掺杂, 特别是非替位掺杂问题的研究, 考虑 N 、 P 等其他原子序数小于 As 的元素在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶格中的掺杂行为, 研究其实现非替位掺杂和复合缺陷掺杂的可行性, 筛选其中可能的 p 型掺杂缺陷形式, 以得到 V 族元素在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中掺杂行为的完整物理图像。
3. 继续探索 MBE 实验中 Sb 代替 As 作为 p 型掺杂源的可行性, 对 Sb 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的各种可能的复合缺陷形态的电子结构进行深入研究, 按照 As 掺杂 p 型激活问题的研究范式一方面寻找其复合缺陷实现 p 型激活的路径, 另一方面寻找具有较低缺陷形成能、不需退火就在原生生长材料中稳定存在的 p 型掺杂复合缺陷形式。
4. 对于 As 掺杂的 p 型激活路径问题, 基于本论文已有的结果继续对 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 主导的 p 型激活路径的起始态终态缺陷构型进行研究, 通过更为详细的电子结构计算分析其实现 p 型激活的原理, 并探索其他可能的 p 型复合缺陷的形成路径。

参考文献

- [1] X. Biquard, I. Alliot, and P. Ballet, Extended x-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe : p-type doping linked to nonsubstitutional As incorporation in an unknown AsHg_8 structure[J], J. Appl. Phys., 2009, 106(10): 103501.

附录 A 一些窄禁带半导体材料的物理性质

材料种类	禁带宽度		本征载流子浓度		介电常数	电子迁移率		空穴迁移率	
	E_g (eV)		n_i (cm^{-3})		ϵ	μ_e ($10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$)		μ_h ($10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$)	
	77 K	300 K	77K	300K		77K	300K	77K	300K
InAs	0.414	0.359	6.5×10^3	9.3×10^{14}	14.5	8	3	0.07	0.02
InSb	0.228	0.18	2.6×10^9	1.9×10^{16}	17.9	100	8	1	0.08
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	0.66	0.75		5.4×10^{11}	14.6	7	1.38		0.05
PbS	0.31	0.42	3×10^7	1.0×10^{15}	172	1.5	0.05	1.5	0.06
PbSe	0.17	0.28	6×10^{11}	2.0×10^{16}	227	3	0.10	3	0.10
PbTe	0.22	0.31	1.5×10^{10}	1.5×10^{16}	428	3	0.17	2	0.08
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	0.1	0.1	3×10^{13}	2.0×10^{16}	400	3	0.12	2	0.08
$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.2$)	0.1	0.1	3.2×10^{13}	2.3×10^{16}	18.0	20	1	0.044	0.01
$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.3$)	0.25	0.25	7.2×10^8	2.3×10^{15}	16.7	8	0.6	0.044	0.01

附录 B 文中涉及到的点群的特征标表

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

附录 B 文中涉及到的点群的特征标表(续)

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

1987年4月20日出生于山东省青州市。

2005年9月——2009年6月，于南京大学物理系获得学士学位。

2009年9月——2014年6月，于中国科学院上海技术物理研究所攻读博士学位。

获奖情况：2011年1月——2013年1月，获得中科院上海技术物理研究所三等奖学金；

2014年1月，获得中科院上海技术物理研究所二等奖学金；

2014年1月，获得中科院上海技术物理研究所“三好学生”称号。

2014年5月，获得中科院上海技术物理研究所“优秀毕业生”称号。

已发表（或正式接受）的学术论文：

期刊论文：

1. **Ziyan Wang**, Yan Huang, Wen Lei, Xiaoshuang Chen, Huxian Zhao, Xiaohao Zhou, and Wei Lu, Structural and energetic analysis of Group-V impurities in p-type HgCdTe: The case of As and Sb, J. Electron. Mater., 2014 (Accepted).
2. **Ziyan Wang**, Yan Huang, Xiaoshuang Chen, Xiaohao Zhou, Huxian Zhao, and Wei Lu, Characterization of Te-antisite-related defects in HgCdTe, Phys. Lett. A, 2013, 377(38):2663–2667.
3. **Ziyan Wang**, Yan Huang, Xiaoshuang Chen, Huxian Zhao, Wen Lei, and Wei Lu, Interaction between As_{Hg} and V_{Hg} in arsenic-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, J. Electron. Mater., 2013, 42(11):3054–3058.
4. **Ziyan Wang**, Yan Huang, Xiaoshuang Chen, Xiaohao Zhou, and Wei Lu, First-principles study of defects in as-grown arsenic-doped HgCdTe, Adv. Sci. Lett., 2013, 19: 1628–1631.
5. 黄燕, **王子言**, 段鹤, 陈效双, 孙立忠, 陆卫. As_{Hg} 与 V_{Hg} 在碲镉汞中掺杂行为第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44(4): 350–359.

会议论文:

1. **Ziyan Wang**, Yan Huang, Wei Lu, and Xiaoshuang Chen, First-principles study of defects distribution with different arsenic doping source in HgCdTe, 2012 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), Wollongong NSW, Australia, Sept. 23–28, 2012 (Poster).
2. **Ziyan Wang**, Yan Huang, Xiaoshuang Chen, Huxian Zhao, and Wei Lu, Interaction between As_{Hg} and V_{Hg} in arsenic-doped $Hg_{1-x}Cd_xTe$, 2012 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials, Seattle, USA, Nov. 27–29, 2012 (Poster).
3. **Ziyan Wang**, Yan Huang, Xiaoshuang Chen, Huxian Zhao, Xiaohao Zhou, and Wei Lu, Structural and energetic analysis of Group-V impurities in *p*-type HgCdTe: The case of As and Sb, 2013 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials, Chicago, USA, Oct. 1–3, 2013 (Poster).

参加的研究项目及获奖情况:

1. 国家自然科学基金(61006091): 碲镉汞材料 *p* 型掺杂激活的微观途径和自补偿效应的机理研究;
2. 国家自然科学基金委重点项目(10734090): 第三代焦平面 HgCdTe 材料的量子特征态研究;
3. 国家自然科学基金委重大课题(61290301): 长波红外探测材料与器件的机理研究;
4. 上海市自然科学基金(09ZR1436100): 砷在碲镉汞材料中 *p* 型掺杂微观机理研究。