

文章编号: 1672-8785(2022)11-0008-06

## 掺 In 碲镉汞的光学和电学性能研究

牛佳佳 刘朋超 王 丹 李 乾 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

**摘 要:** 碲镉汞材料的电学、光学性能直接影响红外探测器的性能, 掺杂是一种有效提高材料性能的手段, 因此碲镉汞材料的相关掺杂研究至关重要。利用步进式扫描傅里叶红外调制光致发光(Fourier Transform Infrared Modulated Photoluminescence, FTIR-PL)测试仪对不同退火条件下的掺 In 碲镉汞材料进行了变温测试, 降低了实验过程中的信噪比, 获得了较好的光谱图。在此基础上结合霍尔测试结果, 分析了由温度变化导致的能级位置变化以及不同退火条件处理后碲镉汞材料的发光峰强度和位置的变化。

**关键词:** 分子束外延; 掺 In 碲镉汞; 光致发光光谱; 载流子浓度; 变温

**中图分类号:** TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.11.002

## Optical and Electrical Characteristics of In-doped HgCdTe

NIU Jia-jia, LIU Peng-chao, WANG Dan, LI Qian, SHE Wei-lin

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

**Abstract:** The electrical and optical properties of narrow gap semiconductor mercury cadmium telluride materials directly affect the performance of infrared detectors. Doping is an effective means to improve the material properties, so it is very important to study the doping of mercury cadmium telluride materials. A step-scanning Fourier transform infrared modulated photoluminescence (FTIR-PL) spectrometer was used to measure the temperature change of In-doped mercury cadmium telluride in different annealing conditions. The signal-to-noise ratio (SNR) during the experiment was reduced and a better spectra was obtained. Based on the results, combining the Hall data, the change of energy level position caused by temperature change was analyzed as well as the change of luminescent peak intensity and position of mercury cadmium telluride materials after different annealing conditions.

**Key words:** MBE; In-doped HgCdTe; photoluminescence spectrum; carrier concentration; variable temperature

### 0 引言

红外探测器涉及到国防和民生的方方面面, 其重要性可见一斑。作为当前应用最广泛

的红外材料之一, 碲镉汞材料通过调节组分能够实现带隙连续可调, 其波长可覆盖红外全波段<sup>[1]</sup>。基于液相外延技术制备的碲镉汞薄膜需

收稿日期: 2022-07-22

作者简介: 牛佳佳(1994-), 女, 山西晋城人, 硕士, 主要从事红外材料研究与测试。

E-mail: niujj1222@163.com

采用碲镉汞衬底来减小晶格失配, 但是薄膜材料存在表面起伏较大以及横向、纵向组分不均匀等问题, 对实际工艺提出了更高的要求。分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)工艺将硅作为衬底, 在低维结构界面具有较好的调控能力。采用该方法生长的薄膜具有较好的平整度<sup>[2]</sup>。已知的碲镉汞的电学和光学性能可以通过掺杂的手段来提升。常见的 p 型掺杂选用 As 或 Au 元素, n 型掺杂选用 In 元素。相较于本征掺杂, 上述掺杂方法能更好地提升材料的少子寿命, 降低器件的暗电流<sup>[3]</sup>。然而横向不均匀是由缺陷还是由组分差异造成的仍没有明确的研究结果, n 型掺杂影响材料带边能量位置的相关理论也尚不完善。众多研究表明, 退火对材料来说能消除缺陷的影响, 然而造成这种影响的机制仍然不明确, n 型掺杂碲镉汞材料的退火条件仍是未知的。

本文对 MBE 生长的经不同条件处理的中波掺 In 碲镉汞进行了 10~275 K 的变温光致发光谱研究以及低温霍尔测试和少子寿命测试。利用 FTIR-PL 测试系统获得了该材料在不同温度下的截止波长以及波长随温度变化的关系, 推算出禁带宽度随温度的变化关系, 从而分析了材料带边结构的变化。利用微分霍尔测试仪和少子寿命测试仪获得了不同样品的载流子浓度、迁移率和少子寿命等信息, 并分析了其电学性能差异化的原因。

## 1 实验方案

本文中实验样品均采用 MBE 技术制备, 设备由芬兰 DCA 仪器公司生产, 衬底采用洁净的 3 in 硅片, 生长温度和 In 源功率固定。为降低硅衬底和碲镉汞的晶格失配, 在生长碲镉汞之前生长了 8  $\mu\text{m}$  厚的 CdTe 缓冲层。制备的掺 In 碲镉汞的厚度为 6.28  $\mu\text{m}$ , 对应碲镉汞的镉组分为 0.2919。对获得的样品进行裁片。退火后采用自然降温方式, 对经不同退火处理的样品进行光学和电学性能测试。

光学性能测试采用 FTIR-PL 联用系统, 其主要组成部分是激光器、锁相放大器、斩波

器、傅里叶红外光谱仪和温度控制器等。激光照射到样品表面, 使电子跃迁到高能态, 产生光生电子-空穴对; 通过释放声子弛豫到带边, 被带边能级或局域态俘获, 此时在带边分布的光生电子和空穴复合, 释放能量, 这就是 PL 信号。将 PL 信号放大, 作为傅里叶红外光谱仪的入射光源。但在 3~10  $\mu\text{m}$  波段, 探测器的响应率急剧下降。此时单纯地将黑体辐射作为背景扣除后得到的红外 PL 光谱是不可靠的。因此, 本测试方法中使用  $\text{N}_2$  包裹光路, 采用步进扫描调制方法进行测试。激光器的功率为 50 mW。利用调制方法使样品信号振荡, 使其与背景的直流信号区分开。然后解除调制频率和锁相放大积分时间的限制, 以降低背景信号和提高样品信号。

电学测试主要包括霍尔测试和少子寿命测试。在霍尔测试中, 样品采用范德堡法焊接。将焊线通过钢球连接到样品的四个角上, 形成欧姆接触, 测量载流子浓度和迁移率<sup>[5]</sup>。磁场方向与样品垂直。通过液氮对样品进行降温。少子寿命测试采用微波探测光电导法(Microwave Detection Photoconductance, MDP)。在激光照射下样品反射微波能量的变化与样品电导率的变化成正比。通过探测反射微波能量的变化分析电导率的变化, 从而得到少子寿命的相关信息。实验所用设备型号为 MDPpro, 激光器波长为 980 nm。所有测试均在液氮环境下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光学测试及分析

将 MBE 制备的原生掺 In 碲镉汞片记作 sample-A。在 10~250 K 范围内样品发光峰随温度变化的曲线如图 1 所示。为方便分析, 对光谱进行了归一化处理。从图 1 中可看出, 高、低能峰显著分离, 说明 PL 复合过程涉及两类有效质量相差极大的载流子。随着温度的升高, 各成分峰的猝灭速率完全不同, 且峰位向高能方向移动, 半峰宽逐渐增大。图中 A 峰在低温下不明显, 到高温区域逐渐显示。高

能端不存在发光峰，经分析认为此峰位与带带跃迁有关。与 B 峰相关的跃迁和峰位变化不随温度的变化而变化，可能与 SRH、Auger 非辐射复合通道的激活有关，是辐射复合的通道。可认为 B 峰是施主-受主对的跃迁结果。C 峰

在低温下较明显。随着温度升高，峰位向高能方向移动，可认为是 In 掺杂在能带上的显示，判定 C 峰是由掺杂原子相关的杂质态造成的跃迁结果。在温度升高过程中，两种峰位存在竞争行为，是由载流子复合通道的差异造成的。

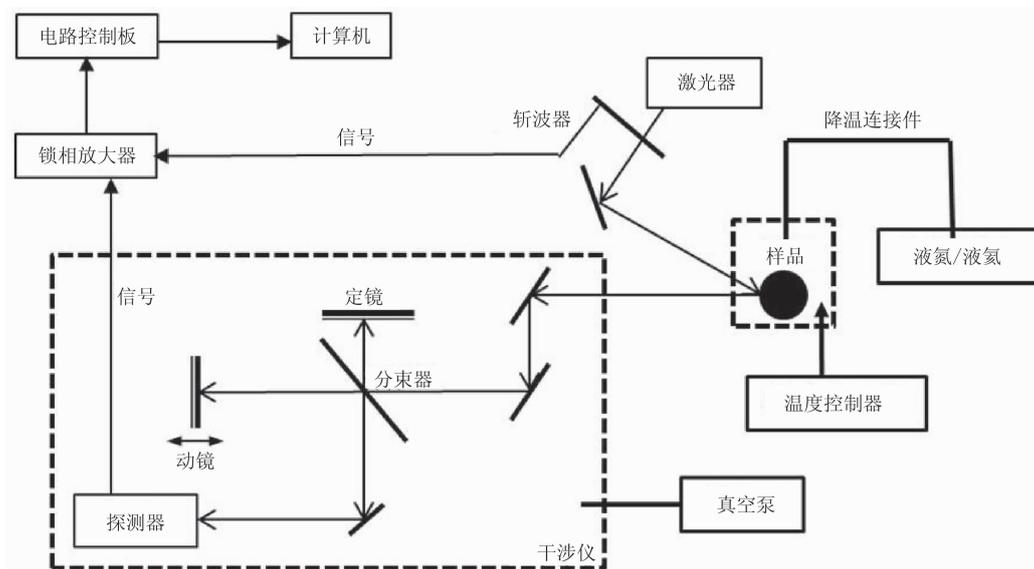


图 1 基于步进傅里叶变换红外光谱仪的 PL 内部结构图<sup>[4]</sup>：样品激发出的光经锁相放大后作为傅里叶变换红外光谱仪的入射光被探测分析

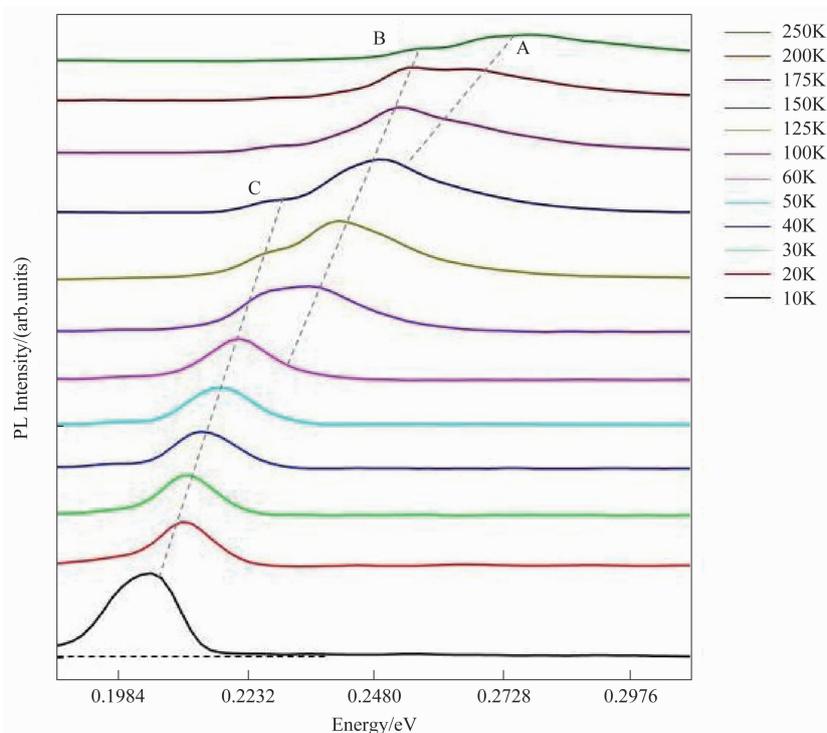


图 2 sample-A 的变温 PL 谱图：温度变化范围为 10~250 K，A、B、C 峰是温度变化过程中不同能级跃迁的表现结果

为进一步探索不同退火条件对掺 In 碲镉汞材料的影响, 对 sample-A 进行两种条件的退火: (1) 250°C 24 h; (2) 先 380°C 4 h, 然后 250°C 24 h。将样品分别记作 sample-B 和 sample-C。图 3 为两种退火条件下的变温光致发光光谱图。经 250°C 24 h 退火处理后, 图 3(a) 中 sample-B 样品的峰位发生了较大的变化。随着温度的升高, 所有峰位仍然向高能峰方向移动。这说明各个复合通道之间存在一定的耦合: 60 K 以上的峰值随温度升高同时降低。A 峰在较高温度下出现, 说明该退火条件对此处跃迁无影响。与 B 峰相关的跃迁仍然是施主-受主对跃迁, 因此不随温度变化; 但在 100 K 下 B 峰的强度存在一定程度的增强, 说明一部分辐射复合转移到 B 峰的通道上。C 峰在低温下不再明显, 在 40 K 下才开始呈现出明显的峰位, 且随温度升高向高能峰移动。这可能是因为在较低的温度下, 被激发的电子跃迁到了与掺杂原子相关的杂质态; 随着温度升高, 不再存在这个杂质态。因此, 在高温下这个峰逐渐消失。

图 3(b) 为经高温退火加低温退火的 sam-

ple-C 的 PL 谱图。此样品的 A 峰基本不存在, 这可能是部分缺陷被消除的结果。B 峰在低温中明显尖锐, 随着温度升高而向高能峰移动, 但在高温下测试的半峰宽较大, 其变化仍与施主-受主对相关。C 峰在 20 K 下很明显, 说明样品内仍存在与 In 相关的杂质态, 但是 40 K 时已不再显现出。经本退火处理后, 这种杂质态的存在并不会影响 77 K 下红外探测器的工作状态。这种高能量过程中峰逐渐消失有可能是两种原因: (1) 温度升高后光生载流子稳定地存在于能带或者能级中, 光生电子和空穴不再发生相关复合; (2) 几种复合通道相互交叠, 温度升高后光生载流子借助其他通道快速弛豫到低能量通道上, 导致本通道的峰逐渐消失。具体是二者中的哪一个原因, 仍需设计实验进行分析。

经对比分析, 与持续低温退火相比, 高温退火加低温退火消除了一部分缺陷, 实现了损伤修复的目的。但在低温下仍然存在一些相关的杂质态, 具体的退火条件和 In 掺杂对施主-受主对数目的影响仍需进一步探索和分析。

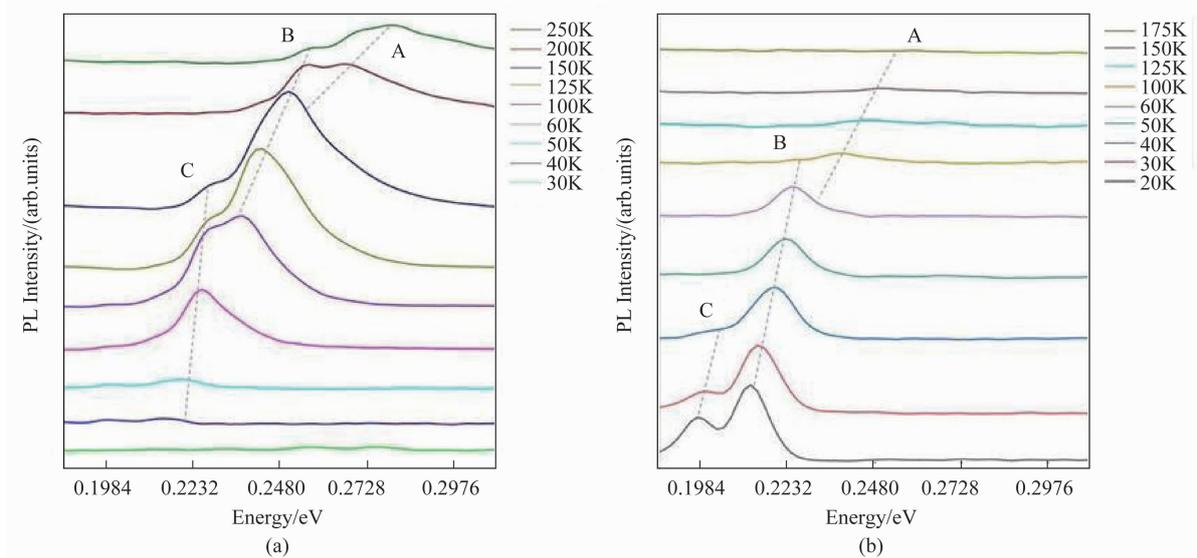


图 3 两种退火条件下掺 In 碲镉汞的变温 PL 谱图: (a) 250°C 24 h 退火, 温度测试范围为 30~250 K; (b) 380°C 4 h、250°C 24 h 退火, 温度测试范围为 20~175 K。A、B、C 峰是温度变化过程中不同能级跃迁的表现结果

## 2.2 电学测试及分析

鉴于以上 PL 谱图测试结果, 选取 sample-A 和 sample-B, 测试其电学性能, 包括霍尔测试和少子寿命测试, 具体测试参数和结果如表 1 所示。霍尔测试的磁场强度为 0.1 T, 测试温度为 77 K。由表 1 中的结果可知, 电子的迁移率高于空穴的迁移率, 两个样品均表现为 n 型。本测试中, 样品的电学性能均匀, 霍尔浓度  $n_H$  通过式(1)计算:

$$n_H = \frac{1}{R_H q} \quad (1)$$

表 1 退火前后掺 In 碲镉汞的电学性能对比

样品	Sample-A	Sample-B
测试温度	77 K	77 K
磁场强度	0.1 T	0.1 T
n/p 导电类型	n	n
厚度/ $\mu\text{m}$	6.28	6.28
载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	$9.12 \times 10^{15}$	$1.054 \times 10^{16}$
迁移率/ $(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	28346	30231
电阻率/ $(\Omega\cdot\text{cm})$	0.024222	0.019656
少子寿命/ $\mu\text{s}$	0.152	0.163

式中,  $R_H$  为霍尔系数,  $q$  为电子电量。

从表 1 中可知, 原生片和退火片的载流子浓度分别为  $9.12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  和  $1.054 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 与之相对应的迁移率分别为  $28346 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  和  $30231 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。经对比可发现, 退火之后样品的载流子浓度有提升但变化幅度较小, 迁移率和载流子浓度的变化趋势相同, 电阻率略有降低。退火进一步提升了 In 掺杂在碲镉汞中的分布均匀性, 同时 In 作为受主掺杂, 使电子导电成为主导导电类型。

为进一步观测 In 掺杂退火前后的表面差异, 对两个样品进行了少子寿命测试。采用 MDP 法对 n 型碲镉汞材料进行了测试。图 4 为 sample-A 和 sample-B 的少子寿命分布图和数值统计图。二者的平均值分别是  $0.152 \mu\text{s}$  和  $0.163 \mu\text{s}$ 。退火使少子寿命略有提升且表面分布更加均匀。结合霍尔测试结果可以发现, 退火使少子寿命和载流子浓度同时升高, 载流子迁移率得到显著提升。这是因为此处理方法减少了材料表面的缺陷, 降低了材料表面的

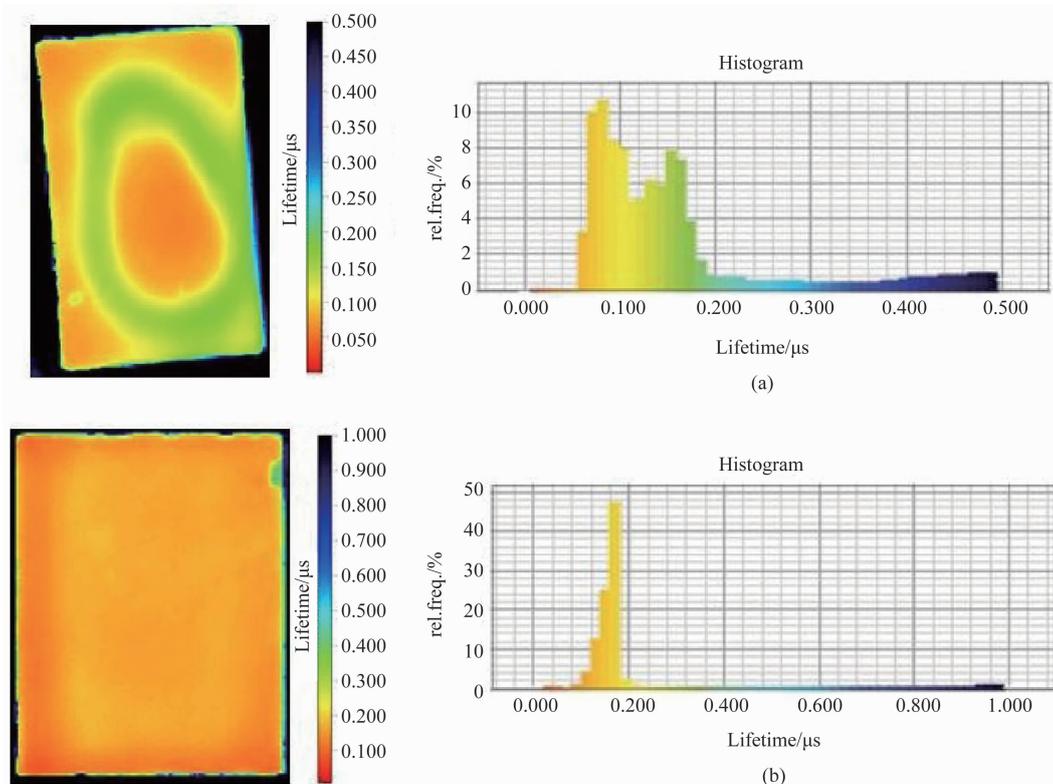


图 4 少子寿命和正态分布图: (a) sample-A; (b) sample-B

电子-空穴对的复合速率。

#### 4 结束语

本文详细对比了 MBE 生长的掺 In 碲镉汞在 250℃ 24 h 和 380℃ 4 h、250℃ 24 h 两种不同退火条件下的变温 PL 测试和电学测试。从 10 K 到 275 K 的温度变化过程中, 碲镉汞材料的峰位随着温度升高向高能方向移动, 伴随着部分峰消失和新峰出现。经对比发现, 高温退火加低温退火比持续低温退火消除了更多的缺陷, 提高了 In 掺杂碲镉汞的载流子浓度和少子寿命。然而造成光谱中峰位变化的复合机制仍不清晰, 在退火过程中 In 原子发挥的作用仍需进一步探索。

#### 参考文献

- [1] Lindle J R, Bewley W W, Vurgaftman I, et al. HgCdTe Negative Luminescence Devices with High Internal and External Efficiencies in the Midinfrared [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**: 241119.
- [2] Lyon T J, Rajavel R D, Vigil J A, et al. Molecular-beam Epitaxial Growth of HgCdTe Infrared Focal-plane Arrays on Silicon Substrates for Mid-wave Infrared Applications [J]. *J Electronic Mat*, 1998, **27**(6): 550–555.
- [3] Lee T S, Garland J, Grein C H, et al. Correlation of Arsenic Incorporation and Its Electrical Activation in MBE HgCdTe [J]. *J Electronic Mat*, 2000, **29**(6): 869–872.
- [4] Shao J, Lu W, Lu X, et al. Modulated Photoluminescence Spectroscopy with a Step-scan Fourier Transform Infrared Spectrometer [J]. *Rev Sci Instrum*, 2006, **77**: 063104.
- [5] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.