

文章编号: 1672-8785(2011)12-0001-09

碲镉汞材料导电类型转换研究的发展

王忆锋 余连杰 胡为民

(昆明物理研究所, 云南昆明 650223)

摘 要: 导电类型转换 (CTC) 描述了掺杂或非故意掺杂碲镉汞 (MCT) 材料导电特性的 p-to-n 或 n-to-p 的改变过程。对 CTC 机制的深入理解涉及物理、电学和化学等多种学科。迄今为止的相关进展主要是经验性的。主要通过对近年来部分英文文献进行归纳分析, 以离子束研磨工艺为重点, 介绍了 MCT/CTC 的研究进展。

关键词: 碲镉汞; 红外探测器; 导电类型转换; 离子束研磨

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.12.001

Research Progress of Conductivity Type Conversion of Mercury Cadmium Telluride Material

WANG Yi-feng, YU Lian-jie, HU Wei-min

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: Conductivity type conversion (CTC) describes the process resulting in a p-to-n or n-to-p conductivity change in doped or unintentionally doped mercury cadmium telluride (MCT) materials. The thorough understanding of CTC mechanisms involves the knowledge of diverse fields of electrical science, physics, chemistry and etc.. The related progress to date has been primarily empirical. By summarizing and analyzing some related papers published in recent years, this review describes the MCT/CTC research progress of MCT/CTC with emphasis on ion beam milling techniques.

Key words: mercury cadmium telluride; infrared detector; conductivity type conversion; ion beam milling

0 引言

碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 以下简称为 MCT, 其中 x 为材料组分) 是迄今为止用于制备红外探测器的最为重要的半导体材料 (其中最令人关注的是 $x > 0.2$ 的 MCT 材料^[1])。第二、三代 MCT 红外探测器一般为光伏器件, 其核心是 pn 结。pn 结的制备同时需要 p 型材料和 n 型材料。由于原生 MCT 材料或为 p 型和 n 型, 人们首先要在原生 MCT 材料的某一特定区域实现 $p \rightarrow n$ 或者 $n \rightarrow p$ 的导电类型转变 (Conductivity Type Conversion,

CTC^[1]) 或反型, 这样才能制作 pn 结。本文主要根据近年来的部分英文文献资料, 以离子束研磨 (Ion Beam Milling, IBM) 工艺为重点, 介绍关于 MCT/CTC 的研究进展。

1 MCT/CTC 的概念性描述

根据半导体理论可知, 纯净的半导体不含杂质, 被称为本征半导体。其中, 电子浓度等于空穴浓度, 半导体处于电中性状态。在 77 K 下, 半导体的电子浓度和空穴浓度分别表示为 n_{77} 和 p_{77} 。在 CTC 分析中, 人们常用 n_{77} 和 p_{77} 作为

收稿日期: 2011-08-26

作者简介: 王忆锋 (1963-), 男, 湖南零陵人, 工学士, 高级工程师, 主要从事器件仿真研究。

E-mail: wangyifeng63@sina.com

电子和空穴的初始浓度^[1]。对于本征半导体， $n_{\text{Ti}} = p_{\text{Ti}}$ 。一般说来，杂质浓度小于 10^{14} cm^{-3} 的半导体材料已可被视为本征半导体^[2]。

从概念上来说，在本征半导体中，若改变两种载流子的相对浓度（例如增加电子浓度或者降低空穴浓度，使得电子浓度大于空穴浓度），则会形成 n 型半导体；反之，若增加空穴浓度或者降低电子浓度，使得空穴浓度大于电子浓度，则会形成 p 型半导体，如图 1 所示。而 MCT 材料是 p 型还是 n 型，则与所用生长工艺有关。

例如，富 Te 溶液液相外延 (Liquid Phase Epitaxy, LPE)/MCT 材料为 p 型^[3]，富 Hg 溶液 LPE/MCT 材料通常为 n 型^[4]；分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE)/MCT 材料一般为 n 型^[3]。

在 p 型半导体中，通过增加电子浓度使其大于空穴浓度，或者降低空穴浓度使其小于电子浓度，即可实现 p 型半导体的 $p \rightarrow n/\text{CTC}$ ，如图 2 所示。利用运动电荷在电磁场中受力产生的霍尔效应可以判断是否形成 CTC。同理可以实现 n 型半导体的 $n \rightarrow p/\text{CTC}$ 。

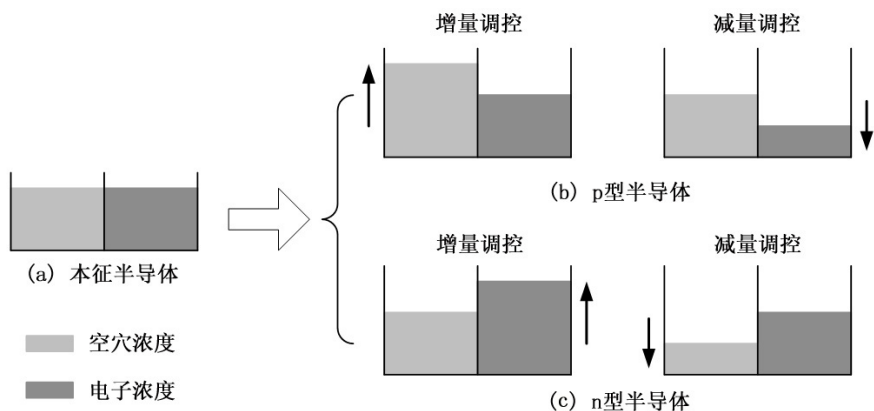


图 1 通过改变两种载流子的相对浓度，可以形成 p 型半导体和 n 型半导体

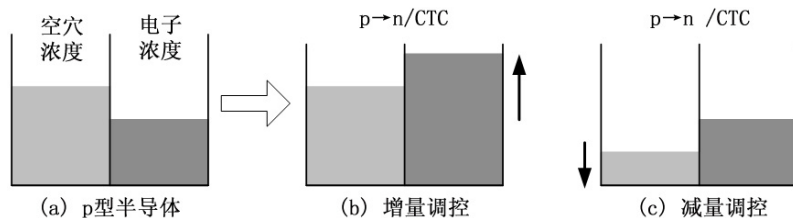


图 2 通过改变载流子的相对浓度，可以实现 p 型半导体的 $p \rightarrow n/\text{CTC}$

图 2 是对 CTC 概念的一种静态描述。如果在一段时间内展开动态考察，那么很自然地就会出现 CTC 的稳定性问题。在理想情况下，CTC 一旦形成即可保持稳定，不会随时间、外界条件等因素而变化。而最差的情况是经过一段时间后，业已改变的载流子浓度又变回初始状态，使得材料的导电类型从 n 型再度转变为 p 型。这种情况被称为逆转^[1]。对于实际器件来说，逆转无疑将会导致 pn 结失效。

通过调控杂质浓度可以改变载流子浓度。能增加电子浓度的杂质原子被称为施主，与其

相对应的掺杂被称为 n 型掺杂或施主掺杂。可用作 MCT 施主的杂质包括 B、Al、Ga、In、Si、O、Cl、Br 和 I 等^[4]。其中，质量轻、造成的应力及损伤小的轻材料 B 和 Be 用得较多。能增加空穴浓度的杂质原子被称为受主，与其相对应的掺杂被称为 p 型掺杂或受主掺杂。可用作 MCT 受主的杂质包括 Li、Cu、Ag、Au、As、Sb、N 和 P 等^[4-5]，其掺杂浓度一般在 $10^{14} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 量级。其中，下限 10^{14} cm^{-3} 为提纯后的载流子浓度，上限 10^{18} cm^{-3} 为重掺杂后的载流子浓度^[2]。

杂质进入半导体后可能会存在于晶格原子之间的间隙位置上(称为间隙(杂质)),如图3所示。另外,杂质也可能取代晶格原子而位于格点,从而构成替位(杂质)。空位是指抽去格点上的一个原子后留下的位置。在MCT的制备过程中,Hg元素比Cd和Te元素容易挥发而形成Hg空位,这是MCT材料的特征之一。Hg空位和Hg间隙均属于MCT的原生点缺陷^[6]。其中,Hg空位的作用类似于受主。富Te溶液LPE/MCT材料由于Hg空位较多($> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)而表现为强p型(器件应用要求MCT为弱p型,掺杂浓度在 10^{16} cm^{-3} 量级)^[3]。这种材料被称为p型空位掺杂。由于其空位是在材料生长过程中“自然”引入的,所以该材料又被称为非故意掺杂。因此,相对于n型MCT只有施主掺杂的情况,p型MCT可分为受主掺杂和空位掺杂两类(本文有时不加区分地将它们简称为p型MCT)。

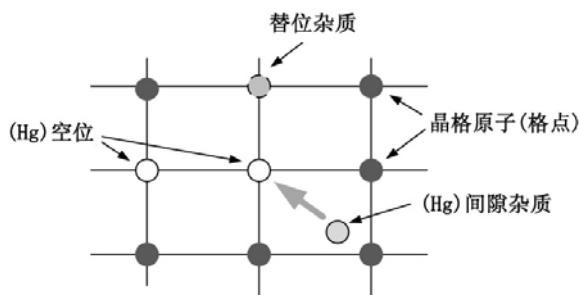


图3 半导体晶格中的替位杂质、间隙杂质以及空位。在MCT中,若将Hg间隙移动至Hg空位,则可使Hg空位湮灭,Hg空位浓度降低

从图1和图2中可以看出,对于空位掺杂MCT/p $\rightarrow$ n/CTC,有一个很自然的想法就是降低Hg空位浓度,即减量调控。通过将Hg间隙移动至Hg空位使Hg空位湮灭,即可做到这一点,如图3所示。Hg间隙的引入可以通过干法刻蚀工艺^[7]如IBM、等离子体刻蚀、反应离子刻蚀(Reactive Ion Etching, RIE)和电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)刻蚀等途径来实现。原则上,最简单的CTC方法是热退火^[1]。文献[8]介绍了2000年以前有关CTC的研究情况,包括退火、IBM、RIE以及阳极氧

化等。文献[9]综述了2002年以前有关利用干法刻蚀实现CTC的研究情况。

IBM不需要注入任何杂质原子,而是用能量为200~1500 eV的离子(通常是Ar离子)轰击MCT,使其表面附近的Hg间隙释放和表面Hg间隙浓度增加。这相当于注入了高浓度的Hg间隙^[10]。严格说来,IBM是一个力学过程,其刻蚀物与刻蚀对象之间没有化学反应,有时又被称为喷砂(打磨)的微观力学模拟。IBM在原子层次上发生的各种过程的机理复杂,并且未被充分理解^[4]。

2 空位掺杂MCT/IBM/CTC

MCT/CTC的目的是形成pn结。CTC层的厚度即为pn结的结深(本文用记号 y_j 表示)。干法刻蚀的特点之一是CTC层的厚度比离子注入形成的CTC层的大很多^[4]。Hg间隙的有效扩散系数决定了CTC层(即pn结)的深度^[11]。文献[12]介绍了一种经过改进的结深计算方法。

在未掺杂或空位掺杂MCT中,决定结深 y_j 的参数包括:(1)束流量 J ;(2)离子能量;(3)组分 x ;(4)初始净受主浓度;(5)样品温度 T ;(6)束流辐照时间 t ;(7)束流入射角度;(8)是否使用离子或中性Ar束流。由于工艺参数较多,特别是当涉及温度时,不同研究人员获得的CTC结果并不好比较^[1]。例如,有一种说法是当 $0.39 < x < 0.55$ 时,很明显没有CTC^[1];但是文献[13]报道, $x = 0.45$ 时有CTC。另外,对于短波红外探测所需要的高组分MCT材料的CTC数据,所见资料中涉及较少。文献[14]从实验及理论上研究了空位掺杂MCT/IBM/CTC厚度与组分 x 及处理温度之间的依赖关系。IBM在表面区域引起的结构晶格损伤对组分 x 非常敏感^[15]。

迄今为止,MCT/CTC证据是基于IBM之后的 y_j 测量的。进一步的证据则来自于CTC层中 n_{77} 的测量。表1列出了空位掺杂材料的典型结果。从表1的前半部分可以看出, n_{77} 总是超过 p_{77} 。与MBE相比,LPE和体材料的差异较小;而MBE材料则有超过10倍的明显差异。

对于空位掺杂 MCT, 研究人员提出了三种根据 y_J 描述 CTC 的不同模型^[17-19]。它们的共同点是, 利用离子束流或中性 Ar 束流在 MCT 表面上生成 Hg 间隙, 并使 Hg 间隙扩散到 Hg 空位。通过两者的复合可以将 Hg 空位浓度降低到小于施主杂质浓度的水平。为了抵消施主杂质浓度变化的影响, 可以在生长过程中引入 $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的低浓度 In^[20]。

表 1 MCT($x = 0.22$)/IBM/CTC 的实例结果, 其中 n_{77} 是 IBM 结束后立即测量的结果^[16]

材料类型	杂质	p_{77}/cm^{-3}	n_{77}/cm^{-3}
MBE	空位	1.0×10^{16}	1.4×10^{17}
MBE	空位	8.3×10^{15}	1.1×10^{17}
LPE	空位	1.6×10^{16}	2.3×10^{16}
体材料	空位	1.3×10^{16}	2.6×10^{16}
MBE	As	1.0×10^{16}	1.6×10^{17}
MBE	As	1.2×10^{16}	1.8×10^{17}
LPE	Se	3.4×10^{15}	1.9×10^{16}
体材料	Cu	1.9×10^{16}	1.0×10^{16}

建立模型的一个关键要求是给出 y_J 随辐照时间 t 的变化关系。总体来说, 这种变化适合 $y_J \propto t^q (0.5 \leq q \leq 1)$ ^[1]。在文献[18]中, Hg 间隙以速率 S_1 聚集在表面 ($y = 0$) 上, 然后由于蒸发及其与 Hg 空位复合等原因, Hg 间隙以速率 $S_2 C_{i0}$ 从表面消失。这里, C_{i0} 为 Hg 间隙的表面浓度。虽然 S_1 和 S_2 两者均依赖于时间, 但是为了获得一个解析解, 我们需要假定两者均与时间无关, 即 $S_1 = S_2 C_{i0}$ 。对于本征 MCT, 当 $y_J S_2 \gg D_i$ 时, 存在以下抛物线性关系^[19]:

$$y_J^2 = \frac{2D_i C_{i0}}{C_V} t \quad (1)$$

式中, D_i 为 Hg 间隙的扩散率, C_V 为在初始时刻 y_J 处的均匀 Hg 空位浓度。当 $y_J S_2 \ll D_i$ 时, 存在以下线性关系:

$$y_J = \frac{S_1}{C_V} t \quad (2)$$

文献[19]则使用了另外一种方法。其中, C_{i0} 是一个基本参数。该参数不能根据任意一种特殊

的表面过程来确定。利用来自表面的 Hg 间隙扩散及其在 y_J 处的 Hg 空位捕获率 $k_J C_V$ 来确定 y_J 。这里, k_J 为 Hg 间隙被 Hg 空位抓住的捕获系数。如同文献[18]一样, 考虑本征 MCT, 当 $y \geq y_J$ 时, 假定初始 Hg 空位浓度 C_V 为常数, 则有

$$y_J^2 + \frac{2D_i}{k_J C_V} y_J = \frac{2D_i C_{i0}}{C_V} t \quad (3)$$

式(3)可以分别给出线性近似:

$$y_J = k_J C_{i0} t \quad (4)$$

和抛物线性近似:

$$y_J^2 = \frac{2D_i C_{i0}}{C_V} t \quad (5)$$

式(1)和式(5)是相同的, 它们可以用于 y_J 较大的情形。式(2)和式(4)则可用于 y_J 较小的情形。假定初始净受主浓度和 C_V 相等, 则式(1)和式(5)与观察到的对于 C_V 的依赖性吻合较好^[9]。通过对式(3)进行拟合, 可以得到 C_{i0} 值约为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ^[19]。文献[17]引用的 C_{i0} 值在 $(0.1 \sim 1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 之间。从基本模型导出的式(3)可以扩展到包括 Hg 间隙的陷阱和非本征情形。对于后一种情况, 在 y_J 处存在一个耗尽层^[19]。这两种情况导致形成关于 y_J 的二次方程。从式(3)中可以看出, 线性依赖要求 $y_J < 2D_i/k_J C_V$; 抛物线依赖则要求 $y_J > 2D_i/k_J C_V$, 即对于较小的 C_V 值, 线性区将会较大。

由式(2)和式(4)给出的线性近似看起来是不关联的。但是在 $y = 0$ 和 y_J 界定的近似区间内, Hg 间隙流 F_i 为常数, 因此在 y_J 处有

$$F_i = C_V \frac{dy_J}{dt} = k_J C_{i0} C_V \quad (6)$$

由式(6)可得

$$\frac{dy_J}{dt} = \frac{F_i}{C_V} = k_J C_{i0} \quad (7)$$

dy_J/dt 对于 C_V 的倒数依赖关系与文献[13]所报道的结果相吻合^[1]。

文献[14]介绍了一种较为复杂、细致的 MCT/CTC 模型。该模型引入了在表面缺陷层中产生的 Hg 间隙。这个表面层是 p 型的, 因此 pn 结位于 $y = 0$ 附近。该模型预测抛物线性关系

$y_J^2 \propto J \cdot t \cdot N_A$, 其中 N_A 为净受主浓度。从这里可以看出, y_J 与 D_i 无关。 C_{i0} 值在 $(0.1 \sim 1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 之间。文献 [14] 还考虑了一个帽层 (Capping Layer, 例如 CdTe) 的影响, 而且其数据与试验结果 [21] 吻合得较好。结果表明, 在其他条件相同时, 相对于没有帽层的情况, 增加帽层以后 y_J 值较小。对于 y_J 与 t 成二次方关系的情况 (见表 2),

有较好的拟合结果, 如表 3 所示。这些拟合结果支持了式 (3) 的有效性。但是, 由于工艺条件的不同, 对表 3 所列方程参数进行比较的意义不大。

上述三个基于 Hg 空位捕获 Hg 间隙的 IBM 模型 [17-19] 没有考虑 n_{77} 的瞬态, 特别是没有考虑 n_{77} 具有较大初始值的情况 [1]。为此, 文献 [16, 20, 22] 对有关模型提出了若干改进和修正方案。

表 2 用于确定 y_J 与 t 之间关系的 MCT 样品及 IBM 工艺条件

材料类型	组分 x	Ar 束流	$J/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	样品温度 / $^{\circ}\text{C}$	p_{77}/cm^{-3}	出处
Bridgman	0.2	中性	0.6	10	1.0×10^{16}	[23]
LPE	0.22	Ar^+	< 0.6	未控制	7.8×10^{15}	[9]
Bridgman	0.20 ~ 0.23	中性	0.6	50	$3.5 \times 10^{15}, \sim 3.0 \times 10^{16}$	[24]

表 3 利用文献数据 [9, 23, 24] 对式 (3) 的拟合表达式

p_{77}/cm^{-3}	对式 (3) 的拟合, 其中 $y_J/\text{cm}, t/\text{s}$	数据出处
1×10^{16}	$y_J^2 + 3.64 \times 10^{-2} y_J = 3.12 \times 10^{-7} t$	[23]
7.8×10^{15}	$y_J^2 + 3.01 \times 10^{-3} y_J = 2.51 \times 10^{-8} t$	[9]
3.5×10^{15}	$y_J^2 + 1.58 \times 10^{-2} y_J = 1.11 \times 10^{-6} t$	[24]
$\sim 3 \times 10^{16}$	$y_J = 1.16 \times 10^{-5} t$	[24]

3 杂质掺杂 MCT/IBM/CTC

在受主掺杂 MCT 材料中, 尽管起主要作用的是受主杂质, 但是材料中总是或多或少地含有 Hg 空位, 故应设法削弱其影响。其中一种方法是在 IBM 之前, 在 Hg 饱和条件下进行低温 ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) 退火, 并通过 Hg 间隙与 Hg 空位的复合来降低 Hg 空位浓度, 将 Hg 空位的影响调节到可以忽略的程度, 然后再做 IBM。

MBE/MCT 材料的生长过程会形成浓度在 $(0.1 \sim 1) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之间的电中性缺陷 [16, 20, 22]。这些缺陷可能是原生的 (如位错), 或者是由原生点缺陷 (如金属空位对) 形成的复合体, 或者是在生长阶段引入的杂质。IBM 会使电中性缺陷激活并形成浓度高达约 10^{17} cm^{-3} 的施主中心 [25]; 再加上前面 Hg 空位浓度已被降低, 总的效果就是电子浓度大于空穴浓度, 从而实现 $p \rightarrow n/\text{CTC}$ 。

在受主分别为 Cu [16, 26]、Ag、Au [27]、As [11, 16, 28-30] 和 Sb [22, 28] 的 MCT ($x = 0.2 \sim 0.3$) 材

料中可以观察到 CTC。表 1 列出了掺 As、Se 和 Cu 的材料经过 IBM 处理之后的 n_{77} 值。我们注意到, 在 $x = 0.22$ 的空位掺杂和 As 掺杂的 MBE 材料中, n_{77} 要比 p_{77} 高一个数量级; 而对于体材料和 LPE 材料, 除了 Se 之外, n_{77} 和 p_{77} 之间的差异较小; 详细的比较当然需要更多的数据。p 型 MCT/CTC 发生在 $T \geq 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下的退火之后 [26, 27, 29]。文献 [16, 30] 报道了 IBM 对于空位掺杂和 As 掺杂 p 型 MCT ($x \sim 0.22$) 电学性质的影响。

4 IBM 处理后 CTC 层的稳定性

人们近来确认的一个特征是, 在 IBM 处理之后, CTC 层中的 n 型导电性会随时间的变化而降低并最终降至一个稳定值 [19-20]。这种情况出现在室温下, 并且会在较高温度下加速, 表明它是一个热激活过程。一般认为, 这种导电性变化是由于在 IBM 过程中 Hg 间隙除了被空位捕获以外还会被陷阱捕获 [19] 从而导致电子浓度减

少引起的。因此, CTC 的一个重要性能参数是 CTC 层的 n_{77} 相对于时间和温度的稳定性^[1]。在 p 型 MCT 中观察到的 n_{77} 衰减情况表明, CTC 是一个复杂的过程。

文献 [31] 报道, MCT ($0.2 \leq x \leq 0.22$) 经空气退火后, CTC 层中的电学特征在 100 天/20 °C 或者 50 天/75 °C 后变得稳定;但是在移去 n^+ 表面层后,经过 300 天/20 °C,其导电性能仍在衰减。文献 [20] 报道,存储在 20 °C 空气中的 MCT ($x = 0.226, 0.28$),在经过约 3×10^3 min 和 1×10^5 min 时间后,其平均电子浓度降至一个常量。文献 [17] 报道,以 CdTe 作为帽层的 MCT ($x = 0.23/p_{77} = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 在经过 IBM 处理、去除帽层和 n^+ 层并在 20 °C 空气中退火之后, n_{77} 值从初始的 $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 变化到最终的 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 呈现双指数衰减。另外, MCT ($x = 0.22$) 的 $n^+ - n - p$ 结构即使在空气中存储 10 年也不会有明显改变^[17]。

杂质掺杂 MCT/IBM 导入的净施主浓度会随时间变化而减小。进行过衰减测量的几种杂质包括 Cu^[16,26]、Ag 和 Au^[27]、As^[16,22,30] 以及 Sb^[22] 等。对于 Cu 的情况,当 Cu 浓度为 $(3.0 \sim 4.5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 时, n_{77} 值从初始的约 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 衰减到最终的约 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 所经历的时间分别为 300 min (273 K 下) 和 50 min (293 K 下)^[26]。当温度高于 100 °C 时出现逆转。在 273 K 下, Ag 掺杂 (约 $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 层和 Au 掺杂 (约 $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 层按双指数模型分别衰减到约 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 和约 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的稳定值^[27]。恢复到 p 型需要温度 ≥ 120 °C。在 As 掺杂 MBE 层中,在 20 °C 下观察到 n_{77} 衰减至稳定值 (约 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 所需要的时间 $t \geq 1 \times 10^5$ min^[16] (见表 1)。在 20 °C 下更详细的 n_{77} 测量结果表明,在 As 掺杂 MBE 层 ($p_{77} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 中,从初始浓度 $2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 到最终浓度 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的变化过程按照一个三指数模型衰减^[30]。在通过蒸发-凝结-扩散方法生长的 As 掺杂 (约 $(2 \sim 3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 层中,20 °C 下 n_{77} 按照一个三指数模型从初始浓度 $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 衰减到最终浓度 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

^[22]。与 As 相比,在 20 °C 下, Sb 掺杂 ($1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 层从初始浓度 $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 衰减到稳定浓度 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的变化呈现为一个双指数过程^[22]。其储存一年半以后也没有出现逆转。

另外,结深度 y_J 的变化情况也可以反映出 IBM/CTC 层的稳定性。文献 [32] 报道,对于空位掺杂 MCT/CTC,空气退火引起 MCT ($x = 0.205$) 的 y_J 降低;在 160 °C 下退火 2 h 后, y_J 变为零。

5 等离子体刻蚀

一般假定等离子体刻蚀的机理与 IBM 的类似^[1]。p 型 MCT/CTC 可以用 H_2 、Ar、Hg 和 H_2/CH_4 射频等离子体刻蚀形成。相关参数包括气体混合物、气压、气流速率、射频 (RF) 功率、加到样品上的偏压以及样品温度。

在使用 Ar 和 Hg 等离子体时,刻蚀过程是一个纯粹的物理过程,即溅射。文献 [33] 研究了 Ar 压力和 RF 功率对空位掺杂 MCT ($x \approx 0.21/p_{77} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 的 y_J 的影响。在 $t = 10$ min、压力为 0.05 Torr、RF 功率为 70 ~ 180 W ($0.14 \sim 0.37 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的情况下, $y_J \approx 200 \mu\text{m}$ 。当提高压力直至 0.10 Torr 时, y_J 基本上保持常数,随后开始减小。在 $0 < t \leq 15$ min (0.05 Torr, 180 W RF 功率, ~ 300 V 偏压) 的条件下对 y_J 进行了测量。虽然数据中有散布,但它们大体上仍符合下列关系:

$$y_J^2 + 1.6 \times 10^{-2} y_J = 1.1 \times 10^{-6} t \quad (8)$$

该模型与式 (3) 大体吻合。通过将样品冷却到约 100 K,可以得到 $y_J \approx 0$,虽然表面腐蚀速率与室温下的值没有多少差异^[1]。在 295 K 的储藏温度下,CTC 层的导电性以一个 200 h 的时间常数指数变化到稳定值^[34]。将空位掺杂 MCT ($x = 0.2/p_{77} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 在等离子体下 (压力约为 1×10^{-3} Torr) 辐照 5 min,得到 $y_J = 250 \mu\text{m}$ ^[35]。

对于使用 H_2 和 H_2/CH_4 等离子体刻蚀的情况,由于它们会与 MCT 表面发生化学反应,故又称为反应离子刻蚀 (RIE)。其产生的挥发性物质包括 Hg、 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 、 TeH_2 以及 $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ 等,这些都可以通过将 Ar 或 N_2 引入

气体混合物而得到稀释^[36]。H 的存在增加了 RIE/CTC 的复杂性。

将空位掺杂 MCT($x = 0.21$) 经过 H_2 /ICP(压力为 0.01 Torr, RF 功率在 100 ~ 300 W 之间变化) 刻蚀 5 min, 得到 y_J 值在 75 ~ 80 μm 之间^[37]。二次离子质谱仪 (SIMS) 曲线揭示 H 浓度扩展到 y_J 之外, CTC 区域的浓度值约为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。用这种方式制备的 pn 结经过 80 $^{\circ}\text{C}$ 退火, 其性能历经 10 天仍然没有变化。但是在相同的 ICP 条件下, Au 掺杂 MCT 中没有发现 CTC^[37]。文献 [33] 报道, 若使用 H_2/CH_4 等离子体, 在空位掺杂 MCT ($x = 0.21/p_{77} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $x = 0.28/p_{77} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 中, 在 0.05 Torr (RF 功率为 $0.37 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 偏压为 300 V) 的总压力下, y_J 会随着等离子体成分的分压力的变化而变化。其中所用的刻蚀时间为 10 min。随着 CH_4 分压从 0 增加到 0.05 Torr, MCT($x = 0.21$) 的 y_J 从 200 μm 下降到 120 μm ; MCT($x = 0.28$) 的 y_J 从 70 μm 下降到 10 μm 。文献 [33] 还指出, 当混合气体中 H_2 的比例约为 20% 时, 表面粗糙度最低。文献 [38] 报道, 基于 $H_2:\text{CH}_4=5:1$ 的等离子体 ($0.40 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 在空位掺杂 ($x \approx 0.3/p_{77} = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 和 As 掺杂 ($x \approx 0.3/p_{77} = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) MCT 中获得了 CTC。其中, 经过 1 h 刻蚀后空位掺杂 MCT 的 $y_J \approx 90 \mu\text{m}$ 。在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下经过 17 h 的饱和 Hg 退火, 可以恢复初始的 As 受主浓度^[39]。

文献 [40] 报道, 在 $H_2:\text{CH}_4=3:1$ 的等离子体 ($0.40 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 中刻蚀 2 min, 发现 Au 掺杂 MCT ($x = 0.23/p_{77} = 1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 中的 $y_J = 4 \mu\text{m}$, 而空位掺杂 MCT ($x = 0.23/p_{77} = 1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 中的 $y_J < 1 \mu\text{m}$ 。在相同的刻蚀条件下, 空位掺杂 MCT ($x = 0.31/p_{77} = 7.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 和 Au 掺杂 MCT ($x = 0.31/p_{77} = 9.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 中的 $y_J < 1 \mu\text{m}$ 。人们并不清楚刻蚀时间和等离子体组分的不同对这些差异的影响到底有多大^[1]。文献 [41] 指出, 在空位掺杂 MCT ($x = 0.3$) 材料中, 要通过 ICP 实现 $y_J > 1 \mu\text{m}$ 是很困难的。在空位掺杂和 Au 掺杂 MCT ($x = 0.31$) 的 CTC 区

域中存在明显的 H 浓度^[37,42]。H 的引入机制至少有四种^[42]: (1) 高迁移的间隙 H 原子; (2) H 与 Hg 间隙构成络合体; (3) H 使 Hg 空位中性化; (4) H 与杂质及残余杂质构成络合体。

当半导体由于载流子浓度增加而引起费米能级移入导带后, 本征光吸收边就会向短波方向移动(即蓝移), 这种现象称为 Burstein-Moss 效应。对 MCT 材料进行 IBM 和 H 等离子体处理后, 可以观察到 Burstein-Moss 效应^[43-44]。

6 结束语

MCT 缺陷包括原生缺陷、残余杂质或者掺入杂质^[1]。在这一定义下, MCT/CTC 也可以被认为是缺陷浓度及其空间分布的调控问题。调控可以通过退火、离子注入和 IBM 等增量或减量的方式来实现。其中, IBM 主要以减量的形式调控属于 MCT 原生点缺陷的 Hg 空位。与此相关的一个基本问题是, 不能将某一特定的原生缺陷浓度调控到与其他背景杂质浓度截然分开的程度; 另外也不易确定某一浓度代表的是平衡值还是非平衡值^[1]。如果考虑到原生点缺陷之间以及原生点缺陷与以络合物形式构成的外来缺陷(可以是原有的背景杂质或有意掺入的杂质)之间可能发生的相互作用, 那么还会出现更多的问题。现有进展在一定程度上是基于缺陷化学分析和第一性原理计算得到的经验性结果^[1]。近 10 年前出版的文献 [4] 曾经指出, 人们对 Hg 空位消失后 MCT 呈 n 型的机理并不完全清楚。迄今为止, 对于有关机理是否已经不成问题似乎仍无定论。总之, 若要实现高性能的 MCT/CTC, 则需要进一步提高材料质量, 解决掺杂的稳定性和可控性问题, 提高迁移率; 需要深入掌握各种缺陷的自身行为及其对载流子输运机理、材料性能和器件功能的影响规律。此外, 可靠性、可重复性、可量产性以及生产成本等都是需要考虑的因素。

参考文献

- [1] Peter Capper, James Garland. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2011.

- [2] 马声全, 陈贻汉. 光电子理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [3] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [4] Mohamed Henini, Manijeh Razeghi. Handbook of Infrared Detection Technologies [M]. London: Elsevier Science, Ltd., 2002.
- [5] Peter Capper. Narrow-gap II-VI Compounds for Optoelectronic and Electromagnetic Applications [M]. New York: Chapman & Hall, 1997.
- [6] 王忆锋, 唐利斌. 碲镉汞外延材料缺陷研究的进展 [J]. 红外, 2011, 32(1): 1-9.
- [7] 王忆锋, 唐利斌. 碲镉汞探测器制备湿法和干法工艺的研究进展 [J]. 光电技术应用, 2008, 24(3): 1-8.
- [8] Shaw D, Capper P. Conductivity Type Conversion in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2000, 11(2): 169-177.
- [9] Mynbaev K D, Ivanov-Omskii V L. Modification of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Properties by Low-energy Ions [J]. *Semiconductors*, 2003, 37(6): 1127-1150.
- [10] Izhnin I I, Denisov I A, Smirnova N A, et al. Ion Milling-assisted Study of Defect Structure of HgCdTe Films Grown by Liquid Phase Epitaxy [J]. *Opto-Electronics Review*, 2010, 18(3): 328-331.
- [11] Berchenko N N, Bogoboyashchyy V V, Izhnin I I, et al. Conductivity Type Conversion in p- $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Opto-Electronics Review*, 2003, 11(2): 93-98.
- [12] Holander-Gleixner S, Robinson H G, Helms C R. Derivation of An Analytical Model to Calculate Junction Depth in HgCdTe Photodiodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(3): 1299-1304.
- [13] Chandra D, Schaake H F, Aqariden F, et al. p to n Conversion in SWIR Mercury Cadmium Telluride with Ion Milling [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(2): 1470-1473.
- [14] Bogoboyashchyy V V, Izhnin I I, Mynbaev K D. The Nature of The Compositional Dependence of p-n Junction Depth in Ion-milled p- HgCdTe [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2006, 21(2): 116-123.
- [15] Wang C, Smith D J, Tobin S, et al. Understanding Ion-milling Damage in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Epilayers [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2006, 24(4): 995-1000.
- [16] Pociask M, Izhnin I I, Dvoretzky S A, et al. Ion-milling-assisted Study of Defect Structure of Acceptor-doped HgCdTe Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2008, 23(5): 5001-5005.
- [17] Izhnin I, Bogoboyashchyy V, Kotkov A, et al. Type Conductivity Conversion in MOCVD $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{GaAs}$ Hetero-structures under Ion Milling [C]. *SPIE*, 2005, 5957: 16-22.
- [18] Belas E, Grill R, Franc J, et al. Formation and Propagation of p-n Junction in p-(HgCd)Te Caused by Dry Etching [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, 31(3): 738-742.
- [19] Shaw D, Capper P. The Kinetics of Conductivity Type Conversion in HgCdTe by Ion Beam Milling [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, 19(6): 965-972.
- [20] Izhnin I I, Bogoboyashchyy V V, Sizov F F. Electrical Characteristics Relaxation of Ion Milled MCT Layers [C]. *SPIE*, 2005, 5881: 58810U.
- [21] Haakenaasen R, Moen T, Colin T, et al. Depth and Lateral Extension of Ion Milled pn Junctions in Cd-HgTe from Electron Beam Induced Current Measurements [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(1): 427-432.
- [22] Bogoboyashchyy V V, Izhnin I I, Mynbaev K D, et al. Relaxation of Electrical Properties of n-type Layers Formed by Ion Milling in Epitaxial HgCdTe Doped with V-group Acceptors [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2006, 21(4): 1144-1149.
- [23] Wotherspoon J T M. Methods of Manufacturing a Detector Device: US, 2095898 [P]. 1982-03-03.
- [24] Belas E, Hoschl P, Grill R, et al. Deep p-n Junction in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Created by Ion Milling [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1993, 8(5): 1695-1699.
- [25] Izhnin I I, Dvoretzky S A, Mikhailov N N, et al. Ion-beam-induced Modification of The Electrical Properties of Vacancy-doped Mercury Cadmium Telluride [J]. *Technical Physics Letters*, 2008, 34(7): 981-984.
- [26] Bogoboyashchyy V V, Elizarov A I, Izhnin I I. Conversion of Conductivity Type in Cu-doped $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ Crystals under Ion Beam Milling [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, 20(4): 726-732.
- [27] Bogoboyashchyy V V, Izhnin I I, Pociask M, et al. Conduction Type Conversion in Ion Etching of Au- and Ag-doped Narrow-gap HgCdTe Single Crystal [J]. *Semiconductors*, 2007, 41(3): 804-809.
- [28] Berchenko N N, Bogoboyashchyy V V, Izhnin I I, et al. Defect Structure Rebuilding by Ion Beam Milling of As and Sb Doped p- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Physica Status Solidi (B)*, 2002, 229(1): 279-282.
- [29] Chandra D, Schaake H F, Kinch M A, et al. Deactivation of Arsenic as an Acceptor by Ion Implantation and Reactivation by Low-temperature Anneal [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(2): 864-867.

- [30] Izhnin I I, Dvoretzky S A, Mikhailov N N, et al. Conductivity Type Conversion in Ion-milled p-HgCdTe:As Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(13): 2106–2108.
- [31] Belas E, Bogoboyashchyy V V, Grill R, et al. Time Relaxation of Point Defects in p-and n-(HgCd)Te After Ion Milling [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, **32**(3): 698–702.
- [32] Izhnin I I. Temperature Stability of the IBM-formed $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ p-n Structure [C]. *SPIE*, 1998, **3890**: 519–522.
- [33] Belas E, Franc J, Toth A, et al. Type Conversion of p-(HgCd)Te Using H_2/CH_4 and Ar Reactive Ion Etching [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1996, **11**(3): 1116–1120.
- [34] Belas E, Grill R, Franc J, et al. Dynamics of Native Point Defects in H_2 and Ar Plasma-etched Narrow gap (HgCd)Te [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **224**(1/2): 52–58.
- [35] Savitsky V, Mansurov L, Fodchuk I, et al. Peculiarities of MCT Ion Etching in rf Mercury Glow Discharge [C]. *SPIE*, 1999, **3725**: 299–303.
- [36] Kim J, Koga T S, Gillis H P, et al. Low-energy Electron-enhanced Etching of HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, **32**(3): 677–685.
- [37] Yong K D, Choi J H, Bae S H, et al. Junction Formation by Hydrogenation for HgCdTe Diodes [C]. *SPIE*, 2001, **4369**: 412–418.
- [38] Siliquini J F, Dell J M, Musca C A, et al. Characterisation of Reactive-ion-etching-induced Type-conversion in p-type HgCdTe Using Scanning Laser Microscopy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **184**(2): 1219–1222.
- [39] Smith E P G, Siliquini J F, Musca C A, et al. Mercury Annealing of Reactive Ion Etching Induced p-to n-type Conversion in Extrinsic Doped p-type HgCdTe [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, **83**(6): 5555–5557.
- [40] Nguyen T, Antoszewski J, Musca C A, et al. Transport Properties of Reactive-ion-etching-induced p-to-n Type Converted Layers in HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, **31**(3): 652–659.
- [41] Park B A, Musca C A, Westerhaut R J, et al. MWIR HgCdTe Photodiodes Based on High-density Plasma-induced Type Conversion [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2008, **23**(5): 5027–5032.
- [42] White J, Pal R, Dell J M, et al. p-to-n Type-conversion Mechanisms for HgCdTe Exposed to H_2/CH_4 Plasmas [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(2): 762–767.
- [43] Zha F X, Shao J, Jiang J, et al. ‘Blueshift’ in Photoluminescence and Photovoltaic Spectroscopy of The Ion-milling Formed n-on-p HgCdTe Photodiodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(20): 1112–1114.
- [44] Yang K, Lee Y S, Lee H C. Annealing Behavior of Hydrogen-plasma-induced n-type HgCdTe [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(11): 1905–1907.

新闻动态 News

美国海军利用红外成像技术确保火箭弹命中目标

据 www.photonics.com 网站报道, 在最近的一次测试中, 美国海军研究办公室 (ONR) 研制的低成本成像末端导引头 (LCITS) 成功击中两个高速行驶的舰船目标。

研究人员通过增加一个红外成像制导部件将现有的直升机载火箭弹改造成精确制导武器, 为海军飞行员提供了一种新的致命攻击手段。

激光制导武器需要操作人员在从武器发射到爆炸的整段时间里对目标进行选择 and 监视, 而低成本成像末端导引头则会使无制导火箭弹在发射之后自动进行计算并飞向目标。

当火箭弹发射后, 他们用机载传感器采集数据并将其传送给火箭弹, 并在火箭弹飞行过程中对数据进行中期校正处理, 从而无需飞行员作进一步操作。因此, 飞行员在发射火箭弹后无需继续监视目标, 而是可以将注意力转至下一个威胁目标。



图 1 利用低成本成像末端导引头技术将现有的直升机载火箭弹改造成精确制导武器 (来源: 美国海军)

□ 岳桢干