

文章编号: 1672-8785(2012)01-0001-16

碲镉汞材料非本征掺杂研究的发展

王忆锋 刘黎明 余连杰 胡为民

(昆明物理研究所, 云南昆明 650223)

摘 要: 通过对近年来的部分英文文献进行归纳与分析, 介绍了碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, MCT) 非本征掺杂的研究进展。MCT 非本征掺杂是指杂质为 Hg、Cd 或 Te 以外的其他元素的情况。描述了 MCT 晶体结构的基本概念。以一些常用杂质的性质为重点, 讨论了 MCT 掺杂的基本原理和对杂质的选择方法。在器件设计中控制杂质的空间分布和浓度是十分重要的。

关键词: 碲镉汞; 红外探测器; 非本征掺杂

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.01.001

Research Progress of Extrinsic Doping of Mercury Cadmium Telluride Materials

WANG Yi-feng, LIU Li-ming, YU Lian-jie, HU Wei-min

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: The research progress of extrinsic doping of mercury cadmium telluride ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, MCT) materials in recent years is presented. The extrinsic doping of MCT refers to that an impurity doped is the element other than Hg, Cd or Te. The basic concept of a MCT crystal structure is described. The fundamental principles of MCT doping and the methods for selecting dopant are discussed, with an emphasis on the properties of some common dopant. In the design of a MCT detector, the control of the space distribution and concentration of a dopant is very important.

Key words: mercury cadmium telluride; infrared detector; extrinsic doping

0 引言

红外光谱波段有短波 (SWIR, $0.75 \sim 3 \mu\text{m}$)、中波 (MWIR, $3 \sim 5 \mu\text{m}$)、长波 (LWIR, $8 \sim 12 \mu\text{m}$) 和甚长波 (VLWIR, $12 \sim 25 \mu\text{m}$) 之分。碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 以下简称为 MCT, 其中 x 为 Cd 的组分) 是用于制备红外探测器最重要的半导体材料。材料生长是器件制备的基础。掺杂是 MCT 材料生长的关键环节之一。在 MCT 中掺入 Hg、Cd 和 Te 以外的杂质原子, 这个过程被称为非本征掺杂。本文从基本概念出发, 介绍了 MCT 掺

杂的原理和方法; 主要根据近年来的部分英文文献, 介绍了 MCT 材料非本征掺杂研究的发展状况。

1 半导体的带隙、束缚态和掺杂

当孤立原子中的电子在原子核势场和其他电子的势场中运动时, 其能量表现为分立的确 定值 (称为能级)。其中, 可以用于光电探测的是价电子能级。在原子聚集形成晶体之后, 先前孤立原子的价电子能级会受到周围原子的影响而

收稿日期: 2011-10-29

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

产生能级分裂, 形成导带 (E_c) 和价带 (E_v) (两者之间的距离被称为带隙 $E_g = E_c - E_v$)。带隙的中心位置是费米能级 (E_F) (见图 1(a))。在不含任何杂质的纯净半导体 (即本征半导体) 中, 由于价带中的电子跃迁至导带而同时留下空态 (等效为空穴), 在导带和价带中会分别产生数量相同且运动自由的电子和空穴^[1]。这种自由电子或空穴被统称为载流子。单位体积内的电子数和空穴数分别被称为 (导带) 电子浓度和 (价带)

空穴浓度。当空穴浓度大于电子浓度时, 构成 p 型半导体; 反之, 若电子浓度大于空穴浓度, 则构成 n 型半导体。基于 pn 结的 MCT 光伏器件同时需要 p 型材料和 n 型材料, 即需要调控载流子浓度^[2]。在半导体材料中, 真正对导电有贡献的是那些位于导带底部附近的电子和位于价带顶部附近的空穴^[3]。从某种程度上来说, 对这两个区域中载流子浓度的调控正是半导体技术的核心所在。

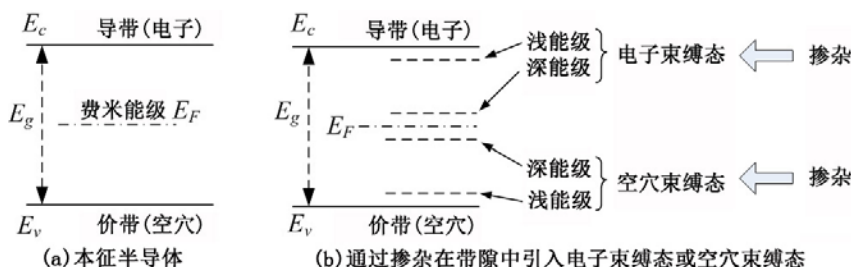


图 1 通过掺杂在本征半导体带隙中引入束缚态

束缚态是量子力学中的一个基本概念。简单地说, 束缚态如同一个箱子; 电子束缚态里面捆着电子; 空穴束缚态里面关着空穴。本征半导体的带隙是纯净的或者空的, 不存在任何能级。如果电子束缚态位于很靠近导带底的位置, 那么其中的电子稍受激励便会挣脱束缚并进入导带而成为自由电子, 使电子浓度增加。类似地, 如果空穴束缚态位于很接近价带顶的位置, 那么其中的空穴稍受激励便会跳出箱子并跑到价带而成为自由空穴, 使空穴浓度增加。这两个区域的电子束缚态和空穴束缚态被称为浅能级 (见图 1(b))。总的看来, 浅能级可决定半导体材料是 p 型导电还是 n 型导电。

束缚态的构造就是半导体掺杂所要解决的问题。掺入杂质后产生的附加势场会使本底材料晶格原有的周期性势场发生改变, 并有可能使电子或空穴束缚在杂质原子的周围, 从而形成束缚态。若束缚态位于带隙中心附近甚至更远的位置, 比如电子束缚态到了价带顶附近或者空穴束缚态到了导带底附近, 则会构成深能级, 如图 1(b) 所示。可以形成深能级的杂质一般都比只形成浅能级的杂质多^[4]。

挣脱束缚的过程被称为电离^[3]。从化学角度来看, 深 / 浅能级的构造是一个原子电离并生成阴离子和 / 或阳离子的过程。作为 II-VI 族化合物, MCT 可以被视为离子晶体 (或者说离子结合成分较大)^[5]。其中, 非金属 Te 为阴离子, 金属 Hg 和 Cd 为阳离子^[6]。一般认为离子晶体可以分为两种^[7]: 一种是金属元素与非金属元素之间具有 1:1、1:2 和 2:3 等简单的整数比 (称为化学计量比); 另外一种是不太符合简单整数比的情况, 这种偏离被称为非化学计量^[7], 或者被称为偏离化学比^[6]、偏离化学计量比^[4]、偏离计量化学比^[8]。非化学计量的数值大小取决于生成化合物时金属元素 (或非金属元素) 的蒸气压和温度^[7]。

根据相关的化学理论可知, 非化学计量离子晶体又可以分为金属元素多的金属离子过剩型和金属元素少的金属离子不足型两类^[7]。在金属离子过剩型离子晶体中, 过剩金属元素会电离生成电子^[7], 导致电子浓度大于空穴浓度, 此时半导体为 n 型导电。在金属离子不足型离子晶体中, 非金属元素过剩, 它们会电离形成空穴^[7], 导致空穴浓度大于电子浓度, 此时半导体

为 p 型导电。MCT 是一种典型的非化学计量离子晶体。这意味着对于原生 (态) 的 MCT 材料, 即使没有掺入任何杂质, 由于非化学计量的存在, 其导电性不是 p 型就是 n 型, 只是其数值大小可能未必刚好满足器件应用的要求 (例如, 要么太强, 要么太弱)。这时就需要掺入其他合适的杂质来加以调节和修正。

非本征掺杂特指掺入了除 Hg、Cd 或 Te 以外的其他元素的情况。通常用单位体积内所含杂质原子数 (cm^{-3}) 即杂质浓度来定量描述杂质含量的多少。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} 是经提纯后的载流子浓度, 上限 10^{18} cm^{-3} 是重掺杂后的载流子浓度。杂质浓度小于 10^{14} cm^{-3} 的半导体即可被视为本征半导体^[10]。实际上, 要得到 10^{14} cm^{-3} 量级的数值是不可能的^[11]。在重掺杂的情况下, 导带或价带与带隙的严格界限消失, 能带边沿形成带尾并向带隙中延伸, 杂质能级分裂成带状, 同时带隙出现刚性窄化^[4]。

2 MCT 晶体结构的概念性描述

一个理想晶体是由全同的结构单元 (原子、

离子、分子或其团簇等) 在空间中无限重复构成的。这种全同的结构单元被称为基元^[5]。如果忽略基元的具体细节, 仅用一个几何点来代表它, 那么这些几何点的分布就会构成一个空间点阵。若不考虑原子的影响, 将晶体中的每个原子用处在该位置上的几何点来代替, 可以得到一个与晶体的几何性质相同的点的集合 (该集合被称为晶格)。有了晶格的概念以后, 阵点通常被称为格点。所有晶格的共同特点是它们均具有周期性, 其中最小的重复性单元被称为原胞 (或单胞), 而且格点只在原胞的顶点上。

由于半导体晶体是三维结构, 故要用三维立方原胞来对其进行描述^[12]。最简单的是等边立方体, 它在每个顶点上有一个原子, 如图 2(a) 所示。如果在图 2(a) 所示的立方体的中心还有一个原子, 那么就可以得到体心立方晶格^[12], 如图 2(b) 所示。若在图 2(b) 中去掉四个位于顶角上的原子^[11], 则可获得金刚石晶格, 如图 2(c) 所示。金刚石晶格是由同种原子构成的。如果金刚石结构中含有两类或三类原子 (或离子), 那么就构成了闪锌矿晶格, 如图 2(d) 所示。

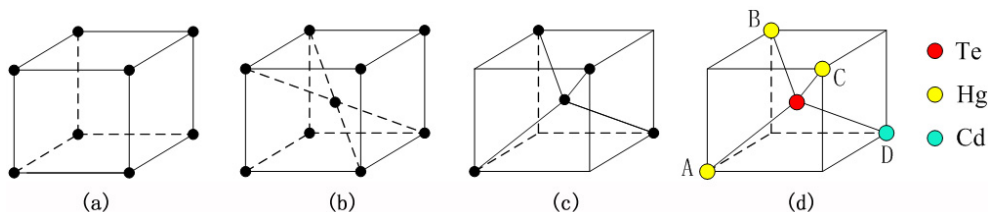


图 2 (a) 简单立方晶格; (b) 体心立方晶格; (c) 金刚石晶格是一种缺失 4 个顶角原子的体心立方结构; (d) 闪锌矿晶格与金刚石晶格的区别仅在于它含有不同的原子

MCT 是由 3 种原子分布在 4 个点位上构成的闪锌矿结构。若对它们的置放不加以任何限制, 则可构成一个可重复的组合问题: 每次从 m 个不同元素中取出 k 个元素, 允许重复, 并且不管顺序将其合并成一组。其组合种数为

$$C_{m+k-1}^k = \frac{(m+k-1)!}{(m-1)!k!} \quad (1)$$

在 MATLAB 中, 阶乘 $n!$ 可以用 `prod(1:n)` 命令来计算。根据式 (1) 可以得到, 当对三种原子的置放位置不加以任何限制时, 组合数为 15 个。若规定 Te 原子只能位于体心, Cd 原子和 Hg 原子

随机置放, 则可算出组合数为 5 个 (相应的原胞形式见图 2(d) 和图 3)。

有很多方法可以形象地描述金刚石的结构^[11]。具体到 MCT 上来说, 可以将其设想为一座由 4 个原胞立方垂直交错构成的积木, 如图 4 所示。这样拼接起来以后, 每个原胞中只有 1 个原子仍然位于新立方的顶点, 另外 3 个原子则分别位于新立方各面的中心 (即面心), 而且每个面心均为 2 个原子所共用。

在理想情况下, Hg、Cd 和 Te 这三种原子应该位于闪锌矿晶格结构的相应格点上。将格

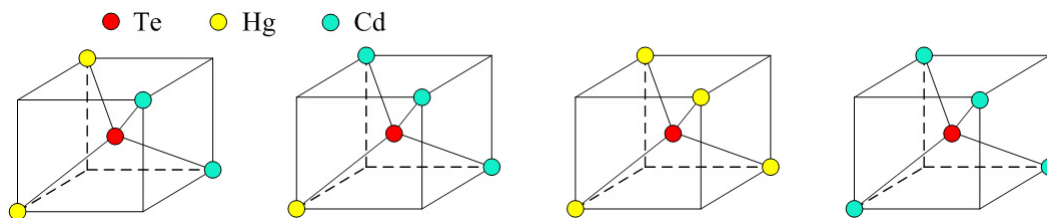


图 3 除了图 2(d) 之外, Te 位于体心的原胞形式还有四种

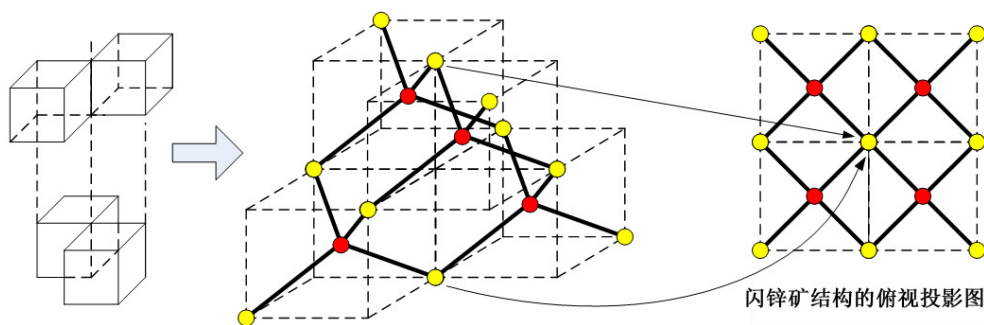


图 4 可将 MCT 闪锌矿结构形象地理解为一座由 4 个原胞立方垂直交错构成的积木块

点缺失原子的情况称为空位,并用符号 V 来表示。从分类上来说, MCT 的空位包括 Hg 空位 (V_{Hg})、Cd 空位 (V_{Cd}) 和 Te 空位 (V_{Te})。在 Te 只能位于体心格点的前提下,对于 V_{Te} 是否出现显然较易判断。但要判断出现在顶角格点的空位是 V_{Hg} 还是 V_{Cd} ,则需要确定空位形成之前该格点是被 Hg 占据还是被 Cd 占据。这一点在文献中似无涉及。

两个格点之间的空间被称为间隙,位于间隙中的原子被称为间隙原子。MCT 的三种元素都可能会构成间隙原子,如图 5 所示。用下标 i 表示间隙原子,如 Hg_i 、 Te_i 等。若杂质原子占据间隙,则构成间隙杂质原子。若杂质原子占据格点,则被称为替位杂质。对间隙原子特性的预测需要考虑杂质离子的尺寸相对于间隙空间的大小^[9]。

假设一个 Hg 原子克服周围原子化学键的束缚后挤入格点空隙位置,形成 Hg 间隙(原子),于是其原先所处位置相应变成 Hg 空位。这时, Hg 空位和 Hg 间隙成对出现。当空位与间隙靠得足够近时,两者彼此之间发生相互作用。这种空位-间隙缺陷被称为弗兰克尔缺陷,其产生的影响不同于简单的空位或间隙^[11]。从文献资料上

来看, MCT 中的 Hg 空位一般是指弗兰克尔缺陷意义上的空位,即它旁边还伴有一个 Hg 间隙原子。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(可能也由此导致 Cd 空位少受关注),这是 MCT 材料的特征之一。Hg 空位的作用类似于受主。其浓度达到一定程度时即可实现 p 型导电,故称之为空位掺杂;由于空位是在材料生长过程中“自然”引入的,所以其又被称为非故意掺杂。类似地, MCT 的 n 型导电性是由于存在 Te 空位形成的^[13]。

反位是指一个阳离子占据一个阴离子格点,或者一个阴离子占据一个阳离子格点的情况,如图 5 所示。文献[14,15]预测 MCT 材料中存在 Te 反位,但是迄今为止还没有得到实验证据的证明^[9]。文献[16]认为生长态晶体中的 Te 含量通常高于化学计量比,过量的 Te 以 Cd 空位、Te 间隙原子和 Te 的反位形式存在。文献[17]考虑了 Hg_i 和 Te_{Hg} 是肖克莱-里德-霍尔(SRH)复合中心的情况^[9]。显然两者是对于同一事物的观点相反的两种表述。

另外还可能有两种反位:一种是 Hg 原子占据 Te 格点(Hg_{Te});另一种是 Cd 原子占据 Te 格点(Cd_{Te})。反位一般以中性和一种或多种电离态存在。

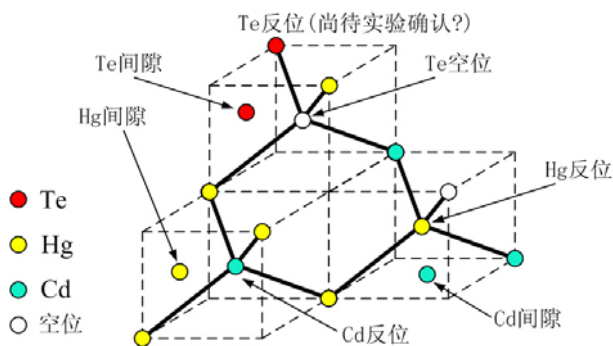


图 5 MCT 闪锌矿晶格中的主要缺陷, 包括间隙原子、空位和反位等

3 MCT 价键模型

分散的原子(离子或分子)会依据其之间一定的相互作用力结合成固体。固体中存在共价结合、离子结合、金属结合以及范德瓦尔斯结合等四种基本结合形式。常见的半导体通常以共价结合为基础,但在化合物中常常含有不同程度的离子结合成分^[18](MCT即为如此^[6])。

根据原子壳层结构理论可知,原子的最外层电子被称为价电子^[11]。在共价晶体中,相邻两个原子各自贡献的一个价电子为两者所共有

^[18]。共有电子会在两个原子之间形成较大的电子云密度,并通过它们对原子实的引力将两个原子结合在一起。这种结合方式被称为共价键。一个原子只能形成一定数量的共价键。当价电子数为 N 的原子通过共价键结合在一起时,若 $N \leq 4$,则共价键有 N 个;若 $N > 4$,则共价键有 $8-N$ 个。这就是所谓的 $8-N$ 定则。

VI 族元素 Te 在最外层有 6 个价电子。对于一个孤立的或者没有与其他原子结合的 Te 原子来说,它需要另外 2 个电子来填满价电子层。VI 族元素按 $8-N$ 定则只能形成 2 个共价键^[5]。II 族元素 Hg 和 Cd 在最外层有 2 个价电子,相应地有 2 个共价键。由于彼此之间的核电荷不同, Hg 或 Cd 具有把它们的 2 个价电子出让给 Te 的趋势^[6]。这是固体物理理论所描绘的图景。当以这种定义来看具有闪锌矿结构的 MCT 时, Te 原子有 4 个最近邻原子(Hg 或 Cd),如图 1(d)和图 2 所示。假设每个最近邻原子均可提供共享电子,则可提供 4 个价电子。但实际上 1 个 Te 原子只需要 2 个价电子即可形成闭合壳层结构,

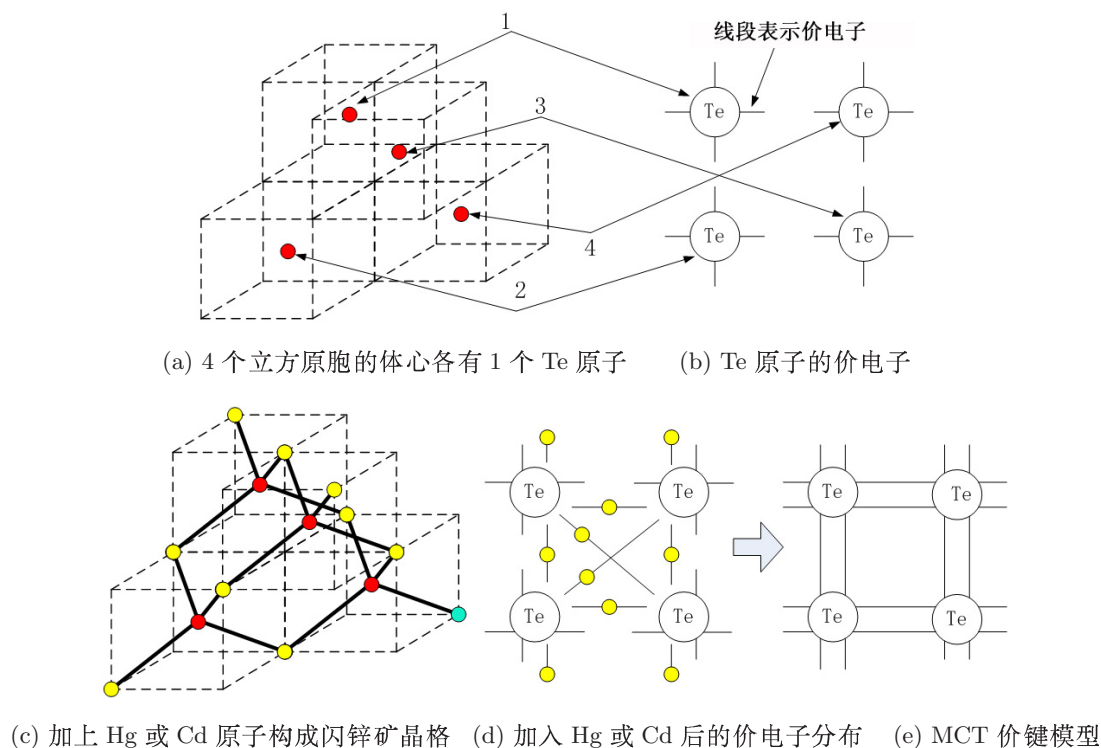


图 6 MCT 价键模型的构造

而这两个价电子的出处显然也具有随机性。

事实上, $8-N$ 定则在应用于具有闪锌矿结构的 II-VI 族化合物晶体时作了修正, 即将 N 定义为平均价电子数^[18], 而且每个原子均有 4 个价电子。至此, 以 IV 族半导体 Si 为代表阐述的价键模型^[12] 即可直接用于 II-VI 族半导体。其构造过程不妨按照下述过程来理解:

(1) 设想在 4 个垂直交错的立方原胞的体心中各有 1 个 Te 原子, 如图 6(a) 所示。

(2) 图 6(b) 所示为与图 5(a) 相对应的 Te 原子的价电子分布。其中, 每一条直线段表示一个价电子。

(3) 通过在图 5(a) 中的相应格点上加上 Hg 或 Cd 原子, 构成闪锌矿晶格, 如图 6(c) 所示。

(4) 每一个 Hg 或 Cd 原子各有 4 个价电子。图 6(d) 所示为与 Te 原子相关的价电子分布。

(5) 引入 Hg 或 Cd 原子后, 每个 Te 原子均有 8 条线与之连接。其中包括 4 个其贡献出去的共享电子, 还有 4 个来自 Hg 或 Cd 原子的共享电子。图 6(e) 所示为略去 Hg 或 Cd 原子后以 Te 原子为中心的 MCT 价键模型。

4 MCT 的杂质

MCT 可以大致分为体晶材料和薄膜材料。体晶材料生长方法以 Bridgman 法为代表。薄膜材料生长方法包括液相外延 (LPE)、分子束外延 (MBE)、金属有机物化学汽相沉积 (MOCVD) 和金属有机物汽相沉积 (MOVPE) 等。MCT 的杂质可以分为本底杂质和掺入杂质两类。

4.1 MCT 的本底杂质

本底杂质是由材料生长体系或处理工艺等带入或者遗留下来的物质成分 (如 C、O、Si 和 S 等), 又被称为残余杂质。本底杂质的浓度依赖于所使用的材料生长方法。在用 Bridgman 法生长的体材料中, C、O、Si 和 S 的含量分别为 3U、 $< 0.05U$ 、1U 和 1U。其中, $U=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ^[9]。在用坩埚加速旋转法 (ACRT) 生长的体材料中, C、O、Si 和 S 的含量分别为 30U、0.1U、 $< 0.3U$ 和 $< 0.06U$; 对于除 Fe ($< 10U$)

以外的其他元素, 其含量均低于 0.5U 的探测限^[9]。

在 LPE/MCT 层中, 杂质浓度随着其在表面下深度的增加而降低。在表面下直至 $1 \mu\text{m}$ 处, C、Si、O、Na 和 K 的浓度分别为 1500U、600U、 $> 300U$ 、30U 和 1.5U。在 $9 \sim 17 \mu\text{m}$ 之间的区域中, 其浓度分别减至 150U、1U、1U、0.1U 和 $< 0.03U$ ^[9]。

在一个 MOVPE/MCT 层中, 杂质浓度也是随着距离表面深度的变化而变化的。在一个厚 $10 \mu\text{m}$ 的外延层中, 若将其均分为两半, 其中一半的 C、O、Na、Si 和 K 的浓度分别为 100U、3U、1U、0.5U 和 1.5U, 另外一半的浓度分别为 100U、100U、3U、3U 和 3U^[9]。

在一个 MBE 层中, 表面下 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 处的 C、O、Na、Si、S 和 K 等杂质的浓度分别为 100U、10U、0.1U、0.5U、0.5U 和 0.5U。其他杂质的浓度可能小于检测灵敏度^[9]。

4.2 MCT 的掺入杂质

掺入杂质是为了实现器件特定的电学或光学性质而专门引入的。它们可能在生长中或者生长后被引入。现有方式包括:

(1) 在体晶生长或 LPE 生长过程中向熔体或溶液中加入杂质;

(2) 在 MOCVD 或 MBE 生长过程中, 使材料暴露在含杂质的蒸气中;

(3) 离子注入或者从一个蒸气源扩散, 或者从表面沉积进入材料, 这种途径被称为后生长掺杂。

其中一个关键要求是, 一旦杂质被引入, 那么它们在后续处理工艺或使用过程中不应再扩散开去, 即不能改变杂质的空间分布 (当然也不改变相应的杂质浓度分布)。但是, 要使杂质原子完全站住不动也不现实。一般只是希望杂质的扩散率低, 以确保空间分布稳定。除了扩散低以外, 理想的杂质还应该包括可溶性高、易于激活、蒸气压低、杂质电离能小以及来自原生缺陷的补偿^[19] 最小等性质。

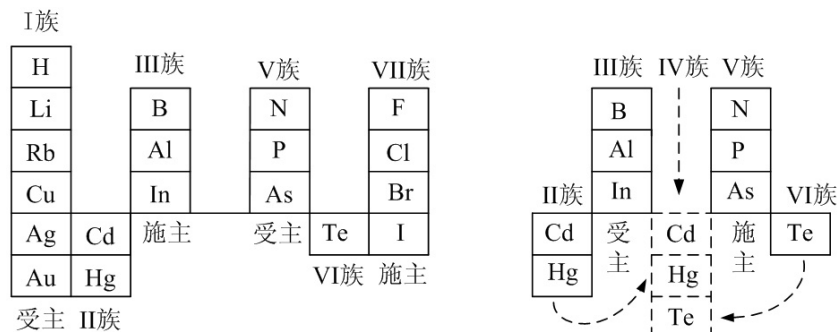
5 MCT 非本征掺杂元素的选择

价电子的转移过程是原子得到或失去电子的过程。通常用原子的负电性来描述得失电子的难易程度。负电性越大, 吸引电子的能力越强。其变化趋势是: 同一周期内的元素的负电性从左到右逐渐增大; 同一族内的元素的负电性自上而下逐渐减小^[5]。在 II 族元素排列中, Hg 在 Cd 的下面, 故 Hg 对电子的吸引能力要弱于 Cd。再看 Cd 和 Te, 两者同属第 5 周期, 于是 Cd 对电子的吸引能力要弱于 Te。以此类推, Hg 对电子的吸引能力更要弱于 Te。文献中一般只研究 Hg 和 Te, 对 Cd 的关注甚少, 或许这也是原因之一。

考虑到负电性并去掉稀有元素和惰性元素以后, 可供 MCT 选择的掺杂元素其实已经不多了。类似于半导体教科书中的一般性描述^[12], 简单地说, 假设半导体材料位于元素周期表中的某列, 那么其左边为受主, 右边为施主, 如图 7(a) 所示。例如, 用 I 族元素 Li、Rb^[20]、Cu、

Ag 和 Au 等替代 II 族元素 Hg 和 Cd, 其作用如同受主; 用 III 族元素 B、Al、Ga 和 In 等替代 Hg 和 Cd, 其作用如同施主。VII 族元素 F、Cl、Br 和 I(碘) 等位于 VI 族的右边。用它们替代 MCT 中的 Te, 其作用如同施主。

根据平均价电子数^[18]的概念, 如果把 MCT 的各个构成元素均视为 4 价原子(见图 7(b)), 那么 III 族元素位于 MCT(等效于 IV 族元素)的左边, 其作用如同受主。虽然 III 族元素既可以被视为受主^[21], 也可以被视为施主^[9], 但它们总是替代 Hg 和 Cd, 故不构成两性杂质。本文循文献^[9]之例, 将 III 族元素归于施主。类似地, V 族元素既可被视为受主, 也可以被视为施主。但是两者之间的不同之处在于, III 族元素不管是作为受主还是作为施主, 它们仅能替换 Hg 和 Cd; 而 V 族元素既可以作为受主替换 Te, 也可以作为施主替换 Hg 和 Cd, 故被称为两性杂质。对于具有两性掺杂行为的预测较为困难^[9]。



(a) MCT 在元素周期表中的位置 (b) 闪锌矿结构等效于将 MCT 移到 IV 族

图 7 在元素周期表中, MCT 与受主及施主之间的相对位置

6 电中性关系

电中性关系的实质是正负电荷数守恒。将 77 K 时的电子浓度和空穴浓度分别记为 n_{77} 和 p_{77} 。通常将它们作为电子和空穴的初始浓度^[9]。对于本征半导体, 其电中性关系为

$$n_{77} = p_{77} \quad (2)$$

掺杂后可以写出

$$n_{77} + N_a^- = p_{77} + N_d^+ \quad (3)$$

式中, N_a^- 为单位体积内的电离受主(负电荷)数; N_d^+ 为单位体积内的电离施主(正电荷)数; n_{77} 和 p_{77} 是两个未知数。 N_a^- 和 N_d^+ 可以通过实验进行控制和确定, 这里需要利用缺陷化学的知识。在全部电离时, $N_a^- = N_a$ (N_a 被称为受主浓度), $N_d^+ = N_d$ (N_d 被称为施主浓度)。电中性关系决定了热平衡条件下的电子浓度和空穴浓度是掺杂浓度的函数^[11]。

对于 MCT 来说, 式 (3) 中还没有考虑 Hg 空

位的影响。原则上,空位以中性空位或者以一个或多个电离态出现^[9]。Hg(和Cd)的常见化合价有+2价和+1价两种,故其电离态空位有 V_{Hg}^{2-} 和 V_{Hg}^{-} 等形式。将Hg空位浓度代入式(3),则^[22]

$$n_{77} + [V_{\text{Hg}}^{-}] + 2[V_{\text{Hg}}^{2-}] + N_a^{-} = p_{77} + N_d^{+} \quad (4)$$

式中,方括号[]表示浓度。若 V_{Hg}^{-} 的影响可以忽略,则

$$n_{77} + 2[V_{\text{Hg}}^{2-}] + N_a^{-} = p_{77} + N_d^{+} \quad (5)$$

若只掺入施主杂质而不掺受主杂质(即 $N_a^{-} = 0$),则

$$n_{77} + 2[V_{\text{Hg}}^{2-}] = p_{77} + N_d^{+} \quad (6)$$

应该注意空穴和空位是两个不同的概念。空穴是指在电子平衡分布状态下有的地方缺了电子;空位是指原子或分子平衡状态下晶格规则排列中出现的空缺。

7 MCT 杂质的电离能

氢原子的原子序数为 $Z=1$,其电子在真空中绕原子核运动。我们将其他原子序数为 Z 的原子比拟为类氢原子。在类氢原子中,电子在相应原子构成的背景中运动,电子的质量是有效质量^[12]。用于激发施主电子进入导带所需的能量被称为电离能。类氢施主杂质的电离能为

$$E_d = \frac{m_e^*}{8} \left(\frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon h} \right)^2 (\text{eV}) \quad (7)$$

式中, m_e^* 为电子的有效质量, q 为电子的电荷, ε_0 为真空介电常数, ε 为相对介电常数, h 为普朗克常数。式(7)可以简化为

$$E_d = \frac{13.6}{\varepsilon^2} \left(\frac{m_e^*}{m_0} \right) (\text{eV}) \quad (8)$$

式中, m_0 为电子质量。

对于类氢受主杂质,必须考虑轻空穴和重空穴的影响^[23]。其电离能为

$$E_a = \frac{13.6}{\varepsilon^2} \left(0.44 + 0.56 \frac{m_l^*}{m_h^*} \right) \left(\frac{m_h^*}{m_0} \right) (\text{eV}) \quad (9)$$

式中, m_l^* 为有效轻空穴质量, m_h^* 为有效重空穴质量。

式(8)和式(9)可以用于计算MWIR/LWIR/MCT中浅施主的 E_d 和受主的 E_a 。当 $x = 0.2$ 、 $m_l^* \approx m_e^*$ 且 $m_h^* \approx m_0$ 时, $m_e^*/m_0 = 0.007$;当 $x = 0.3$ 时, $m_e^*/m_0 = 0.017$ ^[9]。当 $\varepsilon = 17.8$ 且 $x = 0.2$ 时, $E_d = 0.3 \text{ meV}$, $E_a = 11 \text{ meV}$;当 $\varepsilon = 16.5$ 且 $x = 0.3$ 时, $E_d = 0.85 \text{ meV}$, $E_a = 14 \text{ meV}$ ^[9]。 E_d 的较小值与实验情况相吻合,即因为数值太小而无法通过实验测出;同时也意味着甚至在77 K时,浅施主亦将完全电离。

浅受主的情况比较复杂。这时,随着受主浓度 N_a 的增加,杂质势能和自由载流子对这些势能形成的屏蔽之间的重叠增加,使得 E_a 随着 N_a 的上升而减小。在空位掺杂和杂质掺杂MCT材料中,测量了 E_a 与 N_a 及 x 之间的关系^[9,24]:

(1) 对于 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} < N_a < 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 且 $0.2 < x < 0.24$ 的空位掺杂材料,有

$$E_a = 22.7 - 1.42 \times 10^{-5} N_a^{1/3} (\text{meV}) \quad (10)$$

(2) 对于 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_a < 3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 且 $0.18 < x < 0.3$ 的空位掺杂材料,有

$$E_a = 91.1x - 6.93 (\text{meV}) \quad (11)$$

(3) 对于 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} < N_a < 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 且 $0.2 < x < 0.24$ 的杂质(Cu、Ag、As、Sb)掺杂材料,有

$$E_a = 10.6 - 1.4 \times 10^{-5} N_a^{1/3} (\text{meV}) \quad (12)$$

在式(12)中,当 $N_a = 0$ 时, $E_a = 10.6 \text{ meV}$ 。这与由式(9)得到的11 meV吻合得非常好。

(4) 当 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} < N_a < 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 且 $0.18 < x < 0.37$ 时,有

$$E_a = 42.3x - 5.66 (\text{meV}) \quad (13)$$

式(10)~式(13)适用于补偿效应可以忽略的材料。

通过进一步分析实验测试数据^[22]可以得到以下结果:

(5) 对于 N_a 在 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右的空位掺杂 MCT($0.18 < x < 0.3$), 有

$$E_a = 91x + 2.66 - 1.42 \times 10^{-5} N_a^{1/3} \text{ (meV)} \quad (14)$$

(6) 对于 N_a 在 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右的杂质掺杂 MCT($0.2 < x < 0.24$), 有

$$E_a = 42x + 1.36 - 1.4 \times 10^{-5} N_a^{1/3} \text{ (meV)} \quad (15)$$

上述关系式表明^[9], E_a 的测量值可以用于决定 MCT 材料的 p 型特性是由 Hg 空位决定还是由掺入杂质决定的。此外, 还有明显的证据表明, 在 $0.25E_g \sim 0.75E_g$ 区域内有深能级存在^[9]。

8 施主掺杂

如上所述, 可用作 MCT 施主的杂质有两类: 一类是占据 Hg 格点的 III 族元素; 另一类是占据 Te 格点的 VII 族元素。

8.1 III 族元素占据 Hg 格点的施主掺杂

III 族杂质是占据 Hg 格点的单价浅施主。其中 In 被较多选用, 因为 In 具有扩散率较低, 易于被引入至 Hg 格点以及可充分激活等特点^[9]。

In 可作为 In_{Hg}^+ 引入^[25]。在较高的 In 浓度(例如 $\geq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 下, In_{Hg}^+ 与 $\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}$ 相互作用可构成电中性的络合物 $(\text{In}_{\text{Hg}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-} - \text{In}_{\text{Hg}}^+)$ ^[26], 于是总的 In 浓度可由式 (16) 给出:

$$[\text{In}] = [\text{In}_{\text{Hg}}^+] + [(\text{In}_{\text{Hg}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-} - \text{In}_{\text{Hg}}^+)] \quad (16)$$

相应地有

$$[\text{In}_{\text{Hg}}^+] = [\text{In}] - [(\text{In}_{\text{Hg}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-} - \text{In}_{\text{Hg}}^+)] = N_d^+ \quad (17)$$

将式 (17) 代入式 (6) 后可以得到:

$$n_{77} = [\text{In}] - [(\text{In}_{\text{Hg}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-} - \text{In}_{\text{Hg}}^+)] + p_{77} - 2[\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}] \quad (18)$$

为了实现 $n_{77} = [\text{In}_{\text{Hg}}^+] = [\text{In}]$ 即 100 % 激活, 要求满足两个条件: (1) $[\text{In}] \leq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; (2) $[\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}] \ll [\text{In}_{\text{Hg}}^+]$ 。当 $[\text{In}_{\text{Hg}}^+]$ 在 $2 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之间时有完全的激活^[27]。目前满足条件 (2) 的做法是, 在 Hg 饱和及 $\leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下做后生长退火, 以确保 $[\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}] \leq 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ^[9]。

充分的施主激活需要在 Hg 饱和条件下引入, 以避免来自 Hg 空位的补偿。

在 $150 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围且 $[\text{In}] = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的条件下, 文献 [28] 利用第一性原理计算和研究了 MCT($x = 0.2$) 中 In 的掺杂特性与 Hg 分压之间的函数关系。其中只涉及到三种缺陷, 即 In_{Hg}^+ 、 $\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}$ 以及被认为是电中性的 $(\text{In}_{\text{Hg}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-})$ 对。在所覆盖的温度范围内 (甚至在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时), 均有缺陷对浓度 $< 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 于是 n_{77} 由 $[\text{In}_{\text{Hg}}^+]$ 和 $[\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}]$ 决定。这时由式 (6) 可以写出

$$n_{77} = [\text{In}_{\text{Hg}}^+] - 2[\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}] + p_{77} \quad (19)$$

在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在高 Hg 压下有 $n_{77} > p_{77}$; 在低 Hg 压下有 $p_{77} > n_{77}$ 。在较高的温度下, 情况完全由 $\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}$ 缺陷主导; 而在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 情况由 In_{Hg}^+ 主导。其中一个显著的特点是, $(\text{In}_{\text{Hg}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-})$ 对的影响可以忽略。当浓度 $[\text{In}]$ 约为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时实现 100 % 激活证实了这一点^[9]。由于 $(\text{In}_{\text{Hg}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-} - \text{In}_{\text{Hg}}^+)$ 络合物的溶解, 原则上, 在 $\leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下做 Hg 饱和退火, 对于 $[\text{In}] > 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 可以期望获得充分激活。对于获得 100 % 激活而言, 文献 [28] 与 [25] 之间关于 In_{Hg}^+ 和 $\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}$ 络合物之间性质理解上的矛盾并不重要^[9], 因为较低温度下的 Hg 饱和退火将使这两种络合物消除。

8.2 VII 族元素占据 Te 格点的施主掺杂

VII 族元素是占据 Te 格点的单价浅施主。Hg 空位提供了 VII 族施主络合与补偿^[28,29] 所需要的受主源。

碘 (I) 只能作为 I_{Te}^+ ^[30] 引入在 Te 格点, 并在一定浓度范围内有接近 100 % 的激活^[27,30]。与 In 相比, 它具有扩散率较低的优点^[27]。当温度在 $450 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间时, 在各种 Hg 压下的测量结果和 $(1 \sim 2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的总的碘浓度表明, 77 K 下的电中性条件是

$$n_{77} + 2[\text{V}_{\text{Hg}}^{2-}] + [(\text{I}_{\text{Te}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-})] = [\text{I}_{\text{Te}}^+] + p_{77} \quad (20)$$

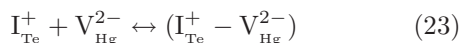
式中, 单价电离受主对 $(\text{I}_{\text{Te}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-})$ 是一个显项。在较高的 Hg 压下, n_{77} 反映了 I_{Te}^+ 与 $(\text{I}_{\text{Te}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-})$ 之间的补偿情况, 即

$$n_{77} = [\text{I}_{\text{Te}}^+] - [(\text{I}_{\text{Te}}^+ - \text{V}_{\text{Hg}}^{2-})] \quad (21)$$

随着 Hg 压的降低, 有 $p_{77} > n_{77}$ 和

$$p_{77} \rightarrow 2[V_{\text{Hg}}^{2-}] + [I_{\text{Te}}^+ - V_{\text{Hg}}^{2-}] \quad (22)$$

$(I_{\text{Te}}^+ - V_{\text{Hg}}^{2-})$ 对的形成可以用下列反应来描述:



将质量作用定律应用于式 (23), 并将其与实验数据进行拟合, 可以得到下列关系^[30]:

$$[I_{\text{Te}}^+ - V_{\text{Hg}}^{2-}] = 3.8 \times 10^{-21} \exp\left(\frac{0.445}{k_B T}\right) [I_{\text{Te}}^+] [V_{\text{Hg}}^{2-}] \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (24)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, $[I] = [I_{\text{Te}}^+] + [I_{\text{Te}}^+ - V_{\text{Hg}}^{2-}]$ 。与 In 类似, 对碘进行第一性原理计算^[28], 得到 $[I] = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。有关计算还预测 $(I_{\text{Te}}^+ - V_{\text{Hg}}^{2-})$ 对是电中性的; 而且在 $150 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的温度范围内, 总有 $[I_{\text{Te}}^+ - V_{\text{Hg}}^{2-}] > [I_{\text{Te}}^+]$ 。77 K 下相应的电中性条件为

$$n_{77} = [I_{\text{Te}}^+] - 2[V_{\text{Hg}}^{2-}] + p_{77} \quad (25)$$

在高 Hg 压下, 当温度分别为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $n_{77} > p_{77}$; 当温度 $\geq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,

$$p_{77} = 2[V_{\text{Hg}}^{2-}] \quad (26)$$

在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 对 $[I] = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的情况也进行了计算。在整个 Hg 压范围内均有 $[I_{\text{Te}}^+ - V_{\text{Hg}}^{2-}] \gg [I_{\text{Te}}^+]$ 。77 K 下的电中性条件为

$$n_{77} = [I_{\text{Te}}^+] - 2[V_{\text{Hg}}^{2-}] + p_{77} \quad (27)$$

于是当 Hg 压高于 1 atm(大气压) 时, $n_{77} > p_{77}$; 当 Hg 压低于 1 atm 时, $n_{77} < p_{77}$; n_{77} 的变化范围约为 $(0.1 \sim 1) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。文献^[28]与^[30]之间关于 I_{Te}^+ 及 V_{Hg}^{2-} 络合物性质的理解并不一致。但是这一点并不重要, 因为在温度 $\leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下做 Hg 饱和退火时, 当碘有 100 % 的激活时, 这两种络合物均将断裂。

9 受主掺杂

当 $x \geq 0.2$ 时, I 族杂质 Li、Rb^[20]、Cu、Ag 和 Au 均为占据 Hg 位的单价受主。

在 Hg 饱和及 Te 饱和的条件下生长的 MCT 容易用 I 族元素掺杂, 而不管非化学计量比如何^[31]。采用 AgNO_3 溶液直接浸泡方式对 LPE/p 型 $\text{MCT}(x=0.23)$ 进行 Ag 掺杂^[32-33], 但用湿法工艺完成 MCT 掺杂的此类报道并不多。文献^[34]报道, 在 MBE/LWIR/MCT 层中, Ag 从一个掺杂层快速扩散到另外一个未掺杂的基层; 而文献^[35]报道, 在位于两个未掺杂层之间的掺杂层中, Ag 浓度有尖锐的边界。这是两个相互矛盾的结果^[9]。

在一般情况下, 受主杂质应占据 Hg 格点, 但是当浓度较低时杂质也有可能占据间隙位^[36]。在引入 Au 时, 间隙位呈现为单价施主^[9,36]。在富 Te 条件下, 由于 Hg 空位的浓度增加, 受主溶解度将会较大。在 $185 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 受主仅有 50 % 左右的电离, 间隙浓度 $\gg$ 受主浓度。总的看来, 由于与原生缺陷和 / 或其间隙态的补偿以及沉淀物损耗等原因, 这些受主一般达不到充分激活的程度^[9]。文献^[37]报道, 在 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 将 Cu 扩散进入 LWIR/MCT 材料, 发现当浓度 $\leq 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, p_{77} 与 Cu 浓度相等; 而 $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 的 Cu 浓度给出 $p_{77} = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; 两者之间的差异来源于从扩散退火冷却下来的过程中形成的沉淀物。对于 LPE/LWIR/MCT 材料中的 Cu, 可以获得接近 100 % 的激活^[20]。

I 族掺杂元素的缺点是扩散率较高^[20,34-35,38], 并且在工艺过程中易于扩散出掺杂区域。此外, 较低的分凝系数导致它们在器件结构中是不稳定的^[9]。总的说来, 一般避免使用这些 I 族元素^[9]。但 Au 掺杂是 I 族元素中的一个例外。在某些情况下, Au 掺杂要比其他受主杂质具有明显优势^[27]。通过引入轻金属空位掺杂可以降低其扩散率, 因为 Au - 空位络合物的形成可以在不降低电子活性的同时明显降低迁移性^[27]。在 VLWIR ($13.2 \text{ } \mu\text{m}$, 77 K) 二极管中, 掺 Au 材料要比掺 Cu 材料具有更好的稳定性 (以及理论上具有更好的寿命值)^[39]。通过用低 As 掺杂替代移动性较高的 I 族元素, 可以获得等效的二极管结果^[40]。另外, 在这种 As 掺杂材料中还可以显示出等效的寿命值^[41]。

10 两性掺杂

P、As 和 Sb 等 V 族元素呈两性^[42]：在富 Te 条件下，占据 Hg 格点，使 Hg 空位减少（材料呈 n 型）；在富 Hg 条件下，占据 Te 格点，使 Te 空位减少（材料呈 p 型）^[43-44]。大多数杂质的溶解度高于富 Te 溶液，其中以 V 族杂质最为明显，因此在 LPE 中要将 V 族元素掺入 MCT 最为困难^[9]。

两性掺杂中最引人关注的是 As。As 既可以作为浅施主 As_{Hg}^+ 置于 Hg 位，也可以作为浅受主 As_{Te}^- 置于 Te 位。文献 [45] 报道，在 As 掺杂 /MBE/MCT 中， As_{Te} 、 As_{Hg} 以及 $As_{Hg}-V_{Hg}$ 络合物的浅能级的离化能分别为 11.0 meV、8.5 meV 和 33.5 meV， $As_{Hg}-V_{Hg}$ 的形成能约为 10.5 meV。

在过去的二十多年里，实现充分的受主激活一直备受关注^[46]。对于 As 的兴趣主要是基于可以实现 100 %^[9] 的激活和 As 在 MCT 中扩散率低的特点。基本问题出自可交换的反应：



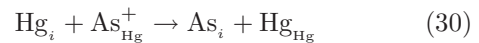
式中， V_{Te}^0 和 V_{Hg}^0 分别表示空位为中性电荷， h 表示空穴。在平衡态下，由质量作用定律给出

$$\frac{[As_{Te}^-]}{[As_{Hg}^+]} = \frac{K_{As} P_{Hg}^2}{p^2} \quad (29)$$

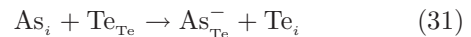
式中， K_{As} 为反应常数， P_{Hg} 为 Hg 压力， p 为空穴浓度。虽然在式 (28) 中使用了中性空位电荷，但是式 (29) 仍然独立于空位电荷状态。从式 (29) 中可以看出，As 受主要有 100 % 的激活是不可能的，因为 $[As_{Hg}^+]$ 不能为零。激活研究的目的是使 $[As_{Te}^-]/[As_{Hg}^+]$ 变得尽可能大；如有 $[As_{Te}^-]/[As_{Hg}^+] > 100$ ，即可有效充分激活^[9]。在给定 MCT 生长温度以及材料是电中性（本征）的条件下，为了使 $[As_{Te}^-]/[As_{Hg}^+]$ 最大化，需要使 Hg 压力饱和。一般而言，由于 LPE 生长过程中高 Hg 压力处理上存在困难，而且富 Hg/MCT 外延层中具有相对较差的结构质量，生长工艺倾向于使用富 Te 条件。这就意味着在生长过程中引

入 As 可能会导致 $[As_{Te}^-]/[As_{Hg}^+] < 1$ ^[9]。但是一个有意思的例外出现在原生 MOVPE/MCT 层中，充分激活的 $[As_{Te}^-]$ 浓度值在 $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之间。生成的 LPE 和 MBE 层通常被补偿为 n 型。其中主要的补偿缺陷为 As_{Hg}^+ 和 V_{Hg}^{2-} 。第一性原理计算结果表明，络合物 $(As_{Hg}^+ - V_{Hg}^{2-})$ 和 $(As_{Hg}^+ - As_{Te}^-)$ 的浓度太小，以致没有什么明显的影响。

有证据表明，在原生 MBE/MCT 层中，As 作为二聚物和四聚物引入。对于总的 As 浓度 $[As]$ 来说，当 $[As]$ 直到约 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时，发现有充分激活；当 $[As] > 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时， $[As_{Te}^-]$ 被调节在 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右。激活方法要求在 ≥ 300 °C 的温度下做 Hg 饱和退火，然后再在 < 250 °C 的温度下做 Hg 饱和退火以消除空位。已补偿的 n 型 MCT 层的激活需要将 As 从 Hg 位移到 Te 位。式 (28) 表明，这需要供给 Te 空位和移去 Hg 空位。但是 Te 空位的浓度太小，以至于不能作为有效的转移源。人们已经提出各种激活模型来解决这一问题，其中只有两种^[47-48] 提供了高 P_{Hg} 下的解析处理。文献 [47] 考虑了下列相互作用：



和



式中， Te_i 为外向扩散。假定属于本征条件，于是间隙原子 Hg_i 、 As_i 和 Te_i 的电荷态可以忽略。其他模型假设位间转移以肖特基对 $(V_{Te} V_{Hg})$ 为中介进行，这时有



其中，肖特基对从层表面扩散进入， V_{Hg} 被扩散进入的 Hg_i 消除^[48]。这里， V_{Hg} 和 V_{Te} 也是不重要的。对相应的扩散方程作数值积分，可以得到：

$$[As] \frac{L^2}{t} = K P_{Hg}^2 \quad (33)$$

式中， L 为 MCT 外延层的厚度； t 为退火时间；在 Hg 饱和压力 P_{Hg} 下有 $[As_{Te}^-]/[As] > 95\%$ ； K 是一个与温度有关的项，包括相关的扩散率和 $[As_{Te}^-]/[As]$ 的特定值。 $[As_{Te}^-]/[As]$ 定义了激活的

程度,而且由于扩散过程,该值将在整个外延层内变化。式(33)应用于外延层的背面,其中 $[As_{Te}^-]/[As]$ 是指定的($> 95\%$),因此该值也是外延层中的最小激活水平。从文献中获得的实验数据表明,在 Hg 饱和以及 $300 \sim 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下, $[As]$ 在 $1.1 \times 10^{15} \sim 4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 之间变化;名义上的 100% 激活水平可用式(34)来较好地拟合^[49]

$$[As]\frac{L^2}{t} = 1.4 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{1.30}{k_B T}\right) (\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (34)$$

文献[44]介绍了一种 V 族杂质作为受主在 MCT 中激活的动力学模型。该模型假设 Hg 间隙从表面引入,然后扩散至材料体内。一部分 V 族杂质原子驻留在金属格点,另外一部分则将 Te 原子从 Te 格点挤出,形成 Te 间隙。

再扩散回到表面,或者扩散到攀移位错。转换率控制过程是 Te 间隙的外向扩散。获得的一个重要发现是转移率与掺杂浓度成反比。该模型与已发表的 As 激活数据较为吻合。

As 是一种热稳定性非常好的受主。相应地,As 的激活需要较高的温度。对于不能在该温度下退火的结构,可以使用 Au 掺杂^[9]。

11 MCT 掺杂中的深能级

若一个光子的能量 $\geq E_g$, 当它入射到半导体上时,价带中的电子被激发后跃至导带,并在导带中产生一个电子(相对于导带中原有的多数载流子电子而言,该电子是一个少数载流子,或称光生载流子),同时在价带中形成一个空穴,由此形成一个电子-空穴对,这是本征半导体的情况,如图 8 所示。

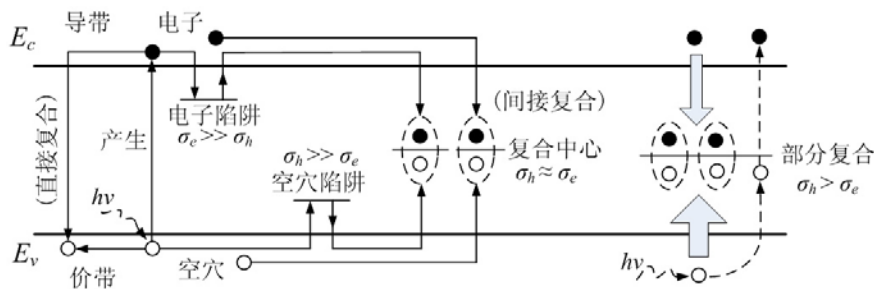


图 8 掺杂引入的束缚态对光子吸收所引起的电子-空穴对的形成有阻碍作用

掺杂在带隙中引入的束缚态将会给价带电子跃至导带形成阻碍。束缚态是一个势阱。将空穴落入其中的概率被称为空穴俘获截面,记为 σ_h ;将价带电子落入其中的概率被称为电子俘获截面,记为 σ_e 。可按具体情况进行分析,如图 8 所示:

(1) 当 $\sigma_e \gg \sigma_h$ 时,先俘获的电子在和空穴复合之前会因热激发而再次跃回导带,束缚态只是把电子俘获了一段时间,因此人们称之为电子陷阱^[1]。

(2) 类似地,将 $\sigma_e \ll \sigma_h$ 的束缚态称为空穴陷阱^[1]。注意到电子陷阱和空穴陷阱概念的前提是电子和空穴没有在其中相遇。

(3) $\sigma_e \approx \sigma_h$, 这时俘获的电子数和空穴数大体相当。当两者相遇时,正负电相抵消的结

果使得电子和空穴一同湮灭,这一消失过程被称为载流子的间接复合。这时,束缚态被称为复合中心。晶格缺陷以及能在带隙中线位置形成深能级的杂质(如 Cu、Au、Ni 等重金属元素)都可以起到复合中心的作用,其俘获截面为 $10^{-15} \sim 10^{-17}\text{ cm}^2$ ^[1]。在一般情况下,同一复合中心对电子和空穴的俘获截面不相等^[4]。

(4) $\sigma_h > \sigma_e$, 这时俘获的空穴数多于电子数,两者相抵消后还剩下若干空穴,它们有可能跃迁到导带。对于 $\sigma_h < \sigma_e$ 的情况也可以作类似分析。不妨将这两种情况称为部分复合。

将入射光子产生的电子-空穴对的数目^[6,10]定义为量子效率 η ,一般情况下有

$$\eta = \frac{\text{产生的电子-空穴对数}}{\text{入射光子数}} \times 100\% \quad (35)$$

为了获得尽可能高的探测能力, 通常要求量子效率 η 越大越好。由前述内容可知, 掺杂一般会使产生的电子-空穴对数减少。从式 (35) 中可以看出, 这将会导致量子效率降低。

在一般情况下, 光生载流子的浓度随时间按指数规律衰减:

$$\Delta p(\text{或者} \Delta n) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \propto \exp\left(-\frac{1}{\tau}\right) \quad (36)$$

式中, τ 为光生载流子的平均存在时间, 被称为光生载流子寿命。复合中心会使载流子浓度降低。根据式 (36) 所示的比例关系, 相应地使光生载流子寿命 τ 缩短。这一点从直观上也容易理解: 光生载流子的数量越多, 通过复合消亡所需的时间也就越长; 反之亦然。

频率响应描述了探测器对随时间变化的光信号响应的快慢程度^[12]。对于一般的 pn 结光电二极管而言, 光生载流子必须扩散到耗尽区, 然后才能在外接电路中被观察到持续的电流。另一方面, 扩散是一个相对较慢的过程。扩散长度由式 (37) 给出:

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e}, \quad L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (37)$$

式中, L_e 为电子扩散长度, D_e 为电子扩散系数, L_h 为空穴扩散长度, D_h 为空穴扩散系数。光生载流子经历扩散长度所需时间的倒数即为频率。故有下述一连串的因果关系: 复合中心 $\uparrow \rightarrow$ 光生载流子寿命 $\downarrow \rightarrow$ 扩散长度 $\downarrow \rightarrow$ 扩散时间 $\downarrow \rightarrow$ 频率响应 $\uparrow \rightarrow$ 光电二极管开关速度 $\uparrow$, 即提高光电二极管开关速度的最主要方法是降低光生载流子的寿命^[3], 相应地要求增加复合中心。

另外, 经常用于光电二极管性能的优值是其 $R_0 A$ 乘积^[6]。这里, R_0 为零偏压下光电二极管的动态电阻, A 为 pn 结的面积。 $R_0 A$ 与光生载流子的寿命成正比, 即

$$R_0 A \propto \tau_e \quad (38)$$

$R_0 A$ 的值越大, 表明探测器材料的性能越好^[50]。这意味着光生载流子寿命的提高要求减少复合

中心。事实上, 以提高光生载流子寿命为目的的 p 型掺杂技术是 MCT 材料研究的热点之一^[33]。

复合中心的调控需要根据不同的应用背景来选择。但不管是取何种选项, 控制复合中心的浓度及位置都是有益的。一般而言, 复合中心能级越深 (即越靠近本征费米能级) 且半导体掺杂浓度越高 (即费米能级越靠近能带边), 复合中心就越有效。例如, 位于导带底以下 0.54 eV 的复合中心一般就能满足该条件, 其为一个最有效的复合中心; 而位于导带底以下 0.3 eV 的复合中心则是一个无效的复合中心。

最简单的间接复合是通过带隙之中单一复合中心的复合。该复合中心被称为 SRH 中心。复合寿命 τ_{SRH} 可按式 (39) 计算:

$$\tau_{SRH} = \frac{1}{N_t v_{th} \sigma} \quad (39)$$

式中, N_t 为复合中心的浓度, v_{th} 为少数载流子的热运动速度, σ 为复合中心对于少数载流子的俘获截面。 τ_{SRH} 由费米能级附近的 SRH 中心决定, 一般要求 τ_{SRH} 最大化^[9]。文献 [26] 介绍了 p 型和 n 型 MCT 的寿命数据, 其中指出位错将会降低寿命。与 310 °C 下的退火相比, In 掺杂 n 型/MBE/MCT ($x=0.23$) 在 420 °C 下的 Hg/H 气氛中退火后寿命衰减^[51], 而改用混合物后可以克服衰减。

对于 SRH 中心的位置有以下报道^[9]:

(1) p 型 MCT ($x=0.2 \sim 0.4$) 中的 SRH 中心在价带边上方 $0.5E_g \sim 0.75E_g$ 处^[52]。

(2) 空位掺杂/LPE/MCT ($x=0.22$) 中的 SRH 中心在价带边上方 20 meV 处^[53]。在价带边上方 5 meV 处掺入 Ag 并使其替换该中心后, 发现该中心是一个络合物, 其中 V_{Hg}^{2-} 和 Ag 可以互换。

(3) 在浓度约为 $0.05[V_{Hg}^{2-}]$ 、空位掺杂和杂质 (Cu、Au、As) 掺杂/LPE/MCT ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 材料中, 一个起主导作用的 SRH 中心位于导带底下 30 meV 处。另外, In 掺杂在费米能级产生一个中性的 SRH 中心^[40]。

(4) 生长工艺的发展可将 SRH 中心浓度降低到 $3 \times 10^{-13} [As]^{1.44} \text{ cm}^{-3}$ 。这意味着当 $[As]=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 时, 寿命的减少量只有原来的 1/10^[51]。该 $[As]$ 值对应于 $N_t \approx 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 。与残留杂

质浓度和主要的原生缺陷浓度相比,这是一个非常小的量。

(5) 通过理论研究获得的少数载流子寿命数据与 (In, As) 掺杂 /MBE/MCT($0.22 \leq x \leq 0.31$) 的结果吻合得非常好^[54-55]。其中,在 n 型材料中占主导地位的 SRH 中心位于导带底下方约 5 meV 处;在 p 型材料中,SRH 中心位于价带顶上方约 11 meV 处,而且对于两者均有 $N_t \sigma = 0.75 \text{ cm}^{-1}$ 。

带隙中间的 SRH 中心浓度约为 $0.1[V_{\text{Hg}}^{2-}]$,而其他位置上的 SRH 中心的浓度在 $(0.002 \sim 10)[V_{\text{Hg}}^{2-}]$ 之间^[9]。As 掺杂 /MOVPE/p 型 MCT($0.28 \leq x \leq 0.42$) 的 SRH 中心浓度为 $10^{-11}[\text{As}]^{1.353} \text{ cm}^{-3}$ ^[56],其中 $[\text{As}] = 10^{15} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。根据 SRH 中心浓度随 $[V_{\text{Hg}}^{2-}]$ ^[40] 和 $[\text{As}]$ ^[51] 的变化情况,虽然有明显的证据表明 SRH 中心是基于缺陷的,但是对它们作出具体定性仍然是一个挑战^[9],而且这一问题由于陷阱活性的存在而进一步复杂化^[57]。

文献[17]考虑了 Hg_i 和 Te_{Hg} 是 SRH 中心的情况。结果表明,由于 $[\text{Hg}_i] \propto P_{\text{Hg}}$ 和 $[\text{Te}_{\text{Hg}}] \propto 1/P_{\text{Hg}}^2$,在某一给定的 P_{Hg} 和温度下,总浓度 $[\text{Hg}_i] + [\text{Te}_{\text{Hg}}]$ 将会有最小值,即总的 SRH 中心浓度为最小值。但是,仅在两个中心具有相等的载流子捕获率时才会产生一个最长的寿命^[58]。如果捕获率未知,那么在给定温度下,仅当扫描整个 P_{Hg} 范围时才能找到最小值(如果它存在的话)^[9]。其他原生缺陷的浓度也有可能变化。另外,也可以通过同时改变 P_{Hg} 和温度来使 $[V_{\text{Hg}}^{2-}]$ 保持常数^[17]。也可以在不改变 $[V_{\text{Hg}}^{2-}]$ 的情况下改变其他缺陷的浓度;这一点有别于 $[\text{Hg}_i]$ 和 $[V_{\text{Te}}]$,它们是由于耦合到 $[V_{\text{Hg}}^{2-}]$ 而变为常数的^[9]。

除了引起原生缺陷、残留杂质和络合物以外,SRH 中心的其他性质仍然有待进一步研究^[26,59]。

12 结束语

掺杂是大多数 MCT 器件结构的基础,其特性决定了一个器件的基本电学/光学性质。理想

的杂质具有蒸气压低、扩散率低以及杂质电离能小等性质。在满足杂质的各种要求的同时实现杂质的最佳活性依然是一项艰巨的任务^[9]。在富 Hg/LPE 中用 V 族元素作受主掺杂可以改善寿命和提高电学稳定性。虽然富 Te/LPE 的施主掺杂已可控制,但是受主掺杂仍未被完全理解,特别是 V 族元素受主掺杂要获得成功也非常困难^[9]。MBE/MCT 材料的 V 族元素受主掺杂也存在类似问题。在保持扩散最小的同时能够在多大程度上通过操控缺陷密度来提高 V 族元素的激活度仍然不确定。虽然从头计算法可以提供有用的理解信息,但仍有其局限性。例如,从头计算法预测的间隙浓度太低,不足以解释大多数自扩散数据^[60]。目前,经验知识仍然是 MCT 有效掺杂的基础^[9]。在低掺杂浓度下,杂质原子与 MCT 中普遍存在的原生缺陷之间的相互作用可能会降低掺入杂质的效果。为了弄清原生缺陷与掺入杂质之间的复杂反应,需要展开进一步的工作。另外,SRH 复合中心的定性问题仍然有待解决^[9]。

参考文献

- [1] 犬石嘉雄,滨川圭弘,白藤纯嗣著. 张志杰,郝小林,雷京贵,等译. 半导体物理 [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [2] 王忆锋,余连杰,胡为民. 碲镉汞材料导电类型转换研究的发展 [J]. 红外, 2011, 32 (12): 1-9.
- [3] 刘树林,张华曹,柴常春. 半导体器件物理 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [4] 陈治明,王建农. 半导体器件的材料物理学基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [5] 沈以赴. 固体物理学基础教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [7] 工藤澈一,笛木和雄著. 董治长译. 固体离子学 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1992.
- [8] 孟庆巨,刘海波,孟庆辉. 半导体器件物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [9] Peter Capper, James Garland. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications [M]. UK: John Wiley & Sons Ltd, 2011.
- [10] 马声全,陈贻汉. 光电子理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.

- [11] Donald A N 著. 赵毅强, 姚素英, 解晓东, 等译. **半导体物理与器件 (第三版)** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [12] Robert F P 著. 黄如, 王漪, 王金延, 等译. **半导体器件基础** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [13] Maurice H F. *Frontiers of Thin Film Technology* [M]. San Diego: Academic Press, 2001.
- [14] Berding M A, M. van Schilfgaarde, Sher A. First-principles Calculation of Native Defect Densities in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ [J]. *Physical Review B*, 1994, **50**(3): 1519–1534.
- [15] Ciani A J, Ogut S, Batra I P. Concentrations of Native and Gold Defects in HgCdTe from First Principles Calculations [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 737–741.
- [16] 介万奇, 李宇杰. II–IV 族化合物半导体中的晶体缺陷及其控制 [J]. *功能材料*, 2004, **35**(增刊): 129–133.
- [17] Vydyanath H R. Status of Te-rich and Hg-rich Liquid Phase Epitaxial Technologies for the Growth of $(\text{Hg,Cd})\text{Te}$ Alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(6): 1275–1285.
- [18] 叶良修. **半导体物理学 (第二版 / 上册)** [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [19] 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.
- [20] Astles M G, Shaw N, Blackmore G. Techniques for Improving the Control of Properties of Liquid Phase Epitaxial $(\text{CdHg})\text{Te}$ [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1993, **8**(1S): 211–215.
- [21] Mohamed Henini, Manijeh Razeghi. *Handbook of Infrared Detection Technologies* [M]. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2002.
- [22] Peter Capper. *Narrow-gap II–VI Compounds for Optoelectronic and Electromagnetic Applications* [M]. London: Chapman & Hall, 1997.
- [23] Chen M C, Tregilgas J H. The Activation Energy of Copper Shallow Acceptors in Mercury Cadmium Telluride [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, **61**(2): 787–789.
- [24] Kenworthy I, Capper P, Jones C L, et al. Determination of Acceptor Ionisation Energies in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1990, **5**(8): 854–860.
- [25] Vydyanath H R. Lattice Defects in Semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Alloys(II) [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1981, **128**(12): 2619–2625.
- [26] Lopes V C, Syllaios A J, Chen M C. Minority Carrier Lifetime in Mercury Cadmium Telluride [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1993, **8**(6S): 824–841.
- [27] Mynbaev K D, Ivanov-Omskii V I. Doping of Epitaxial Layers and Heterostructures Based on HgCdTe [J]. *Semiconductors*, 2006, **40**(1): 1–21.
- [28] Berding M A. Equilibrium Properties of Indium and iodine in LWIR HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(5): 664–668.
- [29] Saucedo E, Martinez O, Ruiz C M, et al. Growth and Properties of CdTe:Bi -doped Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **291**(2): 416–423.
- [30] Vydyanath H R, Kroger F A. Doping Behavior of Iodine in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1982, **11**(1): 111–131.
- [31] Edwall D D, Gertner E R, Tennant W. Variable Temperature Hall Effect on $\text{p-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Grown on CdTe and Sapphire Substrates by Liquid Phase Epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1985, **14**(3): 245–268.
- [32] Tregilgas J, Gnade B. Surface Segregation of Impurities Induced by Photon Absorption in CdTe and $(\text{Hg,Cd})\text{Te}$ [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1985, **3**(1): 156–159.
- [33] 俞谦荣, 杨建荣, 黄根生, 等. p 型碲镉汞液相外延材料 Ag 掺杂的研究 [J]. *红外技术*, 2002, **21**(2): 91–94.
- [34] Temafonte T A, Noreika A J, Bevan M J, et al. Low-level Extrinsic Doping for p^- and n^- Type (100) HgCdTe Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1989, **7**(2): 440–444.
- [35] Peterman D J, Wroge M L, Morris B J, et al. p-on-n Heterojunctions of $(\text{Hg,Cd})\text{Te}$ by molecular Beam Epitaxy: Controlled Silver Doping and Compositional Grading [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, **63**(5): 1951–1954.
- [36] Ciani A J, Ogut S, Batra I P. Concentrations of Native and Gold Defects in HgCdTe from First Principles Calculations [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 737–741.
- [37] Vydyanath H R. Lattice Defects in Semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Alloys (I) [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1981, **128**(12): 2609–2619.

- [38] Wijewarnasuriya P S, Sou I K, Kim J, et al. Electrical Properties of Li-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(100)$ by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 1987, **51**(24): 2025–2027.
- [39] Shih H D, Kinch M A, Aqariden F, et al. Development of Gold-doped $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ for Very-long-wavelength Infrared Detectors [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(23): 4157–4159.
- [40] Kinch M A, Aqariden F, Chandra D, et al. Minority carrier Lifetime in p-HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 880–884.
- [41] Kinch M A, Aqariden F, Chandra D, et al. Arsenic-doped Mid-wavelength Infrared HgCdTe Photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 590–595.
- [42] Vydyanath H R. Amphoteric Behaviour of Group V Dopants in (Hg,Cd)Te [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1990, **5**(3S): 213–216.
- [43] Vydyanath H R. Mechanisms of Incorporation of Donor and Acceptor Dopants in (Hg,Cd)Te Alloys [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1991, **9**(3): 1716–1723.
- [44] Schaake H F. Kinetics of Activation of Group V Impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**(4): 1765–1770.
- [45] Fangyu Yue, Junhao Chu, Jun Wu, et al. Modulated Photoluminescence of Shallow Levels in Arsenic-doped HgCdTe ($x \approx 0.3$) Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(12): 121916.
- [46] Capper P, Shaw D. Activation of Arsenic in Epitaxial $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) [C]. *SPIE*, 2006, **6294**: 62940M.
- [47] Schaake H F. On the Kinetics of the Activation of Arsenic as a p-type Dopant in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30**(6): 789–793.
- [48] Shaw D. An Activation Model for the As Acceptor in HgCdTe [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2008, **23**(8): 5014.
- [49] Shaw D, Capper P. Activation Kinetics of the As Acceptor in HgCdTe [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, **19**(1): 67–73.
- [50] Dereniak E L, Boreman G D. Infrared Detectors and Systems [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [51] Maxey C D, Fitzmaurice J C, Lau H W, et al. Current Status of Large-area MOVPE Growth of HgCdTe Device Heterostructures for Infrared Focal Plane Arrays [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1275–1282.
- [52] Jones C E, Nair V, Polla D L. Generation Recombination Centers in p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1981, **39**(3): 248–250.
- [53] Nishino H, Ozaki K, Tanaka M, et al. Acceptor Level Related Shockley-Read-Hall Centers in p-HgCdTe [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **214/215**: 275–279.
- [54] Krishnamurthy S, Berding M A, Yu Z G. Minority Carrier Lifetimes in HgCdTe Alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1369–1378.
- [55] Edwall D D, DeWames R E, McLevige W V, et al. Measurement of Minority Carrier Lifetime in n-type MBE HgCdTe and Its Dependence on Annealing [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1998, **27**(6): 698–702.
- [56] Maxey C D, Ahmed M U, Capper P, et al. Investigation of Parameters to Obtain Reduced Shockley-Read Traps and near Radiatively Limited Lifetimes in MOVPE-grown MCT [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2000, **11**(7): 565–568.
- [57] Swartz C H, Tomkins R P, Giles N C, et al. Fundamental Materials Studies of Undoped, In-doped, and As-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 728–736.
- [58] Capper P, Maxey C D, Jones C L, et al. Low Temperature Thermal Annealing Effects in Bulk and Epitaxial $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, **28**(6): 637–648.
- [59] Rogalski A. HgCdTe Infrared Detector Material: History, Status and Outlook [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**(10): 2267–2336.
- [60] Robinson H G, Berding M A, Hamilton W J, et al. Enhanced Diffusion and Interdiffusion in HgCdTe from Fermi-level Effects [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 657–1390.