

Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶体电学参数反常 的检测和分析

杨建荣 俞振中 刘激鸣 汤定元

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

摘要——系统地分析和研究了 N 型 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶体电学参数的各种表现, 从中归纳出三种霍尔参数反常的 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料及其霍尔参数随温度和磁场变化的特征. 通过实验和理论分析找出这三类材料电参数反常的起因, 给出了正确判断材料性能及获取真实反映材料电学特性参数的方法.

关键词——HgCdTe, 半导体缺陷, 半导体电学性质.

1. 引 言

目前, 对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 体材料的电学检测仍有许多技术问题尚未解决, 其中最大的问题是很多经过 N 型汞源热处理的晶片的电学参数偏离理想的晶体参数, 这些样品的霍尔参数与温度或磁场的关系经常出现一些一般半导体理论无法解释的反常现象. 曾有一些文章报道^[1~3]过 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 的一种反常现象, 但由于提出的模型不联系实际, 未能得出肯定而有用的结论. 这些反常现象使得 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料的利用率大为降低, 因此, 如何正确测量材料电学参数, 揭示它们所反映的内在本质, 确保选择优质材料制作元件, 并避免因假象掩盖而遗弃真正的优质材料, 对于促进 Hg_{1-x}Cd_xTe 红外探测器的发展有着重要的意义.

本文系统地讨论了 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料电学检测中出现的各种反常现象, 通过实验测量和理论分析找出这些反常现象的起因, 并在此基础上确定了正确测量晶体电学参数和从电学测量选取优质晶片的方法.

2. 实 验

本实验采用淬火再结晶法和碲溶剂法生长的未掺杂 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶体作样品, 所有样品先进行 N 型汞源退火处理, 退火条件为 220°C/200°C (样品温度/汞源温度), 退火时间在

两星期以上。然后对样品进行常规霍尔测量，得到样品的霍尔系数 R_H 和电阻率 ρ 以及它们随温度(77~300K)和磁场(1000~4000G)的变化关系。对部分样品用不同条件进行了多次热处理，并对一些样品作了减薄测量，观察其电学参数的变化。另外我们还用二次离子质谱法(SIMS)分析了一些样品的杂质含量。

3. 结果与分析

一般习惯用 77K、2000G 条件下测得的霍尔电子浓度和迁移率作为取舍 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶片的依据。对于一个均匀的 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶片，其电子浓度一般为 $6 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，电子迁移率应高于 $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。霍尔系数 R_H 与温度 T 的关系应如图 1 中曲线 1 所示，并且 R_H 基本上不随磁场 B 变化(见图 2 中的曲线 1，这里曲线随磁场的微小变化是由两种不同迁移率电子的作用所致^[4])。然而实际测量结果却常常出现各种反常现象，这些反常现象的总的特征是材料的电子迁移率偏低，而其霍尔电子浓度则有高有低，进一步的测试分析表明，高浓度样品的电子参数反常主要又可分成两类，即本实验中共发现三类霍尔参数反常的晶片。

3.1 低电子浓度低迁移率

这类样品的 $R_H - \frac{1}{T}$ 关系与正常的材料无差异(参见图1)，对于通常的半导体晶体，我们会认为这类材料的杂质补偿过高，不宜采用，但对于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 这样的三元半导体，有许多因素影响材料的均匀性，而这种材料的不均匀性也会引起类似现象。通过检测这类材料的 $R_H - B$ 关系，很容易看出它们与均匀材料的差别。图 2 中的曲线 2 和 3 显示出这类样品的霍尔系数与磁场有着强烈的依赖关系。并在强磁场下转变成 P 型。进一步检测这些样品霍尔系数的纵向均匀性(参见图 3)，可明显看出这类样品的纵向不均匀性相当严重。由于样品

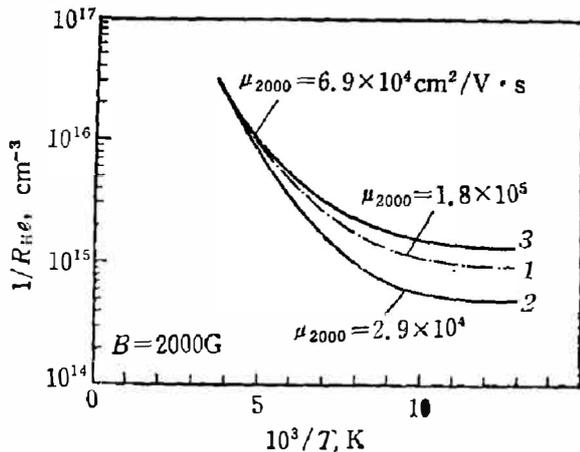


图 1 低霍尔浓度样品的霍尔浓度与温度的关系 (μ_{2000} 是样品在 2000G 下的霍尔迁移率, 曲线 1 为均匀的 N 型 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 样品)

Fig. 1 Relationship of Hall concentration vs temperature for low Hall concentration samples.

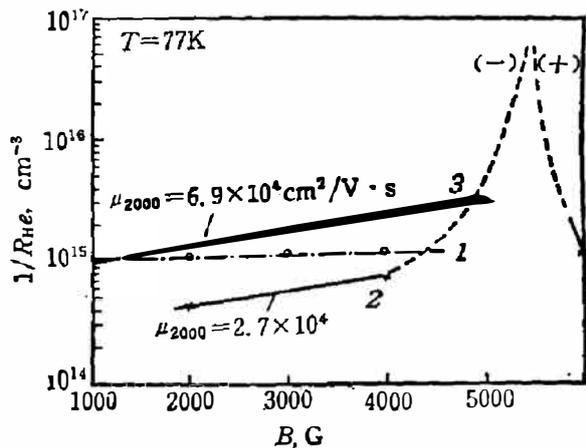


图 2 低霍尔浓度样品的霍尔浓度与磁场的关系 (曲线 1 为均匀的 N 型 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 样品)

Fig. 2 Relationship of Hall concentration vs magnetic field intensity for low Hall concentration samples.

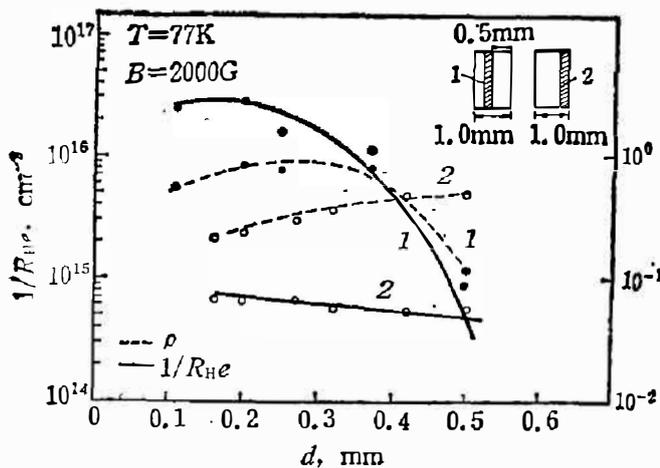


图 3 低霍尔浓度样品纵向电学性能均匀性的检测 (曲线 1 和 2 所表示的样品中的位置如图右上角所示)
Fig. 3 Examination of longitudinal electrical homogeneity for low Hall concentration samples.

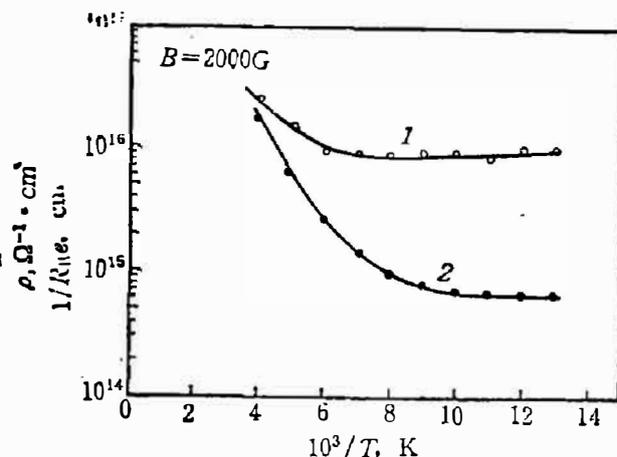


图 4 P 型和 N 型 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 样品并联后的霍尔浓度随温度的变化

- 1: D84(1)-15; $n=7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\mu=1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $d=0.91 \text{ mm}$; D8236-30; $p=1.8 \times 10^{18}$, $\mu=1.1 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $d=0.80 \text{ mm}$
- 2: D84(1)-17; $n=6.6 \times 10^{14}$, $\mu=1.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $d=0.96 \text{ mm}$; SR8419-4; $p=2.3 \times 10^{16}$, $\mu=3.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $d=0.58 \text{ mm}$

Fig. 4 Relationship of Hall concentration vs temperature for N-type Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te sample connected in parallel by P-type sample.

的热处理过程是汞原子通过汞空位沿样品纵向运动并导致汞空位浓度沿纵向分布不断变化的过程, 我们首先猜测这类材料的纵向不均匀可能来自热处理过程的不充分, 为此, 我们做了以下两个实验来证实这一猜想。

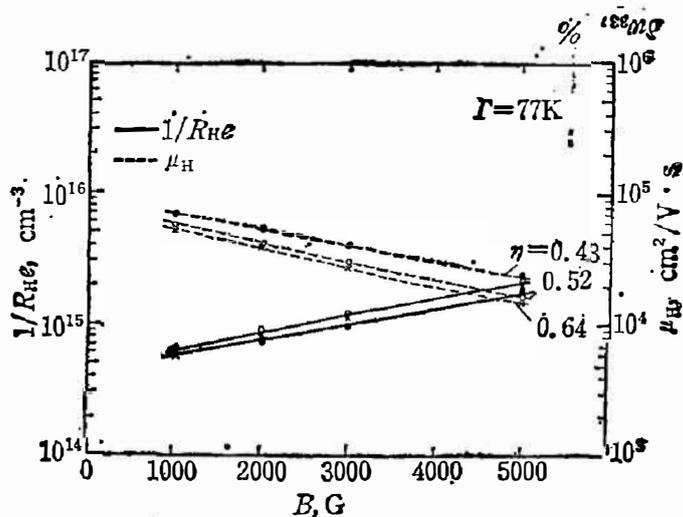


图 5 弱 P 型 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 样品和 N 型样品并联后的霍尔参数与磁场的关系。
D84(1)-43: $n=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $d_n=0.40 \text{ mm}$; D84(1)-23: $p=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $d_p=\eta d_n$
Fig. 5 Relationship of Hall parameters vs magnetic field intensity for N-type Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te sample connected in parallel by low concentration P-type sample.

第一个试验是用 P 型和 N 型 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 样品的并联结构来模拟热处理不充分的 N 型样品的电学行为, 图 4、5 给出了两个样品并联后的霍尔参数随温度和磁场的变化, 结果表明当均匀的 N 型样品和弱 P 型样品并联时, 整体霍尔效应表现为低霍尔电子浓度; 而和强 P 型样品并联后, 则表现为高霍尔浓度. 前一结果与图 1 给出的低霍尔电子浓度样品的行为完全符合, 图 5 中给出的霍尔系数与磁场的关系也证实含 P 型夹心样品的霍尔系数与磁场有较强的依赖关系.

第二个试验是将低电子浓度样品减薄并作长时间汞源退火处理, 表 1 给出了这些样品退火前后霍尔参数的变化. 实验结果表明, 第二次退火后, 样品的霍尔迁移率明显提高, 样品的霍尔电子浓度也随之有所上升.

这两个实验的结果都表明, N 型热处理不充分是导致晶片低电子浓度低迁移率的内在因素. 下面我们进一步从理论上论证出现这一反常现象的必然性.

表 1 低霍尔浓度 N 型 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 样品经过减薄和长时间退火后电学性能的变化 ($T=77K, B=2000G$)

Table 1 Variation of Hall parameters of low Hall concentration N-type $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ samples thinned and annealed for a long time ($T=77K, B=2000G$).

样品编号	第一次退火后				第二次退火后			
	退火时间 (d)	样品厚度 (mm)	霍尔迁移率 ($cm^2/V \cdot s$)	霍尔浓度 (cm^{-3})	退火时间 (d)	样品厚度 (mm)	霍尔迁移率 ($cm^2/V \cdot s$)	霍尔浓度 (cm^{-3})
D8329-5	21	0.90	8.5×10^4	3.6×10^{15}	150	0.60	1.9×10^5	1.63×10^{15}
D8328-11	14	0.69	7.9×10^4	1.06×10^{15}	150	0.62	1.5×10^5	1.6×10^{15}
D7622-6	14	0.80	5.2×10^4	8.7×10^{14}	150	0.50	1.3×10^5	1.5×10^{15}
D7608-9	40	1.10	1.3×10^5	5.85×10^{14}	150	0.70	2.0×10^5	9.9×10^{14}
D8402-6	21	1.00	7.3×10^4	6.1×10^{14}	150	0.56	1.3×10^5	2.1×10^{15}
D8402-9	21	1.00	7.41×10^4	1.87×10^{15}	150	0.57	6.7×10^4	3.1×10^{15}
D7607-20	14	0.70	4.2×10^4	1.2×10^{15}	150	0.50	1.2×10^5	1.8×10^{15}
D8337-2	21	0.90	6.5×10^4	2.0×10^{15}	150	0.62	1.5×10^5	2.8×10^{15}

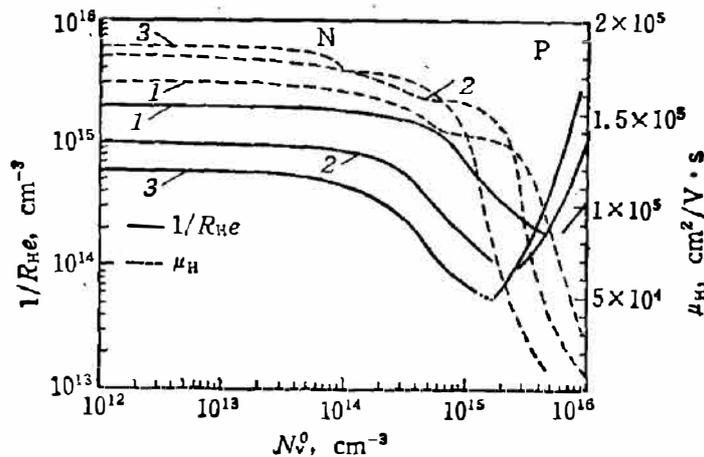


图 6 经 $220^{\circ}C/200^{\circ}C$ 汞源退火后的 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 样品的霍尔参数与其中心处汞空位浓度的关系 (曲线 1、2 和 3 分别表示样品施主杂质浓度为 2×10^{15} 、 1×10^{15} 和 $6 \times 10^{14} cm^{-3}$)

Fig. 6 Theoretical calculation of Hall parameters of $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ sample annealed under $220^{\circ}C/200^{\circ}C$.

根据对材料中汞原子扩散的研究结果^[5], 并考虑到两种载流子同时对霍尔参数起作用,

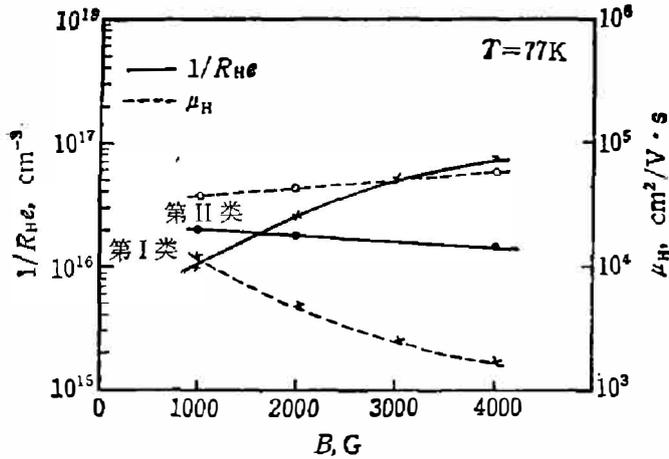


图 7 两类高霍尔浓度 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 样品的霍尔参数随磁场的变化关系

Fig. 7 Relationship of Hall parameters vs magnetic field intensity for two kinds of high Hall concentration Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te sample.

我们可以用非均匀样品霍尔参数的计算公式^[6], 求得 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 样品霍尔参数随退火程度的变化关系. 由于样品中汞空位浓度分布的形状随退火过程的变化较小^[5], 一般可以用样品中心处汞空位浓度的大小来衡量退火的程度. 图 6 是我们对 220°C/200°C 退火中样品霍尔参数的计算结果, 图中横坐标是样品中心处的汞空位浓度, 曲线 1、2 和 3 代表三种不同施主杂质浓度的样品. 从图 6 可知, 随着退火程度的加深(即中心处汞空位浓度下降), 样品的霍尔浓度先从高 P 型进入低霍尔浓度区, 并发生转型, 然后 N 型霍尔浓度逐渐上升, 该结果与前面两个实验的结果完全吻合. 以

文献[5]求得的汞空位扩散系数为例, 对于原始汞空位浓度为 $5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的样品(厚度 $d=1 \text{ mm}$), 经过 130 天 220°C/200°C 退火处理后, 算得霍尔参数正好落在低霍尔电子浓度低迁移率区.

3.2 高电子浓度低迁移率

霍尔电子浓度偏高的 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 样品可根据其电学参数与磁场关系分成两类, 参见图 7, 两类样品的其它特性也有差别, 而且起源不同.

第 I 类样品的霍尔参数与磁场有较强的依赖关系, 霍尔系数随温度的变化关系也呈现反常行为(参见图 8). 我们测量了这类样品 N 型热处理前的特性, 意外地发现样品的霍尔参数呈高浓度的 N 型(正常应为 P 型), 但若将样品的四周边缘部分切去, 余下部分则是浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的行为正常的 P 型材料, 同样, 当把经 N 型热处理的样品的四周切去, 原先样品的反常行为也随之消失, 变成类似前一节讨论的典型的低电子浓度低迁移率样品. 利用热探针检测样品各部分的导电类型发现: 对于未经退火的样品, 中间部分为 P 型, 但边缘存在着宽度不到 0.5 mm 的一圈 N 型层; 经过退火的 N 型样品情况则完全相反, 中间部分是 N 型, 四周边缘存在一圈 P 型层. 对这类经过退火的 N

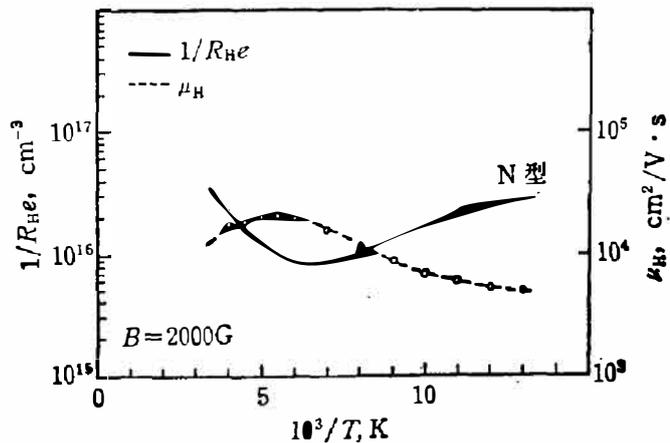


图 8 第 I 类高霍尔浓度 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 样品的霍尔参数随温度变化出现的反常现象

Fig. 8 Anomalous behavior of Hall parameters of the first-type high Hall concentration Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te sample vs temperature.

型样品,再进行 20 天 450°C/324°C 的 P 型退火,又恢复成原来的情况,这表明样品的四周确实存在着一圈性能特殊的材料,其导电类型随退火条件的变化规律与正常的 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 材料刚好相反.边缘层的产生可能与长晶时石英管内壁的状况有关,由于边缘层很薄,对它的结构进行检测比较困难,从电子探针和组分染色分析法的检验结果中没有看到它的组分与内部材料有明显差异,因此,目前还无法确定它的内在结构,也无法解释其退火特性.

第 II 类高电子浓度样品的霍尔参数与磁场的关系较弱(参见图 7),一般是经过高温退火再加 N 型退火^[7]或者经长时间 N 型退火后出现的,实验结果表明,磨去这类样品的表面层后,样品的迁移率会明显提高,而电子浓度则随之下降(参见表 2).表 3 给出了用 SIMS 检测编号 D8324 样品的表面和中心处的杂质分布及相对含量,结果表明两者并无明显差异,说明这类样品表面电子浓度增加并非由于表面杂质沾污所致.从原子缺陷的角度来分析,碲空位的产生导致样品表面施主增加的可能性较大.在目前采用的退火工艺过程中,样品表面碲原子在固、气两相之间始终处于非平衡状态,它的挥发多少总是存在的,温度的提高和退火时间的增长都会使碲原子的挥发量增大,碲原子挥发将在样品表面留下碲空位,并向样品内扩散,从而导致表面层中施主浓度增加,第 II 类反常现象的产生条件正好和产生这一现象的条件相吻合.

表 2 第 II 类高霍尔浓度样品表面层磨去后霍尔参数的变化(退火条件 300°C/280°C/30 天+200°C/190°C/180 天,测试条件为 $T=77\text{K}$, $B=2000\text{G}$)

Table 2 Variation of Hall parameters ($T=77\text{K}$, $B=2000\text{G}$) of the second-type high Hall concentration samples after their surface layers are removed.

样品编号	去表面层之前			去表面层之后		
	样品厚度 (mm)	霍尔浓度 (cm^{-3})	霍尔迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	样品厚度 (mm)	霍尔浓度 (cm^{-3})	霍尔迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
D8324-7	1.10	7.0×10^{15}	6.6×10^4	1.00	1.71×10^{15}	1.79×10^5
D8324-3	1.10	5.88×10^{15}	4.1×10^4	1.00	1.67×10^{15}	2.6×10^5
D8323-12	0.97	1.8×10^{15}	4.4×10^4	0.72	3.8×10^{15}	8.0×10^4

表 3 第 II 类高霍尔浓度样品表面和内部杂质分布和相对含量的检测结果
(数值是 SIMS 的杂质峰高与碲元素峰高的比值,退火条件同表 2)

Table 3 Impurity distribution and relative content measured by SIMS for the second-type high concentration sample.

杂质	样品表面							样品内部							
	1	2	3	4	5	6	平均	1	2	3	4	5	6	7	平均
O	0.06	0.07	0.06	0.09	0.14	0.1	0.09	0.06	0.05	0.06	0.07	0.06	0.1	0.1	0.07
H ₂ O	1.0	微	0.09	0.18	0.35	0.19	0.30	0.03	微	0.42	微	0.28	0.20	0.12	0.15
Na	2.17	0.3	0.06	0.09	0.36	1.0	0.66	0.03	0.32	0.06	0.1	3.3	0.36	0.2	0.62
Al	0.06	0.27	0.28	0.09	0.46	0.07	0.21	0.03	0.45	0.03	0.4	0.2	0.1	0.05	0.18
Mg		0.07				0.19	0.04		0.13			0.1			0.03
Si	0.06	0.2	微	0.09	0.04	0.12	0.08		0.1	0.06	0.13	0.1	0.1	0.05	0.08
K	1.1	0.53	0.1	0.12	0.14	0.4	0.4	0.03	0.2	0.08	0.07	1.9	0.9	0.35	0.50
Ca	0.18	0.07	微	0.12	0.07	0.2	0.11	微	0.15	0.03	0.03	0.3	0.1	0.15	0.11
Fe	0.06	0.07				0.05	0.03		0.1			0.1			0.03

4. 讨 论

以上三类情况表示了三种不同起因的材料不均匀性, 其中低霍尔电子浓度低迁移率现象最为普遍. 郑国珍等人^[8]还观察到 77K 附近电子迁移率偏高的另一类晶片, 其霍尔测量也表现出反常现象, 实验证明它也是由于样品不均匀所引起的, 但他们没有找出不均匀的起因.

本文所说的霍尔参数偏高或偏低是指偏离均匀 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶片所应有的参数而言, 对于均匀的 N 型材料, 霍尔电子浓度越低, 其迁移率越高. 从我们测得的大量实验数据来看, 施主浓度为 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的 N 型材料的电子迁移率一般高达 $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 与之相应的声子散射对迁移率的贡献为 $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 由此求得材料的电子迁移率和施主浓度的关系如图 9 所示. 当然, 由于材料中有时可能出现其它缺陷, 其组分本身也会有小的起伏, 即使是均匀的 N 型晶片, 其参数也会有一定的离散性. 只有当样品的霍尔参数相对图 9 偏离较大或者霍尔参数与温度、磁场的关系出现反常时, 我们才能认定晶片是不均匀的.

为了得到可靠的电学数据来取舍 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶片, 首先必须保证被测晶片的性能是均匀的, 也只有这样, 我们才能提高材料和器件的成品率, 确保得到可靠的物理研究结果. 根据以上的研究, 我们认为 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶体的电学检测可以采取以下步骤:

(1) N 型热处理时间必须充分, 以保证整个晶片处理均匀, 这可以通过多次调节实验条件来实现.

(2) 将实验测得的 77K 的霍尔电子浓度及迁移率与图 9 相比较, 如果偏离过大, 而且霍尔参数与温度或磁场的关系出现反常, 则可断定晶片的性能不均匀. 霍尔系数随磁场变化的特性最能说明晶片的均匀性, 而且这种测量在实验上也最为方便. 如果所测数据接近理想曲线, 也应仔细检验霍尔系数与磁场的关系是否正常, 只有在无任何反常的情况下, 我们才能肯定所测数据为样品的真实参数, 并判定样品的均匀性.

(3) 对于不均匀的样品, 可以根据前面的讨论对不均匀的起因作出正确的判断, 经适当处理后再进行测量和检验, 如果参数有所改进, 则以新的参数决定取舍.

(4) 从我们的研究结果来看, 尽管不同晶片的汞空位扩散系数差异较大, 其霍尔参数最终大都能接近理想曲线, 但用它们制成的器件在质量上仍然差别很大, 因而在检测晶片电学

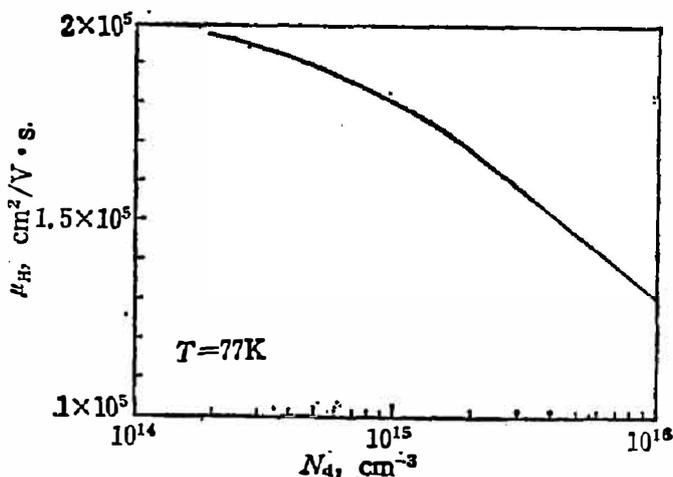


图 9 均匀的 N 型 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料的电子迁移率与材料施主浓度的关系

Fig. 9 Relationship of electron mobility vs donor concentration of homogeneous N-type Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te

性能的同时,应足够地重视晶片中汞空位扩散快慢与材料质量优劣之间的关系。

参 考 文 献

- [1] Stelzer, *IEEE, Trans., on Electron Device*, **16** (1969), 880.
- [2] Elloitt C. T., *Solid State Commun.*, **8**(1970), 2063.
- [3] 刘普霖,唐文国,凌仲廉等, *红外物理与技术*, (1976), 4/5: 88.
- [4] Finkman E. and Nemiriosky Y., *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), (2): 1050.
- [5] 杨建采, 博士研究论文, 中国科学院上海技术物理研究所, 1988.
- [6] Petritz R. L., *Phys. Rev.*, **110** (1958), 1254.
- [7] Yang Jianrong, Yu Zhenzhong and Tang Dingyuan, *J. Cryst. Growth*, **72** (1985), 275.
- [8] 郑国珍等, 研究报告, 中国科学院上海技术物理研究所, 1983, TP83006.

EXAMINATION AND ANALYSIS OF ANOMALOUS ELECTRICAL BEHAVIOR IN $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ CRYSTALS

YANG JIANRONG, YU ZHENZHONG, LIU JIMING, TANG DINGYUAN
(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083, China)

ABSTRACT

A variety of Hall electrical behaviors of N-type $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ crystals are studied and analyzed systematically. Three kinds of samples with different anomalous Hall electrical behaviors have been found. By using experimental examination and theoretical analysis, the origins of these samples are discovered. The methods to judge the electrical properties of $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ samples and to obtain the real Hall parameters of homogeneous $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ samples are given.