

# 掺 Sb 弱 P 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体 光电特性研究\*

王 珏\*\* 黄长河\*\*\* 刘激鸣 俞振中 汤定元

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

**摘要**——利用杂质分凝效应制备弱 P 型掺 Sb-HgCdTe 晶体, 测量了样品的电学特性、红外光谱及以掺杂样品作衬底制成的 PN 结的伏安特性, 并与未掺杂 P 型 HgCdTe 进行了比较, 结果表明用掺 Sb-HgCdTe 晶体可制作性能良好的光伏探测器。

**关键词**——弱 P 型掺 Sb-HgCdTe, 电学特性, 红外光谱, PN 结。

## 1. 引 言

目前, P 型 HgCdTe 晶体材料基本上采用汞扩散工艺制作。这种工艺制备的材料普遍存在下列问题: 汞原子空位使材料不稳定<sup>[1,2]</sup>, 扩散过程中汞原子空位的浓度不易控制, 伴随深能级存在的汞原子空位影响了材料的少子寿命<sup>[3]</sup>等。因此, 近年来掺杂 P 型 HgCdTe 晶体的研究受到重视, 通常认为 I、V 族元素分别倾向于取代 Hg(Cd) 原子和 Te 原子的晶格位置, 表现为受主杂质。

我们选用 V 族元素 Sb 作为掺杂剂, 用区熔法生长低掺杂浓度的 HgCdTe 晶体, 通过低温退火降低长晶过程中形成的汞原子空位浓度, 获得了弱 P 型掺 Sb-HgCdTe 样品。对样品进行了低温电学测量、透射光谱测量、以及离子注入 PN 结伏安特性测量, 并与传统 P 型材料的对应特性进行了比较, 讨论了利用掺 Sb 的方法获得性能良好的 P 型 HgCdTe 晶体的可能性。

## 2 掺 Sb-HgCdTe 晶体的制备及热处理

在熔体法生长 HgCdTe 晶体过程中, CdTe 相对 HgTe 有明显的分凝现象, 对于熔体内

本文 1989 年 9 月 5 日收到, 修改稿 1990 年 1 月 20 日收到。

\* 国家自然科学基金资助课题。

\*\* 同济大学物理系, 上海, 200092。

\*\*\* 复旦大学材料所, 上海, 200433。

添加的杂质 Sb 也同样存在分凝效应<sup>[4]</sup>, 利用这一点可以更好地控制所需组分内的杂质含量, 为此我们选用区熔法生长掺 Sb-HgCdTe 晶体。

为减少在长晶过程中产生的汞原子空位的影响, 我们按常规的 N 型热处理条件对掺 Sb-HgCdTe 晶片进行低温退火处理, 处理后样品呈 P 型, 假定 Hg 空位浓度与 Sb 无关, 由未掺杂样品汞空位浓度和热处理条件的关系外推到我们的处理温度, 可知汞空位浓度  $< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 而掺 Sb-HgCdTe 晶片的 P 型浓度  $\geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 与原子吸收光谱测得的掺 Sb 浓度相当, 这说明低温处理后掺 Sb-HgCdTe 晶片呈现 P 型特征是由于 Sb 原子取代了 Te 原子晶格位置或处于填隙状态而表现为受主杂质。

### 3. 掺 Sb-Hg<sub>0.64</sub>Cd<sub>0.36</sub>Te 的受主电离能

图 1 给出了掺 Sb-Hg<sub>0.64</sub>Cd<sub>0.36</sub>Te 样品的霍耳系数变温曲线, 当温度低于 111K 时, 已能观察到明显的载流子冻出效应。为了求出 Sb 的受主电离能, 我们利用 SS-1 微型低温制冷机进行 80~20K 的变温测量, 样品电阻率随温度的变化如图 2 所示。其中 300~80K 的电阻率用单板机控制的霍耳自动测量系统完成。

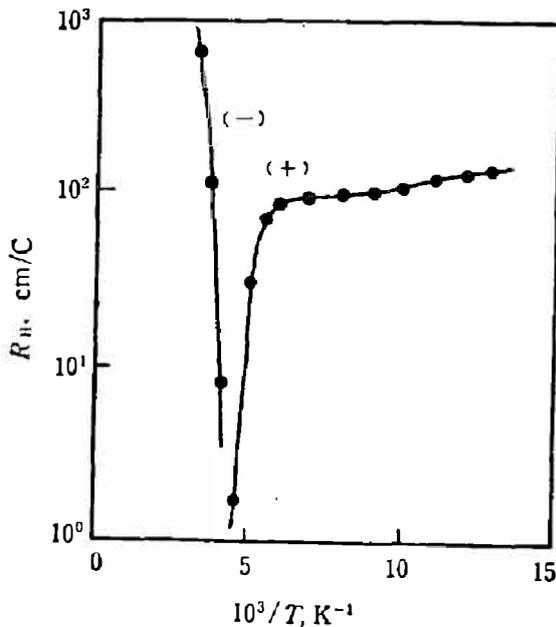


图 1 掺 Sb-Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te ( $x=0.36$ ) 样品的霍耳系数变温曲线

Fig. 1 Hall coefficient vs reciprocal temperature for Sb-doped Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te ( $x=0.36$ ) sample.

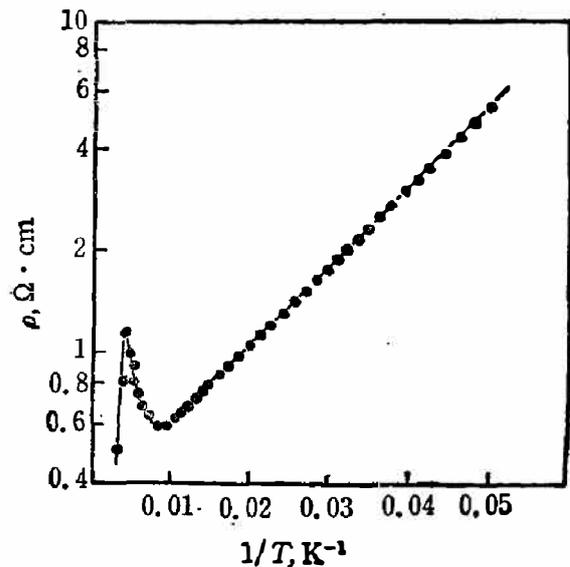


图 2 掺 Sb-Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te ( $x=0.36$ ) 样品电阻率的变温曲线

Fig. 2 Resistivity vs reciprocal temperature for Sb-doped Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te ( $x=0.36$ ) sample.

参考文献[5]给出了典型的未掺杂 P 型 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 晶体 ( $x=0.2\sim 0.38$ ) 电学参数的变温关系, 他们的结果表明: 在中等温度范围, 由于 HgCdTe 晶体的电子与空穴迁移率之比 ( $\mu_e/\mu_h > 200$ ) 较大, 表现为混合导电; 而在低温下, 电子浓度按  $n = n_i^2/p$  的规律变化, 其中本征载流子浓度  $n_i$  随温度的下降迅速减小, 空穴主宰导电过程, 此时空穴迁移率几乎与温度无关, 霍耳系数  $R_H$  和电阻率  $\rho$  随温度变化趋势一致。我们的实验发现, P 型掺 Sb-HgCdTe 样品电学参数的变温关系亦满足同样规律。

在低温弱电离区, 空穴浓度可表示为

$$p = \left( \frac{N_A N_V}{2} \right)^{1/2} \exp(-\Delta E_A / 2kT), \quad (1)$$

其中  $N_A$  为受主杂质浓度,  $N_V$  为价带有效态密度,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $\Delta E_A$  为杂质电离能. 而电阻率  $\rho$  与温度的关系为

$$\rho \propto T^{-3/4} \exp(\Delta E_A / 2kT), \quad (2)$$

根据式(2), 在低温区作  $\ln(\rho T^{3/4}) - 1/T$  曲线, 其斜率和  $\Delta E_A$  成正比, 由此方法求得与 Sb 相关的受主电离能  $\Delta E_A \approx 6 \text{ meV}$ , 结果与 P. Capper 等人<sup>[4]</sup>利用布里奇曼法掺 Sb 求得的受主电离能  $7 \text{ meV}$  基本一致.

对于未掺杂 P 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.2 \sim 0.48$ ) 晶体, 与汞空位相关的受主电离能为  $15 \sim 18 \text{ meV}$ <sup>[4,6,7]</sup>, 可见掺 Sb 样品的受主电离能明显低于未掺杂样品.

#### 4. 掺 Sb- $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Te}$ 的透射光谱

目前对未掺杂 P 型  $\text{HgCdTe}$  晶体的研究结果表明: 晶体内除了一个浅受主位于  $15 \sim 18 \text{ meV}$  附近, 还有两个深能级位于  $E_V + 0.7E_g$  和  $E_V + 0.4E_g$  附近, 它们都与汞空位缺陷有关. 深能级中心的存在严重影响了少子寿命和器件噪声, 这也是我们企图不利用受主缺

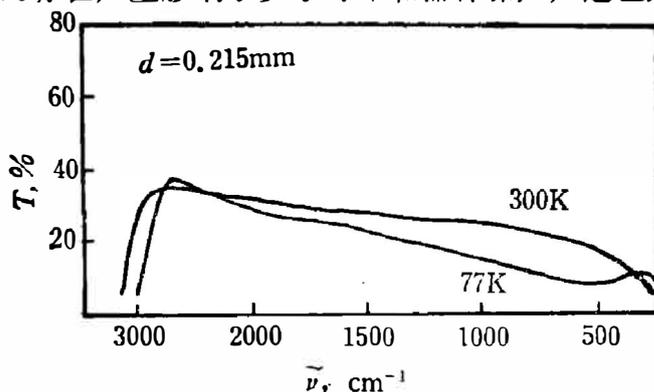


图3 经  $500^\circ\text{C}/450^\circ\text{C}$  热处理后的未掺杂 P 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.378$ ) 样品的透射光谱

Fig. 3 Transmittance spectra of undoped P-type  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.378$ ) after annealed at  $500^\circ\text{C}/450^\circ\text{C}$ .

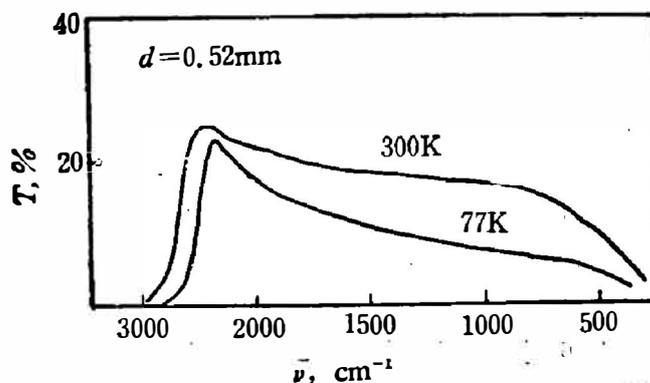


图4 经  $260^\circ\text{C}/250^\circ\text{C}$  热处理后掺 Sb P 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.35$ ) 样品的透射光谱

Fig. 4 Transmittance spectra of Sb-doped P-type  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x=0.35$ ) after annealed at  $260^\circ\text{C}/250^\circ\text{C}$ .

陷汞空位、而寻找一种受主杂质来控制 P 型 HgCdTe 的原因之一。

参考文献[10]给出的未掺杂 P 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  晶体的透射光谱(参见图 3)表明: 对于组分  $x > 0.3$  的样品, 低温下有一与汞空位缺陷相关的吸收峰, 吸收峰的位置在  $500\text{ cm}^{-1}$  附近, 与组分  $x$  有关, 我们测得的掺 Sb- $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Te}$  样品的透射光谱如图 4 所示, 掺 Sb 与未掺杂 P 型 HgCdTe 样品的空穴浓度均在  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$  左右, 透射光谱都是在 PE983 型红外分光光度计上测量的, 所不同的是未掺杂 P 型 HgCdTe 样品是经  $500^\circ\text{C}/450^\circ\text{C}$  高温热处理得到的, 样品内的空穴浓度与汞空位浓度相当; 而掺 Sb 的 P 型 HgCdTe 样品是经  $260^\circ\text{C}/250^\circ\text{C}$  低温热处理得到的, 样品内的空穴浓度与掺 Sb 浓度相当, 在此热处理条件下, 未掺杂晶体呈 N 型特征。为清楚起见, 我们根据光学测量得到的透射率  $T$  计算样品的吸收系数  $\alpha$  为

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^2}{2T}, \quad (3)$$

式中  $d$  为样品厚度,  $R = (1-n)^2/(1+n)^2$  为样品的反射率,  $n$  为折射率。

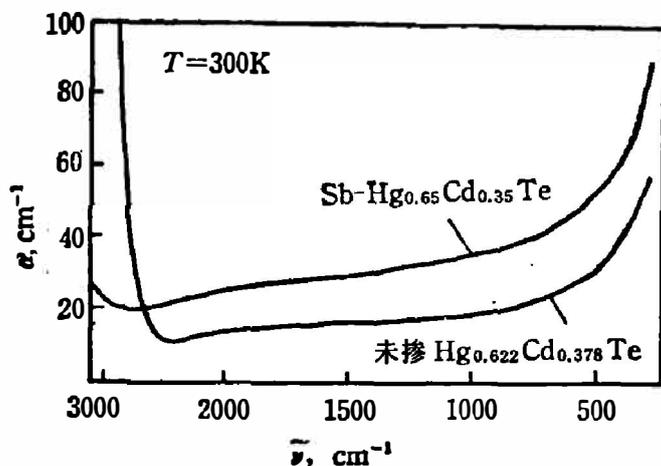


图 5 掺 Sb 及未掺杂 HgCdTe 在 300K 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of Sb-doped and undoped HgCdTe at 300K.

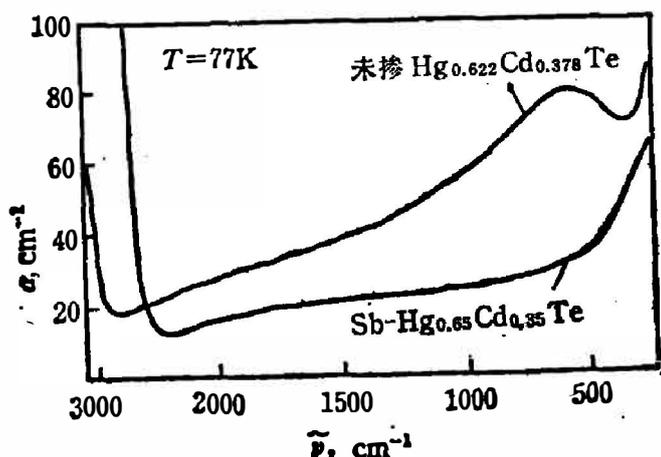


图 6 掺 Sb 及未掺杂 HgCdTe 的 77K 吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectra of Sb-doped and undoped HgCdTe at 77K.

图 5 是按式(3)求得的掺 Sb- $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Te}$  和未掺杂  $\text{Hg}_{0.622}\text{Cd}_{0.378}\text{Te}$  样品的吸收光谱, 室温下掺 Sb 样品的吸收光谱与未掺杂样品相似, 这是因为在室温下受主已大部分电

离,能够产生光电离的很少,故杂质和缺陷吸收减弱,且电子-声子耦合作用增强,导致杂质和缺陷吸收峰变宽,吸收光谱中反映的主要是本征吸收和自由载流子吸收,这对掺 Sb 和未掺杂 P 型样品没有多大差别。随着温度降低,杂质和缺陷的光吸收增强,未掺杂样品在 77K 时的吸收光谱中的确存在明显的缺陷吸收峰,而掺 Sb 样品的 77K 吸收光谱中没有明显的吸收峰,对此可以解释为:掺 Sb 的 P 型  $\text{HgCdTe}$  晶体经过低温热处理,样品内汞空位浓度很低,而与 Sb 相关的杂质能级又很浅,对应的吸收发生在长波区域,被晶格振动吸收和自由载流子吸收掩盖了,因此,在研究的波长范围内的掺 Sb 样品低温下的光吸收完全是自由载流子产生的,观察不到对应的杂质吸收,而未掺杂样品低温下的光吸收是自由载流子和晶格缺陷产生的光吸收之和。

## 5 掺 Sb- $\text{HgCdTe}$ 作衬底的光伏器件

为了进一步对比掺 Sb 和未掺杂 P 型  $\text{HgCdTe}$  晶体,我们以相同工艺条件制备的掺 Sb 和未掺杂 P 型  $\text{HgCdTe}$  作衬底,注入  $\text{B}^+$  离子形成 PN 结,图 7 是  $\text{N}^+$ -P 结的伏安特性,可见掺 Sb 材料的反向饱和电流明显低于未掺杂材料,根据目前对  $\text{HgCdTe}$  PN 结暗电流机构的认识<sup>[9]</sup>,中性区少子扩散电流、耗尽区的产生复合电流以及带间隧道电流都与材料的少子寿命及深能级中心有关,掺 Sb 材料的反向饱和电流较小可解释为该材料的少子寿命较长,这与掺 As 晶体的少子寿命比未掺杂样品长的结论一致<sup>[3]</sup>。

从 PN 结的正向特性来看,电流应随电压指数增长,但由于 PN 结存在自建电势差  $V_d = (E_{FN} - E_{FP})/e \leq E_g/e$  (其中  $E_{FN}$ 、 $E_{FP}$  对应 N 区、P 区的费密能级),因此只有当正向偏置电压  $V \geq V_d$  时,电流随电压的增大才急剧加快,掺 Sb 样品制作的 PN 结正向特性与此相符(参见图 7 中曲线 1),而未掺杂样品可能由于存在较大的漏电流,没有观察到明显的开启电压(参见图 7 中曲线 2)。

表 1 列出用掺 Sb- $\text{Hg}_{0.64}\text{Cd}_{0.36}\text{Te}$  样品制作的简单光伏器件的一些参数,而用相同工艺条件、未掺杂样品制成的器件的黑体响应率较低,无法测出。

表 1 掺 Sb- $\text{Hg}_{0.64}\text{Cd}_{0.36}\text{Te}$  光伏器件性能(77K)

Table 1 Performances of the photodiode made from Sb-doped  $\text{Hg}_{0.64}\text{Cd}_{0.36}\text{Te}$  at 77K.

工作偏流	信号( $\mu\text{V}$ )	噪声( $\mu\text{V}$ )	$D_{bb}^*$ ( $\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ )	$D_{\lambda p}^*$ ( $\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ )	$\lambda_0(\mu\text{m})$
0	5000	5	$1.5 \times 10^{10}$	$6.75 \times 10^{10}$	3.5

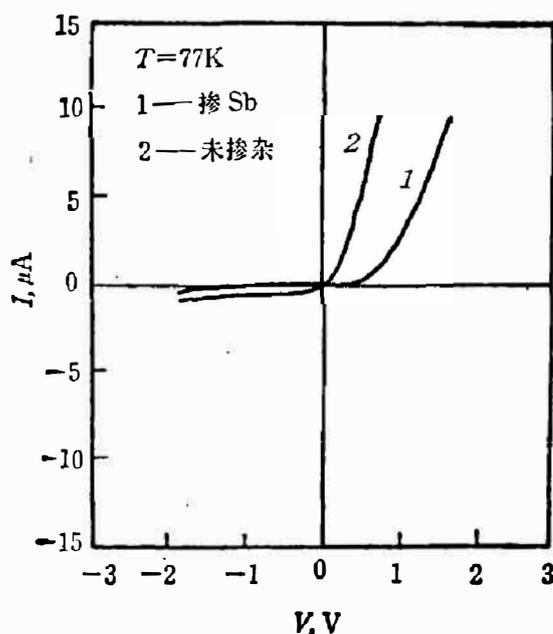


图 7 用掺 Sb 及未掺杂  $\text{HgCdTe}$  作衬底,离子注入  $\text{B}^+$  形成 PN 结的伏安特性(77K)

Fig. 7  $I$ - $V$  characteristics of photodiodes boron-implanted on Sb-doped and undoped  $\text{HgCdTe}$  substrates at 77K.

为了研究新 P 型 HgCdTe 晶体, 我们根据杂质分凝效应, 用区熔法生长低掺杂浓度的掺 Sb-HgCdTe 晶体, 样品经低温退火处理后的电学测量结果表明: Sb 元素在 HgCdTe 晶体中表现为受主杂质, 对掺 Sb-Hg<sub>0.64</sub>Cd<sub>0.36</sub>Te 样品进行 300~20K 的变温电学测量, 样品中与 Sb 相关的受主电离能为 6 meV, 而相同组分和浓度未掺杂 P 型 HgCdTe 晶体中与汞空位相关的受主电离能为 17 meV, 可见掺 Sb 样品的受主电离能明显低于未掺杂样品, 未掺杂 P 型 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te ( $x > 0.3$ ) 的低温吸收光谱在 500 cm<sup>-1</sup> 附近存在与汞空位相关的吸收峰, 而对掺 Sb-HgCdTe 样品, Sb 元素是 P 型载流子的主要贡献者, 因其杂质能级浅, 故在研究的波长范围内不产生明显的杂质吸收, 我们还以掺 Sb 和未掺杂 P 型 HgCdTe 作衬底离子注入形成 PN 结, 实验中发现掺 Sb 样品的伏安特性优于未掺杂样品, 利用掺 Sb 样品成功地制备了性能良好的光伏器件。

### 参 考 文 献

- [1] Cheung D. T., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985), 1:128.
- [2] Schaaka H. F. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985), 1:143.
- [3] Jones C. E. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (1985), 1: 131.
- [4] Capper P. et al., *J. Crystal Growth*, **71**(1985), 57.
- [5] Lou L. F. and Frye W. H., *J. Appl. Phys.*, **56** (1984), 3:2253.
- [6] Elliott C. T., et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **33** (1972), 1527.
- [7] Hunter A. T., *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 5779.
- [8] 童斐明、杨秀珍、王戎兴, 半导体学报, **5** (1984), 307.
- [9] 林和, 汤定元, 红外研究, **7A**(1988). 267.
- [10] 黄长河, 博士论文, 中科院上海技术物理研究所, 1988, p.28.

## OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Sb-DOPED WEAKLY P-TYPE Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te CRYSTAL\*

WANG JUE\*\*, HUANG CHANGHE\*\*\*, LIU JIMING,  
YU ZHENZHONG, TANG DINGYUAN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083, China)

### ABSTRACT

By using the effect of impurity segregation, Sb-doped weakly P-type HgCdTe crystal is produced. The electrical property measurement of the doped material down to low temperature is performed with ionization energy determined. The optical absorption and the *I-V* characteristics of PN junction of Sb-doped material are investigated. The properties of Sb-doped material are compared with those of undoped one. The results indicate that good quality devices can be fabricated using Sb-doped material as substrates.

\* The Project supported by National Natural Science Foundation of China.

\*\* Department of Physics, Tongji University, Shanghai, 200092, China.

\*\*\* Materials Science Institute, Fudan University, Shanghai, 200433, China.