

p 型碲镉汞液相外延材料 Ag 掺杂的研究*

俞谦荣¹⁾ 杨建荣²⁾ 黄根生²⁾ 陈新强²⁾ 夏义本¹⁾ 何力²⁾

(¹⁾上海大学材料科学与工程学院, 上海, 201800;

²⁾中国科学院上海技物所半导体材料器件研究中心,
红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 利用 SIMS 和变温霍尔测量手段对 p 型 $\text{Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ 液相外延材料的 Ag 掺杂技术、机理及掺杂碲镉汞材料的性能进行了研究. 结果表明采用 AgNO_3 溶液直接浸泡方式对该材料进行掺 Ag 是成功的, 掺杂浓度与被掺杂材料中的汞空位浓度是一致的, 掺杂后, p 型碲镉汞材料的受主能级比掺杂前有明显的减小, 从实验结果可看到掺 Ag 碲镉汞材料的电学性能在室温下保持稳定.

关键词 碲镉汞, 掺杂, 霍尔测试, 二次离子质谱, 电学性质

Ag DOPING OF p-TYPE HgCdTe GROWN BY LPE*

YU Qian-Rong¹⁾ YANG Jian-Rong²⁾ HUANG Gen-Sheng²⁾
CHEN Xin-Qiang²⁾ XIA Yi-Ben¹⁾ HE Li²⁾

(¹⁾Material School, Shanghai University, Shanghai 201800, China;

²⁾The Research Center for Advanced Materials and Devices and the National Laboratory for Infrared Physics;
Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract SIMS (secondary ion mass spectrum) and variable temperature Hall measurement were employed to study the doping of Ag and the electrical properties of Ag-doped HgCdTe films grown by LPE. The results show that the Ag-doping in HgCdTe by soaking HgCdTe in AgNO_3 solution is effective and the dopant concentration is equal to the Hg vacancy concentration of undoped HgCdTe film. After Ag doping, the acceptor energy of p-type HgCdTe has an obvious decrease. It was also found that the electrical properties of Ag-doped HgCdTe films can keep stable at room temperature.

Key words HgCdTe, doping, Hall tests, SIMS, electrical properties.

引言

以光伏型多元碲镉汞光电敏感元构成的线列或面阵红外焦平面器件是目前红外探测技术中最先进的探测器, 与过去的光导型红外探测器相比, 具有目标分辨率高、响应速度快、功耗小、可靠性好等优点. 由于对材料的尺寸和组份的均匀性均有极高的要求, 并且, 红外焦平面器件的信号必须通过直接互连的 Si 电路来读取, 因此, 器件的工作必须采用背照射的方式, 所使用碲镉汞材料必须是外延材料. 在制备碲镉汞外延材料的工作中, p 型材料的制备技术最为困难, 最先采用的技术是通过控制汞空位的浓度来控制材料的 p 型载流子浓度, 这项工作已取得成功, 但是,

Hg 空位在碲镉汞材料中会形成 Shockley-Read-Hall 复合中心, 限制了材料的少子寿命^[1], 当人们试图将探测器的响应波段提高到 $10.5 \mu\text{m}$ 以上时, 由少子寿命决定的器件结阻抗的下降使得探测器的性能大为降低, 为此, 以提高少子寿命为目的的 p 型掺杂技术的研究成为碲镉汞材料研究的热点.

碲镉汞材料的 p 型掺杂有 I 族元素取代汞原子格点和 V 族元素取代碲原子格点两种方式, 前者一般都为轻元素, 在碲镉汞材料中扩散较快, 工艺上较容易实现, 如 Cu, Au 和 Ag 原子等, 后者工艺上非常困难, 需要采用富汞条件下的外延生长技术或高温热处理技术, 优点是杂质在材料中的稳定性好, 容易满足器件制备工艺的要求, 这类杂质有 As, Sb 等.

* 国家自然科学基金(批准号 69425002)资助项目
稿件收到日期 2001-04-04, 修改稿收到日期 2001-06-29

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 69425002)
Received 2001-04-04, revised 2001-06-29

Cu、Au 和 Ag 原子的掺杂非常容易实现,用这类材料研制出了器件,器件的品质参数 RoA 也有明显的提高^[2]. 1985 年 J. Tregilgas^[3]报道 AgNO₃ 溶液直接浸泡方式对该材料进行掺 Ag 的新技术,并有报道指出掺 Ag 材料的少子寿命达到 180ns(77K)^[4]. 这一技术如能在焦平面器件上应用,将大大简化碲镉汞红外焦平面的制备工艺. 本文采用 SIMS 和变温霍尔测量手段对 p 型碲镉汞外延材料的 Ag 原子掺杂技术进行了研究,证实了 AgNO₃ 溶液直接浸泡方式对该材料进行掺 Ag 是可行的,分析了 Ag 原子掺杂的机理,并对掺 Ag 碲镉汞材料的电学性能进行了深入的研究.

1 实验与理论

本实验采用的 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料是以 CdZnTe 为衬底,利用富 Te 液相外延系统生长的薄膜材料,使用 BIO-RAD FTS-7 红外光谱仪测量外延材料的红外透射光谱曲线,并通过计算确定组份和厚度. 非掺杂 p 型外延材料电学参数的调整采用了无汞源的真空热处理技术^[5]. 采用蒸发工艺在碲镉汞表面沉积 100 nm 厚的 ZnS,将样品封闭在真空的石英管内,并放入 250℃ 退火炉内进行热处理,热处理时间为 8 h,受主浓度被控制在 $2 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右. 样品退火后,用盐酸去掉 ZnS 钝化层,甲醇、三氯乙烯清洗表面,最后用溴甲醇腐蚀 1~2 μm 后,采用变温范德堡法测量霍尔效应,变温范围为 20~300K.

测试完毕后,再次清洗样品,用 Br 甲醇将样品表面腐蚀掉 1~2 μm 后浸入 AgNO₃ 溶液进行掺杂,掺杂时间为 30 min,溶液浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. 再次对该样品进行变温测试,并用 Cameca IMS-3f 二次离子质谱仪对掺 Ag 样品进行元素深度分布测试,测试选用 15.03 kV 的 O²⁺ 作为一次离子,离子束流为 52.70 mA,光栅为 250.00 μm,离子束直径即分析范围为 100.00 μm. 样品的剥层速率约为 6 nm/s. 每一片样品都进行了多次的测量以避免测量的偶然误差. SIMS 曲线的深度定标由 alpha-step 100 表面轮廓仪测量离子刻蚀坑得到.

非掺杂 p 型碲镉汞材料和 Ag 掺杂材料的电学性能分析均采用单受主模型, p 型碲镉汞材料的空穴浓度由式(1)决定

$$p + N_D = \frac{n_i^2}{p} + \frac{N_A}{1 + \frac{p}{gN_V} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)}, \quad (1)$$

式(1)中 N_D 是施主浓度, N_A 是受主浓度, g 为受主

简并度,一般取为 4, $N_V = 2[2\pi m_h^* kT]^{3/2}$ 为价带的有效态密度, m_h^* 为空穴的有效质量, n_i 为本征载流子浓度.

$$n_i = (5.585 - 3.82x + 0.001753T - 0.001364xT) [10^{14} E_g^{0.75} T^{1.5} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)],$$

其中, $E_g = -0.25 + 1.59x + 0.327x^3 + 0.0005233(1 - 2.08x)T$.

考虑两种载流子在霍尔效应中同时起作用,样品霍尔系数的计算公式为

$$R_h = \frac{p(p^2 - b^2 n_i^2) + (p^2 - n_i^2) \mu_n^2 B^2}{e(p^2 + b^2 n_i^2) + (p^2 - n_i^2) \mu_n^2 B^2}, \quad (2)$$

式(2)中 e 为电子电量, b 为电子与空穴的迁移率之比, $n_i^2 = np$, μ_n 是电子迁移率, B 是磁场强度. 把 N_D, N_A, E_A 作为拟合参数代入式(1)中,采用迭代法可以求出空穴浓度 p . 再根据式(2)就可计算出霍尔系数,得到拟合曲线.

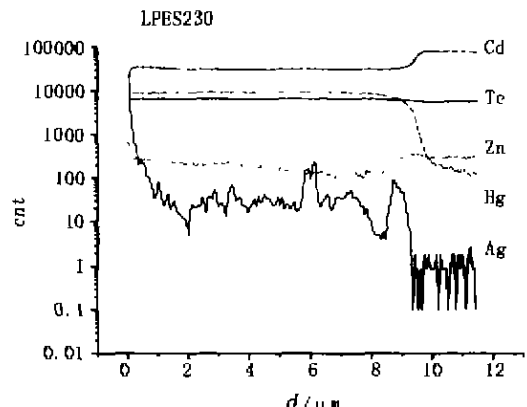


图1 LPES230的SIMS曲线
Fig.1 SIMS curve of sample LPES230

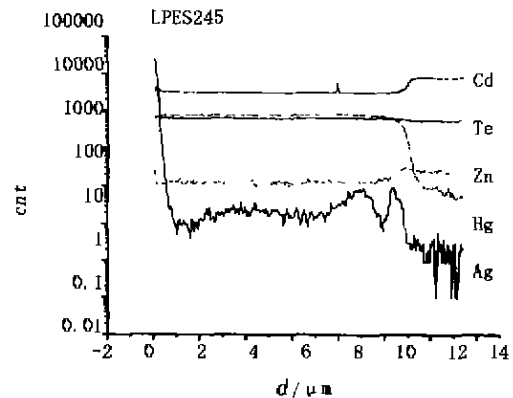


图2 LPES245的SIMS曲线
Fig.2 SIMS curve of sample LPES245

2 实验结果与讨论

图 1 和图 2 是 Ag 掺杂碲镉汞外延材料的 SIMS 深度分布的实验曲线,由于各元素的浓度和灵敏度因子(RSF)的不同,图中所示的粒子记数不代表碲镉汞中各元素的浓度,但从中可以看出各元素浓度在材料中纵向的变化.从 Ag 原子含量分布曲线可以看出,Ag 在 30 min 内都已扩散到整个 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜内,当测量点进入衬底后,Ag 曲线急剧震荡,这是因为 Ag 的含量已小于 SIMS 的探测极限,说明 Ag 很难扩散进入碲镉汞材料.由于样品是浸入在 AgNO_3 溶液中,表面有 $1\mu\text{m}$ 左右的高浓度层,外延层中的 Ag 的含量还是比较均匀的.从图中还可以看到在碲镉汞-碲镉汞的界面附近 Ag 原子含量似乎有增高的趋势,可能是由于热处理过程中发生在界面附近的组份互扩散效应引起碲镉汞外延层一侧汞空位浓度增高所致.样品 LPES230 是掺杂以后一个月,且经过多次变温霍尔测试后去做 SIMS 分析的,LPES245 是掺杂后的第 11 天做 SIMS 分析的,从实验结果看,掺杂效果并没有受放置时间和变温测试的影响.我们对掺 Ag 样品 LPES239 进行了两次变温霍尔测试,第一次是掺杂后不久,第二次是在掺杂后半年.结果显示 Ag 掺杂碲镉汞材料的电学特性也是稳定的.

Igor Lyubomirsky^[6]等人发现在 p 型材料中 Ag 的扩散速度比 n 型材料中快得多,M. TANAKA 的掺杂^[7]也不需要退火以对 Ag 进行激活,掺杂后 Ag 已经表现出电活性.因此,作者推断 Ag 进入 p 型碲镉汞薄膜晶体后,其扩散机制主要是在各 Hg 空位

上移动,而在 n 型材料中,Ag 主要是作为间隙离子在晶体中扩散,这样可以解释为何 p 型材料中 Ag 的扩散速度比 n 型材料中快得多.

从 SIMS 直接得到的数据是二次离子被探测器俘获的数目,而不是材料中各种元素的浓度,他们之间的比例也不代表材料中的化学配比.要精确分析样品中的各种元素的浓度,需要做标准样品.否则只能做半定量分析.根据文献[8],采用 O^{2-} 枪时 Ag 的 RSF 为 $1.2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$,据此我们得到 Ag 在碲镉汞中的浓度为 $7.6 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (LPES230) 和 $4.7 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (LPES245).由于 SIMS 具有较大的误差(在 1~2 个数量级左右),两个样品的 Ag 含量并没有实质性的差别.

样品 LPES230 掺 Ag 前后的变温霍尔测试结果显示掺杂后材料的霍尔参数发生了很大变化.霍尔系数 R_h 并不像掺杂前那样随温度降低而增加,反而是变得平坦了,如图 3 所示,方形数据点为掺杂前的实验数据,三角形为掺 Ag 后的变温实验数据.

采用单受主模型,我们对图 3 中的掺杂前后样品霍尔变温曲线进行了理论计算,计算(实线)和实验结果在图 3 中给出,从图 3 中可以看出两者吻合良好.计算得到的非掺杂材料 LPES230 的受主能级 (E_A)、受主浓度 (N_A) 和残余施主浓度 (N_D) 理论拟合值分别为: 8.5meV 、 $3.6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 和 $1.0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Scott^[9]等人曾对组份在 0.2~0.6 的非掺杂 P- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的电学性质进行了研究,指出受主能级随受主浓度的变化在 3~14meV 之间变化,并且根据受主与施主间的波函数相互作用机理指出,如碲镉汞晶体中有较大的残余施主浓度补偿,其受主能级约降低 2~4 倍. Kenworthy^[10]归纳出非补偿 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料汞空位受主能级与受主浓度和组分的关系为

$$E_A = 91x + 2.66 - 1.42 \cdot 10^{-5} \cdot N_A^{1/3}. \quad (3)$$

按式(3)计算,受主浓度为 $3.6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 的 $\text{Hg}_{0.764}\text{Cd}_{0.236}\text{Te}$ 材料的受主能级约为 19.4meV. 比我们得到的 LPE 碲镉汞材料的汞空位受主能级为 8.5meV 降低了 2 倍多,由此推断非掺杂 p 型碲镉汞 LPE 材料为部分补偿型材料. 结果与 Shin 等人^[11]和 Edwall 等人^[12]报道的液相外延生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料为部分补偿的结果一致.

掺 Ag 后的 E_A 、 N_A 和 N_D 变为 2.5meV、 $4.5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 和 $1.05 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 计算结果显示 Ag 掺杂后,样品的受主能级明显减小, M. Tanaka 等^[11].

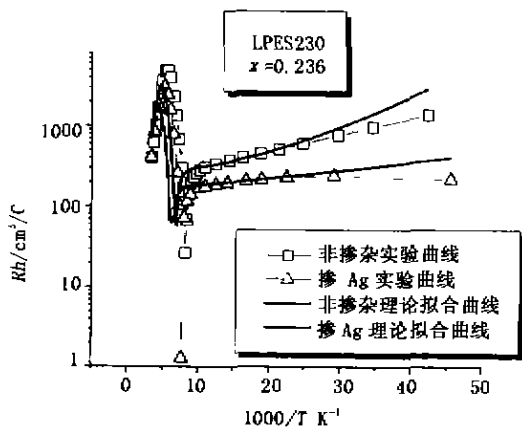


图 3 掺 Ag 前后 LPES230 样品霍尔系数的变化及其理论拟合结果

Fig. 3 Tested and calculated Hall coefficients of undoped and Ag-doped for LPES230 sample

得到的掺 Ag 材料的受主能级为 3.5meV, 与我们的结果符合. Ag 掺杂导致受主能级下降是因为碲镉汞材料中的受主发生了变化, 即从汞空位变成了汞格点上的 Ag 原子 (Ag_{Hg}). 实验测量和理论计算结果表明掺杂前后的受主浓度分别为 $3.6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 和 $4.5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 差别在霍尔测试的误差范围之内, 表明在通过掺杂, Ag 原子已全部占据原来材料中的汞空位. 受主 Ag 浓度比 SIMS 测量得到的 Ag 原子浓度低了近一个数量级, 我们认为 SIMS 给出的定量数据是不可靠的, 掺杂浓度应该为 $3 \sim 5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Ag 原子充分填充汞空位的结果说明 $AgNO_3$ 溶液的 Ag 掺杂工艺可有效地消除碲镉汞材料中汞空位引入的深能级中心, 从而有效地提高材料的少子寿命.

我们还对样品 LPES208 ($x = 0.232$) 进行了相同的实验, 并得到掺 Ag 前的 E_A 、 N_A 和 N_D 分别为 8.8meV、 $4.3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 和 $8.5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 掺 Ag 后为 3.3meV、 $4.8 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 和 $9.0 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 图 4 给出了该样品掺杂前后霍尔系数随温度变化的实验和理论计算曲线, 结果与 LPES230 是一致的, 这表明 Ag 掺杂实验有较好的可重复性.

3 结论

我们多次对 p 型碲镉汞液相外延材料进行了 $AgNO_3$ 溶液的 Ag 掺杂实验, SIMS 分析显示 Ag 原子在掺杂后的碲镉汞外延层中呈均匀分布, SIMS 和霍尔测试结果均显示掺杂材料的在室温下是稳定

的. Ag 掺杂前后碲镉汞外延材料的霍尔参数随温度的变化曲线均可采用单受主模型得到较好的理论解释, 理论拟合结果表明掺杂前后碲镉汞外延材料的受主电离能从 8meV 左右降低到 3meV 左右, 受主浓度和施主浓度基本上保持不变, 受主浓度不变说明外延材料中的汞空位已全部被 Ag 原子所占据, $AgNO_3$ 溶液的 Ag 掺杂工艺能够有效地消除碲镉汞材料中因汞空位引入的深能级中心, 从而提高材料的少子寿命.

致谢 作者感谢方维政有益的讨论.

REFERENCES

- [1] Cheung D T. An overview on defect studies in MCT. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3** (1): 128—130
- [2] Schaake H F, Tregilgas J H, Beck J D, *et al*. The effect of low temperature annealing on defects, impurities and electrical properties of (Hg, Cd)Te. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3** (1): 143—149
- [3] Tregilgas J, Gnade B. Surface segregation of impurities induced by photon absorption in CdTe and (Hg, Cd)Te. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3** (1): 156
- [4] Vydyanath H R, Ellsworth J A, Devaney C M. Electrical activity, mode of incorporation and distribution coefficient of group V elements in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ grown from tellurium rich liquid phase epitaxial growth solutions. *J. Electron. Mater.*, 1987, **16**(1): 13—25
- [5] Destefanis G L. Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment. *J. Crystal Growth*, 1988, **86**: 700
- [6] Lyubomirsky I, Lyakhovitskaya V, Triboulet R, *et al*. Diffusion of Ag in Cd-rich mercury cadmium telluride $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0.55 - 0.8$). *J. Crystal Growth*, 1996, **159**: 1148
- [7] TANAKA M, OZAKI K, NISHINO H, *et al*. Electrical properties of HgCdTe doped with silver using an $AgNO_3$ solution. *J. Electron. Mater.*, 1998, **27**(6): 579—582
- [8] Wilson R G. Secondary ion mass spectrometry sensitivity factors versus ionization potential and electron affinity for many elements in HgCdTe and CdTe using oxygen and cesium ion beams. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(10): 5121
- [9] Scott W, Stelzer E L, Hager R. J. Electrical and far-infrared optical properties of p-type $Cd_xHg_{1-x}Te$. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**: 1408
- [10] Kenworthy I, Capper P, Jones C L, *et al*. Determination of acceptor ionization energies in $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Semicond. Sci. Technol.*, 1990, **5**: 854
- [11] Shin S H, Chu M, Vanderwyck A H B, *et al*. Electrical properties of as-grown $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**: 3772
- [12] Edwall D D, Bulbulac L O, Gertner E R, *et al*. P-type doping of metalorganic chemical vapor deposition-grown HgCdTe by arsenic and antimony. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1992, **10**: 1423

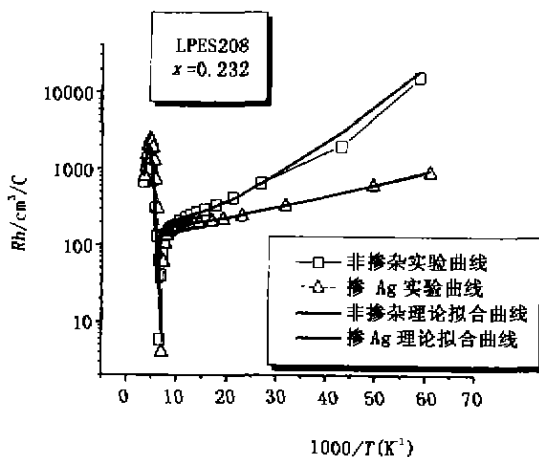


图 4 掺 Ag 前后 LPES208 样品霍尔系数的变化及其理论拟合结果

Fig. 4 Tested and calculated Hall coefficients of undoped and Ag-doped LPES208 sample