

Au 掺杂碲镉汞气相外延生长及电学性能

王 仍, 焦翠灵*, 徐国庆, 张莉萍, 张可锋, 陆 液, 杜云辰, 邵秀华, 林杏潮, 李向阳
(中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要:采用气相外延技术生长 Au 掺杂的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料, 利用范德堡法对薄膜材料进行电学性能表征. 通过变温霍尔测量, 分析了常规 Au 掺杂 p 型薄膜的霍尔系数和霍尔迁移率随温度的变化, 利用二次离子质谱 (SIMS) 分析薄膜中 Au 的纵向分布趋势. 讨论了三种反常 p 型薄膜的霍尔系数和霍尔迁移率随温度的变化. 通过变磁场霍尔测量, 分析了具有反型层 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜的迁移率谱, 证实了由于表面电子、体电子以及体空穴混合导电造成的反常霍尔性能.

关键词: $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶体; 磁输运; 迁移率谱; 二次离子质谱
中图分类号: TN213 **文献标识码:** A

Growth of Au-doped $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial crystals and its Raman spectrum

WANG Reng, JIAO Cui-Ling*, XU Guo-Qing, ZHANG Li-Ping, ZHANG Ke-Feng, YE Lu,
DU Yun-Chen, SHAO Xiu-Hua, LIN Xing-Cao, LI Xiang-Yang
(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Au-doped $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers were grown by vapor phase epitaxial method. The electrical properties of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers were investigated by Hall measurement. Profile of Au in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers was revealed by Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) method. Hall coefficient and Hall mobility of three abnormal P type samples were discussed. Moreover, variable-magnetic-field Hall measurement was performed on $Hg_{1-x}Cd_xTe$ with antitype epitaxial layer. Mobility spectrum analysis was employed to verify surface electrons, bulk electrons and bulk holes mixed conduction in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epitaxial layers.

Key words: $Hg_{1-x}Cd_xTe$ crystal, magneto-transport, mobility spectrum, secondary ion mass spectroscopy (SIMS)
PACS: 81.65.Cf

引言

Au 掺杂 P 型 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料在红外器件制作领域具有较为广泛的应用, 主要是由于 Au 掺杂的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料相对于 Hg 空位的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料其少子寿命要高出 2-3 个数量级. 在 77 K 温度下, 利用离子注入 Au 掺杂的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料制成的面阵器件性能明显优于本征掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 面阵器件. 在 Au 掺杂 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的制作和研究方面, 美国的 DRS 和德国的 AIM 均做了大量工作, 并取得了较好的结果. 2004 年, A. I. DSouza^[1] 报道了美国

DRS 金和铜掺杂的 HDVIP (高密度垂直互连光电二极管), 分别测量了 Cu 和 Au 掺杂的中波 5 μm HDVIP (78 K) 红外探测器在有光照和无光照环境中噪声和频率的函数关系, 在无光照情况下, 铜掺杂红外探测器 RoA 值却比 Au 掺杂红外探测器的要低 5 倍. 2008 年, K. M. Mahlein^[2] 报道了德国 AIM 利用 Au 掺杂碲镉汞 VLWIR (甚长波红外光电二极管) 和短波红外成像 (2.71 μm @ 300 K) APD (雪崩光电二极管) 的最新结果. 对于 n-on-p 结构的 VLWIR 二极管, 相比汞空位掺杂碲镉汞而言, Au 掺杂 LPE 碲镉汞薄膜材料将减少饱和电流, 其增益因子大于 10.

收稿日期: 2014 - 06 - 13, 修回日期: 2015 - 07 - 27

Received date: 2014 - 06 - 13, revised date: 2015 - 07 - 27

基金项目: 国家自然科学基金 (61106097, 61204134, 11304335), 中科院三期创新项目 (Q-ZY-87/Q-ZY-88)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61106097, 61204134, 11304335), and the Innovation Program of Shanghai Institute of Technical Physics of the Chinese Academy of Sciences (Q-ZY-87/Q-ZY-88)

作者简介 (Biography): 王 仍 (1980-), 女, 山东滕州人, 博士, 主要从事 II - VI 族半导体材料生长研究. E-mail: tiaopi1980@163.com

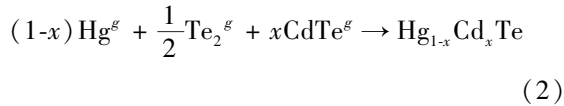
* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: jclx1112@163.com

相对于 As 掺杂难以激活的问题, Au 掺杂或许是下一代 p 型碲镉汞的主流发展方向. 由于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料是敏感的红外材料, 因此, 关于 Au 掺杂材料的具体外延工艺以及相关电学性能研究报道较少. 本文拟借助气相外延技术生长 Au 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料, 并通过霍尔测量手段对 Au 掺杂外延材料的电学性能进行分析.

1 气相外延生长

根据等温气相外延原理^[3], 自行搭建气相外延系统生长 Au 掺杂的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料, 通过后期退火工艺实现优质 Au 掺杂的 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料生长. 对于等温气相外延的生长原理实际包括生长和扩散两个过程^[4], 生长过程是 HgTe 沉积到 CdTe 上形成外延层, 而这种生长的驱动力来自于 HgTe 源的汞压 P_{Hg} 和碲压 P_{Te_2} 均大于 CdTe 衬底表面的汞压 $P_{\text{Hg}}^e(x)$ 和碲压 $P_{\text{Te}_2}^e(x)$, 即满足公式(1)条件时即可发生外延, 这时外延以生长为主, 外延材料表面组分较低, 但在衬底表面也在同时发生扩散过程, 扩散过程是外延在 CdTe 衬底上的 HgTe 薄膜在 CdTe 上进行互扩散. 当 HgTe 源的汞压 P_{Hg} 和碲压 P_{Te_2} 均小于 CdTe 衬底表面的汞压 $P_{\text{Hg}}^e(x)$ 和碲压 $P_{\text{Te}_2}^e(x)$ 时生长过程停止, 扩散过程占主导, 因此外延层表面组分开始升高, 继而 HgTe 源的汞压 P_{Hg} 和碲压 P_{Te_2} 又开始大于 CdTe 衬底表面的汞压 $P_{\text{Hg}}^e(x)$ 和碲压 $P_{\text{Te}_2}^e(x)$, 生长又占主导, 如此反复, 最后根据生长时间、生长温度、源材料的量、汞压等变量的调节, 形成所设计组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料, 如式(2).

$$P_{\text{Hg}} > P_{\text{Hg}}^e(x), \quad P_{\text{Te}_2} > P_{\text{Te}_2}^e(x) \quad (1)$$



本实验 Au 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料的生长温度采取 500°C , 生长时间 5h, 退火温度 220°C 、退火时间 23 ~ 25 h, 退火汞分压为 0.1 atm, 以消除汞空位, Au 掺杂浓度控制在 $5 \sim 7\text{E} + 16 \text{ cm}^{-3}$. 由于 Au 是快扩散杂质, 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中非常容易扩散, 并且激活能较小, 很容易激活. Au-Te 键与 Hg-Te 键都是较强的极性共价键, 从原子半径的角度看, Au 和 Hg 原子的共价半径分别为 1.34\AA 和 1.49\AA , 导致 Au-Te 键的键长小于 Hg-Te 键键长. 当 Au 原位取代 Hg 原子之后, 在 Au 与第一邻近的 Te 原子之间靠近 Te 方向上会有电荷聚集, 相对掺杂前具有较强的成

键作用^[5]. 因此, Au 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层中是很容易形成的受主杂质. 通过霍尔测试可以有效分析 Au 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料的电学性能.

2 变温电学性能分析

利用霍尔测试系统研究了材料的相关电学性质, 所采用样品均为中波 ($x = 0.265$) Au 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料, 变温测试条件为: 固定磁场 2000 高斯, 温度 15 ~ 300 K 变化, 每隔 15 K 测试一次, 得到载流子浓度、迁移率和电阻率随温度的变化趋势.

图 1 是典型 Au 掺杂 p 型外延薄膜的霍尔导电性质随温度的变化. 图中样品 14063 的霍尔系数随温度变化的趋势为: 随温度的降低, 霍尔系数先升高再降低, 图中最低点温度为 105 K, $T > 150 \text{ K}$ 时为左端高温区, 处于本征激发区, 具有较高迁移率的本征电子为主要导电类型, 霍尔系数 Rh 为负. 当温度由 150 K 降至 105 K, 随着电子浓度的锐减, 样品处于混合导电区, 但由于电子具有较高的迁移率, 因此电子导电仍然为主导导电类型, 直至 105 K 空穴导电开始起主导作用, 霍尔系数 Rh 变为正, 随着温度的降低, 霍尔系数开始升高, 最后趋于平缓. 图 1 中霍尔迁移率和霍尔系数随温度的变化趋势基本一致, 低温区 P 型材料的载流子迁移率均在 $1\text{E}3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下, 在 77 K 温度时霍尔浓度为正, 其值约为 $5.6\text{E}16 \text{ cm}^{-3}$, 这表明在液氮温度下, Au 原子已经表现为受主掺杂行为. 但是, 当对大量 Au 掺杂外延薄膜电学性能测试时, 有些外延片电学性能却不遵循图 1 中的这种变化趋势, 这主要是由于窄禁带碲镉汞外延材料其电学性能很容易受表面和界面的干扰, 造成在纵向上存在不均匀性, 因而会产生一些反常的霍尔效应.

关于 HgCdTe 的反常霍尔效应有过较多研究^[8-10], 图 2 给出本实验金掺杂气相外延薄膜材料中三种常见反常 P 型霍尔曲线. 第一类是图 2(a) 中的 13014 样品, 在高温区其霍尔系数为负, $Rh < 0$, 此处主要是本征激发区, 混合导电, 电子导电占主要的导电机制, 然而在低温非本征激发区, 随着温度降低, 材料的霍尔系数由正转化为负, 此时导电机制与 P 型和 N 型的导电机制均不符合, 是反常的 P 型材料, 13014 在最低温处出现了电子导电, 主要由于随着温度的下降, 空穴浓度开始降低, 表面电荷对导电机制的影响加大, 从而导致霍尔系数的反转. 第二类是图 2(b) 中的 13015 样品, 霍尔系数 Rh 在整个测试区域均为负, 在本征区尾部却出现了反常的“峰

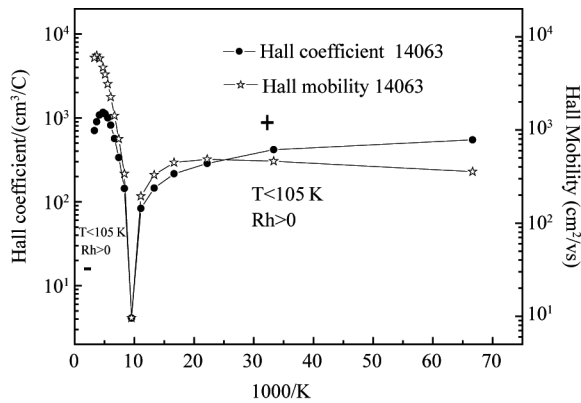


图1 霍尔导电性质随温度变化曲线(样品 14063)

Fig 1 Temperature dependence of Hall coefficient and Hall mobility (sample: 14063)

值”,相应的霍尔迁移率也在高温时达到了一个“峰值”,而随着温度的降低,其值降至 $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下.低温阶段,霍尔系数及霍尔迁移率均随着温度降低而缓慢增加.该类样品虽然霍尔系数为负,但其霍尔迁移率明显不符合标准 N 型材料的性能,因此在随后的变磁场测试中验证了主要是由于表面反型层造成的这种弱 N 型电学性能.其内部空穴导电性能之有在 77k 温度下才能显现出来,但由于表面和体内电子导电均较强,样品仍然保持 N 型导电类型.这种变化趋势与 L. F. Lou^[10] 报道的某些反常液相外延霍尔曲线一致.第三类是图 2(c) 中的 14012 样品,霍尔系数 Rh 在接近整个测试区域均为正,在高温区尾部却出现了反常的“转型”,霍尔系数为负,相应的霍尔迁移率也在高温时达到了一个“谷值”.对于这种样品,主要是由于 Au 掺杂以及后期退火造成的强 P 型导电类型造成,即使在接近室温的本征激发区也是空穴导电,直至室温才勉强转为很弱的电子导电.

以上三种反常霍尔效应的前两种主要是由于材料的表面反型层造成的,这与仇光寅^[6] 报道的液相外延反常霍尔系数类似,对于碲镉汞材料,由于其禁带宽度窄、表面稳定性差,容易受材料表面加工处理及污染颗粒的影响形成表面反型层,并且在退火过程中,如果工艺控制不当也会造成某种程度的反型.杨建荣^[11] 也曾报道了影响电学参数准确性的主要原因是材料的不均匀性,而碲镉汞材料表面层效应又是造成这种不均匀性的主要因素,特别是对 P 型材料电学参数的影响特别严重.

3 变磁场电学性能分析

对于图 2 中的三种反常 P 型霍尔导电类型,图

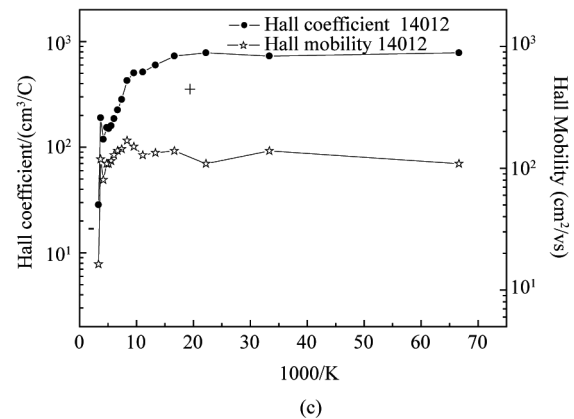
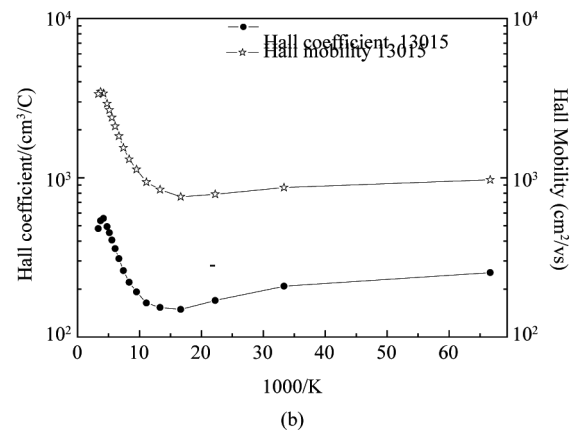
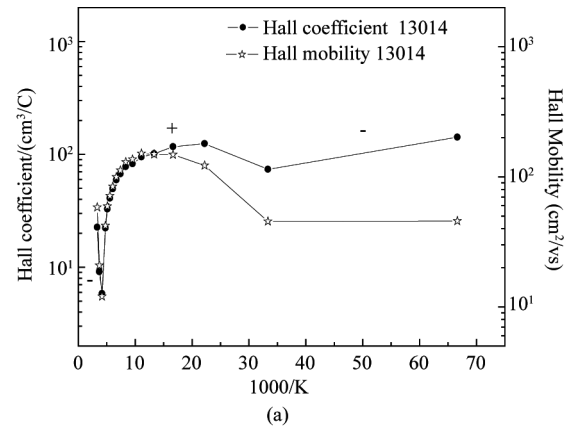


图2 P 型反常霍尔导电性质随温度变化曲线

Fig 2 Hall coefficient and Hall mobility of abnormal P type samples

2(b) 样品 13015 在整个温度变化区间全部表现为电子导电,但其迁移率明显偏低又不符合标准 N 型材料的性能,因此,采用变磁场霍尔测试手段对该样品进一步分析.变磁场测试条件为:在 77K (或 150K) 温度下进行变磁场测试,磁场变化范围为 0 ~ 1.4T,通过迁移率谱理论^[12] 判断样品中的载流子种类,以及每种载流子的迁移率和对电导的贡献.

图 3(a) 是样品 13015 在 150 K 下测的空穴和电子的迁移率谱,从图中看出在 150 K 温度时,电子

导电为主,其中 n_s 为 $1.73E+4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 是表面电子导电, n_b 为 $5.39E+4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 是体电子导电. 图 3 (b) 是样品 13015 在 77 K 下测的迁移率谱, 当温度由 150 K 降至 77 K, 迁移率在 $169 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 处明显出现了一个峰值, 这种电学性质是 P 型材料的霍尔迁移率, 主要由于空穴导电造成, 因此可以断定 13015 样品实际是 P 型材料, 但是由于 n_s 、 n_b 两种电子导电仍然存在, 材料表现为体电子、表面电子、体空穴三种载流子混合导电的情况, 由于电子迁移率较高, 因此最终表现为电子导电为主的弱 N 型混合导电, 77 K 下的霍尔迁移率为 $8.71E+2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. 所以出现了图 2(b) 那种随温度变化反常的霍尔导电性质. 对于 13015 这种混合导电的样品可以通过去除表面反型层、对样品进行退火, 纯化源材料等手段以消除表面电子和体电子的混合导电, 将其改性为标准 Au 掺杂的 P 型材料.

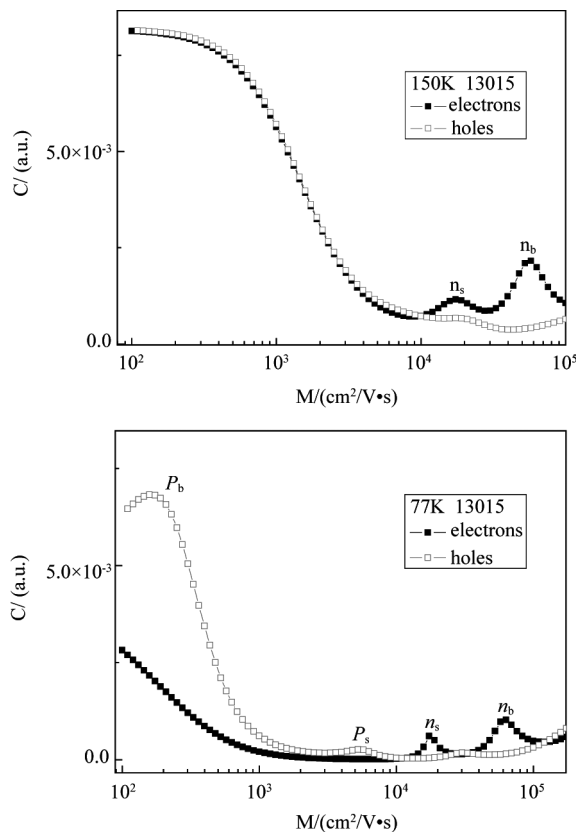


图 3 不同温度下的迁移率谱(样品 13015)
Fig 3 Mobility spectrums at different temperatures (sample: 13015)

4 二次离子质谱分析

二次离子质谱是利用一次离子轰击样品表面产生二次离子, 然后按荷质比进行分离, 以分析样品成

分分布. 因此, 本实验借助二次离子质谱手段, 对典型 Au 掺杂薄膜材料(样品 14063)纵向 Au 分布情况进行分析. 激发源采用 O^{2+} , 激发电流为 572 nA. 通过对溅射时间的控制, 可以形成样品在纵向深度上的二次离子分布谱, 图 4 为样品 14063 的二次离子质谱图(SIMS). 由于标样制备较为困难, 图 4 定性给出 Au 原子浓度在薄膜中分布曲线, 横坐标为溅射时间, 纵坐标为收集的二次离子强度. 图 4 中可以看出, 随着溅射时间的延伸, Au 原子浓度纵向分布是不均匀的, 由外延层到衬底处逐渐递减直至最后消失. Au 原子浓度的分布趋势与 HgCdTe 薄膜中的 Cd 分布有关, 通过图 4 中虚线位置可以看出: 随着界面处 Cd 组分的增加, Au 原子浓度与 Hg 原子浓度的变化趋势一致, 均为递减分布. 这种变化趋势与仇光寅^[6]报道的液相外延 Au 掺杂趋势相反. 在此认为可能由于液相外延是富 Te 生长, 而气相外延实际是在富汞气氛下生长、退火, Au 原子在高温富汞气氛下会向表面扩散, 类似一种“表面吸杂”效应^[7]. 虽然 Au 原子是快扩散杂质, 但也不会全部扩散到表面, 还是会形成这种梯度的纵向分布.

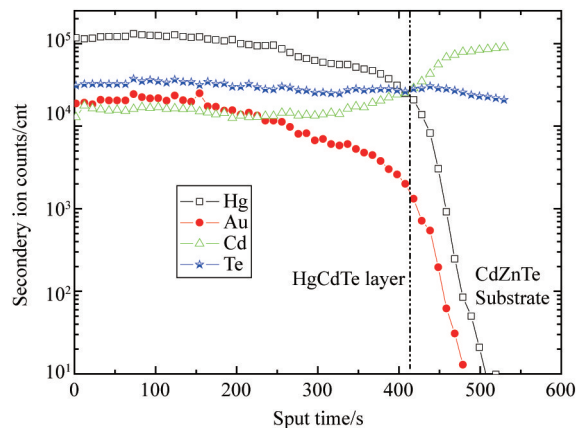


图 4 HgCdTe 气相外延薄膜的二次离子质谱图(SIMS) (样品 14063)
Fig4 SIMS profile of HgCdTe grown on CdZnTe substrate by VPE (sample: 14063)

5 结论

通过气相外延方法生长出 Au 掺杂碲镉汞薄膜材料, 利用变温霍尔测试分析了典型 Au 掺杂 P 型外延材料的电学性能, 对于典型 Au 掺杂碲镉汞薄膜材料, 其霍尔迁移率和霍尔系数随温度的变化趋势基本一致, 低温区 P 型材料的载流子迁移率均在 $1E3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下, 77 K 时霍尔浓度为正, 其值约为 $5.6 E16 \text{ cm}^{-3}$, 这表明在液氮温度下, Au 原子已经表

现为受主掺杂行为. 通过变温霍尔测试研究了三种反常 P 型 Au 掺杂霍尔电学性能随温度的变化, 其中两种反常霍尔效应由于材料表面反型层造成, 机理与液相外延的反常霍尔效应类似. 另外一种反常霍尔效应主要来源于过度退火造成的强 P 型薄膜材料. 利用变磁场测试分析了具有表面反型层碲镉汞薄膜材料在 150 K 和 77 K 温度下的迁移率谱, 当温度由 150 K 降至 77 K, 其导电类型由电子导电转为空穴导电为主导, 但是由于 n_s 、 n_b 两种电子导电的存在, 且电子迁移率较高, 因此最终表现为电子导电为主的弱 N 型混合导电, 证实了由于表面电子、体电子以及体空穴混合导电造成的反常霍尔性能. 最后, 通过二次离子质谱定性分析了 Au 掺杂碲镉汞薄膜材料中相关元素的分布趋势, 由于气相外延实际是在富汞气氛下生长和退火, 存在一种类似“表面吸杂”效应, 造成 Au 原子在高温富汞气氛下会向表面扩散, 从而形成 Au 原子浓度从外延层到衬底呈纵向梯度分布. 本研究结果对 Au 掺杂 P 型碲镉汞薄膜材料的电学性能研究以及生长、退火等工艺控制提供了实验和理论依据.

References

- [1] Souza A I D, Stapelbroek M G, Bryan E R. Au- and Cu-doped HgCdTe HDVIP Detectors [J]. *Proc. of SPIE Vol. 5406*, SPIE, Bellingham, WA, 2004.
- [2] Mahlein K M, Bauer A. Next generation IR sensor technology for space applications at AIM [J]. *Proc. of SPIE*, 2008, **7106**:71061J 2008.
- [3] Shin S H, Gertner E R, Pasko J G, *et al.* Isothermal vapor-phase epitaxy of HgCdTe on CdTe and Al₂O₃ substrates [J]. *J. Appl. Phys.* 1985, **57**(10): 4721-4726.
- [4] Piotrowski J, Djuric Z, Galus W, *et al.* Composition and thickness control of CdHgTe layers grown by open tube isothermal vapour phase epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth.* 1987, **83**:122-126.
- [5] HAN Jin-Liang, Several P-type doping in HgCdTe: First-principles study [D]. Xiangtan University (韩金良. HgCdTe 材料几种 P 型掺杂的第一性原理研究. 湘潭大学) 2009.
- [6] QIU Guang-Yin. Study on Fabrication and Properties of P-type doped HgCdTe [D]. Shanghai Institute of Technical Physics (仇光寅, P 型掺杂碲镉汞材料的制备及性质研究. 上海技术物理研究所) 2013.
- [7] WANG Jue. The influence of impurities and defects on physical properties of HgCdTe crystal and the control methods [D]. (王珏. 杂质、缺陷对 HgCdTe 晶体材料物理性能的影响及控制) 1989.
- [8] Chen M C. The temperature dependence of the anomalous Hall effects in p-type HgCdTe [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(4):1571-1577.
- [9] Aqariden F, Shin H D, Kinch M A, *et al.* Electrical properties of low-arsenic-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(22): 3481-3483
- [10] Lou L F, Frye W H. Hall effect and resistivity in liquid-phase-epitaxial layers of HgCdTe [J]. *J. Appl. Phys.* 1984, **56**(8):2253-2267.
- [11] YANG Jian-Rong. Physics and Technology of HgCdTe Materials [M]. National Defense Industry Press. (杨建荣, 碲镉汞材料物理与技术, 国防工业出版社) 2012.
- [12] ZHANG Ke-Feng, LIN Tie, WANG Ni-Li, *et al.* Study on P-type HgCdTe single crystals by mobility spectrum analysis [J] *J. Infrared Millim. Waves.* (张可锋, 林铁, 王妮丽, 等. 利用迁移率谱技术研究 P 型碲镉汞材料. 红外与毫米波学报) 2011, **30**(4):301-304.