

⑤ 25-30

非掺杂 p 型 MBE-Hg_{1-x}Cd_xTe 材料的受主性质

方维政 杨建荣 陈新强 王善力 何力

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室和半导体薄膜材料研究中心, 上海, 200083)

TN304.26
TN213

摘要 对经 250°C p 型热处理获得的 Hg_{1-x}Cd_xTe (x ≈ 0.24) MBE 材料进行变温霍尔测量和理论拟合计算, 由此得到 HgCdTe-MBE 材料的受主浓度为 2~3 · 10¹⁶ cm⁻³, 残余施主浓度为 5 × 10¹⁵ cm⁻³ 左右. 两者相比显示材料的补偿度较低, 拟合得到的汞空位受主能级为 15~18 meV, 这也与低补偿情况下的理论预计值相符, 结果表明以往 p 型 HgCdTe 外延材料补偿度较大并非外延工艺的固有特性.

关键词 分子束外延, 碲镉汞, 热处理.

非掺杂 p 型 受主性质 红外

引言

碲镉汞 (Hg_{1-x}Cd_xTe) 三元合金化合物半导体是一种理想的红外探测器材料^[1]. 分子束外延 (MBE)^[2] 技术的发展进一步促进了光伏型红外焦平面列阵器件的研制和开发应用. 目前, 在未故意掺杂 p 型 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料上用 B⁺ 离子注入技术制备 n⁺/p 红外焦平面在国际上仍是一种主要的工艺技术^[3~5]. MBE 技术已被证实能够生长大面积、组分和厚度均匀的电学性能好的非掺杂 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料^[6]. 但非掺杂 p 型 HgCdTe 外延材料与 HgCdTe 体材料相比往往具有较大的补偿度^[7,8], 这对外延材料在器件中的应用是不利的. 然而我们对用 MBE 方法生长、经 250°C p 型热处理的 HgCdTe 外延材料进行电学性能测量, 结果表明, 这样的 p 型 HgCdTe-MBE 材料具有较低补偿度, 这一结果与该材料具有较高空穴迁移率的实验事实也是一致的.

1 实验与理论

采用 Riber32P 分子束外延生长系统在 2 英寸 (211B) GaAs 衬底上生长制备 HgCdTe 材料^[9], 材料的组分和厚度可以由红外透射光谱精确确定^[10]. 利用范德堡方法对退火后的 p 型 HgCdTe 样品进行变温霍尔测试. 电极是焊接在正方形样品的 4 个顶角边缘极小钢球, 钢球大小以保证电极大小远小于样品周长为准^[11~12]. 测量磁场强度为 1~2 kG, 温度范围为 50~300K.

当半导体在电磁场中处于稳态时, 与电场垂直的纵向电流 $J_y = 0$, 横向电流 J_x 正比于横向电场, 于是有

$$\left. \begin{aligned} J_y &= \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y = 0, \\ J_x &= \frac{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}{\sigma_{xx}}E_x. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中, J_x 和 J_y 代表电流密度, σ_{xx}, σ_{xy} 是电导率张量, E_x 和 E_y 是电场的横向和纵向分量. 因此, 根据霍尔系数 R_h 和电阻率 ρ 定义, 不难由式(1)得出

$$R_h = \frac{V_H}{wJ_xB} = \frac{\sigma_{xy}}{B} \cdot \frac{1}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{V_H}{LJ_x} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}. \quad (3)$$

其中 V_H 是霍尔电压, w 和 L 表示样品宽度和长度.

为求解式(2), 还必须先求得电导率张量 σ_{xx} 和 σ_{xy} . 考虑两种载流子(电子和空穴)导电, 通过解玻耳兹曼输运方程, 可得到电导率张量与载流子迁移率和浓度关系为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= en\mu_n/[1 + (\mu_n B)^2] + ep\mu_p/[1 + (\mu_p B)^2], \\ \sigma_{xy} &= -en\mu_n^2 B/[1 + (\mu_n B)^2] + ep\mu_p^2 B/[1 + (\mu_p B)^2]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

其中 e 为电子电量, n 和 p 分别为电子和空穴浓度, B 为磁场强度, μ_n 和 μ_p 是电子和空穴迁移率. 计算时, 上述各参数采用绝对值进行计算. 式(4)中空穴浓度 p 由下式决定^[5]:

$$p + N_D = \frac{n_i^2}{p} + \frac{N_A}{1 + \frac{p}{gN_v} \exp\left(\frac{E_A}{KT}\right)}. \quad (5)$$

其中, 态密度 $N_v = 2\left(\frac{2\pi m_h^* KT}{h^2}\right)^{3/2}$, p 为空穴浓度, 空穴有效质量 $m_h^* = 0.55m_0$ (m_0 为静态电子质量), K 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, h 为普朗克常数, N_A 是受主浓度, E_A 是受主能级, N_D 是残余施主浓度.

电子迁移率 μ_n 的值采用 L. F. Loue 和 W. H. Frye^[13] 总结的迁移率经验公式; 在高温区, 采用 $(\mu_n)_T \propto T^{-1.9}$ 关系; 极低温区, 迁移率基本上是一个常数. 其经验表达式为

$$\mu_n(T, x) = \mu_{n300}(x) \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.9} \quad (6)$$

其中 x 代表组分, $\mu_{n300}(x)$ 为室温下的电子迁移率, 其值为^[13]

$$\mu_{n300} = \frac{10000}{8.754x - 1.04}. \quad (7)$$

空穴迁移率 μ_p 与电子迁移率 μ_n 之比近似等于有效质量之反比, 对于组分 $x=0.2\sim 0.3$ 的 HgCdTe 材料, 空穴有效质量取 $(0.4\sim 0.7)m_0$ ^[14], 本文取 $m_h^* = 0.55m_0$, 电子有效质量取 Kane 模型的理论值

$$m_e/m_0 = 1 + E_p[(2/E_g) + 1/(E_g + \Delta)]/3. \quad (8)$$

其中 $E_p = (18 + 3x)eV$, $\Delta = 1eV$, $E_g(x, T)$ 和 $n_i(x, T)$ 采用 G. L. Hansen 和 J. L. Stelzer^[15] 的经验公式. 将式(7)代入式(6), 求出电子迁移率, 相应地可由下式得出空穴迁移率:

$$\mu_p(T, x) = \frac{m_c^*(x)}{m_h^*} \mu_n(T, x). \quad (9)$$

令 $b = m_h^*/m_c^*$, $p = p(T, E_A, N_A, N_D)$, 将 $np = n_i^2$ 及式(4)、(5)、(6)、(9)代入式(2)和(3), 即可求得霍尔系数和电阻率为

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(p\mu_p^2 - n\mu_n^2) + (p-n)\mu_n^2\mu_p^2B^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2 + (p-n)^2\mu_n^2\mu_p^2B^2} = \frac{p}{e} \frac{(p^2 - b^2n_i^2) + (p^2 - n_i^2)\mu_n^2B^2}{(p^2 + bn_i^2)^2 + (p^2 - n_i^2)^2\mu_n^2B^2}, \quad (10)$$

$$\rho = \frac{1}{e} \frac{(p\mu_p^2 - n\mu_n^2) + (p\mu_n + n\mu_p)\mu_n\mu_pB^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2 + (p-n)^2\mu_n^2\mu_p^2B^2} = \frac{p}{e\mu_p} \frac{b(p^2 + bn_i^2) + (bp^2 + n_i^2)\mu_n^2B^2}{(p^2 + bn_i^2)^2 + (p^2 - n_i^2)^2\mu_n^2B^2}. \quad (11)$$

其中, $p(T, E_A, N_A, N_D)$ 可由式(5)采用迭代法求出. 令 N_{HALL} 和 μ_{HALL} 分别代表霍尔浓度及霍尔迁移率, 则由式(10)和(11)可以得出材料的霍尔浓度 $N_{HALL} = 1/eR_H$, 霍尔迁移率 $\mu_{HALL} = R_H/\rho$.

综上所述, 只要已知受主能级、受主浓度及施主浓度就能算出霍尔系数, 把 E_A, N_A, N_D 作为计算机拟合的 3 个基本可调参数, 在合理的范围内产生 3 个随机数, 实现 10000 次蒙特卡罗计算机拟合, 比较每次计算值与实验值的相对偏差, 求取相对偏差最小时的拟合参数.

2 结果与讨论

图 1 和 2 为样品 Gamct014 和 Gamct022 的变温霍尔测试结果, 在高温段(大于 200K 左右), 霍尔系数呈负数, 具有高迁移率电子占主导地位, 随温度下降而上升, 霍尔浓度随温度下降而下降; 在低温区(大约 80K 以下), 本征激发电子浓度随 n_i^2/p 的变化急剧降低, n_i 下降比空穴浓度 p (受空位引起的受主能级电离和本征激发) 快得多, 则由空穴主导输运性质出现了耗尽区和冻结区, 这说明受主能级一般比施主能级大, 曲线斜率大致决定了受主能

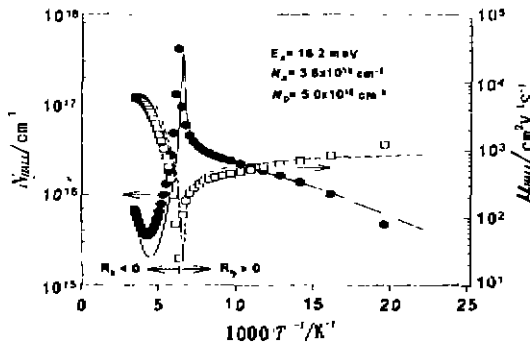


图 1 Gamct 014 ($x=0.243$) 变温霍尔迁移率和霍尔浓度的实验结果和拟合曲线(相应的拟合参数为: $N_A=2.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $E_A=15.3 \text{meV}$, $N_D=4.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)

Fig.1 Temperature dependence of Hall concentration and Hall mobility of sample Gamct 014

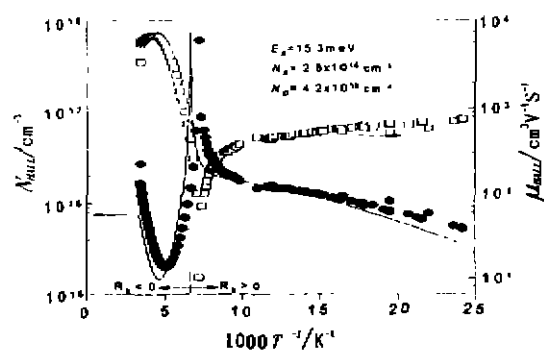


图 2 Gamct 022 ($x=0.238$) 变温霍尔迁移率和霍尔浓度的实验结果和拟合曲线(相应的拟合参数为: $N_A=3.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $E_A=18.2 \text{meV}$, $N_D=5.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)

Fig.2 Temperature dependence of Hall concentration and Hall mobility of sample Gamct 022

级的大小;在中间温区,由于电子空穴迁移率比大,出现了混合导电区,霍尔系数变号.

我们用式(10)及式(11)对 p 型热处理样品 Gamct022($x=0.238$)和 Gamct014($x=0.243$)变温霍尔实验数据进行了理论拟合,拟合过程中考虑了残余施主(N_D)的影响.拟合结果如图 1 和图 2,图中的 \square 和 \bullet 代表实验测试点,实线和虚线分别代表霍尔浓度和迁移率的理论计算值.由拟合结果可见,受主浓度 N_A 为 10^{16} cm^{-3} 量级,而 N_D 只有 10^{15} cm^{-3} 量级,远小于 N_A ,这说明了经过我们的 p 型退火工艺得出的 p 型碲镉汞材料是低补偿材料.

图 3 总结了已发表的低补偿度 p 型材料受主能级与受主浓度的实验数据,

Kenworthy^[6]归纳了非补偿条件下 p 型 HgCdTe 材料受主能级与受主浓度和组分应有如下关系:

$$E_A(\text{汞空位}) = 91x + 2.66 - 1.42 \times 10^{-5} N_A^{1/3}. \quad (12)$$

此关系如图 3 中虚线所示.图中 \circ 是碲镉汞体材料的实验数据^[16,18-20],和这些结果相比,可以看到,经过 p 型退火处理后的 MBE 外延材料的实验结果(如图中 \blacksquare 所示)与非补偿碲镉汞体材料的实验结果相一致,这也证明了我们制备的 p 型 HgCdTe-MBE 材料是低补偿材料.

受主能级与受主浓度和补偿度的关系表明,受主和施主间的波函数相互干扰作用是十分明显的. Elliot 等^[16]和 Scott^[17]指出,有残余施主(N_D)补偿的碲镉汞晶体中受主能级约降低 2~4 倍.由此计算, $x=0.22\sim 0.27$ 的未补偿 HgCdTe 材料,受主能级应该是在 10~20meV 之间,重补偿材料的受主能级在 2~5meV 之间.如 Sasaki 等^[8]发现重补偿的组分为 0.22~0.27 的 p 型 MBE-HgCdTe 材料,受主能级为 2~4meV, Boukercher^[7]得到的重补偿 MBE-Hg_{0.801}Cd_{0.199}Te 碲镉汞材料的受主能级为 4.3meV.而我们制备的 p 型 MBE-Hg_{1-x}Cd_xTe 材料受主能级为 15~18meV,和非补偿材料的受主能级相接近.

碲镉汞材料一般为非补偿材料,而 LPE 及 MBE 外延材料常常为补偿材料,经过一定条件的 p 型退火处理,可以获得低补偿的 MBE 外延 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料.表 1 列出了不同生长方法所得碲镉汞材料的补偿情况.由表 1 可见:低补偿的 MBE 外延 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料与 p 型未补偿 Hg_{1-x}Cd_xTe 体材料在组分和受主浓度相同的情况下,它们的受主能级大小相同.

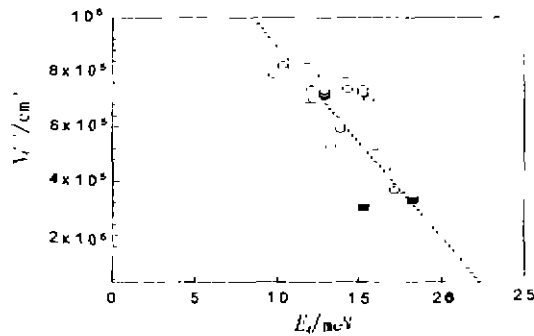


图 3 $x=0.20\sim 0.24$ 的未补偿碲镉汞材料受主浓度和受主能级的关系

Fig. 3 The relationship between acceptor energy and acceptor concentration for non-compensation p-type HgCdTe ($x=0.20\sim 0.24$)

表 1 不同生长方法所得的 p 型 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料补偿情况及其受主能级
Table 1 Acceptor energies and compensation degrees of p-type Hg_{1-x}Cd_xTe materials grown by different technologies

材料来源	组 分	Na · 10 ¹⁶ /cm ⁻³	Ea/meV	补偿情况
布里奇曼	0.22	5~15	14~17	未补偿 ^[18]
	0.21	0.2~20	5~10	未补偿 ^[19]
	0.31	5~20	11~18	未补偿 ^[18]
固态再结晶	0.26	30	15.0	未补偿 ^[16]
	0.22	0.6	13.0	未补偿 ^[20]
	0.23	0.7	12.0	未补偿 ^[20]
	0.23	10	7.0	未补偿 ^[20]
MBE	0.22~0.27	0.8~6	2~4	未补偿 ^[8]
	0.31	6	3.9	部分补偿 ^[7]
LPE	0.22	5.6	9.5	部分补偿 ^[21]
	0.25	3	12~15	部分补偿 ^[22]
我们 MBE	0.238	3.6	18.2	低补偿
	0.243	2.8	15.3	低补偿

3 结论

采用单受主能级模型对经 250°C p 型 MBE-Hg_{1-x}Cd_xTe 材料的变温霍尔实验曲线进行理论拟合,得到材料的受主能级、受主浓度和残余施主浓度分别为 15~18meV、2~3×10¹⁶cm⁻³和 5×10¹⁵cm⁻³。结果表明:用 MBE 工艺制备的 HgCdTe 材料经 250°C p 型热处理后可以得到受主浓度为 10¹⁶cm⁻³量级,并具有低补偿度特性的 p 型材料。这说明就电学性能而言,p 型 MBE-Hg_{1-x}Cd_xTe 材料是制备 p-on-n 红外焦平面所需要的优质材料。

致谢 感谢乔怡敏、于梅芳、杜美蓉、俞锦陆和许顾璐等同志对本工作的支持。

REFERENCES

- 1 TANG D Y, Mi Z Y, et al., *Fundamentals of photoelectric devices*, Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House (汤定元,糜正瑜,等. *光电器件概论*,上海:上海科技文献出版社), Shanghai, China
- 2 Faurie J P, et al. *Thin Solid Films*, 1982, **90**: 107
- 3 Teszner J L. *SPIE*, 1995, **2552**: 730
- 4 Norton P R. *Optic. Engeneer*, 1991, **30**: 1649
- 5 Dewames B E, et al. *SPIE*, 1993, **1735**: 2
- 6 Kenworthy I, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, 1990, **5**: 854
- 7 Boukerche M, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, **7**(2): 311
- 8 Sasaki T, et al. *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**: 222
- 9 WANG S L, et al. *J. Infrared and Millimeter Waves* (王善力,等. *红外与毫米波学报*), 1996, **15**(5): 333
- 10 YANG J R, et al. *J. Infrared and Millimeter Waves* (杨建荣,等. *红外与毫米波学报*) 1996, **15**(5): 327
- 11 Rao E V K, et al. *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**: 4808

- 12 Boukerche M, *et al. J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986, **4**:2072
- 13 Loue L F, Frye W H. *J. Appl. Phys.* 1987, **61**(2):787
- 14 Weiler M H. *Semicond. Semimet.*, 1981, **16**
- 15 Hansen G L, *et al. J. Appl. Phys.*, 1982, **53**:7099
- 16 Elliott C T, *et al. J. Phys. Chem. Solids*, 1972, **33**:1527
- 17 Scott W, *et al. J. Appl. Phys.*, 1976, **47**:1408
- 18 Capper P, *et al. J. Crystal Growth*, 1985, **71**:57
- 19 Lacklison D E, Capper P. *Semicond. Sci. Technol. A*, 1987, **2**:136
- 20 Gole M C, *et al. J. Vac. Sci. Technol. A* 1986, **4**:2040
- 21 Shin S H, *et al. J. Appl. Phys.*, 1980, **51**:3772
- 22 Edwall D D, *et al. J. Vac. Sci. Technol. B*, 1992, **10**:1423
- 23 Higgins W M, *et al. J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, **7**:271

THE ACCEPTOR PROPERTIES OF UN-INTENTIONALLY DOPED p-TYPE MBE-GROWN $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

FANG Wei-Zheng YANG Jian-Rong CHEN Xin-Qiang WANG Shan-Li HE Li
(*Research Center for Epitaxial Semiconductor Material, Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute
of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*)

Abstract Characteristics of un-intentionally doped p-type MBE-grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.24$) materials after annealed at 250°C were explored. The acceptor and residual donor concentrations of the materials were determined by studying Hall parameters at different temperatures. The acceptor concentration, residual donor concentration and the acceptor energy are $2 \sim 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ and $15 \sim 18 \text{meV}$, respectively. The results show that MBE technique can be used to obtain lowly compensated p-type HgCdTe materials.

Key words MBE, HgCdTe, annealing.