

文章编号: 0258-7025(2010)Supplement 1-0330-04

# P 型碲镉汞液相外延材料 As 掺杂的研究

仇光寅 魏彦锋 徐庆庆 陈晓静 张传杰 杨建荣

(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** As 掺杂 HgCdTe 薄膜材料在研制高工作温度(HOT)红外探测器方面有着特殊的用途,能够有效抑制高温下产生的复合电流。富 Te 液相外延中 As 的分凝系数非常低,故掺杂原子数分数也很低,约为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。虽然,富 Te 液相外延下生长的 As 无法占据 Te 位成为  $\text{As}_{\text{Te}}$  受主,但是,通过富 Hg 高温热处理,这些 As 原子能够激活成为  $\text{As}_{\text{Te}}$  受主。通过富 Te 液相外延(LPE)技术,制备了 As 掺杂 HgCdTe 薄膜材料,通过后富 Hg 高温热退火( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ),成功获得低掺杂原子数分数 P 型 As 掺杂 HgCdTe 薄膜材料。通过二次离子质谱(SIMS)确定掺杂原子数分数。利用变温霍尔测试( $10\sim 300 \text{ K}$ )测量了材料的霍尔效应及相应电阻率,获得了 As 掺杂 HgCdTe 薄膜材料的基本电学性质。

**关键词** 薄膜;碲镉汞;富 Te 液相外延;As 掺杂;霍尔效应

中图分类号 TN213;TN304.2;TN305.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201037s1.0330

## Research on P-Type As-Doped HgCdTe Film Grown by Liquid Phase Epitaxy

Qiu Guangyin Wei Yanfeng Xu Qingqing Chen Xiaojing Zhang Chuanjie Yang Jianrong

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract** Epitaxial growth of As-doped HgCdTe is essential of HOT infrared (IR) detector and helpful to suppress dark currents at high temperature. Segregation coefficients for incorporating As employing Te-rich liquid phase epitaxy (LPE) are very low, thus concentration of As in the HgCdTe film grown by LPE is very low (about  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Though a portion of the total As do not appear to be activated as acceptors, As is fully activated as an acceptor( $\text{As}_{\text{Te}}$ ) under Hg-saturated conditions. As-doped HgCdTe films are obtained by Te-rich LPE, and after annealing at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  in Hg-rich ambient, and P-type HgCdTe films are obtained. The concentration of As is determined by secondary ion mass spectroscopy (SIMS). The Hall effect and resistivity are measured in the temperature range between 10 and 300 K. Electrical properties of As-doped HgCdTe film are reported.

**Key words** thin films; HgCdTe; Te-rich liquid phase epitaxy; As-doped; Hall effect

## 1 引 言

碲镉汞( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ )是一种理想的红外辐射探测材料,通过调节 Cd 的组分  $x$ ,其探测范围可以覆盖所有红外波段<sup>[1,2]</sup>。而 HgCdTe 低原子数分数 P 型掺杂技术一直比较困难,对于非掺杂 HgCdTe 材料而言,普通的热处理工艺要控制 Hg 空位使其原子数分数低于  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  也比较困难。在 As

掺杂技术方面,分子束外延(MBE)工艺目前只有在掺杂原子数分数大于  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上时才比较稳定,除了分子束外延技术,液相外延(LPE)也是生长 HgCdTe 薄膜材料的一种成熟技术,但是,常规的富 Te 液相外延一直被认为不能实现 As 掺杂。

2005 年左右,弱 P 型 HgCdTe 材料制备技术开始取得突破。DRS 的研究人员对富 Te 液相外延的

收稿日期: 2010-04-06; 收到修改稿日期: 2010-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(60876012)和上海市自然科学基金(10ZR1434400)资助课题。

作者简介: 仇光寅(1986—),男,博士研究生,主要从事 HgCdTe 薄膜材料生长工艺及性质等方面的研究。

E-mail: qiuguangyin@sina.com

导师简介: 杨建荣(1958—),男,博士,研究员,主要从事窄禁带半导体材料制备技术方面的研究。

E-mail: yangjr@mail.sitp.ac.cn

As掺杂技术进行的研究获得了新的发现<sup>[3]</sup>,其结果显示,富Te液相外延只能进行低原子数分数的As掺杂,掺杂原子数分数一般在 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,Chandra等<sup>[3]</sup>率先报道了富Te液相外延制备弱P型HgCdTe材料的结果。

As掺杂P型HgCdTe液相外延材料是目前HgCdTe材料制备工艺中唯一能够实现低原子数分数掺杂的P型材料,被用于 $n^+ \text{-on-p}$ 的制备,它将是高工作温度(HOT)红外焦平面技术得以进一步发展的希望所在。并且,液相外延具有工艺简单和重复性高的特点,使得HgCdTe液相外延技术具有不可替代的作用。

本文采用富Te垂直液相外延技术,制备了As掺杂HgCdTe液相外延薄膜材料,利用二次离子质谱(SIMS)直接证明了外延层中As的存在,采用富Hg高温退火来激活掺入的As,成功获得了低浓度P型HgCdTe薄膜材料,并用范德堡法测量了所得薄膜的电学性质。

## 2 实 验

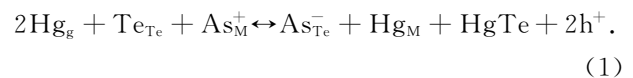
在实验中,采用富Te垂直浸渍式液相外延生长As掺杂HgCdTe薄膜。垂直液相外延最大的优点是产能高,其次是同批次材料片与片之间的组分和厚度差异比较小。这对批量生产和拼接型超大规模红外焦平面技术的发展有重大意义。

图1为富Te垂直浸渍式液相外延(VLPE)的工艺原理图。该工艺用较大的坩埚,盛放富Te母液,实验中在富Te母液中加入一定配比的As,进行外延生长。为了提防外界对材料的沾污,生长前需对所用CdZnTe衬底进行清洗。实验中,衬底表面用2%溴

甲醇进行抛光,再经溴甲醇腐蚀、清洗、吹干后装上样品架。母液在坩埚中被加热到一定温度,此时衬底在样品架上与母液分离。外延时,拉杆推动衬底进入母液,生长温度选取在 $440 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间。外延生长进行时,降温速率控制在 $0.18 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 左右,生长时间在40 min左右,外延层的厚度控制在 $10 \sim 15 \text{ } \mu\text{m}$ 。外延结束后利用拉杆将衬底拉出母液,使母液与外延层分离。由于Hg分压仍是富Te系统的主要分压,故要控制整个外延过程中的Hg损失。在该工艺中(如图1所示),腔体底部设置一个Hg源,利用Hg蒸气在垂直腔体中形成回流的动态平衡蒸气压,与坩埚内母液的平衡蒸气压来实现汞的平衡,从而保证母液的成分基本不变,实现外延的可重复性。

富Te液相外延中As的分凝系数非常低,对于掺杂原子数分数在 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右,其分凝系数低至 $8 \times 10^{-5}$ ,且随掺杂原子数分数的降低,分凝系数也随之降低<sup>[3]</sup>。因此,由富Te生长工艺所获得的HgCdTe薄膜中,As的掺杂原子数分数也很低(约 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )。

在HgCdTe薄膜中,As表现为两性的掺杂行为<sup>[4]</sup>:在富Te液相外延生长中,As倾向于占据Hg位置,表现为施主特性;在富Hg液相外延生长中,As倾向于占据Te位置,表现为受主特性。对于富Te液相外延中掺入的As,有一部分(小于50%)并未占Te位,而是占据Hg位或间隙位置,外延材料需要通过热处理来对As掺杂原子进行激活<sup>[3]</sup>。一般选用 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的富Hg热处理温度来做这样的激活,其基本原理为



Hg气氛中的Hg原子首先取代As占据金属位,被取代的As原子占据Te位,成为受主,此时,另一个Hg原子在表面或者晶向断裂的地方与相应的Te原子结合。

对于一定厚度的HgCdTe薄膜,激活全部As原子,需要相应的退火温度及时间,Schaake等<sup>[5]</sup>详细分析了激活的运动方程。实验中,每片薄膜经历了 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温退火,退火时间大约为10 h左右,然后再进行低温的富Hg退火,以消除Hg空位,温度一般在 $225 \text{ }^\circ\text{C} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

实验中,由富Te液相外延生长的As掺杂HgCdTe薄膜,其Cd组分约为 $x=0.22 \sim 0.33$ ,厚度为 $10 \sim 15 \text{ } \mu\text{m}$ ,生长温度约为 $460 \text{ }^\circ\text{C}$ 。衬底为

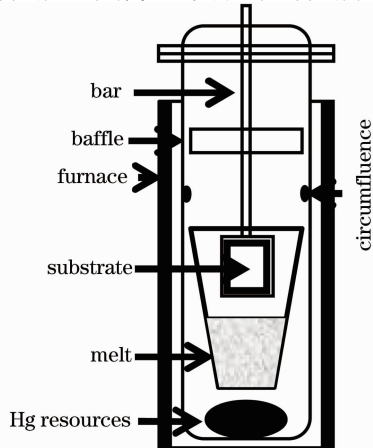


图1 富Te垂直浸渍式液相外延工艺原理图  
Fig.1 Cut-away diagram of Te-rich VLPE

(111)取向的 CdZnTe 衬底。退火条件为 10 h 左右的 400 °C 富 Hg 高温退火及 250 °C 的 N 型退火。

外延层薄膜的 As 掺杂原子数分数通过 SIMS 来确定。采用范德堡法测试样品的霍尔效应,温度范围为 10~300 K,所用的磁感应强度为 0.2 T。用于霍尔测量的样品被加工成 7 mm×7 mm 的正方形,在四个角上用 In 作电极,电极尺寸小于 1 mm,以减小电极对测试结果的影响。

### 3 结果和讨论

图 2 为所得外延层薄膜的 SIMS 结果,曲线左边坐标为 As 在 HgCdTe 外延层薄膜中的掺杂原子数分数,可以看到,掺杂原子数分数比较低,在  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  左右,这是由于 As 在母液中分凝系数比较低的缘故。右边纵坐标为 Cd 的组分  $x$  值,可以看出随着厚度增大,组分在逐渐减小,这是由于液相外延生长的特点导致的,存在着组分梯度。

样品的霍尔效应曲线及电阻率如图 3,4 所示。

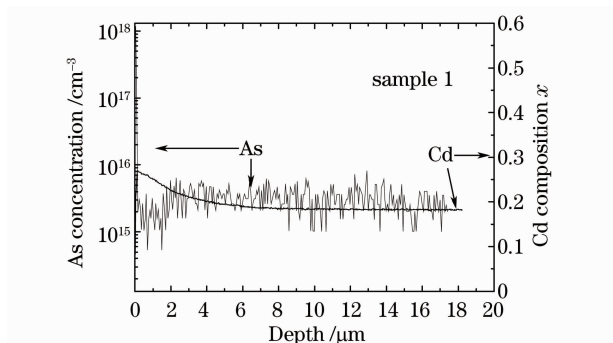


图 2 As 掺杂 HgCdTe 外延层薄膜中 As, Cd 含量的 SIMS 结果

Fig. 2 As and Cd in As-doped HgCdTe epilayer determined by SIMS

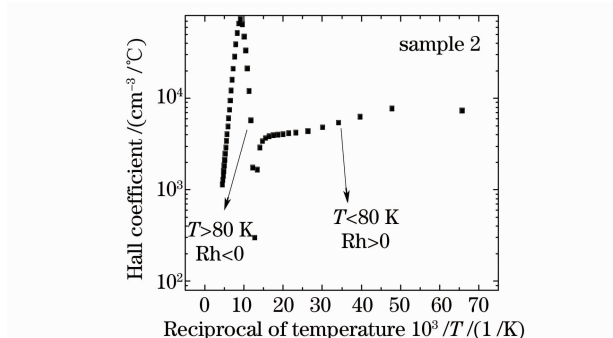


图 3 As 掺杂 HgCdTe 材料测量的霍尔系数绝对值与温度的关系

Fig. 3 Hall coefficient of As-doped HgCdTe as a function of temperature

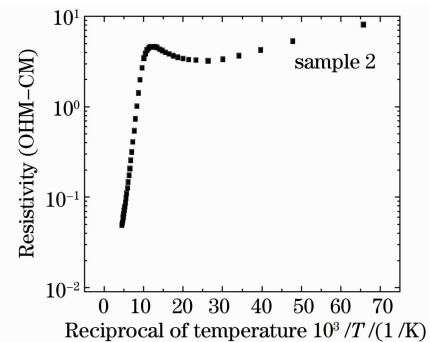


图 4 As 掺杂 HgCdTe 材料测量的电阻率与温度的关系

Fig. 4 Resistivity data of As-doped HgCdTe as a function of temperature

图 3 中霍尔系数  $R_h$  为所测值绝对值,在曲线最低点左边,即大于 80 K 左右,霍尔系数为负。当温度小于 80 K,霍尔系数为正,逐渐增大。从图 3 可看出,在高温区 ( $T \geq 150 \text{ K}$ ),此时处于本征激发区,具有很高迁移率的本征电子占主导地位,此时霍尔系数为负。随着温度的降低 (150~80 K),这时处于混合导电区,电子浓度骤减,但由于电子有着较高的迁移率<sup>[6]</sup>,故此时霍尔系数依然为负值。相应地,当  $T$  低于约 80 K 时,此时空穴导电占了主导地位,霍尔系数在一定范围内保持稳定并保持到较低温度,这表明薄膜中受主能级比较浅。当温度低于约 45 K,可以明显看到霍尔系数开始增大,表明此时受主杂质只有部分电离,部分载流子被冻结在杂质能级上。

由非掺杂的高纯元素 Te, Cd 和 Hg 生长的 HgCdTe 材料在消除 Hg 空位以后,其低温下的导电特性呈 N 型,这是由其本身存在的剩余施主导致的,一般在  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  左右<sup>[7,8]</sup>。而在该实验中,在进行长时间高温退火后, Hg 空位已经完全消除,由图 3 可知,在低温时,所得霍尔系数为正,且在一定温度范围内保持稳定,表明所测样品为 P 型导电性质,所示曲线图为典型的 P 型 HgCdTe 薄膜霍尔效应曲线图<sup>[9]</sup>,这表明实验所得样品经过富 Hg 高温 (400 °C) 退火和 250 °C N 型退火,其中 As 原子已经激活,占据 Te 位成为受主,表现为 P 型电学性质。

对于低原子数分数掺杂的 P 型 HgCdTe,霍尔效应经常会出现一些反常的现象。在该实验中,也观察到此类现象。

图 5 中霍尔系数  $R_h$  及霍尔迁移率  $\mu_H$  均为负,图中为所测值的绝对值。所测样品中反常的霍尔效应具体表现为:在低温时,霍尔系数为负值,但是随

着温度变化很大,这些样品低温的霍尔迁移率绝对值一般在  $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  范围之内。而对于N型薄膜材料来说,低温时,霍尔系数和霍尔迁移率虽然为负值,但是其值在一定温度范围内保持稳定,且低温时,N型HgCdTe薄膜的霍尔迁移率绝对值都大于  $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。该实验所测样品的电学性质与典型的N型HgCdTe薄膜材料有着显著差异。Lou等提到<sup>[9]</sup>,可能是HgCdTe薄膜表面存在负电荷,

导致P型材料表面形成N反型层。由于HgCdTe电子与空穴的迁移率相差巨大,使得在低温时,表面的负电荷占主导作用,从而导致霍尔系数表现为负值,引起此种反常的现象。而从材料生长、热处理、化学腐蚀、清洗及相应存储过程中都可能引起表面的负电荷<sup>[10,11]</sup>。这对该工艺水平又提出了更高的要求。

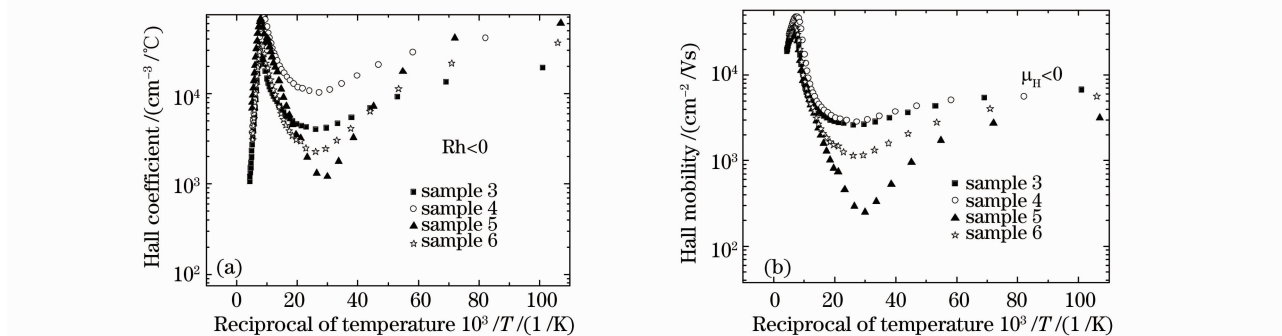


图5 As掺杂HgCdTe材料反常的霍尔系数绝对值(a)与霍尔迁移率绝对值(b)与温度的关系

Fig. 5 Anomalous data of Hall coefficients (a) and Hall mobilities (b) of As-doped HgCdTe as a function of temperature

### 4 结 论

采用富Te垂直浸渍液相外延技术成功制备了As掺杂HgCdTe薄膜,并通过富Hg高温(400℃)退火激活As使之成为As<sub>Te</sub>受主,获得了低原子数分数P型As掺杂HgCdTe薄膜。SIMS结果表明掺入的As的原子数分数在  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  左右。采用范德堡法测量了所得薄膜的霍尔效应,获得了As掺杂HgCdTe薄膜的基本电学性质。

### 参 考 文 献

- 1 P. Norton. HgCdTe infrared detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2003, **10**(3): 159~174
- 2 A. Rogalski. Infrared detectors; an overview [J]. *Infrared Phys. & Technol.*, 2002, **43**(3-5): 187~210
- 3 D. Chandra, D. F. Weirauch, H. F. Schaake *et al.*. Growth of very low arsenic-doped HgCdTe [J]. *J. Electron. Mater.*, 2005, **34**(6): 963~967
- 4 D. Chandra, H. F. Schaake, M. A. Kinch *et al.*. Activation of arsenic as an acceptor in Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te under equilibrium

- conditions [J]. *J. Electron. Mater.*, 2002, **31**(7): 715~719
- 5 H. F. Schaake. Kinetics of activation of group V impurities in Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(4): 1765~1770
- 6 S. D. Yoo, K. D. Kwack. Analysis of carrier concentration, lifetime, and electron mobility on p-type HgCdTe [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(5): 2586~2592
- 7 P. Höschl, P. Moravec, V. Prosser *et al.*. Galvanomagnetic properties of p-Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te [J]. *Phys. Stat. Sol. A*, 1988, **145**(2): 637~648
- 8 M. C. Chen, J. H. Tregüigas. The activation energy of copper shallow acceptors in mercury cadmium telluride [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**(2): 787~789
- 9 L. F. Lou, W. H. Frye. Hall effect and resistivity in liquid-phase-epitaxial layers of HgCdTe [J]. *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**(8): 2253~2267
- 10 A. Zemel, Ariel Sher, D. Eger. Anomalous Hall effect in p-type Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te liquid-phase-epitaxial layers [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(5): 1861~1868
- 11 W. Scott, R. J. Hager. Anomalous electrical properties of p-type Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te [J]. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**(2): 803~808