

文章编号: 1672-8785(2021)03-0011-06

碲镉汞材料提纯研究

孙书奎

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘要: 杂质是影响碲镉汞器件性能的重要因素之一。对于碲锌镉衬底晶体和窄禁带碲镉汞材料来说, 杂质的影响更加显著。主要论述了碲镉汞材料中常见的杂质类型以及杂质在材料中的作用, 并分析了影响器件性能的主要杂质。采用辉光放电质谱法(Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS)测试了材料中的杂质含量, 同时通过改进的区熔工艺降低了碲锌镉衬底及液相外延生长的碲镉汞薄膜材料中的杂质含量, 提高了碲镉汞薄膜的电学性能, 从而满足高性能碲镉汞红外探测器的制备要求。

关键词: 杂质; 碲镉汞; 碲锌镉

中图分类号: O787 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.03.003

Research on Purification of HgCdTe Material

SUN Shu-kui

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: Impurities are one of the important factors affecting the performance of HgCdTe devices. For CdZnTe substrate crystals and narrow bandgap HgCdTe materials, the impact of impurities is more significant. The common impurity types in HgCdTe materials and the role of impurities in the materials are mainly discussed. The main impurities that affect the performance of the device are analyzed. Glow discharge mass spectrometry (GDMS) is used to test the impurity content in the material. At the same time, the impurity content in the CdZnTe substrate and the HgCdTe thin film material grown by liquid phase epitaxy is reduced through the improved zone melting process. The electrical performance of HgCdTe thin film is improved to meet the preparation requirements of high-performance HgCdTe infrared detectors.

Key words: impurity; mercury cadmium telluride; CdZnTe

0 引言

碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)具有可调的禁带宽度, 可以覆盖整个红外波段, 是目前制备高性能红外焦平面器件的最佳材料。由于晶格常数可通过调整 Zn 的含量而改变, $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ 能

与 HgCdTe 的晶格常数完全匹配, 并且其化学性质与 HgCdTe 十分相近。因此, 它是目前用于外延生长 HgCdTe 薄膜的最佳衬底材料^[1]。

对于窄禁带 HgCdTe 材料来说, 杂质和缺陷的作用是提高半导体器件性能的重要研究方

收稿日期: 2020-09-22

作者简介: 孙书奎(1975-), 男, 北京人, 工程师, 主要从事红外材料相关技术研究。

E-mail: 13621242649@163.com

向^[2-5]，对探测器的性能起决定性作用。因此，通常必须将纯度高达 7N 的原材料用于碲镉汞材料的制备。根据占据的晶格位置以及能带位置的不同，碲镉汞薄膜材料中的杂质元素可分为浅能级和深能级，也可以分为施主杂质和受主杂质。其中，施主杂质比受主杂质的影响小。这主要是由于受主杂质会减小 n 型掺杂材料的载流子浓度和迁移率等，一些杂质会使少数载流子减少，导致探测器的响应减弱。

当前碲镉汞薄膜材料制备过程中主要杂质元素的作用如下：I 族元素（如 Li、Na、K、Cu、Ag 等）将替代金属晶格位置；V 族元素（如 N、P、As、Sb 等）将替代 Te 的位置，呈现受主杂质的作用。其中 As、Sb 和 P 在高汞压气氛下会占据阴离子的晶格位置，呈现为受主杂质^[6]；在低汞压下占据阳离子的晶格，呈现施主杂质的作用，从而表现出两性杂质的特点。对于不同组分的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料来说，杂质元素的电活性是不同的^[7]。例如，Cl 在 $x < 0.3$ 时的激活率非常低，但当 $x > 0.3$ 时，Cl 的激活率为 100%^[8]。As 和 Sb 元素也都表现出与 Cl 相似的特点^[9]。大多数杂质元素在碲镉汞材料中都是被电激活的，但也有一些杂质一直处于未激活的状态，从而在能带中引入深能级，导致少数载流子寿命减少。特别对于 Fe 和 Au 两种元素，由于其在碲镉汞材料中的激活率特别低，掺杂浓度为 10^{17} cm^{-3} 时相应的载流子浓度只能达到 10^{15} cm^{-3} 的水平。尽管电激活率低，但是会严重降低少数载流子的寿命，从而影响材料的电学性能^[10]。

本文对碲镉汞原材料碲、镉、汞进行提纯，然后用其制备碲锌镉单晶材料，并在碲锌镉材料上生长碲镉汞薄膜。通过相关测试手段分析使用提纯后的原材料对最终器件性能的影响。

1 实验

为降低碲镉汞材料中的杂质含量，对碲、镉、汞原材料中的杂质含量进行分析测试。结合新的提纯区熔工艺，对碲锌镉晶体生长、碲镉汞薄膜外延工艺中的杂质引入过程及其对碲

镉汞杂质元素的影响进行了研究，并降低了材料中主要影响杂质元素的含量，使碲镉汞材料的性能（包括载流子浓度、迁移率以及少子寿命）得到了进一步提高。

区熔提纯的具体过程是熔化包含杂质的晶态物质，然后对该晶态物质进行再结晶。由于杂质在结晶固体和未结晶液体中的浓度不同，通常将物料局部熔化，形成狭窄的熔区。通过改变其周围温度，使熔区沿晶锭一端缓慢地移动到另一端。重复操作多次，使杂质尽量集中在尾部或头部，从而达到提纯的目的。这是制造超纯半导体材料和高纯金属的重要方法^[11]。由于碲、镉中大部分杂质的有效分凝系数远小于 1，适合采用该方法进行碲、镉区熔提纯。提纯操作与前面描述一致，即只把碲、镉晶锭中的一小部分熔化成狭窄的熔区，并使熔区从锭条的一端移到另一端。杂质浓度沿锭长的分布为

$$C_s/C_0 = 1 - (l - K)e^{-kx/l} \quad (1)$$

式中， k 为分凝系数， l 为熔区宽度， C_s 为固相中的杂质浓度， C_0 为初始杂质浓度， x 为凝固界面与始端间的距离。由于每次熔化的仅是锭条的一小部分，结合式(1)可知，对于 $k < 1$ 的杂质来说，当熔区第二次在锭首部分时，未被熔化的尾部的杂质浓度较高。因此，与原来晶锭中的杂质浓度相比，熔区中的杂质浓度一定要小。当熔区开始移动时，新的固相开始凝固出现，且该固相中的杂质浓度要低于第一次提纯时的杂质浓度。因此每当熔区通过锭条时，材料就会被提纯。如此往复，材料纯度越来越高。

在区熔工艺前期，将区熔速度提高，熔区稍宽；后期将区熔速度降低，熔区变窄，以提高区熔效果。采用功率控制及热电偶闭环温控结合的方式，对每个炉子进行闭环控温（同时功率控温）。根据材料特性进行选择，闭环温控的精度达到 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，从而实现熔区温度的控温精度，保证了材料区熔的稳定。采取上述措施后，提纯出的碲、镉原材料通过加拿大国家实验中

心采用辉光放电质谱法(Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS)来测试其杂质含量。

采用范德堡法中的霍尔测试技术测量碲镉汞外延材料的电学性能。测量的温度范围为 20~300 K, 所用的磁感应强度为 0.2 T。采用微波反射法测试少子寿命, 其中测试设备为 SEMILAB WT-2000MCT。本实验中, 用于霍尔测量的样品均是尺寸为 7 mm×7 mm、组分为 0.23 的长波碲镉汞薄膜材料。测量前, 用一定浓度的溴甲醇溶液对该材料进行腐蚀。腐蚀时间通常为 10~20 s。此过程的目的是去除厚度在 0.1~0.5 μm 左右且可能受环境和热处理工艺影响的表面层, 以消除其对材料整体性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 杂质含量测试

图 1 和图 2 所示为与国外文献报道的 IS-DZR 提纯工艺及进口原料主要杂质测试的对比结果。可以看出, 目前碲镉汞薄膜制备时所用主要原材料的杂质含量与国外报道的杂质水平基本一致。通过工艺优化, 主要使杂质含量低于国外报道结果, 从而满足制备高性能碲镉汞长波红外探测器器件的要求。

通过优化提纯工艺, 进一步降低碲、镉、汞等原材料中的杂质含量。采用布里奇曼提拉工艺生长碲锌镉单晶, 并将其作为衬底材料。然后在碲锌镉衬底上通过水平液相外延工艺制备高质量的碲镉汞薄膜材料。采用辉光放电质谱仪分析所制备的碲锌镉衬底及碲镉汞薄膜材料中的杂质含量。图 3 所示为碲镉汞薄膜材料中的杂质含量测试结果。目前碲镉汞薄膜制备采用的主要原材料的杂质含量与国外的报道基本一致。该含量非常低, 能满足制备高性能碲镉汞长波红外探测器器件的要求, 但有些关键杂质还有待提高。

2.2 材料电学性能的测量和分析

在降低杂质含量后, 对制备的碲镉汞薄膜材料的电学性能进行测试(霍尔测试结果见图 4)。长波碲镉汞薄膜材料经 n 型退火后的载流子浓度基本上控制在 10^{14} cm^{-3} 量级, 并具有较高的迁移率^[12]。采用该材料制备了 n-on-p 型碲镉汞红外焦平面探测器。截止波长为 10 μm 的长波器件的 R_0A 值达到了几十 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 的水平。采用微波反射法对器件 p 型吸收层的少子寿命进行了测试(结果见图 5)。77 K 温度下, 长波碲镉汞薄膜 p 型材料的少子寿命最高可达

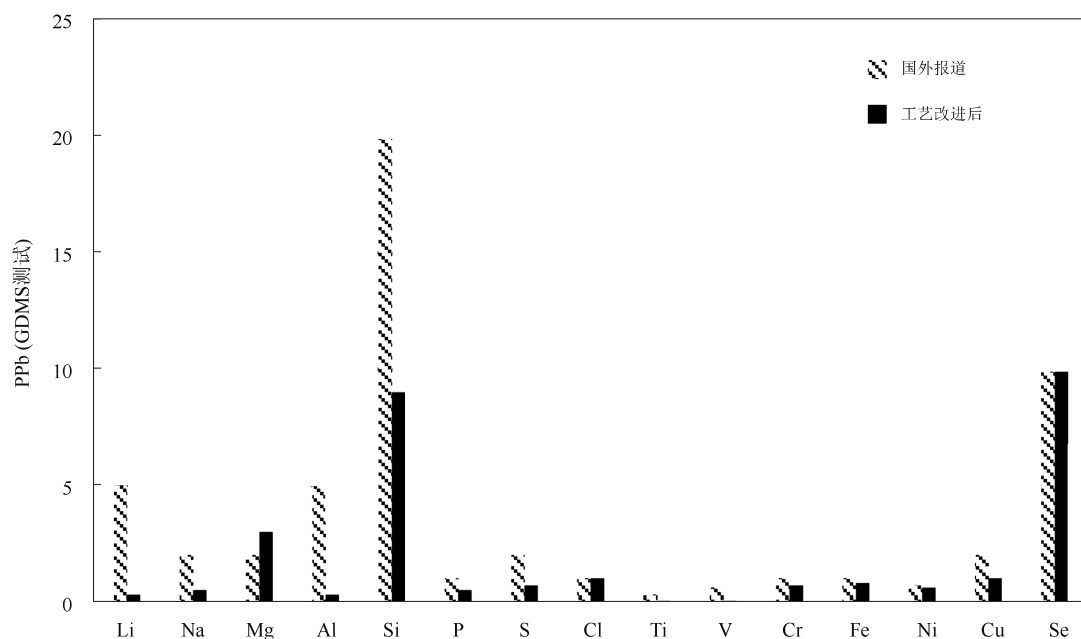


图 1 碲材料中主要杂质含量测试结果对比

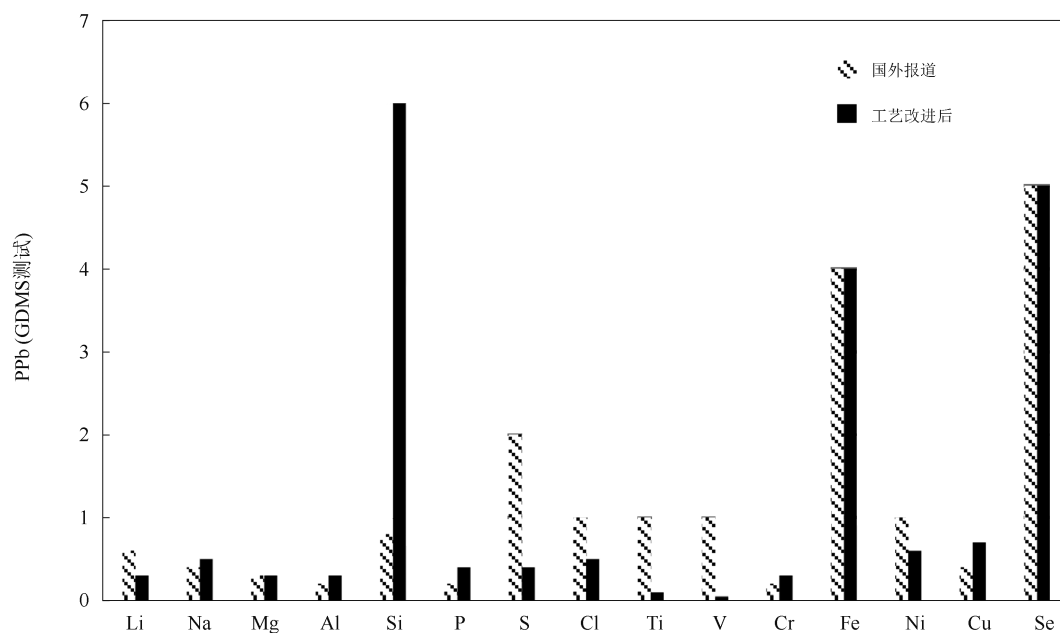


图 2 Cd 材料中主要杂质含量测试结果对比

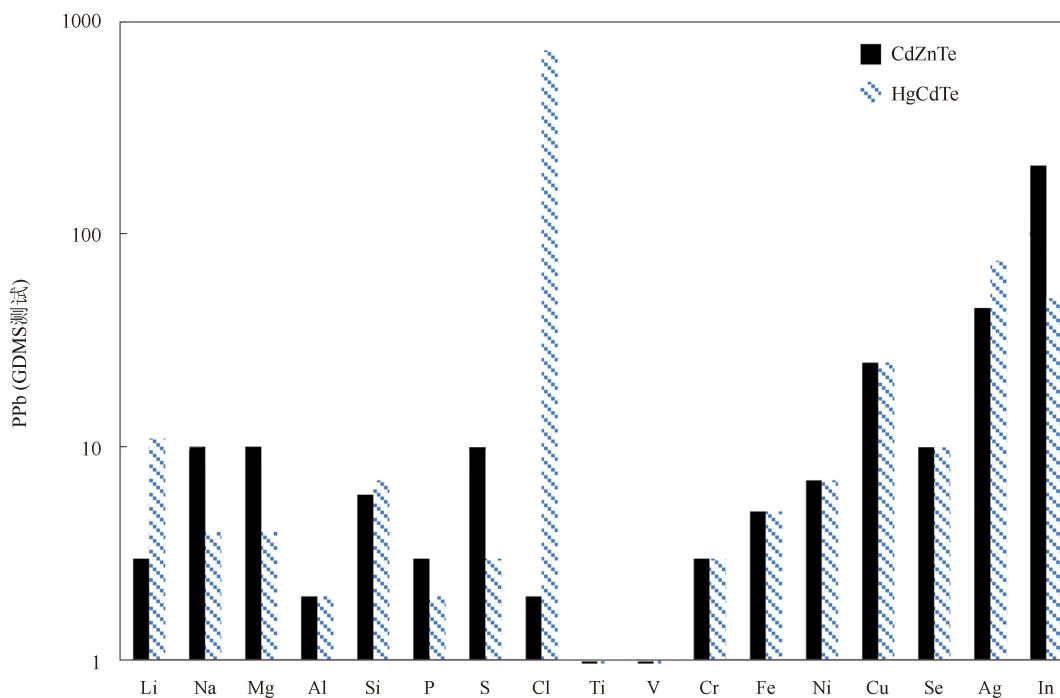


图 3 碲锌镉衬底及碲镉汞薄膜材料中主要杂质含量测试结果对比

300 ns, 比原来碲镉汞薄膜的少子寿命(100~200 ns)提高了近一倍。该结果表明, 碲镉汞薄膜材料获得了非常好的电学性能, 杂质的影响进一步减小。

3 结论

碲镉汞是目前制备高性能红外焦平面器

件的主要材料。本文归纳总结了杂质对碲镉汞材料性能的主要影响, 并采用改进的提纯工艺提高了高纯材料的纯度, 进一步降低了碲镉汞原材料中的杂质含量。该结果与国外报道的杂质含量水平相当, 个别杂质含量还更低一些。基于提纯后的材料, 采用布里奇曼提拉工艺生长了高质量、低杂质含量的碲

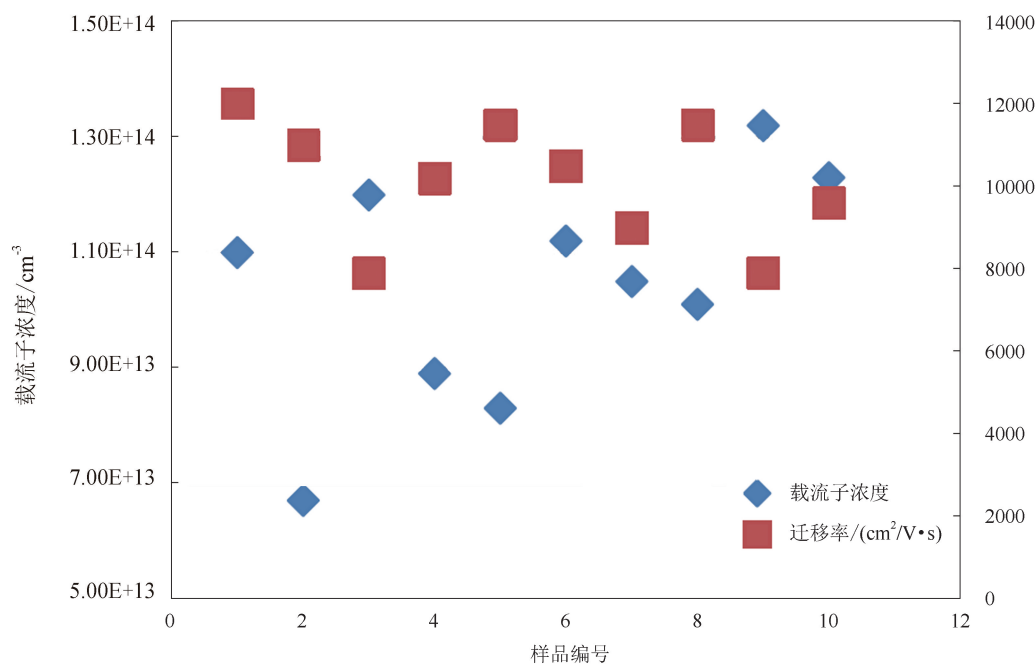


图 4 长波碲镉汞薄膜材料的载流子浓度及迁移率测试结果

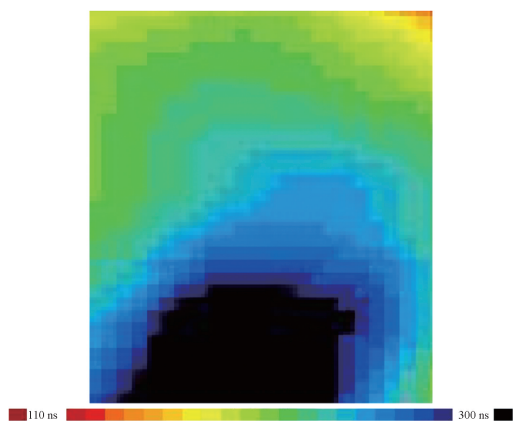


图 5 长波碲镉汞薄膜材料的少子寿命测试结果

锌镉单晶材料。经表面加工处理的单晶材料可用于制备碲镉汞衬底。然后在碲镉汞衬底上采用水平液相外延工艺制备碲镉汞薄膜材料。GDMS 测试结果表明, 制备的碲镉汞衬底及外延生长的碲镉汞薄膜材料的杂质含量进一步降低, 特别是对碲镉汞性能有直接影响的杂质含量, 已经达到了非常低的水平。霍尔测试及少子寿命测试结果证明, 本实验中碲镉汞材料的载流子浓度、迁移率以及少子寿命等主要参数都得到了明显提高。后续采用标准 n-on-p 工艺制备的长波碲镉汞探测器的零偏结阻抗 R_A 值也较高。

参考文献

- [1] 李岩, 康仁科, 高航, 等. 碲镉汞晶体高效低损伤 CMP 工艺研究 [J]. *人工晶体学报*, 2009, **38**(2): 416-421.
- [2] Astles M G, Hill H, Blackmore G, et al. The Sources and Behaviour of Impurities in LPE-grown (Cd, Hg) Te Layers on CdTe (111) Substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **91**(1-2): 1-10.
- [3] Rudolph P, Mühlberg M, Neubert M, et al. Origin and Evolution of Background Impurity Content of Materials Used in the Preparation of (Hg, Cd) Te LPE Layers on CdTe Substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1992, **118**(1-2): 204-212.
- [4] Myers T H, Harris K A, Yanka R W, et al. Dopant Diffusion in HgCdTe Grown by Photon Assisted Molecular-beam Epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1992, **10**(4): 1438-1443.
- [5] Pultz, G. N. Growth and Characterization of p-on-n HgCdTe Liquid-phase Epitaxy Heterojunction Material for 11-18 μm Applications [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1991, **9**

- (3): 1724–1730.
- [6] Baars J, Seelewind H, Fritzsche C, et al. Arsenic Ion Implantation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **86**: 762–767.
- [7] Bartlett B E, Capper P, Harris J E, et al. Factors Affecting the Electrical Characteristics of Cadmium Mercury Telluride Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, **49**(4): 600–606.
- [8] Bartoli F J, Hoffman C A, Meyer J R. Characterization of Impurities in p-type HgCdTe by Photo all Techniques [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1986, **4**(4): 20472050.
- [9] Beck J D. The MIS Physics of the Native Oxide- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Interface [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1982, **21**(1): 172–177.
- [10] Munirathnam N R, Prasad D S, Sudheer C, et al. Preparation of High Purity Tellurium by Zone Refining [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2002, **25**(2): 79–83.
- [11] 高远, 吴昊, 陈少纯. 区域熔炼法制备高纯碲 [J]. *广东有色金属学报*, 2003, **13**(1): 34–36.
- [12] 王忆锋, 刘黎明, 余连杰, 等. 碲镉汞材料非本征掺杂研究的发展 [J]. *红外*, 2012, **33**(1): 1–16.