

分类号_____

密级_____

UDC_____

编号_____

中国科学院研究生院 硕士学位论文

热处理对P型碲镉汞液相外延材料的影响

李艳鹏

指导教师_____ 魏彦锋 研究员

中国科学院上海技术物理研究所

申请学位级别_____ 硕 士 _____ 学科专业名称 微电子学与固体电子学

论文提交日期 2010 年 4 月 论文答辩日期 2010 年 5 月

培养单位_____ 中国科学院上海技术物理研究所

学位授予单位_____ 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 张荣君 副教授

热处理对 P 型碲镉汞液相外延材料的影响

摘要

在碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) P 型材料的制备工艺中, 热处理往往作为调整材料各种光电性能的手段而被广泛应用, 但热处理同时还会引起载流子浓度、组分的重新分布。本论文研究了热处理对两种 P 型碲镉汞液相外延材料的影响: 一种是 As 掺杂碲镉汞液相外延材料, 其退火条件是高温加低温退火, 高温退火目的是激活材料中的 As 元素, 低温退火在于消除材料中的汞空位; 另一种材料是 Hg 空位材料, 只经过低温退火, 目的在于调节材料中的汞空位浓度。本论文的研究目的, 便是从材料方面出发, 通过各种不同条件的热处理来研究其对 As 掺杂碲镉汞材料组分分布的影响, 对比不同退火后碲镉汞材料的汞空位浓度变化, 来测试汞空位浓度对红外透射光谱的影响。

首先采用富 Te 垂直浸渍外延工艺, 生长了 As 掺杂碲镉汞液相外延薄膜。对所采用的生长系统以及生长过程进行了简要介绍, 并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。用傅立叶变换红外透射光谱方法, 确定了外延材料的厚度和组分; 用霍尔测试确定了材料的载流子浓度。

研究了高温激活退火热处理过程对 As 掺杂碲镉汞外延材料 Cd 组分的影响, 实验过程包括不同的热处理条件以及不同厚度的外延材料。实验结果表明, 在相同温度和相同时间的热处理条件下, 外延材料厚度越大, 热处理对材料组分的影响越小; 在相同温度不同时间的热处理条件下, 随着热处理时间的增加, 材料的组分变化也随之增大。对热处理前后的材料进行红外透射光谱测试, 结果显示经过高低温退火, 材料中掺杂的 As 可以被激活。对热处理过程中 As 和 Cd 的互扩散进行了数值模拟, 模拟结果显示与实验结果相一致。

在计算薄膜厚度和组分时, 有两种方法可以使用: 一种是精确的光谱拟合方法, 一种是工艺生产过程中采用的较为简便方法。本论文比较了这两种方法之间的差别, 利用这两种方法分别计算出样品的厚度与组分, 结果显示精确拟合的厚度要略大于简单方法导出的厚度, 差异一般在 $1\ \mu\text{m}$ 左右; 比较了水平推舟式液相外延和垂直浸渍液相外延材料在退火前后的组分差别, 总体上水平推舟式外延

材料退火前后的组分差别较小。

本论文还采用富 Te 垂直浸渍外延工艺，生长了汞空位 P 型碲镉汞液相外延薄膜，并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。用傅立叶变换红外透射光谱仪和霍尔测试系统分别确定了材料的各项光电特性。对影响汞空位碲镉汞材料红外透射光谱的各种因素进行了研究，不同汞空位浓度对红外透射光谱透射率有着直接的影响，而在对同一样品进行红外透射光谱测试时，发现表面平整性对透射率的影响不超过 5%，因而可以使得我们在实验中排除材料表面平整性对透射率的影响。对热处理前后的组分变化进行测试，结果显示组分波动引起的透射率变化相对也较小，可以忽略。

采用 x 射线衍射倒易空间图像对不同热处理的汞空位碲镉汞材料进行了研究，经过计算得出组分变化在百分之二以上，但造成这一结果的原因还需更多的试验才能确定。

关键词： HgCdTe，液相外延，As 掺杂，Hg 空位，红外透射光谱，表面组分，
表观组分，组分梯度，X 光衍射，

作者： 李艳鹏

学科： 微电子学与固体电子学

专业： 半导体材料和器件

导师： 魏彦锋 研究员

字数： 约 39000 字

EFFECT OF DIFFERENT ANNEALING ON P-HgCdTe of LPE

Abstract

In the fabrication of P-Hg_{1-x}Cd_xTe materials, annealing is often used as a means to adjust electrical and optical characteristics of Hg_{1-x}Cd_xTe. But the heat treatment also causes the changes of carrier concentration and the redistribution of composition. In this paper, we studied the effect of different annealing on two types of P-type Hg_{1-x}Cd_xTe by liquid phase epitaxy (LPE): one is As-doped HgCdTe by LPE, with annealing at high temperature and low temperature. Activating element As is the purpose of high temperature annealing and low temperature annealing is to eliminate the Hg vacancy of the material. Another is Hg vacancy P-type Hg_{1-x}Cd_xTe by LPE through low temperature annealing, aiming to regulate mercury vacancy concentration. The effect of activation annealing on composition of As-doped Hg_{1-x}Cd_xTe epilayers was studied, and compositional change of epilayer before and after the annealing process was compared to test effect of the mercury vacancy concentration on the infrared transmission spectra measurement.

The As-doped Hg_{1-x}Cd_xTe epilayers used in this thesis was grown by Te-rich liquid phase epitaxy in a vertical dipping system. We made a brief introduction on the growth system and process. We also made a comprehensive characterization of this Hg_{1-x}Cd_xTe epilayer. The thickness of the epilayer was evaluated by the infrared transmission spectra measurements. The carrier concentration was determined by Hall measurements.

Effect of activation annealing on element Cd composition in As-doped Hg_{1-x}Cd_xTe epilayers was studied, the experiment was done on different heat treatment conditions and on epilayer with different thickness. It was shown that the thicker of the epilayer, the slighter influence of activation anneal on the

epilayer composition on the same annealing condition. At the same annealing temperature, the composition increased gradually with the annealing time. Hall test of the material showed that As in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers could be activated through high and low temperature annealing. Composition interdiffusion of As-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers in heat treatment process was simulated, the results show that the consequence derived from the simulated was in consist with the experiment.

Two methods were used to calculate thickness and composition of the epilayers, one is the accurate fitting of the infrared spectrum, and the other is a simple method used constantly in the production process. The difference between the two methods was compared. The results showed that the thickness of fitting should be slightly larger than the one derived by the simple method, the difference is generally $1\ \mu\text{m}$. The fluctuations in the data are the results of the changes in the main peak position of interference and the error owing to manually determine the peak. And this is caused by the interdiffusion in the epilayer ; the material difference between liquid phase epitaxy in a vertical dipping system and in a horizontal slider system was compared. The results showed that the composition change of the epilayers in a horizontal slider system was less.

The $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers of p-type Hg vacancy were also grown by Te-rich liquid phase epitaxy in a vertical dipping system. We made a comprehensive characterization of this $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayer using the infrared transmission spectra measurements and Hall measurements. The factors were studied which influenced infrared transmission spectroscopy of P-type Hg vacancy $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers. Different Hg vacancy concentration has a direct impact on transmission intensity. Less than 5% of change of IR transmission spectra was found in the sample between the surface smoothness and not, which could allow us to exclude effect of the surface smoothness on the transmission intensity. Fluctuations of the transmission

intensity change as a result of composition change before and after the heat treatment could be ignored.

Hg vacancy $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers were studied through reciprocal space images of x-ray diffraction. It was showed the composition variation of the epilayers after different annealing is more than 2%. However, the reason for this result need more testing to determine.

Key words: HgCdTe, Liquid Phase Epitaxial, As-doped , Hg vacancy, infrared transmission spectra, surface composition, composition gradient , X-ray diffraction,

Author: Li Yanpeng

Subject: Microelectronics and Solid state Electronics

Major: Semiconductor Material and Devices

Director: Prof. Wei Yanfeng

Word count: About 39000

目 录

论文原创性声明.....	1
摘要.....	II
Abstract.....	IV
目录.....	VII
第一章 文章综述.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 HgCdTe 液相外延.....	2
1.2.1 液相外延常用装置.....	2
1.2.2 碲镉汞液相外延生长.....	4
1.2.3 退火.....	6
1.2.4 掺杂.....	6
1.3 HgCdTe 外延材料基本性能的评价.....	8
1.3.1 组分和厚度的测量.....	8
1.3.2 晶格完整性的测量.....	9
1.3.3 光电特性的测量.....	10
1.4 论文内容安排.....	10
第二章 碲镉汞液相外延薄膜生长与表征.....	13
2.1 碲镉汞垂直浸渍液相外延薄膜生长.....	13
2.1.1 碲镉汞垂直浸渍液相外延生长系统.....	13
2.1.2 垂直浸渍式液相外延生长过程.....	14
2.2 退火.....	15
2.2.1 退火理论.....	15
2.2.2 退火工艺.....	16
2.3 垂直浸渍液相外延薄膜的光电特性.....	17
2.3.1 厚度和组分的确定.....	17
2.3.2 电学参数测量.....	19
第三章 激活退火对 As 掺杂型 HgCdTe 材料的影响.....	21
3.1 热处理对 As 掺杂 HgCdTe 材料组分分布的影响.....	21
3.1.1 组分分布理论模型.....	21
3.1.2 热处理工艺.....	24
3.1.3 结果与讨论.....	24
3.2 两种计算外延层厚度方法的比较.....	30
3.2.1 根据吸收系数 500cm^{-1} 时的光子能量计算组分和厚度.....	31
3.2.2 结果与讨论.....	31
3.3 As 掺杂碲镉汞材料的电学性能研究.....	33
3.3.1 As 掺杂碲镉汞材料的霍尔测试.....	33
3.3.2 测试过程与讨论.....	34
3.4 不同液相外延方式生长的材料比较.....	37
3.5 结论.....	39
第四章 热处理对汞空位 P 型材料的影响.....	41

4.1	自由载流子吸收	41
4.2	汞空位材料的红外透射光谱	43
4.2.1	汞空位材料红外透射的测试	43
4.2.2	材料表面平整性对红外透射的影响	45
4.2.3	热处理前后组分波动	46
4.3	X-ray 测试	47
4.4	总结	49
第五章	全文总结	51
附录		54
参考文献		55
发表文章		56
致谢		57

第一章 文章综述

1.1 前言

自从碲镉汞三元合金化合物半导体被发现以后，由于其优越的光学和电学性能，尤其是通过调节其组分 x 值，可以连续改变其禁带宽度，获得覆盖几乎整个红外波段的响应波长，因而长期以来作为短波、中波、和长波红外探测器件材料，在卫星、遥感、红外跟踪及红外制导等领域得到广泛应用，并成为制备高性能红外焦平面探测器的首选材料。

碲镉汞红外焦平面器件具有响应速度快、介电常数小、量子效率高等优点。因而在碲镉汞材料在上世纪六十年代被发现后，人们就对其性能和应用进行了不懈的努力和研究，1980 年前后国外出现有关碲镉汞液相外延报道，目前无论是用富汞^[1]还是富碲^[2]外延，均可以长出高质量、大面积、组分均匀单晶薄膜，其结构和各项光学、电学性能参数均有很好的改善。在各种外延技术之中，在低温时，液相外延材料的性能表现最好^[3]。Pultz^[3]利用 LPE 做成的长波红外探测器的响应波长可达到 $17\ \mu\text{m}$ ，器件的 R_0A 值也达到 $0.4\ \Omega\ \text{cm}^2$ 。

液相外延采用固液相变的生长原理，长期以来，在利用液相外延材料制备红外探测器的工艺中，国际上从大的方面分为两种，一种是以美国休斯等公司制备 P-on-n 器件结构为代表^[4]；一种是以法国 Sofradir 公司利用汞空位缺陷形成的 P 型区和 B^+ 离子注入形成 N 型区的 n^+-on-p 结构为代表^[5]。然而汞空位型 P 型碲镉汞材料的少子寿命低是最大的缺点，解决的办法是采用浅能级的 As 或 Au 等杂质来替代汞空位，但是，靠近 pn 耗尽区的注入损伤区又会对器件性能产生不利影响，解决的办法是通过热处理将 pn 结向纵深推进，从而最终形成 $n^+-n-on-p$ 结。

目前 As 掺杂液相外延碲镉汞材料分为富碲和富汞两种情况，富汞 As 掺杂液相外延是唯一不需要激活退火处理而可以直接实现 As 掺杂 100% 激活的外延技术，在这方面，Loral 等公司采用富汞和富碲两种工艺相结合的技术，通过两次外延技术生长出双层 p-on-n 结构，这种结构优点在于既实现 As 掺杂，又通过表面高组分 cap 层抑制了器件的表面漏电。但富汞液相外延存在的汞高压使得对工

艺条件要求太高，从而很难实现，因而，目前我们主要采用富碲生长，富碲外延生长的局限在于 P 型 As 掺杂的效率非常低，需要通过激活热处理才能实现将 As 的激活。

本项研究着眼于热处理对 As 掺杂液相外延碲镉汞材料光电性能的影响，同时通过热处理前后碲镉汞的不同汞空位浓度对红外透射光谱的影响的研究，来揭示自由载流子对红外透射率的影响。

1.2 碲镉汞液相外延

液相外延的原理在于当温度降低时，溶质会从溶剂中析出。因而，当温度较高的饱和溶液与温度较低的衬底接触时，饱和溶液将被冷却，溶质则会从母液中析出，在一定的条件下，析出的溶质会沿着一定的晶向生长，从而在衬底上长出理想的晶体。液相外延的优点在于液相原子能以自由状态进入固相晶格格点，所形成的晶体结构完整性非常好。但碲镉汞液相外延的最大困难在于碲镉汞是三元化合物，因而与单晶硅有很大区别，在生长状态下碲、镉、汞分压需要分别控制，只有经过适合的控制才能长出理想的晶体。同时，固液之间的组分分凝也是液相外延时需要特别注意的。

1.2.1 液相外延常用装置

为获得厚度和组分均匀的理想液相外延材料，就必须对整个外延工艺过程提出各种严格要求，包括温度控制，控制生长过程中的汞损失，对外延时间的要求等，这就要求外延设备的密封性要高，工艺自动化控制要好，同时对温度的检测要灵敏等。常用的液相外延装置有三种，分别为浸渍、滑舟、倾舟，如图 1.1 所示^[6]。

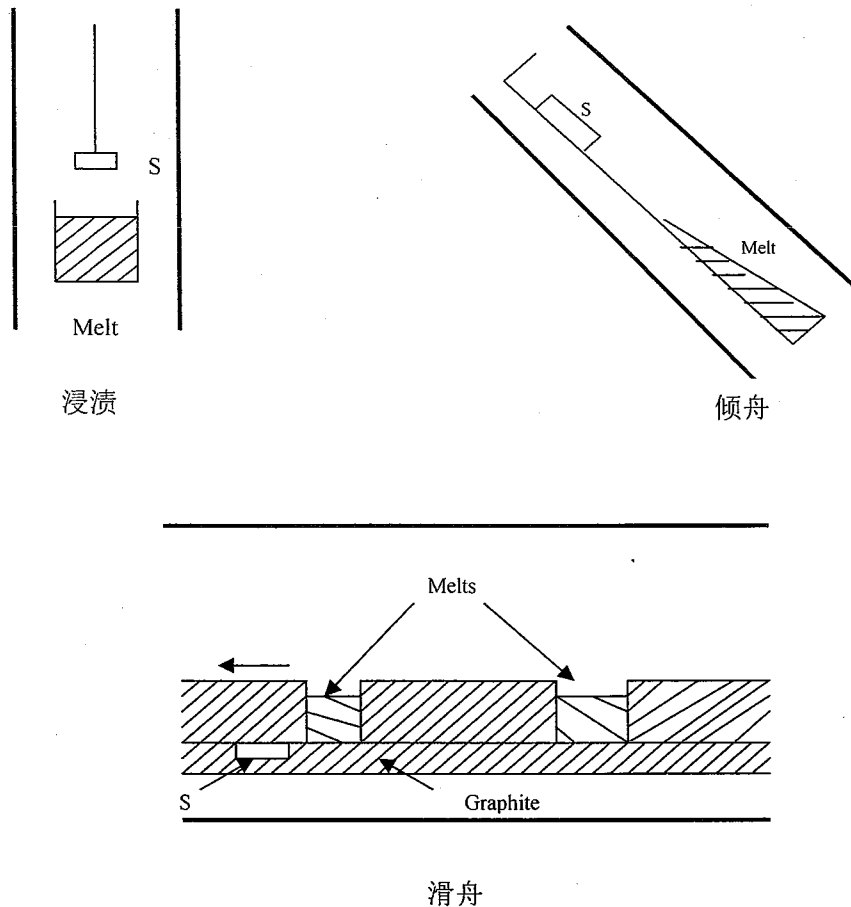


图 1.1 三种典型的液相外延工艺

浸渍技术的优点在于可以做到表面不擦伤，在生长结束时，母液因为重力与外延层自然脱离，所以表面粘液问题也不严重，产能高也是此项工艺的最大亮点，可以实现多片同时外延生长，并且可用于富汞液相外延。缺点是工艺复杂性较高，外延层的厚度也不易控制。滑舟法的优点是可以较好的控制厚度和组分分布，因而，高质量的外延片通常使用此种方法，缺点是产量小，经常存在母液粘连问题。

对碲镉汞液相外延来说，目前采用较多的是水平滑动石墨舟生长^[7]和垂直浸渍外延生长^[8]，由于水平推舟工艺每次都使用新的母液，工艺可实现很好的可重复性，据最新报道，BAE SYSTEMS 公司采用的水平推舟工艺，对中波液相外延材料截止波长控制已做到 0.7%（均方差）以内，对长波和甚长波也做到了 1%，材料厚度则做到了 1.5~2%，上海技术物理研究所在垂直浸渍液相外延方面现在已能将厚度控制在 $\pm 5 \mu\text{m}$ ，相应的母液汞损失在千分之一以内。

1.2.2 碲镉汞液相外延生长

围绕碲镉汞液相外延发展起来的工艺技术很多,从母液上可分为富碲液相外延和富汞液相外延;从方法上分为水平推舟技术,垂直浸渍技术和倾舟式技术;从衬底上可分为碲镉汞同质衬底和异质衬底。表 1.1^[9]总结了各种技术的特点。

(1) 富碲液相外延

Te 本身是一种很好的溶剂, Cd 和 Hg 在 Te 中有很好的溶解度^[9], 同时也使富 Te 碲镉汞 $((\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}_y)$ 溶体上的 Hg 分压较小^[10,11], 因而富 Te 液相外延被广泛采用。在这方面, Sofradir 采用的水平推舟式的富 Te 碲镉汞液相外延, 已制成了高性能的器件^[12]。国内在液相外延薄膜生长也取得了很大的成果, 这方面主要有电子部 11 所、昆明物理所等。上海技术物理研究所也在富 Te 液相外延方面做了很多工作, 在水平推舟式方面, 已可以生长出晶格完好, 组分均匀的外延材料; 在垂直浸渍液相外延, 已实现多片生长, 并在控制厚度和母液汞损失方面有了很大的进展。

表 1.1 各种碲镉汞液相外延技术的特点

分类		优点	缺点
富碲液相外延	水平推舟式	※ 组分较易控制 ※ 外延材料较好	※ 容易粘液 ※ 不适合大面积批量生产 ※ 掺杂浓度低, As 掺杂需要激活
	垂直浸渍式	※ 适合大批量生产 ※ 粘液少	※ 厚度重复性较差 ※ As 掺杂需要高温激活
	倾舟式	※ 设备简单	※ 批量生产能力较差 ※ As 掺杂需要高温激活
富汞液相外延	垂直浸渍式	※ As 掺杂占据 Te 位, 不需要激活 ※ 重复性好, 无粘液	※ 母液 Cd 含量较低, 容易耗尽, ※ 汞压高, 设备复杂
	倾舟式	※ 设备简单	※ 批量生产能力较差
衬底	CdZnTe	※ 晶格匹配, 缺陷密度低	※ 尺寸小 ※ 价格高
	Al ₂ O ₃	※ 尺寸大 ※ 价格低	※ 位错密度高

要想生长好液相外延碲镉汞薄膜，还需要注意以下几个问题：

a) 汞压的控制

对于碲镉汞的富碲液相外延薄膜工艺来说，要想保持生长过程中具有恒定的汞压，有两种方式可以采用：一是封管生长，一是开管生长，由于封管生长效率很低，所以一般都采用开管生长。

在水平推舟外延过程中，HgTe 作为补充汞损失的材料，可以直接加入母液中，也可以放在母液旁边。这种方法优点在于简便，缺点是汞压过高，而石墨舟与封盖之间的空隙无法做到很好的密封，因而不能用于富汞碲镉汞液相外延。

在垂直浸渍液相外延过程中，为了保证每次外延后，母液成分保持不变，控制母液的汞损失，有两种方式可以采用：一是在腔体底部放置汞源，利用汞蒸汽在腔体中的回流与坩埚内的母液共同实现汞平衡。二是将汞源放在母液上方，用氢气将汞携带至母液坩埚，以补充母液的汞损失。

b) 防止母液粘连

母液粘连问题主要出现在水平推舟外延过程中，在垂直浸渍液相外延过程中，衬底的下降和升起都是在竖直方向，而生长结束时，母液由于重力，自然与外延薄膜分离。

由于母液粘连会导致位错和缺陷^[13]，所以为了防止出现粘连，就必须使得滑块与衬底之间的空隙适当，同时在生长前要使母液中的组分混合均匀，在生长结束后可以将母液与外延层很好的分离开。

(2) 富汞液相外延

在使用富汞液相外延技术时，由于生长过程中存在 Hg 压过高 ($\geq 10\text{atm}$)，以及 Cd 的溶解度过小等问题^[14]，因而在外延过程中首先要解决高汞压带来的困难。通常所采用的措施包括用 H_2/Ar_2 混合气体作为高压载体，在外延腔体石英管的外面增设耐高温的金属管，同时为缩短系统上部回流区长度，在腔体内增设多重冷却系统等。

富 Hg 溶液中外延生长与富 Te 溶液中外延生长相比，有很多优点^[15]：首先就是外延生长可以直接形成 n 型或 p 型材料，而不需要经过退火处理，溶液可以反复使用，这就提高了母液的利用率，且不存在母液粘连问题；但其缺点也是很明显的，由于过高的汞压，使得对工艺条件要求非常高，较难以控制。目前我们

从国内实际需求出发，多采用富碲液相外延方式，但不排除将来采用富汞方式。

1.2.3 退火

退火从方式上，可以分为开管和闭管，从退火条件可以分为富 Hg、富 Te 和在真空中退火。从退火效果又可以分为低温 n 型退火和高低温 p 型退火等。对于 P 型碲镉汞材料来说，汞空位 P 型材料往往采用低温 n 型或高低温 n⁺p 型退火，来对材料的汞空位浓度进行条件；对于 As 掺杂碲镉汞材料来说，要想使其变成 p 型，往往需要进行高低温 n⁺p 型退火，使 As 替代 Te 的位置，成为受主，从而使 As 得到激活，并控制材料中的汞空位浓度。

以前在对碲镉汞退火工艺研究中，人们曾得到很多有意义的成果：Vydyanath 和 Hiner^[16]对富 Te $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜 ($x=0.2$)，在 Hg 饱和条件下进行 150~400℃退火，发现样品在退火后呈现 n 型，平衡缺陷能级与体材料相当，认为这是由杂质引起的。Detefanis^[17]对强 p、弱 p 和 n 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜在真空状态下退火热处理，发现受主载流子浓度由退火温度决定，p 型样品的强弱，可以通过退火温度进行调节，并可以用短程重排为主，长程重排为辅的机理来解释。Brice^[18]发现 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜，在汞饱和条件下经过低温退火后呈现 n 型。而 Astles^[19]则发现退火使 I 属元素从外延层扩散到表面，认为这是由 Hg 气氛中等温退火所具有的提纯功能所致。Chandia^[20]采用两步高低温退火工艺，首先进行高温退火，去除位错，随后低温退火，使 p 型转变为 n 型。Nouruzi-Khoroasani^[21]则发现，在 250℃退火，可以使位错网络得到展宽，并把位错推向衬底。Koppel^[22]首先在原生的 p 型液相外延外延层上蒸发一层 In 膜 (100nm) 后，然后再进行退火处理，进而获得了具有高迁移率的材料。对于原生强 p 型材料来说，要想得到弱 p 型样品，需要高温富 Hg 条件下 (>350℃) 退火；要想获得 n 型样品，则可要在低温富汞条件 (<300℃) 下进行。

1.2.4 掺杂

对于非掺杂材料来说，一般需要通过退火方法获得弱 p 或 n 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜，但由于材料中 Hg 原子空位的存在^{[23][24]}，致使其迁移率不高，并影响材料的少子寿命^[25]，因此现在大都采用掺杂的方法来改变材料的电学性能，表

1.2 列出了各种元素在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层的掺杂行为^[26]，通过表格，我们可以看出在富碲 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延中，常用的 p 型掺杂剂有 P, Sb, As 等^[27-29]，n 型掺杂剂则有 In、Al 等，但 p 型掺杂需要经过高温激活退火才可以转变为受主。国内各科研单位对液相外延掺杂的研究较少，大都通过离子注入来获得 pn 结，因而退火工艺就显得非常重要，在这方面上海技术物理研究所曾对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料的退火工艺进行了研究^[30]，但如何改善电学参数和工艺稳定性等还需要做更多深入研究。

 表 1.2 各种元素在 HgCdTe 外延层中的掺杂行为

元素	族	预计行为	实际行为				
			LPE (Hg)	LPE (Te)	MOVPE (Hg)	MOVPE (Te)	MBE (Te)
H	IA	A(m)		A			
Li	IA	A(m)		A			A
Rb	IA	A(m)		I			
Cu	IB	A(m)	A	A			A
Ag	IB	A(m)	A			A	A
Au	IB	A(m)	A				
Zn	IIB	I(m),D(i)	I	I			
B	IIIA	D(m)		D			
Al	IIIA	D(m)	D	D		I/D	D
Ga	IIIA	D(m)	D	D		D	
In	IIIA	D(m)	D	D	D	D	D
Tl	IIIA	D(m)	D				
Si	IVA	D(m),A(t)		D?		D	D
Ge	IVA	D(m),A(t)	D				
Sn	IVA	D(m),A(t)	D?			D	
P	VA	A(t)		I(A)	A	I	
As	VA	A(t)	A	I(A)	A	I	D/A
Sb	VA	A(t)	A	I(A)	A	I/D	D
Bi	VA	A(t)		I			
O	VIA	D(i),I(t)		D			
Mn	VIIIB	I(t)	D?				
Cl	VIIA	D(t)		D?			(D)
Br	VIIA	D(t)					(D)
I	VIIA	D(t)		D	D		(D)
Fe	VIII	I(m),D(t)	I				

其中：A：受主；D：施主；I：不激活；(m)：在金属位上；(t)：在 Te 位上；(i)：在间隙位

上; I(A): 需要高温退火激活掺杂才能作为受主; (D): 在 CdTe 中为施主 (不包括 MCT 结果)。

1.3 碲镉汞外延材料基本性能的评价

1.3.1 组分和厚度的测量

在对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料测试和性能评价时,外延层组分和厚度作为最基本参数,始终受到最多的关注。同时,在长波和甚长波波段,器件截止波长受组分的影响尤为明显,如表 1.3 所示。对于截止波长为 $14\mu\text{m}$ 的长波器件,当发生千分之二的组分波动,就会引起截止波长 $0.5\mu\text{m}$ 的变化,因此,精确控制整个外延薄膜的组分均匀性,对于提高探测器的工作性能具有极为重要的意义^[31]。

表 1.3 77k 下 0.2%组分不均匀性引起截止波长的波动

截止波 长 (μm)	对应组分	器件截止波长的波动
14	0.196	0.51
10	0.21	0.26
5	0.295	0.064
3	0.395	0.023

对于 HgCdTe 外延薄膜组分的测试,常用的包括: SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)、红外透射光谱 (FTIR)、电子探针显微分析仪 (EMA)、X 射线衍射 (XRD)、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 等^[32,33,34]。SIMS 是最直接的对薄膜组分的纵向分布进行测试的手段,每次测试前需要对样品标样。红外透射光谱通过对样品的红外透射率进行测试,然后利用有关公式计算给出薄膜组分、厚度以及相应器件的截止波长等。EMA 也常备用来分析薄膜组分,并通过扫描机构和配置的离子束刻蚀系统来获得材料组分分布。X 射线衍射则是通过测定晶格常数的变化来计算出外延材料的组分。XPS 也可以测定材料表面层的结构和组分,但空间分辨率相对比较差 ($10\sim 100\mu\text{m}$)。

用于测试外延薄膜厚度的方法主要有,红外透射光谱^[32]、光反射谱、椭圆偏

振法^[35]、扫描电镜 (SEM) 等。红外透射光谱和光反射谱法, 都是通过探测器测量出射光的时域特性, 运用傅立叶变换将时域特性转换成频域特性, 再将获得的光谱与薄膜理论相拟合。椭圆偏振法原理是当起偏器产生的线偏振光经取向一定的 $1/4$ 波片后成为特殊的椭圆偏振光, 把它投射到待测样品表面时, 只要起偏器取适当的透光方向, 被测样品表面反射出来的将是线偏振光。根据偏振光在反射前后的偏振状态变化, 包括振幅和相位的变化, 便可以确定样品表面的许多光学特性。扫描电镜 (SEM) 利用照射到半导体上的电子束成像来反映材料的形貌特征, 所以可以通过对外延材料的解理面结构进行图像分析, 从而来确定外延材料的厚度。

1.3.2 晶格完整性的测量

由于在外延过程中, 会存在衬底与外延层之间的晶格失配, 生长结束后的冷却过程也会出现的各种应力, 这些都会使得生长后的薄膜材料出现各种缺陷和位错从而对直接损害晶格的完整性。因此, 如何来确定和测试这些缺陷, 已成为材料评价的一个基本工作。

目前用于测试 HgCdTe 外延薄膜晶体质量的测试技术很多, 包括: EPD、X 射线衍射、X 射线貌像术、光学显微镜、扫描电镜 (SEM)、光致发光 (PL)、喇曼光谱 (Raman Scattering)、透射电镜 (TEM)、红外透射光谱等^[36,37,38]。EPD (Etch Pit Density) 是依靠表面化学腐蚀, 从而得出各种位错和缺陷信息。X 射线衍射曲线的半峰宽 (FWHM) 和衍射峰强度空间分布 (貌相) 的均匀性是评价材料质量的两个基本指标, 半峰宽反映材料晶格的完整性, 貌相反映材料中的缺陷和应力的分布。对材料 FWHM 值测试结果影响显著的是 x 光斑的大小, 大光斑涉及材料的区域较大, 遇到材料缺陷的可能性就大, 应力导致的衍射面的弯曲就增大, 结果会导致衍射摇摆曲线的 FWHM 值的增大。完美晶体的貌相应该呈现均匀的貌相, 而任何区域出现的突变就一定与晶体中存在的缺陷有关。光学显微镜和扫描电镜 (SEM) 都可直接用于观察材料的表面形貌和各种缺陷, 但由于碲镉汞材料是窄禁带材料, 因而使得透射式光学显微镜的应用受到很大限制。透射电镜 (TEM) 是利用穿越材料原子点阵的电子衍射图像来获取材料的高分辨显微探测技术, 为了让电子能透过样品, 样品的厚度必须控制在 500nm 以下。

喇曼光谱 (Raman Scattering) 和光致发光 (PL) 是根据材料反射的光谱信息来反映其内部结构, 喇曼的缺点在于不同振动峰重叠和拉曼散射强度容易受光学系统参数等因素的影响, 在进行傅立叶变换光谱分析时, 常出现曲线的非线性的问题。它们的优点都在于属于无损测量, 对样品可以多次测试。

1.3.3 光电特性的测量

HgCdTe 材料作为制备 HgCdTe 红外探测器的主要材料之一, 由于其突出的光电特性, 而被广泛应用。碲镉汞电学性能测试的内容包括: 载流子浓度、载流子迁移率、少子寿命、少子浓度和迁移率, 载流子浓度和迁移率的测试主要是通过材料霍尔效应的测试^[39], 少子迁移率的测试通常借助于变磁场技术、光霍尔技术和电子束感应电流技术, 而少子寿命的测试技术有普通和微波光电导衰退法、光束感应电流法 (LBIC) 等。

Hall 法是用于研究半导体材料电学性能的最基本方法, 通过 Hall 法测试可以方便地获得半导体材料电阻率、载流子浓度、迁移率等参数信息, 通过所加的磁场强度和温度, 通过理论拟合来获得少子浓度和迁移率。实验上也有利用 LBIC 技术以及器件光电流漂移特性来测试和评价少子扩散浓度的, 但是这方面的试验很少。

1.4 论文内容安排

论文主要分为五章, 主要内容如下:

第一章, 引言部分介绍了该课题的研究意义和目的, 接下来就 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延研究的现状方面做了简要介绍, 包括 HgCdTe 液相外延的生长方面、退火工艺和掺杂的介绍、外延材料的基本性能评价。

第二章, 对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 垂直浸渍液相外延薄膜的生长工艺进行了分析, 主要介绍了 As 掺杂碲镉汞液相外延薄膜所采用的生长系统以及生长过程, 并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。

第三章, 对 As 掺杂碲镉汞液相外延薄膜的光电特性进行了研究。结合单层薄膜的组分分布模型, 利用纵向组分分布模型, 对材料红外透射光谱进行了拟合, 从而获得各种参数的变化, 并对拟合的实验结果进行

了理论验证，通过对组分扩散方程的计算，获得热处理对组分分布的影响。其次是对材料退火前后的电学参数进行了霍尔测试，并对其结果进行了讨论与分析。通过测试由不同外延方式外延出的样品组分退火前后的变化，进而评价外延材料的组分均匀性。

第四章，用垂直浸渍液相外延生长炉生长出汞空位碲镉汞材料，然后对汞空位碲镉汞材料进行不同条件退火，并对其退火前后的光电特性进行了测试，以确定汞空位浓度对透射光谱的影响，通过 X 光衍射貌相来确定其晶格常数变化，并对研究结果进行了深入的讨论与分析。

第五章，对全文进行总结

第二章 碲镉汞液相外延薄膜生长与表征

液相外延 (LPE) 薄膜的生长工艺过程, 从时间前后顺序上可分为四个阶段: 母液合成、衬底清洗、材料生长和后续工艺 (取片和退火工艺)。其中每一部分又包括很多道工序, 例如母液合成中, 就包括石英管清洗、除气、称量母液和合成等。在外延工艺过程中, 任何一道工序处理不当, 都会对最终生成的材料造成影响, 必须通过试验和探索, 来确定每道工艺的最佳流程, 进而确保最终生长出理想的晶体。

下面围绕垂直浸渍液相外延的生长工艺过程展开讨论, 并采用红外透射光谱、Hall 测试等分析手段对生长后的液相外延薄膜进行了综合评价。

2.1 碲镉汞垂直浸渍液相外延薄膜生长

2.1.1 碲镉汞垂直浸渍液相外延生长系统

本实验所用样品均使用富碲垂直液相外延方式生长。与水平推舟式液相外延相比, 垂直浸渍式液相外延对于富碲和富汞两种方式都可实现, 不存在擦伤问题, 表面粘液问题也不严重, 图 2.1 为垂直液相外延原理和温度分布图^[40]。

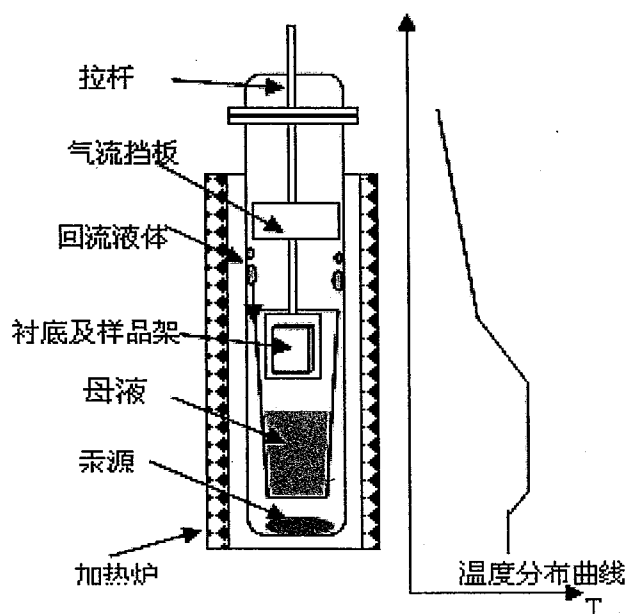


图 2.1 垂直液相外延原理和温度分布图

如图 2.1 所示, 在外延前, 母液被放在较大的坩埚内, 用于补充生长过程中

母液汞损失的汞源被放在母液下方，衬底与样品架由拉杆传送到腔体中，上部的气体挡板用来防止外延过程中汞的泄露，腔体顶部装有水冷装置，用来冷却 Hg、Cd、Te 蒸汽以减小生长溶液的损耗。上图右边为腔体内温度分布，腔体上部的温度要低于母液处的位置，外延开始时，衬底由拉杆送到与母液接触，结束后被拉出母液，由于重力影响，母液与外延层自然分离。在外延过程中，由于腔体上部的温度较低，上部的气体分压要低于母液的平衡蒸汽压，因而使得母液上方的汞蒸汽不断上升，在上升过程中，随着温度的不断下降，汞蒸汽会逐渐液化，由于腔体壁的温度要比腔体内的温度低，这就使得液化的汞滴凝结在腔体壁上，在重力的作用下，会顺着管壁下滑，在下滑的过程中，由于温度不断上升，又会被蒸发，蒸发后的汞又对母液四周的汞蒸汽进行补充。这种蒸发、扩散、凝结、下滑过程被称为回流过程。

垂直浸渍式液相外延就是在母液周围汞的蒸发、扩散、凝结、下滑的回流过程中保证了外延过程中母液始终处于动态平衡，使外延材料得以顺利进行。目前我们可以做到在样品架上四面同时安装四片衬底，实现四片外延材料同时生长。

2.1.2 垂直浸渍式液相外延生长过程

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 垂直浸渍液相外延工艺过程包括：首先使用高纯度的 Te、Cd、Hg 经过高温来合成母液，将母液放在石英坩埚，并置于充氢气的石英管腔体中，其次将 CdZnTe 衬底经过有机试剂清洗、化学机械抛光处理后由拉杆送入腔体内，然后进行垂直浸渍外延生长。

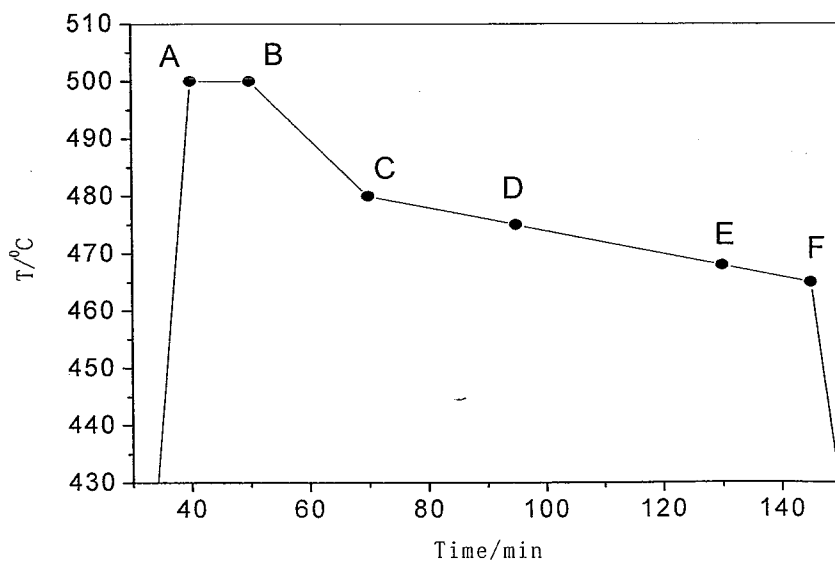


图 2.2 生长过程中母液温度变化曲线

图 2.2 为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 垂直浸渍液相外延过程中母液的温度变化曲线,横坐标代表时间,纵坐标代表母液温度。由于外延生长过程中腔体内的气体对流使得温度场不够稳定,而汞蒸汽的整个蒸发、扩散、凝结、下滑过程本身也不是一个稳定态,这就使得垂直浸渍外延工艺的温度曲线在可重复性方面较差,和水平推舟技术相比,垂直浸渍外延在每次材料生长前预先进入一个预平衡状态,然后再降温至母液的熔点附近进行外延生长。

在图 2.2 中,首先使母液的温度上升到比液相点温度高 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 的 T_A ,保持恒温熔源 $10\sim 15\text{min}$,在该过程中对生长母液充分搅拌,使之达到最大限度的均匀化,因为母液的均匀度直接影响到外延膜的组分分布和表面形貌;随后进入 BC 段的降温过程,降温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$;在 C 点改变降温速度,此阶段就是所谓的预平衡状态,该平衡状态比实际生长温度要高出 $7\sim 10^\circ\text{C}$,此时降温速度改为 $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$,目的是为了保证生长能够以恒定的速率顺利进行,并使得腔体内温度场稳定;在母液温度降到液相点附近 D 点,即 475°C 左右时使母液与衬底接触,,DE 为外延生长阶段,生长时间为 $40\sim 50\text{min}$,生长时衬底保持一定的速度旋转,以保证外延层组分均匀。在到 E 点,即温度一般为 468°C 左右时,外延结束,。

生长结束后,要对生长后的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料进行热处理,以调整其电学参数至合适的范围。用傅立叶变换红外光谱仪测定红外透射曲线来确定材料的厚度及组份。用范德堡法对材料的电学参数进行霍尔测试。

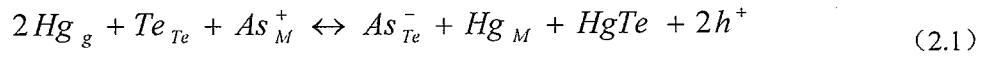
2.2 退火

2.2.1 退火理论

原生的富 Te 溶液生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜多为汞空位材料,所以原生的大都表现为强 p 型,但红外器件需要的是弱 p 型或是弱 n 型,由 Vydyanath 提出的缺陷模型^[41,42]可知, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的导电类型主要是由 Hg 空位,施主杂质,受主杂质等决定,这就需要通过退火或掺杂的方法来改变材料的电学特性。

对于原生的 As 掺杂型 HgCdTe 液相外延材料,只有极少数的 As 能够占据

Te 位，参与 P 型导电，而大量的 As 占据 Hg 位后与另一个 Hg 空位一起形成一个复合体，表现为电中性。其他的 As 在进入 Hg 位后，表现为施主，而不与 Hg 空位构成复合体。对于不同掺杂浓度 HgCdTe 外延材料，As 进入 Te 位是个很复杂的过程，目前还没有一致的看法，D. Chandra 曾经提出过一种模型：当 As 掺杂浓度较低时表现为 Hg 空位为主的 P 型，而 As 的掺杂浓度较高时，表现为 As 占据 Hg 位的 n 型。D. Chandra 对 HgCdTe 中 As 原子占据 Te 位成为受主杂质的激活机理做出了解释^[43]，并且对不同 Hg 压下 As 的激活做了讨论，得到如下的反应方程：



上式中的 Hg_g 代表气态 Hg 原子， Te_{Te} 代表 Te 位上的 Te 原子， As_M 代表 Hg 位（金属位）上的 As 原子，其余的类推，h 代表空穴。根据此模型，在获得 As 掺杂 HgCdTe 液相外延材料后，必须在 Hg 蒸汽气氛下对其进行高温 As 激活热处理，才能使 As 原子进入 Te 位成为受主杂质。

2.2.2 退火工艺

退火方式有开管和闭管之分，我们采用的都是在开管退火实验，通过不同的温度与退火条件来调节材料中的本征缺陷（金属空隙和间隙原子）、杂质分布、杂质激活等。

热处理工艺与材料生长工艺相比，虽然没有其工艺过程复杂，但要想做好也有很多难点。液相外延可以通过母液对衬底的回熔来清洁其表面，而热处理工艺却不可能有类似方法来清洗样品，所以在热处理工艺中，除了方法适当，工艺操作正确外，最重要的还有对样品的保护措施，这对于退火工艺是极其关键的。样品表面最常出现的就是表面氧化，尽管氧化的程度可能很轻，但氧化层对材料电学性能参数的影响却十分明显，我们的经验是，有氢气存在的样品退火与没有氢气时相比，材料的各项电学参数与平衡态时更为接近，我们可以理解为，氢气的还原反应分解了样品表面的氧化层，使得表面层内外的 Hg 原子得以更畅通的交换，从而使得样品的热处理效果更好。

理论上讲，碲镉汞热处理需要在对碲、镉、汞三个分压都满足相对热力学

平衡才可以，但目前工艺水平要想对上述各分压分别控制还很难做到。

我们现在的做法是在实验中除了控制汞分压，同时添加一部分碲的分压，但这仅限于碲镉汞材料不至于出现碲脱熔，这也说明碲镉汞材料在热处理过程中并不是完全处于平衡态。所以在进行汞饱和条件退火时，材料中的碲和镉会在样品表面层留下一定的痕迹，比较明显的事实是，材料在经过 N 型或 P 型热处理后，外延材料的电学性能与样品表面腐蚀与否是有很大大关系的，一般需要将表面腐蚀掉 1 到 2 个微米后，材料的电学性能才能保持不变。针对这一差异要求我们在做热处理实验时，必须要防止出现外延材料表面氧化层或其他沾污，同时在对外延材料的光电性能检测时，必须作剥层测试。

结束退火的方式有两种：一种采用淬火方式，在从高温到低温转换时，直接从高温炉取出石英管放入冷水中降温，降温后再放入低温炉继续退火；另一种采用工艺自动控温，由程序自行控制高低温的转换，降温过程较为缓慢。

通常的高低温退火，直接将生长后的掺杂样品进行高温激活退火，再用低温退火消除 Hg 空位。本论文进行的 As 激活退火采用高压富 Hg 热处理方法，首先对样品进行彻底清洗，并用 0.5% 溴甲醇将表面腐蚀去除 $1\sim 2\mu\text{m}$ ，然后将样品放入热处理系统。对 As 掺杂碲镉汞材料采取的退火条件为：在饱和 Hg 蒸汽压下，首先对样品进行 400°C 左右的高温退火，时间在 $6\sim 11$ 小时之间，目的是使 As 进入 Te 位，从而达到激活 As 原子的目的，然后再通过 $250^{\circ}\text{C}/48$ 小时的低温热处理 (N 型退火) 来消除汞空位。

2.3 垂直浸渍液相外延薄膜的光电特性

2.3.1 厚度和组分的确定

在对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料的组份、厚度的各种测试手段中，红外透射光谱因其具有简易灵活、非破坏性的特点而被广泛采用。实验中使用 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪测量材料的红外透射光谱。测量范围是 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，测试在室温下进行。

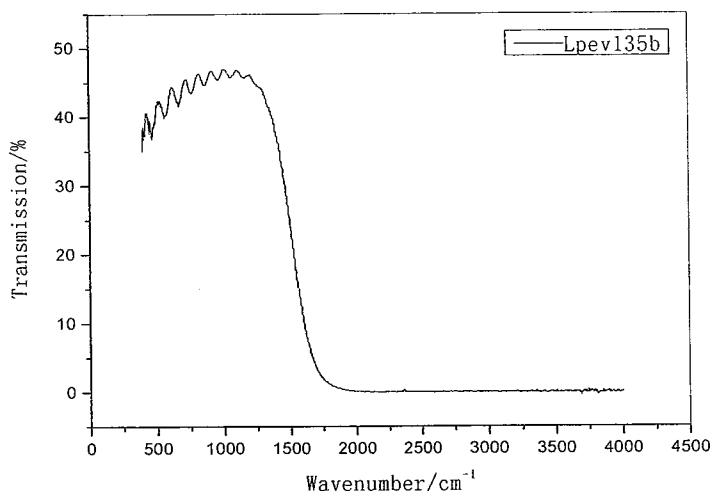

 图 2.3 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料红外透射光谱

图 2.3 是 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延材料最典型的红外透射光谱曲线，其最明显的特征是高能量端为完全吸收区，这一区域入射光能量大于禁带宽度而被完全吸收，低能量端为透光区，这一区域入射光能量小于禁带宽度，同时由于薄膜材料的上下表面反射的光发生干涉，从而在透射光谱上显示出明显的干涉条纹，而通过薄膜干涉理论，可以很容易的由干涉条纹计算出薄膜的厚度。光谱中间部分为陡峭的吸收边，吸收边的位置随着材料组分的变化而移动。实际上，对于图 2.3 中 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜材料 ($d=15\ \mu m$)，其最大透射率一般也只是在 60% 左右，这主要是薄膜对红外光线的反射造成的，而材料对长波光子的吸收与反射相比完全可以忽略不计，只有当载流子浓度较高时，其自由载流子吸收才会降低材料的透射率。根据理论公式，从长波长的透射率可以计算得到 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的折射率，通过吸收边的行为可以确定吸收系数 α 与材料组分和光子能量的关系。在实际工作中， $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料吸收系数和折射率都已有标准数据，反过来即可根据透射光谱推算材料的组分。

在用红外透射光谱对样品测试时，我们使用薄膜干涉理论和碲镉汞材料各种光学参数可以很迅速的获得材料的组分和厚度。但是，在根据这一方法测量材料的厚度和组分时，也应意识到材料本身的某些因素在测量结果中可能会使测试结果出现一定误差，这些因素通常包括：外延生长过程中的 $HgCdTe/CdZnTe$ 界面的组分互扩散、材料本身的缺陷、材料表面平整度造成的漫反射、材料本身存在的组分纵向分布、载流子浓度对吸收系数的影响等。经过实验对比，光谱法测得的厚度和与用显微镜直接观察样品解理面所得到的厚度之间的误差在 $2\ \mu m$ 以内。

这里需要指出的是，工艺上常把红外透射光谱中吸收系数为 500cm^{-1} 处的光子能量作为计算材料组分的依据，但依此法计算的是一个表观组分，由于液相外延层的组分沿纵向是有梯度的，表观组分只是纵向组分分布的一个平均效应，因此，要想知道具体的组分分布，则需要利用组分分布模型来拟合，给出组分沿纵向分布的更为精确的变化，从而获得 HgCdTe 液相外延薄膜组分分布的各种参数值。

2.3.2 电学参数测量

在碲镉汞材料电学性能测量中，霍尔效应作为最常用的一种测试手段而被广泛使用。霍尔效应的原理是当半导体两端有电流通过时，在垂直于电流方向加一磁场，则导电的载流子在洛伦磁力的作用下而发生偏转，随着边界上产生的电荷积累，在与电流方向垂直的方向上出现了电场，当与洛伦磁力达到动态平衡时，此电场就是霍尔电场，如图 2.4 所示。通过对霍尔电场的测试可提供材料的导电类型、载流子浓度、杂质电离能（包括浅、深能级杂质）、禁带宽度、迁移率及杂质补偿度信息。

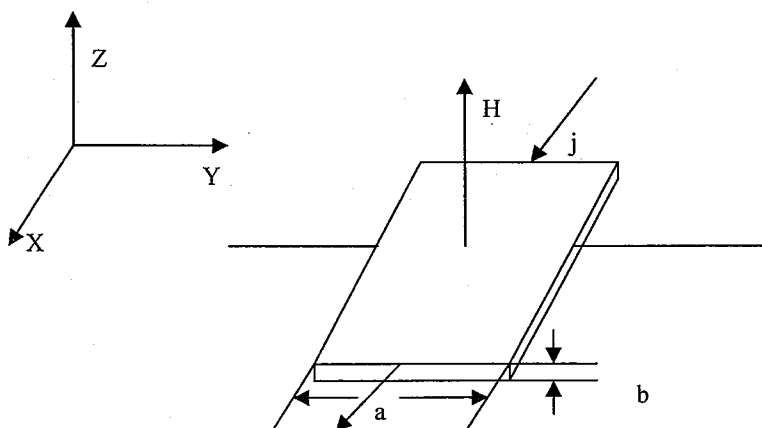


图 2.4 为霍尔测试原理图

下面简要介绍一下霍尔测试计算原理。图 2.4 为霍尔测试原理图，霍尔电场 E_H ，大小与电流密度及磁场强度成正比：

$$E_H = RjH \quad (2.2)$$

式中的比例系数 R 是霍尔系数。达到动态平衡时的霍尔电场可表示为

$$qE_H = q(H \times v) \quad (2.3)$$

由于

$$j = nqv \quad (2.4)$$

式中 n 为载流子浓度。结合式 (2.1) ~ (2.3) 可得

$$R = \pm \frac{1}{nq} \quad (2.5)$$

霍尔系数的符号与载流子性质有关。“+”指 P 型，“-”指 N 型，以此来判别材料的导电类型。

以上是对霍尔效应的简单描述，仅考虑了一种载流子导电的情况。在本征导电时，即电子与空穴同时导电的情况下，则

$$\sigma = pq\mu_p + nq\mu_n \quad (2.6)$$

$$R = \frac{\gamma(p - b^2n)}{(bn + p)^2} \quad (2.7)$$

式中 σ 是电导率， γ 是霍尔迁移率与电导率的比值， μ_n ， μ_p 分别是电子与空穴的迁移率， $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ 。

霍尔效应的测试方法也分多种，从样品制作上可以分为标准法和范德堡法，从测试过程可以分为常规和变温两种。用标准法测试时，需要将样品制作成矩形，首先制作两个电极用来导通电流，在垂直电流与磁场的方向上制作两对电极，任何一对都可用来测试霍尔电场，为了保证测量结果相对准确，一般样品的长宽比要大于 5: 1。范德堡法对于任意形状的材料均可测试，因而本文在常规测试时采用范德堡法测量材料的电学参数。

常规测试和变温测试的区别，主要在于测试目的不同，常规测试过程比较简单，只测试常温和 77K 液氮温度两个时刻的电学参数，可以获得载流子浓度、电阻率、迁移率等基本常数；变温测试较为复杂，随着温度不断变化，可以获得碲镉汞材料的“冻出”温度、以及载流子浓度、电阻率、迁移率参数等随温度的变化。

本论文中的样品为 As 掺杂碲镉汞外延材料或汞空位碲镉汞材料，需要对其热处理前后电学系数进行详细测试和分析。详细测试流程见第三章和第四章。

第三章 激活退火对 As 掺杂型 HgCdTe 材料的影响

在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料以及器件的制备中，外延层的组份、厚度作为对材料性能评价最基本的参数，长期以来一直受到普遍关注。如何精确和有效地测定材料的基本参数，对于评价外延材料的均匀性和改进工艺提高材料性能是十分重要。在各种对外延材料组分和厚度的测试手段里，红外透射光谱因其自身的快速便利和非破坏性的特点，被普遍应用。这里需要指出的是，利用红外透射光谱中吸收系数为 500cm^{-1} 处的光子能量为依据计算得到的材料组分 x 是一个表观组分，液相外延层的组分沿纵向是有梯度的，表观组分只是纵向组分分布的一个平均效应，因此，表观组分和拟合组分是有差异的。表观组分可以提供判断探测器截至波长的一个标准，但是，如果要对器件响应光谱进行精确描述，则需要考虑外延层的纵向组分变化。本文中利用组分分布模型来拟合组分，目的是为了给出组分沿纵向分布的更为精确的变化，研究不同的热处理条件对 As 掺杂 HgCdTe 液相外延薄膜组分分布的影响，并通过变温霍尔来测试热处理后材料的电学性能变化。最终比较出不同液相外延方式长出的材料在经过热处理后的组分变化。

3.1 热处理对 As 掺杂碲镉汞材料组分分布的影响

3.1.1 组分分布理论模型

由于液相外延方法生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料通常存在纵向的组分不均匀性，而对于具有组分梯度的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜，多通过多层模型来计算红外透射光谱。

考虑了横向组分波动的影响，薄膜的干涉效应^[44]，在对光谱的本征吸收边进行拟和地基础上，采用多层膜模型计算红外透射光谱，假定每层具有相同的组分和光学常数，对于 m 层的膜系，由多层模型和膜系传递矩阵理论可以得到^{[45][46][47]}，

$$\begin{bmatrix} E_{0,l}^+ \\ E_{0,l}^- \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_{m+1/l,m,l}^+ \\ E_{m+1/l,m,l}^- \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

其中, $E_{0,i}^+$ 和 $E_{0,i}^-$ 分别为在入射介质中平行于界面的入射和反射电磁场矢量;
 $E_{m+1/m,i}^+$ 和 $E_{m+1/m,i}^-$ 分别为出射介质中平行于界面的出射和反射电磁场矢量; M 为膜系传递矩阵,

$$M = \left(\prod_{k=1}^m V_{k-1}^{-1} V_k U_k \right) V_m^{-1} V_{m+1} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

V_k 为导纳矩阵, 表达式为,

$$V_k = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \eta_k & -\eta_k \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

V_k^{-1} 为 V_k 的逆矩阵, η 为光学导纳。对于 P 偏振,

$$\eta_P = \frac{N}{\cos \theta} \quad (3.4)$$

θ 为入射角, N 为复数折射率,

$$N = n - jk = n - j \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3.5)$$

n 为折射率, 可由理论公式得到, α 为吸收系数, 对于 S 偏振,

$$\eta_S = N \cos \theta \quad (3.6)$$

U_k 为位相矩阵,

$$U_k = \begin{bmatrix} \exp j\delta_k & 0 \\ 0 & \exp j(-\delta_k) \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

其中, δ 为光程差, 它与折射率和薄膜厚度的关系为,

$$\delta = \frac{2\pi N d \cos \theta}{\lambda} \quad (3.8)$$

λ 为波长, d 为薄膜的厚度。因此, 多层膜的总反射率 (适用于 P 和 S 偏振),

$$R_{S,P} = \left| \frac{E_{0,i}^-}{E_{0,i}^+} \right|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.9)$$

对于 P 偏振, 多层膜总透射率为,

$$T_P = \left(\frac{N_{m+1} \cos \theta_0}{N_0 \cos \theta_{m+1}} \right) \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.10)$$

θ_0 和 θ_{m+1} 分别为入射角和出射角。而对于 S 偏振, 多层膜总透射率为,

$$T_S = \left(\frac{N_{m+1} \cos \theta_{m+1}}{N_0 \cos \theta_0} \right) \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.11)$$

因此，对于非偏振光，总透射率则为，

$$T = \frac{1}{2}(T_p + T_s) \quad (3.12)$$

总反射率为，

$$R = \frac{1}{2}(R_p + R_s) \quad (3.13)$$

对于 $\text{HgCdTe}/\text{CdZnTe}$ 结构的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜，衬底的厚度一般约为 1mm 左右，该厚度远大于光源的相干长度，且禁带宽度大于红外光谱仪测试波段的光子能量，因此，光在衬底中的传播只需要考虑光波强度的叠加。图 3.1 为红外光线透过外延薄膜时的示意图。

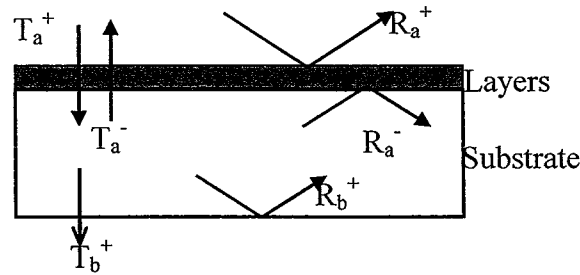


图 3.1 光通过外延薄膜时的传播示意图

所以，光通过外延层和衬底后总的透射率为

$$T_{total} = \frac{T_a^+ (1-H) T_b^+}{1 - R_a^- R_b^+ (1-H)} \quad (3.14)$$

由透射率 T_{total} 对波数作图便可得到材料的红外透射光谱。

光在外延层和衬底表面总的反射率为

$$R_{total} = R_a^+ (1-H) + \frac{T_a^+ T_a^- (1-H)^2 R_b^+}{1 - R_a^- R_b^+ (1-H)} \quad (3.15)$$

式中各个 R 值为各表面的反射率，各个 T 值为各表面的透射率，可由式(3.1) ~ (3.13) 计算，H 为外延层表面光波的散射损失，在本论文中，对于热处理后的样品，H 值一般小于 10%。

对于外延层的纵向组分分布，假定由外延层和衬底之间组分互扩散区和近表面组分线性分布区组成，并采用误差函数模型，给出纵向组分分布模型^[48]

$$x(z) = x_s + s(d-z) + (1-x_s - sd)(1 - (\text{erf}(\frac{2z}{\Delta z}))^3) \quad (3.17)$$

式中 $x(z)$ 为距界面为 z 处的组分； x_s ， d ， s 和 Δz 分别为外延层的表面组分、厚度、组分梯度以及扩散区的厚度。图 3.2 为采用纵向组分分布模型后的组分分布示意图^[48]。

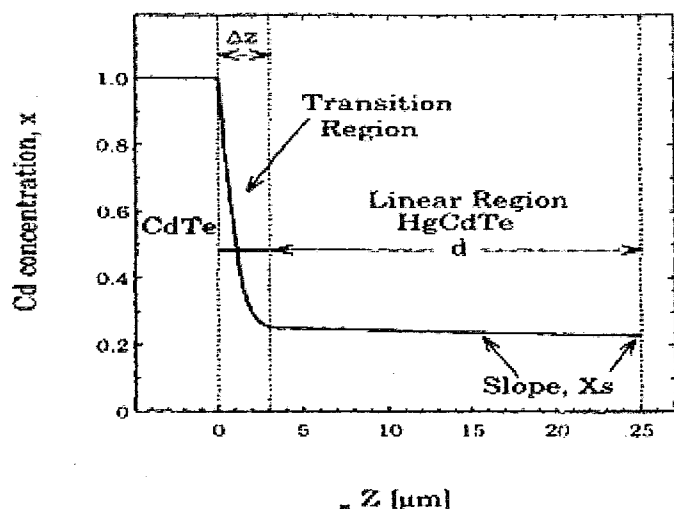


图 3.2 液相外延材料纵向组分示意图

3.1.2 热处理工艺

本实验所采用的样品是由垂直浸渍式液相外延生长工艺制备,该工艺是在较大的坩埚中,盛放大量的生长溶液(母液),外延时将衬底插入母液,在 $460\sim 480^{\circ}\text{C}$ 之间外延,外延结束后拉出衬底,母液在重力作用下与外延薄膜分离,外延层的组分由生长母液的配比控制,外延层的厚度由生长温度、降温速率以及生长时间控制。As 激活退火采用高压富 Hg 热处理方法,首先对样品进行彻底清洗,并用 2% 溴甲醇将表面腐蚀去除 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,然后将样品放入热处理系统。我们在本实验中采用的退火条件为,在饱和 Hg 蒸汽压下,首先对样品进行 400°C 左右的高温退火,时间在 $6\sim 11$ 小时之间,目的是使 As 进入 Te 位,从而达到激活 As 原子的目的,然后再通过 $250^{\circ}\text{C}/48$ 小时的低温热处理 (N 型退火)来消除汞空位。

3.1.3 结果与讨论

我们首先研究了相同的热处理条件对不同厚度外延薄膜的影响。图 3.3 中 (a)、(b) 分别为样品 Lpev146d、Lpev147a 的红外透射光谱, Lpev146d 的厚度 $d=18\text{ }\mu\text{m}$, Cd 组分 $x=0.2196$; lpev147a 的厚度 $d=9.2\text{ }\mu\text{m}$, Cd 组分 $x=0.223$, 从红外透射光谱可以看出,外延材料在经过相同的高温激活退火和低温 n 型退火后,其透射率都有了明显的提高,吸收边也向短波方向移动。厚样品(lpev146d)的吸收边移动不明显,薄样品(lpev147a)吸收边的变化则非常显著。

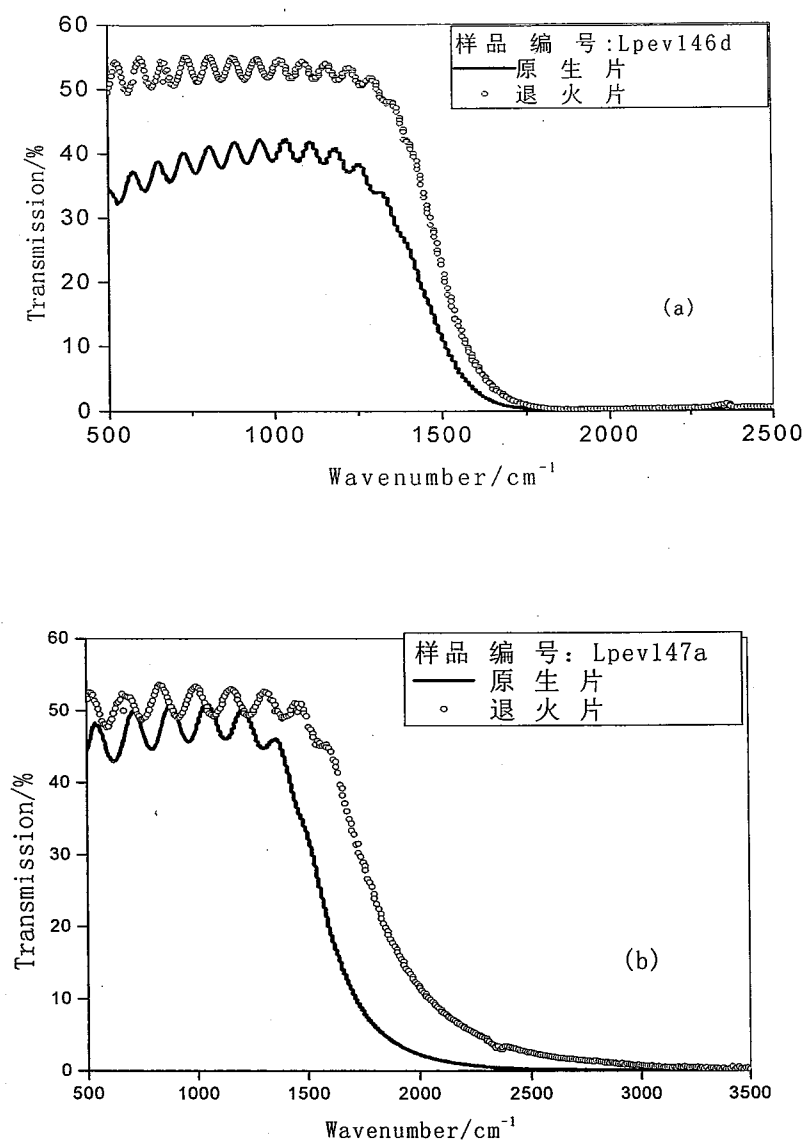


图 3.3 激活退火对不同厚度 HgCdTe 外延薄膜的影响。(a)厚度 $d=18\text{ }\mu\text{m}$, (b)厚度 $d=9.2\text{ }\mu\text{m}$ 。

经过退火——尤其是低温 n 型退火过程，消除了 Hg 空位，降低了自由载流子吸收，从而提高了透射率。从图 3.3 的红外光谱可以看出，不同厚度的外延层在经历相同的热处理后，其吸收边的变化是不一样的。经过大量的退火实验，我们得到了表观 Cd 组份的变化与样品厚度的关系，如图 3.4 所示。图 3.4 中的点是不同样品的实验结果，样品的 Cd 组分控制在 $x=0.20\sim0.22$ ，薄膜厚度为 $8\sim26\text{ }\mu\text{m}$ ，退火条件是在 400°C 下退火 9 个小时。横坐标代表不同的厚度，纵坐标是退火后表观 Cd 组份的增加量，表观组分是用工艺中常用的波数为 500cm^{-1} 的光

子能量等于禁带宽度得到的。图中的实线是手工添加的,目的是表明变化的趋势。

从图 3.4 可以看出,经过高温退火,所有样品的表观组分都增加了,这意味着器件的截止波长向短波方向移动。并且,对于不同厚度的样品,厚度越厚,表观组分的变化越小。对于薄样品 ($<10\ \mu\text{m}$),表观组分的变化最大可以达到 0.012,而对于厚样品 ($>25\ \mu\text{m}$),组分的改变的也在 0.004 以上。

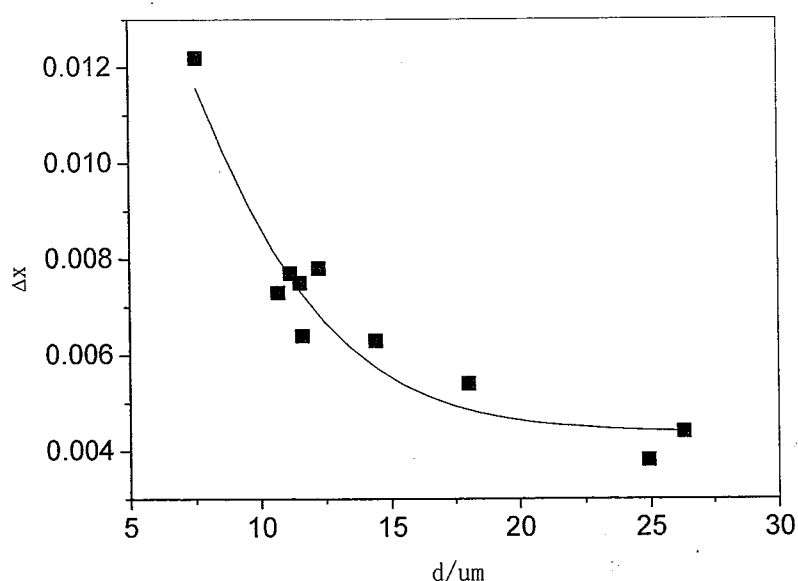


图 3.4. 不同厚度的 As 掺杂外延层经过相同退火后的 Cd 组分变化。

我们知道,在 HgCdTe 红外探测器的设计过程中,不同截止波长的探测器,其吸收层的厚度是不同的,如果外延薄膜需要高温退火处理,必须考虑退火对不同厚度外延层组分的影响。比如,从图 3.4 估算,假设要求器件在 77K 下的截止波长为 $10\ \mu\text{m}$,相应的 Cd 组分 $x=0.2254$,如果吸收层厚度为 $10\ \mu\text{m}$,那么在退火处理前,应将材料的表观组分控制在 $x=0.2174$;如果吸收层厚度为 $15\ \mu\text{m}$,那么在退火处理前,应将材料的表观组分控制在 $x=0.2204$ 。因此,在材料生长前,就需要考虑退火的影响。

图 3.5 是退火时间对外延材料组分的影响,图中采用了三片样品,厚度分别为 $18\ \mu\text{m}$ 、 $11\ \mu\text{m}$ 和 $9.2\ \mu\text{m}$ 。从原生片依次经过低温退火(n 型退火)、高温 6 小时、11 小时和 22 小时的退火。图 3.5 (a) 所示是三片样品的表观组分随退火时间的变化,图 3.5 (b) 是表面组分的变化,图 3.4(c)是近表面组分梯度的变化。这三个量的变化趋势是一致的,都是随着退火时间的增加而增大,这意味着随着

时间的增加, Cd 由衬底向外延层表面的扩散增加。值得指出的是, 样品越厚, 组分和组分梯度的变化量就越小, 比如, 经过长达 22 小时的高温退火, 厚度为 $9.2 \mu\text{m}$ 的样品的表观组分增加量为 0.026, 而厚度为 $18 \mu\text{m}$ 的样品的表观组分增加量仅为 0.005.

退火对外延层组分的影响, 理论上可以用 Cd 元素在 CdZnTe 衬底与外延层之间的互扩散过程来解释。扩散方程可以表示为:

$$\text{扩散方程: } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.18)$$

$$\text{初始条件: } C|_{t=0} = f(z) \quad (3.19)$$

$$\text{边界条件: } C|_{z \rightarrow -\infty} = 1 \quad (3.20)$$

$$\text{边界条件: } \frac{\partial C}{\partial z}|_{z=d} = 0 \quad (3.21)$$

公式(3.18)-(3.21)中 C 为 Cd 组分, t 为退火时间, D 为 Cd 的扩散系数, z 为距离衬底/外延层分界面的距离, d 为外延层厚度, f(z) 为退火前(原生)样品 Cd 组分的纵向分布。在一定的退火温度下, 扩散系数 D 基本保持不变。很显然, 退火时间越长, 互扩散的程度越大, 因为衬底的 Cd 组分高于外延层, 因此随着时间的增加, 外延层的 Cd 组分逐渐增加, 如图 3.5 (a)、(b)、(c) 中的实验结果。当退火时间相同, 外延层厚度不同时, 意味着公式(3.21)中的边界条件不同, 如果定性地去考虑, 外延层越厚, 退火过程中, 衬底对外延层的影响也越小, 图 3.5 中的实验结果也说明的这一趋势。

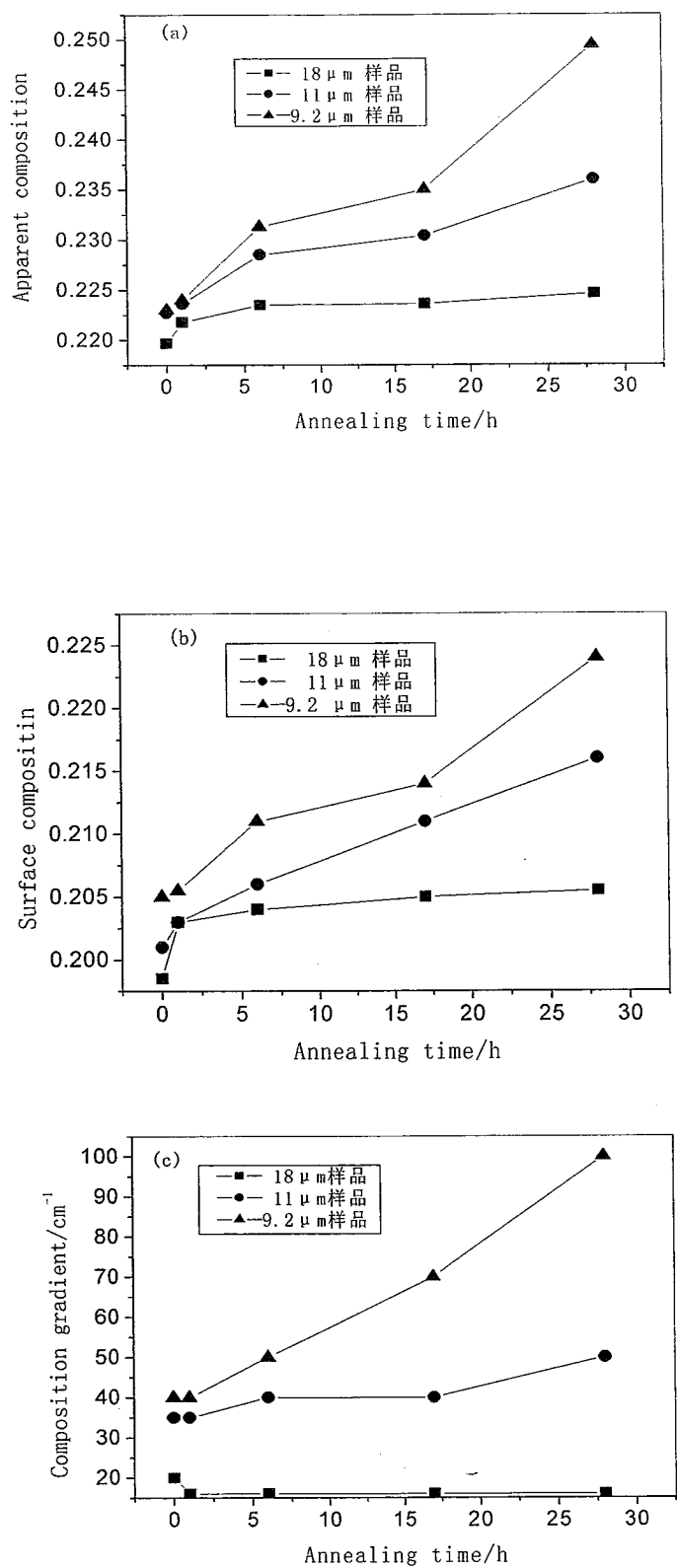


图 3.5 不同时间的热处理对 As 掺杂材料的表观组分、表面组分和组分梯度的影响

为了从理论上来说明组分扩散过程，我们对热处理过程中的组分互扩散进行了数值计算，假定外延材料初始表面组分设为 $X_s=0.20$ ， $d=18\ \mu\text{m}$ 。对于扩散方程式 (3.18) 扩散系数 D ，由于我们是在定性上验证热处理时间对 As 掺杂碲镉汞材料纵向组分的影响，同时我们重点考察的是在线性梯度区的变化，所以我们暂将扩散系数取作常数 $D=4\times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2/\text{sec}$ 。初始条件纵向组分按照组分分布模型存在纵向梯度，将 As 掺杂碲镉汞材料的厚度假定为 $d=18\ \mu\text{m}$ 。图 3.6 为 $d=18\ \mu\text{m}$ 的样品在经历不同时间退火后的组分分布图，从图中可以看出，在退火以后，样品的表面组分在不断增加，样品的纵向组分梯度略有增加，但不明显，这主要是由于样品的厚度较大，样品在退火过程中，衬底对外延层表面的影响较小。

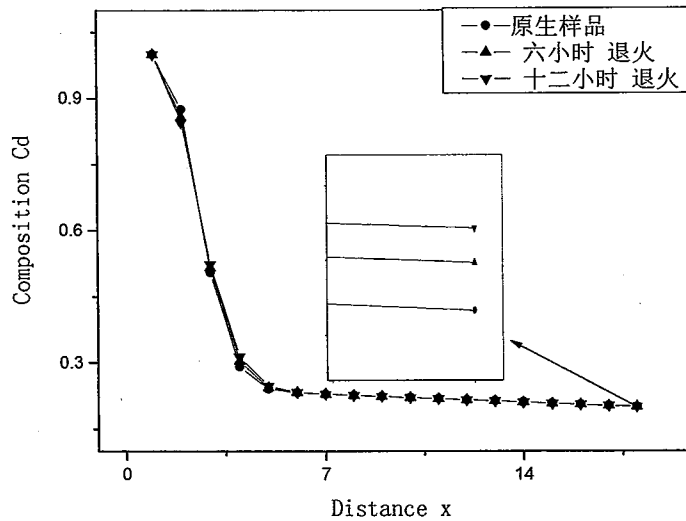


图 3.6 同一厚度样品不同时间退火的组分分布

下面我们通过改变外延材料的厚度，而初始条件和退火条件保持不变，也就是说在具备相同初始纵向组分分布的情况下，改变材料的厚度，看一下纵向组分随着退火时间的变化。从图 3.7 中，纵坐标代表外延材料中 Cd 组分，横坐标代表外延层中离衬底的距离。我们可以明确看出，样品厚度分别为 $18\ \mu\text{m}$ ， $16\ \mu\text{m}$ ， $14\ \mu\text{m}$ ， $12\ \mu\text{m}$ 时，在初始纵向组分分布相同的情况下，经过高温 12 小时的热处理后，其纵向组分变化不尽相同，厚度越厚，其纵向组分变化越不明显，厚度越薄的样品，其纵向组分变化越明显，从而使得组分梯度越大。

这个理论与我们试验的结果相吻合，这就使得我们对实验结果的正确性有了

更充足的把握。

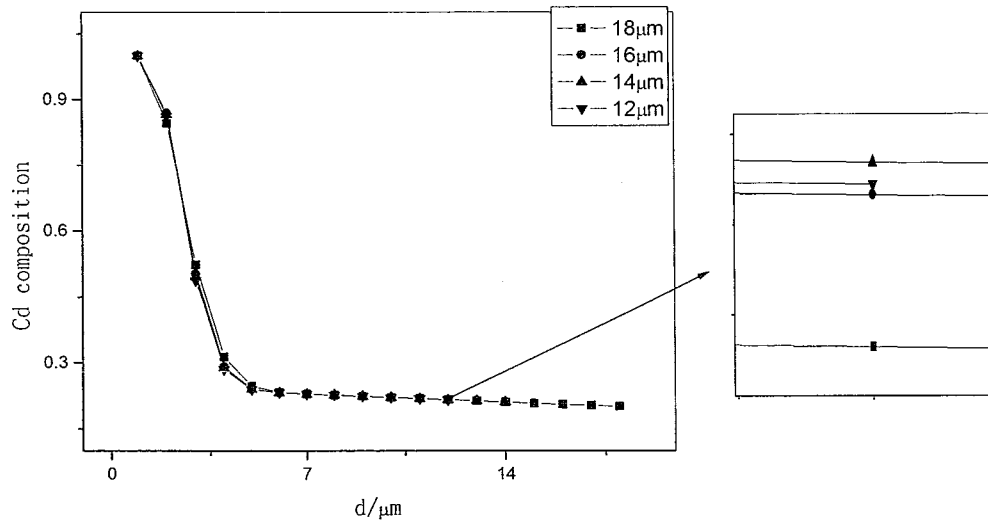


图 3.7 不同厚度经过相同热处理后的纵向组分分布

在以前巫艳等人做的热处理过程使 HgCdTe/CdTe 界面互扩散的一些工作中，曾对 Zanio 等人提出的扩散系数公式进行了修正^[49]，得到在 490℃ 热处理条件下的组分扩散系数 $D_{\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(490^\circ\text{C})} = 4 \times 10^{-3} \times 10^{-3x} \mu\text{m}^2/\text{sec}$ ，由于纵向组分变化最剧烈的区域集中在衬底与外延层的界面处，而在纵向组分的线性梯度区，其组分变化相对较小，因而作为定性分析，我们对组分扩散系数取为常数是合适的。高温退火对 As 掺杂碲镉汞外延材料纵向组分影响的测试和理论拟和是可信的。

3.2 两种计算外延层厚度方法的比较

红外透射光谱由于自身的便利，快速等特点被广泛用于碲镉汞外延层厚度和组分的测试，但实际上在利用红外透射光谱对外延材料组分和厚度的计算过程中，人们根据需要，计算方法分为两种，一种是在工艺生产过程中，根据 Hanson-Schmit 对禁带宽度在吸收光谱上的定义，即吸收系数等于 500cm^{-1} 时所对应的光子能量为依据计算材料的组分，这种方法的好处在于快捷便利，可以用来快速评价材料质量。另一种则是本章开始所论述的采用薄膜干涉理论、由多层模型和膜系传递矩阵理论相结合，通过对红外透射光谱的精确拟合，来给出外延材料表面组分，组分梯度，外延层厚度，互扩散层厚度等详细信息。本节重点就在

于研究这两者之间的差别，为以后的使用提供一个参照。

3.2.1 根据吸收系数 500cm^{-1} 时的光子能量计算组分和厚度

在工艺生产过程中，为了便于计算，人们习惯采用 Hanson-Schmit 对禁带宽度在吸收光谱上的定义，即吸收系数等于 500cm^{-1} 时所对应的光子能量为依据来计算材料的组分，实践证明这种计算方法具有一定的精确度，可在工艺生产过程中的对材料的组分进行粗略评价。以下是这种方法的具体计算过程：

首先利用透射光谱中的干涉峰来确定外延层的厚度，干涉峰周期与外延层厚度的关系式可表示为：

$$d = \frac{1}{2n\Delta\nu} \quad (3.22)$$

式中 d 为外延层厚度， n 表示材料的折射率， $\Delta\nu$ 表示干涉条纹的周期。然后在红外透射光谱中找出透射最大值 $T_{\max}$ ，而当吸收系数等于 $\alpha=500\text{cm}^{-1}$ 时，外延材料的透射率为

$$T = T_{\max} \exp(-500d) \quad (3.23)$$

外延层的厚度 d 带入(3.23)式，并在透射光谱中找出吸收系数等于 $\alpha=500\text{cm}^{-1}$ 所对应的波数，这一波数对应的光子的能量就是材料的禁带宽度，然后将获得的禁带宽度值带入 Hansen-Schmit 经验公式：

$$E_g = \frac{c\hbar}{\lambda} = -0.302 + 1.93x + 5.35 \times 10^{-4}T(1-2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3 \quad (3.24)$$

即可求得材料的 Cd 组分 x ，上式中的 T 为温度，测试是在室温下进行，取 $T=300\text{k}$ 。利用公式(3.22)-(3.24)可以得到 HgCdTe 液相外延薄膜的 Cd 组分。

3.2.2 结果与讨论

为了比较红外光谱拟和与工艺生产过程中采用的 500cm^{-1} 波数方法之间的差别，我们利用这两种方法分别计算出样品的厚度与组分，然后进行比较。

首先我们对样品 Lpev140b 的红外透射光谱进行拟和，通过组分分布模型获得外延层厚度 d 、外延层表面组分 X_s 、互扩散层厚度 Δz 、纵向组分梯度 s 和散射耗散 H ，然后保持互扩散层厚度、纵向组分梯度和散射耗散不变，将外延层厚度 d 减小，利用纵向组分分布模型计算出其对应的表面组分 X_s ，用获得的参数拟合出其对应的红外透射光谱。接着采用 3.2.1 节 500m^{-1} 波数的方法计算出薄膜干涉厚度

值 $1/(2n\Delta v)$ 和表观组分 X 。图 3.8 为样品 Lpev140b 的两种方法测试的厚度差随材料厚度减薄的变化。由于材料做成器件时，厚度一般要减薄到 $10\ \mu\text{m}$ 左右，所以在此我们取大于 $10\ \mu\text{m}$ 的结果。结果显示精确拟合的厚度要略大于干涉周期导出的厚度，差异一般在 $1\ \mu\text{m}$ 左右，数据的波动主要源于干涉峰位置的变动（未考虑折射率的变化）和手动确定峰值时引入的误差有关，同时也与外延层存在的组分互扩散层有关。

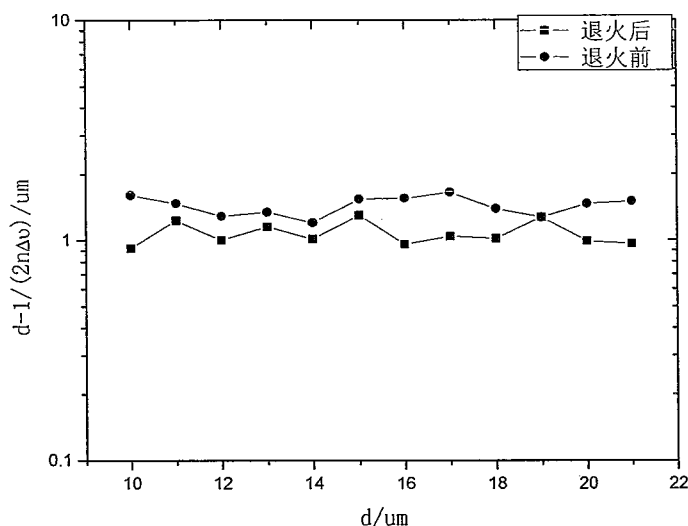


图 3.8 Lpev140b 退火前后的两种厚度计算结果比较

图 3.9 反映了样品 Lpev140b 表观组分 ($s=15\text{cm}^{-1}$) 随外延层厚度减薄时的变化，用 500m^{-1} 波数的方法计算出表观组分作为材料组分分布的一个综合表现要略大于其对应得材料表面组分，这是因为存在组分纵向梯度分布，从图中可以看出，要使表观组分可以更好的反映材料的组分，就要求材料纵向组分的分布要均匀，尽量使组分梯度保持不变，只有在工艺稳定时，才能将表观组分作为反映材料性能的一个指标；同时由于外延层的厚度大于干涉条纹确定的厚度，干涉条纹确定的厚度又大于材料作为器件吸收层的厚度，因而要想使这些数值比较精准，就要尽可能使材料生长和热处理工艺稳定和有效。

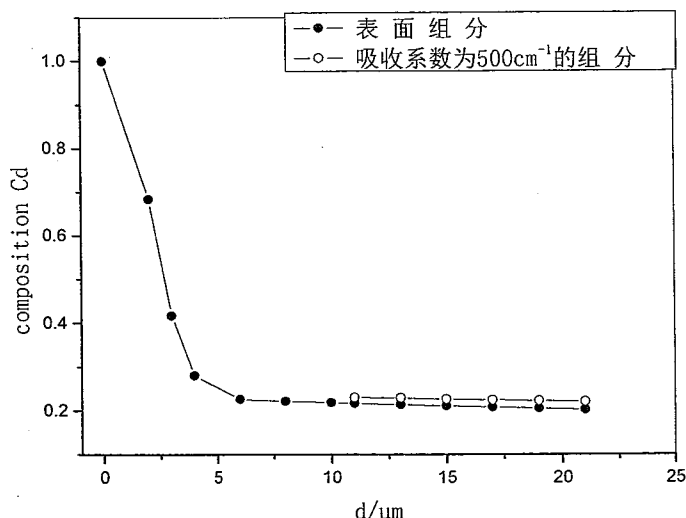


图 3.9 Lpev140b 退火前表面组分随厚度的变化

3.3 As 掺杂碲镉汞材料的电学性能研究

3.3.1 As 掺杂碲镉汞材料的霍尔测试

在半导体材料的物理研究中，霍尔效应作为一种直接而有效的方法被广泛应用。通过直接对磁阻电压和霍尔电压的测试，可以获得样品材料的一些基本物理参数，如载流子浓度、电阻率和迁移率等。并且通过研究这些物理参数随温度、磁场等外界条件的变化，可以获得该材料的许多重要的物理特性。

碲镉汞材料的电学参数作为材料性能表征的重要手段之一，目前我们的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光伏探测器主要采用 n^+p 结构，即在 p 型衬底上用离子注入而形成一个 n^+ 区。浓度过高，即使有非常小的反偏压，也会有很强的隧道效应，浓度过低，表面则很容易形成反型层和耗尽层，这样都会影响器件性能。P 型材料的输运研究，相对 n 型则要复杂很多，原因在于窄禁带半导体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中，电子的有效质量比空穴的要小很多，导致电子的迁移率比空穴高出两个数量级。因而在室温下，p- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料由于热激发存在而呈现 n 型，随着温度的降低，本征载流子数目不断减少，电子和空穴的数目不再相等，最终在低温下材料呈现出 p 型，材料的霍尔系数也随温度降低，经历了一个有负转正的转变过程。

霍尔测试按照测量分析的目的不同，可以分为常规测试和变温测试。

常规测试是分别在常温和 77K 液氮温度两个条件下进行，液氮温度是通过把样品直接浸入液氮中而得到的。常规测试用来对材料进行快速测量，得到材料的载流子浓度、迁移率等一些基本参数。通过常规测试，可以对材料的电性做出快速基本的判断，从而可据此来调整材料的生长、退火等工艺。

变温测试是把样品接触良好地放置在可控温杜瓦的冷头上，并处于真空环境中，冷头的背面放置有温度探测器，温度探测器与冷头相连，测温和控温精度可达 0.1K。氮循环 APD 制冷机和 Lakeshore330 温控仪控制冷头，即样品的温度。测量时可以采用一边降温一边测量的方法测量霍尔系数、电阻率等随温度的变化，也可以采用一边升温一边测量的方法。通过变温霍尔测试，可以得到碲镉汞材料的“冻出”温度、和载流子浓度、电阻率、迁移率随温度的变化，通过简单的计算可以得到受主能级（对 P 型碲镉汞而言），采用单受主模型可以得到更精确的受主浓度、残余施主浓度和受主能级，从而可对材料的性质做出更深入、准确地评价。

3.3.2 测试过程与讨论

实验前，首先使用 HP-600 自动划片机或者手工切割一块面积大于 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 的正方形材料，以保证所测结果的可信性，另外，为了避免油污及其他杂质原子的玷污，还需要对样品进行仔细的清洗，然后对清洗后的样品进行红外透射光谱测试，确定所测样品的总厚度，以及相应组分。

样品清洗步骤如下：1) 三氯乙烯热浴三次，2) 甲醇热浴三次，3) 0.2% 溴甲醇腐蚀 30 秒，4) 甲醇清洗，5) 异丙醇加热取片。

样品清洗的过程虽然简单，但也需特别仔细。不管表面油污还是样品腐蚀过程中的表面氧化，都会对测量结果造成一些不可逆转的影响，所以腐蚀后样品的清洗一定要快速，且注意与空气隔绝。清洗后，待样品厚度与组分的信息确定后，开始在样品表面上用制作电极，进行常规或变温霍尔测试。同时，清洗和腐蚀后的样品，最好尽快进行测试，以免搁置太久造成表面氧化或反型。

图 3.10 为样品 Lpevl46b 和 Lpevl47a 的变温霍尔测试，图中横坐标为温度的倒数，纵坐标为霍尔系数，需要指出的是图中所取的都是霍尔系数的绝对值。在对这两个样品进行高低温 As 激活退火以后，对其进行了变温霍尔测试，在此

我们分析霍尔系数随温度的变化。从图中可以很容易看到，在高温时，材料处于本征激发区，具有很高的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，材料的电子浓度骤减，但由于电子相对空穴，有着较高的迁移率，故此时霍尔系数依然为负值，此阶段为混合导电区；当温度低于 70K 时，此时空穴导电占了主导地位，霍尔系数由负变正，表明材料也有电子导电为主的 n 型转换成空穴导电为主的 p 型，霍尔系数在一定范围内保持稳定值，此时的载流子迁移率要比高温时低两个数量级以上；当 $T < 50K$ ，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。

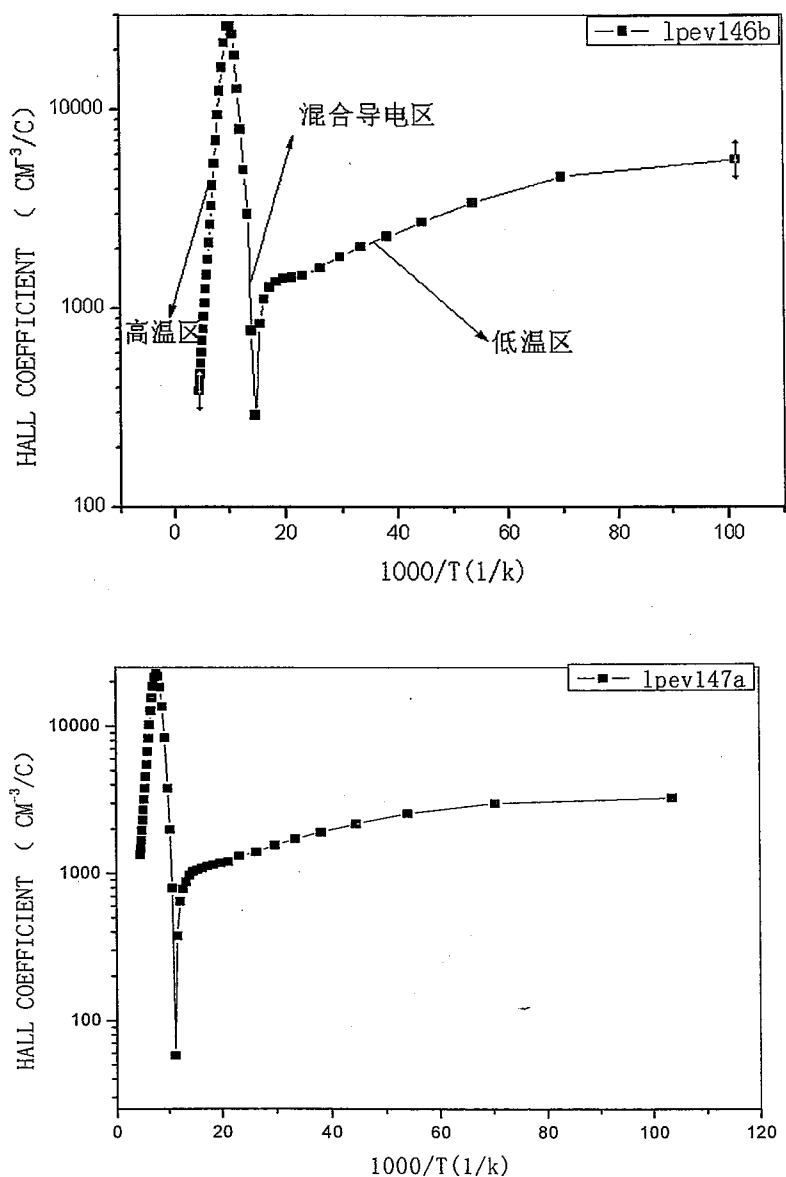


图 3.10 不同样品的变温霍尔浓度与温度的关系

在实验中，经过长时间高温退火后，材料汞空位已经完全消除，由变温霍尔测试可知，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，这表明实验所得样品经过富汞高温（400 °C）退火和 250 °C N 型退火，其中 As 原子已经被激活，占据 Te 位成为受主，表现为 P 型电学性质。

对于低浓度掺杂的 P 型 HgCdTe，霍尔测量经常会出现一些反常的现象。在我们的实验中，也观察到此类现象。如图 3.11 所示，这些经过高低温热处理后的材料，在低温下并没有表现出 p 型，霍尔系数一直为负值。出现这些情况的原因比较多，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，同时迁移率也较高。出现这种反常现象原因可能出在材料生长，热处理，化学腐蚀，清洗，及相应存储过程中引起表面的负电荷。因而这也要求我们对工艺流程必须严格要求，尽量减少人为的失误造成材料的变性。

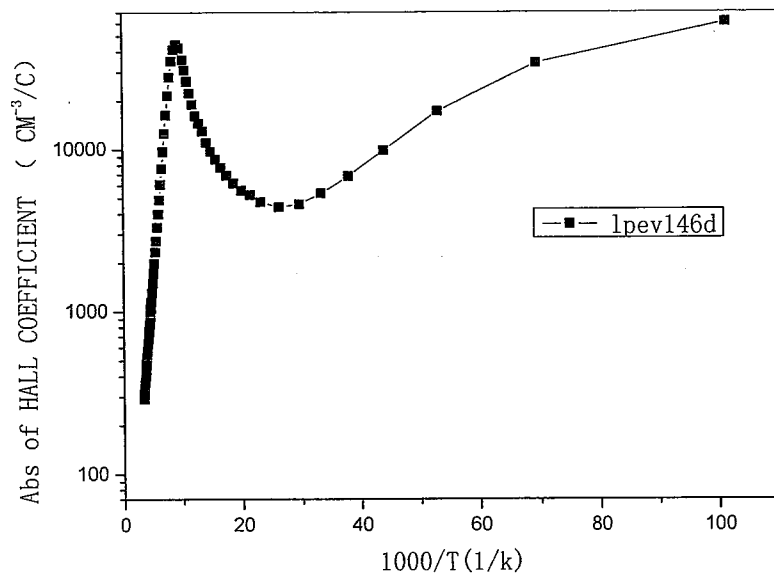


图 3.11 样品 Lpev146d 的反常变温霍尔曲线

3.4 不同液相外延方式生长的材料比较

在进行碲镉汞液相外延方式的选择上，目前我们在采用富碲母液时，主要使用水平推舟式和垂直浸渍式两种，这两种方式相比，各有特点，水平推舟式装置比较简单，外延过程更易控制，同时外延出来的材料组分均匀性更好；垂直浸渍式外延工艺较为复杂，外延结束后母液粘连现象较少，可以同时进行多片外延，并可用于富碲和富汞两种母液的外延。

为了比较两种方式外延材料的质量，对外延工艺有更好的评价，我们对两种方式生长的材料进行了相同时间的高温（400℃，9 小时）热处理，并对大量经过热处理的样品进行了统计，下面就是我们统计出来的一些结果，统计结果按照样品厚度不同分为 10 μm~12 μm，12 μm~14 μm，14 μm~16 μm，16 μm~18 μm，18 μm~24 μm 五组。

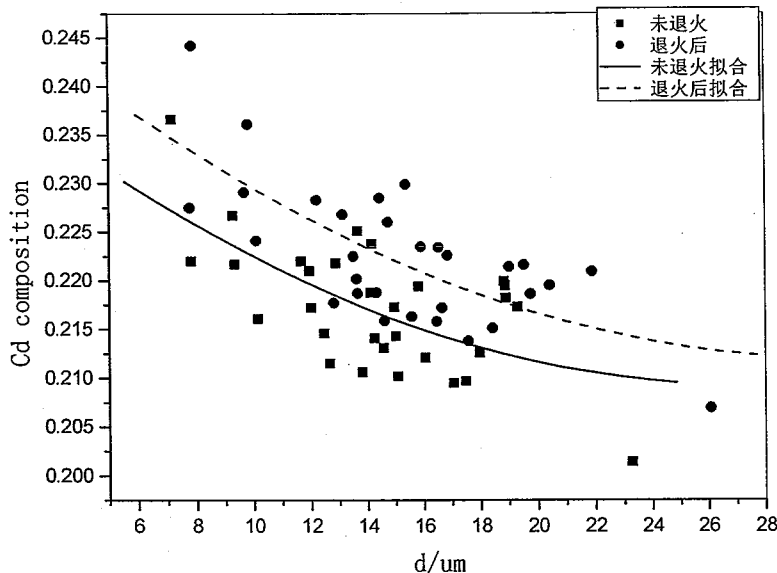


图 3.12 水平推舟液相外延材料退火前后的组分与厚度关系

从图 3.12 中可以得到水平推舟液相外延材料，在厚度 $d=10\ \mu\text{m}\sim 12\ \mu\text{m}$ 退火前后相差 0.006，在厚度 $d=12\ \mu\text{m}\sim 14\ \mu\text{m}$ ，退火前后相差 0.005，厚度在 $14\ \mu\text{m}\sim 16\ \mu\text{m}$ ，退火前后组分变化，退火前后相差 0.005；在厚度 $d=16\ \mu\text{m}\sim 18\ \mu\text{m}$ ，退火前后组分变化，退火前后相差 0.003；在厚度 $d=18\ \mu\text{m}\sim 24\ \mu\text{m}$ ，退火前后组分变化，退火前后相差 0.003；

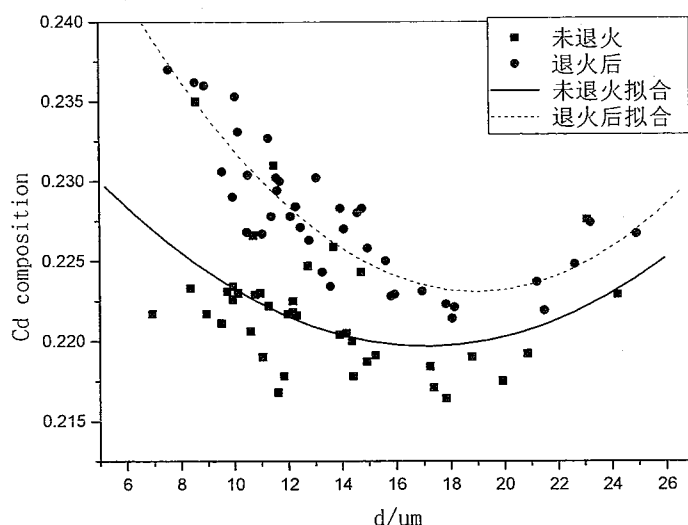


图 3.13 垂直浸渍液相外延材料退火前后的组分与厚度关系

从图 3.13 中可以得到垂直浸渍液相外延材料，厚度 d 是在 $10\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ 的样品，退火前后相差 0.009，厚度 d 是在 $12\ \mu\text{m} \sim 14\ \mu\text{m}$ ，退火前后相差 0.005，厚度 d 是在 $14\ \mu\text{m} \sim 16\ \mu\text{m}$ ，退火前后相差 0.008，厚度 d 是在 $16\ \mu\text{m} \sim 18\ \mu\text{m}$ ，退火前后相差 0.006，厚度 d 是在 $18\ \mu\text{m} \sim 24\ \mu\text{m}$ ，中退火前后相差 0.004。

表 3.1 为两种不同外延方式生长出的材料退火前后组分差的比较，从表中可以看出，总体上水平推舟式液相外延的材料在退火前后的组分差异要略小于垂直浸渍液相外延方式的。

这种差异主要来自两种外延方式的工艺不同，使得外延后的材料在组分分布等方面存在一些差异，这就要求在器件制作过程中要注意到这些差异，才能为提高器件性能和各方面参数提供更好的依据。

表 3.1 不同外延方式材料组分随厚度与截止波长变化的关系

截止波长 厚度	水平推舟式			垂直浸渍式
	$10.5\ \mu\text{m}$	$12.5\ \mu\text{m}$	$14.5\ \mu\text{m}$	$10.5\ \mu\text{m}$
$10 \sim 12\ \mu\text{m}$	0.006			0.009
$12 \sim 14\ \mu\text{m}$	0.005	0.003	0.006	0.005
$14 \sim 16\ \mu\text{m}$	0.005	0.004	0.004	0.008
$16 \sim 18\ \mu\text{m}$	0.003	0.005	0.006	0.006
$18\ \mu\text{m}$ 以上	0.003	0.004	0.004	0.004

3.5 结论

在本中，利用垂直浸渍式液相外延生长设备提供的 As 掺杂 HgCdTe 材料，对其分别进行了各种不同条件的激活退火热处理，试验结果显示，由于激活退火热处理会使得外延材料出现组分互扩散，在相同温度和相同时间的热处理条件下，外延层的厚度越厚，热处理对材料组分的影响越小：在进行 9 小时高低温退火热处理时，对于薄样品 ($d < 10 \mu\text{m}$) 表观组分的变化最大可以达到 0.012，而对于厚样品 ($d > 25 \mu\text{m}$)，组分的改变的也在 0.004 以上。在相同温度不同时间的热处理过程中，随着时间增加，材料的组分变化也随之增加，同时，外延层越厚，表面组分、组分梯度的变化也相应的减小。

用 MATLAB 软件对热处理过程中的组分互扩散进行了模拟，结果显示在退火以后，样品的表面组分在不断增加，样品的纵向组分分布略有增加，但不明显；在初始纵向组分分布相同的情况下，经过高温 12 小时的热处理后，其纵向组分变化不尽相同，厚度越厚，其纵向组分变化越不明显，同时在纵向组分梯度分布上，厚度越薄的样品，其纵向组分变化越明显，从而使得组分梯度越大。

比较了精确的红外光谱拟和与工艺生产过程中采用的 500cm^{-1} 波数之间的差别，利用这两种方法分别计算出样品的厚度与组分，结果显示精确拟合的厚度要略大于干涉周期导出的厚度，差异一般在 $1 \mu\text{m}$ 左右，数据的波动主要源于干涉峰位置的变动（未考虑折射率的变化），和手动确定峰值时引入的误差有关，同时也与外延层存在的互扩散层有关；随外延层厚度减薄，表观组分作为材料组分分布的一个综合表现要略大于其对应得材料表面组分，这是因为存在组分纵向梯度分布。

对 As 掺杂 HgCdTe 材料热处理前后进行了变温霍尔测试，从而验证了高低温热处理使的材料中的 As 可以被激活到 Te 的位置，同时也分析了样品热处理经常出现的表面反型现象，也为低浓度掺杂 p 型材料的应用提供了支持。

比较了两种不同外延方式生长出的材料退火前后组分差，总体上水平推舟外延的材料在退火前后的组分差异要略小于垂直浸渍液相外延方式。

本论文的实验结果可以为 HgCdTe 材料中生长的组分控制和长波红外探测器的研制提供依据。

第四章 热处理对汞空位 P 型材料的影响

4.1 自由载流子吸收

按导电类型，非掺杂碲镉汞材料分两种，一种是剩余施主为主的 n 型材料和以汞空位为主的 p 型材料。汞空位 P 型材料作为非掺杂材料，其剩余杂质为受主型点缺陷，浓度依赖于原材料的纯度和材料合成工艺以及生长工艺条件。

汞空位的吸收可以用自由载流子吸收的理论来解释，电子（空穴）在导带（价带）的带内跃迁所伴随光吸收的过程，成为自由载流子吸收，通常这种过程发生在远红外波段。无论从经典的角度还是量子力学的角度看，完全自由载流子不呈现电阻现象，不吸收光，只有载流子被散射而呈现电阻时，才会吸收光。

对于碲镉汞外延产品，由于纵向组分分布的不均匀性的存在，在计算自由载流子吸收时必须加以考虑。自由载流子特征是它具有一个单调的谱线，但在我们测量的碲镉汞外延样品透射光谱中，无论是 p 型还是 n 型都没有结构特征谱，说明载流子吸收是从同一带内（导带或价带）的一个 k 态跃迁到另一 k 态，自由载流子吸收是一种间接跃迁过程，随吸收或放出一个声子或者缺陷参与作用的二级跃迁过程。

对 n 型碲镉汞材料，自由载流子吸收包括有：

声学声子吸收

$$\alpha_{AD} = B\Xi_{\mu}^2\kappa_B T(\rho v_{\square}^2)^{-1} \quad (4.1)$$

极化光学声子吸收

$$\alpha_{op} = 3B\pi e^2 \hbar^2 \varepsilon_0^{-1} m^{*-1} (\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}^{-1} - 1) \omega_{LO} \omega^{-1} \chi_{op} \quad (4.2)$$

电离杂质吸收

$$\alpha_I = 3B(\pi e^2 \hbar^2 \varepsilon_0^{-1} m^{*-1})^2 N_I (\hbar \omega)^{-2} \quad (4.3)$$

形变势吸收

$$\alpha_{OD} = BD^2 \hbar (\rho \omega_{TO})^{-1} \chi \quad (4.4)$$

式中 $B = 4\sqrt{2m^*} e^2 N (3nc\hbar^2)^{-1} (\hbar\omega)^{-3/2}$ ，其他各参量见附录和文献^[50]。由式 (4.1) - (4.4) 可得电子吸收截面 σ_n 。

对 P 型碲镉汞轻重空穴带间和重空穴带间带内的载流子跃迁对自由载流子吸收的影响不能忽略，当碲镉汞的组分 $x < 0.4$ 时，轻重空穴带间跃迁吸收截面 σ_{v2vl} 为^[51]：

$$\sigma_{v2vl} = \frac{4\alpha_k K^2 p^2}{3nE} \left(\frac{dE}{dK} \right)^{-1} \alpha_s^2 \left[\exp \frac{E_{vl}(K_p)/k_B T}{N_v} \right] \quad (4.5)$$

式中 $N_v = 2(2\pi m_{kk}^* kT / \hbar^2)^{3/2}$ 是价带的终态态密度，其他物理量的意义见文献。

对 $x > 0.4$ 的碲镉汞晶体，在计算过程中必须考虑波矢 k 高次项的贡献^[52]：

$$\sigma_{v2vl} = K \eta^{1/2} (1 + \eta^{1/2}) \exp[-\gamma \eta (1 + \eta)] [1 - \exp(-\beta \eta)] \quad (4.6)$$

式中 $K = \frac{1}{137\sqrt{\varepsilon}} \frac{1}{PN_v} \sqrt{\frac{3}{2}} E_g$ ， $\gamma = \frac{3}{2} \hbar^2 E_g^3 m_v^* E_p kT$ ， $\beta = E_g / k_B T$ ， $\eta = \hbar\omega / E_g$ ，

$$E_p = \frac{2m_0 P^2}{\eta^2}。$$

$$\text{重空穴带内吸收截面 } \sigma_{vl} = \frac{e^3}{4\pi c n \varepsilon (m_{kk} / m)^2 \mu_p} \quad (4.7)$$

由电子和空穴的吸收截面，p 型碲镉汞液相外延薄膜的自由载流子吸收系数

$$\alpha_p = (\sigma_{v2vl} + \sigma_{vl}) P_p + \sigma_n N_p \quad (4.8)$$

式中 σ_p 为空穴吸收截面， N_p 和 P_p 分别为 p 型碲镉汞材料中的电子浓度和空穴浓度，有电中性条件可知，对 p 型材料：

$$P_p = n_i^2 / P_p + \frac{N_a}{1 + \frac{gP_p}{N_v} \exp(E_a / k_B T)} - N_d \quad (4.9)$$

$$N_p = n_i^2 / P_p$$

式中 g 是基态简并因子, E_a 是受主电离能, N_a 是 p 区受主浓度, N_d 是 n 区的施主浓度, n_i 是本征载流子浓度。由 (4.1) 到 (4.9) 式可计算出碲镉汞外延薄膜的自由载流子吸收系数。

非掺杂型碲镉汞中间的汞空位作为受主点缺陷, 其浓度可以通过热处理工艺来调整和控制, 当热处理后的汞空位浓度远低于剩余施主浓度时, 材料呈现 n 型, 反之当汞空位浓度远高于剩余施主浓度时, 材料呈现 p 型。

为了分析热处理对汞空位 P 型材料红外透射光谱的影响, 首先我们用垂直浸渍液相外延设备生长出汞空位碲镉汞材料, 其生长工艺步骤和 As 掺杂材料的类似。

影响汞空位 P 型材料红外透射比的因素有很多, 包括汞空位浓度、材料本身表面的平整型和组分梯度分布等, 我们需要对这些因素进行单独分析, 以确定其影响。所以本章节的内容也是依此来安排。

4.2 汞空位材料的红外透射光谱

4.2.1 汞空位材料红外透射的测试

本文所用样品均采用垂直浸渍液相外延生长, 将生长后的汞空位碲镉汞材料经过清洗以后分别进行 n 型退火, 和 n 型+弱 p 型退火, 从而使得材料内部的汞空位浓度发生变化, 然后用 Nuxus670 傅立叶变换红外光谱仪测量汞空位材料的红外透射光谱, 如图 4.1 所示。样品分别是 Lpev131d: $d=18 \mu\text{m}$, $x=0.20$ 和 Lpev133a: $d=19.70 \mu\text{m}$, $x=0.205$ 。从透射光谱曲线中, 可以很明显的看出光谱透射率的变化, 其退火前后的透射率差异达 15% 以上。导致这些变化的原因很多, 包括杂质、组分的均匀性、自由载流子浓度、晶格振动和表面态等。

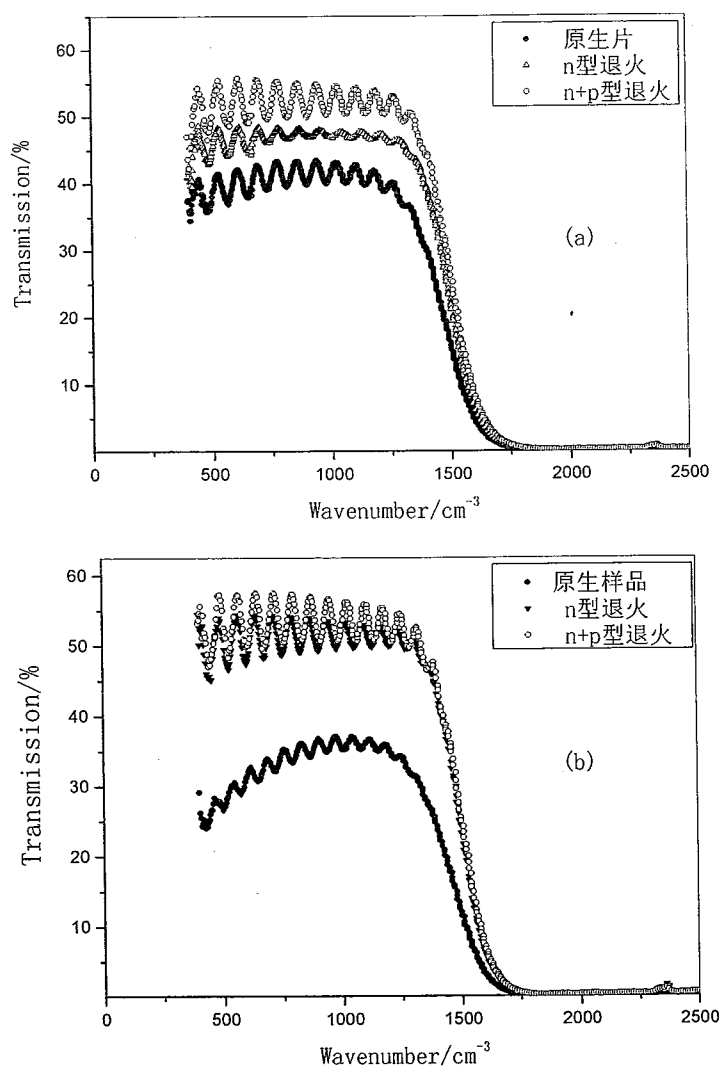

 4.1 不同热处理的透射光谱变化 (a) $d=18\mu\text{m}$ (b) $d=19.7 \mu\text{m}$

表 4.1 和表 4.2 分别列出了 Lpev131d 和 Lpev133a 热处理前后载流子浓度的变化, 从表中可以看出, 在退火前, 材料均呈现汞空位为主的强 p 型, 在经过低温退火后, 其都转变为剩余施主为主的 n 型材料, 其中 Lpev131d 退火前后的载流子浓度分别为 10^{17} cm^{-3} 变为 10^{14} cm^{-3} ; 而 Lpev133a 则由 10^{19} cm^{-3} 变为 10^{15} cm^{-3} 。而由它们的红外透射光谱也可以看出, 其退火前后的红外透射率均发生明显的变化, 对于这种透射率的提高, 原因可能很多, 比如组分分布的变化, 材料表面平整型的影响, 汞空位浓度的变化等。对于汞空位 P 型碲镉汞材料来说, 到底哪一种在分析时应该重点考虑, 哪些因素可以忽略, 这是我们这章所重点关注的。

表 4.1 原生片霍尔测试结果

样品编号	组份	薄膜厚度 (μm)	300K 霍尔浓度 (cm^{-3})	300K 霍尔迁移率 (cm^2/Vs)	77K 霍尔浓度 (cm^{-3})	77K 霍尔迁移率 (cm^2/Vs)
Lpev131d	0.2207	17.85	$-2.261\text{E}+16$	$-5.996\text{E}+03$	$1.357\text{E}+17$	$3.965\text{E}+02$
Lpev133a	0.2223	19.275	$-7.532\text{E}+18$	$-9.049\text{E}+02$	$1.460\text{E}+19$	$2.930\text{E}+02$

表 4.2 n 型热处理后的霍尔测试结果

样品编号	组份	薄膜厚度 (μm)	300K 霍尔浓度 (cm^{-3})	300K 霍尔迁移率 (cm^2/Vs)	77K 霍尔浓度 (cm^{-3})	77K 霍尔迁移率 (cm^2/Vs)
Lpev131d	0.2207	17.85	$-5.034\text{E}+16$	$-1.061\text{E}+04$	$-8.898\text{E}+14$	$-1.598\text{E}+05$
Lpev133a	0.2223	19.275	$-1.794\text{E}+16$	$-1.043\text{E}+04$	$-1.791\text{E}+15$	$-6.487\text{E}+03$

4.2.2 材料表面平整性对红外透射的影响

为了分析表面平整型对材料红外透射率的影响，我们选择样品 Lpev226 ($d=10\ \mu\text{m}$, $x=0.2315$) 进行试验，我们对经过热处理后的同一块样品分成两部分，一部分表面粗糙，另一部分表面平滑，如图 4.2 和图 4.3，然后分别进行红外透射光谱的测试。

从测试的红外透射光谱可以看出，表面平滑的样品透射率要大于表面粗糙的样品，但这部分差异不到 5%，而在上节中，我们对样品 lpev131d 和 lpev133a 退火前后光谱测试中，它们的透射率差异都在 15% 以上，所以很明显这应该不是材料表面平整性所引起的，

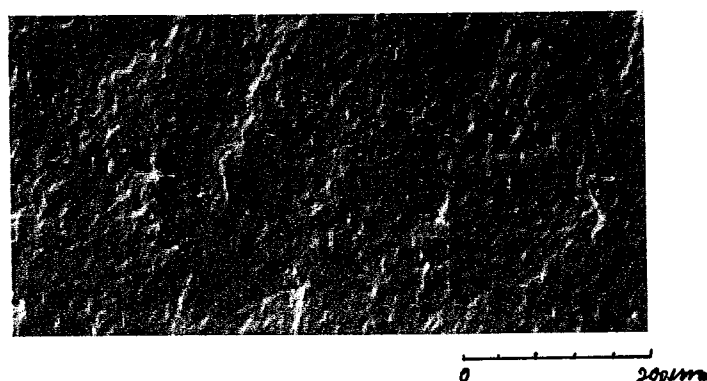


图 4.2 显微镜下样品 Lpev226 的平滑表面部分

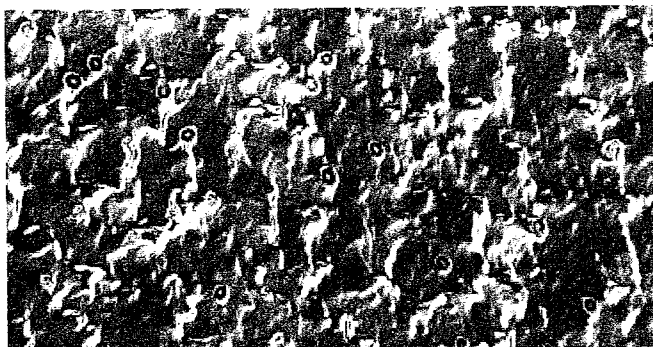


图 4.3 显微镜下样品 Lpev226 的不平滑表面部分

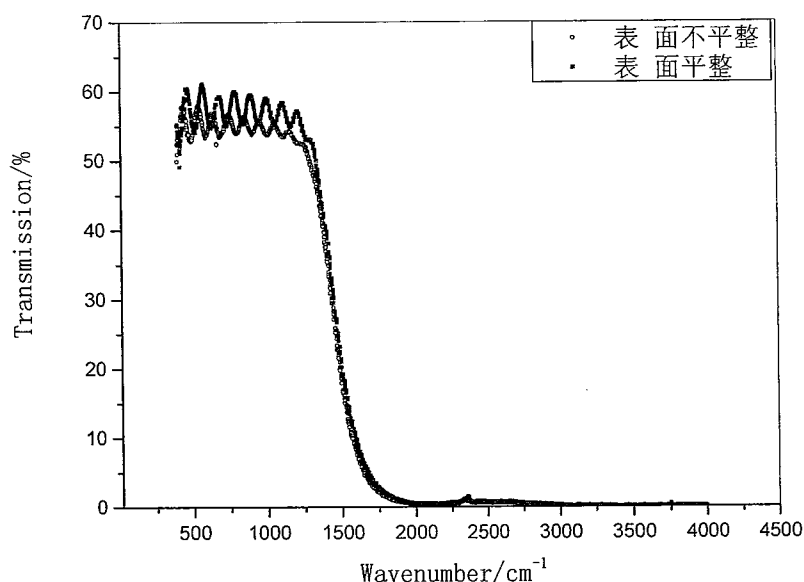


图 4.4 样品 Lpev226 的红外透射光谱

4.2.3 热处理前后组分波动

针对汞空位样品热处理前后红外透射率的差异，还有一个可能的原因是退火前后 Cd 组分的变化，因为组分的变化会引起材料折射率的改变，从而影响透射率。我们可以通过计算来获得组分波动引起的透射率变化，以 Lpev133a 为例，热处理前后的组分波动大约为千分之二，在不考虑组分纵向梯度的情况下，我们用有关理论公式，计算出样品组分波动引起的光学常数折射率和吸收系数的波动值，然后利用理想的片状样品在空气中透过率的理论计算公式：

$$T = \frac{(1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \cdot \exp(-2\alpha d)} \quad (4.10)$$

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (4.11)$$

可以计算出千分之二的组分波动引起的透射率变化在 5% 之内，同时在对样品 Lpev133a 的进一步热处理（温度相近，时间相同）却不再看到“组分”的变化，这表明材料透射率的变化并不是来自组分的波动。

综合 4.2.1、4.2.2 和 4.2.3 节的分析结果，可以判断，透射光谱的变化应当是来自材料吸收系数的变化，即汞空位对价带顶能带结构（带尾）的影响，而且这种变化出现在汞空位浓度大于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以后。

由于自由载流子的吸收系数与波长呈指数增长关系，该吸收对禁带宽度附近的带间跃迁吸收的影响较小。对于光电探测器，由于吸收层的掺杂浓度设计在 10^{15} cm^{-3} 量级，因而自由载流子的吸收对器件响应光谱的影响可以忽略不计。

4.3 X-ray 测试

在 4.2.1 节对 Lpev133a 不同热处理后的红外透射测试中，可以看出汞空位材料在经过低温退火后，其红外透射光谱变化并不明显，为了能更准确的测试出其组分的变化，我们尝试采用 x 射线衍射来确定。

x 射线用于晶体材料特性的研究已有相当长的历史，自从碲镉汞材料被合成以后，人们就把 x 射线作为一种评价其晶格结构和组分的手段而广泛使用。其中的衍射曲线半峰宽（FWHM）和衍射强度空间分布（貌相）的均匀性作为评价材料性能参数的两个最基本指标，半峰宽反映了材料晶格完整程度，而衍射强度空间分布则反映了材料中的缺陷和应力。

在此我们主要来测试低温热处理前后材料的组分的变化，由于在 n 型消除汞空位退火和 n^+p 型退火后材料的组分变化非常小，一般不大于千分之二，所以我们尝试用 x 射线三轴衍射来测试其晶格常数的变化，从而得出其组分的变化。

图 4.5 为 Lpev133a 在经过不同热处理前后的 x 射线衍射倒易空间图像，衍

射面为 (333) 面, x 射线衍射倒易空间图像是由一系列衍射等强度的闭环曲线组成, 其分布图包含了材料结构的丰富信息。具体试验过程为将经过 n 型退火和 n⁺p 型退火的两个 Lpev133a 样品放在一起, 测试两个紧挨的点。图中纵坐标为角度 ω 的变化, 代表了样品表面晶向的差别, 横坐标为 2θ , 则代表材料晶格常数的变化。图中点 A (-3.5, 12.5) 弧秒, 点 B (352, -0.3) 弧秒分别代表了两个样品的最强衍射峰位置。

由图我们可以得到 Ω 变化为 348.5 弧秒, 2θ 变化为 12.8 弧秒, 我们由布拉格散射公式

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (4.12)$$

将面间距 d 换成碲镉汞的晶格常数 $a = 3\sqrt{3}d$, 有理论可查的

$$a = 6.46136 + 0.01999x \quad (4.13)$$

对公式 (4.12) 进行微分, 得到

$$\Delta a = a \cdot c \tan\theta \cdot \Delta\theta \quad (4.14)$$

并将测得的 θ 的变化值 12.8s 带入公式 (4.14), 得到 $\Delta a = 5 \times 10^{-4}$, 然后将公式 (4.13) 微分,

$$\Delta a = 0.01999 \cdot \Delta x \quad (4.15)$$

从而可以获得组分的变化值为百分之二以上。而在红外透射光谱中, n 型退火与 n⁺p 型退火的样品的组分在透射光谱上没有什么差别。由于 x 射线衍射是通过对晶格常数变化的测试来确定材料中 Cd 组分的变化, 因而这一结果得出现, 原因可能是多方面的, 目前还不能给出一个明确的结果, 要想彻底能清楚原因, 还需要更多的试验验证才行。

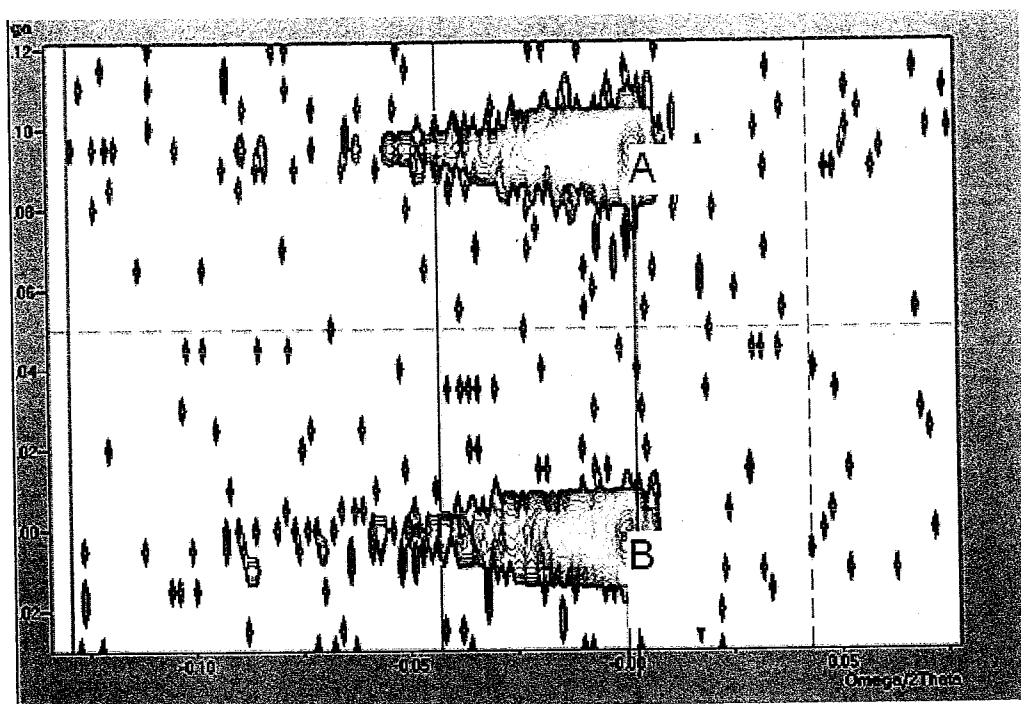


图 4.5 Lpev133a 的 x 射线衍射图像

4.4 总结

通过对汞空位样品 Lpev133a 和 Lpev131d 不同热处理条件下红外透射光谱的分析, 我们得到在退火前后, 其中 Lpev131d 退火前后的载流子浓度分别为 10^{17}cm^{-3} 变为 10^{14}cm^{-3} ; 而 Lpev133a 则由 10^{19}cm^{-3} 变为 10^{15}cm^{-3} 。

通过对样品 Lpe1256 的红外透射光谱测试, 对于同一块样品, 仅有表面平整型引起的红外透射光谱变化不超过 5%, 而对于热处理前后汞空位材料的透射率差异则在 15% 以上, 因而在实验中可以排除材料表面平整性对透射率的影响。

由于热处理前后, 样品的组分差别在千分之二以内, 而我们用有关公式计算出千分之二的组分差异引起的透射率差别在 5% 以内, 同时对样品进一步的热处理不再看到有组分的变动, 因而组分波动并非材料透射率变化的首要原因。

透射光谱的变化应当是来自材料吸收系数的变化, 即汞空位对价带顶能带

结构（带尾）的影响，而且这种变化出现在汞空位浓度大于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以后。

第五章 全文总结

热处理对液相外延 P 型材料碲镉汞的影响主要存在两方面，一是对 As 掺杂碲镉汞 P 型材料的影响，一是对汞空位碲镉汞 P 型材料的影响。本论文的主要内容也主要围绕这两方面展开：

1. 采用富 Te 垂直浸渍液相外延工艺,生长了 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜,并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。结合傅立叶变换红外透射光谱仪的测试结果,确定了外延材料外延层的厚度和组分。并用霍尔测试获得了其电学性能参数。
2. 对 As 掺杂 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜进行了不同实现的高低温激活热处理,获得了试验结果显示,由于激活退火热处理会使得外延材料出现组分互扩散,在相同温度和相同时间的热处理条件下,外延层的厚度越厚,热处理对材料组分的影响越小;在相同温度不同时间的热处理过程中,随着时间增加,材料的组分变化也随之增加,同时,外延层越厚,表面组分、组分梯度得变化也相应的减小。对其热处理前后的材料进行霍尔测试,结果显示高低温退火材料中的 As 被完全激活。
3. 用软件对热处理过程中的组分互扩散进行了模拟,结果显示在退火以后,样品的表面组分在不断增加,样品的纵向组分分布略有增加,但不明显;在初始纵向组分分布相同的情况下,经过高温 12 小时的热处理后,其纵向组分变化不尽相同,厚度越厚,其纵向组分变化越不明显,同时在纵向组分梯度分布上,厚度越薄的样品,其纵向组分变化越明显,从而使得组分梯度越大。
4. 比较了精确的红外光谱拟和与工艺生产过程中采用的 500cm^{-1} 波数之间的差别,利用这两种方法分别计算出样品的厚度与组分,结果显示精确拟合的厚度要略大于干涉周期导出的厚度,差异一般在 $1\mu\text{m}$ 左右,随外延层厚度减薄,表观组分作为材料组分分布的一个综合表现要略大于其对应得材料表面组分,这是因为存在组分纵向梯度分布。

5. 采用富 Te 垂直浸渍液相外延工艺, 生长了汞空位 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜, 并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。采用傅立叶变换红外透射光谱仪和霍尔测试系统对材料的光电特性进行了测试。
6. 对影响汞空位碲镉汞材料红外透射光谱的各种因素进行了研究, 不同汞空位浓度对红外透射光谱透射率有着直接的影响, 而在对同一样品不同表面进行红外透射测试时, 发现其红外透射率变化不超过 5%, 因而可以使得我们在实验中排除材料表面平整性对透射率的影响。在对样品热处理前后的组分变化测试时, 发现组分波动引起的透射率变化可以忽略。

附录 自由载流子吸收计算系数

动量矩阵元 P	$8 \times 10^{-8} eV \text{ cm}$ (Chu 1992)
自旋轨道分裂能 Δ	$1 eV$ (Chu 1992)
光学声子畸变势 D	$14.8 eV$ (Barannakii 1992)
纵向声速 V_0	$3.01 \times 10^5 \text{ cm/s}$
形变势常数 Ξ_u	$14 eV$ (Barannakii 1992)
HgTe 纵向声子频率 ω_{LO1}	137.2 cm^{-1}
HgTe 横向声子频率 ω_{TO1}	120.4 cm^{-1}
CdTe 纵向声子频率 ω_{LO2}	151.2 cm^{-1}
CdTe 横向声子频率 ω_{LO}	147.3 cm^{-1}
低频介电常数	$20.8 - 16.8x + 10.6x^2 - 9.4x^3 + 5.3x^4$ (Brice 1987)
高频介电常数	$15.1 - 10.3x - 2.6x^2 + 10.2x^3 - 5.2x^4$ (Brice 1987)
基态简并因子	4 (Kim 1994)
受主电离能	11 (Bartoli 1987)
本征载流子浓度	$9.56 \times 10^{14} \frac{(1 + 3.25k_B T / E_g) E_g^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{1 + 1.9 E_g^{\frac{3}{4}} \exp(E_g / 2k_B T)}$ (Chu 1992)
禁带宽度	$-0.265 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 24x + 3x^2)(10^{-4})T + 0.35x^4$ (Chu 1992)