

Study on Fabrication and Properties
of P-type doped HgCdTe

By
Qiu Guangyin

A Dissertation Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science
In the field of electronic science and technology

Shanghai institute of technical physics

May, 2013



致谢

首先衷心感谢我的导师杨建荣研究员，文章的选题、结果的讨论及论文的撰写等具体工作都是在杨老师的精心指导及帮助下完成的。杨老师渊博的知识、严谨的治学作风、一丝不苟的工作态度及开放的思维方式都深深影响并激励着我。生活上，杨老师平易近人的个人作风及对学生负责的态度使我感到既尊敬又钦佩。在论文即将完成之际，谨向杨老师表示深深的谢意！

感谢我的导师魏彦锋研究员。整个博士期间，从实验室仪器的熟悉、实验方案的确定到数据的测量分析等具体工作都是在魏老师的指导下完成的。魏老师动手能力强，为人谦虚低调，是我学习的榜样。他个人宽容的民主作风也包容着我科研中的失误及挫折，这一切都为我创造了良好的科研条件，在此亦向魏老师表示深深的谢意！

感谢 LPE 组张传杰、陈晓静、徐庆庆、孙瑞赞、陈倩男、孙权志、张娟、朱明星在样品的提供、清洗、测试分析等各方面给予的无私帮助；感谢潘福声、沈灏在封管方面的帮助；感谢方维政老师、吴云老师、陈路老师、张健怡、郭余英在实验器材及设备方面的帮助；感谢冯靖文、周松敏在提供测试数据方面的帮助；感谢杜美蓉老师在生活上给予的热心帮助；感谢杨波对于本论文的帮助。

感谢材器中心与我一起生活及学习的同学们的无私帮助。他们是：邓屹师兄、张珊师姐、李海滨师兄、崔晓攀师兄、沈川师兄、顾仁杰师兄、周易师兄、李艳鹏师兄、陈喆师兄、金巨鹏师兄、徐竟杰师兄、黄建师兄、尹文婷师姐、董美凤、解晓辉、陆伟、刘晓阳、华桦、陈星、徐志成、盛锋锋、王攀、陈国强、崔宝双、何凯、李杨、靳川、隋淞印、张鹏、翟永成。

感谢我的舍友夏辉、王梓谦、杨睿陪我一起度过了难忘的五年研究生生涯！感谢 08 硕博的全体同学！

感谢研究生部的汪俊发老师、廖应良老师、程东老师、曾尚瑾老师、李淑薇老师、朱晓琳老师和黄曦老师在生活和学习上给予的帮助和关心。

感谢我的家人，二十多年来他们给予了我世上最无私伟大的爱，没有他们，我无法完成今天的学业。感谢王晓云对我工作的支持与理解。

最后，感谢各位专家于百忙之中对本论文的评阅和审议。

谢谢！

仇光寅

2013 年 4 月

摘要

以大规模、多色、单光子、甚长波等为标志的第三代 HgCdTe 红外焦平面探测器在 2000 年后得到了迅速的发展, 在军事、遥感、空间科学探测等领域发挥了极其重要的作用。然而, 当传统的 Hg 空位 P 型材料应用到长波红外探测器时, 这类材料存在少子寿命短的问题将导致器件的结阻抗难以提高到应用所需要的水平, 这已成为制约碲镉汞红外焦平面探测器发展的技术瓶颈。因此, 制备高性能的 P 型材料成为了非常重要的工艺技术。

非本征 P 型掺杂材料可以有效克服少子寿命偏低等问题, 提高长波和甚长波红外焦平面器件的性能。本课题以 P 型碲镉汞液相外延材料为研究对象, 研究了不同 P 型掺杂外延材料的结构及电学特性, 并实现了 P 型掺杂材料在长波红外焦平面器件上的验证。论文的主要内容如下:

1. 通过不同的生长方法制备了 P 型掺杂碲镉汞富碲液相外延材料, 并对掺杂材料的热处理进行了研究。结果发现对于不同的掺杂材料, 退火的氛围、压力及温度是实现 P 型掺杂的关键参数。针对不同的掺杂原子, 采用了不同的热处理方式: ①对于利用垂直浸渍液相外延方法生长的 Hg 空位材料, 通过采用 HgTe 作为退火源实现了 Hg 空位浓度的调整; ②对于 As 掺杂材料, 考虑到掺杂原子的两性行为, 对于原位生长的材料采用了 Hg 饱和气压下 400°C 退火的工艺对 As 掺杂原子进行激活, 另外通过后续的 Hg 饱和气压下 250°C 的 N 型退火消除材料中存在的 Hg 空位; ③对于利用水平推舟液相外延生长的 Au 掺杂碲镉汞外延材料, 直接采用 250°C 的 N 型退火以消除存在的 Hg 空位。

2. 通过红外光谱、X 射线双晶衍射(XRD)和 EPD 统计方法测量了液相外延材料的基本特性, 结果表明获得的材料的组分在 0.21~0.23, 材料外延材料厚度在 15 μm 左右。外延材料的双晶半峰宽(FWHM)在 30~40 aresec, 而位错密度小于 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。

3. 利用霍尔测试、二次离子质谱(SIMS)测试和光激发载流子衰退微波检测技术等测试手段研究了材料的电学性质。结果发现高温激活退火会导致 As 原子在碲镉汞表面的异常富集。通过 SIMS 测试和双层霍尔参数模型进行理论拟合的结

果表明, HgCdTe 外延层表面层中的 As 原子浓度在 $10^{16}\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 左右, 而材料内部则为均匀分布的低受主浓度($\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$)As 掺杂材料。As 掺杂原子的受主能级为 7~8 meV, 为浅受主掺杂杂质。对于 Au 掺杂材料的测量和分析表明, Au 原子的快扩散特性导致 Au 在 SIMS 测试中表现为不均匀分布。利用单受主模型计算所得的 Au 受主能级较高, 这表明经过 N 型退火后材料中依然存在一定的 Hg 空位。相对于 Hg 空位材料来说, As、Au 掺杂材料的少子寿命较高。As、Au 在碲镉汞中的受主能级较浅, 理论计算结果表明辐射及俄歇复合在非本征掺杂碲镉汞材料中已成为主要复合机制。而 Hg 空位则在碲镉汞材料中引入了 SRH 复合中心, 降低了材料的少子寿命。

4. 设计了小容量倾舟法富汞液相外延的设备, 并成功生长了富汞液相外延材料。SIMS 测试、红外透射光谱拟合及显微镜检测的结果表明在碲镉汞衬底上生长了组分为 0.2, 厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 左右的富汞液相外延材料。

5. 对 P 型掺杂碲镉汞材料霍尔特性出现的反常现象进行了理论分析。列举了三类典型的反常霍尔效应。研究表明, 表面反型层是反常霍尔效应的起源, 而表面的氧化或沾污导致了表面反型层的存在。通过采用层模型对实验数据的拟合获得了反型层的表面电荷密度及电子迁移率。采用 0.2% 的 Br 甲醇溶液可以消除材料表面存在的反型层, 经过腐蚀的材料还原了均匀材料的 P 型导电性质。利用配比为盐酸(15mL)+硝酸(15mL)+重铬酸钾(2g)的腐蚀溶液可以有效消除碲镉汞的衬底而不损伤碲镉汞外延材料。

6. 对各类 P 型碲镉汞材料制备的碲镉汞器件进行了漏电流测量及机制分析, 并分析了不同特性的材料对器件暗电流的影响。结果表明, As 及 Au 掺杂材料由于具有较高的少子寿命, 可以有效地降低器件的暗电流。然而, As 原子在表面富集的特性会降低器件的性能, 在器件制作时必须考虑 As 掺杂材料表面性质的影响。对不同类型器件 R_0A 参数进行统计分析的结果表明, 在截止波长小于 $10.5\ \mu\text{m}$ 时, Hg 空位器件的 R_0A 参数相比 As、Au 掺杂型器件要高一些, 而随着波长向长波方向的延伸, 非本征掺杂型器件在性能上则逐步呈现出其漏电流低的优势。

关键词: 碲镉汞, 液相外延, 电学性质, 霍尔效应, 少子寿命

ABSTRACT

The third generation HgCdTe infrared focal arrays (IRFPAs) with the characteristics of large scale, very long wavelength infrared (VLWIR), multi-color and single photon detection have developed rapidly since 2000. It plays an important role in military, space remote sense and science exploration. However, the traditional P-type HgCdTe materials with Hg-vacancy doping can't satisfy the need to fabricate the VLWIR detectors, because the lifetime of minority carriers of such materials is quite small. Thus, the manufacture of P-type extrinsic HgCdTe materials becomes the key for the development of the advanced IR detectors.

The extrinsic P-type doped HgCdTe material has the high minority carrier lifetime and can effectively improve device performance of LWIR or VLWIR HgCdTe IRFPAs. In this work, the P-type doping technique of Liquid-Phase-Epitaxy (LPE) has been studied. The structural and electrical properties of the HgCdTe epilayers were investigated. And the P-type HgCdTe epilayers were applied to fabricate the LW IRFPAs successfully.

The main research results include:

P-type doped HgCdTe epilayers grown by Te-rich LPE were prepared in different ways. In order to make the doped atoms become the acceptors, the ambience, pressure and temperature in the anneal process are the key parameters. For different doped HgCdTe epilayers, different anneal treatments were adopted. The HgTe source was applied for the Hg-vacancy HgCdTe epilayers grown by dipping Te-rich LPE to adjust the carrier concentrations of the materials. Considering that the As atoms in HgCdTe materials have the amphoteric doping behavior, the extrinsic As-doped epilayers were annealed at 400 °C under Hg-saturated conditions for the P-type activation. And a N-type annealing at 250 °C under Hg-saturated conditions follows to eliminate the Hg vacancies in the materials. The Au-doped HgCdTe epilayers were obtained by sliding boat Te-rich LPE technique and the N-type annealing was used for such materials.

The structural properties of the LPE epilayers were investigated by FTIR, XRD and EPD techniques. The Cd compositions of the HgCdTe materials are in the range from 0.21 to 0.23. The thicknesses of the epilayers are about 15 μm . The full width at half maximum (FWHM) and the dislocation densities are 30~40 aresecs and less than $<2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$.

The electrical properties of As-doped and Au-doped HgCdTe epilayers were investigated by the Hall measurement, μ -PCD and SIMS technique. The accumulation of arsenic atoms was observed in the surface layers of the HgCdTe epilayers after the annealing at high temperature. The arsenic atom concentrations in the accumulation layers are in the orders of magnitude from 10^{16} to 10^{18}cm^{-3} , much higher than the concentrations ($\sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$) of the bulk materials. The dependences of Hall parameters of the epilayers on the temperature can be well explained by using the double layer model. The activation energy (7~8 meV) was obtained, indicating that the arsenic-doped acceptor has a shallow acceptor energy in HgCdTe compared with that of Hg-vacancy acceptor. The anomalous profiles of Au atom concentration in HgCdTe epilayers are formed because of the quick diffusion of Au atoms. The activation energy derived based on the single acceptor model is higher than that of As-doped acceptor. This result means that some Hg vacancies still exist in the Au-doped HgCdTe epitaxy after the N-type annealing. Compared to the Hg-vacancy material, extrinsic doped HgCdTe epilayers have higher minority carrier lifetimes. The theoretical simulation result of the experimental curves shows that the radiative and Auger recombination are the dominant recombination mechanisms in the extrinsic doped P-type HgCdTe. In the Hg-vacancy doped HgCdTe, the SRH centres originated from the native defects degrade the minority carrier lifetimes of the materials.

The simple system with a small chamber for the Hg-rich tipping LPE was designed. And the HgCdTe epitaxy was complied by Hg-rich LPE. The results measured by SIMS, IR transmission spectrum and microscope show that the epilayers with the Cd composition of ~ 0.2 and the thickness of 3 μm were grown on the

CdZnTe substrates.

The anomalous Hall effects of the p-type HgCdTe epilayers grown by Te-rich LPE were observed and analyzed. Three classical anomalous Hall behaviors have been categorized. The anomalous properties can be explained by using the layer model. The results show that the anomalous Hall properties are induced by the surface oxidation or contamination, which results in the inversion of conduction type of the surface layer. The surface charge density and electron mobility of the inversion layer were obtained by the theoretical simulation of the experimental data. When the surface inversion layers of the samples were removed by etching in the 0.2% Br-MeOH solution, the electrical properties of the samples showed the normal characteristic of the uniform p-type materials. The electrical properties of the materials didn't change when the substrate was fully removed by the solution (HCl: HNO₃: KCrO₃=15 mL: 15 mL: 2 g).

The I-V characteristics of the HgCdTe diodes made by the intrinsic and extrinsic p-type doped HgCdTe materials were measured. The relationship between the material property and the device dark current was analyzed. The device fabricated with the extrinsic doped material had lower dark current because of the higher lifetime. It was also found that the surface accumulation of As-doped atoms in HgCdTe epilayers degraded the performance of the devices. The surface accumulation should be removed in the technology of the device fabrication. The statistical results of R₀A data of the various devices shows that the device fabricated with Hg-vacancy doped material can have higher performance when the cutoff wavelengths of the devices are less than 10.5 μm. In IR waveband with the longer cutoff wavelength, the extrinsic doped HgCdTe detectors show the advantage in the performance.

Key Words: HgCdTe, LPE, electrical properties, Hall effect, minority carrier lifetime



目录

致谢	I
摘要	III
ABSTRACT	V
目录	IX
第一章引言	1
1.1 红外探测技术	1
1.1.1 红外辐射	1
1.1.2 红外探测器	1
1.2 碲镉汞材料的基本特性	2
1.2.1 结构特性	3
1.2.2 能带性质	4
1.2.3 电学性质	6
1.2.3.1 本征激发载流子浓度	6
1.2.3.2 迁移率	7
1.2.3.3 少子寿命	9
1.3 碲镉汞材料生长技术	9
1.3.1 体材料生长技术	9
1.3.2 碲镉汞外延材料生长技术	10
1.3.2.1 碲镉汞LPE外延技术	10
1.3.2.2 碲镉汞MBE外延技术	12
1.3.2.3 碲镉汞MOCVD外延技术	12
1.4 碲镉汞掺杂技术的发展	12
1.5 碲镉汞红外探测器的发展与需求	14
1.6 论文的研究目的及内容	17
1.6.1 研究目的	17
1.6.2 内容及结构	18

第二章碲镉汞外延材料性能的表征	19
2.1 红外光谱仪测试技术	19
2.2 X射线衍射	21
2.3 二次离子质谱	23
2.4 霍尔测试及分析方法	23
2.4.1 霍尔效应	23
2.4.1.1 单载流子导电	24
2.4.1.2 两种载流子导电	25
2.4.2 范德堡法测试	26
2.4.3 测试方法及分析	28
2.4.3.1 常温测试及分析	28
2.4.3.2 变温测试及分析	28
2.4.3.3 微分霍尔测试	30
2.5 光激发载流子衰退微波检测技术	30
2.6 小结	32
第三章P型碲镉汞液相外延材料的制备	33
3.1 富碲液相外延材料的制备	33
3.1.1 Hg空位材料的制备	33
3.1.2 As掺杂材料的制备	35
3.1.3 Au掺杂材料的制备	37
3.2 碲镉汞富碲液相外延材料基本结构特性	39
3.2.1 组分与厚度	39
3.2.2 晶格常数	41
3.3.3 位错密度	42
3.3 富汞液相外延材料的制备	44
3.3.1 生长方法及设备设计	44
3.3.2 母液原材料选择及改进	47
3.3.3 Hg母液损失及粘液问题的研究	48

3.3.4 样品分析	48
3.4 小结	51
第四章 P型碲镉汞外延材料的电学性质	53
4.1 低浓度As掺杂碲镉汞材料	53
4.1.1 变温霍尔测试结果	53
4.1.2 As原子的表面富集现象	54
4.1.3 材料均匀性的检测和分析	56
4.1.4 非均匀材料电学参数的拟合计算	58
4.2 Au掺杂富碲液相外延碲镉汞材料	61
4.2.1 Au在碲镉汞中的分布	61
4.2.2 Au掺杂材料的霍尔测试研究	62
4.2.3 Au掺杂材料的变温霍尔测试计算	63
4.3 掺杂材料的少子寿命	65
4.3.1 复合机制	65
4.3.1.1 俄歇复合机制	65
4.3.1.2 辐射复合	66
4.3.1.3 SRH复合机制	67
4.3.1.4 体内少子寿命	67
4.3.2 掺杂材料的少子寿命	70
4.4 小结	72
第五章 P型碲镉汞材料的反常霍尔效应	73
5.1 碲镉汞材料的典型霍尔曲线	73
5.2 反常霍尔效应	74
5.3 反常霍尔效应的起源分析	76
5.3.1 碲镉汞材料的表面	76
5.3.2 碲镉汞材料的界面	77
5.4 理论模型及计算结果	77
5.4.1 理论模型	77

5.4.2 理论计算	78
5.5 碲镉汞材料表面及界面的处理工艺研究	81
5.5.1 碲镉汞材料表面处理工艺	81
5.5.2 碲镉汞材料界面处理工艺	83
5.6 本章小结	84
第六章 As、Au掺杂材料的器件验证	86
6.1 长波碲镉汞P型掺杂材料性能的比较	86
6.2 非本征掺杂材料的器件验证	87
6.2.1 碲镉汞材料的暗电流机制	87
6.2.1.1 扩散电流	88
6.2.1.2 产生复合电流	89
6.2.1.3 直接隧道电流	89
6.2.1.4 间接隧道电流	90
6.2.1.5 表面漏电流	90
6.2.2 As、Au掺杂材料的器件验证	91
6.2.2.1 长波器件实验结果	91
6.2.2.2 长波器件的理论计算	92
6.3 长波碲镉汞器件的统计性结果	94
6.4 小结	97
第七章 总结与展望	99
7.1 全文总结	99
7.2 本课题展望	100
参考文献	102
作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果	110

第一章引言

1.1 红外探测技术

1.1.1 红外辐射

红外探测技术的发展有着非常悠久的历史，应用领域也相当广泛和重要。自从 1800 年天文学家 Herschel 发现了红外辐射的存在，红外探测技术已经经历了两个多世纪的发展^[1]，在军事领域、科学领域、工农业生产、医疗卫生以及日常生活方面，都得到了广泛应用。红外辐射是介于可见光与微波之间的电磁波，是整个电磁波谱的一部分，其波长在 $0.7\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ 之间，而人眼能感知的光谱范围却在 $0.4\ \mu\text{m}\sim 0.76\ \mu\text{m}$ 这一狭窄范围，如图 1-1 所示。

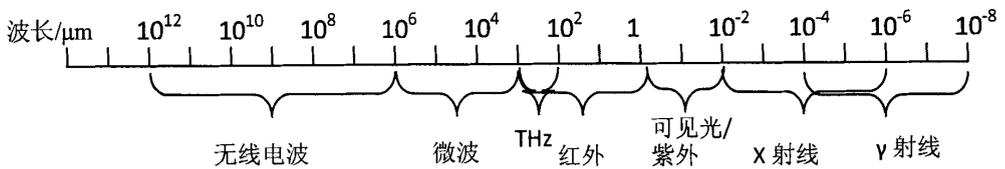


图 1-1 电磁波谱示意图

因此，要测量红外辐射的强弱，直观察觉辐射的存在，必须把它转换为可以测量的量。红外探测器承担这样的任务，把红外辐射转换为可探测的电流或电压信号等可观察的量。红外探测技术对于人类追求可视范围的拓展至关重要。

1.1.2 红外探测器

从红外探测器的类型可以分为热探测器及光子探测器。在红外热探测方面，从塞贝克(1826年)发现温差电效应，实现第一个热电堆红外探测器^[2]，至今也有近 200 年的历史。而历史上应用最早的红外光子探测器-PbS 探测器在 1940 年左右实现，其截止波长为 $3\ \mu\text{m}$ ^[3]。历经两个世纪的发展，红外探测器的性能迅猛发展，探测性能及探测器种类也日新月异。

表 1-1 给出了常用红外探测器的分类及相应特点。

表 1-1 红外探测器的分类及特点^[1]

探测器类型			优点	缺点
热探测器(热电堆, 热敏电阻, 热释电)			成本低, 室温工作, 可靠性好	探测率低(高频), 低响应率,
光子探测器	本征型	IV-VI(PbS, PbSe, PbSnTe)	易于制备, 稳定性好	较高的热膨胀系数及介电常数
		II-VI(HgCdTe)	禁带宽度容易控制, 理论及实验完善, 多色探测	较差均匀性, 成本高, 表面不稳定
		III-V(InGaAs, InAs, InSb, InAsSb)	材料制备及掺杂容易, 单片集成的可实现性	衬底失配度大, 长波受到限制(7 μ m)
	非本征型	Si:Ga, Si:As, Ge:Cu, Ge:Hg	长波可行, 工艺简单	低的工作温度, 热产生率高
	肖特基	PtSi, Pt ₂ Si, IrSi	低成本, 高产量, 大规模	低的工作温度, 量子效率低
	量子阱	Type I((GaAs/AlGaAs, InGaAs/AlGaAs)	成熟的材料制备技术, 均匀性好, 多色可行	高的热产生率, 复杂的设计及工艺
		Type II (InAs/InGaSb, InAs/InAsSb)	低的俄歇复合, 波长容易控制	界面敏感, 复杂的设计及工艺
	量子点	InAs/GaAs, InGaAs/InGaP, Ge/Si	低的热产生率, 普通光入射	复杂的设计及工艺

1.2 碲镉汞材料的基本特性

在众多的红外探测器中, 碲镉汞探测器由于有着众多优点而脱颖而出, 对近 50 年来红外探测技术的发展产生了重大的影响^[4-7]。

1959 年窄禁带 II-VI 族 HgCdTe 材料来到了这个世界, 它是由英国皇家雷达研究所的 Lawson 率先发明并人工合成的新型半导体材料^[8], 是由负禁带的 HgTe 和正禁带宽度的 CdTe 混合而成的 II 元化合物材料, 是一种直接带隙半导体。作为继 Si、GaAs 之后, 最重要的半导体光电材料之一, HgCdTe 材料有着以下众多

优点^[9-11]:

(1)通过调节元素Cd 的组分,可改变其禁带宽度,从而使其适用于短波(1-3 μm)、中波(3-5 μm)、长波(8-12 μm)和甚长波(>14 μm)器件。通过HgCdTe多色红外探测技术,还可以同时覆盖2个或者2个以上的大气窗口。

(2) HgCdTe是直接带隙半导体,吸收系数大、量子效率高、光生载流子寿命长,且电子的有效质量小、迁移率高;

(3)HgCdTe材料的热膨胀系数(300 K时约为 $4.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)与硅基读出电路的热膨胀系数(300 K时约为 $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)比较接近,这使得人们可以采用混成方法将HgCdTe探测器阵列与硅多路传输器混合在一起,实现高度集成化;

(4)在众多红外材料中, HgCdTe材料的载流子寿命较长,热产生率较低,工作温度较高;

(5)HgCdTe材料容易实现N型和P型掺杂;

(6)HgCdTe生长方法灵活多样,能得到不同性能和结构的材料,满足HgCdTe器件的各种要求;

(7)可在CdZnTe、Si、Ge和GaAs等多种衬底上外延生长HgCdTe材料。

1.2.1 结构特性

II-VI族化合物HgTe和CdTe能以任何配比形成碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)固溶体。HgTe和CdTe都具有闪锌矿立方晶体结构。相应碲镉汞化合物晶体也是闪锌矿立方结构的材料,是由两套面心立方子晶格互相穿插而构成,沿立方对角线移动一个位置,见图1-2,其中阴离子(Te)占据一套面心立方晶格,阳离子(Hg和Cd)占据另一套晶格。

晶格常数是反映材料结构的主要参数。对于闪锌矿结构材料,晶格常数为结晶学原胞的几何尺寸,即图1-2中包含8个原子的正方体的边长。

对于碲镉汞外延生长来说,碲镉汞外延层晶格常数与衬底的失配度一直是受到重点关注的研究对象^[12-15]。由于晶格失配导致的位错及应力会直接导致探测器性能的显著衰退,对于晶格常数的精确测量及标定也是重点研究的对象。根据早期(1987)的报告,Brice^[16]总结了晶格常数与碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)各类外延材料及相应体材料组分x的关系,结果发现,两者之间遵循Vegard定律:

$$a(x)=6.1485x+6.46152(1-x) (\text{\AA}) \quad 1-1$$

Capper 给出了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料晶格常数与材料组分 x 的关系^[17]:

$$a(x) = 6.4614 + 0.0084x + 0.0168x^2 - 0.0057x^3 \quad 1-2$$

Capper 并给出了与 Brice 差异的原因, 把误差控制在 0.001\AA 甚至更少。

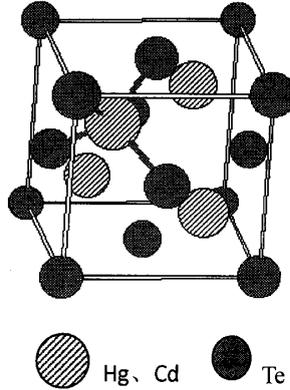


图 1-2 碲镉汞的晶体结构

碲镉汞材料密度, 特别对于早期的体材料来说, 是经常使用的参数, Capper 在总结前人的基础上给出了一个基本的公式^[17]:

$$\rho = 8.076 - 2.23x(\pm 0.02) \text{ gcm}^{-3} \quad 1-3$$

密度参数早期曾在碲镉汞体材料中被用来测定材料的组分。

1.2.2 能带性质

碲镉汞 HgCdTe 可以看成 HgTe 和 CdTe 的赝二元化合物半导体, 是一种直接带隙的半导体材料。碲镉汞的能带结构由导带、价带(轻、重空穴带)和自旋分裂带组成。

图 1-3 显示了碲镉汞禁带宽度与 Cd 组分 x 的关系。褚君浩^[18]详细分析了碲镉汞能带的形成机理及能带结构的计算。调节 HgTe 及 CdTe 的配比可以形成连续固溶体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 根据调节不同的 Cd 组 x , 碲镉汞可以从 HgTe 的负禁带连续变化到 CdTe 的 1.6 eV 禁带宽度, 如图 1-3 所示。

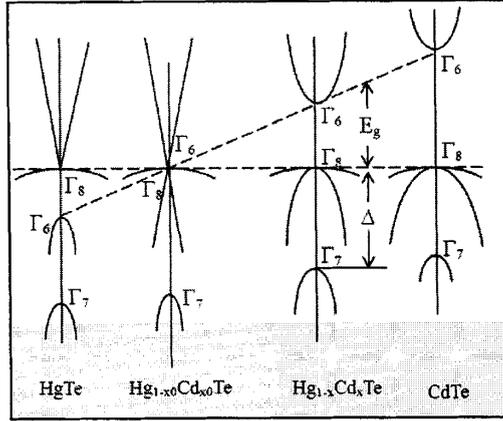


图 1-3 碲镉汞禁带宽度与 Cd 组分 x 的关系^[18]

碲镉汞材料的禁带宽度随组分 x 的连续变化，覆盖了整个红外波段。研究人员对于禁带宽度与组分 x 的关系进行了大量的研究，目前比较著名的两个描述碲镉汞材料禁带宽度的公式分别由 Hansen-Schmit 和褚君浩提出，表达式如下：

Hansen-Schmit 公式^[19]：

$$E_g = -0.302 + 1.93x + 5.35 \times 10^{-4} T(1 - 2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3 \text{ eV} \quad 1-4$$

褚君浩公式^[20]：

$$E_g = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2)10^{-4}T + 0.35x^4 \text{ eV} \quad 1-5$$

为改善该公式在短波波段与实验结果的吻合度，Laurenti^[21]等人又对 Hansen-Schmit 公式做了修正。杨建荣^[22]对比了各计算公式的精度，结果表明 Hansen-Schmit 公式和褚君浩公式的一致性相对比较好一点。然而，由于测定禁带宽度所依据的光谱特性、理论涉及的能带模型、光谱实验的误差以及材料组分值的测量误差均会导致经验公式出现偏差，在实际应用中，组分与禁带宽度公式的相对精度才是研究者重点关注的对象。

此外，在碲镉汞材料中，参与导电的主要是导带的电子和重空穴带的空穴，因此，关心的载流子有效质量就是电子和重空穴的有效质量。目前，电子普遍采用的有效质量为下式^[23]：

$$m_e^* = \frac{\hbar^2 E_g (E_g + \Delta)}{2P^2 (E_g + 2\Delta/3)}$$

当 $E_g \ll \Delta$ 时及 Cd 组分 $x < 0.4$ 时, 表达式简化为,

$$m_e^* = \frac{3\hbar^2 E_g}{4P^2} \quad 1-7$$

其中 P 为动量矩阵元, 一般通过理论计算拟合而得。

对于重空穴有效质量目前基本通过理论计算而得, 其常用值一般在 $0.55 \sim 0.7m_0$ [24], m_0 为电子质量。

1.2.3 电学性质

碲镉汞自从诞生以来, 材料的电学性能研究及控制一直是材料制备技术的一个重要方面。碲镉汞材料的电学性能直接与探测器性能相关, 故要对碲镉汞材料的电学性能进行控制, 特别是材料的基本电学参数: 导电类型、载流子浓度、迁移率及少子寿命等进行控制。

1.2.3.1 本征激发载流子浓度

一块没有杂质和缺陷的半导体称为本征半导体。在绝对零度下, 价带中的全部量子态都被电子占据, 而导带中的量子态都是空的, 半导体中共价键是饱和完整的。而当温度 $T > 0$ K 时, 即使有所谓的本征激发产生, 由于电子和空穴成对产生, 故半导体仍然表现为中性。但是对于碲镉汞材料来说, 即使由非掺杂的高纯元素 Te、Cd、Hg 生长出的 HgCdTe, 在后续的退火消除 Hg 空位以后, 其导电性质依然为 N 型, 其浓度一般在 $10^{13} \sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 一般被称为剩余施主浓度。

由于 HgCdTe 中剩余施主浓度较小, 其本征载流子浓度大大高于剩余施主浓度, 故高纯度的碲镉汞材料近似可看作为本征半导体。其本征载流子浓度满足半导体材料中的热平衡载流子浓度乘积等于该温度时的本征载流子浓度的平方, 表达式如下:

$$n_i^2 = n_0 p_0 \quad 1-8$$

众多的研究人员对于 HgCdTe 材料本征载流子的标定进行了大量实验及测定, 给出了众多的经验计算公式, 主要与 HgCdTe 材料的 Cd 组分 x 以及相应的温度 T 有关。目前比较著名的两个描述碲镉汞材料本征载流子浓度与组分及温度关系的公式分别由 Hansen-Schmit 和褚君浩提出。

Hansen-Schmit 公式为^[19]:

$$n_i = (5.585 - 3.82x + 0.001753T - 0.001364xT) \left(10^{14} E_g^{0.75} T^{1.5} \exp(-E_g/2kT) \right) \quad 1-9$$

该公式中禁带宽度 E_g 的表达式见公式 1-4。

褚君浩给出的计算公式为^[20]:

$$n_i = (1 + 3.25kT/E_g) 9.56 \times 10^{14} E_g^{3/2} T^{3/2} [1 + 1.9E_g^{3/4} \exp(E_g/2kT)]^{-1} \quad 1-10$$

该公式中禁带宽度 E_g 的表达式见公式 1-5。

1.2.3.2 迁移率

半导体学中, 迁移率表示单位场强下载流子的平均漂移速度。由于半导体中存在着的各种附加势, 周期势受到破坏, 从而导致载流子在运动过程中受到散射。载流子的迁移率是判断半导体性质的重要参数, 迁移率随温度的变化趋势通常被用来研究材料的散射机制。碲镉汞材料中的散射机制目前认为主要包括电离杂质散射、极性光学声子散射和合金散射三种散射机制, 而声学声子散射仅在载流子浓度很高的情况下才起作用。

对于 HgCdTe 材料, 电子迁移率容易测量。褚君浩^[18]对于 HgCdTe 材料电子迁移率的测量与分析给出了详细的结果, 其研究范围从 4.2K~300K, Cd 的组分 $x=0\sim 1$ 。结果表明, 对于各种不同的组分, 电子迁移率与温度的关系大体相似。高温下 (>100K), 随着温度的下降, 迁移率增加, 主要是由于晶格散射导致的; 低温部分, 由于电离杂质的散射作用, 迁移率随温度下降而下降。

对于施主浓度小于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的 N 型碲镉汞材料, 散射机制主要为声子散射。Bate 等人给出了极化光学声子散射的计算公式^[25]:

$$\mu_{op} = \frac{1.74m_0\pi^{1/2}}{\alpha\hbar\omega_l m_h^*} \frac{\exp(z) - 1}{2z^{3/2} \exp(z/2) K_1(z/2)} \quad 1-11$$

式中 $z = \hbar\nu_0/kT = \theta/T$, θ 为德拜温度, ν_0 是纵光学声子频率, K_1 为一阶修正贝塞尔函数, 极性常数 α 被定义为:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \left(\frac{m_e}{2\hbar\omega_l} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad 1-12$$

式中 ϵ_s 和 ϵ_∞ 分别为静态介电常数和高频介电常数，它们与碲镉汞材料组分的关系为：

$$\epsilon_s = 20.8 - 16.8x + 10.6x^2 - 9.4x^3 + 5.3x^4 \quad 1-13$$

$$\epsilon_\infty = 15.1 - 10.3x + 2.6x^2 - 10.2x^3 + 5.2x^4 \quad 1-14$$

根据 Makowski 等人的报道^[26]，合金散射的迁移率计算公式为：

$$\mu_{dis} = \frac{32.8}{(m_h^*/m_0)^{5/2} T^{1/2} \Delta E_v x(1-x)} \quad 1-15$$

式中 ΔE_v 为价带失配，约为 0.3 eV。

对于碲镉汞 P 型材料，除了上述散射机制外，电离杂质散射对于载流子迁移率的影响变得比较明显。Wiley 等人根据 Brooks-Herring 理论，以二次电离的 Hg 空位为例，计算了以电离杂质为主的空穴迁移率^[27]：

$$\mu_{ii} = 3.284 \times 10^{15} \frac{\epsilon_s T^{3/2}}{N_I (m_h^*/m_0)^{1/2}} \left(\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right)^{1/2} \quad 1-16$$

式中

$$b = 1.294 \times 10^{14} \frac{m_h^* T^{-2} \epsilon_s}{m_0 p_1} \quad 1-17$$

$$p_1 = p + (p + N_D) \left[1 - (p + N_D) / N_A \right] \quad 1-18$$

$$N_I = 2N_A + N_D \quad 1-19$$

m_h^* 为重空穴的有效质量， p 为空穴载流子浓度， N_A 和 N_D 分别为受主和施主的浓度。

上述各式表明，碲镉汞材料中，空穴的迁移率与电子一样，也主要以电离杂质散射，极化光学声子散射和合金散射为主。

1.2.3.3 少子寿命

处于热平衡的半导体材料，受到了外界的作用会产生多余的载流子，即非平衡载流子。如果施加的外界作用取消，非平衡载流子逐渐消失，半导体又恢复到平衡态，在这过程中，非平衡载流子的平均生存时间称为非平衡载流子的寿命。相对于材料中的平衡载流子来说，非平衡载流子数量远远小于平衡载流子，故非平衡载流子的寿命常常被称为少子寿命。半导体材料的少子寿命，主要由其复合机制来决定。

半导体的基本复合过程有三种：辐射复合，俄歇复合，Shockley-Read-Hall 复合。对于窄禁带半导体碲镉汞材料来说^[28]，其体内复合机制主要有三种构成：带间的直接辐射复合、带间的直接俄歇复合以及以杂质或缺陷为复合中心的 Shockley-Read-Hall 复合。

无论是最初的红外光导型探测器还是后来发展的光伏型探测器，器件性能都与材料中的少子寿命密切相关，关于 HgCdTe 少数载流子寿命已开展了许多具体的实验研究工作，特别是近年来，P 型材料少子寿命的研究工作更是受到了重点关注^[29-34]。

1.3 碲镉汞材料生长技术

1.3.1 体材料生长技术

从最初发现并开始应用到红外探测方面，碲镉汞体材料是当时的主流技术，目前体材料仍在光导型探测器中使用。碲镉汞体材料生长通常是一个液固转换过程，即通过液态熔体的降温转换为固态材料实现的。最初的碲镉汞体材料生长方法为经典的 Bridgman 法。Bridgman 方法是一种在液固二相准平衡条件下生长单晶的方法，通过固液界面缓慢移动而生长碲镉汞晶体。随着生长技术的发展，人们发展了许多修正的 Bridgman 生长工艺。另一种采用的准平衡生长碲镉汞体材料的方法为 Te 溶法，此方法可以降低生长温度及有效提纯材料。两外，为了提高碲镉汞材料的均匀性，固态结晶法也是人们常用的生长技术。此方法通过快速冷却液化的碲镉汞材料，再用高温对其固化材料进行退火，进而获得单晶材料。

1.3.2 碲镉汞外延材料生长技术

碲镉汞体材料由于其晶体尺寸、组分均匀等各方面的局限性限制了其在光伏等高性能红外探测器上的应用。红外探测器阵列及焦平面的应用需求进一步促进了碲镉汞薄膜材料生长技术的发展。目前, 占主流薄膜生长技术的主要有液相外延 (LPE)、分子束外延 (MBE) 和金属有机气相沉积 (MOCVD), 这三种生长技术在碲镉汞化合物半导体材料生长方面已取得了巨大的成功。

1.3.2.1 碲镉汞 LPE 外延技术

关于碲镉汞液相外延技术的报道最早始于 1975 年^[36]。其基本原理在于: 溶质在溶剂内的溶解度随着温度的降低而减小, 将晶格匹配的单晶衬底浸入饱和溶液中, 通过精确控制降温速率及降温时间, 即可生长出符合要求的碲镉汞外延材料。随着红外探测器的发展, 碲镉汞液相外延技术也获得了长足发展。

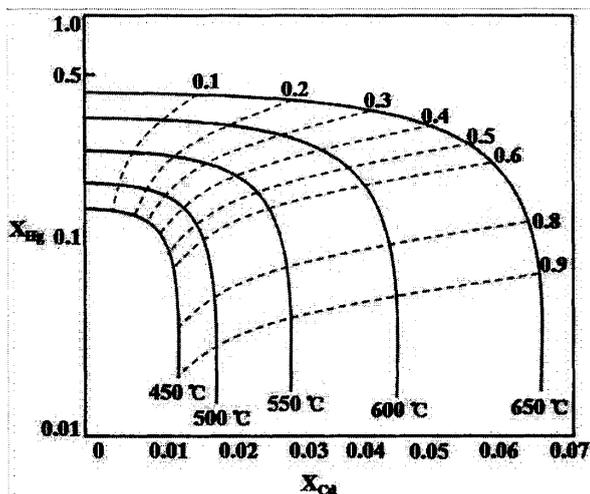


图 1-4 富 Te 一侧 Hg-Cd-Te 系统液相点等温线图^[35]

目前生长碲镉汞液相外延材料的方法基本有两种: 富碲液相外延和富汞液相外延。液相外延生长技术的主要依据是相图, 人们对碲镉汞液相外延进行了系统的研究。图 1-4 和 1-5 分别给出了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 富碲及富汞液相外延的相图。确定了生长温度以后, 根据所需要生长材料的组分, 就可以根据相图来知道在富汞或富碲母液中各元素的比例, 从而配置相应的母液, 生长所需的碲镉汞液相外延材料。

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的富碲溶液生长比较普遍。根据生长方式的不同,可以分为水平推舟、垂直浸渍、倾舟法液相外延。这三种富 Te 液相外延各有优缺点,在不同的公司和研究单位都获得了成功^[37-39]。对于水平推舟富碲液相外延来说,由于设备简单,得到了普遍的应用。然而在水平生长时,由于 Te 母液的粘附系数较大,获得材料的粘液问题比较大,故对于水平推舟法来说,生长过程中精确的热控制是必要的。垂直浸渍及倾舟法相对水平推舟法可以有效地减轻材料粘液,受到了广泛应用。

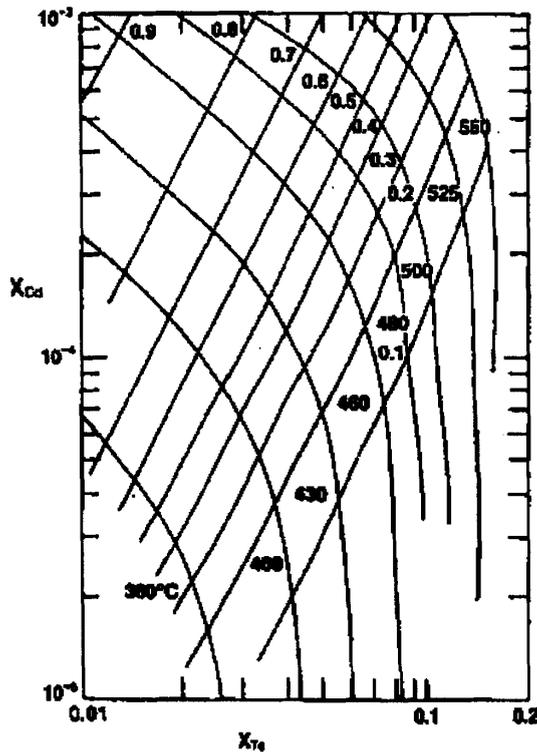


图 1-5 富 Hg 一侧 Hg-Cd-Te 系统液相点等温线图^[40]

相对于富碲液相外延来说,富汞液相外延技术获得的碲镉汞外延材料有着比较大的优势:由于母液以汞为主,基本不存在母液粘连问题,另外杂质也可以减到最少;大质量母液可以保持很久,反复使用获得的碲镉汞材料可以保持均匀性不变;另外值得关注的是,富 Hg 液相外延的 As 掺杂可直接形成 100%激活的受主^[41-42],无需后续的激活退火,而富碲液相外延生长的 As 掺杂碲镉汞,必须经

过后续的激活退火才能激活 As 受主，这使得富汞液相外延技术有着无可替代的作用。富汞液相外延技术目前存在的难点在于：对于大质量的母液 (~10Kg)，为承受这样的重量，承载母液坩埚的拉杆通常采用高纯的碳纤维复合材料，然而不同的结构又有着完全不同的特性；另外，对于大质量的 Hg 母液，高温下 Hg 压非常大，如何设计外延炉提高外延系统的安全性也是核心技术问题。

1.3.2.2 碲镉汞 MBE 外延技术

1981 年, JFaurie^[43]首次利用分子束外延方法生长出了 HgCdTe 外延薄膜, 经过多年的发展, 研究人员实现了在各种衬底 (CdZnTe、GaAs、Si) 上生长碲镉汞材料, 特别是 Si 衬底的成功应用^[44-45], 使得大规模生长碲镉汞成为可能, 大大降低了生长成本。MBE 技术具有超高真空环境, 生长温度低, 可以生长表面平整, 均匀性好的碲镉汞外延材料, 可以在多种衬底上实现碲镉汞材料的生长, 并且可以进行多层复杂结构生长, 精确控制材料的掺杂。碲镉汞 MBE 外延生长技术的缺点是外延层与衬底过大的失配度, 在 GaAs 及 Si 上生长的碲镉汞具有很大的位错密度, 另外相对于碲镉汞液相外延来说, MBE 技术也难以实现 As 掺杂的低浓度掺杂及原位激活。然而, 由于众多的优势, 目前 MBE 技术成为半导体薄膜材料的主流技术, 在碲镉汞材料研究中占据着重要地位。

1.3.2.3 碲镉汞 MOCVD 外延技术

碲镉汞 MOCVD 技术基本原理是交替多层生长 CdTe 和 HgTe 材料, 并在高温下通过组分互扩散的方式形成设定组分的 HgCdTe 外延层。由其生长过程可以看出, 其优点在于易于掺杂, 另外在异质衬底外延方面也有着较大优势。然而, 由于获得的碲镉汞材料是通过高温互扩散形成的, 由于 HgTe 与 CdTe 晶格常数的差异, 使得材料的失配位错比较严重, 这是限制 MOCVD 成为碲镉汞外延主流技术的原因。美国的 BAE^[46]和英国的 SELEX 公司^[47]都用该技术生产过红外焦平面产品, 从器件性能和成本来考虑, 这些器件还是具备相当的竞争力。

1.4 碲镉汞掺杂技术的发展

红外焦平面的发展推动了新型探测红外探测器件的发展, 进而又促进碲镉汞掺杂材料制备技术的发展。国外的研究人员对 HgCdTe 掺杂技术的系统研究可以追溯到上世纪 80 年代。表 1-2 给出了各类元素在 HgCdTe 中的掺杂行为^[22]。

表 1-2 各种杂质原子在碲镉汞材料中呈现的导电类型^[22] (表中 A 为受主, D 为施主)

外延工艺 元素	LPE	MBE	MOCVD
Cu	A	A	
Ag	A	A	A
Au	A		
B	D		
Al	D	D	D
In	D	D	D
I	D		D
Ga	D	D	
As	A/D	A/D	A
Sb	D/A	A/D	
Si		D	D
Ge	D		

实际应用中, 碲镉汞材料的 N 型掺杂一般通过 In 原子来实现^[48], 相关的技术已比较成熟, In 掺杂原子的激活率一般都能达到 100%。

碲镉汞 P 型材料的导电类型控制方式主要有两种: 一是利用其受主性质的 Hg 空位实现 P 型导电, 这种方式一般被称为本征掺杂; 而是利用外界的掺杂原子形成受主, 实现 P 型导电, 被称为非本征掺杂。碲镉汞材料发展初期, Hg 空位是主流技术, 随着技术的进步, 对碲镉汞材料性能提出了更高的要求, 由于 Hg 空位伴随着深能级的产生, 大大减小了少子寿命, 从而影响了器件的性能。人们开始尝试非本征原子掺杂, 从表中可看出, 作为受主掺杂元素的元素有: Cu, Ag, Au, As, Sb。其中 Cu, Ag, Au 都是快扩散杂质^[49-51], Ag 甚至可以在室温下通过材料浸泡在 AgNO_3 中实现掺杂^[52], Boyoboyashchyy^[53]等人也报道了通过 Cu 元素的扩散实现了 P 型碲镉汞的掺杂, 然而, Ag 和 Cu 都具有比较高的扩散系数, 使得掺杂材料的稳定性难以控制。虽然 Au 也属于快扩散杂质, 然

而利用 Au 掺杂得到的 P 型材料用 B 离子注入制备的器件, 其 R_0A 比传统的 Hg 空位 P 型材料提高了一个量级^[54], 这使得 Au 作为碲镉汞优良 P 型掺杂源而备受关注。

As 和 Sb 两种元素在原位生长时掺入, 如果占据金属位, 其导电性质均为 N 型导电。要实现其 P 型导电, 跟碲镉汞的状态、材料化学配、生长条件及热处理有关。Sb 掺杂材料由于其复杂的导电性质, 早期的报道均很少涉及。随着富汞液相外延的实现, As 原子杂质在碲镉汞中的应用受到高度重视。As 的较好稳定性, 低的激活能等一系列优点使得 As 被目前公认为最佳的受主原子而备受青睐。研究人员通过多种方法实现了 As 的 P 型掺杂^[41,55-57]。

1.5 碲镉汞红外探测器的发展与需求

HgCdTe 红外探测器现已在世界各国范围广泛应用于卫星、遥感、夜视及制导等领域, 特别是近年来, 碲镉汞红外焦平面在战略战术预警、目标探测、跟踪、导航等军事研究和发展以及全球目标的侦察和监视等国防体系的应用中都发挥了重要的作用。同时, 碲镉汞焦平面还应用于地球资源的探测、气象和灾害监测和预报等涉及国民经济发展的重大项目^[58-64]。

碲镉汞红外探测器的发展始终和碲镉汞材料发展联系在一起的。20 世纪 60 年代, 第一代光导型 HgCdTe 红外探测器得到了发展。其基本原理是: 光照下的固体电导率发生改变。由于碲镉汞的电子具有较大的迁移率, 最初光导型 HgCdTe 红外探测器一般选用 N 型材料, 以获得大的光导增益。到了 20 世纪八十年代初, HgCdTe 光导型红外探测器已经实现规模化生产, 成为美国通用热成像模块 (US Common Module Thermal Imager) 和英国 SPRITE 探测器的主要组成部分。光导型红外探测器制备工艺相对简单, 可靠性较好, 响应速度快。然而由于体材料生长工艺无法获得大面积均匀性的碲镉汞材料, 这就决定了碲镉汞体材料只能用于制备简单的单元和小规模多元探测器。

随着上世纪 80 年代碲镉汞外延技术的出现, 光伏型的多元线列和二维面阵红外焦平面探测器得到了发展, 这意味着碲镉汞红外探测器进入了第二发展阶段。外延技术的发展实现了材料大面积的均匀性, 也满足了器件背入射的要求, 有效地解决了焦平面与读出电路耦合问题, 使得碲镉汞红外焦平面成为目前红外探测

的主流技术，二代碲镉汞红外焦平面器件具有易集成、响应快、功耗小和可靠性高等优点。一般认为规模小于 1K×1K 的单体碲镉汞器件被归类为二代焦平面器件。经过三十年的发展，二代红外焦平面技术在国际上已经成熟，表 1-3 给出了各研究机构及公司二代红外焦平面的规格和性能。

表 1-3 各研究机构及公司的红外焦平面规格和性能^[65]

Manufacturer website	Size	Pixel size (μm)	Spectral range (μm)	Oper. temp. (K)	$D^*(\lambda_p)(\text{cmHz}^{-1/2}\text{W}^{-1})/\text{NETD (mK)}$
Raytheon	128×128	40×40	9-11	80	-
	256×256	30×30	8.5-11	77-100	-
Rockwell/Boeing	256×256	40×40	>15	77	-
	640×480	27×27	>10	77	-
	225×256	40×40	1-4.6	120	>10
	640×480	27×27	1-4.6	120	>25
BAE Systems	256×256	30×30	8-10	80	-
	384×288	20×20	3-5	<120	18
	640×512	24×24	3-5	<110	12
Sofradir	128×128	50×50	7.7-10	80	$1.1 \times 10^{11}/10$
	128×128	50×50	3.7-4.8	90	$4.3 \times 10^{11}/7$
	320×256	30×30	7.7-9.5	77	≤ 20
	320×256	30×30	3.7-4.8	≤ 120	≤ 10
	640×512	15×15	3.7-4.8	≤ 110	≤ 17
DRS Infrared technologies	256×256	40×40	LWIR	77	$1.2 \times 10^{10}(D^*500)$
	480×640	25×25	LWIR	77	$3.5 \times 10^9(D^*500)$
	256×256	40×40	MWIR	77	$5.5 \times 10^{10}(D^*500)$
	480×640	25×25	MWIR	77	$4.0 \times 10^{10}(D^*500)$
AIM-AEG	128×128	40×40	8-10	80	<15
Infrarot-Module GmbH	128×128	40×40	3-5	80	<15
	256×256	40×40	8-10	80	<20
	256×256	40×40	3-5	80	<10
	384×288	24×24	8-10	80	<40
	384×288	24×24	3-5	80	<25
	640×512	24×24	3-5	80	<18

随着外延技术及红外探测技术的要求，2000 年以后，碲镉汞红外焦平面的重

点开始转入第三代红外焦平面技术，其主要特点包括：

1) 大面积及低缺陷碲镉汞外延材料

MBE 在异质衬底 (GaAs、Ge 和 Si) 上成功实现碲镉汞的生长带动了碲镉汞大面积外延材料技术的发展。传统的碲锌镉材料虽然晶格与碲镉汞比较匹配，然而由于其制作成本高，大面积生长难度大，目前在碲锌镉衬底上比较成功的大面积生长碲镉汞技术为 Rockwell 公司运用 MBE 在 4 片 $60 \times 60 \text{mm}^2$ 碲锌镉衬底上生长碲镉汞材料^[66]。Si 基碲镉汞的异质外延使得碲镉汞大面积外延取得了巨大进步。通过低温缓冲层等技术，运用 MBE 可以成功在失配达到 19% 的 Si 基衬底上生长碲镉汞外延材料，目前最高水平达到了 6 英寸^[67]。然而，Si 基碲镉汞外延材料的缺陷密度较高^[68]，极大阻碍了器件性能的提高^[69]。目前，追求大面积及低缺陷碲镉汞外延材料仍然是红外探测技术发展追求的目标。

2) 双色及多色

双色或多色红外焦平面技术是为了更好的提高目标识别能力。双色 HgCdTe 红外焦平面探测器技术已经较为成熟。Raytheon 公司的产品，焦平面阵列规模达到 1280×720 ^[70]，其双色的范围包括中波/中波、中波/长波、长波/长波。多色红外焦平面器件都需要使用组分异质结构的多层外延材料^[71]，MBE 因在制作结构复杂及大规模外延碲镉汞材料等方面的优势而占据主导地位。

3) 高工作温度

碲镉汞(HgCdTe)红外探测器通常的工作温度在 80K 附近，低温工作的特点制约着该探测器的应用。高工作温度 (HOT) HgCdTe 红外探测器的制备技术一直是研究人员重点关注的对象。高工作温度的 HgCdTe 红外焦平面探测器大都基于 $n^+-\pi$ 型器件结构，通过强反偏使高温工作状态下吸收层中的载流子浓度得到有效的抑制，从而提高工作温度^[56]。这里的 π 代表弱 P 型掺杂材料，而弱 P 型掺杂恰恰是 HgCdTe 材料制备的难点，这也是制约其 HOT 技术发展的主要问题。DRS^[55] 的研究人员率先报道了利用富碲液相外延制备弱 P 型 As 掺杂 HgCdTe 材料，这一发现对于 HOT 新型红外探测器的发展起了重要作用，这也使得碲镉汞 LPE 技术在第三代碲镉汞焦平面技术中占据了不可替代的位置。

4) 长波及甚长波

在军事和航天项目中的潜在应用背景使得长波及甚长波 HgCdTe 红外焦平面技术一直是国际上研究的重点和难点，这也是第三代红外焦平面发展的新要求。法国的 DEFIR 报道了甚长波 HgCdTe 红外焦平面探测器，其截止波长在 50 K 下约为 $15\ \mu\text{m}$ ^[37]。而 SELEX^[72]公司报道了 55 K 下，截止波长为 $15\ \mu\text{m}$ 的 HgCdTe 红外焦平面探测器，阵列规模为 320×256 。不同的公司采用了不同的 pn 结制备工艺。对于长波器件来说，传统的 Hg 空位 P 型 HgCdTe 材料由于少子寿命低，已经不能满足长波及甚长波器件的需求。掺杂技术被证实可以有效提高碲镉汞材料少子寿命，提高器件性能^[73]。目前，国际上普遍采用非本征掺杂材料代替 Hg 空位材料。主流掺杂原子为 As, Au。掺杂技术和组分异质结技术能够有效提高材料中少子寿命和器件的零偏阻抗^[54,55]。

1.6 论文的研究目的及内容

1.6.1 研究目的

以大规模、多色、单光子、甚长波等为标志的第三代 HgCdTe 红外焦平面探测器在 2000 年后得到了迅速的发展，在军事、遥感、空间科学探测等领域发挥了极其重要的作用。然而，传统的 Hg 空位 P 型材料应用到长波上，存在着载流子寿命短、结阻抗低等一系列问题，成为制约碲镉汞红外焦平面探测器发展的主要因素之一。因此，制备高性能的 P 型材料成为了非常重要的工艺技术。

非本征 P 型掺杂材料可以有效克服少子寿命偏低等问题，提高长波及甚长波红外焦平面器件的性能。目前，As、Au 已被公认为优良的掺杂原子，并已成为掺杂型 $n^+ \text{-on-p}$ 探测器材料的主流掺杂技术，在国内外均已获得应用，但是，对于富碲方式掺入的掺杂原子的性质及受主行为还缺乏统一的认识，对材料的掺杂的稳定性、浓度的控制和杂质原子的受主行为还有待深入地研究。另外，用富汞液相外延来制备 As 掺杂型的 $p^+ \text{-on-n}$ 双层组分异质结，也是提高长波和甚长波红外焦平面器件性能的有效技术途径，但该技术难度非常大，目前国际上只有美国 BAE 公司掌握这一技术。随着对红外焦平面器件技术不断向长波波段延伸，有必要对这一技术开展前瞻性的研究工作，以期对 As 掺杂富汞液相外延工艺和富汞 P 型掺杂材料性能有所了解。本课题将探索富 Hg 液相外延技术，为发展高性能长波和甚长波红外焦平面器件开展必要的前瞻性研究工作。同时，研究课题

也将关注富碲 P 型掺杂材料的物理性能,对长波碲镉汞外延材料中掺杂原子 As、Au 的电激活特性以及对载流子的散射机理和光学性能的影响进行研究,通过比较 As、Au 长波 P 型掺杂材料与 Hg 空位 P 型材料的特性,加深对不同受主类型长波 HgCdTe 材料性能的认识,并将研究成果应用于材料制备工艺和长波器件的研制。

1.6.2 内容及结构

围绕以上研究目的,本课题开展了以下研究内容,论文内容和结构安排如下:

第一章:引言。主要介绍了红外辐射的基本概念及红外探测器的发展概况。重点介绍了碲镉汞材料的基本特性、制备方法以及碲镉汞红外焦平面发展与目前的研究现状。最后是本文的研究目的和内容结构。

第二章:碲镉汞外延材料性能表征。主要介绍了碲镉汞外延材料基本性能表征的测试方法及原理。包括红外光谱测试技术,X 射线衍射技术,二次离子质谱技术,重点介绍了掺杂材料导电性质的霍尔测试技术以及分析方法,最后介绍了材料少子寿命的光激发载流子衰退微波检测技术。

第三章:P 型碲镉汞液相外延材料的制备。围绕了 P 型碲镉汞富碲液相外延材料的制备,介绍了 As、Au 掺杂材料的生长方法及热处理方式。另外对富汞液相外延技术开展了基础性研究。

第四章:P 型碲镉汞外延材料的电学性质。对于富碲液相外延 As、Au 掺杂碲镉汞材料的性能进行了详细研究。包括材料导电类型、载流子浓度、少子寿命等电学参数进行了详细分析。通过理论计算获得了掺杂原子的基本特性。

第五章:P 型碲镉汞材料的反常霍尔效应。研究了碲镉汞 P 型材料的表面及界面对反常电学性质的影响,并从理论及实验上进行了验证。同时也研究了材料的表面及界面处理工艺。

第六章:As、Au 掺杂材料的器件验证。从材料的性能角度讨论了材料参数对于碲镉汞光电器件暗电流的影响。比较了不同掺杂材料的基本性质,并给出了 As、Au 掺杂碲镉汞材料用于制备长波红外焦平面器件的结果。

第七章:总结与展望。对研究的主要成果进行总结,分析依然存在的问题,展望未来的研究方向。

第二章 碲镉汞外延材料性能表征

对于材料参数的测量及标定，有助于深入了解材料的性能，对材料生长技术的改进起着重要作用。本章介绍了碲镉汞外延材料基本性能表征的测试方法及原理。主要有 1、评价材料的厚度、组分的红外光谱测试技术；2、表征材料晶格常数及完整性的 X 射线衍射技术；3、用于标定掺杂原子浓度的二次离子质谱技术；4 分析掺杂材料导电性质的霍尔测试技术以及分析方法；5、测量材料少子寿命的光激发载流子衰退微波检测技术。

2.1 红外光谱仪测试技术

红外光谱仪是测试半导体光学常数的有效手段，该技术目前被广泛应用，其优点是光谱分辨率高，分析时间短，对样品没有破坏性、测定方便。本课题中采用的为傅里叶红外光谱仪（FTIR）。光谱仪主要由光源、迈克尔逊干涉仪、检测器和干涉仪组成。用傅里叶变换红外光谱仪测量碲镉汞样品的红外光谱包括以下几个步骤：

- 1) 分别收集背景（无样品时）的干涉图及样品的干涉图；
- 2) 分别通过傅里叶变换将上述干涉图转化为单光束红外光；
- 3) 将样品的单光束光谱除以背景的单光束光谱，得到样品的透射光谱或吸收光谱。

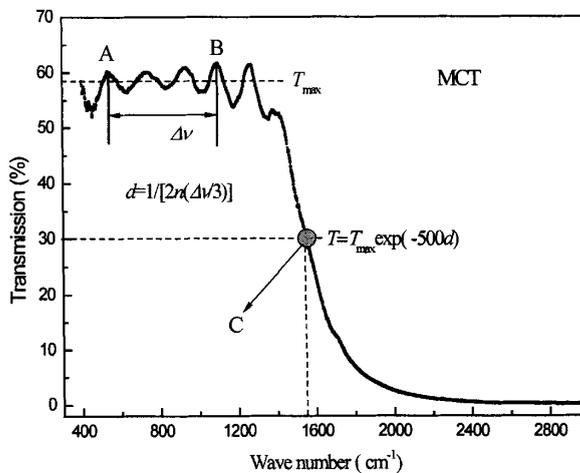


图 2-1 HgCdTe 外延材料红外透射光谱

图 2-1 为碲镉汞材料的红外透射光谱，从其光谱图我们可以得到外延材料的厚度，其原理是：透射光在 HgCdTe 样品两个界面处发生反射，导致光谱在长波透射区域发生干涉，其基本计算方法如 2-1 式：

$$d = \frac{1}{2n(\Delta\nu/N)} \quad 2-1$$

其中， d 为外延层厚度， n 为外延层的折射率， $\Delta\nu$ 为 N 个干涉周期的波数范围，对于图中样品来说， $\Delta\nu$ 为 A、B 两点的波数差，相应 A、B 两点之间的周期数为 3，故公式中取 $N=3$ ，由此可以得知外延层的厚度。

得知厚度，可以计算材料的组分。具体来说，从 Hansen-Schmit 经验公式可以得到禁带宽度与组分的关系

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

按 Hansen-Schmit 对于禁带宽度在吸收光谱上的定义，当吸收系数等于 $\alpha=500 \text{ cm}^{-1}$ 时，此时对应的光子能量与禁带宽度相吻合，对应波长即为吸收波长。由图 2-1 所示，取图中 T_{\max} ，由 2-1 式计算得到厚度 d 。通过公式 2-3 可得此时对应透过率：

$$T = T_{\max} \exp(-\alpha d) \quad 2-3$$

即图中 C 点所示，其对应波长即为截止波长，由公式

$$E_g = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad 2-4$$

联合式 2-2 可得组分 x 。

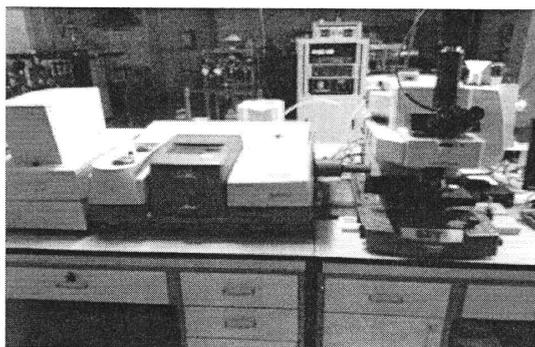


图 2-2 NEXUS670 红外光谱仪

本课题研究中，所采用的为 Nicolet 公司生产的 NEXUS670 红外光谱仪，如图 2-2 所示。通过上述计算方法评价常规工艺中碲镉汞外延材料厚度与组分。

2.2 X 射线衍射

X 射线是一种波长很短(0.06~20 Å)的电磁波。固体物理中发展的一个里程碑是 1912 年 Laue 等发现了 X 射线通过晶体的衍射现象^[74]。随后，X 射线衍射(X-Ray Diffraction, 简称为 XRD)为固体理论的发展做出了重大贡献。自从碲镉汞被发现以来，人们通过 XRD 对碲镉汞进行了详细的研究。其研究手段基本包括以下：测量衍射曲线的双晶半峰宽评价晶体质量及位错密度，采用 Bragg 衍射测定材料的晶格常数，利用双晶衍射测量碲镉汞双层组分异质结的结构特性以及通过测量 x 光的倒易空间分布评价材料的性能。本文着重利用 XRD 测定晶格常数以及通过测量 X 射线的摇摆曲线评价所得材料的晶体质量。

利用布拉格(Bragg)衍射是测定碲镉汞材料晶格常数的直接测试手段之一。布拉格根据光的干涉条件对晶体的 X 射线衍射提出了一个简单的解释。晶体在三维空间内周期性的排列而成。假设入射波从晶体中的平行原子做镜面反射，当有足够多的原子平面参与反射，由于 X 射线的波长正好与晶体中一组平行原子面的面间距相当，当来自这些原子面的反射发生相长干涉时，就能够获得足够强的衍射束。

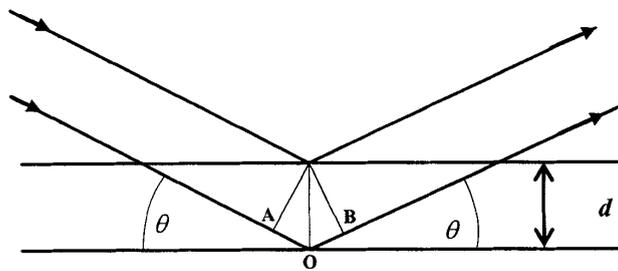


图 2-3 布拉格衍射示意图

如图 2-3 所示，间距为 d 的平行点阵平面，入射和反射 X 射线束位于平面之内。两束射线经过反射后光程差(AO+BO 段)为 $2d\sin\theta$ ，当 $2d\sin\theta$ 为波长的整数倍时，此时产生衍射现象。

布拉格公式为：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 2-5$$

其中 n 为衍射级数，它表示同一族晶面，不同入射角下的衍射。布拉格定律是点阵周期性所导致的结果。对于闪锌矿结构的碲镉汞，其晶向和密勒指数的定义按照立方晶系来处理的，密勒指数通常为 (hkl) 。固体物理中， (hkl) 的晶面间距等于倒易矢量长度的倒数：

$$d = \frac{1}{|ha^* + kb^* + lc^*|} \quad 2-6$$

由于碲镉汞晶体按照立方晶体系来处理，可得 $|a^*| = |b^*| = |c^*|$ ，从而计算所得外延材料的晶格常数。

X 射线衍射也是研究薄膜晶体质量的主要手段之一^[75]，其特点为快速、灵敏度高且对样品没有破坏性。主要测量方法是：测量 X 射线的摇摆曲线，通过衍射曲线的半峰宽（FWHM）可评价材料晶体质量。在给定 X 射线波长及固定衍射面的情况下，测得的 FWHM 越窄，表面晶体的晶格常数离散性越小，从而晶体质量越高，反之则晶体质量越差。

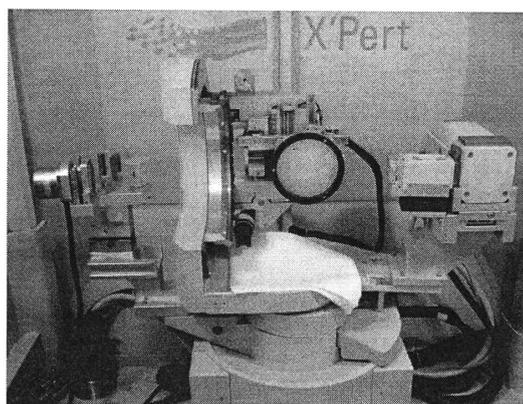


图 2-4 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 型高分辨 X 射线衍射仪

本课题中采用的 X 射线分析系统采用的是 Philips 公司生产的 X'Pert MRD 高分辨 X 射线衍射仪。使用铜靶作为金属靶源，铜靶 $K\alpha_1$ 谱线的波长为 1.54056\AA ，其波长正好适合于探测原子层的面间距。其衍射光路如图 2-4 所示。

2.3 二次离子质谱

二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy, 简称为 SIMS)是一种质谱技术。其基本原理为:一定能量的离子打到固体表面会引起表面原子、分子或原子团的二次发射,即离子溅射。溅射的粒子一般以中性为主,其中有一部分带有正、负电荷,这就是二次离子。质谱仪扫描质量范围,按荷质比收集各种二次粒子,得出二次粒子的质谱图。通过分析,可以得到样品受检测区的元素组成信息以及各种元素的相对强度。

通过不断轰击样品表面, SIMS 可以获得材料的纵向分布。其基本原理如下:逐层剥离表面的原子层,提取溅射坑中央的二次离子信号。质谱仪同步监测一种或数种被分析元素,收集这些元素的二次离子强度,即可形成二次离子强度与样品深度的剖析图,从而得到各种成分的深度分布信息。

由于 SIMS 方法得到的数据仅仅是各种元素的相对含量,不能代表材料中的化学配比,故精确分析样品中各元素的含量,需要制作标准样品,通过强度对比实现各类元素含量的标定。由于碲镉汞为三元化合物,组分的确定关系着材料的基本性质, SIMS 方法经常被用来确定碲镉汞外延材料的本身各元素的化学配比,另外, SIMS 也是测量碲镉汞外延材料中掺杂元素的含量及纵深分布的主要手段之一。本文利用 SIMS 测量了外界掺杂原子 As、Au 在碲镉汞外延材料中的纵向分布。实验中采用 MCs^+ 探测技术,即采用 Cs^+ 轰击 HgCdTe 材料,探测被轰击出的 M 原子和 Cs^+ 复合物 MCs^+ , 该技术能有效地抑制背景干扰,将 As 原子的探测灵敏度提高到了 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ [76], 从而可以满足低浓度 As 掺杂碲镉汞材料的检测。

2.4 霍尔测试及分析方法

2.4.1 霍尔效应

霍尔效应是 1897 年 Hall 在研究带电导体在磁场中受力的性质时发现的^[77], 它主要被用来研究半导体材料的输运现象。在碲镉汞材料测试技术中,霍尔效应被用来测量外延材料的电学性能,通过霍尔测试,可以获得材料的导电类型、载流子浓度、迁移率、杂质电离能以及材料的杂质补偿度等信息。

把通有电流的半导体放在均匀磁场中,如图 2-5 所示,其长宽高分别为 l 、 w 、

d. 电场方向沿 x 轴方向，磁场方向沿 z 轴方向，此时会在 y 方向产生一个横向电场，这个产生感应电场的现象称为霍尔效应。我们把 y 方向产生的横向电场称为霍尔电场 E_y ， E_y 与电流密度 J_x 和磁感应强度 B_z 成正比，如下式所示：

$$E_y = R_H J_x B_z \quad 2-7$$

其中 R_H 被称之为霍尔系数。

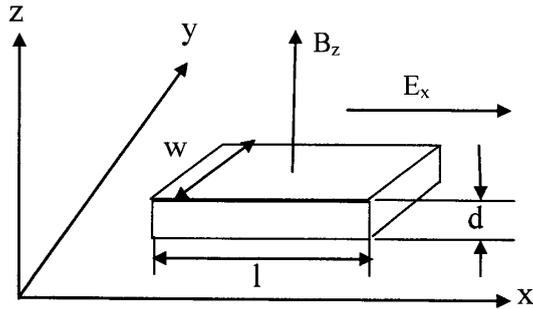


图 2-5 霍尔效应示意图

2.4.1.1 单载流子导电

假设在某固定温度下，材料中为单载流子导电，这里假设为空穴，电场沿 x 正方向，磁场为 z 方向。速度为 v 的空穴在运动过程中会受到磁场的洛伦兹力而偏转，在导体的两边产生偏转，积累的电荷将产生电场 E_y ，此电场对载流子空穴的作用将与洛伦兹力达到平衡，其表达式为：

$$qE_y = q(B_z \times v) \quad 2-8$$

由于

$$J_x = pqv \quad 2-9$$

其中 p 为空穴的浓度。联合 2-7~2-9 几式可得：

$$R_H = \frac{1}{pq} \quad 2-10$$

式中 R_H 的符号与载流子的导电性质有关。对于 P 型材料来说， $R_H > 0$ ，而对于 N 型材料来说，由于其多数载流子为电子，故在上式的推导中霍尔电场将沿 -y 方向，从而导致 $R_H < 0$ 。所以在霍尔测试中可以通过 R_H 的正负初步判定材料的导电类型。

实际的测试中，材料的霍尔系数 R_H 可通过测量材料的霍尔电压来确定的。如图 2-5 中的矩形样品，设其电流为 I_x ，由于：

$$E_y = V_H / w \quad 2-11$$

$$J_x = \frac{I_x}{wd} \quad 2-12$$

可得霍尔系数：

$$R_H = \frac{V_H d}{I_x B_z} \quad 2-13$$

2.4.1.2 两种载流子导电

半导体有两种载流子时，在磁场中运动的霍尔效应是两种载流子贡献的结果。此时霍尔系数有别于单载流子导电的模型。

设 $(J_p)_y$ 、 $(J_n)_y$ 分别表示 y 方向空穴和电子的电流密度，且稳定时沿 y 方向的横向电场为 E_y 。此时，横向电流应为零，空穴和电子电流不为零。

空穴电流密度有两部分：

(1)洛伦兹力引起的空穴电流密度沿 $-y$ 方向，值为：

$$-pq\mu_p (v_p)_x B_z = -pq\mu_p^2 E_x B_z \quad 2-14$$

(2)霍尔电场引起的空穴电流密度沿 $+y$ 方向，值为：

$$pq\mu_p E_y \quad 2-15$$

总的空穴电流密度为：

$$(J_p)_y = pq\mu_p E_y - pq\mu_p^2 E_x B_z \quad 2-16$$

同理总的电子电流密度为：

$$(J_n)_y = nq\mu_n E_y + nq\mu_n^2 E_x B_z \quad 2-17$$

稳定时有：

$$J_y = (J_p)_y + (J_n)_y = 0 \quad 2-18$$

即：

$$pq\mu_p E_y - pq\mu_p^2 E_x B_z + nq\mu_n E_y + nq\mu_n^2 E_x B_z = 0 \quad 2-19$$

得出：

$$E_y = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n} E_x B_z \quad 2-20$$

又:

$$J_x = q(p\mu_p + n\mu_n)E_x \quad 2-21$$

得:

$$E_y = \frac{1}{q} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} J_x B_z \quad 2-22$$

所以霍尔系数 R_H 为:

$$R_H = \frac{1}{q} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad 2-23$$

由于碲镉汞电子的迁移率远远大于其空穴迁移率, 对于 N 型碲镉汞材料来说, 对于霍尔效应的贡献基本可认为是单载流子导电。然而, 对于 P 型碲镉汞材料来说, 虽然电子是少数载流子, 然而它具有较高的迁移率, 此时, 对于霍尔效应的贡献远远不能忽略, 故两种载流子导电的情况经常出现在 P 型材料中。

单位场强下载流子的平均漂移速度称为迁移率, 其表达式为:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad 2-24$$

由式:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = nq\mu \quad 2-25$$

联合 2-24 式, 可得:

$$\mu_H = \frac{|R|}{\rho} \quad 2-26$$

μ_H 被称为材料的霍尔迁移率, 在实际测量中, 通过测量材料的霍尔系数及电阻率 ρ 获得。

2.4.2 范德堡法测试

上面的分析中, 所采用的样品均为规则的矩形样品。1958 年, 范德堡提出了一种接触点位于材料边缘的电阻率和霍尔系数的测量方法。对样品的形状没有严格的要求, 事实上, 范德堡^[78]认为只要样品的厚度均匀, 电极的尺寸相对于材料可以忽略的话, 对于材料的任何形状范德堡法都可以适用。其基本原理如下: 如图 2-6 图所示, 任意形状厚度为 d 的片状样品, 在其边缘作四个接触点, 分别为 A, B, C, D, 在 CD 间通电流 I , 测量霍尔电压 V_{AB} , 同样, 改变电流及磁

场方向, (+I, +B), (-I, +B), (+I, -B), (-I, -B) 四种组合测得霍尔电压 V_{AB1} , V_{AB2} , V_{AB3} , V_{AB4} , 由公式

$$R_H = \frac{V_H d}{I_x B_z} \quad 2-27$$

其中 V_H 为所测霍尔电压, 取四种组合平均值从而可得霍尔系数 R_{H1} , 同理 AB 通电流, 霍尔电压 V_{CD} , 的霍尔系数 R_{H2} , 其 R_{H1} 、 R_{H2} 平均值即为材料霍尔系数的实验测量值。

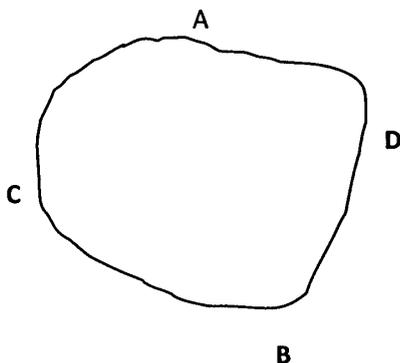


图 2-6 范德堡法测试示意图

电阻率的测量方法为, AC 和 AD 通电流, 测量 DB 和 CB 间的电压, 分别改变电路方向测得如下参数值: V_{DB} , V_{CB} , 有 $R_1 = \frac{V_{DB}}{I_{AC}}$, $R_2 = \frac{V_{CB}}{I_{AD}}$ 。得到材料的电阻率 ρ 与 R_1 、 R_2 的关系:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad 2-28$$

式中 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ 为一修正系数, 由下式可得 f 的值:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0.693} \operatorname{arccos} h\left[\frac{1}{2} \exp\left(\frac{0.693}{f}\right)\right] \quad 2-29$$

其中 Q 值为:

$$Q_A = (V_{DB1} / V_{S1} + V_{DB2} / V_{S2}) / (V_{CB1} / V_{S1} + V_{CB2} / V_{S2}) \quad 2-30$$

或

$$Q_A = (V_{DA1} / V_{S1} + V_{DA2} / V_{S2}) / (V_{CA1} / V_{S1} + V_{CA2} / V_{S2}) \quad 2-31$$

其中下标 1 为电流 I 时所测电压，下标 2 为电流 -I 时所测电压。上述为理想情况时范德堡测试法的分析，在实际测试中，样品的形状常常切割成尺寸对称的正方形，电极要尽量的小且靠近边缘从而减小实验中的误差，提高测试精度。

2.4.3 测试方法及分析

对于碲镉汞外延材料，按照测试的目的以及材料的本身性质一般采用常温霍尔测试及变温霍尔测试。另外针对均匀性不是很明确的碲镉汞外延材料，微分霍尔测试也是经常采用的方法。

2.4.3.1 常温测试及分析

为了快速获得材料的基本参数，从而对材料的性质做出初步判断。一般碲镉汞材料的测试温度在室温(300K)及液氮(77K)温度下进行。由于在 N 型材料中，无论在何种温度，其电子数目均多于空穴数，电子对于霍尔效应的贡献占主导作用。所以室温以及液氮温度都适合 N 型材料的测量。对于碲镉汞 P 型材料来说，由于电子迁移率远远大于空穴，室温下，本征激发的电子对于霍尔效应的贡献已不能忽略，此时，测量所得的霍尔参数不能直观反映材料的电学参数。故对于 P 型碲镉汞外延材料来说，液氮温度下的霍尔测试是经常采用的测试手段。测试中，把 P 型碲镉汞样品放入液氮中，以此获得液氮温度。

2.4.3.2 变温测试及分析

常温测试仅仅能反映碲镉汞的基本导电性质，要想获得外延材料更精确的电学参数：受主浓度，残余施主浓度，受主能级，电阻率，迁移率等，可以通过测量材料霍尔效应随温度的变化，通过相应的计算获得各类电学参数。对于 P 型碲镉汞材料变温霍尔效应的测量，可以有效的了解掺杂原子的受主行为，加深其掺杂行为的认识。

变温霍尔测试的基本过程如下，把样品放在冷头上，其背面装有可控的温度探测器上，通过氮循环制冷机控制样品的温度，由于液氮的温度为 4.2K，实际测试中，变温的范围可控制在 4.2K 到室温之间。

对于 P 型掺杂碲镉汞材料，假定其电学性能是均匀的，这时一般采用单受主模型计算其变温电学性能。根据电中性条件，材料的空穴浓度 p 由下式决定：

$$p + N_D^+ = n + N_A^- \quad 2-32$$

其中 N_D^+ 是电离施主浓度, 由于施主能级在 HgCdTe 中为浅能级, 可认为全部电离, 因此 N_D^+ 可用施主浓度 N_D 代替。n 为电子浓度, N_A^- 是电离受主浓度, 由下式给出^[24]:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} = \frac{N_A}{1 + \frac{p}{gN_v} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad 2-33$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 2-34$$

式中 N_A 为受主浓度, E_A 是受主能级, E_F 为费米能级, N_v 为价带有效态密度, g 为基态简并度, 通常取为 4, k 为波尔兹曼常数, T 为温度。 m_h^* 为空穴有效质量, 在本文中取为 $0.55m_e$ ^[24], m_e 为静态电子质量, h 是普朗克常数。本征载流子浓度 n_i 及禁带宽度 E_g 由下式给出^[19,79]:

$$n_i = [5.585 - 3.820x + 1.753 \times 10^{-3} T - 1.364 \times 10^{-3} x \times T] \times [10^{14} E_g^{3/4} T^{1/2} \exp^{-\frac{E_g}{2kT}}] \quad 2-35$$

$$E_g = -0.25 + 1.59x + 5.233 \times 10^{-4} \times T \times (1 - 2.08x) + 0.327x^3 \quad 2-36$$

其中, x 为 HgCdTe 中 Cd 的组分值。

在非简并条件下, 本征载流子浓度 n_i 与 p、n 满足关系式:

$$p \cdot n = n_i^2 \quad 2-37$$

电中性方程 2-30 可改写为:

$$p + N_D = \frac{n_i^2}{p} + \frac{N_A}{1 + \frac{p}{gN_v} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad 2-38$$

当半导体中同时有两种载流子参与导电时, 材料的霍尔系数 R_H 可表示为^[80]:

$$R_H = \frac{1}{q} \frac{(p - nb^2)}{(p + nb)^2} \quad 2-39$$

式中 q 为电子电量, b 是电子与空穴迁移率之比, 将 E_A , N_A , N_D , b 作为可调的拟合参数, 在合理的范围, 联合 2-37~2-39 式, 对实验数据进行拟合, 可以得到

材料的电学参数。

2.4.3.3 微分霍尔测试

上述是针对均匀材料而提出的计算模型，在碲镉汞外延材料中，电学性能非均匀分布的现象经常会遇到，尤其是在 P 型材料中。对于非均匀的材料，Petriz^[81]给出了计算霍尔系数及电导率的公式：

$$R(j+1) = \frac{[\sigma^2(j)R(j)(1+\sigma_{j+1}^2 R_{j+1}^2 B^2)d(j) + \sigma_{j+1}^2 R_{j+1}(1+\sigma^2(j)R^2(j)B^2)d_{j+1}]d(j+1)}{[\sigma(j)d(j) + \sigma_{j+1}d_{j+1}]^2 + \sigma_{j+1}^2 \sigma^2(j)[R(j)d_{j+1} - R_{j+1}d(j)]^2 B^2} \quad 2-40$$

$$\sigma(j+1) = \frac{[\sigma(j)d(j) + \sigma_{j+1}d_{j+1}]^2 + \sigma(j)^2 \sigma_{j+1}^2 [R(j)d_{j+1} + R_{j+1}d(j)]^2 B^2}{d(j+1)[\sigma(j)d(j) + \sigma_{j+1}d_{j+1} + \sigma_{j+1}\sigma(j)(\sigma_{j+1}R_{j+1}^2 d(j) + \sigma(j)R^2(j)d_{j+1})B^2]} \quad 2-41$$

其中 j 表示里层材料的霍尔参数，而 j+1 表示表层材料的霍尔参数，通过两者叠加可以计算材料的霍尔参数。

由于窄禁带的缘故，加之碲镉汞材料表面的稳定性较差，碲镉汞材料的表面经常会出现反型层，尤其是对于弱 P 型碲镉汞材料。另外由于衬底的沾污、材料的互扩散也会导致界面处出现反型层，这些问题的存在都会对测量产生影响。实验中，对于非均匀性及表面的反型问题，通常采用剥层的方法，即通过化学腐蚀，剥离材料的每一层，同时将剥离的每一层霍尔参数测量出来，此种分析方法称之为微分霍尔测试。而对于可能存在的界面层，往往是通过去除界面存在的反型层，从而减小对电学参数标定的干扰。Petriz^[81]，Lou 和 Frye^[82]对碲镉汞液相外延材料的非均匀性行为进行了观察、分析和总结。

本课题中采用的整套霍尔测试系统由计算机、Lakeshore330 温控仪、恒流源 Keithley220、万用表 Keithley2000、多通道开关 Keithley7001、磁铁以及带有样品架的 APD 制冷系统。测试中，温度变化范围是 10~300K，磁场强度为 2000 高斯。

2.5 光激发载流子衰退微波检测技术

碲镉汞少子寿命是直接关系到红外探测器性能的关键参数。在半导体学中，少子寿命指的是非平衡载流子的寿命，其平均生存时间称为少子寿命。假设一束光在 P 型材料中产生非平衡载流子 Δn ，在 $t=0$ 时，光照停止，此时产生的少子浓度为 Δn_0 ，它随着时间指数性衰减，当非平衡载流子浓度减小到原值的 $1/e$ 时，

所经历的时间为 τ 。 τ 即为所定义的少子寿命。

微波光电导衰退法(Microwave photoconductivity decay)测试少子寿命,主要包括激光注入产生电子-空穴对和微波探测信号的变化过程。通过一定波长的激光照射碲镉汞材料,从而产生电子空穴对,这一过程称为少子的注入。由于产生的非平衡载流子会导致样品电导率的增加,当撤去外界光注入时,电导率就会随时间呈指数衰减,这一衰减过程反映了少子的衰减趋势。通过微波探测电导率随时间变化的趋势即可以得到少数载流子的寿命。

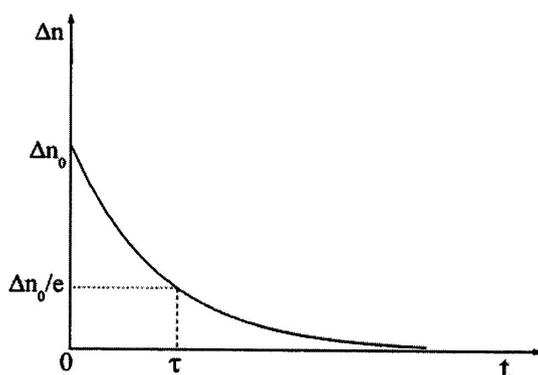


图 2-7 少子寿命随时间的衰减

微波光电导衰退法是一种非接触式测量系统,其优点在于对样品无接触、无损伤,测量方便。在碲镉汞的分析中,材料体内的复合机制是研究人员重点关注的对象,一般通过测量少子寿命与温度的关系来分析材料中复合机制。本课题中



图 2-8 μ -PCD 少子寿命测试仪

通过 Semilab 公司生产的 μ -PCD 测量了碲镉汞材料的变温少子寿命,激光波长为 904nm、脉宽为 200ns,反射探测微波的频率约为 10GHz。图 2-8 为所采用测试

设备。

2.6 小结

本章首先介绍了测试碲镉汞材料组分及厚度的红外光谱测试方法，以及用于测量材料晶格常数、表征晶格质量的 XRD 技术。然后介绍了用于分析样品掺杂浓度的二次离子质谱分析方法。样品的电学性能通过霍尔测试来分析，详细讨论了载流子导电模型在霍尔测试中的应用，利用单受主模型分析了常温及变温霍尔测试。针对不均匀材料，讨论了微分霍尔测试的方法及理论分析。最后介绍了 μ -PCD 测试少数载流子寿命的方法。

第三章 P 型碲镉汞液相外延材料的制备

碲镉汞液相外延技术发展的初期，人们就开始了 P 型掺杂技术的研究。本章通过富碲水平推舟液相外延和垂直浸渍液相外延技术制备了掺杂型碲镉汞材料，并通过采用不同的后续热处理方式，获得了不同 P 型掺杂材料。针对富碲液相外延材料的基本性质进行了研究。最后对富汞液相外延技术进行了前瞻性研究。

3.1 富碲液相外延材料的制备

3.1.1 Hg 空位材料的制备

原生的碲镉汞材料中存在大量受主性质的 Hg 空位，利用这一特性可以实现材料的 P 型导电性质。

本课题中，通过富碲垂直浸渍液相外延技术制备了 Hg 空位 P 型材料。

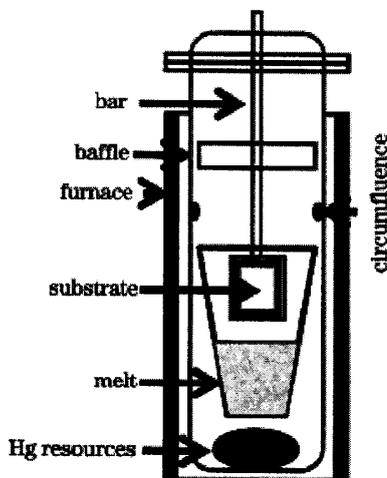


图 3-1 垂直式碲镉汞液相外延生长系统示意图^[2]

图 3-1 为垂直浸渍液相外延的设备原理图。该工艺用较大的坩埚，盛放富 Te 母液。由于外延材料生长的特殊性，对于衬底材料的清洗与抛光提出了很高的要求。为了提防外界对材料的沾污，生长前需对所用 ZnCdTe 衬底进行清洗及抛光。本课题中采用的处理工艺如下：

- 1) 将衬底浸入三氯乙烯并加热至沸腾，在此过程中，用棉球仔细擦拭衬底的表面与背面；
- 2) 甲醇溶液冲洗 ZnCdTe 衬底 3~5 遍；
- 3) 采用化学机械抛光工艺对 ZnCdTe 衬底进行抛光，消除存在的表面损伤

层及微小沾污；

- 4) 利用 Br 甲醇溶液对经过抛光的衬底进行表面腐蚀，以消除抛光可能存在的损伤层；
- 5) 衬底浸入异丙醇溶液清洗 3 遍，加热至沸腾后取出，置于氮气操作箱中装入样品架。

样品架放入生长系统后，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。实验中，我们采用 H_2 作为生长过程中的保护气体。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。外延进行时，降温速率控制在 $0.1\sim 0.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 以实现外延生长，外延层的厚度与生长时间相关。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 3-1 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。

实验中，为消除汞回流和管壁汞珠分布所造成的温度波动，在加热母液时，设置预平衡状态，一般温度设置为生长温度高出 $7\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ ，在此范围内，可以通过二次降温来应对上述因素对于温度的影响，提高温度的可重复性。

Hg 空位材料需要通过后续的处理来实现 Hg 空位浓度的控制。如图 3-2 所示，样品被放置在石墨舟的一端，实验中我们采用 HgTe 作为退火源，放置在另一端。为避免退火设备对于材料的影响，石墨舟经过严格的清洗剂清洗及除气过程，以消除管壁残留物对材料的影响。实验结果表明，通过在舟中通入一定的 H_2 有助于 Hg 原子在材料和 Hg 蒸气之间交换。

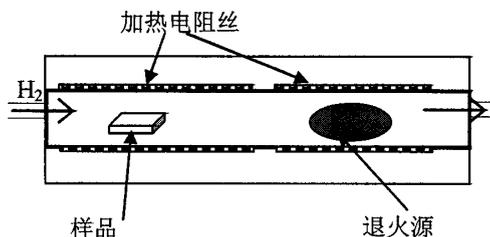


图 3-2 Hg 空位材料热处理工艺的示意图

在退火过程中，为了防止 Hg 蒸气凝结在样品表面对样品产生影响，在我们的实验中，通过控制 HgTe 源温度略低于样品温度来实现。

研究表明，碲镉汞材料的 Hg 空位浓度依赖于后续退火处理的温度及汞蒸气压。采用富碲方式生长的 Hg 空位材料的 Hg 空位浓度较高($>1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)，生长结束后需通过热处理工艺进行 Hg 空位浓度的调整，经退火温度为 250°C 热处理 30 小时，可以使 Hg 空位浓度调整至 $5\sim 20 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

3.1.2 As 掺杂材料的制备

早期的实验结果认为富碲液相外延无法实现碲镉汞材料的 As 掺杂。随着 MBE 的发展，人们逐渐认识到在富碲状态下能够进行 As 的掺杂。受此启发，研究人员开始对碲镉汞液相外延的 As 技术进行更深入的研究。2005 年 DRS^[54] 的研究人员对于 As 掺杂碲镉汞液相外延技术有了新的发现，结果表明，As 原子的分凝系数非常小，As 原子在富碲生长溶液中的分凝系数只有 10^{-5} ，这使得在碲镉汞外延材料中 As 的浓度一般在 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 左右，而由于早期 SIMS 技术的限制，无法探测到低至此浓度的 As 的存在，导致富碲液相外延一直被认为无法实现 As 的掺杂。

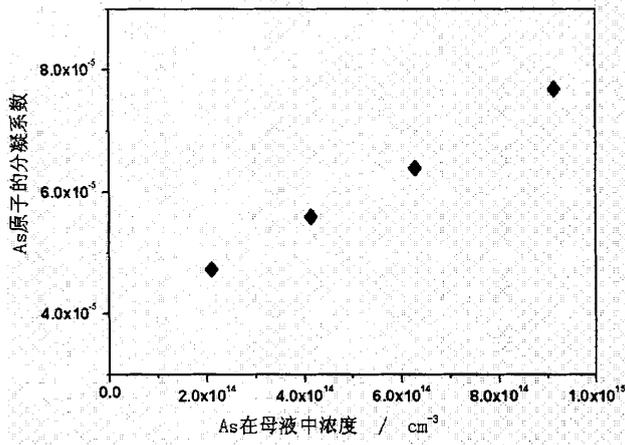


图3-3 富碲液相外延碲镉汞薄膜中As的分凝系数与掺杂浓度的关系^[55]

As 作为一种掺杂原子，其掺杂行为还具有两重性，Schaake^[83]认为：在生长过程中，As 能占据 Te 位或者金属位，当 As 占据 Te 位，表现出受主性质，然而，当 As 占据金属位的时候，表现为施主性质。

在富碲液相外延生长中，原位生长的 As 原子并不能全部占据 Te 空位，大于 50% 的 As 原子将占据金属位，表现为施主性质。要获得 P 型 HgCdTe 材料，需

要经过富汞高温退火来实现这一过程的转变。其激活原理如下式：

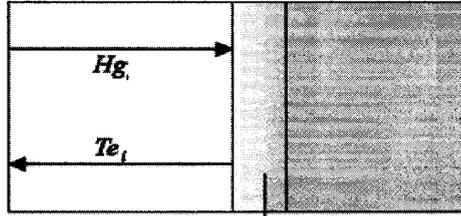
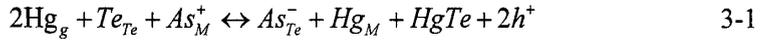


图 3-4 As 原子激活示意图

其激活过程如图 3-4 所示：退火过程中，汞气氛中的 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。

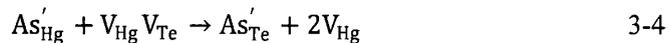
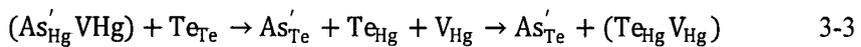
Schaake^[83]提出了富碲液相外延生长的材料在这一退火过程的转变方程：

$$\frac{c_{\text{As}_{\text{Te}}}}{c_{\text{As}_M}} = K_{\text{As}}(T) \left[\frac{n_i}{h^+} \right]^2 p_{\text{Hg}}^2 = \frac{p_{\text{Hg}}^2}{f^2} K_{\text{As}}(T) \quad 3-2$$

$c_{\text{As}_{\text{Te}}}$ ， c_{As_M} 分别表示占据不同原子位置的 As 原子浓度， $K_{\text{As}}(T)$ 为平衡常量， n_i 为 HgCdTe 本征载流子浓度， h^+ 为相应空穴浓度。由式 3-2 可知，要想获得 P 型 As 掺杂 HgCdTe 材料，相应退火过程中温度及汞压的控制是重点关注的因素。另外，Schaake 也报道了激活 As 原子数量与厚度、激活时间的关系，其数据如图 3-5 所示。

可以看到，退火时间的延长，可以使得 As 原子的激活效率到达 100%。

Shaw^[84]提出了更详细的激活退火几种原子运动的模型，他认为：在激活过程中，出现了两种空位： V_{Hg} ， V_{Te} 。如下式



Shaw^[84]认为，如果对于原位生长的 As 掺杂 HgCdTe 薄膜，如果迅速放在低温度 Hg 饱和下退火，Hg 空位就会迅速减少，从而会抑制 As'_{Hg} 到 As'_{Te} 的转变。一个比较好的方法是，退火的 Hg 压应该缓慢提高，从而使得 Hg 空位停留足够

长的时间,使得 100% 的 As 能够被激活。同样, Shaw^[84]、Itsuno^[85]及 Shin^[86]也提到了 Hg 压的控制激活退火中的重要性。

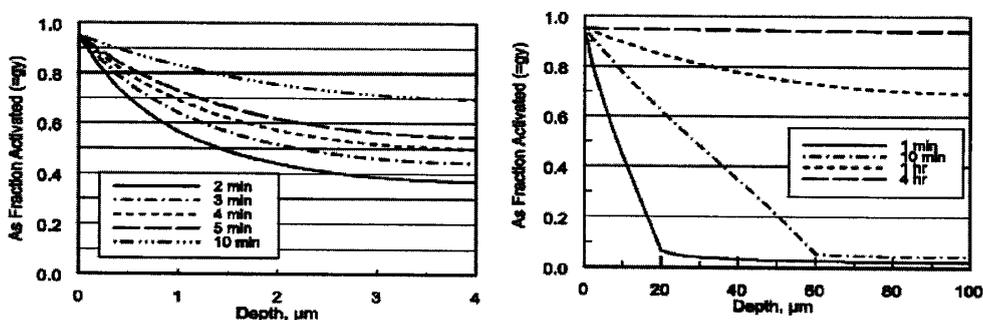


图 3-5 激活 As 原子数与厚度、时间的关系^[84]

本课题中,采用富碲垂直液相外延技术生长 As 掺杂材料,通过在富碲母液中加入 As 单质,实现 As 原子的掺杂。

原生的 As 掺杂材料呈现 N 型导电为主的特性,必须通过后续的高温退火才能实现 P 型导电性质。实验中,首先采用的是高温退火实现 As 原子的激活。退火过程中,在石英管一端放置汞源,另一端放置样品,在汞饱和气氛下实现 As 原子的激活。实验中,采用的条件为:采用纯 Hg 作为退火源,在高温 400℃ 的 Hg 饱和蒸气压下,退火 10 h。

然而,由于富碲液相外延生长的外延材料中含有大量的 Hg 空位,高温激活退火仅仅使得 As 原子从占据 Hg 原子位置转移至 Te 原子位置,却不能消除材料中的 Hg 空位。需在汞饱和条件下进行长时间的低温退火,在有效消除 Hg 空位后,才能使 P 型掺杂材料呈现可控的导电特性。本课题中,采用的消除 Hg 空位的退火条件为:退火温度在 250℃,退火源采用 Hg 源,使样品处于汞饱和气氛下,退火时间为 48h,以消除材料中的 Hg 空位。

3.1.3 Au 掺杂材料的制备

有关使用 Au 掺杂的长波碲镉汞材料提高器件 R_0A 的掺杂技术,国际上已有相关报道^[54,87-88],然而对于 Au 掺杂的工艺细节却很少有报道。一般认为,在富碲母液中,由于较多金属空位的存在,Au 原子作为受主有着较高的溶解度。对于 Au 原子来说,其本身具有较高的扩散系数,另外 Au 还可以与 Hg 空位结合

形成低迁移率的受主复合体。在文献中，对于 Au 的掺杂机理鲜有提及，而国内之前还没实现过 Au 掺杂技术的应用。

本课题通过在富碲母液中加入 Au 单质，在碲锌镉衬底的 (111)面上生长了 Au 掺杂碲镉汞富碲液相外延材料，其中材料的 Cd 组分 x 在 0.22~0.23 左右，外延层厚度 10~20 μm 。

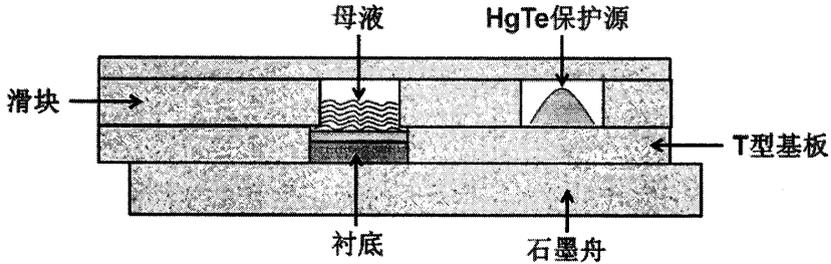


图 3-6 水平推舟式碲镉汞液相外延生长系统示意图^[22]

本课题中，采用水平推舟式液相外延生长了 Au 掺杂材料。水平推舟式液相外延技术最大的优点在于工艺的可重复性非常好，另外，水平推舟式生长系统可以很方便的改变母液成分，从而实现不同组分的碲镉汞外延材料的生长。图 3-6 为水平推舟式碲镉汞液相外延生长系统示意图。

水平推舟液相外延结束时，需要通过拉动滑块使得母液和外延材料分离。外延材料表面及滑块的间距的控制是一个关键技术。间距太小的话，容易擦伤外延材料的表面；间距太大的话，会导致母液不能被完全推开从而使得外延材料表面有残液。实验中，我们通过精确控制衬底的厚度使得最终滑块与外延材料的间距控制在 20~40 μm 之间。

衬底的清洗及抛光工艺同上文。然而，在抛光过程中，严格控制衬底的厚度是水平液相外延生长成功的关键。实验中，对碲锌镉衬底采取精抛工艺。选用 0.3 μm 的磨料加 2% 的 Br 甲醇溶液。抛光过程中，避免衬底与空气的接触。Br 浓度及压力为抛光速率的影响因素。实验中，衬底的抛光速度被控制在 15 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，从而精确控制衬底的厚度。

在生长开始之前，需要对系统抽真空，排除系统中存在的空气。依然采用 H_2 作为生长过程中的保护气体。生长前，加热母液，使之组分均匀混合，一般加温至高于熔点 30 $^\circ\text{C}$ 以上，如图 3-7 中所示混合区。

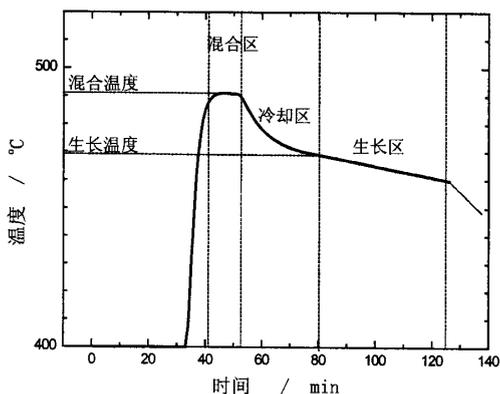


图 3-7 富碲推舟碲镉汞液相外延过程的温度曲线^[22]

此时母液与衬底处于分离状态。大约二十分钟左右，认为母液已充分混合，此时开始降温至生长温度。母液被推至衬底上方，降温速率亦控制在 $0.1\sim 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以实现外延生长。生长温度选取在 $440\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。生长结束后，通过拉动滑块，使母液与衬底分离。另在石墨舟滑块上放置 HgTe 保护源，如图 3-6 中所示，以便在降温过程中，使碲镉汞外延层表面受到保护。外延结束后，外延材料被拖至保护源的地方，通过连通器管道引入保护气体。

在原位掺杂的 Au 掺杂材料中，Au 原子已经表现受主行为，只需要通过相应的退火消除 Hg 空位即可。本课题中，消除 Au 掺杂材料中的 Hg 空位的退火条件为：退火温度在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，退火源采用 Hg 源，使得样品处于汞饱和气氛下，退火时间为 48h，以消除材料中的 Hg 空位。

3.2 碲镉汞富碲液相外延材料基本结构特性

3.2.1 组分与厚度

富碲液相外延生长一旦确定了所要生长材料的组分及生长温度，就可根据上述相图来确定富碲母液的配比。而外延层的厚度 d 则与生长速度 v 及时间相关，Harman 总结了外延层生长速度及厚度与时间的关系^[89]：

$$d(t) = K(\Delta T_s t^{1/2} + 2\beta t^{3/2}/3) \quad 4-1$$

$$v(t) = K(\Delta T_s t^{-1/2}/2 + \beta t^{1/2}) \quad 4-2$$

其中, K 为材料参数的相关系数, ΔT_s 为生长母液的过冷度, β 是降温速度, t 为生长时间。对于实际的样品厚度, 还需根据实际测量结果来确定。对于长波碲镉汞材料来说, 本课题中Cd组分 x 在0.22~0.23左右, 根据Hansen-Schmit能带公式, 在77K温度下, 其禁带宽度在0.099~0.131 eV之间, 相应截止波长为9.5~12.5 μm 。外延生长温度为460 $^{\circ}\text{C}$, 降温速率控制在0.18 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右, 生长时间在40 min左右, 外延层的厚度控制在10~20 μm 。根据第二章公式2-1~2-4的分析, 从碲镉汞液相外延材料的红外透射光谱, 可以测定薄膜的组分及厚度值。

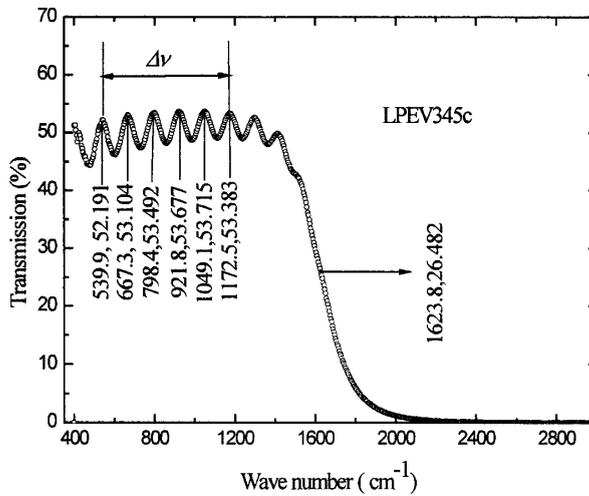


图 3-8 碲镉汞富碲液相外延材料的红外透射光谱曲线

图3-8为碲镉汞富碲液相外延材料的某点的红外透射光谱曲线, 其母液 $(\text{Cd}_z\text{Hg}_{1-z})_{1-y}\text{Te}_y$ 的组分 z 及化学配比 y 分别为0.049及0.8519, 由图中干涉峰及吸收边可以得到其组分值 $x=0.2307$, 厚度为11.19 μm 。我们对液相外延材料的横向均匀性进行了测量, 结果如表4-1所示, 材料有着较好的均匀性。

表3-1 碲镉汞富碲液相外延材料的横向均匀性

	点1	点2	点3	点4	点5
Cd组分 x	0.2305	0.2307	0.2299	0.2310	0.2306
厚度(μm)	10.94	11.19	11.42	10.29	10.91

3.2.2 晶格常数

HgCdTe液相外延薄膜是在(111)B面碲锌镉衬底上生长的。实验中，材料的晶格常数是通过测定(333)对称衍射面的晶面间距并经过折射率的修正后获得的。

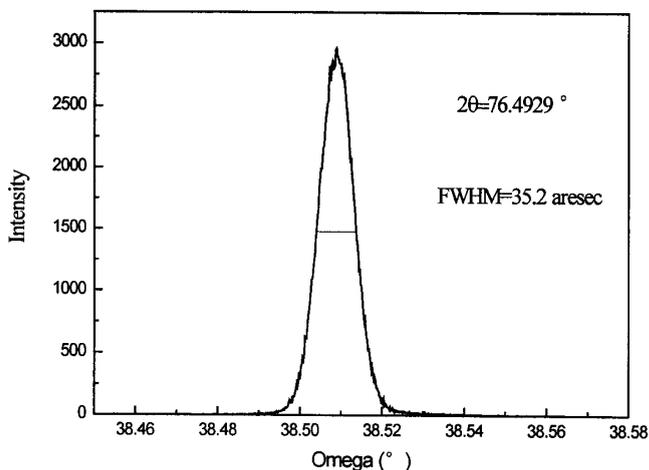


图 3-9 LPEV345c X 射线双晶摇摆曲线

测试中，采用的金属铜靶 $K\alpha_1$ 谱线，波长为 1.54056 \AA ，测试过程中是通过测量碲镉汞(333)面来测定材料的面间距，而(hkl)面间距的表达式d:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 4-3$$

联合2-5式可得:

$$a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \quad 4-4$$

实验中， $2\theta=76.4929^\circ$ ，代入公式4-4可得晶格常数 $a=6.4656 \text{ \AA}$ ，与王庆学^[90]总结的关系式符合。

双晶摇摆曲线的半高宽 (FWHM) 是评价薄膜晶体质量的常用方法。FWHM 只接受晶体结构因子的影响。FWHM 越窄，晶体的晶格常数离散性和形变越小，晶体质量越好；反之，FWHM 越宽，则表明晶体质量越差。

图3-9、3-10和3-11给出了Hg空位、As掺杂和Au掺杂原子材料的FWHM，分

别为35.2 aresec、38.5 aresec和32.7 aresec。由于采用晶格匹配的碲锌镉衬底，液相外延生长的碲镉汞薄膜材料有着较高的晶体质量。

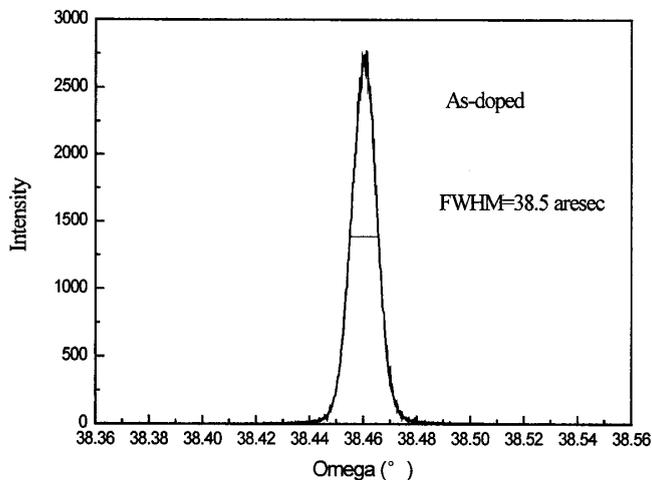


图 3-10 LPEV193b X 射线双晶摇摆曲线

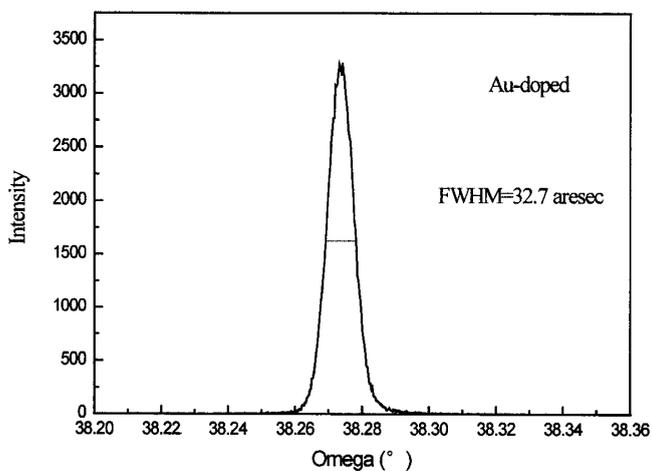


图 3-11 LPEL0677 X 射线双晶摇摆曲线

3.3.3 位错密度

位错是半导体材料的一类线缺陷，对于器件性能有着重要影响。尤其是新一

代碲镉汞红外焦平面技术，对于碲镉汞材料的位错密度提出了更高的要求。

实验中采用表面腐蚀坑统计技术(EPD)来观察材料的位错密度。其基本原理如下：在对材料进行腐蚀时，由于位错处于的位置与周围完好晶体不同，其剥蚀速度会异于周围完整原子，从而在该处留下腐蚀坑，通过统计单位面积的腐蚀坑，即可以得到材料的位错密度。

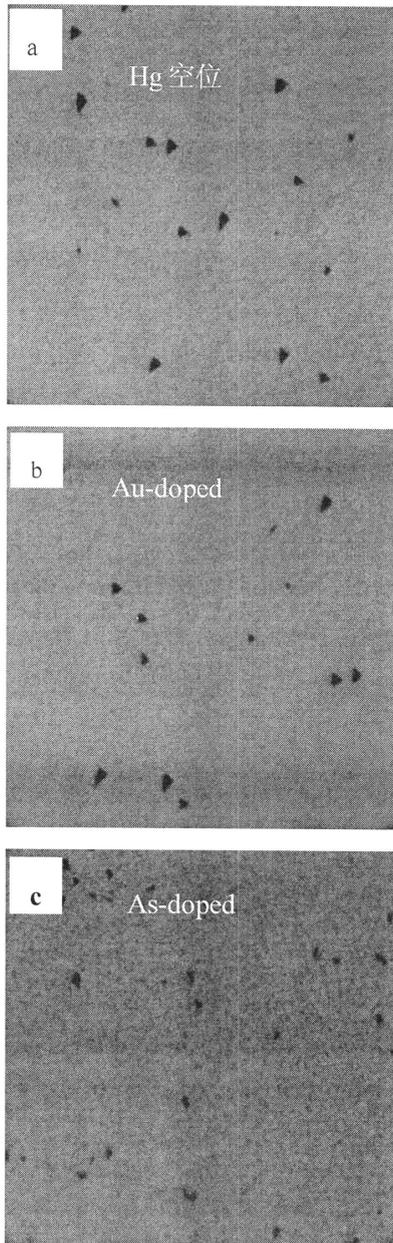


图 3-12 不同掺杂型材料的腐蚀坑分布：(a) Hg 空位 (b) Au 掺杂 (c) As 掺杂

本课题中采用化学腐蚀技术观察材料的腐蚀坑密度。采用的腐蚀剂为赵氏腐蚀剂，其配比为 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{CrO}_3=80\text{ ml}:8\text{ ml}:12\text{ ml}:5.1\text{ g}:2.5\text{ g}$ ，腐蚀时间为 3~4 min。通过对腐蚀材料在高倍显微镜下的观察统计材料的腐蚀坑密度。碲镉汞材料的腐蚀坑一般呈随机分布。实验中，为了使统计数据接近真实数据，一般统计点数为 10 个点，以此消除统计过程中的误差。崔晓攀^[91]通过计算机模拟了测量视场与测量标准偏差的关系，表明此种统计结果是可信的。

图 3-12 为实验中统计的不同掺杂材料的的腐蚀坑密度，测量 EPD 的光学显微镜的放大倍数为 1000 倍，相应的测量视场为 $100\times 100\ \mu\text{m}^2$ ，采用统计 10 个点的统计数据其平均值。位错密度大小如表 3-2 所示

表 3-2 不同掺杂原子的腐蚀坑密度统计

掺杂类型	Hg 空位	Au	As
位错密度	$1.2\times 10^5\text{cm}^{-2}$	$1.3\times 10^5\text{cm}^{-2}$	$1.8\times 10^5\text{cm}^{-2}$

由表 3-2 可得，不同掺杂类型材料位错密度都在 $1\times 10^5\text{cm}^{-2}\sim 2\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 左右，这是由于对于液相外延材料来说，位错密度主要取决于衬底的缺陷密度、晶格匹配度和外延工艺的技术水平。由于碲镉汞衬底与碲镉汞外延材料晶格匹配度较好，液相外延材料的位错密度相比其它异质外延材料要低很多。

3.3 富汞液相外延材料的制备

由第一章的分析可知，富汞液相外延技术除了存在汞压高的困难外，对于生长的设备要求也更高，这些条件限制了碲镉汞富汞液相外延技术的发展。然而，富汞液相外延能以直接实现 As 原子的掺杂及激活成为受主，另外，对于生长组分异质结中高组分的 P 型 cap 层富汞液相外延技术也具有巨大优势。目前国内还没有实现富汞液相外延的生长，本课题中，通过设计小容量生长系统，调整生长条件，获得了碲镉汞富汞液相外延材料，为实现大容量母液富汞液相外延技术提供了参考。

3.3.1 生长方法及设备设计

由于富汞液相外延技术的特殊性，无法进行水平液相外延生长，本研究中，采用倾舟溶液法实现碲镉汞富汞液相外延材料的生长。

图 3-13 为实验中采用装置示意图。图中，盛放母液和衬底的石墨舟被放在封闭的摇摆炉中，由于外延开始前，要防止母液与衬底接触，在实际设计石墨舟时要考虑到母液与衬底的分离。另外考虑到外延母液中大部分为 Hg，生长时在封闭的石墨舟中，Hg 压近似为饱和 Hg 气压，外界必须加一定的压力以平衡内外压力差。加热炉被设计为可摇摆，从而可以通过摇摆实现母液与衬底的接触与分离，实现外延材料的生长。

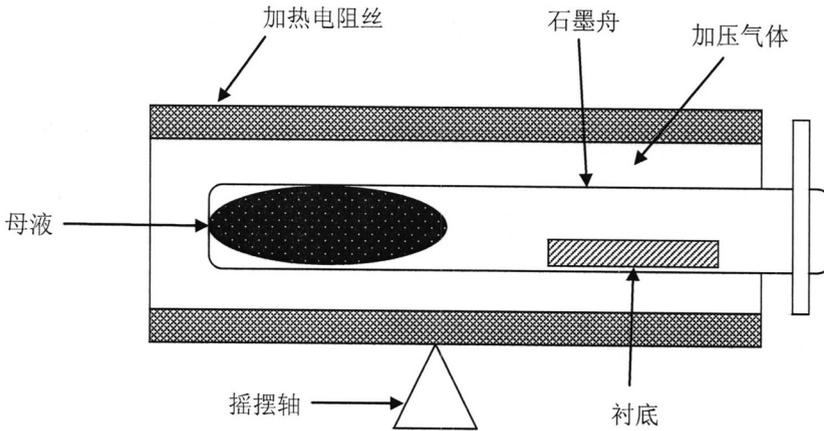


图 3-13 富汞倾舟式液相外延生长示意图

图 3-14 为本实验中设计的石墨舟。生长时，碲镉汞衬底被固定在衬底架上，石墨舟内部为相应的富汞母液，通过样品架上的螺纹使得衬底架与石墨舟固定，从而使得衬底与富汞母液处于相对封闭的空间，然后将封闭的石墨舟装入密封的石英管，进行真空处理，使得汞母液损失保持在可接受的范围。

而盛放石墨舟及石英管的摇摆炉如图 3-15 所示。该摇摆炉温度参数可调，可以实现对生长温度的精确控制。另外，该炉体可以通过氮气，调节石墨舟外部的压力，平衡由饱和 Hg 蒸气引起的高压，在本实验中，我们通过通入氮气调整石墨舟外部压力。

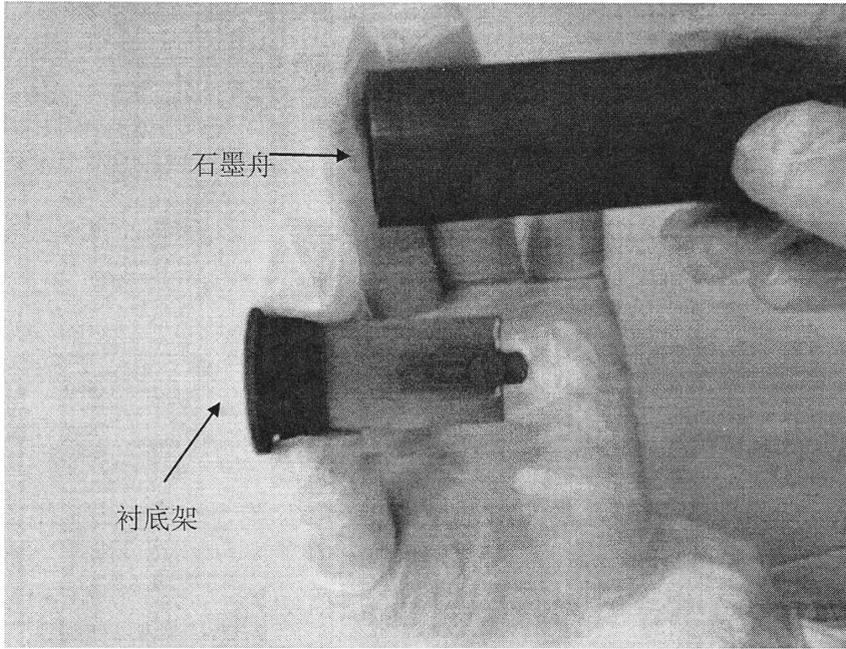


图 3-14 用于富汞倾舟法水平液相外延生长的石墨舟

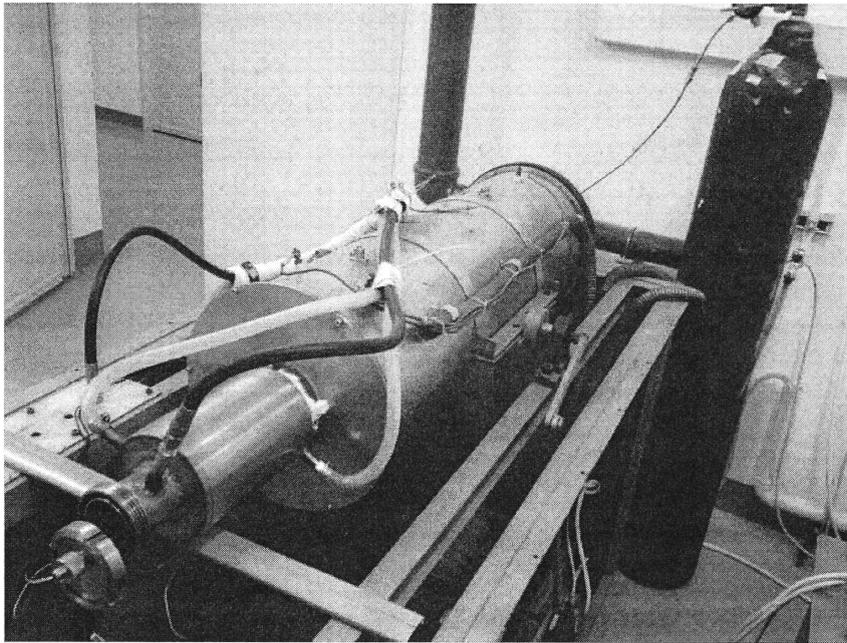


图 3-15 用于富汞倾舟液相外延生长的摇摆炉

3.3.2 母液原材料选择及改进

实验中，确定了生长温度及所要生长材料的组分，就可以根据相图来确定母液中 Cd、Hg、Te 的配比。本课题中，我们预定生长温度为 400℃，外延材料的 Cd 组分 $x=0.3$ ，如图 3-16 图中红色圆圈所示。

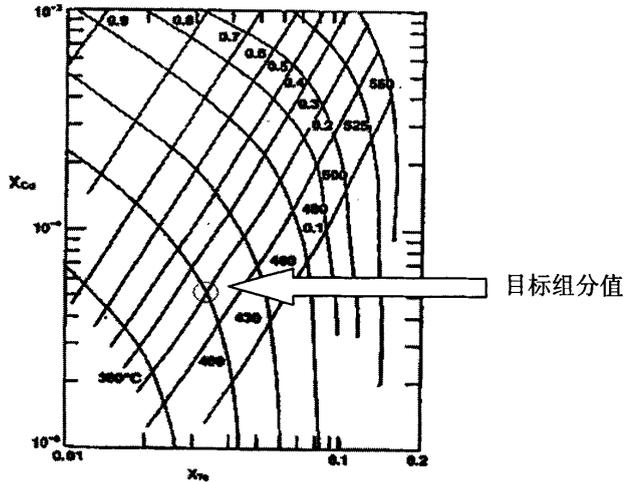


图 3-16 富汞区域碲镉汞两相平衡相图^[40]

可以看出，母液总所需 Cd 的含量仅为 10^{-5} 左右，Cd 的含量非常小，仅有 Hg 摩尔分数的万分之几，而在我们的实验中，由于设备的限制，母液本身的用量很小。实验中采用的 Hg 溶剂在 150g 左右，相应所需加入的 Cd 只有 4mg 左右，而 Cd 为韧性极好的金属材料，即使切割，对于 mg 级的 Cd 也很难称量。

对此，我们根据生长的相图，通过称量一定组分的碲镉汞母液，再加入相应的碲、汞单质，从而实现理论计算的母液。然而，此方法虽然能精确称量所需母液，但是，经过几轮生长的实验，并不能获得预期的薄膜。导致此种情况的主要原因为生长温度与实际温度的差别，实验中，探测温度的热电偶是放在盛放母液的舟的外面，这导致测量温度与实际温度是有差距的，而这是目前实验条件无法控制的。对此，采用改进的方法：通过母液对衬底的回融实现 Cd 的溶解：首先按相图计算所需 Te, Cd, Hg 元素的含量，称量 Te、Hg 的质量，将衬底及所配 Te, Hg 共同装入石墨舟。在生长时，先让母液与 ZnCdTe 衬底接触，使得衬底

中的部分 Cd 融入母液，达到实际温度的饱和，这样，使得生长母液自动获得生长的饱和度，然后在同等温度下进行薄膜的生长，可以有效减少实验误差。

3.3.3 Hg 母液损失及粘液问题的研究

在 400 °C 左右生长的温度下，汞的饱和气压可到达 2 atm~3 atm，这使得汞压的损失控制变得困难。本实验中，通过对石墨舟内样品架螺纹的设置，使得石墨舟处于密封的状态，另外在后续的生长过程中，把石墨舟放入密封的石英管中，有效的防止了汞的损失。

表 3-3 富汞倾舟液相外延生长的 Hg 损失

母液+石墨舟			
生长批次	生长前(g)	生长后(g)	Hg 损失(g)
1	220.73	210.88	9.85
2	222.24	211.65	10.59
3	212.72	201.59	11.13
4	211.53	197.54	13.99
5	222.12	211.86	10.26

实验中，我们统计了生长过程中母液的损失。结果如表 3-3 中显示。可以看出，在生长结束后，相对于 150 g 的母液，每轮生长的 Hg 损失在 10 g 左右。生长设备的密封性条件导致了母液的 Hg 损失。要保证母液的重复利用，提高对母液 Hg 损失的精确控制是关键技术。

另外由于富汞液相外延母液采用了纯汞源，杂质可以减少到最少，并且母液的粘液情况比富碲液相外延的粘液程度小得多，这对于生长高质量的外延薄膜也有着重要意义。

3.3.4 样品分析

富汞液相外延需要“无限量的母液”，一般在几十 Kg 左右，而本实验中，

母液只有 150g 左右，其中所含 Cd 更是 Hg 的万分之几，所以很容易耗尽，相应获得的外延薄膜中 Cd 的含量较少，Cd 极容易耗尽，在红外吸收光谱中，很难找到其吸收边。而红外光谱测试获得的干涉峰不明显，无法直接测量厚度。

本实验中，通过染色解理面观察到所生长的外延层。具体操作如下：首先使薄膜材料解离，然后通过腐蚀剂(10mL HNO₃:20mL H₂O:4g K₂Cr₂O₇)对其进行染色，由于 ZnCdTe 衬底与 HgCdTe 的折射率的差异，经过染色，通过显微镜下的观察，可以清楚观察到外延层的存在，如图 3-17 所示。

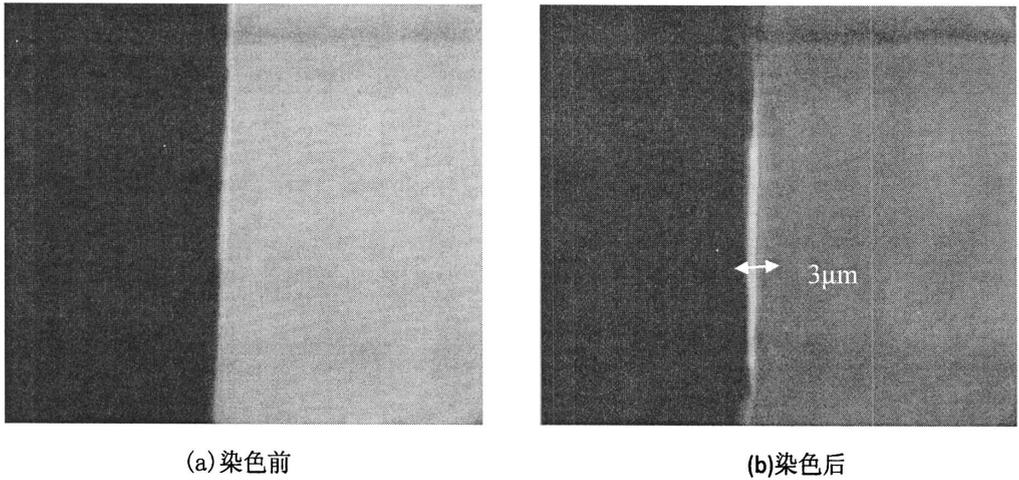


图 3-17 富汞液相外延材料的解理面

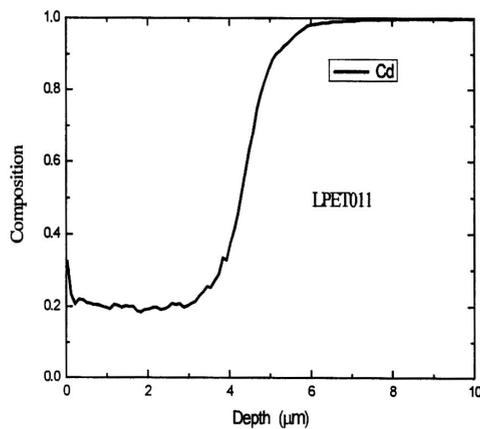


图 3-18 富汞液相外延材料的 SIMS 测试结果

图 3-17 中可以看出，在腐蚀前，碲镉汞材料与碲锌镉衬底在高倍显微镜下凭

肉眼无法分辨，经过染色后，我们清晰看到存在的外延层，经过测量，其厚度在 $3\mu\text{m}$ 左右，这表明本实验中已成功获得富汞液相外延材料。

我们通过 SIMS 测试了富汞液相外延材料的 Cd 组分分布，如图 3-18 所示。图中可以看出，在材料的 $3\mu\text{m}$ 之内，Cd 组分值在 0.2 左右，基本保持恒定，而随着深度的增加 ($>3\mu\text{m}$)，此时 Cd 组分急速上升，导致此原因是富汞液相外延材料的外延层厚度较薄，此时 SIMS 测试中获得的 Cd 为衬底中 Cd 含量，这也与高倍显微镜下观察到的结果一致。

图 3-19 为所生长样品的红外透射光谱曲线，利用组分分布模型的理论拟合^[92]，碲镉汞外延层的组分和厚度分别为 0.19 和 $2.8\mu\text{m}$ ，与上文中所测结果一致。

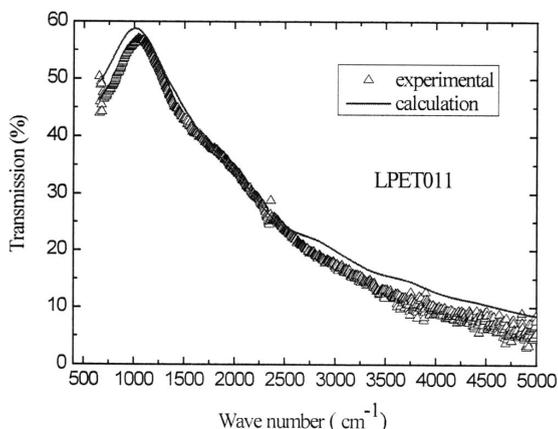


图 3-19 富汞液相外延材料的红外透射光谱曲线

由于简易生长装置存在较大的汞损失，每次外延时母液的熔点有较大的变动，正确控制外延生长温度的概率较小。并且，在整个生长过程中，母液成分也在不断发生变化，与正常的富汞液相外延工艺有较大的差异。

因此，富汞 As 掺杂外延的实验和材料性能的研究未能进一步深入下去。然而，富汞小容量母液倾舟法为生产型富汞液相外延系统的研制和工艺研发提供了基本的技术参数和工艺参数，针对之前的实验结果，目前已设置了大容量母液富汞液相外延生长设备，图 3-20 为本所设计的富汞大容量母液液相外延生长系统示意图。

该生长系统底部为大体积的坩埚，可以盛放 10~15Kg 的富汞母液。母液的温

度由底部的加热系统精确控制。设计中，为了防止母液中的 Hg 损失，除了对生长系统的密封性加强控制外，另外在生长系统的上端增加了水循环系统及略高于腔内 Hg 压的 H₂ 压力系统。当生长时，相应的冷水循环系统可以使得 Hg 冷却从而回流至母液系统，而高于腔内 Hg 压的外部压力亦可以防止 Hg 蒸气的泄露。

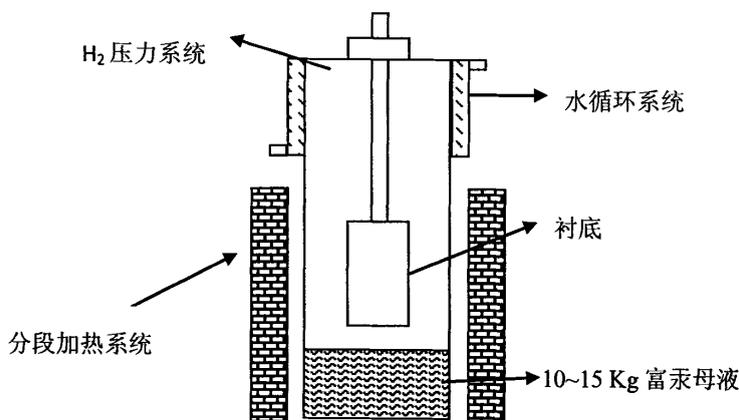


图 3-20 富汞大容量母液液相外延生长系统示意图

3.4 小结

富碲液相外延生长方法生长的碲镉汞掺杂材料需要后续的热处理才能呈现 P 型导电性质。本章针对不同的 P 型材料，采用了不同的生长方式及热处理方式：利用垂直液相外延方法生长了 Hg 空位材料，通过采用 HgTe 源实现了 Hg 空位浓度的调整；对于 As 掺杂材料，考虑到掺杂原子的两性行为，对于原位生长的材料采用了富汞压力下的 400℃退火以实现 As 原子的激活，另外通过后段的 Hg 饱和气压下 250℃的 N 型退火消除存在的 Hg 空位；利用水平推舟法实现了 Au 掺杂材料的生长，并利用 Hg 饱和气压下的 N 型退火消除存在的 Hg 空位。

研究了富碲材料的基本性质，结果表明富碲液相外延生长的掺杂型材料有着较高的晶体质量，组分有着较好的横向均匀性，高倍显微镜下观察到的不同 P 型掺杂材料位错密度在 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。

本章对碲镉汞富汞液相外延技术进行了探索性研究。针对富汞生长过程中的高压，设计了小容量倾舟法富汞液相外延的设备，并成功生长了富汞液相外延材料。由于实验中采用的为小容量母液，而 Cd 在母液中含量较小，导致生长的外

延层较薄，实验中难以观察到其吸收边及干涉峰。通过红外光谱曲线拟合获得了材料的组分及厚度分别为 0.2 和 2.8 μm 。SIMS 及对材料在染色后的高倍显微镜下观察也验证了拟合数值。由于母液中 Hg 含量较多，富汞液相外延材料基本不存在粘液问题。

富汞液相外延技术在制备 P 型掺杂材料有着独特的优势，对于制备 p^+ -on-n 结双层组分异质结构有着重要作用。

第四章 P 型碲镉汞外延材料的电学性质

本章通过 SIMS、霍尔测试及微波光电导衰退法测量了掺杂型材料的电学参数，并建立模型对于材料的导电机制及复合机制进行了理论计算，获得了掺杂型外延材料的电学性质。

4.1 低浓度 As 掺杂碲镉汞材料

4.1.1 变温霍尔测试结果

图4-1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4-1可看出，在高温区($T \geq 150$ 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(150~80K)，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，依然占据主导作用，故此时霍尔系数为负值。相应地，当 T 低于约80 K时，此时空穴导电占主导地位，霍尔系数在一定范围内保持稳定值并维持到较低温度，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，部分载流子被冻析在杂质能级上。

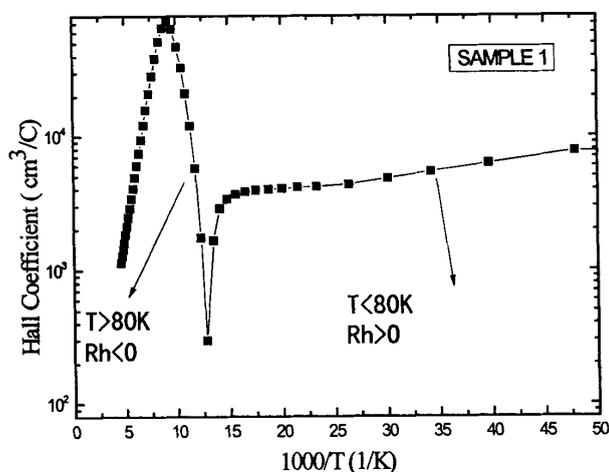


图4-1 退火后碲镉汞富碲液相外延As掺杂薄膜材料霍尔系数与温度的关系

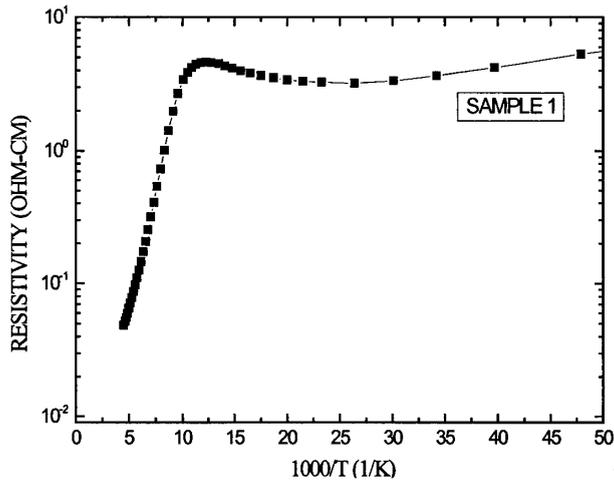


图 4-2 退火后碲镉汞富碲液相外延 As 掺杂薄膜材料电阻率与温度关系

图4-2为As掺杂碲镉汞材料电阻率随温度变化的曲线。结果表明，对于各种不同的组分，电子迁移率与温度的关系大体相似。高温下(>100K)，处于本征激发区，随着温度的下降，电子浓度的衰减导致电阻率的增加，当进入电离区时，由于热激发的减少电阻率会呈现峰值，而实际中由于本征激发区与电离区没有明显的分界，电阻率此时会呈现一个“shoulder”形状，即从峰值缓慢过渡到电离区；到低温部分，由于电离杂质的散射占主导作用，电阻率随着温度的降低而升高。

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} cm^{-3} 左右。而在该实验中，在进行了长时间高温退火后，Hg空位已经完全消除，由图4-1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Hg高温(400 °C)退火和250 °CN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。

4.1.2 As 原子的表面富集现象

由上述讨论可知，经过两步退火，我们已经成功获得了As掺杂P型碲镉汞外延薄膜。通过对大量组分为0.23且已经激活退火的As掺杂富碲液相外延材料在液氮(77K)温度下的霍尔浓度的检测发现，该参数波动相当大，部分材料的霍尔系

数还呈现N型，其原因之一是富碲液相外延As掺杂材料的掺杂浓度较低(一般低至 10^{15} cm^{-3})，在液氮(77 K)温度下正好处于电子和空穴混合导电区，通过对材料霍尔参数进行变温测量，许多材料要到50 K才能呈现空穴导电为主的特性。我们统计了部分退火材料在50 K的霍尔参数，如图4-3所示。

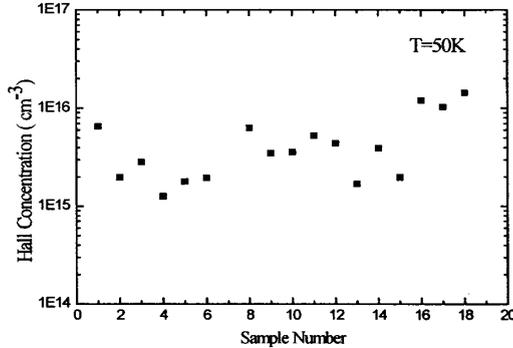


图 4-3 As 掺杂富碲液相外延碲镉汞薄膜材料霍尔浓度(50 K).

图中所测霍尔参数为退火样品在 50 K 的霍尔浓度，其值均为正，表现为 P 型导电性质。对于电学性能均匀的材料，霍尔浓度 n_H 可通过公式：

$$n_H = \frac{1}{R_H q} \tag{4-1}$$

计算获得，其中 R_H 为实验所测霍尔系数， q 为电子电量。

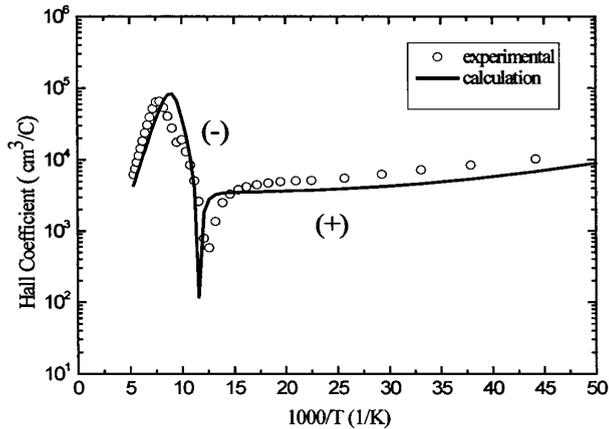


图 4-4 As 掺杂富碲液相外延碲镉汞材料的变温霍尔系数及理论拟合结果

此时的霍尔浓度近似等于材料的受主浓度，结果显示，材料的受主浓度仍然在 $10^{15}\sim 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 之间有较大幅度的波动，相差近一个量级，这些材料的生长参数基本相同，甚至是同批次生长和热处理的材料，其电学参数也存在较大的差异。

假定此 As 掺杂材料电学性能是均匀的，对此，我们运用第二章中单受主均匀材料的理论分析，对实验测量获得的变温曲线进行拟合计算，结果如图 4-4 所示，图中圆圈分布为实验测量结果，实线为理论计算结果。理论计算拟合的结果与实验数据相差较大，在低温区($<100\text{ K}$)这种差别更为明显。

富碲液相外延的 As 掺杂碲镉汞材料电学参数的不稳定性和电学参数与均匀材料的理论拟合计算结果的不一致性表明，这类材料和普通的 Hg 空位 P 型材料有着较大的区别，因此，有必要对其内在的特性进一步做深入的分析。

4.1.3 材料均匀性的检测和分析

为进一步对材料的内在特性进行分析和研究，我们首先对材料电学参数的纵向均匀性进行了测试分析。在实验上，我们采用化学腐蚀的方法对样品进行逐层腐蚀，然后对外延材料的霍尔参数进行跟踪测量。

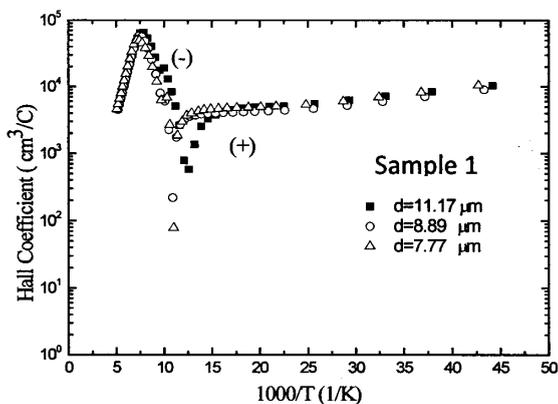


图 4-5 As 掺杂富碲液相外延碲镉汞材料剥层霍尔测试结果

图 4-5 给出了一个典型的测试结果，图中的三条曲线代表外延层的霍尔变温曲线随厚度变化的情况。结果显示，减薄后，霍尔系数有着显著的变化。这一实验现象表明，经过高温退火，HgCdTe 外延材料中受主浓度在纵向上的分布是

不均匀的。实验中，HgCdTe 外延薄膜材料厚度在 10~15 μm ，所有被测量样品均呈现霍尔参数随厚度变化的现象。

在碲镉汞外延材料制备的常规工艺中，考虑到表面易受环境和热处理工艺的影响，材料在进行霍尔测量之间通常用 0.2% 的溴甲醇来腐蚀表面，腐蚀时间一般在 10 s 左右，去除的表面层厚度在 0.3 μm 左右，由于该工艺步骤不作严格控制，所去除的材料表面层存在一定的波动。As 掺杂外延材料受主浓度的不均匀性和表面层去除厚度的波动均会导致其导电性质的变化，进而导致其霍尔参数出现波动。

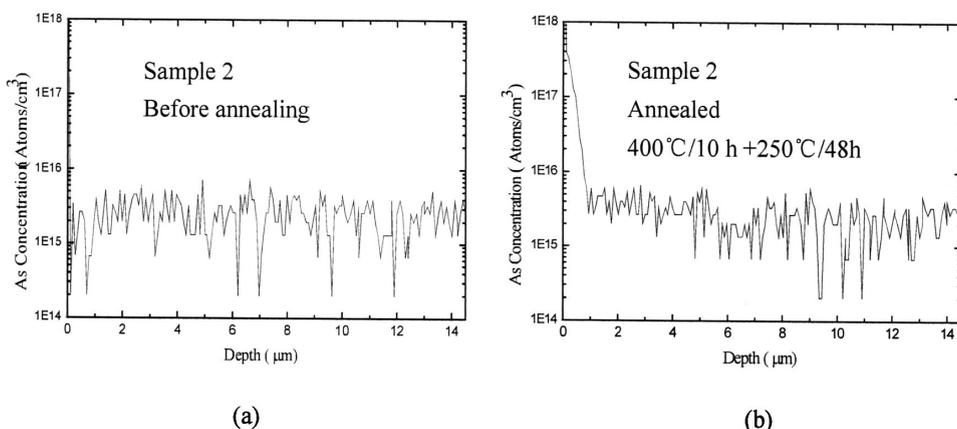


图 4-6 退火前 (a) 与退火后 (b) As 掺杂 HgCdTe 液相外延材料 SIMS 结果

为进一步揭示 As 掺杂碲镉汞外延材料纵向电学性能不均匀的起因，我们采用二次离子质谱(SIMS)技术对 5 组样品的 As 原子含量纵向分布进行了测量，5 组样品的测试结果是一致的，图 4-6 给出了其中一组样品的测试结果，两个样品是从同一片材料上切割下来的，图 4-6(a)是未经高温激活退火的样品的测量结果，图 4-6(b)为高温退火处理后的测量结果。结果显示，退火前 As 在富碲液相外延 HgCdTe 材料中的浓度较低，大约在 10^{15} cm^{-3} ，并且分布均匀。经过高温退火后，在距离表面 1~2 μm 的表层内，As 的浓度明显增高，表面浓度接近 1×10^{18} cm^{-3} ，而在 2 μm 表层的内部，As 的浓度仍为 10^{15} cm^{-3} 左右。

比较两图可以看出，在富汞高温退火过程中，As 原子在碲镉汞材料中的分布发生了变化，部分 As 原子向外延表面扩散，导致表面层 As 原子浓度大幅度增加。在外延层的另一边(衬底和外延层界面)，As 原子并不存在富集现象。As

在 HgCdTe 外延材料表面富集的现象有别于通常意义下的扩散，浓度梯度驱动的扩散总是使得某种原子的分布由不均匀转向均匀，而在本实验中，As 原子却由均匀分布转向了非均匀分布。在以往的研究中，杂质原子或缺陷向表面扩散的现象是存在的，如 Si 材料的表面吸杂效应，它利用表面损伤形成的缺陷为杂质迁移提供低能量状态，使体内杂质获得向表面层扩散的驱动力；王珏利用这一效应实现了碲镉汞材料的表面吸杂^[93]。但是，本实验中的样品由液相外延方法生长，在生长以及退火过程中并没有人为的损伤，表面损伤的可能性较小。还有一种可能的原因是，在高温富汞退火过程中，碲镉汞材料中的 Hg 空位和 Te 空位可能呈现不均匀分布，由于退火系统中没有碲的分压，碲镉汞表面的 Te 空位浓度会很高，As 原子向这些 Te 空位扩散并形成 As_{Te} 受主缺陷的可能性也是存在的。究竟何种原因导致 As 原子在高温富汞退火工艺中向表面扩散还有待进一步研究。

4.1.4 非均匀材料电学参数的拟合计算

高温退火导致碲镉汞液相外延材料中的 As 掺杂原子呈不均匀分布，结果造成材料的电学性能在纵向呈不均匀分布。对于这样的非均匀材料，显然不能用单层模型来很好地拟合材料的霍尔参数。由 SIMS 结果可知，As 在 HgCdTe 中表面层的浓度比较高，而底层仍为浓度比较稳定的掺杂层。针对此分布特征，采用双层模型理论应当可以较好拟合霍尔参数的实验测量结果。

双层模型的材料电导 σ 及霍尔系数 R_H 计算公式为^[82]：

$$\begin{aligned}\sigma_b &= \sum_k q n_{bk} \mu_{bk}, \\ \sigma_s &= \sum_k q n_{sk} \mu_{sk}, \\ R_b &= \sum_k q_k n_{bk} \mu_{bk} / \sigma_b^2, \\ R_s &= \sum_k q_k n_{sk} \mu_{sk} / \sigma_s^2.\end{aligned}\tag{4-2}$$

$$\sigma = \left(\frac{d_b}{d}\right) \sigma_b + \left(\frac{d_s}{d}\right) \sigma_s \tag{4-3}$$

$$R_H = R_b \left(\frac{d_b}{d}\right) \left(\frac{\sigma_b}{\sigma}\right)^2 + R_s \left(\frac{d_s}{d}\right) \left(\frac{\sigma_s}{\sigma}\right)^2 \tag{4-4}$$

其中 σ_b ， σ_s 为各层的电导， n_{sk} ， n_{bk} 为相应各层的载流子(电子和空穴)浓度， k

表示不同种类的载流子(电子或空穴)。 μ_{sk} , μ_{bk} 为相应各层载流子的迁移率, q_k 为电量: 其中电子为 $-q$, 空穴为 q , d_s , d_b 为相应各层的厚度。按 Lou 和 Frye 总结的经验公式^[82], 低温区的电子迁移率基本是一个常数, 而在高温区, 电子迁移率随着 $T^{-1.9}$ 变化, 即:

$$\mu_e = \mu_0(x) \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.9} \quad 4-5$$

其中 μ_0 由下式^[94]给出:

$$\mu_0(x) = \frac{10000}{8.754x - 1.044} \quad 4-6$$

空穴迁移率 μ_h 为:

$$\mu_h = \frac{\mu_e}{b} \quad 4-7$$

根据公式(4-2)~(4-7)即可对霍尔参数的实验曲线进行理论拟合。

针对退火后 As 掺杂 HgCdTe 样品, 假设表面层为浓度分布均匀的高浓度 As 掺杂层, 其受主浓度和厚度分别为 N_{As} 和 d_s , 底层为均匀分布的低浓度 As 掺杂主体层, 受主浓度和厚度分别为 N_{Ab} 和 $(d-d_s)$, 剩余施主浓度 N_D 在表面层和主体层中没有区别, 并且不考虑载流子迁移率与载流子浓度的关系, 在此假设的基础上, 认为表面层和主体层载流子迁移率的比值 b 也是没有区别的。通过调节拟合参数 b , N_{As} , N_{Ab} , d_s , N_D 和 E_A , 获得的霍尔系数理论拟合曲线如图 4-7 所示, 拟合参数见表 4-1。

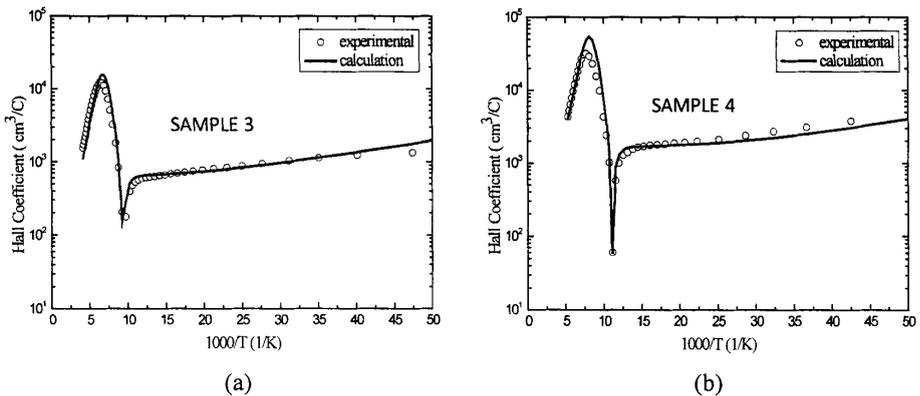


图 4-7 理论拟合和实验霍尔系数与温度 ($1000/T$) 的关系

图中空心点为实验数据，实线为拟合曲线。可以看到，采用双层霍尔参数拟合模型后，理论拟合曲线可与实验数据符合的较好。由霍尔参数拟合得到的表面层受主浓度和 SIMS 测量所得到的 As 掺杂原子浓度基本上是吻合的，表面层厚度也在合理的范围内，受主能级在 8 meV 左右，为浅能级受主，与 As 掺杂原子形成的 As_{Te} 受主能级相吻合。表 4-1 为利用双层模型对 As 掺杂样品拟合参数。

上述研究表明，经过高温退火，富碲液相外延 HgCdTe 薄膜中的 As 扩散至薄膜的表面 1~2 μm 处，形成了高浓度(10^{16} ~ $10^{18} cm^{-3}$)的表面层与低浓度($\sim 10^{15} cm^{-3}$)的主体层。

表 4-1 As 掺杂富碲液相外延碲镉汞材料霍尔系数拟合所获得的材料性能参数

Number	x	d (μm)	d_s (μm)	b	N_{As} (cm^{-3})	N_{Ab} (cm^{-3})	N_D (cm^{-3})	E_A (meV)
Sample 1	0.2325	11.17	1.1	190	2×10^{16}	1×10^{15}	5.9×10^{14}	9
Sample 3	0.2294	14.83	1.25	103	1×10^{17}	2.3×10^{15}	5×10^{14}	7.2
Sample 4	0.2282	10.08	1.15	136	3×10^{16}	1×10^{15}	5×10^{14}	7.5
Sample 5	0.2430	10.25	1	105	6.3×10^{16}	2.4×10^{15}	4.8×10^{14}	7.5
Sample 6	0.2251	14.89	1.1	110	3.3×10^{16}	1.2×10^{15}	4×10^{14}	8.2
Sample 7	0.2250	13	1.12	280	4×10^{16}	1×10^{15}	5.2×10^{14}	7.8

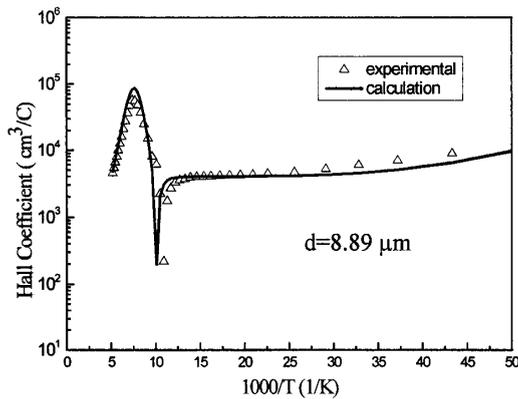


图 4-8 去除富集层的 As 掺杂材料单受主拟合曲线

值得指出的是，图中拟合数据与实验数据并非完全符合，在极低温区和高温区差异较大，这可能是由于所采用的模型导致的。在我们的模型中，假设每层中 As 的浓度是均匀的，而实际上是呈梯度分布，模型的精度还可做进一步改进。

我们通过 0.2% 的 Br 甲醇溶液对存在表面富集层的 As 掺杂材料进行纵向的腐蚀，通过测试其霍尔参数来测定其纵向均匀性。

图 4-8 为采用单受主模型拟合的变温霍尔曲线。Sample 1 经过 Br 甲醇腐蚀，厚度为 8.89 μm ，由上文的分析可知，As 的表面富集层已去除，此时样品可认为是纵向均匀分布的，运用单受主模型拟合的变温霍尔曲线与实验所得数据符合。而表 4-2 为 50K 下对样品进行微分霍尔测试结果，其中黑体部分为剥层前的霍尔测试结果。可以看到，对 As 掺杂材料腐蚀的厚度超过 2 μm 时，材料的霍尔参数基本可认为保持恒定，这表明此时表面的 As 富集层已经去除。

表 4-2 50K 下 As 掺杂样品的纵向均匀性测试

Sample 1		Sample 8	
厚度	霍尔浓度	厚度	霍尔浓度
11.17 μm	$1.48 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	19.08 μm	$3.44 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
8.89 μm	$1.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	14.05 μm	$2.84 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
7.77 μm	$1.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	12.35 μm	$2.77 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
6.07 μm	$1.21 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	10.18 μm	$2.56 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

4.2 Au 掺杂富碲液相外延碲镉汞材料

4.2.1 Au 在碲镉汞中的分布

本课题中通过水平推舟法在碲锌镉(111)面生长了 Au 掺杂碲镉汞富碲液相外延材料，其中 Cd 的组分 x 在 0.22~0.23 左右，外延层厚度 10~20 μm 。

图 4-9 中给出了经过退火后 Au 掺杂材料的 SIMS 测试结果，可以看出，碲镉汞富碲液相外延材料中成功掺入 Au 原子，随着纵向厚度的深入，Au 原子分布有着递增的趋势，从表面的 10^{15} cm^{-3} 升高到 10^{16} cm^{-3} ，而到与碲锌镉的界面处时，Au 的浓度高至 10^{17} cm^{-3} ，可以看出，Au 在碲镉汞材料中的分布也是不均匀的，但分布的趋势和 As 掺杂材料相反。

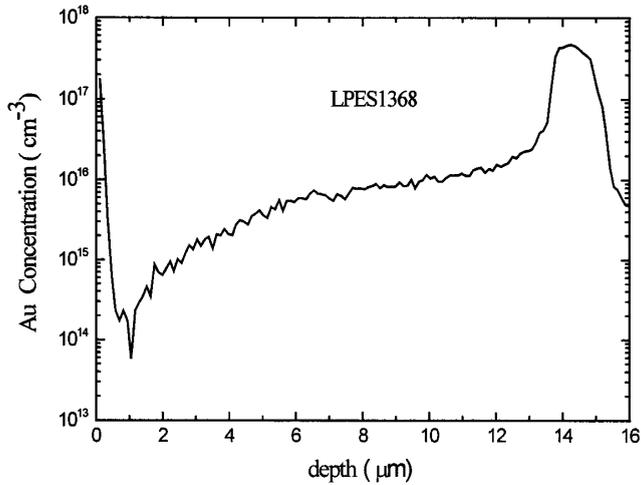


图 4-9 退火后 Au 掺杂 HgCdTe 富碲液相外延材料 SIMS 结果

Schaake^[95]在 Cu 掺杂碲镉汞富碲液相外延材料中也发现了类似分布：Cu 原子随着从表面向体内的深入，浓度呈递增趋势，至界面处到达峰值。Schaake 认为，此分布结果是由于测试中的“踢出效应”导致的。Cu 原子在碲镉汞材料中占据着金属位，而 SIMS 测试过程中通过离子剥蚀的过程中引进了 Hg 填隙，产生的 Hg 填隙占据相应的 Hg 空位，使得 Cu 原子被踢出。这部分 Cu 原子部分被外界捕捉而探测到，由于 Cu 原子的快扩散特性，另一部分 Cu 原子快速深入碲镉汞材料，在下一轮的剥蚀过程中重新被探测到，从而使测试的结果呈现随纵向的深入而递增的趋势。Schaake 对此建立了理论模型，并理论计算了随着 SIMS 测试剥层的深入 Cu 原子被探测的浓度。此理论可以解释 Au 在 SIMS 测试中的异常分布，然而，对于具体 Au 在 HgCdTe 中是如何分布的还需要更多的实验数据来验证。

4.2.2 Au 掺杂材料的霍尔测试研究

表 4-4 给出了在液氮温度下 Au 掺杂富碲液相外延碲镉汞材料的霍尔测试结果，由表 4-3 可得，各样品的霍尔浓度均为正，其值在 10^{16} cm^{-3} 左右，表明在液氮温度下，Au 原子已表现为受主掺杂行为，然而，Au 掺杂工艺的稳定性还有待提高。

表 4-3 Au 掺杂碲镉汞外延材料 77K 下霍尔测试参数

编号	组分 x	厚度(μm)	霍尔浓度(cm^{-3})	霍尔迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
LPES1367	0.214	19.1	1.4×10^{16}	416
LPES1368	0.213	15.6	1.77×10^{16}	352
LPES1380	0.216	11.5	3.49×10^{16}	225
LPES1381	0.216	15.4	4.24×10^{16}	189
LPES1388	0.22	12.5	9.92×10^{15}	410
LPES1393	0.216	14.5	1.14×10^{16}	496
LPES1396	0.22	11.8	1.16×10^{16}	615

4.2.3 Au 掺杂材料的变温霍尔测试计算

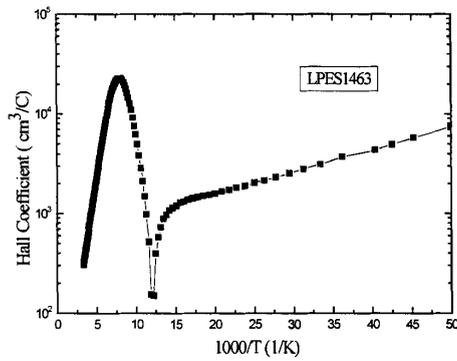


图 4-10 退火后碲镉汞富碲液相外延 Au 掺杂薄膜材料霍尔系数与温度关系

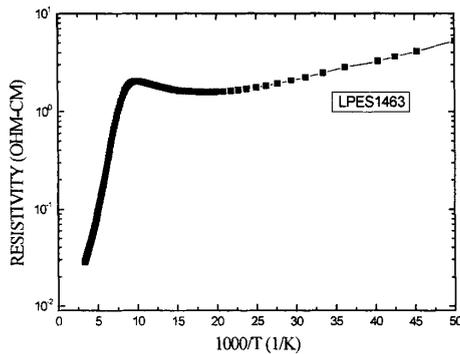


图 4-11 退火后碲镉汞富碲液相外延 Au 掺杂薄膜材料电阻率与温度关系

进一步分析 Au 掺杂材料的性质，对碲镉汞富碲液相外延 Au 掺杂薄膜材料进行了变温霍尔测试。图 4-10 为 Au 掺杂碲镉汞富碲液相外延材料的变温霍尔测试结果。由上小节的分析可以看出，Au 掺杂材料表现出 P 型性质。表明 Au 原子已成为受主杂质。

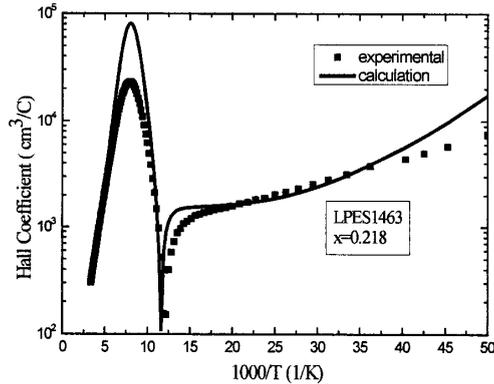


图 4-12 Au 掺杂富碲液相外延碲镉汞材料的变温霍尔系数及理论拟合结果

图 4-12 为通过单受主模型对 Au 掺杂碲镉汞的理论计算结果。图中实线为理论计算曲线，方块为实验数据。理论给出的受主能级为 14 meV，受主浓度为 $4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。由图中可以看出，单受主模型符合的不是很好。变温霍尔曲线中，低温部分的斜率与掺杂原子的激活能成正比。在我们的实验中，给出了三种不同掺杂材料的变温霍尔测试结果，如图 4-13 所示。

其中，圆圈的为浅受主杂质 As 掺杂材料，方块相应为 Au 掺杂材料，而三角的为 Hg 空位材料，由上节分析可知，As 的激活能在 8 meV 左右，与国际的报道一致。而对于 Au 掺杂材料来说，我们运用单受主模型拟合得到的结果为 14 meV，另外由图中我们也可以看出，在低温部分，其霍尔系数斜率与 Hg 空位一致，相应表明 Au 掺杂原子的激活能与 Hg 空位相当，考虑到 Hg 空位二次电离的深能级，本课题中 Au 的激活能与国际上报道的 Au 掺杂材料为浅受主杂质有着较大差距。

导致理论计算的 Au 原子激活能较高的原因可能是 Au 掺杂材料存在未消除的 Hg 空位。AIM 的 Mahlein^[96]认为，在 Au 掺杂材料中，由于后续的退火未能

全部消除 Hg 空位，导致 Hg 空位作为受主依然对材料的导电性质有贡献，对于此种 Au 掺杂材料来说，存在着两种受主杂质，其霍尔系数的斜率在低温状态较高是由于 Hg 空位二次电离的深能级导致的。

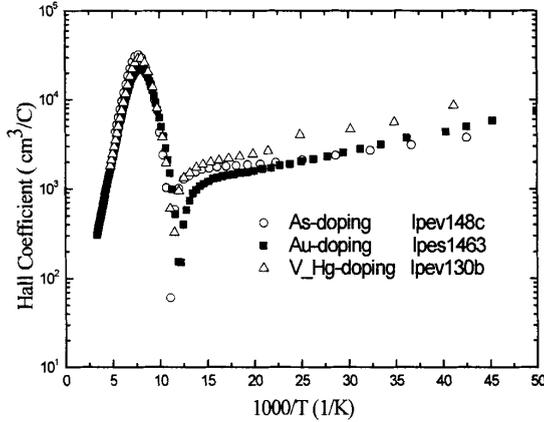


图 4-13 不同 P 型掺杂碲镉汞材料的霍尔系数与温度的关系

4.3 掺杂材料的少子寿命

4.3.1 复合机制

第二章提到了在碲镉汞材料内部主要复合机制有俄歇复合、辐射复合及SRH复合，这里，我们结合三种复合机制建立理论模型来分析复合机制对碲镉汞掺杂材料少子寿命的影响。

4.3.1.1 俄歇复合机制

俄歇复合是导带的电子与价带空穴间的直接复合机制。带间俄歇复合在窄禁带半导体中及高温情况下起着重要作用。对于碲镉汞材料来说，由于导电类型的不同，其俄歇复合的机制也有所差异。对于N型碲镉汞材料，Peterson等人^[97]提出，俄歇复合机制占主导作用的为Auger-1复合机制。Auger-1复合过程中，导带的电子与重空穴带的空穴直接复合，从而激发另一个电子到相应的导带中。对于本征的Auger-1复合寿命^[98]：

$$\tau_{A1}^i = 3.8 \times 10^{-18} \epsilon_{\infty}^2 \frac{m_0}{m_c} (1 + \mu)^{1/2} (1 + 2\mu) \left(\frac{E_g}{k_0 T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1 + 2\mu}{1 + \mu} \frac{E_g}{k_0 T} \right) |F_1 F_2|^{-2} \quad 4-8$$

其中, m_0 , m_c^* 为电子质量及碲镉汞材料的有效电子质量, μ 是电子有效质量与空穴有效质量的比值。Eg由Hassen-Schmit公式可得。k₀为波尔兹曼常数, $|F_1F_2|$ 为Bloch函数交叠积分, 实际计算中, 作为拟合参数, 其值一般取为0.1~0.3之间^[99]。

ϵ_∞ 为碲镉汞材料的高频介电常数, 其值与组分x相关^[100]:

$$\epsilon_\infty = -12.5x + 15.2 \quad 4-9$$

非本征Auger-1复合寿命的计算公式为:

$$\tau_{A1} = \frac{2n_i^2}{(n_0 + p_0)n_0} \tau_{A1}^i \quad 4-10$$

对于P型碲镉汞材料来说, 除了Auger-1复合机制对于少子寿命有着重要影响, Auger-7复合机制的作用也不能忽略。Auger-7复合过程中, 导带的电子与重空穴带的空穴发生直接复合, 相应激发重空穴带的空穴到轻空穴带。其值如下式:

$$\tau_{A7} = \frac{2n_i^2}{(n_0 + p_0)p_0} \tau_{A7}^i \quad 4-11$$

其中 n_0 , p_0 为平衡时电子及空穴浓度, 而

$$\tau_{A7}^i = \gamma \tau_{A1}^i \quad 4-12$$

γ 的值被认为与碲镉汞的组分及温度相关。Casselmann发现^[29], 对于组分0.16~0.3之间且温度在50~300 K时, 其值的范围可以在0.5~6之间取值。实际计算中, γ 也经常作为拟合参数而取值。

以上分析可得, 对于P型掺杂材料来说, 俄歇复合对于少子寿命的贡献 τ_A 可表述为:

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_{A1}} + \frac{1}{\tau_{A7}} \quad 4-13$$

4.3.1.2 辐射复合

辐射复合也是一种带与带之间的直接复合, 有导带的电子与价带的空穴直接复合, 释放出多余的能量。碲镉汞材料中, 其复合过程谓导带中的电子与重空穴

带的空穴复合，多余能量以光子形式放出。

在此，我们引用：

$$\tau_R = \frac{n_i^2}{G_R(n_0 + p_0)} \quad 4-14$$

其中 G_R 由式4-15决定^[101]：

$$G_R = n_i^2 \times 5.8 \times 10^{-13} \varepsilon_\infty^{1/2} \left(\frac{m_0}{m_c^* + m_v^*} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{m_0}{m_c^*} + \frac{m_0}{m_v^*} \right) \left(\frac{300}{T} \right)^{3/2} (E_g^2 + 3E_g + 3.75(k_0T)^2) \quad 4-15$$

4.3.1.3 SRH 复合机制

SRH复合是一种间接复合过程。对于半导体中的杂质和缺陷，会在禁带中形成一定的能级，这些能级不仅影响材料的导电特性，也会对少子寿命有着很大影响。研究表明，一般位于禁带中央附近的能级起着促进复合的作用。这些促进复合过程的杂质和缺陷被称为复合中心。禁带中有了复合中心，非平衡时产生的少子会被复合中心俘获，此俘获的少子与多数载流子结合，产生的能量以光子或声子形式释放。

对于P型碲镉汞材料，SRH复合机制对于少子寿命的表达式一般为^[102]：

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1) + \tau_{n0}(p_0 + p_1) + \tau_{n0}N_t(1 + p_0/p_1)^{-1}}{n_0 + p_0 + N_t(1 + p_0/p_1)^{-1}(1 + p_1/p_0)^{-1}} \quad 4-16$$

其中

$$\tau_{p0} = \frac{1}{V_p \sigma_p N_t} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{V_n \sigma_n N_t} \quad 4-17$$

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{-E_t}{k_0T}\right) \quad p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_g - E_t}{k_0T}\right) \quad 4-18$$

E_t 为SRH复合中心距离导带的能级， N_t 是SRH复合中心的浓度， V_n 和 V_p 是电子及空穴的热运动速率， σ_p ， σ_n 是空穴和电子的俘获截面。

4.3.1.4 体内少子寿命

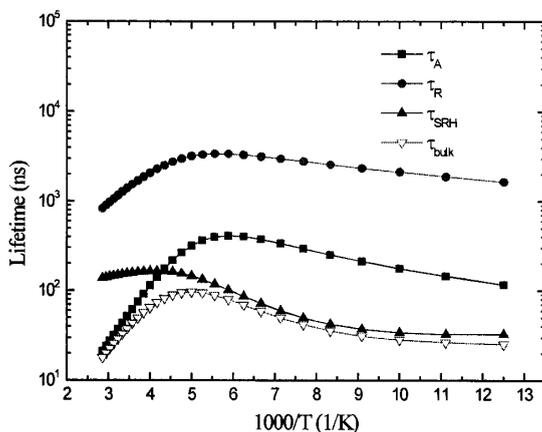
碲镉汞体内少子寿命为俄歇、辐射及SRH三种复合机制的综合作用，由式 4-19

可得:

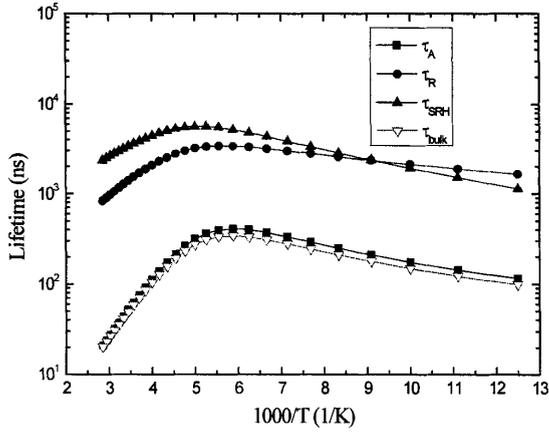
$$\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \quad 4-19$$

由上段的分析, 我们建立了模型, 计算了 P 型碲镉汞材料的少子寿命。其中, 针对我们的材料组分值在 0.21~0.23 之间, 计算中取 $x=0.22$, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, Bloch 交叠积分 $|F_1 F_2|=0.2$, $\gamma = \tau_{A7}^i / \tau_{A1}^i$ 的值取为 4, 对于 SRH 复合中心, 图 4-14(a) 中 $E_t=0.5E_g$, 对于 $x=0.22$ 的碲镉汞材料来说, E_t 在 77K 温度下约 60 meV。而图 4-14(b)中取浅受主杂质的作为俘获中心, 其值取为价带顶 10 meV, 相应 $E_t=E_g-10\text{meV}$ 。

图4-14(a)中, 我们假设的SRH复合中心的能级为 E_t , 其值在60meV左右, 对于长波碲镉汞材料, 其对于少子寿命的影响已经占据了主导作用。本征区时, 随着温度的降低, 少子寿命是由俄歇复合决定的, 有时受到辐射复合的影响。随着温度的进一步降低, 由于此时深能级在材料中起了俘获少数载流子的作用, 少子寿命由SRH复合机制决定, E_t 的存在大大降低了少数载流子的寿命。而图b所取的浅受主杂质作为俘获中心来说, 其少子寿命远远高于图a中深能级存在的计算结果。这表明, 材料中如果存在着杂质深能级, 对于SRH复合起着关键作用, 材料的少子寿命由SRH复合机制支配。



(a) $E_t=0.5E_g$ (eV)



(b) $E_t = E_g - 0.01$ (eV)

图4-14不同SRH复合中心少子寿命随温度变化的理论计算曲线

载流子浓度对于少子寿命的影响也非常重要。碲镉汞材料红外探测器一般工作在低温非本征区，对此，我们计算了碲镉汞材料在80K的少子寿命与载流子浓度的关系。

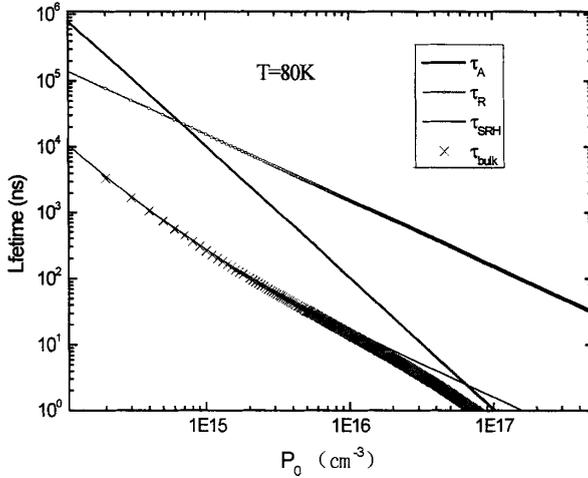


图 4-15 80K 长波碲镉汞材料少子寿命与载流子浓度的关系

图4-19中黑线为理论计算俄歇复合少子寿命 τ_A ，红线为理论计算辐射复合少子寿命 τ_R ，蓝线为SRH复合少子寿命 τ_{SRH} ，而×为总的少子寿命 τ_{bulk} 。其中，Cd

的组分 $x=0.22$ ， E_t 的能级依然取为 $0.5E_g$ 处。图中可以看出，无论何种复合机制，随着载流子浓度的增加，少子寿命都相应的降低，这是由于随着载流子浓度增加，载流子复合的几率相应增加的缘故。而对于有着深能级的长波碲镉汞材料，其体内总的少子寿命由俄歇复合和SRH复合机制决定。相应的SRH机制占据着主导作用。这与变温少子寿命计算结果是一致的。

4.3.2 掺杂材料的少子寿命

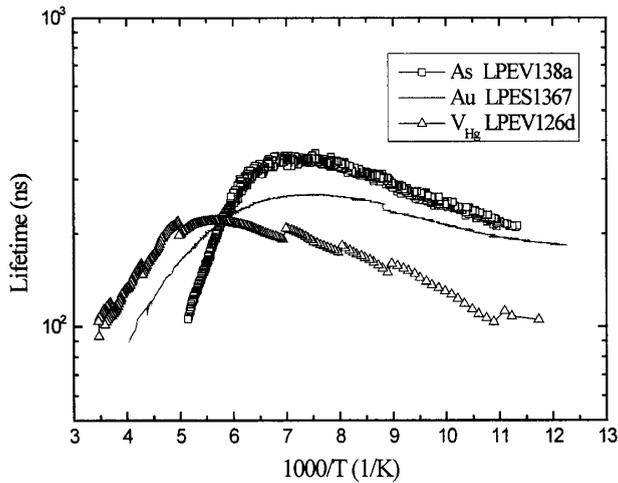


图4-16长波P型掺杂碲镉汞材料少子寿命的变温曲线

图4-16为长波P型掺杂碲镉汞材料的少子寿命与温度变化的曲线。表4-4为测试样品的基本信息。图中样品浓度为77K温度下为范德堡法测试所得。黑色方块为As掺杂样品，红色直线为Au掺杂样品，蓝色三角形为Hg空位掺杂样品。

表4-4 P型掺杂碲镉汞样品信息

样品	掺杂类型	组分	霍尔浓度(77K)
LPEV138d	As	0.23	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
LPES1367	Au	0.22	$1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
LPEV126d	Hg空位	0.23	$3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

由图中可以看出，随着温度的降低，非本征掺杂(Au、As)碲镉汞材料的少子寿命高于Hg空位掺杂材料。尤其在低温非本征区时，此时Hg空位碲镉汞材料中

二次电离产生的深能级起着复合中心的作用，从而降低了Hg空位材料的少子寿命。而在高温区，上节的分析得出，材料中的俄歇及辐射复合机制占据着主导作用，而这两种复合机制与材料的掺杂浓度相关，随着浓度的升高，少子寿命有降低的趋势。图中所测样品，Hg空位材料浓度 $3.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ，远远小于非本征掺杂样品，本征区时，Hg空位材料少子寿命高于非本征掺杂样品。低温区，非本征掺杂样品少子寿命为Hg空位材料的2~3倍，考虑到载流子浓度对于材料少子寿命的影响，这一比较值与国际关于As、Au掺杂材料少子寿命的报道基本可认为是一致的。

80 K长波P型掺杂碲镉汞材料少子寿命和载流子浓度的关系如图4-17所示。方形点为As掺杂碲镉汞材料，圆点为Hg空位掺杂材料，绿色三角形为Au掺杂材料，实线为80 K下理论计算辐射复合的少子寿命 τ_R 。划线为80K温度下理论计算SRH复合的少子寿命 τ_{SRH} ，在这里，假设复合中心能级 $E_t=0.5E_g$ 。

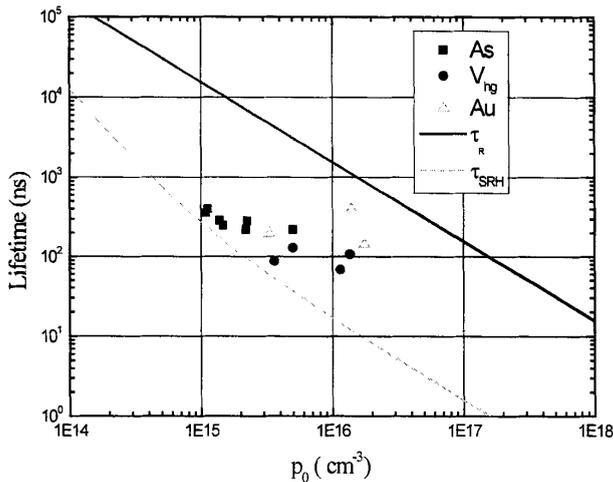


图4-17 80 K长波碲镉汞材料少子寿命与载流子浓度的关系

由图看出，在80 K温度下，掺杂材料的少子寿命随着浓度的增加而降低。对于SRH复合中心设为能带中心位置的材料来说，其少子寿命主要由SRH复合支配，非本征掺杂(Au、As)材料少子寿命在同浓度下基本都大于Hg空位材料，这是由于Hg空位材料中二次电离的Hg空位受主引入深能级导致的。相对于Hg空位材料

的深能级，非本征掺杂材料受主激活能级远远小于Hg空位受主，其掺杂原子在碲镉汞材料中对于俘获非平衡载流子基本没有影响。辐射及俄歇复合是非本征掺杂碲镉汞材料的主要复合机制。

4.4 小结

本章测量了掺杂材料的电学参数，包括 SIMS 测试、霍尔测试及少子寿命测试，对于掺杂材料电学性质进行了理论分析，结果表明：

富碲液相外延生长的掺杂型材料有着较高的晶体质量。经过两步退火的 As 及 Au 掺杂材料均表现了 P 型导电性质。As 在碲镉汞富碲液相外延材料体内只能实现低浓度的掺杂。对掺杂原子的研究表明，As 在碲镉汞材料中存在着纵向不均匀性，碲镉汞外延材料中的 As 原子在热处理过程中出现了异常扩散效应，在表面形成了厚度为 1~2 μm 高浓度表面层。何种因素(表面缺陷、高浓度 Te 空位还是其它因素)导致 As 原子发生异常扩散还有待进一步确定。基于二次离子质谱获得的 As 原子浓度分布，并假定材料的受主浓度与 As 原子浓度之间具有相关性，材料的电学性能可近似采用双层材料模型来描述，对材料霍尔参数的拟合结果也证实了这一点。根据拟合结果，HgCdTe 外延薄膜表面层中的 As 原子浓度在 $10^{16}\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右，而材料内部仍为均匀分布的低浓度($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)As 掺杂材料，As 掺杂原子的受主能级为 7~8 meV，为浅受主掺杂杂质。

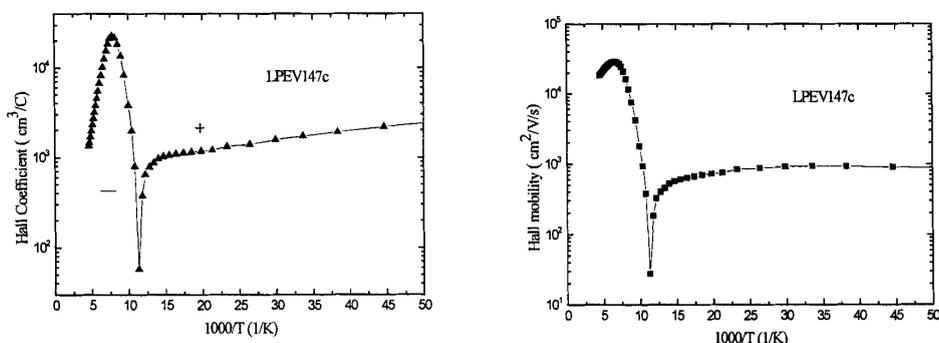
对于 Au 掺杂材料的分析表明，Au 原子的快扩散特性导致 Au 在 SIMS 测试中表现为不均匀分布。而经过退火的 Au 掺杂材料可能存在的 Hg 空位导致 Au 受主能级较高。

相对于Hg空位材料来说，As、Au掺杂材料的少子寿命较高。As、Au在碲镉汞中的受主能级较浅，辐射及俄歇复合在非本征掺杂碲镉汞材料中成为主要复合机制。Hg空位会在碲镉汞材料中引入SRH复合中心，降低了少子寿命。

第五章 P 型碲镉汞材料的反常霍尔效应

由第三章的研究, 我们已经获得了 P 型掺杂碲镉汞外延材料, 并通过相应的电学测试标定了 P 型材料的参数, 然而, 由于碲镉汞外延材料容易存在不均匀性, 且其性能易受表面和界面的干扰, 对材料进行测试和研究过程中, P 型掺杂的碲镉汞外延材料经常表现出反常的霍尔效应, 这对材料性质的标定会起到误导作用, 进而影响到对生长工艺的改进和调整。本章分析了实验中碲镉汞外延材料的反常霍尔效应, 并分析了反常霍尔效应的起源, 通过相应的理论计算及后续的处理工艺, 还原了材料本身的电学参数, 并对碲镉汞材料的表面及界面有了深入的了解。

5.1 碲镉汞材料的典型霍尔曲线



(a) 图 5-1 典型 P 型碲镉汞材料变温霍尔曲线 (b)

图 5-1 显示了典型的 P 型碲镉汞材料的霍尔曲线随温度变化关系, 其中图 5-1(a)为霍尔系数(图中取绝对值)随温度变化曲线, 图 5-1(b)为霍尔迁移率随温度变化曲线。由第四章中分析, 霍尔曲线随温度的变化表现了典型的 P 型导电性质, 由图 5-1(b)可以看出, P 型材料多数载流子及空穴的迁移率小于 $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 具体与材料的组分和载流子浓度相关。

图 5-2 显示了典型的 N 型碲镉汞材料的霍尔曲线随温度变化关系, 样品为 In 掺杂碲镉汞材料。图 5-2(a)为霍尔系数(图中取绝对值)随温度变化曲线, 图 5-2(b)为霍尔迁移率随温度变化曲线。在 N 型材料中, 由于电子浓度远远大于空穴浓度, 且碲镉汞材料电子的迁移率比空穴高出近两个数量级, 所以在整个温度范围内, 电子导电占主导机制。由图中可以看出, N 型的导电特性分为两个导电区域,

我们称之为本征区及非本征区。在本征区即高温段，由于本征激发占主导机制，此时电子对于导电的贡献占主导机制，霍尔系数反比于电子的浓度，故随着温度的降低，霍尔系数呈现下降趋势。随着温度的进一步降低，进入非本征区，由于 In 在碲镉汞材料中为浅受主杂质，低温阶段，基本可认为全部电离，此时电子浓度保持恒定，材料霍尔系数为常量，如图 5-2(a)所示。

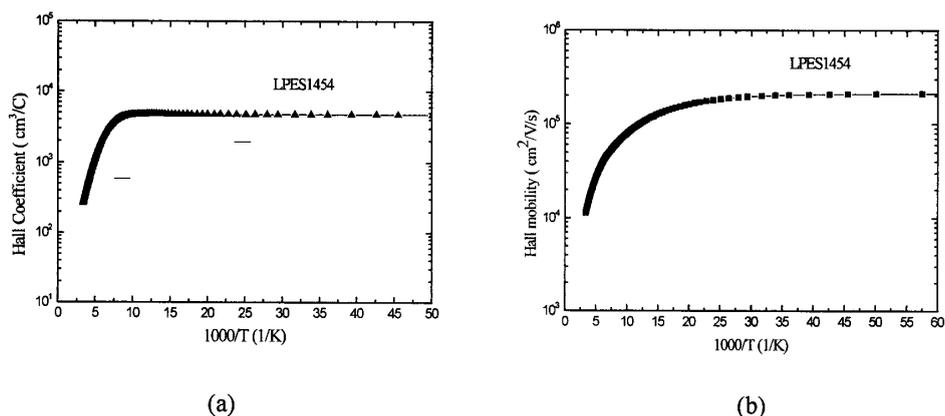


图 5-2 典型 N 型碲镉汞材料变温霍尔曲线

而图 5-2(b)为 N 型材料的霍尔迁移率测试值，在低温阶段，电离散射占主导机制，由于只有电子导电且电子的浓度维持恒定，故在低温阶段，霍尔迁移率相应维持恒定，其值一般在 $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 左右，与材料的组分和载流子浓度相关。

5.2 反常霍尔效应

碲镉汞材料的反常霍尔效应是指材料表现出不同于上节中讨论的均匀材料的一种电学行为。实验中反常霍尔效应往往表现在霍尔系数及霍尔迁移率的异常：低温(77 K)测试中材料的霍尔系数 R_h 的正负不能反映材料的导电性质，材料随温度变化的霍尔测试曲线也与经典的导电特性差异很大。

在我们的实验中，测试的样品为 As、Au 掺杂长波碲镉汞材料，样品经过长时间的高温激活退火或者 N 型退火，由第三章的分析可知，经过热处理的碲镉汞掺杂材料表现 P 型导电性质，然而，在我们的测试中，部分测试样品低温状态下的霍尔系数 R_h 为负，即使 $R_h > 0$ ，相应的变温霍尔曲线与 P 型的导电特性也相差巨大。

实验中，我们观察到了三种典型的反常霍尔电学性质。图 5-3、5-4 和 5-5 为

这三类反常霍尔效应的实验测量结果。

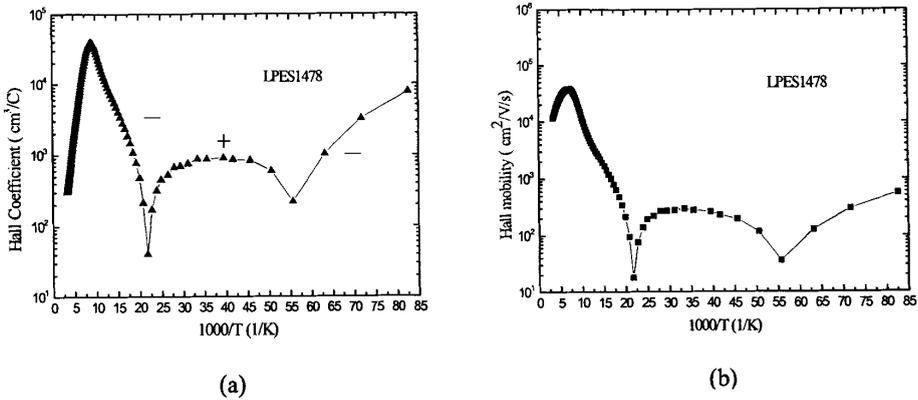


图 5-3 P 型碲镉汞材料的反常霍尔曲线与温度的关系

图 5-3 为测试中 Au 掺杂碲镉汞材料的一种反常霍尔效应。图 5-3(a)及 5-3(b) 为测试的霍尔系数及霍尔迁移率随温度的变化曲线。图中可以看出，在高温状态，其霍尔系数为负， $R_h < 0$ ，可认为此时处于本征激发区，混合导电区，电子导电占材料的导电机制，霍尔系数为负。然而，低温非本征激发区时，我们可以看到，随着温度的降低，材料的霍尔系数由正转化为负，此导电机制与 P 型及 N 型材料的导电机制均不符合。

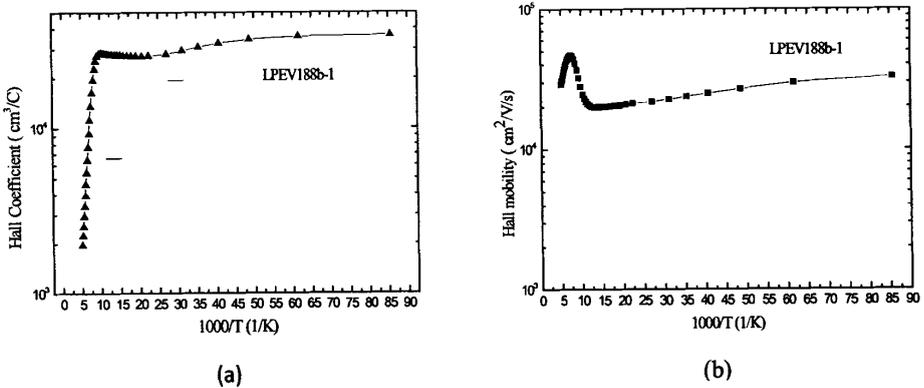


图 5-4 P 型碲镉汞材料的反常霍尔曲线与温度的关系

图 5-4 显示了第二种 P 型材料的反常霍尔效应。霍尔系数 R_h 在整个测试温度区间为负，且随着温度的降低，霍尔系数呈上升趋势。温度降至非本征低温区时，霍尔系数基本可认为维持恒定，除了在本征区尾部时霍尔系数表现的异常峰

值外，其导电性质基本与N型材料的变温霍尔系数类似。然而，图5-4(b)显示的霍尔迁移率曲线显示了反常的霍尔效应。在低温非本征区时，其霍尔迁移率为 $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，比图5-2(b)中N型的霍尔迁移率小了近一个量级。以上分析可知，图5-4材料的导电特性也异于正常的霍尔导电特性。

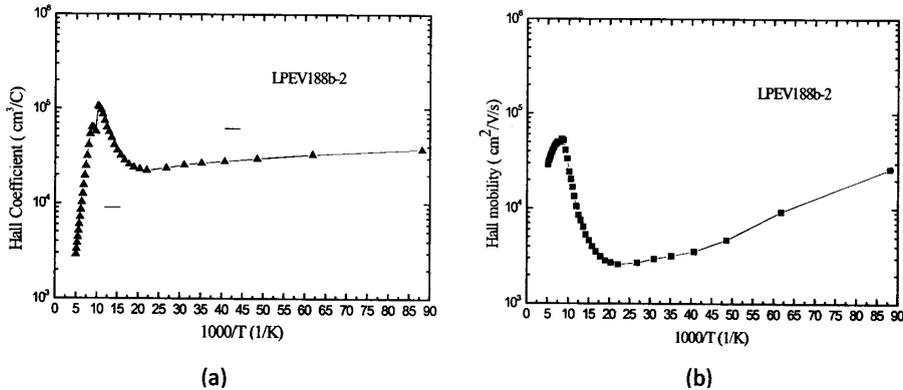


图 5-5 P 型碲镉汞材料的反常霍尔曲线与温度的关系

图5-4为实验中观察到的第三种反常霍尔效应。其霍尔系数符号随着温度的变化保持恒定，为负值。然而，在本征区尾部时，霍尔曲线表现了前文提到的反常的“峰值”，相应的霍尔迁移率在高温时也达到了一个“峰值”，而随着温度的降低，其值降低至 $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。低温阶段时，霍尔系数及霍尔迁移率都随着温度的降低而增加。

5.3 反常霍尔效应的起源分析

反常霍尔效应的存在，使得碲镉汞材料电学参数的正确标定变得复杂化。研究人员对此进行了相关的研究^[82,103-107]。结果表明，材料的不均匀性分布，特别是对于低浓度的P型材料来说，是碲镉汞材料的反常导电性质的起源。而材料的不均匀性常常表现在表面反型层或界面反型层。

5.3.1 碲镉汞材料的表面

半导体器件的特性与半导体材料的表面性质有着密切的关系。对于半导体的表面来说，由于晶体体内周期场在表面处中断，在表面处会引起附加能级。这种能级被称为达姆表面能级。达姆对于“理想表面”的进一步计算表明，半导体材料每个表面原子在禁带中都对应一个表面能级。由于在表面原子的周期势中断，

表面外层的原子都存在未配对的电子及未饱和的键, 此种情况被称为悬挂键。由于悬挂键的存在, 材料的表面与体内可交换电子和空穴。使得材料的表面带负电或正电, 从而形成相应的反型层。

由于窄禁带的缘故, 加之碲镉汞材料表面的稳定性差, 极易受到材料表面加工、处理及环境的污染等因素的影响, 从而使得表面形成反型层。正常的碲镉汞材料在暴露大气后会形成 10 Å 的氧化层。Kowalczyk^[108]等人的研究表明, 碲镉汞表面存在的氧化物是导致反型层形成的原因, 氧化物一般以 TeO_2 的形式存在。

5.3.2 碲镉汞材料的界面

除了表面层的影响, 外延层和衬底之间的界面也是经常考虑到的一个因素。由于衬底存在的缘故, 界面问题一直是碲镉汞材料研究的难点。碲镉汞材料的界面问题主要与衬底相关: 衬底如果存在杂质, 在外延过程中会向外延材料中扩散; 衬底的沾污亦会导致外延层受到沾污, 直接导致反型层的形成。对于长波碲镉汞材料, Chandra^[57]等人发现了界面处可能存在电荷密度为 $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 的 N 型反型层。而 Hyliands^[104]等人的研究表明, 界面处在生长过程中产生的反型层导致了碲镉汞材料的反常电学性质, 并通过去除相应的反型层还原了材料 P 型导电的性质。通过特定方法去除衬底, 界面反型层影响可以归结到表面反型层的分析之中。

5.4 理论模型及计算结果

5.4.1 理论模型

对于碲镉汞材料的反常霍尔特性, 可以用多层模型来模拟计算。这一模型最早由 Petriz^[81]提出, 随后被 Wong 用来分析了碲镉汞体材料的反常电学性质。Lou 和 Frye^[82]详细分析了碲镉汞液相外延材料中的反常霍尔效应, 并通过多层模型计算了表面反型层的电荷密度。

本实验中, 所测样品均为 P 型掺杂长波碲镉汞材料。表面存在的负电荷导致了表面反型层的存在, 由于电子的迁移率 ($\sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 要高出空穴迁移率 ($\sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 两个数量级, 在变温测试过程中, 掺杂碲镉汞材料的霍尔曲线不能反映 P 型材料的真实性质, 实验获得的数据为两种导电机制的综合结果。

针对此分析, 我们可以运用第三章提到的层模型来计算碲镉汞材料的反常电学性质。在此, 我们建立简单的模型: 碲镉汞材料此时的电学性质由表面的反型

层与体内的主体层共同决定。对于表面层的分析，我们做了如下假设：表面的反型层主要由于表面势引起的，厚度近似被认为德拜长度的两倍^[109]，其表达式如下：

$$L = 2L_d = 2 \sqrt{\frac{\epsilon k_0 T}{q^2(n+p)}} \quad 5-1$$

其中， n ， p 为主体层的载流子浓度。假设表面层的电荷密度为 Q_s ，单位为 cm^{-2} ，此时，表面层的载流子浓度可定义为 Q_s/L 。表面层的电子迁移率近似被认为遵循主体层迁移率的变化规律，然而，其值要小于主体层的电子迁移率。

在此基础上，我们计算了反型层导致的碲镉汞材料反常霍尔电学性质。

5.4.2 理论计算

图 5-6 为根据层模型计算所得反常霍尔系数随温度变化的模拟结果。其中，Cd 的组分 $x=0.22$ ，碲镉汞表面层的电子迁移率作为拟合参数，此处设为 $\frac{2}{3}\mu_n$ ， μ_n 为体内电子的迁移率，由公式 4-13 决定。我们假设主体层为受主浓度 N_a 为 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的 P 型材料，相应表面电荷密度 Q_s 作为拟合参数通过计算获得，计算中令：

$$r = \frac{Q_s}{N_a} \quad 5-2$$

相应 r 单位为 $\frac{10^9 \text{cm}^{-2}}{5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}}$ ，通过调节 r 的取值来计算表面层电荷密度对材料电学性质的影响。

由图 5-6 可以看出，在高温本征区时，由于本征激发的缘故，此时电子导电占主导机制，表面电荷密度对材料的霍尔系数基本没有影响，此时图 5-6(a)~(e) 等图霍尔系数值基本相等。随着温度的下降，本征激发开始下降，空穴导电逐渐对导电机制有所贡献，然而，由于表面层电荷密度的存在，材料难以显现 P 型导电机制，图 5-6(a) 中， $r=1$ ，在低温状态下，材料霍尔系数大于零，这是由于表面电荷密度较小，材料的霍尔系数主要由于空穴导电所致。随着温度的下降，空穴浓度开始下降，此时表面电荷对于导电机制的影响最大，从而导致了图 5-4(a) 中低温状态下霍尔系数小于零的情况。

而随着电荷密度的增加，此时霍尔系数随温度变化的趋势接近于 N 型导电材

料的霍尔性质，图 5-6(b)~(e)可以看出，此时霍尔系数均为负，表现出 N 型导电特性，然而由于主体层 P 型材料的存在，以及考虑到表面层电子的迁移率小于体内电子迁移率的缘故，低温下材料的霍尔迁移率并不表现出典型 N 型材料的高迁移率值($10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)，仅仅为图 5-4、5-5 中的 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

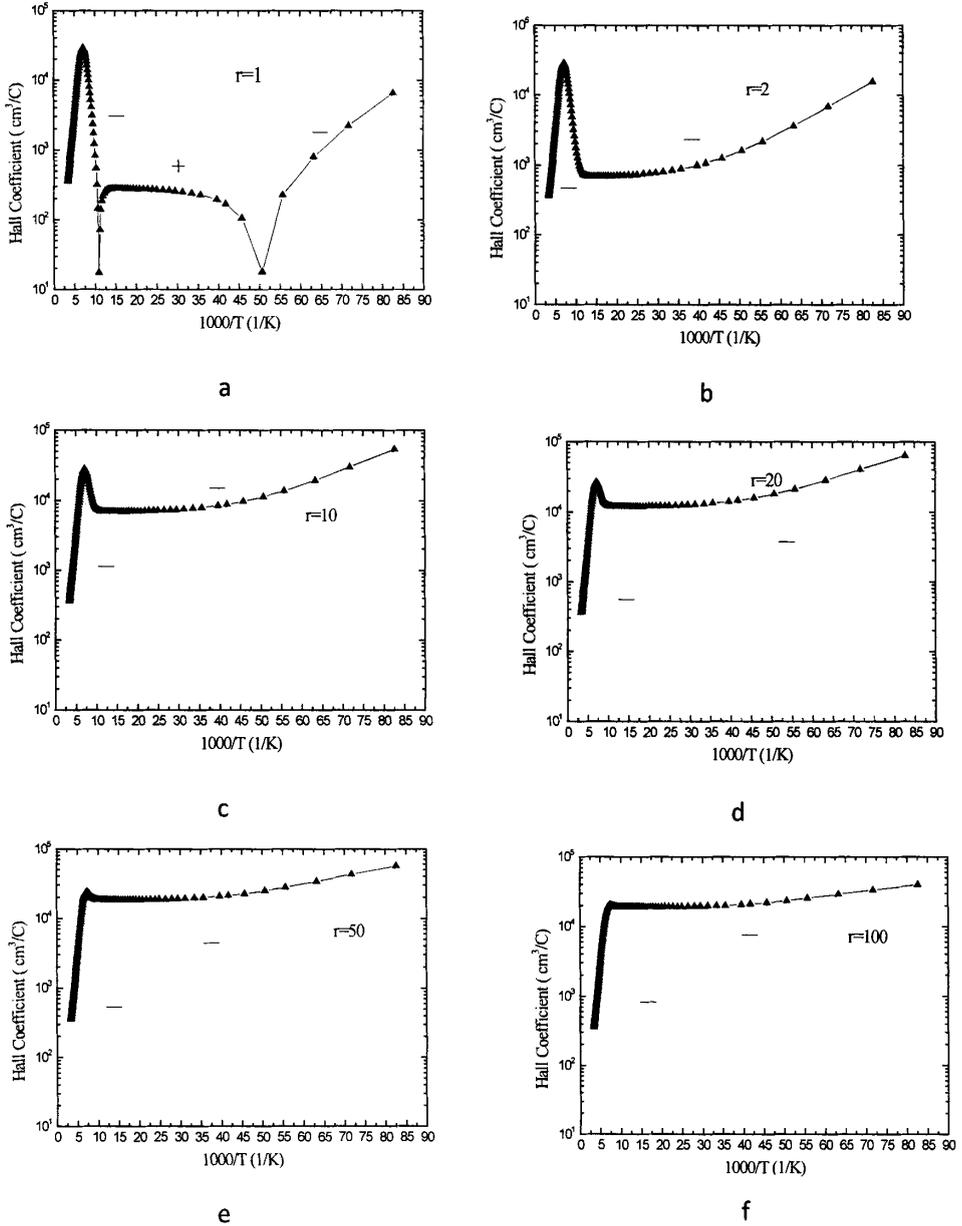


图 5-6 利用层模型计算的反常霍尔系数随温度变化的曲线

随着电荷密度的进一步增加，见图 5-6(e)。此时 r 的比例为 100，在整个温度下，表面反型层的导电占据了主导机制，当到达本征激发尾部时，此时霍尔系数的“峰值”已不明显，其霍尔系数基本遵循 N 型导电的机制。这也可以从另一个角度来说明，由于表面电荷密度与体内载流子(空穴)的比例已非常大，此时相当于整体高浓度的 N 型材料加上一层薄的 P 型的反型层，而由于空穴的迁移率要低于电子迁移率两个量级，低浓度的 P 型反型层对与高浓度的 N 型材料影响可以忽略不计。

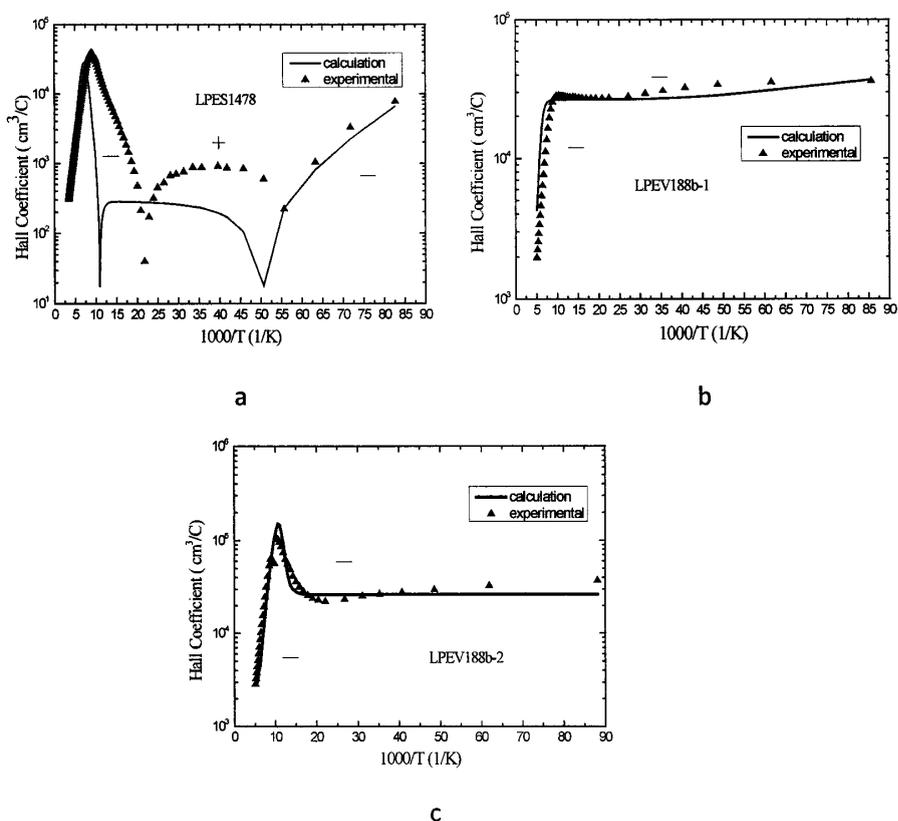


图 5-7 P 型掺杂碲镉汞材料反常霍尔曲线的拟合结果

利用上述模型对于我们实验中观察到的结果进行了理论拟合，其结果如图 5-7 所示。

表 5-7 为三个样品的拟合参数，可以看出，由于 LPEV188b 样品均为 As 掺杂材料，其体内受主浓度较低，相比于 LPES1478 的 Au 掺杂材料来说，在同样

表面电荷密度时, LPEV188b-2 更趋向于 N 型性质, 这是由于表面态密度与受主浓度之比 r 值较大的缘故, 这也与模型中的计算是一致的。

表 5-1 不同 P 型掺杂碲镉汞材料反常霍尔效应拟合参数

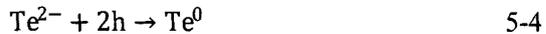
编号	掺杂类型	x	受主浓度	表面电荷密度	表面迁移率
LPES1478	Au	0.219	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
LPEV188b-1	As	0.223	$1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
LPEV188b-2	As	0.223	$1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

5.5 碲镉汞材料表面及界面的处理工艺研究

5.5.1 碲镉汞材料表面处理工艺

由以上分析可知, 由于碲镉汞材料表面及界面的脆弱性, 要时刻提防外界对外延衬底及薄膜的沾污。

表面反型层的存在干扰了 P 型碲镉汞材料参数的标定。通过去除表面反型层, 可以有效反映材料的真实电学性质。由于表面反型层主要的构成为 TeO_2 。本实验中, 采用 0.2% 的 Br 甲醇溶液来腐蚀 P 型材料存在的反型层。腐蚀机理为:



腐蚀过程中, 将样品放在 Br 甲醇溶液中, 待腐蚀完毕后用甲醇溶液清洗样品 3~5 遍, 再用异丙醇加热取出。为了防止样品暴露于空气中, 在腐蚀过程中, 将样品完全沉浸在液体中, 防止引入空气而导致表面被二次氧化。

实验中, 材料表面的腐蚀速率受到重点关注。腐蚀速率除了与腐蚀剂的选取有关外, 还与腐蚀液的温度、转动速度相关。本课题中, 为了精确控制材料的表面腐蚀厚度, 统计了部分样品腐蚀速度, 以期获得 Br 甲醇溶液腐蚀碲镉汞材料的腐蚀速率。实验中, 采用 0.2% 的 Br 甲醇配比, 腐蚀过程在室温下进行, 腐蚀结果如表 5-2 所示。

表 5-2 为室温下利用不同腐蚀时间对于各碲镉汞样品的腐蚀厚度, 对此, 我们总结了相应样品的平均腐蚀速度, 如图 5-8 所示, 可以看到, Br 甲醇对于碲镉汞的腐蚀速度在 $1.5 \sim 1.8 \mu\text{m}/\text{min}$ 。考虑到在腐蚀过程中, Br 的挥发会减小腐蚀液

浓度的浓度，图中腐蚀速度的波动在可以接受的范围之内。

表 5-2 室温下 0.2%Br 甲醇对碲镉汞材料的腐蚀速率

样品编号	腐蚀时间(s)	腐蚀厚度(μm)
1	40	1.12
2	35	1.07
3	25	0.64
4	180	5.03
5	180	3.87
6	150	4.12
7	50	1.58
8	240	4.9
9	210	6.2
10	180	4.75
11	180	5.3
12	120	3.6
13	210	6.4

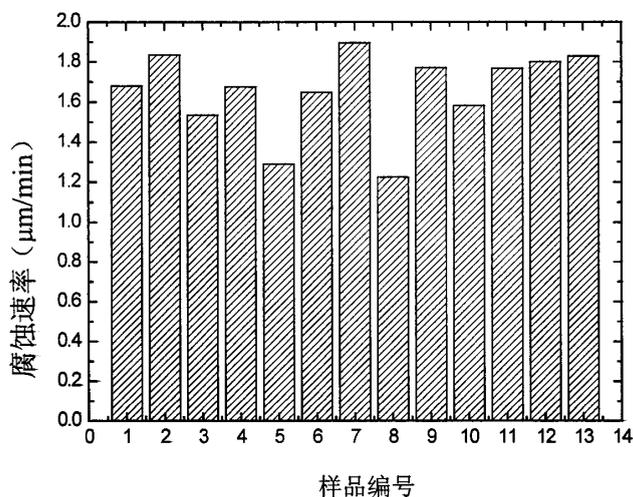


图 5-8 室温下 0.2%Br 甲醇对碲镉汞材料的腐蚀速率

对于反常的碲镉汞材料来说，由于其表面反型层的厚度为两倍的德拜长度，

实验中,为了消除可能存在的碲镉汞反型层,我们利用 0.2%的 Br 甲醇对相应的样品腐蚀 10~20 s 左右。下图为样品 LPES1478 表面腐蚀前后的导电性质。

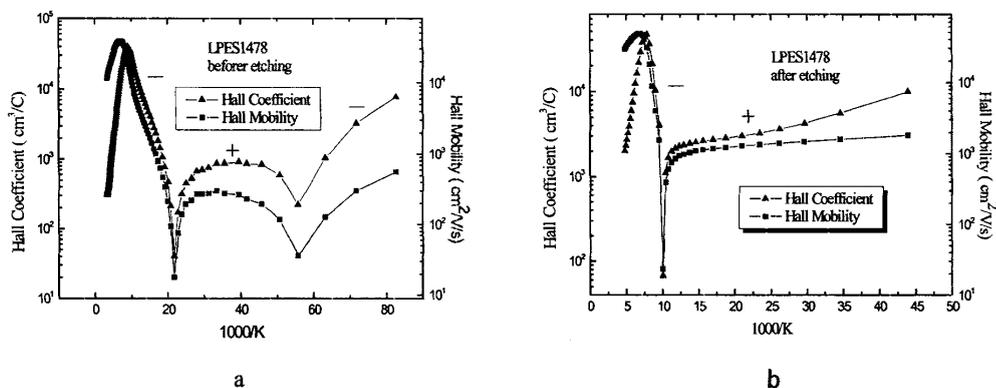


图 5-9 样品 LPES1478 腐蚀前后的霍尔导电性质随温度变化曲线

对于 LPES1478 样品,我们利用 0.2%的 Br 甲醇对其表面腐蚀了 20 s,图 5-9.b 为腐蚀后的变温霍尔测试曲线,由上节的分析可知,此时 LPES1478 样品表现为典型 P 型导电性质,这表明碲镉汞材料的表面的反型层已被去除,也证实了通过 Br 甲醇腐蚀表面是消除碲镉汞材料的表面氧化层的有效途径。

5.5.2 碲镉汞材料界面处理工艺

关于碲镉汞材料界面处理工艺的报道目前还很少。由于碲锌镉衬底的存在,界面处很难定性定量的研究,如何去掉碲镉汞材料衬底而不对外延材料造成损害是必须考虑的问题。本课题中,通过选择特定腐蚀剂,该腐蚀剂对衬底碲锌镉的腐蚀速率远远高于对 HgCdTe 的腐蚀速率,可以有效的去除衬底。实验中,该腐蚀剂的配比为盐酸 (15 mL)+硝酸 (15 mL)+重铬酸钾 (2 g)。其基本原理为:通过选择特定的抗腐蚀基底,和抗腐蚀黏胶,使碲镉汞材料的表面固定在基底上,使样品的衬底浸入腐蚀液中,从而去除衬底。

实验目的是去除衬底及消除可能存在的界面反型层。在贴片腐蚀过程中,我们对材料表面及抗腐蚀基底进行严格的清洗过程,防止材料表面受到氧化。通过采用三氯乙烯及丙酮,去除材料表面可能的玷污,另外也对材料表面进行 10~20 s 的腐蚀,相应采用 0.2%的 Br 甲醇溶液,保持材料及抗腐蚀基底表面的清洁。在去除衬底后,对界面处的碲镉汞材料进行 10~20 s 的 0.2%溴甲醇腐蚀,以期消

除界面处可能存在的反型层。

表 5-3 去除衬底前后霍尔测试结果(77K)

样品编号	去除衬底前		去除衬底后	
	霍尔浓度	霍尔迁移率	霍尔浓度	霍尔迁移率
LPEV308a	$1.47 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$467 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$552 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
LPEV260	$4.78 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$519 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$5.42 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$447 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

表 5-3 为实验中去除衬底前后的样品霍尔测试结果,测试温度为液氮温度(77 K),表中可以看出,在去除衬底前后,其电学参数基本维持恒定,可以证明通过此方法可以有效去除衬底而对碲镉汞材料没有损伤。

然而,对于界面处可能存在的反型层,实验中并没有直接观察到。目前在碲镉汞的研究中,界面的问题由于情况复杂,还没有直接的数据显示界面层的存在,而由于衬底的存在,界面处的成分分析也往往变得非常困难。对于碲镉汞材料界面问题有待更深入的实验及理论分析。

5.6 本章小结

本章通过对霍尔测试中材料表现的反常霍尔电学性质进行了理论分析,并研究了材料处理工艺对于材料反常霍尔电学性质的影响。

研究表明,由于窄禁带的缘故,加之碲镉汞材料表面及界面稳定性差,极易受到材料生长、表面加工、处理及环境的污染等因素的影响,从而使得表面或界面存在反型层,对于 P 型材料来说,由于电子的高迁移率,反型层中负电荷的存在直接导致了霍尔电学参数的反常。

通过层模型计算了碲镉汞材料的反常霍尔参数随温度的变化关系,结果表明,表面的电荷密度与体内空穴浓度的比值直接决定了材料的霍尔参数。随着比值的增大, P 型材料的反常霍尔效应越明显。通过对实验中反常霍尔效应的模拟,得出了材料反型层的厚度大概为 2 倍的德拜长度,其电荷密度约为 $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$,反型层中的电子迁移率略小于体内电子的迁移率,其拟合值为 $7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

对碲镉汞材料的腐蚀溶液的腐蚀速度进行了研究,结果表明 0.2% 的 Br 甲醇溶液在室温下对碲镉汞材料的腐蚀速度在 $1.5 \sim 1.8 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ 。室温下,对于存在表

面反型层的 P 型碲镉汞材料，利用 0.2% 的 Br 甲醇溶液，腐蚀 10~20 s 即可消除相应的反型层，经过处理的材料表现出 P 型导电性质。

对于碲镉汞材料衬底的去除进行了研究，结果表明，配比为盐酸(15 mL)+硝酸(15 mL)+重铬酸钾(2 g)的腐蚀溶液可以有效消除碲镉汞的衬底而不损伤碲镉汞外延材料，衬底腐蚀前后的碲镉汞材料电学性质保持一致。

第六章 As、Au 掺杂材料的器件验证

上述两章研究了非本征 P 型掺杂碲镉汞材料的电学性质，同时也分析了材料的反常电学性质以及相应的处理工艺，排除了测试过程中外界因素的干扰，获得了 P 型掺杂材料的正确标定方法。

由于红外光电探测器在研究和制造过程中，大多数都是直接对碲镉汞材料进行加工，器件的性能指标都与材料的性能参数相关。本课题中，我们通过碲镉汞富碲液相外延技术，生长了本征掺杂(Hg 空位)及非本征掺杂(As、Au)材料。本章通过比较碲镉汞富碲液相外延掺杂型材料的基本参数，以及进行相关的器件验证，研究了材料参数对红外器件性能的影响。

6.1 长波碲镉汞 P 型掺杂材料性能的比较

实现碲镉汞材料的 P 型导电性质主要有本征的 Hg 空位掺杂、非本征掺杂原子(As、Au、Cu 等)。本课题中，主要研究了 Hg 空位、As 以及 Au 掺杂的碲镉汞材料。表 6-1 为各掺杂材料的电学性质。

表 6-1 碲镉汞富碲液相外延材料电学参数

类型	热处理方式	掺杂浓度	迁移率(77K)	激活能	少子寿命 (80K)
Hg 空位	HgTe 源退火	$10^{15}\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	200~700 cm^2/Vs	0.4~0.55Eg	80~150ns
As	高温激活+N 型	$\sim 10^{15}\text{ cm}^{-3}$	400~700 cm^2/Vs	8~10meV	200~300ns
Au	N 型退火	$10^{15}\sim 10^{16}\text{ cm}^{-3}$	300~500 cm^2/Vs	12-14meV	200~300ns

由于富碲液相外延生长后就存在着大量的 Hg 空位，无需任何热处理材料即表现 P 型导电性质。对于 Hg 空位掺杂材料来说，无需任何激活退火，只需调整相应的汞压即可以调节材料的掺杂浓度。其掺杂范围可以达到 10^{17} cm^{-3} ，目前，对于高浓度的 Hg 空位掺杂技术已相对成熟，而对于低至 10^{15} cm^{-3} 浓度的掺杂，Hg 空位还不够稳定，工艺上还存在一定的难度。

由第四章的讨论可知，由于 As 的分凝系数较小，碲镉汞富碲液相外延在生长低浓度的 P 型材料有着无可比拟的优势。在本课题中，测试的结果表明，As

的掺杂浓度在 $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，为低浓度掺杂。由于碲镉汞材料的特殊性，对于低浓度的 P 型掺杂原子，经常出现表面反型层的现象。

相对于 Hg 空位碲镉汞材料，As 掺杂的热处理工艺相对复杂，由于 As 原子的两性掺杂特性，要想获得 P 型的非本征掺杂碲镉汞材料，需要对原位生长的 As 掺杂材料进行高温退火，以激活掺杂原子使其成为受主，然而退火涉及较高的温度及严格的材料处理工艺，这些因素都会使得工艺的稳定性受到影响，工艺的难度也较大。另外高温热处理对于材料表层的影响不容忽视，在第四章中我们观察到了 As 原子在碲镉汞表面异常富集的现象。而 Au 原子被公认为扩散系数较高的掺杂原子，高温热处理对于 Au 原子分布的影响还有待进一步研究。

由变温霍尔测试得到的结果表明，As 及 Au 原子在碲镉汞材料中均为浅受主能级，而对于 Hg 空位碲镉汞材料来说，其一次电离的受主能级在 15 meV 左右^[100]，二次电离的深能级在 0.4~0.55 E_g 。通过对少子寿命的计算表明，Hg 空位材料具有深能级作为复合中心，在同等浓度下，其少子寿命与非本征掺杂材料的差异在 2~5 倍，本课题中，同等浓度下，Au、As 掺杂材料的少子寿命为 Hg 空位掺杂材料的 2~3 倍。

6.2 非本征掺杂材料的器件验证

通过上述研究比较了碲镉汞非本征掺杂材料与 Hg 空位材料在制备技术以及性质上的差异，获得了各掺杂材料的基本性质。本章主要介绍了非本征掺杂材料在长波碲镉汞红外探测器上的验证，讨论了材料参数对器件性能的影响。

6.2.1 碲镉汞材料的暗电流机制

pn 结的 I-V 曲线反映了光伏型碲镉汞探测器的基本特性。I-V 曲线按偏置电压的不同反映了相应条件下器件的性能。I-V 特性决定了光电探测器的动态阻抗和漏电流。动态阻抗和漏电流的关系为：

$$R = \frac{\partial V}{\partial I} \quad 6-1$$

由于碲镉汞光伏器件大都工作在零偏附近，探测器的 R_0 常受到关注。为消除结面积的影响，一般采用 $R_0 A$ 作为衡量器件品质的参数指标。A 为光敏元的面积。

无光照下，通过碲镉汞探测器 pn 结的电流称为暗电流。作为窄禁带半导体器件，碲镉汞光伏探测器的漏电流问题受到广泛关注。本节将讨论漏电流的形成机理及相应的理论描述。

6.2.1.1 扩散电流

pn 结中，空间电荷区两端少数载流子扩散长度内随机热产生的载流子在偏压的作用下，扩散与复合所形成的电流。由于只有少数载流子才能穿越空间电荷区，其电流机制一般被认为是少数载流子运动的结果。扩散电流公式由少数载流子扩散长度与吸收区的厚度决定：

$$I_d = I_0 \left(e^{\frac{qV_d}{kT}} - 1 \right) \quad 6-2$$

而 I_0 由下式给出^[110]：

$$I_0 = \left(\frac{qD_n n_{p0}}{L_n} + \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \right) A \quad 6-3$$

式中 n_{p0} 和 p_{n0} 分别为 P 区和 N 区材料的少数载流子浓度，D 和 L 为电子或空穴的扩散系数和扩散长度。

对于单边高掺杂的光电器件如 $n^+ \text{-on-p}$ 结构，其电流表达式如下^[22]：

$$I_d = \frac{qAn_i^2}{N_a} \left(\frac{kT\mu_e}{q\tau_c} \right)^{1/2} \left(e^{\frac{qV_d}{kT}} - 1 \right) \quad 6-4$$

而对于 $p^+ \text{-on-n}$ 结构的器件，扩散电流公式为^[22]：

$$I_d = \frac{qAn_i^2 d}{(N_d + 2n_i)\tau} \left(e^{\frac{qV_d}{kT}} - 1 \right) \quad 6-5$$

其中，d 为 n 区吸收区的厚度。

可以看出，对于窄禁带的半导体材料，尤其对于长波碲镉汞器件来说，其本征载流子浓度 n_i 非常大，而扩散电流与 n_i 的平方成正比，高温下，扩散电流占器件的主导作用。而材料的掺杂浓度及少数载流子寿命与扩散电流成反比，由上小节材料参数比较可知，对于掺杂型 P 型碲镉汞材料，其少数载流子寿命远远高于 Hg 空位掺杂材料，对于 $n^+ \text{-on-p}$ 结构来说，由于 As 在富碲母液中的低浓度掺杂特性，对于抑制扩散电流往往比较困难。

6.2.1.2 产生复合电流

产生复合电流指的是在空间电荷区产生及复合形成的电流。产生电流是指空间电荷区热激发形成的非平衡载流子在内建电场的作用下未来得及复合就被注入 p 区和 n 区，从而形成的反向电流，而复合电流指的是 p 区和 n 区的少数载流子在穿越耗尽区的过程中发生复合所形成的电流，为正向电流，一般是位于空间电荷区的杂质或缺陷产生的复合中心引起的。

产生复合电流的表达式为^[111]：

$$I_{gr} = A \cdot \frac{n_i W_0 kT}{\tau_0 V_{bi}} \frac{2 \sinh\left(\frac{qV_d}{2kT}\right)}{\left(1 - \frac{V_d}{V_{bi}}\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot f(b) \quad 6-6$$

$f(b)$ 是一个积分因子，由式：

$$f(b) = \int_b^{\infty} \frac{1}{x^2 + 2bx + 1} dx \quad 6-7$$

$$b = \cosh\left[\frac{E_t - E_i}{kT} + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\tau_{p0}}{\tau_{n0}}\right)\right] e^{\left(\frac{-qV_d}{2kT}\right)} \quad 6-8$$

式中， E_t 为复合中心的能级， τ_{p0} 及 τ_{n0} 由式 4-25 给出。

在窄禁带碲镉汞材料中，在高温下，扩散电流远远大于产生电流，因此产生复合电流主要指的是复合电流，一般在低温下占主导作用。产生复合电流由材料的 SRH 复合中心的能级和密度决定，与少子寿命直接相关，在材料的参数选择上，非本征(As、Au)掺杂原子材料更适合抑制材料的产生复合电流。

6.2.1.3 直接隧道电流

直接带间隧道电流是指在在相对较高的反向偏压下，电子从 p 区价带借助隧道效应，直接进入 n 区的导带，形成通过 pn 结的电流。其理论计算公式如下式^[112]：

$$I_{bbt} = -A \cdot \frac{q^3 \sqrt{2m_e^*} E (V_{bi} - V_d)}{4\pi^3 \hbar^2 \sqrt{E_g}} \exp\left(-\frac{\pi \sqrt{m_e^*} / 2E_g^{3/2}}{2qE\hbar}\right) \quad 6-9$$

式中 $E = \left[\frac{2q}{\epsilon_0 \epsilon_s} (V_{bi} - V_d) N_{eff}\right]^{1/2}$ ， $N_{eff} = \frac{np}{n+p}$ 。

器件的直接隧道电流强烈地依赖材料的禁带宽度，对于窄禁带半导体特别是长波碲镉汞材料，其禁带宽度低至 0.1eV。在长波碲镉汞器件中，隧道电流往往很难抑制。

6.2.1.4 间接隧道电流

导电电子通过隧穿到达耗尽区内的杂质或缺陷能级中心，然后被热激发到导带，形成间接隧穿电流，采用三角势垒模型，其表达式可简化为^[113]：

$$I_{\text{tat}} = \frac{A\pi^2 q^2 N_t m_e^* M^2 (V_{\text{bi}} - V_d)}{h^3 (E_g - E_t)} \exp\left[-\frac{\sqrt{3}E_g^2 F(a)}{8\sqrt{2}qPE}\right] \quad 6-10$$

式中， $F(a) = \frac{\pi}{2} + \sin^{-1}(1-2a) + 2(1-2a)\sqrt{a(1-a)}$ ， $a = E_t/E_g$ ， P 为动量矩阵元，

其值为 $8 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{cm}$ ，而 $\left(\frac{m^*}{m_0}\right)M^2 = 1 \times 10^{-23} \text{ eV}^2 \text{cm}^3$ 。

除了禁带宽度以外，材料中缺陷引起的深能级及缺陷密度也是影响材料隧道电流的主要因素。通过第四章的分析可知，Hg 空位材料少子寿命较低的直接原因是二次电离的 Hg 空位在禁带中引进深能级，而非本征掺杂原子的 As 和 Au 均为浅受主能级，对于隧道辅助电流的影响较小。

6.2.1.5 表面漏电流

器件制作过程中，材料的表面由于受到种种因素的影响，也会对漏电流有贡献。目前，表面漏电主要包括表面扩散电流、产生复合电流以及表面隧道电流。

材料的非均匀分布，也会对器件性能影响。由第四章的分析可知，获得 P 型掺杂需要经过后续的退火才能激活 As 原子成为受主，而此退火过程使得 As 在碲镉汞材料中异常分布。利用此种表面有富集层的 P 型材料，制成的光电器件有着异常的 I-V 曲线。李海滨^[114]的研究认为：表面 As 富集效应引起了材料表面的重掺杂，由此形成的表面 n^+/p^+ 结由于反向隧穿漏电的原因导致表面处 pn 结电阻小于内部 pn 结电阻，相当于光电二极管在表面并联了一个低电阻的漏电通道，此表面漏电通道严重恶化了器件电学性能。

李海滨^[114]通过去除了表面 As 富集区比较了光电二极管的 I-V 曲线，结果表明去除后表面的漏电通道也随之去除，光电二极管器件的伏安曲线随之变为正常

的 pn 结伏安曲线。

6.2.2 As、Au 掺杂材料的器件验证

6.2.2.1 长波器件实验结果

本课题中，碲镉汞非本征掺杂材料经过表面处理，离子注入、钝化介质膜生长、溅射电极、铟柱制备等工艺，制备了 n^+ -on-p 型平面结。图 5-1 为此结构的示意图及等效电路图。图 6-1(b)中 R_{shunt} 及 R_{sd} 分别为碲镉汞光电器件反向分流阻抗及串联电阻。

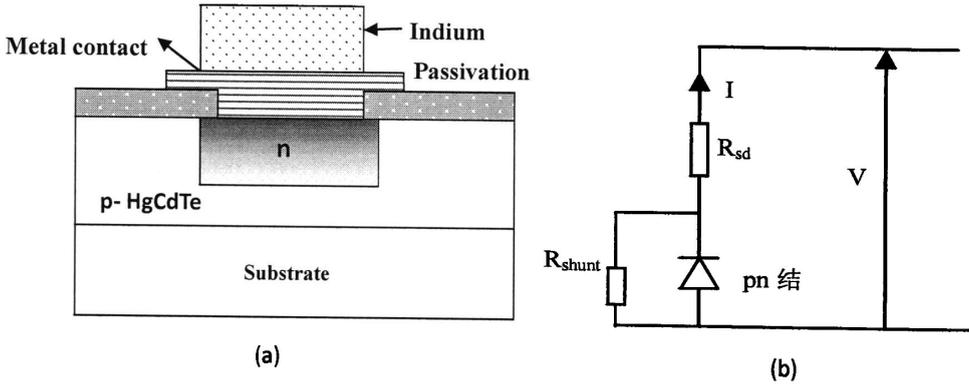


图 6-1 n^+ -on-p (a) 结构示意图 (b)等效电路图

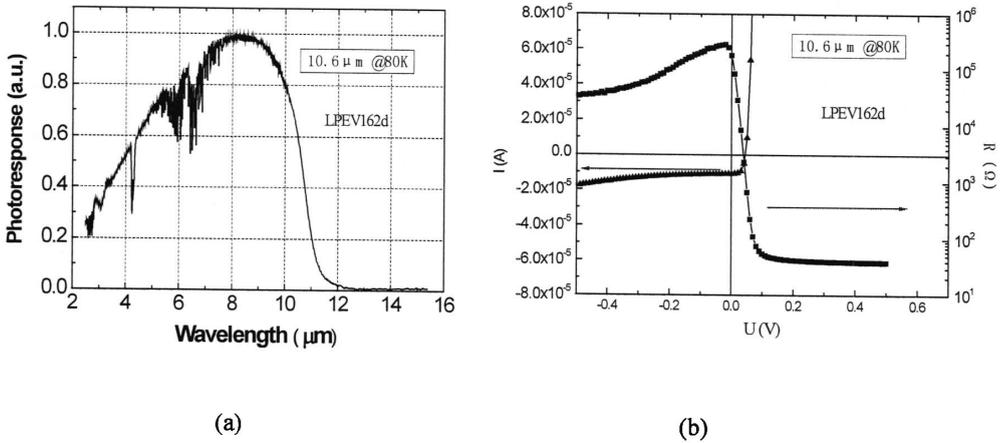


图 6-2 (a) P 型掺杂长波碲镉汞光电二极管光谱响应曲线 (b) I-V/R-V 曲线

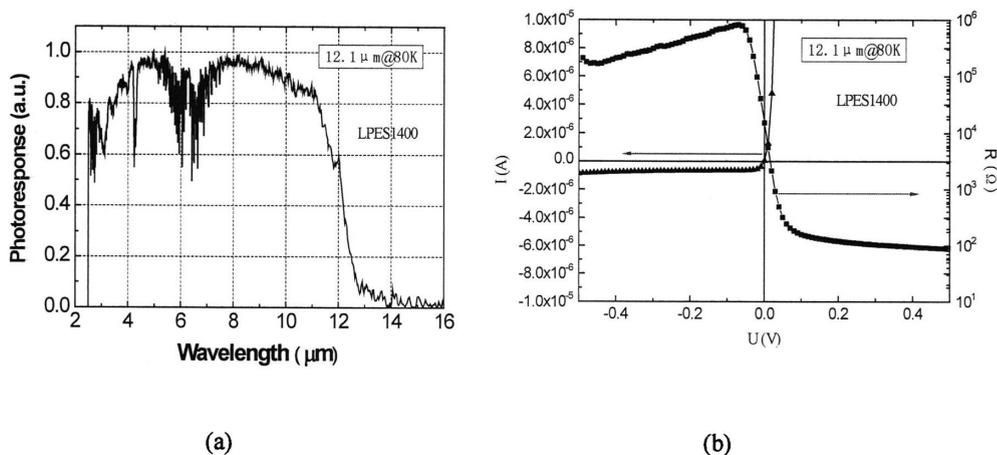


图 6-3 (a) P 型掺杂长波碲镉汞光电二极管光谱响应曲线 (b) I-V/R-V 曲线

图 6-2 及 6-3 分别给出了在 80 K 下掺杂材料的器件测试结果，响应截止波长 λ_c 定义为在长波方向上峰值响应率 50%处所对应波长，图中 P 型掺杂器件的相应波长 λ_c 分别为 10.6 μm ，12.1 μm 。其 80 K 下器件参数如表 6-2 所示。

两样品均表现出正常 pn 结暗电流的性质。在零偏压下，10.6 μm 截止波长的掺杂型器件的动态阻抗及优质因子分别为 $1.2 \times 10^5 \Omega$ 、 $9 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，12.1 μm 截止波长的掺杂型器件的 $5.7 \times 10^3 \Omega$ 、 $4.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

表 6-2 80 K 下长波碲镉汞器件的参数

材料编号	组分	波长(μm)	$R_0(\Omega)$	$R_0A(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	探测率 ($\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$)
LPEV162d	0.228	10.6	1.2×10^5	9×10^{-1}	3.2×10^{10}
LPES1400	0.219	12.1	5.7×10^3	4.5×10^{-2}	2.1×10^{11}

6.2.2.2 长波器件的理论计算

实际分析中，经常通过拟合结阻抗与偏置电压的关系分析器件漏电流机制。对 I-V 曲线进行求导即可得到器件的动态阻抗分布曲线，如图 6-2(b) 和 6-3(b) 中所示。光电探测器的暗电流也受到外界因素如温度、偏压等的影响，另外其构成也比较复杂。因此，在不同条件下，经常采用的方法是考虑主要的暗电流机制，而忽略次要的暗电流机制。

本小节利用各种暗电流机理的动态阻抗作拟合计算。在拟合过程，考虑到实验中制备红外器件采用的钝化工艺为现有成熟的双层钝化工艺，经过前期的研究可得此工艺能较好的减少器件表面的漏电流。而对于 As 掺杂材料来说，由于表面的富集层厚度在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ，实验中，对采用的材料都进行了表面减薄处理，消除了 As 在表面的富集所引起的并联电阻效应。因此，我们在拟合计算过程中，忽略表面漏电流的影响对于掺杂型器件的影响。

应用理论模型对图 6-2 和 6-3 的 P 型掺杂型 n^+ -on-p 器件的实验数据进行了动态阻抗拟合，理论模型中主要考虑了扩散电流、产生复合电流、直接隧道及间接隧穿电流对长波器件的影响，图 6-4 和 6-5 为器件在 80 K 下 R-V 曲线的拟合结果。其中， R_{diff} 、 R_{gr} 、 R_{tat} 、 R_{bbt} 为扩散电流、产生复合电流、间接隧穿电流、直接隧道电流贡献的动态阻抗。

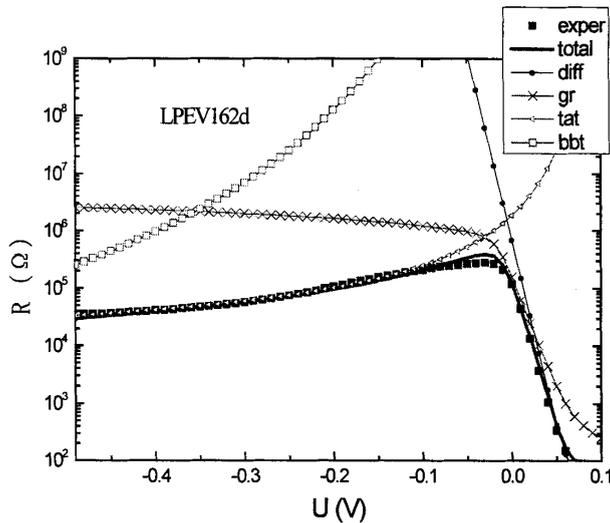


图 6-4 P 型掺杂长波碲镉汞器件在 80K 下 R-V 曲线拟合结果

图 6-4 为 $10.6\ \mu\text{m}$ 截止波长的掺杂型碲镉汞器件在 80 K 的 R-V 曲线拟合结果，可以看出，对于此长波器件，在正向偏压下，扩散电流及产生复合电流占主导机制，而在反偏电压下，俄歇电流所占比例较小，此时间接隧穿电流占主导机制。

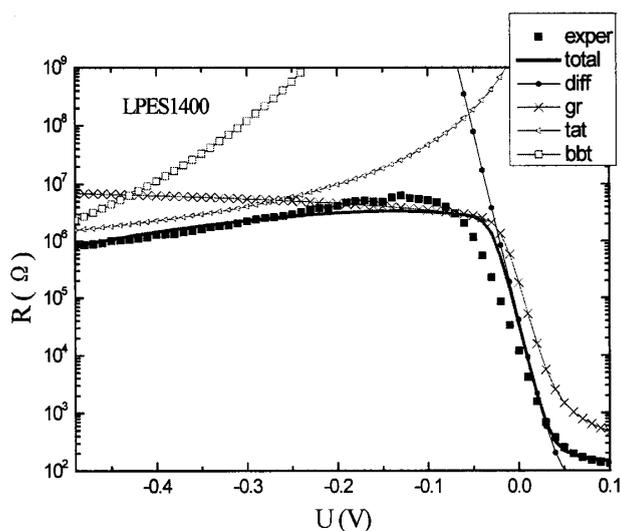


图 6-5 P 型掺杂长波碲镉汞器件在 80K 下 R-V 曲线拟合结果

而对于图 6-5 中的 $12.1\ \mu\text{m}$ 截止波长的掺杂型碲镉汞器件在 80 K 的 R-V 曲线拟合结果可以看出，对于此长波器件，在正向偏压下，与 $10.6\ \mu\text{m}$ 截止波长的掺杂型器件相类似，主要是扩散电流及产生复合电流占主导机制，在小反偏压情况下，产生复合电流机制起到主要作用，扩散电流机制已几乎没有影响，间接隧穿电流机制的作用较小但依然存在，随着反偏电压小于 $-0.25\ \text{V}$ 左右，间接隧穿电流的作用开始体现，此时产生复合的电流机制比重较小。

6.3 长波碲镉汞器件的统计性结果

碲镉汞器件在制作过程中由于经历多项制备过程，其中每一项的操作都会对最终器件性能产生影响。目前，工艺的可重复性还不能算是足够成熟，往往出现同工艺下不同芯片的性能存在一定差别。要真正了解材料在器件中的应用水平，单个或少量的器件结果不能代表红外探测器的应用水平。必须在统计意义上获得响应碲镉汞材料的基本参数。实验中我们统计器件 R_0A 的水平作为参数指标来衡量器件性能以消除截面积 A 的影响。

图 6-6 给出了各类型碲镉汞红外焦平面器件 R_0A 与截止波长的关系，图中也给出了各种工艺技术达到的实际水平。

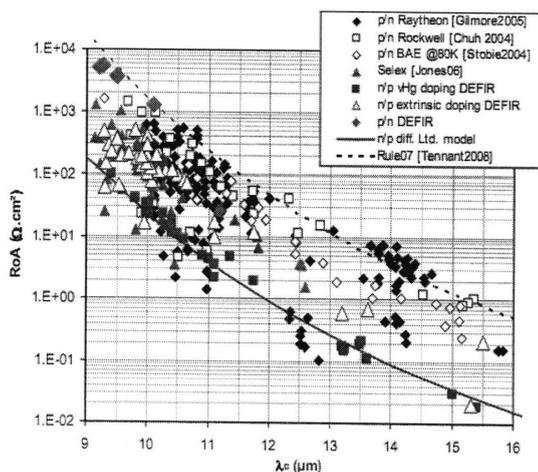


图 6-6 液氮温度碲镉汞红外焦平面器件 R_0A 与截止波长的关系^[73]

其中不同的公司采用了不同的 pn 结制备工艺。从图中可以看出本征的 Hg 空位器件具有更好的稳定性，但是 R_0A 的值在趋势线的低端。虽然不同的非本征掺杂技术的结果比较分散，然而 R_0A 值比较高。结果表明非本征掺杂材料可以提高器件的 R_0A 。

Capper^[115]等人也对非本征掺杂材料提高器件 R_0A 的作用进行了总结，结果表明，在相同截止波长的情况下，非本征掺杂器件要普遍优于 Hg 空位材料。

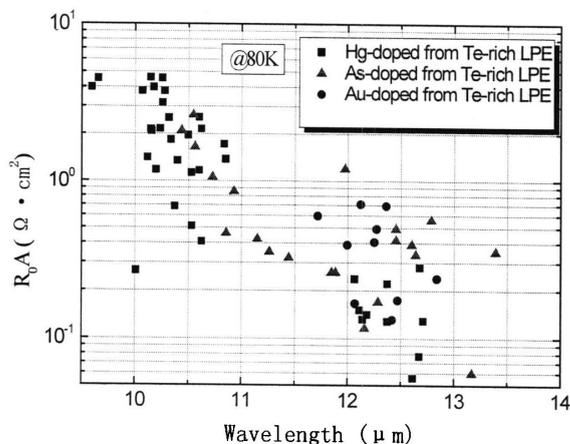


图 6-7 不同掺杂材料制备的器件 R_0A 与截止波长的关系

在我们的实验中，器件的 R_0A 值有较大的波动。图 6-7 是用 As 掺杂、Au 掺杂和 Hg 空位 P 型材料制备的 n+-on-p 器件的 R_0A 与截止波长的关系。

可以看到, Hg 空位器件由于其技术成熟度较高, 在截止波长小于 $10.5 \mu\text{m}$ 时, 其 R_0A 比非本征掺杂型材料制备的器件普遍较高, 而随着波长的增加, Hg 空位材料的 R_0A 开始降低。图中可以看出, 当截止波长达到 $12 \mu\text{m}$ 左右, 非本征掺杂器件的 R_0A 高于 Hg 空位材料, 然而, 数据的离散性也较大, 部分非本征掺杂原子器件性能低于 Hg 空位材料, 与报道中的结果不一致。这主要是工艺的不稳定性导致的。

目前, 随着工艺的不断成熟, 器件性能的稳定性已有明显提高。运用非本征掺杂型材料已成为制备截止波长大于 $10.5 \mu\text{m}$ 的 n^+ -on-p 红外焦平面器件的主流技术。这类器件已在工程项目中获得成功应用。图 6-8 和 6-9 及表 6-2 给出了本所用非本征掺杂液相外延材料制备的工程应用器件的性能指标。

图 6-8 为器件在 65 K 下的光谱响应, 可以看出, 器件的响应截止波长达到 $12.5 \mu\text{m}$ 以上。图 6-9 为长波红外焦平面器件峰值探测率分布。从图中可以看到, 各光敏元探测率统计符合正态分布, 且具有较好的一致性。表 6-2 为长波红外焦平面探测器的验收测试结果。

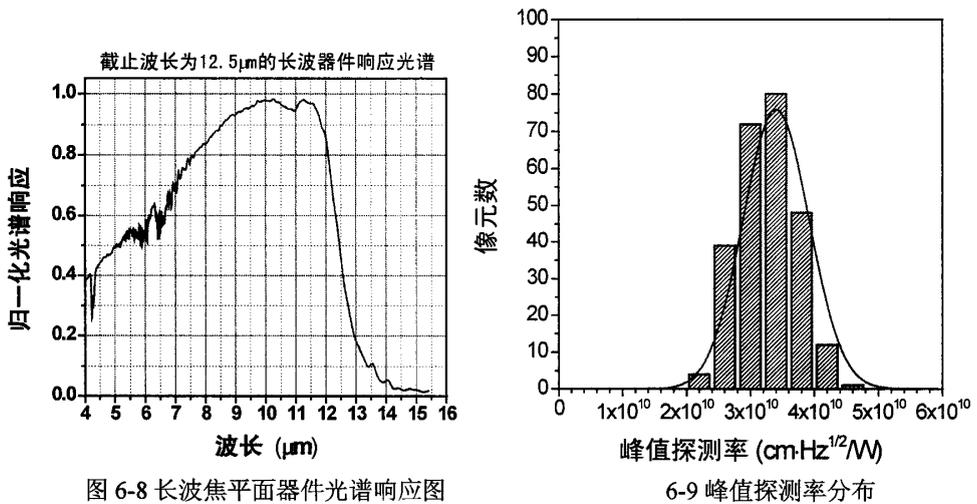


图 6-8 长波焦平面器件光谱响应图

6-9 峰值探测率分布

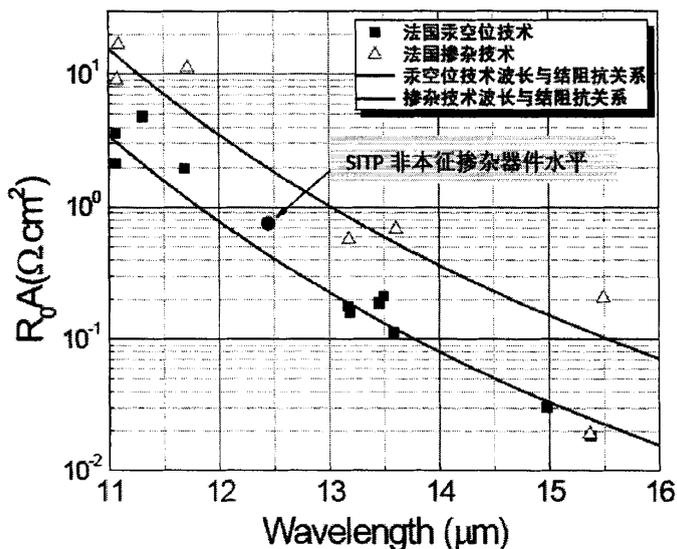


图 6-10 非本征掺杂芯片优质因子与国际水平的比较

表 6-2 非本征掺杂长波红外焦平面探测器性能指标

测试项目	探测器 1 测试结果	探测器 2 测试结果
像元数	256 元	256 元
像元尺寸	46 μm ×46 μm	46 μm ×46 μm
截止波长	12.75 μm	12.64 μm
工作波段	8~12.5 μm	10.5~12.5 μm
器件工作温度	65 K	65 K
平均峰值探测率($\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$)	2.65×10^{10}	4.39×10^{10}

图 6-10 为截止波长达 12.5 μm 的碲镉汞芯片优质因子 R_0A 与国际水平的比较。图中红色虚线为法国采用少子寿命增长技术的芯片优质因子，褐色实线为法国采用传统 Hg 空位技术的芯片优质因子。可以看到非本征掺杂芯片的优质因子位于二者之间，已可以和国际水平进行比较。

6.4 小结

碲镉汞材料的特性对于长波器件的性能有着重要影响。本章比较了 P 型富碲液相外延材料的特性，对碲镉汞器件的暗电流机制进行了理论分析及相应的计算，并分析了各类材料参数对于器件暗电流的影响。结果表明，As 及 Au 掺杂材料由于较低的受主能级及较高的少子寿命，可以有效地降低器件的暗电流。然而，

As 掺杂在表面富集的现象会导致光电器件性能的恶化，在器件制作时必须考虑 As 掺杂材料表面性质的影响。对于器件 R_0A 的统计结果表明，由于 Hg 空位型碲镉汞材料和器件工艺的技术成熟度较高，在截止波长小于 $10.5 \mu\text{m}$ 时，这类器件的 R_0A 参数相比 As、Au 掺杂型器件要高一些，而随着波长的增加，非本征掺杂型器件在性能上则逐步呈现出其漏电流低的优势。

第七章 总结与展望

7.1 全文总结

本文研究了不同长波碲镉汞 P 型材料的制备技术,分析了不同掺杂材料的性质以及在长波器件上的应用。同时对富汞液相外延技术进行了基础性研究,以期对 As 掺杂富汞液相外延工艺和富汞 P 型掺杂材料性能有所了解。主要获得的结论如下:

1. 采用不同生长方法制备了 P 型掺杂碲镉汞材料,发现对于不同的掺杂材料,退火的氛围、压力及温度是实现 P 型掺杂的关键参数。对于非本征 As 掺杂材料,通过后续的 400°C 下 Hg 饱和蒸气压可以实现掺杂原子占据 Te 位,实现 P 型导电性质,250°C 的退火可以有效消除 Hg 空位。针对 Au 掺杂材料,采用 250°C 的 N 型退火可以消除存在的 Hg 空位。

2. 富碲液相外延技术生长的掺杂材料有着较高的晶体质量,XRD 测量得到的材料衍射摇摆曲线的双晶半峰宽(FWHM)在 30~40 aresec,材料的位错密度小于 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。富碲液相外延碲镉汞材料只能实现低浓度的 As 原子掺杂,在研究 P 型 As 掺杂材料的电学性能时,发现碲镉汞材料中的 As 掺杂原子在高温热激活处理工艺中会向表面迁移而产生富集效应,为评价和控制材料性能,建立了检测富集层特性方法,结果表明 HgCdTe 外延薄膜表面层中的 As 原子浓度在 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右,而材料内部仍为均匀分布的低浓度($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)As 掺杂材料。采用双层模型进行的霍尔参数拟合结果与实验数据符合的很好,获得了 As 掺杂原子的受主能级为 7~8 meV,为浅受主掺杂杂质。

3. 经过退火的 Au 掺杂材料呈现 P 型导电性质。Au 原子的快扩散特性导致 Au 在 SIMS 测试中表现为不均匀分布。对 Au 掺杂材料采用单受主模型拟合的结果表明,其激活能级在 14 meV,与国际上报道的结果存在一定差距,这有可能是经过退火的 Au 掺杂材料存在的 Hg 空位导致的。相对于 Hg 空位材料来说,As、Au 掺杂材料的少子寿命较高。As、Au 在碲镉汞中的受主能级较浅,辐射及俄歇复合在非本征掺杂碲镉汞材料中成为主要复合机制。Hg 空位在碲镉汞材料中引入了 SRH 复合中心,降低了 P 型材料的少子寿命。

4. 对 As、Au 掺杂的弱 P 型碲镉汞材料在霍尔参数上经常出现的反常现象进行了理论分析,并在实验上确定了反常效应的起源,为有效控制掺杂弱 P 型碲镉汞材料的电学性能建立了评价方法。材料的反型层是导致 P 型材料呈现反常霍尔效应的因素。分析表明,反型层主要来自材料的表面。实验中通过层模型对实验中材料的反常电学参数进行了模拟,其电荷密度约为 $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$,而反型层中的电子迁移率略小于体内电子的迁移率,拟合值为 $7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。0.2% 的 Br 甲醇溶液在室温下可以有效消除表面存在的反型层,经过表面处理的材料表现出 P 型导电性质。

5. 对碲镉汞器件的暗电流机制进行了理论分析及相应的计算,并分析了各类材料参数对于器件暗电流的影响。结果表明,As 及 Au 掺杂材料具有较低的受主能级,它能有效提高材料的少子寿命,进而有效地降低器件的暗电流。然而,As 掺杂在表面富集会 导致光电器件性能的恶化,在器件制作时必须考虑 As 掺杂材料表面性质的影响。对于各类型器件 R_0A 的统计结果表明,Hg 空位器件由于技术的成熟度较高,在截止波长小于 $10.5 \mu\text{m}$ 时,器件的 R_0A 比 As、Au 掺杂型器件要高,但随着波长的增加,非本征掺杂型器件在性能上逐步呈现出优势。

6. 探索性尝试了富汞液相外延技术,获得了富汞液相外延生长的碲镉汞外延材料。设计了小容量倾舟法富汞液相外延的设备,获得的外延薄膜组分在 0.2 左右,厚度在 $3 \mu\text{m}$ 左右。由于母液中 Hg 含量较多,富汞液相外延材料基本不存在粘液问题,为发展新型探测器所需 $P^+ \text{-on-} n$ 双层掺杂组分异质结构材料的制备技术积累了基础数据。

7.2 本课题展望

本文对于 P 型掺杂碲镉汞富碲液相外延材料的制备及性质进行了研究,获得了一定的结果,然而,仍然存在不足,一些深入的研究与分析尚待后续开展,具体如下:

1、退火后 As 原子在表面的富集对材料及器件的性能起着重要作用。目前对于 As 在碲镉汞表面富集起源仍不清楚,需要进一步研究 As 原子在退火过程中的运动机理,对 As 原子的扩散及掺杂特性有进一步的认识。

2、Au 掺杂材料的制备工艺还不够稳定。目前 Au 掺杂材料虽已在长波器件

上获得应用，但由于 Au 是快扩散的掺杂原子，其材料的掺杂特性还不够稳定。另外退火后 Au 掺杂材料中是否仍存在着 Hg 空位，目前还没有直接的实验数据来证实，需要通过后续的工作来验证。

3 碲镉汞的表面与界面问题。碲镉汞材料的表面与界面对材料与器件的性能有着重大影响。目前的研究仅仅从实验上证实了表面层对材料反常霍尔性质的影响，然而，界面存在的问题并没有很好的解决。针对界面存在的反型层问题，实验上还没有明确的数据来支持。而通过去除衬底来观察存在的反型层，需要彻底消除表面反型层的影响，这又对表面处理工艺提出了较高的要求。彻底弄清表面与界面对碲镉汞材料的影响，还需要进一步的深入研究。

4 富 Hg 液相外延的 As 掺杂可直接形成 100% 激活的受主，利用富汞液相外延来制备 As 掺杂型的 p^+ -on-n 双层组分异质结，是提高长波和甚长波红外焦平面器件性能的有效技术途径。本课题中采用的简易生长装置存在较大的汞损失，每次外延时母液的熔点有较大的变动，正确控制外延生长温度的概率较小。并且，在整个生长过程中，母液成分也在不断发生变化，与正常的富汞液相外延工艺有较大的差异。因此，富汞 As 掺杂外延的实验和材料性能的研究未能进一步深入下去。针对目前设计的大容量母液生长系统，如何在具体工艺上克服富汞高压及 Hg 泄露带来的问题，实现工艺的稳定性及可重复性是后期工作的目标。这一点还需要研究人员在实际工作中深入探索。

参考文献

- [1] A Rogalski. Infrared detectors: status and trends [J]. Progress in Quantum Electronics, 2003, 27: 59–210.
- [2] E.S. Barr. Historical survey of the early development of the infrared spectral region [J]. American Journal of Physics, 1960, 28:42–54.
- [3] R.J. Cushman. Film-type infrared photoconductors [J]. Proceedings of IRE, 1959, 47: 1471–1475.
- [4] P. Norton. HgCdTe infrared detectors [J]. Opto-Electronics Review, 2002, 10(3): 159–174.
- [5] P. Norton. Third-generation sensors for night vision [J]. Opto-Electronics Review, 2006, 14(1):1–10.
- [6] A. Rogalski. Competitive technologies of third generation infrared photon detectors [J]. Opto-Electronics Review, 2006, 14(1):87-101.
- [7] D. A. Reago, S. B. Horn, J. Campbell. Third generation imaging sensor system concepts [J]. Proc. of SPIE, 1999, 3701: 108-117.
- [8] W. D. Lawson, S. Nielson, E. H. Putley, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1959, 9: 325-329.
- [9] M. A. Kinch. Fundamental physics of infrared detector materials [J]. J. Electron. Mater., 2000, 29(6): 809-817.
- [10] A. Rogalski. Infrared Detectors. Norwich, UK, 2000.
- [11] A. Rogalski. Photovoltaic Detector in Infrared Photon Detectors [J]. Bellingham, Washington, USA: SPIE Optical Engineering Press, 1996.
- [12] S.B. Qadri, M. Fatemi. Double-crystal X-ray topographic studies of bulk and epitaxially grown $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($0.0 \leq x \leq 0.06$) [J]. Appl. Phys. Lett., 1986, 48(3): 239-241.
- [13] S.P.Tobin, F.T. Smith, P.W. Norton, et al. The relationship between lattice matching and crosshatch in liquid phase epitaxy HgCdTe on CdZnTe substrates [J]. J. Electron. Mater., 1995, 24(9):1189-1199.
- [14] T. Skauli, T. Lolin. Accurate determination of the lattice constant of molecular beam epitaxial CdHgTe [J]. J. Cryst. Growth. 2001, 222(4):719-725.
- [15] 王庆学, 杨建荣, 孙涛等. Hg_{1-x}Cd_xTe 分子束外延薄膜晶格参数与组分关系的研究[J]. 物理学报, 2005, 54(8):3726-3733.
- [16] J.C. Brice. Properties of Mercury Cadmium Telluride [M]. INSPEC, IEE, 1987.

- [17] P. Capper, Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds [M]. INSPEC, 1994.
- [18] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [19] G. L. Hansen, J.L. Schmit. Calculation of intrinsic carrier concentration in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. J. Appl. Phys., 1983, 54(3):1639-1640.
- [20] 褚君浩, 王戎兴, 汤定元. 非抛物型能带半导体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的本征载流子浓度 [J]. 红外研究, 1983, 2(4):241-245.
- [21] J.P. Laurenti, J. Camassel, A. Bouhemadou, et al. Temperature dependence of the fundamental absorption edge of mercury cadmium telluride [J]. J. Appl. Phys., 1990, 67(10):6454-6460.
- [22] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [23] E.O. Kane, Band structure of indium antimonide [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1957, 1(4):249-261.
- [24] G.L. Hansen, J. L. Schmit, T. N. Casselman. Energy Gap Versus Alloy Composition and Temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. J. Appl. Phys., 1982, 53(10):7009-7101.
- [25] R. T. Bate, R. D. Baxter, F. J. Reid, et al. Conduction electron scattering by ionized donors in InSb at 80K [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26(8):1205-1214.
- [26] L. Makowski, M. Glickman. Disorder scattering in solid solutions of III-V semiconducting compounds [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1973, 34(3):487-492.
- [27] J. D. Wiley. Semiconductors and Semimetals [M]. New York: Academic Press, 1975.
- [28] V.C. Lopes, A.J. Syllaios, M.C. Chen. Minority carrier lifetime in mercury cadmium telluride [J]. Semicond. Sci. Technol., 1993, 8:824-841.
- [29] T.N. Casselman. Calculation of the Auger lifetime in p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. J. Appl. Phys., 1981, 52(2):848-854.
- [30] D.E. Lacklison, P. Capper. Minority carrier lifetime in doped and undoped p-type $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J]. Semicond. Sci. Technol., 1987, 2:33-43.
- [31] R. Fastoe, D. Goren, Y. Nemirovsky. Shockley-Read recombination and trapping in p-type HgCdTe [J]. J. Appl. Phys., 1990, 68(7):3405-3412.
- [32] Sang Dong Yoo, Kae Dal Kwack. Analysis of carrier concentration, lifetime, and electron mobility on p-type HgCdTe [J]. J. Appl. Phys., 1998, 83(5):2586-2592.
- [33] S. Krishnamurthy, T.N. Casselman. A Detailed Calculation of the Auger Lifetime

- in P-type HgCdTe [J]. *J. Electron. Mater.*, 2000,29(6):828-831.
- [34]M. A. Kinch, F. Aqariden, D. Chandra, et al. Minority Carrier Lifetime in p-HgCdTe [J]. *J. Electron. Mater.*, 2005,34(6):880-884.
- [35]Tse Tung, Ching-hua Su, Pok-Kai Liao et al. Measurement and analysis of the phase diagram and thermodynamic properties in the Hg-Cd-Te system [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, 21(1): 117-124.
- [36]S.G.Konnikov, V. K. Ogorodnikov, P. G. Sydoruk. CdTe-Cd_xHg_{1-x}Te Heterostructures. [J]. *Phys. stat. Sol (a)*., 1975,27(1):43-48
- [37]P. Bensussan, P. Tirbolet, G. Destefanis, ea al. 50 years of successful MCT research and production in France [J]. *Proc. of SPIE*, 2009, 7298(72982N):1-31.
- [38]W.E. Tennant, J.M. Arias. HgCdTe at Teledyne [J]. *Proc. of SPIE*, 2009, 7298(72982V):1-11.
- [39]M.A. Kinch. 50 years of HgCdTe at Texas Instruments and Beyond [J]. *Proc. of SPIE*, 2009, 7298(72982T):1-23.
- [40]Tse Tung. Infinite-melt Vertical liquid-phase epitaxy of HgCdTe from Hg solution: Status and Prospects [J]. *J. Cryst. Growth*, 1988, 86(1-4):161-172.
- [41]T. Tung, L. V. DeArmond, R. F. Herald et al. State of the Art of Hg-Melt LPE HgCdTe at Santa Barbara Research Center [J] , *Proc. of SPIE*, 1992, 1735:109-134.
- [42]M.H. Kalisher. The Behavior of doped Hg_{1-x}Cd_xTe epitaxial layers grown from Hg-rich melts [J]. *J. Cryst. Growth*, 1984, 70(1-2):365-372.
- [43]J.P. Faurie, A. Million. Molecular beam epitaxy of II-VI compounds: CdTe [J]. *J. Cryst. Growth*, 1981, 54(3):577-582.
- [44]K.D. Maranowski, J.M. Peterson, S.M. Johnson, et al. MBE growth of HgCdTe on silicon substrates for large format MWIR focal plane arrays [J]. *J. Electron. Mater.*, 2001,30(6):619-622.
- [45]S.M. Johnson, J. Avigil, J. B. James, et al. MOCVD grown CdZnTe/GaAs/Si substrates for large-area HgCdTe IRFPAs [J]. *J. Electron. Mater.*, 1993, 22(8):835-842.
- [46]M.B. Reine. History of HgCdTe infrared detectors at BAE Systems [J]. *Proc. of SPIE*, 2009, 7298(72982S):1-26.
- [47]T. Elliott. Recollections of MCT Work in the UK at Malvern and Southampton [J]. *Proc. of SPIE*, 2009, 7298(72982M):1-23.

- [48] Y. Selamet, A. Ciani, C. H. Grein, et al. Extrinsic p-type doping and analysis of HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J]. SPIE, 2002, 4795:8-16.
- [49] M. G. Astles, N. Shaw, G. Blackmore. Techniques for improving the control of properties of liquid phase epitaxial (CdHg)Te [J]. Semicond. Sci. Technol., 1993, 8:S211-S215.
- [50] T. A. Temofonte, A. J. Noreika, M. J. Bevan, et al. Low level extrinsic doping for p and n type (100) HgCdTe grown by molecular beam epitaxy [J]. J. Vac. Sci. Technol. A 1989, 7(2):440-444.
- [51] A. Ciani S. Ogut, I. Batra. Concentrations of Native and Gold Defects in HgCdTe from First Principles Calculations [J]. J. Electron. Mater., 2004,33(6):737-741.
- [52] 俞谦荣, 杨建荣, 黄根生. P 型碲镉汞液相外延材料 Ag 掺杂的研究[J]. 红外与毫米波学报, 2002, 21(2):91-94.
- [53] V.V. Bogoboyashchyy, A. I. Elizarov, I. I. Izhnin. Conversion of conductivity type in Cu-doped $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ crystals under ion beam milling [J]. Semicond. Sci. Technol., 2005, 20:26-732.
- [54] Souza A I D, Stapelbroek M G, Bryan E R, et al. HgCdTe HDVIP detectors and FPAs for strategic applications[J]. Proc. of SPIE, 2003, 5074:146-156.
- [55] 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.
- [56] S. Velicu, C.H. Grein, P.Y.Emelie, et al. MWIR and LWIR HgCdTe Infrared Detectors Operated with Reduced Cooling Requirements [J]. J. Electron. Mater., 2010,39(7):873-881.
- [57] D. Chandra, H.F. Schaake, M.A. Kinch, et al. Activation of Arsenic as an Acceptor in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ under Equilibrium Conditions [J]. J. Electron. Mater., 2002,31(7):715-719.
- [58] A. Rogalski. Infrared detectors: an overview [J]. Infrared Physics and Technology, 2002, 43:187-210.
- [59] W. Lu, L. He, X.S. Chen, et al. The development of HgCdTe infrared detector technology in China [J]. Proc. of SPIE, 2009, 7298(72982Z):1-13.
- [60] Hironori Nishino, Naoki Oda. Development history of HgCdTe infrared detectors in Japan [J]. Proc. of SPIE, 2009, 7298(72982X):1-15.
- [61] S. Bae, H. Jung, S.H. Kim, et al. HgCdTe technologies in South Korea [J]. Proc. of SPIE, 2009, 7298(72982Y):1-10.

- [62] J. Antoszewski, J.M. Dell, L. Faraone. HgCdTe technology in Australia [J]. Proc. of SPIE, 2009, 7298(729830):1-13.
- [63] Eliezer Weiss. 30 Years of HgCdTe Technology in Israel [J]. Proc. of SPIE, 2009, 7298(72982W):1-15.
- [64] R.N. Singh. Mercury Cadmium Telluride Infrared detector development in India: Status and issues [J]. Proc. of SPIE, 2009, 7298(729831):1-10.
- [65] A. Rogalski. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook [J]. Rep. Prog. Phys., 2005, 68:2267-2336.
- [66] M. Zandian, D. Scott, J. Garnett, et al. Ten-inch molecular beam epitaxy production system for HgCdTe growth [J]. J. Electron. Mater., 2005, 34(6):891-907.
- [67] J.M. Peterson, J.A. Franklin, M. Reddy, et al. High-quality large-area MBE HgCdTe/Si [J]. J. Electron. Mater., 2006, 35(6):1283-1286.
- [68] M. Carmody, J. G. Pasko, D. Edwall, et al. Status of LWIR HgCdTe-on-Silicon FPA Technology [J]. J. Electron. Mater., 2008, 37(9):1184-1188.
- [69] J.B. Varesi, A. A. Buell, J.M. Peterson, et al. Performance of Molecular-beam epitaxy-grown midwave infrared HgCdTe detectors on four-inch Si substrates and the impact of defects [J]. J. Electron. Mater., 2003, 32(7):661-666.
- [70] D.F. King, W. A. Radford, E.A. Patten, et al. 3rd-Generation 1280 x 720 FPA development status at Raytheon Vision Systems [J]. Proc. of SPIE, 2006, 6206(62060W):1-15.
- [71] M. A. Kinch. HDVIPTM FPA Technology at DRS [J]. Proc. of SPIE, 2001, 4369: 566-578.
- [72] M. B. Reine, S. P. Tobin, P. W. Norton, et al. Very long wavelength (>15 μm) HgCdTe photodiodes by liquid phase epitaxy [J]. Proc. of SPIE, 2004, 5564:54-64.
- [73] N. K. Dhar and M. Z. Tidrow. Large Format IRFPA Development on Silicon [J]. Proc. of SPIE, 2004, 5564:34-43.
- [74] 胡安, 章维宜. 固体物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [75] Wang Qingxue, Yang Jianrong, Wei Yanfeng, et al. Evaluation of Dislocation Densities in HgCdTe films by High Resolution X-ray Diffraction [J]. Proc. of SPIE, 2004, 5640: 629-636.
- [76] L. Wang, L.H. Zhang, J.L. New Techniques in SIMS Analysis of HgCdTe

- Materials [J]. *J. Electron. Mater.*, 1999,28(6):793-195.
- [77] E.H. Hall. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *Amer. J. Math* [J]. 1879,2 :287-292.
- [78] L.J. van der Pauw. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape [J]. *Philips Res. Repts.*, 1958, 13(1):1-9.
- [79] J. L. Schmit and E. L. Stelzer .Temperature and Alloy Compositional Dependences of the Energy Gap of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *J. Appl. Phys.*, 1969, 40(12):4865—4869.
- [80] 刘恩科. 半导体物理学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2006.
- [81] R. L. Petriz Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface [J]. *Phys. Rev.*, 1958, 110(6):1254-1262.
- [82] 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.
- [83] H. F. Schaake. Kinetics of activation of group V impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, 88(4):1765-1770.
- [84] D. Shaw. An activation model for the As acceptor in HgCdTe [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2008, 23: 1-5.
- [85] A.M. Itsuno, P.Y. Emelie, J.D. Phillips, et al. Arsenic Diffusion Study in HgCdTe for Low p-type Doping in Auger-Suppressed Photodiodes [J]. *J. Electron. Mater.*, 2010,39(7):945-950.
- [86] S.H. Shin, J.M. Arisas, M. Zandian, et al. Annealing Effect on the P-type Carrier Concentration in Low-Temperature Processed Arsenic-Doped HgCdTe [J]. *J. Electron. Mater.*, 1993,22(8):1039-1047.
- [87] M.R. Chu, S. Terterian, C.C. Wang, et al. Au-doped HgCdTe for infrared detectors and focal plane arrays[J]. *SPIE*, 2001, 4454:116-122.
- [88] T. N. Guyen, C. A. Musca, J.M. Dell, et al. HgCdTe long-wavelength infrared photovoltaic detectors fabricated using plasma-induced junction formation technology[J]. *J. Electron. Mater.*, 2003,32(7):615-621.
- [89] T.C. Harman. Slider LPE of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Using Mercury Pressure Controlled Growth Solutions [J]. *J. Electron. Mater.*, 1981, 10(6):1069-1084.

- [90]王庆学. HgCdTe 外延薄膜结构特性研究[D].上海:中国科学院上海技术物理研究所, 2005
- [91]崔晓攀. 碲镉汞衬底缺陷及其对碲镉汞外延材料性能的影响[D].上海:中国科学院上海技术物理研究所, 2012.
- [92]王庆学, 魏彦锋, 杨建荣, 何力. 液相外延 HgCdTe 薄膜组分均匀性对红外透射光谱的影响[J]. 半导体学报, 2005,26(5):904-909.
- [93]王珏. 杂质、缺陷对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体材料物理性能的影响及控制. [D].上海:中国科学院上海技术物理研究所, 1989.
- [94]W.M. Higgins, G.N. Pultz, R.G. Roy, et al. Standard Relationships in the Properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1989,7(2):271—275.
- [95]H.F. Schaake, M.A. Kinch, F. Aqariden. Modeling of Copper SIMS Profiles in Thin HgCdTe [J]. J. Electron. Mater., 2008,37(9):1387-1390.
- [96]K.M. Mahlein, A. Bauer, H. Bitterlich et al. Next generation IR sensor technology for space applications at AIM [J]. Proc. of SPIE, 2008, 7106(7106J):1-10.
- [97]P.E. Peterson. Auger recombination in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. J. Appl. Phys., 1970, 41(8): 3465-3467
- [98]J.S. Blackmore. Semiconductor Statics[M]. New York: Dover Publication, 1962.
- [99]B. Gelmont, K.S. Kim, M. Shur. Theory of impact ionization and Auger recombination in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. Phys. Rev. Lett., 1992, 69(8):1280-1282.
- [100] J. Baars, F. Sorger. reststrahlen spectra of HgTe and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J]. Solid State Commun., 1972,10(9):875-878.
- [101] S.E. Schacham, E. finkman. Recombination mechanisms in ptype HgCdTe: Freezeout and background flux effects [J]. J. Appl. Phys., 1985, 57(6):2001-2009.
- [102] J.S. Shockley, W.T. Read. Statistics of the Recombination of holes and electrons [J]. Phys. Rev., 1952, 87(5):835-842.
- [103] W.Scott, R. J. Hager. Anomalous Electrical Properties of p-Type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. J. Appl. Phys., 1971, 42(2):803-808.
- [104] M.J. Hyliands, J.Thompson, M.J. Bevan, et al. Metal-organic chemical vapor deposition of mercury cadmium telluride epitaxial films [J]. J. Vac. Sci. Technol.A, 1986, 4(4):2217-2225.
- [105] M.C.Chen, S.G. Parker, D.F. Weirauch. Inhomogeneity model for anomalous

- Hall effects in n-type $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ liquid-phase-epitaxy films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, 58(8):3150-3153.
- [106] M.C. Chen. The temperature dependence of the anomalous Hall effects in p-type HgCdTe [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(4):1571-1577.
- [107] F. Aqariden, H.D. shih, M.A. Kinch, et al. Electrical properties of low-arsenic-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(22):3481-3483.
- [108] S.P. Kowalczyk, J.T. Cheung. XPS investigation of the oxidation of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ surfaces [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1981, 18(3): 944-948.
- [109] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* [M]. New York: Wiley, 1969.
- [110] A.S. Gilmore, J. Bangs, A. Gerrish. VLWIR HgCdTe Detector Current-Voltage Analysis [J]. *J. Electron. Mater.*, 2006, 35(6):1403-1410.
- [111] S. Terrian, M.Chu, S Mesropian, et al. A Comparative Study and Performance Characteristics of Ion-Implanted and Heterojunction Short-wave Infrared HgCdTe Focal-Plane Arrays [J]. *J. Electron. Mater.*, 2001, 31(7):720-725.
- [112] Y. Nemirovsky, D. Rosenfeld, R. Adar, et al. Tunneling and Dark Currents in HgCdTe Photodiodes. *J. Vac. Sci. Technol.A*, 1989, 7(2):528-535.
- [113] M.H. Rais, C.A. Musca, J. Antoszewski, et al. Characterization of dark current in novel $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mid-wavelength infrared photovoltaic detectors base on n-on-p junctions formed by plasma-induced type conversion [J]. *J. Cryst. Growth*. 2000, 214/215:1106-1110.
- [114] 李海滨. 碲镉汞电子雪崩光电探测器制备技术研究[D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2011.
- [115] P. Capper, J. Garland. *Mercury Cadmium Telluride Growth, Properties and Applications* [M]. London: John Wiley & Sons Ltd, 2011.

作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

1986年2月出生于江苏省南京市。

2004年9月—2008年7月,南京大学匡亚明学院理科强化部获得学士学位。

2008年9月—2013年6月,中国科学院大学上海技术物理研究所攻读博士学位。

获奖情况:

2011.1 中国科学院上海技术物理研究所学生奖学金三等奖

2011.5 中国科学院优秀学生干部

2013.1 中国科学院上海技术物理研究所学生奖学金二等奖

2013.1 中国科学院上海技术物理研究所三好学生

中国科学院上海技术物理研究所优秀学生干部(2010, 2011, 2012)

已发表的学术论文:

1. **仇光寅**, 魏彦锋, 徐庆庆, 陈晓静, 张传杰, 杨建荣.P型碲镉汞液相外延材料As掺杂的研究[J].中国激光, 2010, 37: 330-333.
2. **Qiu Guang-yin**, ZHANG Chuan-Jie, WEI Yan-Feng, CHEN Xiao-Jing, XU Qing-Qing, YANG Jian-Rong. Anomalous Hall Effect in Arsenic-doped HgCdTe Grown by Te-rich LPE [J]. Proc. of SPIE, 2011, 8193(8193Z):1-7.
3. **仇光寅**, 张传杰, 魏彦锋, 陈晓静, 徐庆庆, 杨建荣.As掺杂碲镉汞富碲液相外延材料特性的研究[J].红外与毫米波学报.2012, 31(1): 15-20.
4. **GuangYin QIU**, YanFeng WEI, QuanZhi Sun, JianRong YANG, Minority carrier lifetimes in different doped LWIR HgCdTe Grown by LPE [J]. Proc. of SPIE, 2012, 8419(8419J):1-6.
5. DONG MEI-feng, CHEN XING, **QiuGuang-yin**, XieXiao-hui. The characteristic analysis and optimization design for HgCdTe TDIinfrared detector array [J]. Proc. of SPIE, 2011, 8193(819344):1-9.
6. Xie Xiaohui, Hua Hua, **Qiu Guangyin**, Liao Qingjun, Hu Xiaoning. Study of the

Characteristics of VL WIR HgCdTe photovoltaic detectors in Variable-area Diode Test Structures [J]. Proc. of SPIE, 2011, 8193(819335):1-7.

申请的专利:

1. **仇光寅**, 魏彦锋, 陈倩男, 孙权志, 孙瑞赞。一种去除碲镉汞界面层的霍尔样品制备方法, 中国专利, 受理号: 201110355312.0
2. 孙权志, 魏彦锋, 杨建荣, 孙瑞赞, **仇光寅**, 陈倩男。一种新型碲镉汞垂直液相外延样品架, 中国专利, 受理号: 201210506144.5

参加的研究项目及获奖情况:

1. “HgCdTe 薄膜的富汞液相外延技术研究”获中国科学院上海技术物理研究所创新专项项目二等奖.

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

仇克寅

2013年5月30日

学位论文使用授权说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：公开。涉密论文在解密后，以上学位论文使用授权说明适用。

论文作者签名：

仇克寅

2013年5月30日

指导教师签名：

郑建宇

2013年5月30日