

## 金掺杂碲镉汞外延材料生长及拉曼光谱研究

王 仍,焦翠灵,徐国庆,陆 液,张可峰,杜云辰,李向阳,张莉萍,邵秀华,林杏潮

(中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室,上海 200083)

**摘 要:** 采用气相外延技术生长金掺杂的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  薄膜材料,通过高低温退火工艺有效控制 p 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  材料的电学参数,利用傅里叶光谱仪、金相显微镜以及拉曼光谱技术对薄膜材料进行表征。通过常规光伏器件的制作工艺,利用金掺杂材料初步研制了短波器件,器件性能较好黑体  $D_{\text{LP}}^*$  可达  $4.67\text{E}+11/(\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1})$ 。

**关键词:** 气相外延;  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  晶体; 拉曼光谱

**中图分类号:** O787<sup>+.7</sup> **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)09-3046-05

## Growth and Raman spectrum of Au-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial crystals

Wang Reng, Jiao Cuiling, Xu Guoqing, Lu Ye, Zhang Kefeng, Du Yunchen, Li Xiangyang,  
Zhang Liping, Shao Xiuhua, Lin Xingchao

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

**Abstract:** Au-doped  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  crystals were grown by vapor phase epitaxial method. The optical properties of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  crystals were investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. Moreover, the surface of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  epitaxial materials were observed by metallographic microscopy. Based on traditional photovoltaic technique, the short-wavelength detectors were made by Au-doped  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  film materials. Performances of the detectors were favorable. The background-limited detective was  $4.67\text{E}+11/(\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1})$ .

**Key words:** vapor phase epitaxial;  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  crystal; Raman spectrum

收稿日期:2014-01-15; 修订日期:2014-02-14

基金项目:国家自然科学基金(11304335);中国科学院三期创新项目(Q-ZY-87/Q-ZY-88)

作者简介:王仍(1980-),女,副研究员,博士,主要从事 II-VI 族半导体材料生长方面的研究。Email:rwang@mail.sitp.ac.cn

## 0 引言

随着民用红外市场的日益增大,传统高成本 HgCdTe 红外器件难以满足民用市场,这无疑会限制住 HgCdTe 红外器件的市场份额和发展前景<sup>[1-2]</sup>。对于 HgCdTe 材料,其 p 型掺杂一直是“瓶颈”难题,通常 p 型掺杂有三种方式,一是常规的 Hg 空位,这是中短波器件常用的掺杂方式。但是对长波器件来说,要想获得较高的性能,需要采用非本征掺杂,可利用 V 族元素 As 代替 HgCdTe 中 Te 原子的位置,提供一个空穴,成为受主。但对于 As 掺杂一直难以克服的就是 As 激活难题。主要是由于 As 的蒸汽压高、分凝系数低,难以掺杂进去,并且,即使掺杂之后,其激活问题仍然是难以解决;再者,As 的毒性较大,并且极易氧化,使 p 型 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料更加困难。还有一种掺杂模式是利用 I 族元素中的 Au、Cu,替代 HgCdTe 中的 Hg 或 Cd 位,提供一个空穴,成为受主<sup>[3]</sup>。目前,国际上美国的 DRS 和德国的 AIM 均开始采用 Cu(或 Au)掺杂生长 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料,Muren Chu<sup>[4]</sup>曾报道对于相同导电类型的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料,Au 掺杂的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料相对于 Hg 空位的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料其少子寿命要高出 2~3 个数量级。在 77 K 温度下,利用离子注入 Au 掺杂的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料制成的面阵器件性能优于本征掺杂 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 面阵器件。但鉴于 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料是敏感的红外材料,对于该材料的具体掺杂工艺一直处于技术封锁状态并未给出。

国际方面关于金或铜掺杂生长 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料方面,美国的 DRS<sup>[5]</sup>和德国的 AIM<sup>[6]</sup>均做了大量工作,并取得了较好的结果。2003 年,Shih H D<sup>[7]</sup>报道在 VLWIR(13.2 μm, 77 K)二级管中,掺金比掺铜材料具有更好的稳定性,并且在理论上具有更好的寿命值。2004 年,A.I. DSouza<sup>[5]</sup>报道了美国 DRS 金和铜掺杂的 HDVIP(高密度垂直互连光电二极管),分别测量了 Cu 和 Au 掺杂的中波 5 μm HDVIP(78 K)红外探测器在有光照和无光照环境中噪声和频率的函数关系,在无光照情况下,铜掺杂红外探测器 RoA 值却比金掺杂红外探测器的要低 5 倍。2006 年,Mynbaev K D<sup>[8]</sup>研究表明金掺杂比其他受主杂质具有明显优势,通过引入轻金属空位掺杂可以降低其扩散率,因为 Au-空位络合物的形成可以在不降低

电子活性的同时明显降低迁移性。2009 年,韩金良<sup>[9]</sup>利用第一性原理分析碲镉汞 p 型掺杂机理,研究表明:Au 在碲镉汞中原位取代 Hg 后,材料呈现为 p 型,碲镉汞材料一方面表现出很好的稳定性,另一方面形成浅杂质能级,是一种有效的 p 型掺杂剂。作者还对 Au 杂质的激活效率进行分析,在分别计算了组分 x 为 0.25、0.5、0.75 和 1 的碲镉汞材料中 Au<sub>Hg</sub>/Au<sub>Cd</sub>的动力学能级,受主能级随着组分的增加逐渐加深,杂质能级与合金组分之间形成线性关系。计算出 x=0.25、0.5、0.75 具有较低的受主能级,分别为 23 meV、43 meV、84 meV,所以 0<x≤0.75 的碲镉汞材料中,金能进行有效的 p 型掺杂。

2008 年,K.M. Mahlein<sup>[6]</sup>报道了德国 AIM 利用金掺杂碲镉汞 VLWIR(甚长波红外光电二极管)和短波红外成像(2.71 μm@300 K)APD(雪崩光电二极管)的最新结果。对于 n-on-p 结构的 VLWIR 二极管,相比汞空位掺杂碲镉汞而言,金掺杂 LPE 碲镉汞薄膜材料将减少饱和电流,其增益因子大于 10。对于响应光谱在 10.65~13.1 μm(80 K)范围内的器件,其少子的扩散长度  $L_D > 20 \mu\text{m}$ 。对于超快 3D 短波红外成像系统中采用 APD 器件,APD 面阵可以达到 100 的增益和约 500 ps 的上升时间,其响应时间低于 1 ns,空间分辨率小于 15 cm。通常,由于 I 族掺杂元素扩散率高,在工艺过程中易于扩散出掺杂区域,此外,分凝系数低导致在器件结构中不稳定,但金掺杂却是一个例外,在某些情况下,金掺杂比其他受主杂质具有明显优势<sup>[7-8]</sup>。相对于 As 掺杂难以激活的问题,金掺杂或许是下一代 p 型碲镉汞的主流发展方向。

国内关于 Au 掺杂的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 薄膜材料的气相生长研究工作较少,目前没有查到相关报道。

该实验拟利用自行搭建低成本气相生长系统生长金掺杂的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料,通过后期退火工艺实现优质电学参数的 p 型 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 薄膜材料生长,利用拉曼光谱研究材料的相关光学性质。

## 1 材料生长

采用自主设计“准闭管”气相外延设备,根据相图和生长材料的组分,将炉温控制在 500~600 °C 之间,温度波动小于 ±1 °C。将(111)晶向 CdZnTe 单晶双面粗抛、精抛,用 5%Br-甲醇溶液 3 min 漂洗,以去除损伤层,最后大量去离子水清洗,高纯 N<sub>2</sub> 吹干,作

为衬底备用。用富 Te 的 HgTe 晶片做源材料备用。

将源和衬底分别放入高纯石墨盒,然后将高纯石墨盒放入高纯石英管内,再将高纯石英管放入真空炉内,抽真空至 5 Pa,反复充高纯氮气抽真空,最后充高纯氢气携带稳定气流,开始升温生长。以 10 °C/min 的速度升温至 500 °C,恒温 240 min(生长区),再以 10 °C/min 的速度降温至 400 °C(过渡区)后,恒温 120 min(低温退火区)后直接通高纯氮气快速降温。整个生长过程大约 10 h 左右。图 1 给出气相外延常规生长炉温曲线。

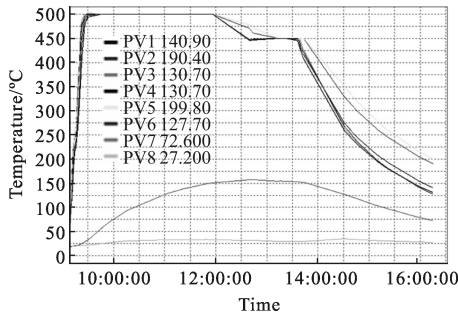


图 1 气相外延常规生长炉温曲线

Fig.1 Conventional furnace temperature of vapor phase epitaxy

## 2 材料测试

利用金相显微镜测试了气相外延材料的表面,由图 2 给出 200 倍放大下的显微镜表面。样品表面平整光滑,由于衬底晶向偏离较大(>0.2°),因此图 2(a)能看到层状生长台阶。图 2(b)衬底匹配较好,晶向偏离较小(0.1°~0.2°),看不到层状生长台阶,表面非常平整。这也显示出气相外延的优势:外延表面镜面,不会产生液相外延那种常见的波浪起伏,对器件制作非常有利。

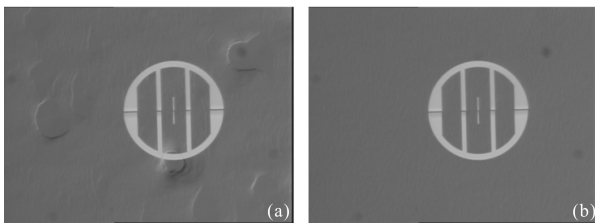


图 2 金相显微镜 x200 倍放大

Fig.2 Metallographical microscope photographs with 200 enlarged

利用傅里叶红外光谱仪,室温下测量晶片的透射光谱,图 3 给出不同组分样品在 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 波段透射光谱。由于是利用气相外延方法生长,其组分互扩散区较大,因此截止带边比体材料要缓一些。利

用截止带边计算出材料的组分即为表观组分,表观组分只是纵向组分分布的一个平均效应,其确定也有很多方法。一般取吸收系数  $a$  为 500 cm<sup>-1</sup> 处对应的光子能量,推导组分,根据褚君浩<sup>[10]</sup>公式

$E_g = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2)10^{-4}T + 0.35x^4$  (1) 式中: $E_g$  为吸收系数  $a$  为 500 cm<sup>-1</sup> 处对应的光子能量; $T$  为温度; $x$  为组分。

$$a = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{\sqrt{(1-R)^4 + \frac{4T^2R^2}{1-H}} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \approx -\frac{1}{d} \ln \sqrt{2T} \quad (2)$$

式中: $a$  为吸收系数; $T$  为透过率; $d$  为材料厚度。

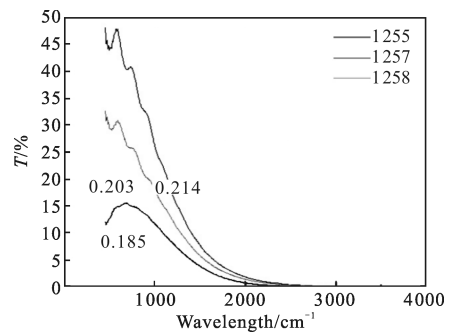


图 3 室温下不同组分 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 样品 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 红外透射光谱曲线

Fig.3 IR transmission spectrums of different composition Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te crystals in range of 400~4 000 cm<sup>-1</sup>(300 K)

对于单层薄膜的厚度,通过透射光谱的干涉峰的峰间距或谷间距计算出来:

$$d = \frac{N}{2n\Delta\nu} \quad (3)$$

式中: $d$  为外延层厚度; $N$  为干涉条纹中波峰或波谷的个数; $n$  为碲镉汞材料在该波段的折射率; $\Delta\nu$  为透射光谱干涉条纹波峰或波谷的波数差,单位为 cm<sup>-1</sup>。

利用公式(1)~(3)计算出材料的组分,分别为  $x=0.185$ (样品 1255)、 $0.203$ (样品 1258)、 $0.214$ (样品 1257)。

由于显微拉曼光谱可以探测最近邻位效应,因此该测试手段可以对材料的晶格结构和晶体质量进行检测,通过对体晶或薄膜材料进行无损检测,并详细提供材料的性质和结构。图 4 分别给出  $x=0.214$ (样品 1255)、 $0.203$ (样品 1258)、 $0.185$ (样品 1257)的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 晶体的拉曼谱线,从图中可以看出:对于不同组分 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te(0.1< $x$ <0.3)材料,随着组分的增加,拉曼光谱往高频方向移动,发生蓝移。MCT 中 Te 占阴离子格点,Hg 和 Cd 占据阳离子格点,因此可以

看作是(CdTe)<sub>x</sub>(HgTe)<sub>1-x</sub>混晶,在这种晶体中存在类 CdTe 的 LO,TO 声子,以及类 HgTe 的 LO,TO 声子。因此,对于图 4 样品 1255 中 156 cm<sup>-1</sup> 的特征模

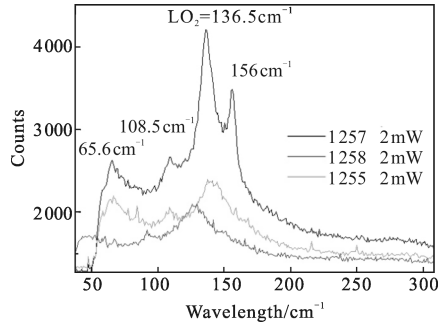


图 4 室温下不同组分 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 样品的显微拉曼光谱曲线  
Fig.4 Micro-Raman spectrums of different composition Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te crystals(300 K)

式来自于 LO(TO<sub>1</sub>)声子振动<sup>[11]</sup>。136.5 cm<sup>-1</sup> 为 Te-3Hg-Cd 四面体聚合效应产生的振动模式,与参考文献[12]报道的峰位基本一致。对于(111)晶面 p-MCT,

在 108.5 cm<sup>-1</sup> 处观察到一个杂质模,分析由两种原因造成。一是由于汞反位缺陷造成的,即 Te 位被汞占据<sup>[13]</sup>。二是汞空位的振动模,在 HgTe 材料中也观察到了该振动模,该振动模具有 TO 对称性,一般由缺陷引起。

以上是对不掺杂的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 气相外延材料的拉曼测试,当对薄膜进行金掺杂之后,并进行不同条件的退火,其拉曼光谱会有显著的变化。1254 与 1256 样品均为金掺杂样品,利用 Ar<sup>+</sup>离子激光 514.5 nm, 2 mV, 在样品 1254 样品的光谱中有 3 个显著的 Raman 散射峰分别为 91 cm<sup>-1</sup>、120 cm<sup>-1</sup> 和 140 cm<sup>-1</sup>。91 cm<sup>-1</sup> 认为可能来源于结构无序诱发的 LA 模吸收。120 cm<sup>-1</sup> 属于类-HgTe 的 TO<sub>1</sub> 振动模,140 cm<sup>-1</sup> 属于类-HgTe 的 LO<sub>1</sub> 振动模,此外还有一个二级散射峰,265 cm<sup>-1</sup> 为 TO<sub>1</sub>+LO<sub>1</sub> 的二级声子散射峰<sup>[14]</sup>。对于 48 cm<sup>-1</sup> 处的振动模,在此初步认为是由于金掺杂造成的空位缺陷。通过表 1,对样品高低温霍尔测试可以看出:对于 1254 样品其载流子浓度为 9E+

表 1 利用气相外延方法生长 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 层的霍尔测试表

Tab.1 Electrical properties of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te layers growth by vapor phase epitaxial

Sample number	Com-position	Thick-ness/ $\mu\text{m}$	Conduc-tivity type (300 K)	RH (300 K)	Resistivity (300 K)	Carrier mobility (300 K)	Carrier concen-tration (300 K)	Conduc-tivity type (77 K)	RH(77 K)	Resistivity (77 K)	Carrier mobility (77 K)	Carrier concen-tration (77 K)
1254	0.220	12.1	N	-2.20E+02	3.02E-02	7.30E+03	2.83E+16	P	-6.97E+01	9.11E-02	7.65E+02	8.95E+16
1256	0.210	12.4	N	-1.29E+02	2.19E-02	5.87E+03	4.85E+16	P	-3.12E+00	2.24E-02	1.39E+02	2.00E+18

16 cm<sup>-3</sup>, 相比 1256 样品的 2E+18 cm<sup>-3</sup> 要低,从图 5 拉曼光谱中也有反应,1254 在 48 cm<sup>-1</sup> 处的振动模明显比 1256 样品要弱,或许是由于其金掺杂的空位浓度低于 1256 样品。1254 是生长结束之后 290 °C 退火 30 h,对于 1256 样品是生长结束之后 350 °C 退火 1 h,相对于 1254 的拉曼光谱,1256 样品的拉曼散射峰均有不同程度的展宽,说明 1254 样品的晶体结构要优于 1256 样品。由此可以初步判断 290 °C、30 h 退火对晶体结构优化比 350 °C 退火 1 h 具有更好的作用。对于退火之后的拉曼光谱,此处没观测到 108 cm<sup>-1</sup> 处的振动模,因此低温长时间退火可以优化晶体结构,减少材料中的缺陷。

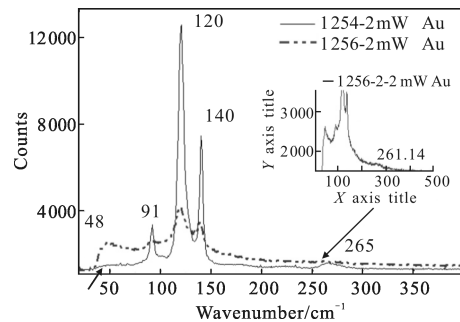


图 5 室温下不同退火条件掺杂样品的显微拉曼光谱  
Fig.5 Micro-Raman spectrums of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te crystals with different anneal conditions(300 K)



### 3 器件制作

利用金掺杂短波材料制作了单元器件, 器件研制过程采用常规光伏器件工艺: 选取短波金掺杂的 p 型碲镉汞外延材料( $x=0.439, d=12 \mu\text{m}$ , 浓度  $1.59 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ), 对材料进行清洗、腐蚀, 热蒸发  $1100 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$ ) ZnS 阻挡层, 进行硼离子注入, 实现 n 型层, 注入条件为  $150 \text{ KeV}, 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。然后分别生长 p 电极和 n 电极。器件测试采用  $900 \text{ K}$  黑体, 测试距离  $30 \text{ cm}$ , 孔径  $0.8 \text{ cm}$ , 器件面积  $3.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 。图 6 为短波器件的响应光谱, 图中看出光谱的响应峰值  $\lambda_p$  为  $2.219 \mu\text{m}$ , 截止波长  $\lambda_c$  为  $2.5 \mu\text{m}$ , 黑体  $D_{\lambda p}^*$  可以达到  $4.67 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 。

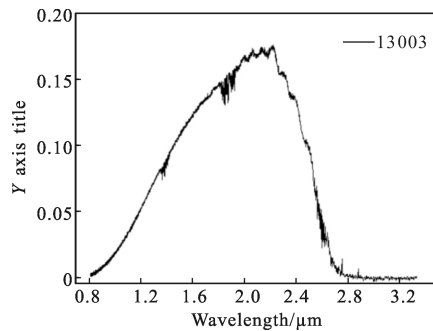


图 6 短波器件响应光谱

Fig.6 Spectrum response of short wavelength infrared device

### 4 结论

文中利用自主设计“准闭管”气相外延设备, 通过金掺杂方法成功实现强 p 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  薄膜材料的气相生长, 外延薄膜光亮如镜, 金在外延膜中的激活率非常高, 最高浓度可以做到  $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率  $1.39 \times 10^{12} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 由于金掺杂的气相外延生长还处于初步阶段, 在后续的实验中, 材料的电学性能还有继续提升的空间。利用拉曼光谱无损检测方法, 表征材料的晶格结构, 对于不同组分  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $0.1 < x < 0.3$ ) 材料, 随着组分的增加, 拉曼光谱往高频方向移动, 发生蓝移。并且,  $290 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \text{ h}$  低温长时间退火可以优化晶体结构。最后, 在金掺杂 p 型碲镉汞材料上, 进行 B 离子注入形成 n-on-p 平面结, 制作了短波光伏器件, 其器件性能较好, 黑体  $D_{\lambda p}^*$  可达  $4.67 \times 10^{11}/(\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1})$ , 为碲镉汞 p 型材料的外延生长及 n-on-p 平面型光伏器件开辟了新途径。

### 参考文献:

- [1] Gong Haimei, Liu Dafu. Developments and trends in space borne infrared detectors[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(1): 18–24. (in Chinese)
- [2] Xing Suxia, Zhang Junju, Chang Benkang, et al. Recent development and status of uncooled IR thermal imaging technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2004, 33(5): 441–444. (in Chinese)
- [3] Wang Yifeng, Liu Liming, Yu Lianjie, et al. Research progress of extrinsic doping of mercury cadmium telluride materials[J]. *Infrared*, 2012, 33(1): 1–16.
- [4] Muren Chu, Sevag Terterian, Peter C C Wang. Au-doped HgCdTe for infrared detectors and focal plane arrays [C]// Materials for infrared detectors, Proceedings of SPIE, 2001, 4454: 116–122.
- [5] Souza A I D, Stapelbroek M G, Bryan E R, Au-and Cu-doped HgCdTe HDVIP detectors[C]//SPIE, 2004, 5406, doi: 10.1117/12.547189.
- [6] Mahlein K M, Bauer A. Next generation IR sensor technology for space applications at AIM[C]//SPIE, 2008, 7106: 71061J.
- [7] Shih H D, Kinch M A, Aqariden F, et al. Development of gold-doped  $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  for very-long wavelength infrared detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(23): 4157–4159.
- [8] Mynbaev K D, Ivanov-Omskii V I. Doping of epitaxial layers and heterostructures based on HgCdTe [J]. *Semiconductors*, 2006, 40(1): 1–21.
- [9] Han Jinliang. Several P-type doping in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ : First-principles study[D]. Xiangtan: Xiangtan University. 2009. (in Chinese)
- [10] Chu Junhao, Arden Sher. Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors[M]. Berlin: Springer, 2007.
- [11] Ian Hill. Raman studies of crystal perfection in mercury cadmium telluride wafers [J]. *J Appl Phys*, 1990, 67(9): 4270–4275.
- [12] Amirtharaj P M, Tiong K K, Parayanthal P, et al. Raman characterization of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  and related materials[J]. *J Vac Sci Technol*, 1985, 3(1): 226–231.
- [13] Tiong K K, Amirtharaj P M, Parayanthal P, et al. Raman scattering from (110) $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ [J]. *Solid State Communication*, 1984, 50: 891–894.
- [14] Huang Hui, Tang Yingjuan, Xu Jingjun, et al. Micro-Raman and micro-photoluminescence spectra of LPE HgCdTe epitaxial films [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2003, 24(3): 261–264. (in Chinese)