

文章编号:1001-9014(2011)04-0301-04

利用迁移率谱技术研究 p 型碲镉汞材料

张可锋¹, 林铁², 王妮丽¹, 王仍¹, 焦翠灵¹, 林杏潮¹, 张莉萍¹, 李向阳¹

(1. 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;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:窄禁带碲镉汞(HgCdTe)是电子和空穴混合导电的多载流子体系材料,特别是对于 p 材料,由于电子和空穴的迁移率相差大约两个数量级($b = \mu_e/\mu_h \approx 10^2$),更容易受到少数载流子电子的干扰,因此单一磁场的霍尔测试无法准确地给出 p 型材料的电学参数.通过变温变磁场的霍尔测试对 p 型 HgCdTe 材料的磁输运特性进行了测试,结合迁移率谱技术确定了材料中各种载流子的迁移率,并给出了它们对电导的相对贡献,以及自然氧化对样品中各种载流子的影响.

关键词:碲镉汞;磁输运;迁移率谱;自然氧化

中图分类号:TN215;TN304.25 **文献标识码:**A

Study on p-type HgCdTe single crystals by mobility spectrum analysis

ZHANG Ke-Feng¹, Lin Tie², WANG Ni-Li¹, WANG Reng¹, JIAO Cui-Ling¹,
LIN Xing-Chao¹, ZHANG Li-Ping¹, LI Xiang-Yang¹

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

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Very-narrow-gap HgCdTe single crystals were multicarrier semiconductor material with multiple electron and hole species in the conduction band. Especially, for p-type HgCdTe single crystals, the evaluation based on conventional measurements at a single magnetic field could lead to erroneous conclusions because of the large ratio of the electron mobility to hole mobility ($b = \mu_e/\mu_h \approx 10^2$). Variable-magnetic-field Hall measurements were performed on bulk-grown HgCdTe single crystals at various temperatures. The mobility spectrum analysis (MSA) technique were employed in this paper. An accurate determination of both the carriers type and the carriers mobility usually involves multicarrier characterization. At the same time, the effect of the autoxidation for the HgCdTe multicarrier system was investigated.

Key words: HgCdTe; magneto-transport; mobility spectrum; autoxidation

PACS: 64.70.Dv, 72.80Ey

引言

利用磁输运测量获取半导体材料的各项电学参数,一直是表征半导体材料性能的重要手段.对于窄禁带 HgCdTe 半导体材料,在晶片的热处理、储存、表面处理和器件制备等工艺过程中,容易在晶片中间形成夹心层和表面反型层,从而形成多种载流子共同参与导电的材料体系.对于多载流子共同参与导电的材料体系,常规的磁输运测量结果已经不能

准确地表征其真实的电学性质.如对于 p 型碲镉汞材料,77 K 时 $\mu_p \approx 1 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,而 $\mu_n \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $\mu_n/\mu_p > 10^2$,空穴和电子的迁移率相差两个数量级,在采用常规磁输运测量时,测试结果显示为性能很差的 n 型材料(低迁移率 $\mu \approx 1 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$),实际是性能优良的 p 型材料,因此测试结果变得很不可靠,甚至得到错误的结果^[1-3].无法进行材料的筛选,最终造成很大的浪费以及很低的器件成品率.

收稿日期:2010-10-08,修回日期:2011-04-13

基金项目:上海市自然科学基金(10ZR1434500)

作者简介:张可锋(1978-),男,山东泰安人,博士,主要从事红外材料及探测器的研究,E-mail:zhang78412@hotmail.com.

Received date: 2010-10-08, revised date: 2011-04-13

最近两年, Honeywell、Raytheon 等著名 HgCdTe 材料和焦平面器件制造商, 对采用 p 型 HgCdTe 材料制备“陷阱模式” HgCdT 光导器件均有报道. p 型 HgCdT 材料在功耗和响应率等关键性能方面表现出相当明显的优势^[4-5]; 同时, 它的制备及其电学参数的测定和筛选, 也是成功制备 HgCdT 光伏探测器的关键要素之一.

根据变磁场的磁输运测量发展起来的迁移率谱技术, 分析了多载流子参与导电的 HgCdTe 体材料的电学参数. 进一步分析了自然氧化对 HgCdTe 多载流子体系的影响, 及载流子的具体类型和机理.

1 迁移率谱理论分析

欧姆定律一般可表示为

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (1)$$

对各向同性材料, 电导张量 σ 为对角矩阵, 且 $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$, 而当磁场穿过材料时, 由于磁场的存在破坏了电导率张量的对称性. 在进行霍尔测量时, 由于磁场垂直于电流和电压的引出平面, 这时式 (1) 可简化为

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}. \quad (2)$$

由于在垂直于磁场方向的该平面内具有旋转对称性, 可以证明 $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, 因此电导率张量中只存在两个独立的矩阵元 σ_{xx} 和 σ_{xy} .

电导率张量在霍尔测试中不能直接测得, 而是直接给出电阻率 ρ 和霍尔系数 R_H , 它们分别定义为

$$\rho = \frac{E}{j}, \quad R_H = \frac{E_y}{(j \cdot B)}. \quad (3)$$

由此可以推出电导率张量的表达式为

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{\rho[(R_H \cdot B/\rho)^2 + 1]}, \quad (4)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{R_H \cdot B}{\rho^2[(R_H \cdot B/\rho)^2 + 1]}. \quad (5)$$

对于某一种载流子可得到

$$R_H = \frac{1}{(nq)}, \quad \rho = \frac{1}{(nq\mu)}. \quad (6)$$

电导率张量的表达式可简化为

$$\sigma_{xx} = \frac{en\mu}{[1 + (\mu B)^2]}, \quad (7)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{en\mu^2 B}{[1 + (\mu B)^2]}. \quad (8)$$

对于多种载流子, 由于不同种类的载流子具有不同的迁移率, 它们在不同磁场下对电导的贡献也不同, 通过分析电导张量与磁场强度 B 的依赖关系可以获得样品中电子和空穴的种类, 以及每种电子和空穴的迁移率与浓度. 假定材料内存在 n 种载流子, 其浓度及迁移率分别为 n_i 和 μ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$), 则电导张量可表示为

$$\sigma_{xx} = \sum_{i=1}^N \frac{en_i\mu_i}{[1 + (\mu_i B)^2]}, \quad (9)$$

$$\sigma_{xy} = \sum_{i=1}^N \frac{en_i\mu_i^2 B}{[1 + (\mu_i B)^2]}. \quad (10)$$

在更普遍的情况下, 假定载流子的迁移率是连续分布的, 则上式可表示为

$$\sigma_{xx}(B) = \int_0^{\infty} \frac{S^p(\mu) + S^n(\mu)}{1 + \mu^2 B^2} d\mu, \quad (11)$$

$$\sigma_{xy}(B) = \int_0^{\infty} \frac{[S^p(\mu) - S^n(\mu)]\mu B}{1 + \mu^2 B^2} d\mu, \quad (12)$$

其中, $S^p(\mu)$ 和 $S^n(\mu)$ 为空穴和电子的电导密度函数, 也就是电导密度函数的迁移率谱, 其表达式为

$$S^p(\mu) = ep(\mu)\mu, \quad (13)$$

$$S^n(\mu) = en(\mu)\mu, \quad (14)$$

其中 $p(\mu)$ 和 $n(\mu)$ 分别是空穴和电子浓度对迁移率的函数. 迁移率谱分析的目的是经过一系列的变换获得 $S^p(\mu)$ 和 $S^n(\mu)$ 的值. 方程实际是一个对无限项的求和, 如果利用有限的实验数据来求解该方程组, 得到的解不是唯一的. Beck 和 Anderson 通过没有任何载流子对电导的贡献为负这一前提^[6], 发展了一种精确的数学过程, 得到了 $S^p(\mu)$ 和 $S^n(\mu)$ 的唯一的包络函数. 通过分析这一包络函数来判定样品中载流子种类, 以及每种载流子的迁移率和对电导的贡献的相对值.

2 实验结果分析

2.1 传统磁输运测试结果分析

首先看传统的霍尔测试结果. 同一片 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶片材料经过不同表面处理, 其迁移率随温度的变化关系见图 1. $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的组分为 $x = 0.2$, 测试采用的磁场强度 $B = 2000$ Gauss. 迁移率值前的负号表示参与导电的各种载流子的综合效果表现为电子导电, 对应的材料类型为 n 型, 反之为 p 型.

由图 1 可以看出, 在整个测试温度范围内 (15 ~ 300 K), 同一片材料经过不同表面处理, 其迁

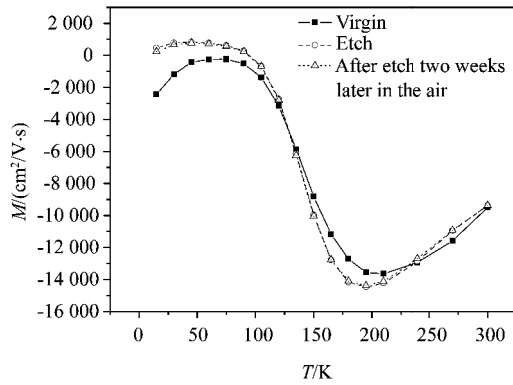


图 1 不同表面处理情况下同一片 HgCdTe 晶片的迁移率随温度的变化关系
Fig. 1 Measured mobility versus temperature of HgCdTe single crystals with different process for surface

迁移率随温度的变化趋势基本相同. 特别是表面腐蚀后立即测试, 和腐蚀后在室温空气环境下放置两周后再进行测试, 两者的测试结果基本重合, 很难区分两者的差别. 因此单一磁场的变温磁输运测量很难给出在较短时间内由于自然氧化形成的反型层给材料带来的影响.

从图 1 还可以得出不同的载流子机制和散射机制在不同温区的作用. 在高温端, 主要表现为由本征热激发的载流子导电, 由于电子的迁移率远高于空穴的迁移率, 材料以电子导电为主, 迁移率大约为 $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ 量级; 随着温度的降低, 本征激发电子的浓度迅速降低 ($n_i \propto e^{-E_g/2KT}$), 迁移率随温度的变化关系相对于浓度随温度的变化关系较弱 ($\mu \propto T^{-m}$, $1.5 < m < 2$), 散射机制主要为光学声子散射和合金散射, 其综合效果表现为迁移率逐渐增大; 随着温度的进一步降低, 材料中空穴参与导电的比例逐步增强, 电子对电导的贡献逐渐被抑制, 表现为迁移率值逐渐降低; 当温度低于 100 K 以后, 三种表面状况的测试结果明显分为两类: 一类为表面未经过处理时的测试结果, 其迁移率始终为负值, 表现为 n 型材料; 另一类为表面腐蚀后立即测试和放置两周后的测试结果, 两者的迁移率都由负值转变为正值, 说明空穴对电导的贡献已经开始占主导地位, 所以表现为 p 型材料. 由此可见, p 型材料在室温大气环境下储存较长时间后, 由于表面自然氧化等因素形成的表面反型层对其影响很大, 通过传统的磁输运测试方法甚至会得到错误的结果. 随着温度降低到深低温区 (< 50 K), 空穴逐渐受到冻析效应的影响^[1], 其在输运过程中, 对电导的贡献开始减弱, 电子对电导的贡献相对逐渐增强, 因此两类曲线在深

低温区均开始向下弯曲.

2.2 迁移率谱结果分析

采用变温变磁场的磁输运测试系统并结合迁移率谱分析方法, 获得了三种不同表面处理情况下样品的电子和空穴的迁移率谱图. 在谱图中的每一个峰值对应一种载流子, 峰值的大小表示其对电导的贡献的相对值.

测试系统为变温变磁场的霍尔测试系统, 系统温度调节范围为 12 ~ 350 K, 磁场的调节范围为 0 ~ 16000 Gauss.

表面未处理时样品的迁移率谱图见图 2. 从图中可以看出, 在 150 K 时, 整个迁移率谱图上空穴对电导的贡献变得非常明显, 甚至高过了电子. 虽然传统的磁输运测试结果在 150 K 时, 显示为迁移率较低的 n 型材料, 但从迁移率谱图上可以看出, 实际上材料的电学参数更倾向于 p 型材料, 因此可以确定为 p 材料. 空穴的迁移率谱线有两个明显的峰值, p_1 为 $4.36 \times 10^2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, p_2 为 $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$. 空穴 p_1 对电导的贡献占据明显的优势, 为体空穴, 迁移率约为 $10^3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$. p_2 峰处代表的空穴令人困惑, 该空穴的迁移率要远远的大于体空穴的迁移率, 最高可以大于 $10^4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, 这么高的迁移率, 分析其可能的一个来源为轻空穴, 由于它的有效质量远远小于重空穴的有效质量, 从理论上讲, 由于载流子的迁移率 $\mu \propto (m^*)^{-1}$, 载流子的浓度 $n \propto (m^*)^{3/2}$, 所以轻空穴应当具有比重空穴高得多的迁移率和低得多的载流子浓度. 同样电子的迁移率谱图上也有两个明显的峰值, n_1 为 $3.0 \times 10^4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, n_2 为 $6.3 \times 10^3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, 结合后面腐蚀剥层后的实验结果, 给出 n_1 和 n_2 的具体类型.

将同一样品表面腐蚀掉 100 μm 后立即测试得

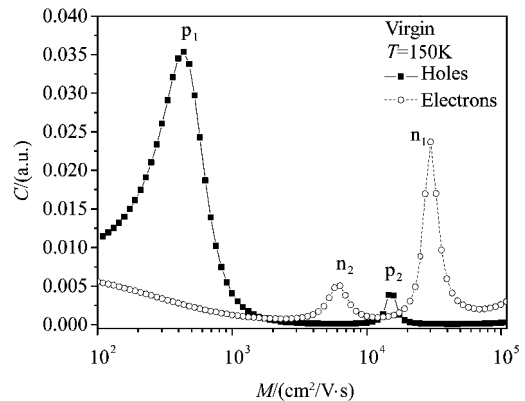


图 2 表面未处理时样品的迁移率谱 ($T = 150$ K)
Fig. 2 The mobility spectrum for the virgin sample at 150 K

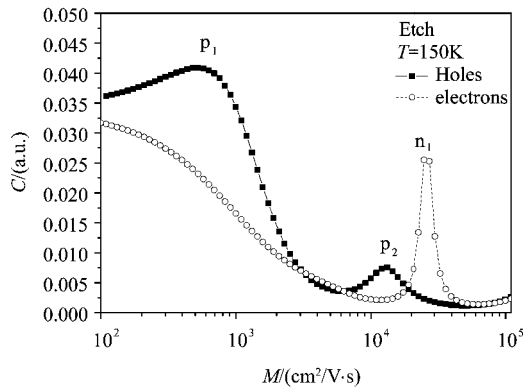


图3 表面腐蚀后样品的迁移率谱($T=150\text{ K}$)
Fig.3 The mobility spectrum for the etched sample at 150 K

到的迁移率谱图见图3。同样测试温度为150 K,从图中可以看出,空穴迁移率谱线上两个峰值的位置和相对强弱基本没有改变,说明表面层对空穴的种类和迁移率的大小等电学参数影响不大;而电子迁移率谱线则发生了明显的变化,特别是峰值 n_2 代表的电子消失,说明表面层对电子的种类和迁移率等电学参数影响很大,同时说明峰值 n_2 代表的电子为表面电子,峰值 n_1 代表的电子基本不变,为体内电子。

将前面腐蚀后的样品放置在室温空气环境下两周,再进行测试得到的迁移率谱见图4。从图中可以

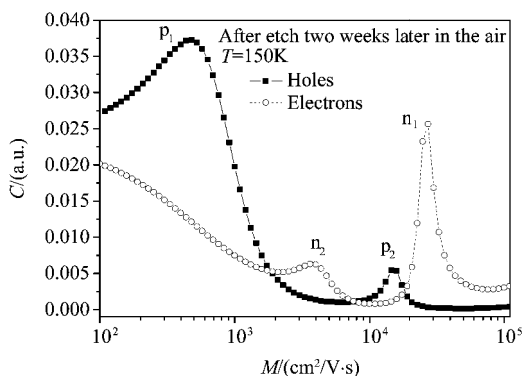


图4 表面腐蚀后在室温空气环境下放置两周后样品的迁移率谱($T=150\text{ K}$)
Fig.4 The mobility spectrum for the etched sample after two weeks later in the air

看出,空穴的迁移率谱线与前面两种情况基本相同,表面的自然氧化对空穴的影响很小;电子的迁移率谱线则又回复到未处理时的形状,特别是峰值 n_2 代表的电子又重新表现出来,说明在室温空气环境下,自然氧化对多载流子体系 HgCdTe 材料中电子的种类和迁移率等电学参数影响很大,即 p 型 HgCdTe 材料很容易被氧化,在表面形成一层 n 型反型层,其迁移率约为 $6.3 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

3 结论

通过变温变磁场的磁输运测试系统,结合迁移率谱技术,可以非常准确有效地进行 p 型材料的筛选;确定了 p 型材料中四种载流子的迁移率及其机理。在 150 K 时,两种空穴的迁移率分别为 $4.36 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 和 $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,两种电子的迁移率分别为 $3.0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 和 $6.3 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,及它们对电导的相对贡献;进一步分析了晶片在室温空气环境下自然氧化对晶片性能的影响。

REFERENCES

- [1] Meyer J R, Hoffman C A, Bartoli F J, *et al.* Advanced magneto-transport characterization of LPE-grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ by quantitative mobility spectrum analysis[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, **25**(8): 1157 - 1164.
- [2] Antorszewski J, Seymour D J, Faraone L, *et al.* Magneto-transport characterization using quantitative mobility-spectrum analysis[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1255 - 1262.
- [3] Lou L F, Frye W H. Hall effect and resistivity in liquid-phase-epitaxial layers of HgCdTe[J]. *J. Appl. Phys*, 1984, **56**(8): 2253 - 2267.
- [4] Schmit J, Kruse P, Stelzer E. Development of a 0.1eV bandgap semiconductor at the Honeywell Research Center [C]. *Proc. of SPIE*, 2009, **7298**: 7298R-1.
- [5] Bratt P R, Johnson S M, Rhiger D R. Historical perspective on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems[C]. *Proc. of SPIE*, 2009, **7298**: 7298U-1.
- [6] Beck W A, Anderson J R. Determination of electrical transport properties using a novel magnetic field-dependent hall technique[J]. *J. Appl. Phys*, 1987, **62**(2): 541 - 545.

(上接 300 页)

- [6] FANG Jun, LI Yan-Jin, CHEN Xin-Yu, *et al.* The experimental comparison of several correlated sampling methods in LINEAR IR FPA[J]. *J. Infrared Millim. Wave* (房俊,李言谨,陈新禹,等. 线列红外焦平面中几种相关采样法分析. 红外与毫米波学报), 1999, **18**(1): 41 - 46.
- [7] LIU Cheng-Kang, YUAN Xiang-Hui, ZHANG Xiao-Fei. Fixed pattern noise and its suppression in CMOS ROIC[J].

Semiconductor Optoelectronics (刘成康,袁祥辉,张晓飞. CMOS 读出电路的噪声及抑制. 光电器件), 2002, **23**(3): 170 - 172.

- [8] Battaglia J, Blessinger M, Enriquez M, *et al.* An uncooled 1280×1024 InGaAs focal plane array for small platform, shortwave infrared imaging[J]. *Proc. of SPIE*, 2009, **7298**: 72983C.