

不同钝化层结构对 HgCdTe 热退火 Hg 空位调控影响

沈川¹, 刘仰融¹, 孙瑞贇¹, 卜顺栋¹, 陈路^{1,2}, 何力¹

(1. 红外材料与器件重点实验室, 中科院上海技术物理研究所, 上海 200083;
2. 国科大杭州高等研究院, 浙江 杭州 310024)

摘要: 对不同钝化层结构的分子束外延(MBE)生长的 HgCdTe 外延材料的 Hg 空位浓度控制进行研究。获得了更高 Hg 空位浓度调控范围的外延材料, 为后续新型焦平面器件的研发提供基础。研究发现, 在热退火过程中, HgCdTe 外延材料的 Hg 空位浓度的变化随着钝化层结构的不同而发生改变。且这种改变是因为 HgCdTe 表层的钝化层的存在改变了原始热退火的平衡态过程。同时, 通过二次离子质谱(SIMS)测试以及相应的理论拟合进行了验证。

关键词: 碲镉汞; Hg 空位; 钝化层; 热退火

中图分类号: O471.5; TN305.3 **文献标识码:** A

The influence of Hg vacancy control of HgCdTe materials with different passivation layers through thermal annealing

SHEN Chuan¹, LIU Yang-Rong¹, SUN Rui-Yun¹, BU Shun-Dong¹, CHEN Lu^{1,2}, HE Li¹

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

Abstract: The control of Hg vacancy concentration in HgCdTe grown by MBE with different passivation layer structures was studied. Higher Hg vacancy concentration in HgCdTe was obtained, which provides a basis for the subsequent research and development of new focal plane devices. It was found that the change of Hg vacancy concentration in HgCdTe varies with the structure of passivation layer during thermal annealing. The change is because the existence of the passivation layer of the HgCdTe surface layer changes the equilibrium process of the original thermal annealing. At the same time, the secondary ion mass spectrometry (SIMS) test and the corresponding theoretical fitting were verified the results.

Key words: HgCdTe, Hg vacancy, passivation layer, thermal annealing

PACS: 68.55.Ln, 72.80.Ey

引言

HgCdTe 材料具有高吸收系数、高量子效率、波段可调等优点, 一直是制作红外光电探测器以及新一代红外焦平面器件的优选材料^[1-3]。现有常规 N-on-P 工艺中主要是以 Hg 空位 HgCdTe 材料作为吸收层的焦平面器件, 尤其是在中短波波段, 工艺成熟且焦平面器件性能良好, 满足多种应用需求。

HgCdTe 光伏探测器就是利用光生伏特效应, 将光信号转化为电信号, HgCdTe 光伏器件的性能主

要是受 pn 结的暗电流和由此相应产生的噪声电流制约^[4-6]。由于暗电流的大小会直接影响器件的性能, 所以对暗电流的研究有很多。研究表明, HgCdTe 外延材料的参数对器件的性能有着较大的影响。而材料中载流子浓度的大小直接影响器件暗电流的大小, 进而影响了器件的品质因子 R_0A 和噪声的大小; 同时载流子浓度也会影响材料中少子寿命的大小, 而少子寿命不仅会影响光生载流子到达耗尽区进而形成光电流的几率, 而且直接影响着

收稿日期: 2021-07-06, 修回日期: 2022-01-10

Received date: 2021-07-06, Revised date: 2022-01-10

基金项目: 中国科学院青年创新促进会项目, 上海市自然科学基金资助项目(21ZR1473500)

Foundation items: Supported by Youth Innovation Promotion Association CAS, Shanghai Natural Science Foundation (21ZR1473500)

作者简介(Biography): 沈川(1985-), 副研究员, 博士, 主要研究领域为 HgCdTe 材料结构设计、生长和器件工艺。E-mail: shenchuan@mail.sitp.ac.cn

*通讯作者(Corresponding author): E-mail: chenlu@mail.sitp.ac.cn

暗电流中扩散电流和产生复合电流的大小,所以对量子效率和 R_0A 也有着直接影响。所以,在常规N-on-P工艺中能有效的控制HgCdTe材料中的Hg空位浓度变得尤为重要。

本文通过实验对比与分析,对不同钝化层结构的分子束外延(MBE)生长的HgCdTe外延材料的Hg空位浓度控制进行研究。研究发现,在热退火过程中,HgCdTe外延材料的Hg空位浓度的变化随着钝化层结构的不同而发生改变。且这种改变是因为HgCdTe表层的钝化层的存在改变了原始热退火的平衡态过程。同时,通过二次离子质谱(SIMS)测试以及相应的理论拟合进行了验证。最终,通过工艺优化,获得了更高Hg空位浓度调控范围的HgCdTe外延材料,为后续新型焦平面器件的研发提供基础。

1 实验过程

不同钝化层的HgCdTe外延材料在Riber 32分子束外延系统中进行生长,衬底材料为GaAs(211)B。图1所示是实验中采用的HgCdTe/CdTe/GaAs多层外延材料的结构示意图。在超高真空的腔体内,衬底经过除气,高温脱氧后,先外延一层6~10 μm 的CdTe缓冲层,然后再继续外延5~10 μm HgCdTe。最后的区别在于HgCdTe外延结束后,需要原生覆盖一层不同材料的钝化层,如图1所示,这里选取CdTe钝化层和ZnTe钝化层。同时值得指出的是,为了保证ZnTe的生长质量,在生长ZnTe之前优先生长一层极薄的CdTe层作为缓冲层。

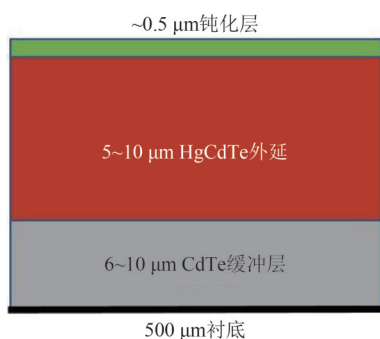


图1 带钝化层的HgCdTe多层外延材料的结构示意图
Fig. 1 Cross section of HgCdTe with passivation layers

外延后的材料切片成边长为1cm的正方形样品。由于分子束外延生长的HgCdTe材料的面均匀性良好,多个相邻的样品具有相似性的材料性质,包括晶体质量、光学性质和电学性质。在对样品进行有机清洗后,氮气吹干迅速放入具有一定量的含

Hg源的真空石英管中封好,进入退火炉进行高温热退火,如图2所示。一般退火工艺中采用添加HgTe源来控制退火时的保护气氛,其优势是保护材料表面的情况下退火气氛的控制和调节简单稳定。



图2 样品Hg压下封管高温退火示意图:A是HgCdTe样品片,B是退火源(含Hg),C是石英管

Fig. 2 Schematic diagram of thermal annealing under Hg pressure: A is HgCdTe sample, B is annealing source (With Hg), C is Quartz tube

2 结果分析

对于近年来HgCdTe焦平面在高温低暗电流方面的应用需求,从理论暗电流机制(扩散电流、俄歇电流等)研究上来说,需要获得高浓度Hg空位的HgCdTe材料。图3为变化不同Hg空位浓度对器件的扩散电流进行理论拟合的结果,其中拟合采用HgCdTe的组分为0.3,工作温度150 K。值得一提的是拟合中对空位浓度对少子寿命的影响也进行了相应的考虑。我们的前期研究和测试表明,在HgCdTe器件的常规工作温度下其少子寿命受到SRH复合和俄歇复合的影响,组分在0.28~0.3的HgCdTe材料少子寿命随Hg空位浓度从 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 到 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 之间变化其值约在20~200 ns之间。从图3可以看到,高浓度的Hg空位可以有效的降低暗电流,提高零偏阻抗 R_0 。

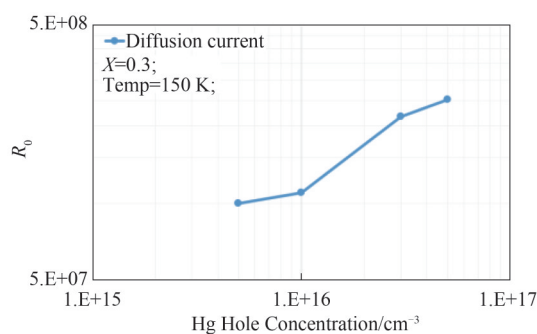


图3 不同Hg空位HgCdTe外延材料的扩散电流拟合结果
Fig. 3 R_0 of HgCdTe devices with different Hg concentration

通过高温退火调控HgCdTe材料中的Hg空位是一种行之有效的方法。但是,由于HgCdTe材料不耐高温的性质,需要对退火的条件进行有效的控制,包括退火气氛、退火温度以及退火时间等。前期研究表明,在表面未有钝化层的情况下,即使是

在真空气氛中下退火,一定温度下Hg空位浓度的调控范围在 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,且不太稳定。同时,另一个严重的问题是过高的退火温度或无保护的气氛下进行热退火,HgCdTe表面质量劣化严重,缺陷增多,大大影响后续焦平面器件的性能。

采用两种不同的钝化层结构对HgCdTe材料的热退火进行研究,样品编号A为CdTe钝化层,样品编号B为ZnTe钝化层。热退火前分别对样品进行SIMS和XRD测试,确定钝化层的厚度和晶体质量相当,以便保证实验的可对比性。图4为对两个样品的Cd组分进行测定的SIMS结果,从图中可见,表层Cd组分的突变区的大小就代表着样品钝化层的厚度,样品A的CdTe钝化层厚度约为 $0.52 \mu\text{m}$,样品B的ZnTe钝化层的厚度约为 $0.56 \mu\text{m}$ 。图5为两个样品钝化层的XRD测试结果,图中可见其峰型良好,测定面为(422)面,都为正常单晶外延层,FWHM分别为 $423''$ 和 $525''$,晶体质量尚可。

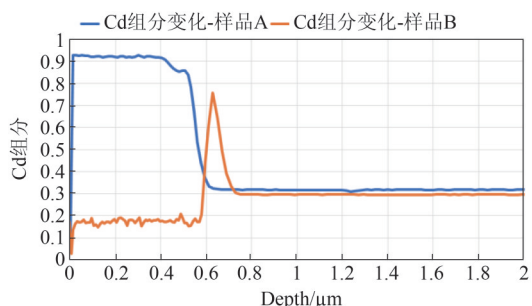


图4 不同钝化层结构HgCdTe外延材料的Cd组分的SIMS结果图

Fig. 4 Cd composition of HgCdTe epitaxial materials with different passivation layers

热退火采用的条件为退火温度 226°C ,退火时间48 h。将样品A和样品B,以及表层没有钝化层的样品C(对比片),同时进行热退火过程。退火结束分别进行77 K温度下的霍尔测试,获得表1中的HgCdTe外延材料的Hg空位浓度情况。其中,退火条件的选取是参考前期研究中对Hg空位调控的稳定工艺条件。从表1中可以看到,采用CdTe钝化层的样品A的77 K下霍尔浓度为 $3.7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$,和没有钝化层的样品C相当($3.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)。其霍尔浓度值也符合前期研究结果。然而,采用ZnTe钝化层的样品B的77 K下霍尔浓度明显偏高,其值达到 $2.78 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,满足后续焦平面器件应用的更大范围调控要求。

为了进一步验证此热退火调控Hg空位的充分

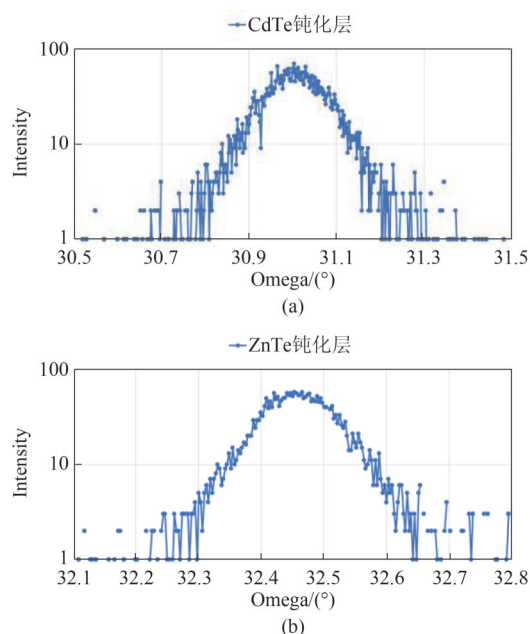


图5 样品A(a)和样品B(b)的钝化层的XRD摇摆曲线
Fig. 5 XRD rocking curves of sample A and sample B

表1 不同钝化层HgCdTe材料热退火后的77K Hg空位浓度
Table 1 77K Hg vacancy concentration of HgCdTe with different passivation layers after thermal annealing

样品编号	77 K 霍尔浓度/ cm^{-3}	77 K 迁移率/ (cm^2/Vs)
样品A	3.7×10^{15}	488
样品B	2.78×10^{16}	159
样品C	3.5×10^{15}	410

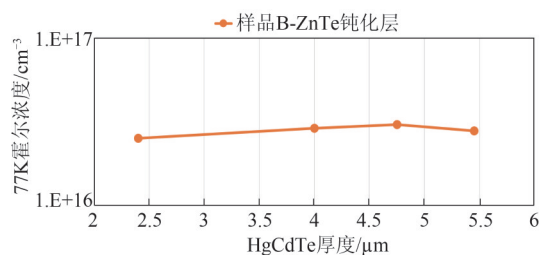


图6 样品B纵向剥层霍尔浓度(77 K)结果
Fig. 6 Hall concentration (77 K) of Sample B with different depth

程度,对样品B进行纵向剥层霍尔测试,结果如图6所示。图中可以看到,整个HgCdTe外延层的霍尔浓度基本均匀,都在 2.7×10^{16} 左右,说明此条件下整个热退火调控Hg空位已经十分充分,ZnTe钝化层结构确实能大大改善Hg空位的调控难度,获得更大范围调控范围的Hg空位浓度结果。

热退火调控Hg空位浓度的实质是对HgCdTe材

料中 Hg 原子在一定条件下达到运动平衡的过程,即涉及到 HgCdTe 材料内部 Hg 原子和所处热退火气氛下 Hg 原子的交换。所以,对于 CdTe 和 ZnTe 钝化层两种结构 HgCdTe 在热退火后 Hg 空位浓度的不同差异,分析认为是不同钝化层的存在影响了 Hg 原子的交换过程。由此,对两种钝化层结构的退火前后的样品进行表层 Hg 原子含量进行 SIMS 测试。其中,作为对比片的退火前样品采用的是退火后样品的相邻样品,以最大的保证其性质接近。

图 7 为退火前后 ZnTe 钝化层结构 HgCdTe 材料的表层 Hg 原子含量的 SIMS 测试结果对比图。可以看到,退火前后表层钝化层中 Hg 含量的变化只在表面约 220 nm 厚度内,往 HgCdTe 界面处的约 300 nm 内, Hg 含量几乎相同。这说明 ZnTe 钝化层很好的阻挡了气氛中的 Hg 原子和 HgCdTe 材料中的 Hg 原子的相对运动,造成热退火的平衡状态被打破而最终发生改变。图 8 为退火前后 CdTe 钝化层结构 HgCdTe 材料的表层 Hg 原子含量的 SIMS 测试结果对比图。可以看到,退火前后表层钝化层中 Hg 含量在整个钝化层厚度中都有变化。同时从图中可以看到,整个 CdTe 钝化层中 Hg 含量(稳定时相对计数值约为 70000)要大于 ZnTe 中的 Hg 含量(稳定时相对计数值约为 1500)。这是由于其不同的生长方式造成的。在 CdTe 钝化层的整个生长过程中 Hg 束流还保持着,只是束流大小随温度降低而缓缓减小,所以在 400 nm 到 500 nm 处可以看到一个 Hg 含量的渐变过程。即,这种方式生长的 CdTe 钝化层其实是一层高组分的 HgCdTe 层。所以,相对于 ZnTe 钝化层, CdTe 钝化层不能起到阻挡作用。

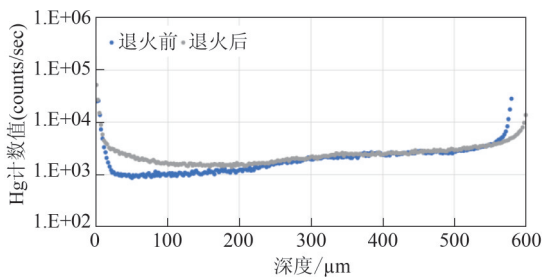


图 7 退火前后 ZnTe 钝化层 HgCdTe 材料的表层 Hg 原子含量的 SIMS 图

Fig. 7 Hg concentration in the ZnTe passivation layer before and after annealing

由上述研究分析可知,钝化层对热退火 Hg 空位浓度调控的影响的实质是对 Hg 原子动态热交换的干扰过程,最终导致热退火平衡态发生偏移,造成

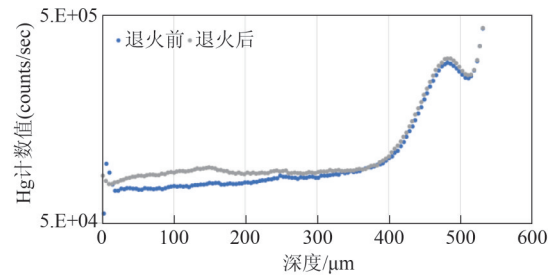


图 8 退火前后 CdTe 钝化层 HgCdTe 材料的表层 Hg 原子含量的 SIMS 图

Fig. 8 Hg concentration in the CdTe passivation layer before and after annealing

Hg 原子扩散状态的改变。这里,引入 Destefanis 等人[7]总结的对于单纯 HgCdTe 材料(无钝化层)一定平衡态下所能达到的稳态载流子浓度的经验公式(1),

$$P_{\text{Hg}} = 1.07 \times 10^{21} \exp\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right) \quad (1)$$

其中, P_{Hg} 为热退火达到稳定时的载流子浓度, T 为退火温度, E_a 为 Hg 空位的形成能, Destefanis 根据其实验拟合取值为 0.5 eV。

从样品 B 剥层霍尔的结果可以认为此条件下已经达到稳态载流子浓度。把不同钝化层结构 HgCdTe 样品在多个退火温度下实验获得的 77K 霍尔浓度数据,代入公式中,拟合获得对应平衡态下的 Hg 空位的形成能,如表 2。可以看到 CdTe 钝化层样品拟合 E_a 值为 0.53 eV,和 Destefanis 结果接近,然而 ZnTe 钝化层样品拟合 E_a 值为 0.21 eV。此结果从理论上进一步说明了钝化层的存在引起热退火平衡态的变化,最终影响 HgCdTe 材料的 Hg 空位浓度。

表 2 不同结构 HgCdTe 样品拟合获得的 E_a 值

Table 2 E_a values of HgCdTe samples with different structures

样品分类	拟合 E_a 值/eV
Destefanis 结果	0.5
CdTe 钝化层样品	0.53
ZnTe 钝化层样品	0.21

3 结论

通过对分子束外延(MBE)生长的 ZnTe 和 CdTe 钝化层结构的 HgCdTe 外延材料的 Hg 空位浓度控制进行研究,发现在热退火过程中, HgCdTe 表层的钝化层的存在改变了原始热退火的平衡态过程。ZnTe 钝化层起到阻挡 Hg 原子的交换过程,最终导

致热退火的平衡态发生偏移。而 CdTe 钝化层由于其生长过程的特殊性,不能阻挡 Hg 原子的交换过程。同时,对 ZnTe 钝化层的 HgCdTe 材料的热退火工艺进行相应优化,获得了更高 Hg 空位浓度调控范围的 HgCdTe 外延材料,为后续新型焦平面器件的研发提供基础。

References

- [1] Rogalski A. Recent progress in infrared detector technologies [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2011, **54** (3): 136–154.
- [2] Qiu W, Hu W. Laser beam induced current microscopy and photocurrent mapping for junction characterization of infrared photodetectors [J]. *Science China-Physics Mechanics & Astronomy*, 2015, **58**(2):027001.
- [3] Gopal V, Qiu W, Hu W. Modelling of illuminated current-voltage characteristics to evaluate leakage currents in long wavelength infrared mercury cadmium telluride photovoltaic detectors [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**: 184503
- [4] Wenus J, Rutkowski J, Rogalski A. Analysis of VLWIR HgCdTe photodiode performance [J]. *Opto-Electronics Review*, 2003, **11**(2):143–149.
- [5] Gilmore A S, Bangs J, Gerrish A. VLWIR HgCdTe detector current-voltage analysis [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6):1403–1410.
- [6] D'Souza A I, Dewames R E, Wijewarnasuriya P S, et al. Current mechanisms in VLWIR Hg_{1-x}Cd_xTe photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30** (6) : 585–589.
- [7] Destefanis G L. Electrical doping of HgCdTe by ion-implantation and heat-treatment [J]. *J. Cryst Growth*, 1988, **86** (1–4):700–22.