

文章编号: 1672-8785(2021)01-0006-05

富汞热处理对碲镉汞电学性能的影响

王 鑫 赵东生

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 对用液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)方法生长的碲镉汞(HgCdTe)材料进行了闭管富汞热处理, 并研究了不同的热处理时间和热处理温度对其电学性能的影响。通过对 HgCdTe 材料进行富汞热处理可以有效降低材料内的缺陷尺寸、密度以及位错密度, 并可完成材料由 p 型到 n 型的转变。工艺中, 低温热处理对 HgCdTe 材料的电学性能有较大影响。研究发现, 随着低温热处理时间的持续增加, HgCdTe 材料的载流子浓度会明显增加。而当低温热处理温度在 210 °C~250 °C 范围内变化时, 保持低温热处理时间不变, 热处理后 HgCdTe 材料的载流子浓度会在一定范围内波动(无明显变化)。通过对 HgCdTe 器件进行 I-V 曲线测试以及最终的组件测试发现, 热处理后载流子浓度在 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 范围内的 HgCdTe 芯片具有很好的测试结果。

关键词: 碲镉汞; 闭管; 热处理; 电学性能

中图分类号: TN305 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.01.002

Influence of Mercury-rich Annealing on Electrical Properties of HgCdTe

WANG Xin, ZHAO Dong-sheng

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: A closed-tube mercury-rich annealing was performed on the HgCdTe material grown by the liquid phase epitaxy (LPE) method. The influence of different heat treatment time and heat treatment temperature on the electrical properties of HgCdTe material was studied. The mercury-rich heat treatment of HgCdTe material can effectively reduce the defect size, density and dislocation density in the material, and can complete the transformation of the material from p-type to n-type. In the process, the low temperature annealing has a great influence on the electrical properties of HgCdTe materials. It is found that with the continuous increase of the annealing time, the carrier concentration of HgCdTe materials will be increased significantly. When the low-temperature heat treatment temperature changes in the range of 210–250 °C, keeping the low-temperature heat treatment time unchanged, the carrier concentration of the HgCdTe material after the heat treatment will fluctuate within a certain range without significant changes. Through the I-V curve test and the final component test of the HgCdTe device, it is found that the HgCdTe chip with carrier concentration in the range of $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ after heat treatment has good test results.

收稿日期: 2020-09-08

作者简介: 王鑫(1993-), 男, 吉林白城人, 硕士, 主要从事红外探测器器件研究。

E-mail: wangxx_93@163.com

Key words: HgCdTe; closed-tube; annealing; electrical property

0 引言

自 1800 年红外线被发现以来^[1], 红外探测技术取得了非常快速的发展。红外探测技术的核心是红外探测器。目前用于制作红外探测器的材料有很多种, 包括锑化铟(InSb)、碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)、超晶格材料等。由于带隙可调, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的禁带宽度可随组分 x 的变化而在 $0\sim 1.6$ eV 范围内连续调节。它可实现对整个红外波段的探测, 而且量子效率非常高, 因此成为如今最重要的红外探测器材料。

目前, HgCdTe 材料的制备方法有液相外延法(Liquid Phase Epitaxy, LPE)、分子束外延法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)、金属有机气相沉积法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)等。其中最成熟且最常用的工艺是 LPE 技术。利用该工艺制备的 HgCdTe 薄膜存在较多的本征缺陷, 同时还存在较多的 Hg 原子空位, 使得材料呈现本征 p 型。用 LPE 法制备的 HgCdTe 材料一般都需进行热处理, 以满足后续器件制备的要求。

HgCdTe 材料的热处理工艺是利用材料内部原子与其气相之间的非平衡所引起的原子交换和相互运动来改变材料的组分、化学计量比、施主、受主与其他缺陷的一种工艺手段。通过控制材料周围的热力学状态, 可实现对材料性能的有序调节^[2]。由于 HgCdTe 材料对杂质、缺陷和表面状态非常敏感, 要求热处理工艺具有很高的稳定性并可很好地保护材料表面, 且不能对热处理后的芯片造成损伤。热处理技术对 HgCdTe 材料有非常大的作用, 直接影响到器件性能, 因此在 HgCdTe 材料和器件工艺中占据着重要地位^[3]。

碲镉汞富汞热处理技术有开管和闭管两种方法, 其中闭管热处理是目前使用较多的工艺

方法。由于这种方法比较容易调整和控制汞压, 所使用的设备比较简单, 操作方便。但该方法的缺点是热处理工艺所用石英管的加工比较复杂, 生产成本较高。对于较大尺寸的 HgCdTe 芯片, 闭管热处理技术也难以奏效。而开管热处理技术则可很好地解决大尺寸 HgCdTe 芯片的热处理问题。但开管热处理工艺所需的设备十分复杂。如何实现批量生产, 控制 Hg 回流、设备的安全性以及尾气处理都是比较复杂的技术问题。因此, 到目前为止, 国内还没有可供批量生产使用的 HgCdTe 开管热处理设备。本文所做实验也全部使用闭管热处理方式。

实验中, 在饱和汞压的环境下用高低温结合的方式对 HgCdTe 芯片进行热处理。先在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温下进行热处理以消除 HgCdTe 材料内部的缺陷, 然后在 $200\text{ }^\circ\text{C}\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间进行低温热处理。HgCdTe 芯片在富汞环境下的高温热处理可以有效降低材料内部的缺陷密度和位错, 低温热处理可以填充材料外延生长过程中产生的 Hg 原子空位。调整 HgCdTe 材料的电学性能, 使其完成从 p 型到 n 型的转换^[4-6]。本文主要研究低温热处理过程的时间以及温度对 HgCdTe 芯片电学性能的影响, 并对制备出的探测器芯片进行 77 K 下的 I-V 测试以及组件性能测试。

1 实验方案

本实验采用基于 LPE 技术在 CdZnTe 衬底上制备的中波 HgCdTe 材料, 并利用富汞闭管的方式对其进行热处理。所谓闭管热处理, 就是分别将 HgCdTe 芯片和汞源放置在密闭石英管中, 并使其处在不同位置上。将石英管抽真空至较高真空(10^{-5} Pa 以下)后, 将石英管的开口封接起来, 以保证石英管内有较好的真空环境。图 1 为退火石英管的结构示意图。实验

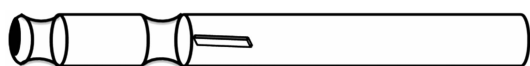


图 1 退火石英管的示意图

中, 在石英管中加入过量的汞源, 以保证石英管内部达到饱和汞压。而且为了保证在降温过程中 Hg 回流不会沾污芯片表面, 要使 Hg 源的温度低于 HgCdTe 芯片的温度。

当 HgCdTe 材料处在石英管内的饱和汞压力下时, 如果热处理的温度低于 250 °C, 那么由于 Hg 原子的内外交换作用, HgCdTe 材料内的 Hg 原子空位变少, 使 HgCdTe 材料发生由 p 型到 n 型的转变, 从而对该材料的电学性能进行调节和控制。为了研究热处理温度和时间对热处理后 HgCdTe 电学性能的影响, 设置了几种不同的热处理温度和时间。其中, 热处理温度分别为 210 °C、230 °C 和 250 °C, 热处理时间分别为 1 天、3 天、6 天和 9 天。对热处理后的 HgCdTe 材料进行霍尔效应测试, 得到其载流子浓度和迁移率。

1.1 热处理温度对 HgCdTe 芯片电学性能的影响

实验中, 首先研究热处理温度对 HgCdTe 芯片电学性能的影响。在每一种热处理温度下, 都对 4 片波长相同的中波 HgCdTe 芯片进行热处理(时间均为 3 天)。热处理后, 在液氮环境下对全部芯片进行了 77 K 霍尔测试。结

果显示, 所有芯片的导电类型全部是 n 型, 其载流子浓度和迁移率见表 1。

从表 1 中可以看出, 在热处理时间相同的情况下, HgCdTe 芯片在热处理后的载流子浓度和迁移率随热处理温度的变化而无明显变化, 且处于较稳定的数值。造成这一现象的原因是, 当热处理温度为 210 °C 时, 石英管内的饱和汞压为 0.03 atm; 而当热处理温度为 250 °C 时, 石英管内的饱和汞压为 0.09 atm。由于石英管内的饱和汞压变化不明显, 所以在相同的热处理时间下, HgCdTe 芯片内外的 Hg 原子交换变化不明显, 因此对热处理后 HgCdTe 芯片的载流子浓度和迁移率的影响不明显。

1.2 热处理时间对 HgCdTe 芯片电学性能的影响

在研究热处理时间对 HgCdTe 芯片电学性能的影响时, 保持热处理温度不变(设置为 250 °C)。热处理时间分别为 1 天、3 天、6 天和 9 天。在液氮环境下对热处理后的 HgCdTe 芯片进行了 77 K 霍尔测试(导电类型均为 n 型)。芯片载流子浓度和迁移率的变化分别如图 2 和图 3 所示。

从图 2 和图 3 中可以看出, 在热处理温度保持不变的情况下, 随着热处理时间的增加, 热处理后 HgCdTe 材料的载流子浓度明显增大, 迁移率则显著降低。造成这一现象的原因

表 1 不同退火温度下 HgCdTe 的载流子浓度和迁移率

热处理温度/°C	样品编号	载流子浓度/cm ⁻³	迁移率/(cm ² /V·s)
210	s-1-1	4.35×10 ¹³	3.93×10 ⁴
	s-1-2	5.32×10 ¹³	2.82×10 ⁴
	s-1-3	3.21×10 ¹³	2.85×10 ⁴
	s-1-4	3.91×10 ¹³	1.71×10 ⁴
230	s-2-1	2.88×10 ¹³	1.87×10 ⁴
	s-2-2	2.82×10 ¹³	1.49×10 ⁴
	s-2-3	3.13×10 ¹³	1.44×10 ⁴
	s-2-4	3.39×10 ¹³	1.94×10 ⁴
250	s-3-1	2.62×10 ¹³	1.14×10 ⁴
	s-3-2	3.56×10 ¹³	5.36×10 ⁴
	s-3-3	3.28×10 ¹³	1.58×10 ⁴
	s-3-4	2.06×10 ¹³	1.95×10 ⁴

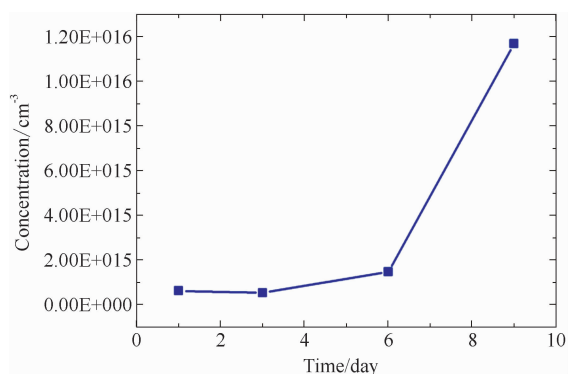


图 2 载流子浓度与热处理时间的关系

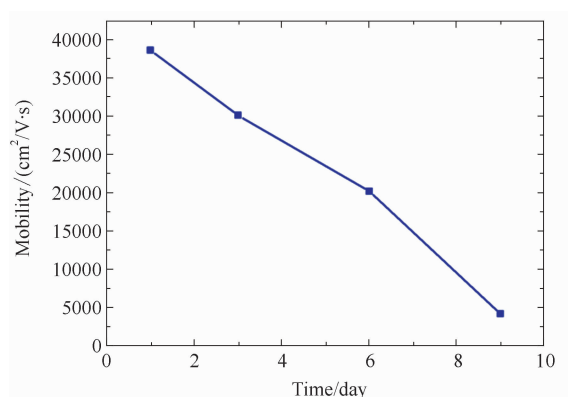


图 3 迁移率与热处理时间的关系

是, 当热处理温度保持不变时, 热处理时间越长, 在石英管内的饱和汞压氛围下, HgCdTe 芯片内外的 Hg 原子交换越充分, Hg 原子可以更充分地填充到 HgCdTe 芯片内部的 Hg 空位中。此时, HgCdTe 芯片内部的 Hg 原子空位变少, 并会产生一些 Hg 原子间隙, 导致载流子浓度增大。

2 器件性能测试

对在饱和汞压氛围下完成热处理的 HgCdTe 芯片进行了后续的器件加工。通过 CdTe 和 ZnS 双层膜层钝化、光刻和刻蚀, 形成所需要的图形结构; 经 B 离子注入成结、金属化电极引出等工艺后, 制备出完整的 p 型层由汞原子空位形成的 n-on-p 结构 HgCdTe 芯片(见图 4)。

在液氮环境下对制备出的芯片进行了 I-V 图像测试(77 K)。结果发现, 基于经过富汞热处理且载流子浓度处在 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 范围内的 HgCdTe 芯片, 可以实现 I-V 测试结

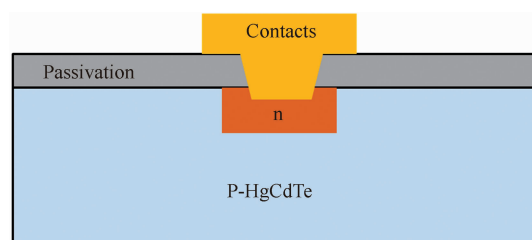


图 4 HgCdTe 芯片的结构示意图

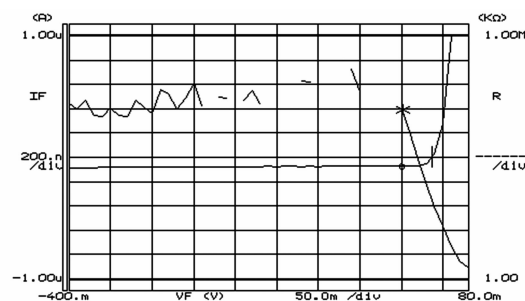


图 5 HgCdTe 芯片的 I-V 测试结果

果较好的 HgCdTe 器件(见图 5)。

3 HgCdTe 探测器组件的性能测试

最后通过 In 柱将合格的 HgCdTe 探测器芯片与 Si 读出电路互连起来, 形成探测器组件。与杜瓦耦合并经高温排气后, 进行 77 K 温度下的性能测试。结果显示, 该组件的有效像元率在 99% 以上, 非均匀性小于 5%, 噪声等效温差(Noise-Equivalent Temperature Difference, NETD)小于 20 mK。图 6 所示为该组件的电平图测试结果。

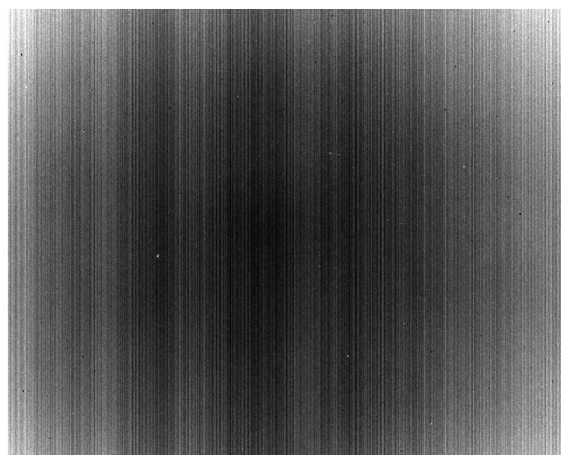


图 6 探测器组件的输出电平图

4 总结

本文对 HgCdTe 材料的闭管富汞热处理技

术中的热处理温度和热处理时间进行了研究。结果表明, 在一定的温度范围内以及在热处理时间保持不变的情况下, 经热处理后 HgCdTe 芯片的载流子浓度和迁移率不会随热处理温度的变化而发生较大改变; 当热处理温度保持一定时, 随着热处理时间的增加, HgCdTe 芯片的载流子浓度会明显增加, 而其迁移率则会降低。通过对 HgCdTe 器件进行 I-V 曲线测试以及最终的组件测试, 发现热处理后载流子浓度在 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 范围内的 HgCdTe 芯片具有良好的测试结果。

参考文献

- [1] Rogalski A. History of Infrared Detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2012, **20**(3): 279–308.
- [2] 宋林伟, 吴军, 李沛, 等. HgCdTe 材料器件中的热处理技术 [J]. *红外技术*, 2016, **38**(3): 239–245.
- [3] 杨建荣. *碲镉汞材料物理与技术* [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [4] Jones C L, Quelch M J T, Capper P, et al. Effects of Annealing on the Electrical Properties of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Applied Physics*, 1982, **53**(12): 9080–9092.
- [5] Schaake H F, Tregilgas J H, Beck J D, et al. The Effect of Low Temperature Annealing on Defects, Impurities, and Electrical Properties of (Hg,Cd)Te [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1985, **3**(1): 143–149.