

As 注入长波碲镉汞红外探测器工艺研究

熊伯俊, 李立华, 杨超伟, 李雄军, 赵 鹏, 万志远

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: p-on-n 结构的碲镉汞红外探测器具有长的少数寿命、低暗电流、高 R_0A 值等优点, 是高温器件、长波甚长波器件发展的重要器件结构。而国内还鲜有砷注入掺杂 p-on-n 长波 HgCdTe 探测器的相关报道, 为了满足军事、航天等领域对高性能长波探测器迫切的应用需求, 针对 As 离子注入的长波 p-on-n 碲镉汞红外探测器退火工艺技术进行研究。采用二次离子质谱 (SIMS) 仪分析注入及退火后 As 离子浓度分布情况, 使用半导体参数测试仪表表征 pn 结的 $I-V$ 特性。研究表明, 在富汞 0.5 h 430°C + 20 h 240°C 条件下, 实现 As 激活, 成功制备 As 注入长波 15 μm 640×512 的 p-on-n 碲镉汞红外焦平面器件, 器件有效像元率大于 99.7%。该研究对长波甚长波碲镉汞 p-on-n 焦平面器件的制备具有重要意义。

关键词: As 注入掺杂; p-on-n; 退火激活; 碲镉汞; SIMS

中图分类号: TN215 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2022)02-0129-05

As Ion Implantation Technology for LWIR HgCdTe Infrared Detector

XIONG Bojun, LI Lihua, YANG Chaowei, LI Xiongjun, ZHAO Peng, WAN Zhiyuan

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: The p-on-n HgCdTe infrared detector has advantages of long minority carrier life, low dark current, high R_0A product, and is an important device structure in the development of high-temperature detectors along with long wavelength infrared (LWIR) and very LWIR(VLWIR) detectors. However, there are few local reports on arsenic-implanted doped p-on-n long-wave HgCdTe detectors. To meet the urgent application requirements of high-performance long-wave detectors in the military and aerospace fields, studies have focused on long-wavelength p-on-n HgCdTe infrared detector annealing technology for As ion implantation. Secondary ion mass spectrometry(SIMS) was used to analyze the distribution of As ion concentration after implantation and annealing, and a semiconductor parameter tester was used to characterize the $I-V$ characteristics of the pn junction. The results show that under mercury-rich conditions at 430°C for 0.5 h and at 240°C for 20 h, the As was activated. Further, the As implanted long-wavelength 15- μm 640×512 p-on-n HgCdTe infrared focal plane detector was successfully fabricated, and the operable pixel factor of the detector was greater than 99.7%. This research is of great significance for the fabrication of LWIR and VLWIR mercury cadmium telluride p-on-n focal plane detectors.

Key words: As implantation and doping, p-on-n, annealing activation, MCT(Mercury Cadmium Telluride), SIMS

0 引言

HgCdTe (mercury cadmium telluride, MCT) 是制备大多数红外探测器的基本材料, 另外碲镉汞红外探测器降低了系统功耗、减小了系统尺寸和重量, 同时增加了系统的寿命^[1-2]等。高性能碲镉汞长波红

外 (LWIR) 探测器是红外焦平面探测器的重要发展方向之一, 目前用于制备碲镉汞红外探测器的结构主要有 n-on-p 和 p-on-n 两种。

n-on-p 结构中的汞空位引入了 Shockley-Read 复合中心^[3], 降低电子寿命, 导致器件暗电流增加。而 p-on-n 结构以外部砷注入掺杂实现, 主要以带间

收稿日期: 2021-08-31; 修订日期: 2021-10-11.

作者简介: 熊伯俊 (1997-), 男, 云南红河人, 硕士研究生, 主要研究领域为红外探测器器件技术研究。E-mail: 2605723090@qq.com

通信作者: 李立华 (1974-), 男, 云南大理人, 研究员级高工, 硕士生导师, 主要从事红外探测器总体技术及芯片制备研究工作。E-mail: llh_email@163.com。

复合为主,因此该结构容易实现长的少数载流子寿命;同时,与n-on-p结构相比,p-on-n结构容易获得低掺杂浓度的n区,且n区多数载流子(电子)迁移率高,有利于降低串行电阻,因此p-on-n结构的探测器有利于降低器件的暗电流^[4]和提升器件的 R_0A 值。基于p-on-n结构的独特优势,使其在高温、长波、甚长波(very long wavelength infrared, VLWIR)探测器领域发展迅速,尤其As注入掺杂的p-on-n结构更是长波红外探测器的重要制备技术。

但是,相比n-on-p结构的工艺技术,p-on-n结构的制备技术更困难,主要难点在于As的退火激活。目前已有许多文献报道了关于p-on-n结构的碲镉汞探测器注入及退火工艺的研究^[5-8]。离子注入产生的汞填隙 Hg_i 会与缺陷相作用而表现出n型,无论使用何种离子注入,注入层始终表现为n型,掌握As离子注入p掺杂技术是实现长波p-on-n结构器件的关键。目前,基于离子注入技术的p-on-n器件可分为双层平面异质(double layer heterojunction, DLHJ)结构^[9]和平面同质结构^[10],采用As离子注入掺杂,这些p-on-n器件的截止波长已从短波红外波段扩展到甚长波波段。

本文主要介绍长波碲镉汞红外探测器制备工艺研究的初步结果,对As离子注入的p-on-n结构器件的注入激活过程进行研究。通过LPE技术在CdZnTe衬底上生长碲镉汞材料,由As离子注入激活、钝化、光刻等工艺制备p-on-n结构的长波焦平面器件。通过二次离子质谱(secondary ion mass spectroscopy, SIMS)仪测试表征注入激活工艺中As的扩散情况、在77 K温度下通过半导体参数测试仪测试器件pn结的I-V特性曲线,并且进行焦平面器件性能测试。通过测试结果分析退火激活工艺中As的扩散情况,评估退火激活工艺的可行性与稳定性。

1 As注入掺杂原理

碲镉汞掺杂型红外探测器中,目前最成功的p型掺杂是As掺杂。理论上砷离子注入激活模型包括间隙位迁移模型^[11]、Berding模型^[12]、 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 复合缺陷以及双空位模型^[13]。Berding模型是 V_{Hg} 主导的As掺杂p型激活模型,As的初态为 As_{Hg} ,首先Te原子转移到阳离子空位,形成Te反位 Te_{Hg} ;当 As_{Hg} 与 V_{Hg} 耦合形成复合缺陷 $As_{Hg}-V_{Hg}$ 后,As就易于取代汞空位附近的Te原子而占据Te位,即As原子转移到空出的Te空位,形成 As_{Te} ,并留下

汞空位 V_{Hg} ;然后被取代的Te原子移至汞空位形成反位缺陷 Te_{Hg} , Te_{Hg} 与 V_{Hg} 形成复合体,远离 As_{Te} 而去,最终过饱和并扩散到表面消失或形成Te络合物。

As离子只有在高温富汞条件下才能被成功激活,一般激活砷离子需要进行两个退火步骤^[14]:首先是富汞高温条件下修复离子注入产生的缺陷并扩散激活As;其次是低温退火调整汞空位浓度以及恢复吸收层的n型掺杂。高温激活退火后,As原子占据Te位实现p掺杂,但同时由于Hg的互扩散导致吸收区汞空位浓度过高,可将n型区直接转为p型,因此需要通过低温长时间退火来控制汞原子的填隙与扩散,以调整汞空位浓度,再将p型转回n型,实现对材料电学参数的修复。

文献[15]详细解释了As离子注入退火后的多段扩散机制。第一阶段为弛豫扩散,As通过缺陷辅助扩散,属于非激活区。第二阶段为原子扩散,在这个阶段,As从占据Te位开始发生扩散,受空位和填隙的影响,该阶段属于砷激活区。第三阶段也称为原子扩散,与第二阶段不同,该阶段砷的扩散由汞空位主导,As从占汞空位进行扩散,激活与否取决于退火处理。第四阶段为快扩散机制,与材料内的位错有关,砷扩散增强。砷在碲镉汞中的扩散分布情况可以此作为参考,对相关实验结果进行分析。

在本文中,将针对上述高低温两步退火工艺进行对比研究,以确定较优的退火条件完成As离子的扩散与激活,进一步稳定控制长波p-on-n碲镉汞红外探测器器件制备工艺,实现工艺的稳定可控。

2 实验

本文的实验中,通过LPE生长原位掺In的n型碲镉汞吸收层,掺杂浓度为 $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,碲镉汞材料组分 $x_{Cd}=0.2 \sim 0.23$,实验中主要考虑工艺条件的差异性,实验样品通过As离子注入激活实现p型掺杂。

为了确定有效的退火工艺来实现As离子的扩散激活,实验设置了不同退火条件进行对比实验,所有退火过程均在富汞条件下进行。根据文献[11]的研究结果,富汞条件下 300°C 以上温度退火有可能实现砷的p掺杂。另外考虑到砷激活的程度及稳定性多采用 400°C 以上高温进行激活退火,且考虑到高温条件下碲镉汞材料组分变化、n区反型及富汞条件不易控制等问题,高温退火温度不宜太高,退火时间不宜太长。所以,实验样品设置如表1所

示（由于低温退火条件一致，这里仅列出高温退火条件，低温退火条件为 20h、240℃）。表 1 的实验样品 1~6 与样品 7~10 采用的碲镉汞材料组分略有不同，实验中忽略材料组分的差异性。

实验样品设置在相同的注入条件下，对不同的封管退火条件进行对比，实验通过 SIMS 测试注入及退火后碲镉汞材料中 As 的扩散分布情况，以表征对比不同退火条件的可行性及稳定性。SIMS 测试使用的是 EAG 实验室的 Cameca 4F 测试设备，针对非金属 As 的 SIMS 测试采用的离子源是 Cs 源，测试极限为 5×10^{15} atoms/cm³，测试面积为 50~250 μm²，测试深度大于 5 μm。

表 1 退火条件

Table 1 Annealing conditions

Sample	Energy/ keV	Dose/ cm ⁻²	Annealing conditions	
			Time/ h	Temperature/ ℃
1	300	5E+14	0	0
2	300	5E+14	0.5	360
3	300	5E+14	1	360
4	300	5E+14	2	360
5	300	5E+14	5	360
6	300	5E+14	1	380
7	300	5E+14	0.5	400
8	300	5E+14	1	400
9	300	5E+14	4	400
10	300	5E+14	0.5	430

3 实验结果分析

首先进行的实验样品为样品 1~5，样品 1 作为对照不进行封管退火工艺，其他 4 个样品分别进行了不同时间相同温度的封管退火处理。实验样品的 SIMS 测试结果如图 1 所示，结果通过 Gidding 函数拟合。同时表 2 给出了样品 1~10 的相关测试数据，其中 EOR（end-of-range, EOR）表示砷离子注入的极限深度；峰值深度（peak depth）表示峰值浓度所在的深度；峰值浓度（peak concentration）表示碲镉汞材料中砷离子浓度的最大值。

由于 SIMS 对每一个不同样品的测量存在差异，因此，应该选择统一的基线来确定砷离子注入的极限深度（EOR），这里选取浓度 5×10^{15} cm⁻³ 为基线。

由表 2 中的测试结果可以看出，As 离子注入碲镉汞材料后，在材料内部大致呈高斯分布，注入的极限深度约为 0.42 μm，注入峰值深度约为 0.1 μm，

注入峰值深度与文献[16]中理论计算得到的值相符，并且注入极限深度（0.42 μm）也与经过 LSS（Lindhard Scharff and Schiott）理论计算得到的理论值相符。

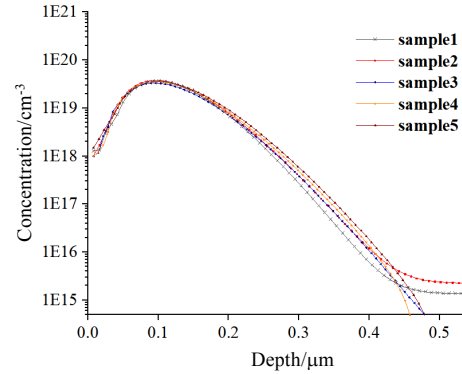


图 1 样品 1~5 的 SIMS 测试结果

Fig.1 SIMS test results of samples 1-5

表 2 样品 1~10 的测试数据

Table 2 Test data for samples 1-10

Sample	EOR/μm	Peak depth/μm	Peak concentration/cm ⁻³
1	0.4171	0.0962	3.71E+19
2	0.4182	0.1011	3.6E+19
3	0.4263	0.1050	3.39E+19
4	0.4755	0.1059	3.34E+19
5	0.4812	0.1095	3.27E+19
6	0.4954	0.1134	2.73E+19
7	0.5075	0.1074	3.77E+19
8	0.5263	0.1249	3.02E+19
9	0.5577	0.1280	1.87E+19
10	0.8557	0.1314	8.64E+18

从图 1 中 5 个样品 SIMS 测试的 As 离子浓度分布图来看，直观上注入 As 离子在碲镉汞材料中扩散分布情况差异较小，但是由表 2 的测试数据结果来看，在不同退火时间下，注入 As 离子在碲镉汞材料内部的浓度分布有所不同。主要实验结果总结为以下两点：

①与未退火的样品 1 相比，其他退火后的样品 3 个测试参数均发生变化。其中 EOR 值和 As 离子峰值深度均增加，说明退火后 As 离子发生进一步扩散。另外，As 离子的峰值浓度与未退火样品相比则有所减小，说明退火后 As 离子向碲镉汞内部发生整体扩散，可由此通过控制退火条件来控制器件的结深。

②在 2~5 号 4 个退火样品中，不同退火时间下，

As 离子分布的 3 个参数也发生相应变化。首先, 与未退火样品 1 相比, 样品 2、3 变化小, 样品 4、5 之间的 EOR 也仅有微小变化, 而从样品 3~样品 4 的 EOR 变化则较明显, 为 50 nm 左右。这说明在 1 个小时的退火时间内, As 离子发生的扩散效果较弱。而当退火时间达到 2 h 以上时, As 离子在碲镉汞材料内扩散较明显, 但是当退火时间继续增加时, As 离子的扩散程度也趋于平稳, 这个结果可能与退火汞压有关, 导致 As 的扩散受到限制。

其次, 对于峰值深度和峰值浓度的变化, 2~5 这 4 个退火样品的变化趋势是, 随着退火时间的增加, 峰值深度增加, 而峰值浓度减小, 这种变化的原因是, 退火时间的增加导致注入 As 离子整体发生扩散, 峰值浓度随之减小, 峰值深度则有所增加。

在上述 5 个实验样品之后, 我们发现随着退火时间的增加, As 的扩散似乎不是很明显, 同时此时砷的扩散主要以 As 占据 Hg 位进行, As 未被激活。因此继续进行退火实验, 以进一步研究 As 离子的扩散与激活(实验样品为 6~10)。增加封管退火的温度(同时也相应改变退火时间)进行对比实验, 实验样品的 SIMS 测试结果如图 2 所示。

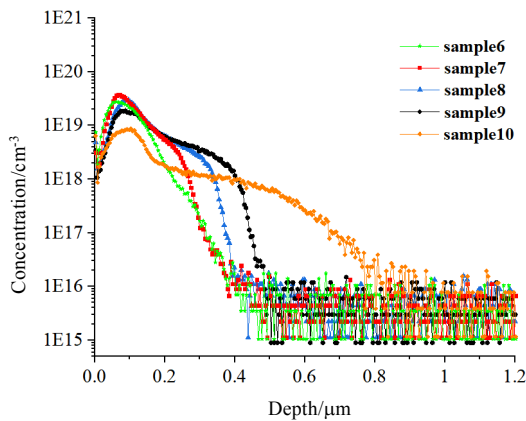


图 2 样品 6~10 的 SIMS 测试结果

Fig.2 SIMS test results of samples 6~10

从图 2 可以直观看出, 0.5 h、380℃退火的 6 号样品依旧没有发生明显的扩散, 未发生砷激活的扩散过程。

对比图 1 和图 2 实验结果可以看出, 样品 7~9 在 400℃下进行不同时间的退火, 400℃退火比 360℃和 380℃退火后 As 离子扩散更明显。且在 400℃不同时间退火的 7~9 号样品, 由表 2 可知 EOR 深度、峰值深度、峰值浓度等测试参数变化趋势与 2~5 样品所得结论一致。但是由图 2 可知, 样

品 7~9 与样品 2~6 相比, As 浓度分布曲线有所不同, 样品 7~9 的砷扩散分布曲线有明显的原子扩散阶段。出现这个结果的原因是, 在实验中 400℃的退火条件下, As 的扩散主要以占据 Te 位而被激活过程为主导, 另外随着退火时间的增加 As 原子发生进一步扩散, 与 As 的扩散激活过程相符^[10]。

为了进一步确认 As 扩散激活的退火条件, 同时考虑到高温退火时 n 区反型、材料组分变化等问题, 设置了 0.5 h、430℃退火的实验样品 10。

由样品 10 的测试结果可以看出, 与 1~9 号样品相比, 10 号样品在注入退火后 As 离子扩散更明显。从浓度分布曲线来看, 样品 10 有一个明显的扩散区, 该扩散区以 As 占据 Te 位而被激活的原子扩散为主, As 离子扩散增加也直接导致了峰值浓度的大幅减小, 扩散程度大说明被激活的砷离子多, 激活效果好。样品 10 中 EOR 约为 0.86 μm, 激活扩散过程占主导, 且激活扩散长度约为 0.5 μm, 扩散程度高, 与文献[10]中相当, 符合器件结深要求, 说明 430℃的高温退火对器件成结工艺是可行的。

另外由 2~10 号样品的测试结果可知, 由样品 2、7、10 与样品 3、6、8 实验结果可知, 在相同时间下, 提高退火温度 EOR 明显增加, 说明提高一定的退火温度有利于 As 离子的扩散。

4 长波 p-on-n 焦平面器件制备

通过实验, 我们得到 0.5 h、430℃+20 h、240℃的退火条件对长波碲镉汞 p-on-n 器件制备时砷的扩散激活是可行的。进而采用该退火条件制备像元间距为 15 μm, 器件尺寸为 640×512 的 As 注入长波碲镉汞 p-on-n 焦平面器件。n 型吸收层通过 LPE 生长得到, p 型层通过 As 注入后退火激活实现, 在经过光刻、钝化、金属电极制备等工艺完成焦平面器件制备。

在 77 K 的温度下对所制器件进行 I-V 测试, 测试结果如图 3 所示。通过 pn 结 I-V 曲线图我们可以看出, 随着偏置电压从 -0.1 V~0.6 V 变化过程中, 器件的电流有明显的二极管电流特性, 反向偏置电压大于 500 mV 时, 器件反向饱和电流未发生明显变化, 反向特性良好, 且正向特性正常。另外在 77 K 的工作温度, 303 K 的黑体辐射下, 对该器件进行了焦平面性能参数测试, 信号响应图如图 4 所示。测试结果显示器件的有效像元率达到 99.7%以上, 响应信号均匀。由测试结果可以得出结论, 所采用的退火条件对实现长波碲镉汞 p-on-n 器件的制备是可行的, 并且器件工艺相对稳定。

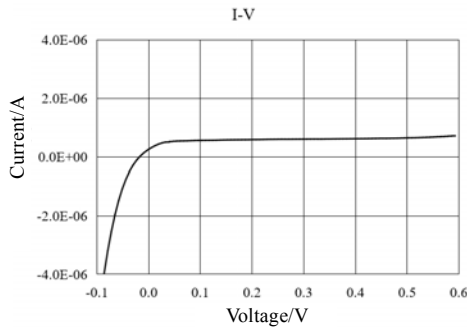


图3 LWIR 碲镉汞 p-on-n 结 I-V 特性曲线
Fig.3 I-V characteristics for a LWIR HgCdTe p-on-n photodiode

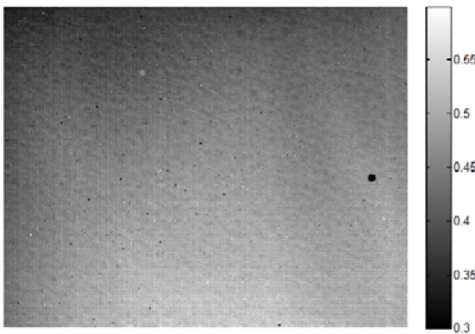


图4 信号响应图
Fig.4 Signal response graph

5 总结

本文进行了 p-on-n 结构的长波碲镉汞红外探测器制备技术的研究,通过退火实验,研究分析退火过程中 As 的扩散情况。在富汞高温退火条件下,温度不变,随着退火时间增加,As 的扩散也随之增加,表现在 EOR 深度、峰值深度的增加以及峰值浓度的减小;同样地,退火时间不变,提高退火温度也有利于砷的扩散激活。实验结果表明,对于 As 的扩散与激活来说,400℃的退火温度是必须的,在温度大于 400℃时,As 的扩散明显出现通过占据 Te 位而被激活的过程。通过器件 pn 结的 I-V 测试分析以及焦平面器件性能指标的测试结果,确定了 0.5 h、430℃+20 h、240℃退火条件对制备 p-on-n 长波碲镉汞红外焦平面探测器的可行性,并成功制备出长波 640×512 的 p-on-n 焦平面器件,为长波、甚长波红外探测器的制备提供了新的工艺条件,对 p-on-n 结构的红外探测器制备有一定的工程实用价值。为了进一步确定稳定可控的砷注入及激活退火条件,还需要对多种高温激活退火条件进行实验研究。

参考文献:

[1] LEI W, Antoszewski J, Faraone L. Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors[J]. *Applied Physics Reviews*, 2015, 2(4): 041303.

[2] Rogalski A, Martyniuk P, Kopytko M. Challenges of small-pixel infrared detectors: a review[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2016, 79(4): 046501.

[3] Korotaev A G, Izhnin I I, Mynbaev K D, et al. Hall-effect studies of modification of HgCdTe surface properties with ion implantation and thermal annealing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 393: 125721.

[4] Bubulac L O, Lo D S, Tennant W E, et al. p on n ion implanted junctions in liquid phase epitaxy HgCdTe layers on CdTe substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 50(22): 1586-1588.

[5] Baier N, Cervera C, Gravrand O, et al. Latest developments in long-wavelength and very-long-wavelength infrared detection with p-on-n HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(9): 3144-3150.

[6] Izhnin I I, Fitsych O I, Świątek Z, et al. Effect of annealing on the structural properties of arsenic-implanted mercury cadmium telluride[J]. *Opto-Electron Review*, 2019, 27(1): 14-17.

[7] Robinson H G, Berding M A, Hamilton W J. Enhanced diffusion and interdiffusion in HgCdTe from Fermi-level effects[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 657-663.

[8] 陈慧卿, 史春伟, 胡尚正, 等. 中波碲镉汞 p-on-n 高温工作技术研究 [J]. *激光与红外*, 2020, 50(4): 435-438.

CHEN H Q, SHI C W, HU S Z, et al. Study on p-on-n technology of the MWIR HgCdTe for hot work[J]. *Laser and Infrared*, 2020, 50(4): 435-438.

[9] Arias J M, Pasko J G, Zandian M, et al. MBE HgCdTe heterostructure p-on-n planar infrared photodiodes[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1993, 22(8): 1049-1053.

[10] Mollard L, Destefanis G, Baier N, et al. Planar p-on-n HgCdTe FPAs by arsenic ion implantation[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(8): 1805-1813.

[11] Schaake H F. Kinetics of activation of group V impurities in Hg_{1-x}Cd_xTe alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(4): 1765-1770.

[12] Berding M A, Sher A, van Schilfgaarde M, et al. Modeling of arsenic activation in HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1998, 27(6): 605-609.

[13] Shaw D. An activation model for the As acceptor in HgCdTe[J]. *Semiconductor Science Technology*, 2008, 23(78): 085014.

[14] Baier N, Mollard L, Rothman J, et al. Status of p-on-n HgCdTe technologies at DEFIR[C]//*Proceedings of SPIE, The International Society for Optical Engineering, Infrared Technology and Applications XXXV*, 2009, 7298: 729823.

[15] Bubulac L O. Diffusion and activation of p-type species for p-on-n junction formation and novel characterization techniques for mercury cadmium telluride epilayers[D]. Los Angeles: University of California, 1991.

[16] Ryssel H, Lang G, Biersack J P, et al. Ion implantation doping of Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te for infrared detectors[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1980, 27(1): 58-62.