

文章编号: 1672-8785(2022)12-0015-05

碲镉汞 p-on-n 双层异质结材料 表面缺陷研究

郝 斐 胡易林 邢晓帅 杨海燕 李 乾 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 对碲镉汞 p-on-n 双层异质结材料的表面缺陷进行了研究。材料表面缺陷会对后续器件的性能产生影响。利用光学显微镜观察外延完的材料表面, 发现表面不规则块状缺陷和表面孔洞缺陷较为常见。使用共聚焦显微镜、扫描电子显微镜、能谱分析等测试手段分析发现, 缺陷的形成原因是 p 型层生长过程中镉耗尽以及 n 型层生长过程中产生缺陷的延伸。

关键词: 碲镉汞; p-on-n; 表面缺陷

中图分类号: TN305 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.12.003

Research of Surface Defects from p-on-n HgCdTe Double-Layer Heterojunction Materials

HAO Fei, HU Yi-lin, XING Xiao-shuai, YANG Hai-yan, LI Qian, SHE Wei-lin

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

Abstract: The surface defects of HgCdTe p-on-n double-layer heterojunction materials are studied. The surface defects of materials will affect the performance of subsequent devices. Through observing the surface of the epitaxial material with the optical microscope, it is found that the surface irregular blocky defects and surface hole defects are common. By using confocal microscope, scanning electron microscope, energy spectrum analysis and other testing methods, it is found that the defects originate from the depletion of cadmium in the growth process of p-type layer and the extension of defects in the growth process of n-type layer.

Key words: mercury cadmium telluride; p-on-n; surface defect

0 引言

HgCdTe 材料是一种直接带隙半导体材料。通过调节 Cd 组分的含量可以调整材料的禁带宽度, 使其覆盖整个红外波段。同时, 它还具有工作温度相对较高等优点。作为一种理想的红外探测器材料, HgCdTe 从 20 世纪 70

年代就开始被广泛应用于制备不同类型的红外探测器^[1]。经过近四十年的不断发展, 当前已经能够采用液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)、金属有机化学气相沉积(Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)等多种生

收稿日期: 2022-09-20

作者简介: 郝斐(1994-), 男, 山西忻州人, 工程师, 主要从事液相外延碲镉汞薄膜材料方面的研究。

E-mail: haofei20008@163.com

长方法制备出许多高质量的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜, 由此制造了大量的高性能红外器件。其中工艺最成熟、制备薄膜质量最好的仍然是 LPE 技术。特别是在长波及甚长波红外探测领域, 传统的 LPE 技术仍然具有明显的优势。

LPE 生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜技术可以实现从短波红外到长波红外焦平面探测器的大批量生产。当前常用的 LPE 生长技术主要分为富碲和富汞两大类。由于在富汞溶液中碲和碲的溶解度非常小, 采用富汞 LPE 生长需要大量的母液, 只能采取垂直浸渍的方式。碲和汞在碲中的溶解度较大, 仅需要少量母液即可生长出碲碲汞薄膜, 因而富碲 LPE 生长可采用水平滑舟、垂直浸渍以及倾斜法三种不同的生长方法。采用以上两类方法都成功制备出了各种不同结构的高性能红外焦平面探测器。

目前采用 LPE 制备的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 红外焦平面探测器的器件结构主要包括同质结和双层异质结两大类^[2-4], 具体为 As 离子注入形成的同质结以及 As 离子原位掺杂的异质结。采用原位掺杂的方法可以避免来自离子注入的损伤, 有利于产生-复合电流的减小, 降低了隧穿电流对器件性能的影响。富汞垂直 LPE 技术是唯一能以原位生长方式实现 As 掺杂并直接激活成受主的外延技术^[5]。与采用同质结的红外探测器相比, 双层异质结材料可以有效地抑制 p 型材料光生载流子和热发射载流子的产生。由于双层异质结的吸收区为禁带较窄的 n 型层, p 型层禁带宽度较宽, 通过在生长过程中降低吸收区的掺杂浓度可以有效控制器件的暗电流和光致电流的大小, 因而双层异质结具有更高的 R_0A 值和更小的暗电流, 更适合于波长较长和对灵敏度要求更高的红外探测器。p-on-n 器件结构是针对长波及甚长波碲碲汞红外探测器的性能需求而发展起来的。目前 p-on-n 器件结构的制备方法包括 As 离子注入形成的同质结以及 As 离子原位掺杂的异质结。与采用 LPE 制备的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 红外焦平面探测器的器件结构一样, 采用原位掺杂的方法可

以避免来自离子注入的损伤, 有利于产生-复合电流的减小, 降低了隧穿电流对器件性能的影响。富汞垂直 LPE 技术是唯一能以原位生长方式实现 As 掺杂并直接激活成受主的外延技术^[6]。

碲碲汞材料的表面缺陷会直接导致光敏元失效, 影响器件的表面漏电流、均匀性和盲元率等性能指标^[5]。本文通过多种分析手段研究了可能会对器件性能造成明显影响的双层异质结碲碲汞薄膜材料中出现的大尺寸和区域聚集型表面缺陷, 以期在后续外延工艺过程中减少缺陷的产生, 从而提高 HgCdTe 薄膜材料的质量。

1 实验

本文针对碲碲汞双层异质结材料的表面缺陷进行研究。选用的技术路线为先采用水平富碲 LPE 法进行 In 掺杂, 获得 n 型层材料; 再基于 n 型材料进行 As 掺杂富汞垂直 LPE, 生长 p 型层材料, 从而获得 p-on-n 双层异质结材料。

1.1 n 型层外延生长

使用富碲水平 LPE 进行 n 型层生长, 因为碲在富碲 LPE 中具有三大优点: (1) In 可以任意比例溶解于富碲外延所用的生长溶液; (2) In 掺入后对溶液性质的影响不明显; (3) 掺 In 后的碲碲汞薄膜材料不经过热处理也能做到 In 元素的 100% 激活。这些优点使得采用富 LPE 生长方式掺入 In 比较容易实现。n 型吸收层材料的掺杂浓度范围可以控制在 $1 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。通过选择适合的水平 LPE 用碲碲汞母液配方、外延过程生长条件等工艺参数, 获得 n 型层材料。

1.2 p 型层外延生长

基于 n 型层材料, 采用富汞垂直 LPE 进行 p 型层材料生长。富汞垂直 LPE 是一种用原位生长方式实现 As 掺杂的外延技术。在富汞条件下, Cd 的溶解度很低, 仅为万分之几。但是用富汞垂直 LPE 技术进行 As 掺杂时, 掺杂的 As 可以直接激活成受主。我们使用 10 kg

的 Hg 溶液, 在其中加入适量的 Te、CdTe 和 As, 配置成外延用的母液, 然后将母液升温至 450℃ 进行生长。

2 实验结果及讨论

利用光学显微镜对双层异质结材料表面进行观察, 发现表面缺陷主要为表面不规则块状缺陷以及表面孔洞缺陷。

2.1 表面不规则块状缺陷

图 1 为表面不规则缺陷在光学显微镜以及扫描电子显微镜下的形貌图。图 1(a)所示为在光学显微镜下该缺陷的形貌。从图中可以看出, 该缺陷零零散散地分布在材料表面, 其形状并不规则, 在扫描电子显微镜下更为明显; 同时可以发现, 此类缺陷的尺寸较大, 达到几百微米。利用能谱分析对该缺陷进行测试, 发现其主要成分为碲和汞(结果见图 2)。成分分析表明此处缺陷并没有镉, 即未形成碲镉汞薄膜, 仅为碲化汞, 且碲和汞的原子比接近 1:1, 可以断定该缺陷为碲化汞。使用聚焦离子束将该缺陷的横截面挖开, 并使用扫描电子显微镜对缺陷形貌进行拍摄(见图 3)。从图 3 中可以看出, 碲化汞并未与碲镉汞表面紧密接触, 其中间空洞较多, 仅部分位置与碲镉汞表面相粘连。

基于上述测试手段分析, 此类缺陷的形成原因是 p-on-n 材料波长变化。正常情况下, 垂直 LPE 过程存在回熔现象, 会回熔掉一部分 n 型层材料, 且为减少扩散电流对器

件性能的影响, p 型层材料的组分要大于 n 型层材料的组分, 即最终的 p-on-n 材料波长要比 n 型层材料波长短。但是利用傅里叶变换红外光谱仪对 n 型层以及经过富汞垂直 LPE 生长的 p-on-n 材料的波长进行测试后发现, p-on-n 材料的波长较 n 型层材料变长。波长异常变长表明材料中镉组分发生了变化。这是由于富汞垂直 LPE 中镉含量极少, 镉耗尽现象明显, 镉耗尽后导致过量的碲和汞反应, 生成碲化汞(粘附在反应管内壁上)。在 p 型材料生长过程中, 这些粘附在反应管壁上的碲化汞会落到生长溶液中; 在降温过程中, 粘附到材料表面, 最终形成了表面不规则块状缺陷。

2.2 表面孔洞缺陷

图 4 为孔洞缺陷在光学显微镜以及扫描电子显微镜下的形貌图。从图 4(a)中可以看出, 该缺陷连续出现, 且呈现出区域性聚集现象。从图 4(b)中可以看出, 该缺陷的形状近似圆形, 外圈尺寸在 24 μm 左右, 内圈尺寸为 16~17 μm 。用共聚焦显微镜进行观察, 发现该缺陷呈现凹陷状, 且深度为 1.2 μm 。对凹坑内区域以及凹坑旁边区域进行能谱分析(结果见图 6)。成分分析表明, 孔洞内成分与孔洞周围成分并无任何区别。图 5 为共聚焦显微镜测试图。通过共聚焦显微镜观察测试可知, 该孔洞的深度超过了 p 型层的厚度, 延伸至 n 型层表面。

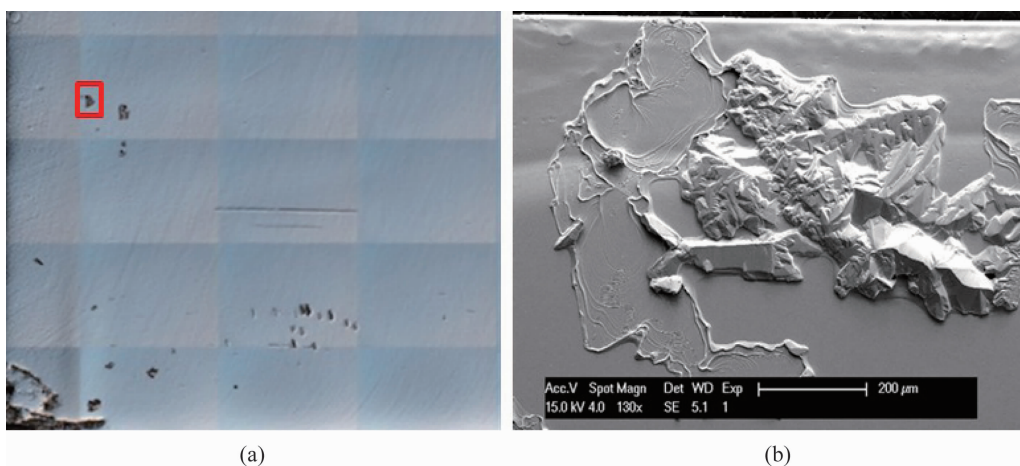


图 1 缺陷形貌: (a) 50 倍光学显微镜下; (b) 扫描电子显微镜下(a)框内缺陷的形貌

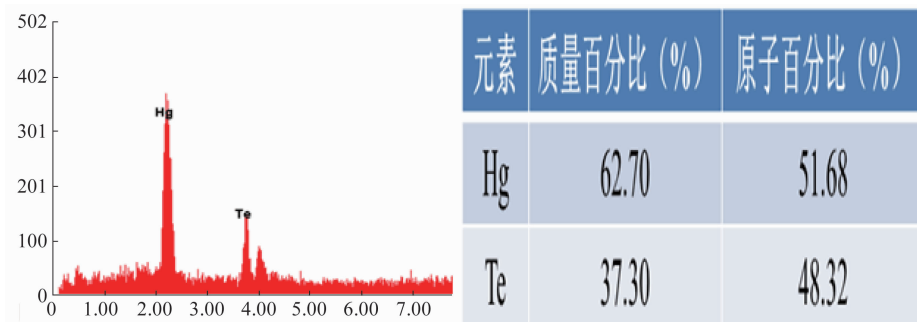


图 2 缺陷成分分析

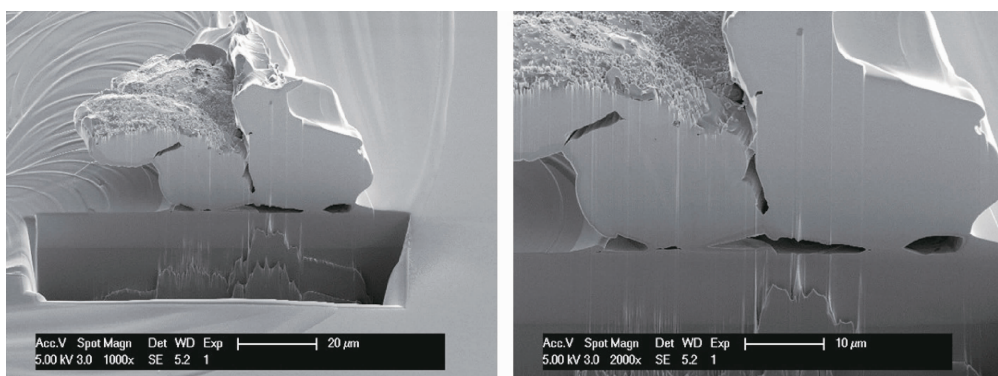


图 3 扫描电子显微镜下的缺陷横截面

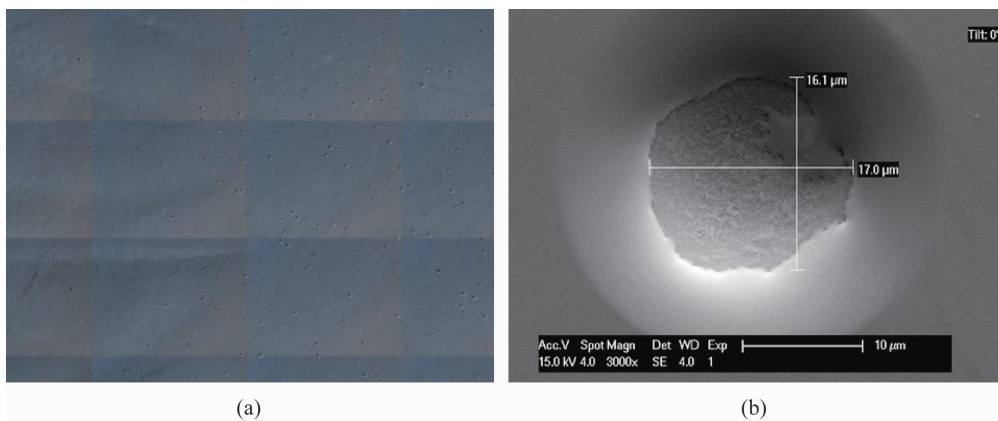


图 4 缺陷形貌: (a)50 倍光学显微镜下; (b)扫描电子显微镜下

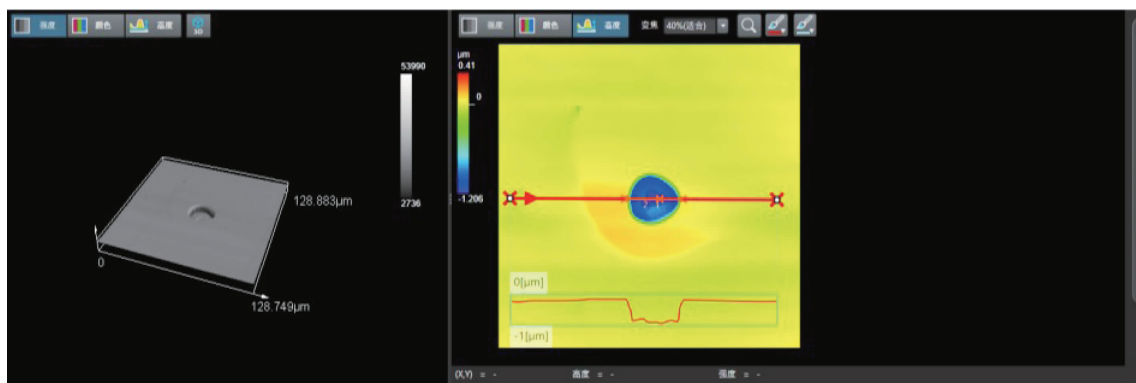


图 5 共聚焦显微镜下的缺陷形貌及尺寸

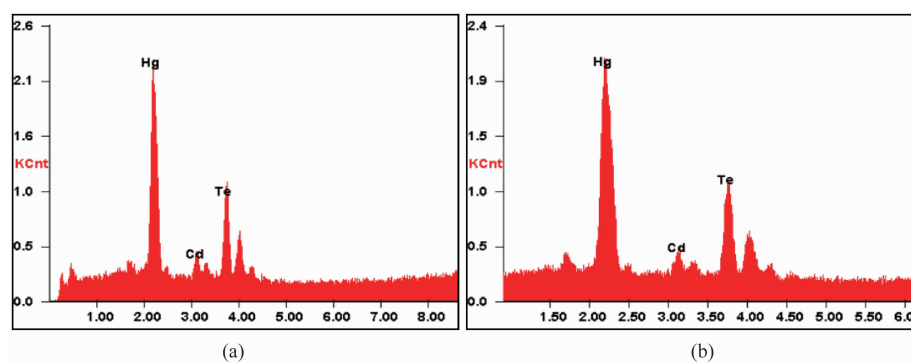


图 6 (a)凹坑内成分分析; (b)凹坑旁边区域成分分析

基于上述测试手段分析此类缺陷的形成原因。根据共聚焦显微镜的测试结果可以发现, 该缺陷的深度超过 p 型层的厚度, 可以延伸至 n 型层。因此可以判断该缺陷是在 p 型层外延过程中产生的。结合能谱分析推测该缺陷可能来源于 n 型层材料的坑状缺陷遗传。

3 结束语

使用水平 LPE 法获得 n 型层材料, 然后基于该材料通过垂直 LPE 获得 p-on-n 双层异质结材料, 并采用光学显微镜、扫描电子显微镜以及共聚焦离子束对双层异质结材料表面缺陷进行分析。结果表明, 材料表面主要有两类缺陷: 一类是表面不规则块状缺陷, 其成分主要是 HgTe。推测其形成原因为生长母液中镉耗尽, 导致 HgTe 粘连至材料表面。另外一类是连续孔洞型缺陷, 其成分与材料成分无区别。推测其可能来源于 n 型层材料的坑状缺陷遗传。后续需开展减小缺陷尺寸、大小以及密度的研究, 以期获得更高质量的双层异质结材料。

参考文献

- [1] 田震, 宋淑芳, 王小菊, 等. 碲镉汞 p-on-n 长波异质结探测器材料的制备研究 [J]. 激光与红外, 2018, **47**(6): 730–734.
- [2] Gravrand O, Mollard L, Largeron C, et al. Study of LWIR and VLWIR Focal Plane Array Developments: Comparison Between p-on-n and Different n-on-p Technologies on LPE HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(8): 1733–1740.
- [3] Hanna S, Eich D, Fick W, et al. Low Dark Current LWIR and VLWIR HgCdTe Focal Plane Arrays at AIM [C]. *SPIE*, 2016, **10000**: 100000P.
- [4] Bratt P R, Johnson S M, Rhiger D R, et al. Historical Perspectives on HgCdTe Material and Device Development at Raytheon Vision Systems [C]. *SPIE*, 2009, **7298**: 72982U.
- [5] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [6] 褚君浩. 窄禁带半导体物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.