

真空退火的 CdTe/Au 掺杂 HgCdTe 界面状态的影响

王 溪^{1,2}, 周松敏², 孙常鸿², 魏彦峰², 沈 灏², 林 春^{2*}

(1. 中国科学院大学, 北京 100039;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要: 对使用 CdTe 覆盖的 HgCdTe 材料在不同温度下进行了一系列的退火实验. 研究发现, 退火可以改善电子束蒸发 CdTe 的晶体状态, 使 CdTe 和 HgCdTe 之间的界面状态得到改善. Au 掺杂 HgCdTe 覆盖 CdTe 后, 真空条件下退火, 240℃ 和 300℃ 对 Au 掺杂的浓度分布改变不大, Au 掺杂的浓度几乎不变. 但是, 温度的不同会对汞空位的浓度产生显著的影响, 因此退火温度不同会使载流子浓度明显不同. 退火温度从 240℃ 升高至 300℃ 后, 霍尔测试得到的载流子浓度从 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右升高至 $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右.

关键词: Au 掺杂 HgCdTe; 电子束蒸发 CdTe; 退火; 载流子浓度; Au 分布

中图分类号: TN215 **文献标识码:** A

Annealing of Au doped HgCdTe covered by electron beam evaporated CdTe

WANG Xi^{1,2}, ZHOU Song-Min², SUN Chang-Hong², WEI Yan-Feng², SHEN Hao², LIN Chun^{2*}

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Key laboratory of Infrared Imaging Material and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: In this report, series of annealing experiments under different temperatures of Au-doped HgCdTe covered by CdTe have been implemented. The annealing process can improve the crystal state of electron beam evaporated CdTe layer. The interface between CdTe and HgCdTe can also be modified. The Au doping distribution in HgCdTe did not change after the vacuum annealing at 240℃ and 300℃. However, the Au element diffused into the CdTe cap layer significantly, leading to a higher concentration of $(5 \sim 6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. On the other hand, the concentration of mercury vacancy after various annealing processes was different due to the temperature-dependent diffusion mechanism. In general, the carrier concentration measured by HALL effect varied from $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, when the annealing temperature was increased from 240℃ to 300℃.

Key words: Au doped HgCdTe, electron beam evaporation CdTe, annealing, carrier concentration, distribution of Au

PACS: 78.55.Et, 85.60.Gz

引言

近几十年来, 红外探测领域飞速发展, 并得到了广泛的应用. 其中, 碲镉汞 (HgCdTe) 作为红外探测领域最重要的一种材料, 更是吸引了许多研究机构

关注, 产生了大量研究成果^[1-2].

HgCdTe 是一种窄禁带半导体材料, 制备的红外探测器性能不仅与材料本身的性质有关, 还对材料表面状态和钝化效果非常敏感^[3]. CdTe 的晶格结构和晶格常数与 HgCdTe 很接近, 性质稳定, 和

收稿日期: 2017-08-17, 修回日期: 2018-04-12

Received date: 2017-08-17, revised date: 2018-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(61705247)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China(61705247)

作者简介 (Biography): 王 溪 (1988-), 博士研究生, 山东济宁人, 从事红外焦平面器件物理、制备与表征的研究. E-mail: wangxi08@126.com

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

HgCdTe 之间的粘附性好,是当前最优秀的 HgCdTe 表面钝化材料;ZnS 有优秀的绝缘性能.因此,双层 CdTe/ZnS 钝化工艺成了目前常用的 HgCdTe 红外探测器件表面钝化工艺.但是,在 HgCdTe 表面处理和钝化工艺的过程中,在 CdTe/HgCdTe 界面处引入杂质、悬挂键和晶体缺陷等,会诱导形成大量的固定电荷和界面态,在 HgCdTe 表面处形成载流子积累、平带、耗尽和反型等状态.当表面形成积累或反型时都会使得制备的 HgCdTe 光电二极管产生较大的表面漏电,从而使器件暗电流增大,降低红外探测器件的性能^[3-4].

为了减小表面漏电对 HgCdTe 红外探测器暗电流的影响,改进了 HgCdTe 表面钝化工艺,通过退火工艺,使 CdTe/HgCdTe 界面产生组分互扩散,在界面处形成 Cd 组分的梯度变化, HgCdTe 的禁带宽度从表面较宽的 1.49 eV 逐渐减小到内部的 HgCdTe 外延层的禁带宽度,在这个区域由于能带的变化产生了内建电场,因此表面不易形成载流子积累和反型的状态,可以有效减小表面漏电流.但是, HgCdTe 的电学性质对温度比较敏感,在热处理的过程中可能会对 HgCdTe 的电学性质产生影响.

在非平衡态下,材料中的原子通过热运动进行扩散的现象非常普遍.由于 HgCdTe 材料很容易形成诸如汞空位、碲空位和汞填隙原子等类型的点缺陷,还有一些主动加入的 Au、As、In 等掺杂元素.一旦 HgCdTe 材料周围的温度、气相成分等环境发生变化,这些缺陷就会进入非平衡态.经过一段弛豫时间之后,材料中的掺杂原子、汞原子和碲原子就会通过扩散达到新的平衡态,就会改变 HgCdTe 材料中的掺杂浓度和掺杂分布^[5-6].因此,通过热处理,调节材料缺陷的分布,从而获得具有特定参数的材料.

金(Au)是一种 IB 族元素,是 HgCdTe 常用的受主杂质,是高性能 HgCdTe 红外探测器常用的掺杂元素.在 Au 掺杂的 P 型 HgCdTe 材料上使用硼离子注入工艺获得的器件,其品质参数(R_0A)比使用汞空位的 P 型材料高约 1 个量级^[7].但是, Au 在 HgCdTe 中是一种快扩散杂质,其浓度和汞空位浓度具有很大的相关性^[8].

HgCdTe 材料中,汞空位和 Au 元素的浓度都会直接反应在材料的载流子浓度上.在 HgCdTe 红外探测器制备过程中,有一些高温的工艺过程,会使汞空位和 Au 掺杂重新分布,对 HgCdTe 外延层中载流子的浓度有很大的影响,直接影响器件性能.因此,对于这些高温过程中汞空位和 Au 掺杂对载流子浓

度影响的研究非常重要. LETI 的 G. L. DESTEFANIS 等人研究了 ZnS 覆盖汞空位 P 型 HgCdTe 材料在真空下的退火^[9].本文对 CdTe 覆盖的 Au 掺杂型 HgCdTe 在真空下的退火做了研究.

1 实验

使用的是碲锌镉(CdZnTe)基液相外延(LPE)生长的 Au 掺杂的 HgCdTe 材料,材料在生长结束后通过退火,将载流子的浓度调节到 $(1 \sim 2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,其中, Au 掺杂的浓度约为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, HgCdTe 外延层的厚度为 10 ~ 14 μm .外延片经过清洗,使用溴(Br_2)的乙醇溶液漂洗,去除表面部分 HgCdTe,获得新鲜的表面,再使用电子束蒸发工艺在 HgCdTe 表面覆盖一层碲化镉(CdTe)薄膜.经过退火后,进行霍尔测试获得样品载流子浓度和迁移率,扫描电子显微镜(SEM)获得 CdTe 形貌和界面状态,二次离子质谱成分分析(SIMS)获得 Au 在 HgCdTe 和 CdTe 中的分布.

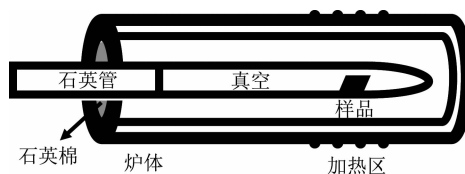


图 1 退火示意图

Fig. 1 Schematic of the annealing process

将表面覆盖 CdTe 的 HgCdTe 样品放置在石英管中,抽真空,至 10^{-3} Pa 以下,氢气火焰烧结石英管口封管,水平放置在管式退火炉中.退火炉及样品退火时的摆放位置如图 1 所示.退火在真空条件下进行,温度分别为 240 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$,退火时间见表 1.

表 1 样品真空退火工艺条件

Table 1 Conditions of the annealing process

样品	序号	退火条件
样品 1	1#	240 $^{\circ}\text{C}$ /12h
	2#	240 $^{\circ}\text{C}$ /24 h
	3#	240 $^{\circ}\text{C}$ /48 h
样品 2	1#	240 $^{\circ}\text{C}$ /8 h
	1#	240 $^{\circ}\text{C}$ /8 h
样品 3	1#	240 $^{\circ}\text{C}$ /120 h
	2#	240 $^{\circ}\text{C}$ /24 h
样品 4	1#	300 $^{\circ}\text{C}$ /24 h
样品 5	1#	300 $^{\circ}\text{C}$ /24 h

2 结果与讨论

2.1 退火之后 CdTe 覆盖层的变化

使用升高衬底温度电子束蒸发工艺在 HgCdTe 表面生长 CdTe,有利于提高其致密性^[10],改善 CdTe 和 HgCdTe 的界面质量. 实验中,样品台温度升高后,生长出来的 CdTe 拍摄 SEM 图像,呈现柱状结构,说明该条件下电子束蒸发的 CdTe 结构仍然比较疏松. 该条件下生长的 CdTe,经过 240℃/12 h 退火后,柱状结构基本消失,疏松状态得到了明显的改善. 240℃ 条件下,退火时间增加至 120 h 后,可以看到,柱状结构完全消失,并且 CdTe 和 HgCdTe 的界面几乎完全消失,表明此时的界面状态良好. 但是,当退火温度升高至 300℃ 后,CdTe 的柱状结构也已完全消失,但是在 CdTe 和 HgCdTe 界面处出现了大量的孔洞. 可能是由于,300℃ 条件下退火,CdTe 和 HgCdTe 中的原子和缺陷迁移较快,在较短的时间内空隙在界面处集合,随着时间的推移,孔洞逐渐变大. 解决 CdTe 和 HgCdTe 界面出现孔洞的办法,就是进一步提高电子束蒸发 CdTe 的致密性,以后的工作需要进一步在保证 HgCdTe 表面不被明显改变的前提下,提高生长 CdTe 的衬底温度.

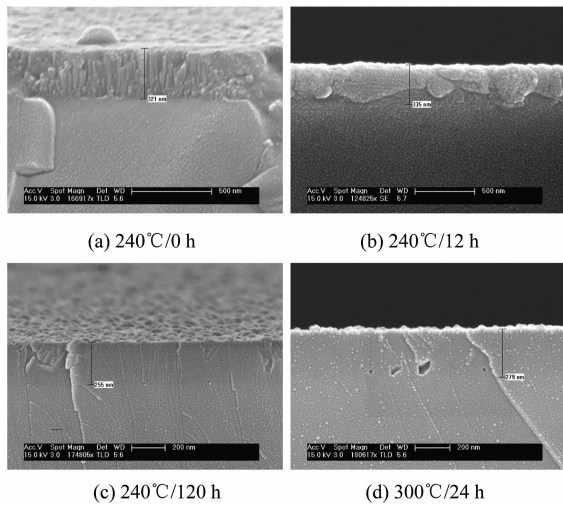


图 2 退火前后 CdTe 和 HgCdTe 界面附近的 SEM 图像
Fig. 2 SEM of CdTe/HgCdTe before/after annealing

2.2 退火之后 Au 在 CdTe 和 HgCdTe 中的分布

从图 3 可以看出,覆盖 CdTe 的 Au 掺杂的 HgCdTe,在真空条件下退火,不论是 240℃ 还是 300℃,均不会明显改变 Au 在 HgCdTe 中的浓度和分布,退火前后 Au 在 HgCdTe 中的浓度均在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 附近,随深度变化不大. 退火后,Au 在 CdTe 中的浓度较高($5 \sim 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$),可能是由于 CdTe 中存在大量的缺陷,导致 Au 在 CdTe 的富集. 还可以看到,240℃ 退火的样品 Au 浓度的剧烈变化

区域在距表面 300 nm 处,这和电子束蒸发的 CdTe 厚度相当,而 300℃ 退火的样品 Au 浓度的剧烈变化区域在距表面 210 nm 处,能够很好地和 Cd 组分 SIMS 数据相吻合. 产生这种现象的原因可能是因为 300℃ 下,CdTe 和 HgCdTe 之间产生了明显的组分互扩散,Cd 由 CdTe 向 HgCdTe 内部扩散,Hg 由 HgCdTe 扩散至 CdTe,导致界面部分的 CdTe 变成了组分较高的 HgCdTe,性质与 HgCdTe 趋于一致,因此 Au 浓度和内部相同. 但是 240℃ 时,CdTe 和 HgCdTe 之间的互扩散系数还比较小^[11],因此不易产生互扩散.

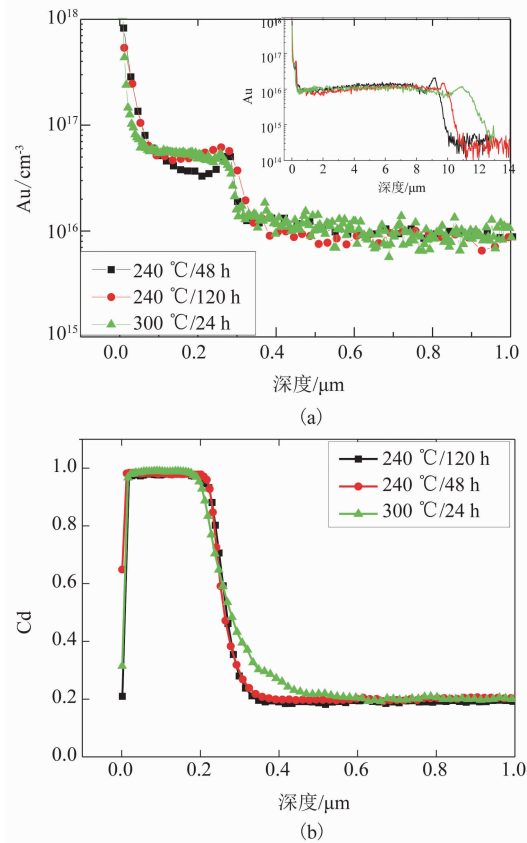


图 3 经过退火后 (a) Au 掺杂浓度在 CdTe/HgCdTe 界面处的分布, (b) Cd 组分在 CdTe/HgCdTe 界面处的分布
Fig. 3 (a) Concentration of Au, (b) component of Cd by the CdTe/HgCdTe after annealing

2.3 经过退火后的材料的载流子浓度

在退火过程中,CdTe 层一方面接收 HgCdTe 中的 Hg,另一方面保护 Hg 逃逸到 CdTe 外部. 同时,Hg 和 Cd 组分在 CdTe 和 HgCdTe 之间相互扩散,并且伴随着 HgCdTe 内部汞空位的产生和消失,从而引起掺杂浓度的改变. 实验结果表明,HgCdTe 外延材料中空穴浓度和退火温度有着很好的依赖关系.

从图4中可以看到,240℃下,当退火时间大于8 h以后,Au掺杂的HgCdTe材料载流子浓度没有明显地增加,达到一个相对稳定的状态,并且与材料的初始载流子浓度关系不大,最终平衡态下载流子的浓度约在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右.经过300℃退火后,平衡态下载流子的浓度约为 $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右.更值得关注的是,300℃/24 h退火的样品再经过240℃/24 h退火后载流子为 $2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,和只使用240℃退火的样品的载流子浓度几乎相同.考虑到退火时的温度差异和测试时的误差,可以认为,在一定温度范围内,不论中间经历过怎样的退火过程,只要最后一个退火过程是240℃,并且退火时间足够长,那么CdTe覆盖的Au掺杂HgCdTe样品的载流子浓度都在相同的水平,约为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.前面提到,退火对Au掺杂浓度的分布无明显影响,因此,可以认为退火引起的载流子浓度的变化都是由HgCdTe中汞空位的产生和消失带来的.

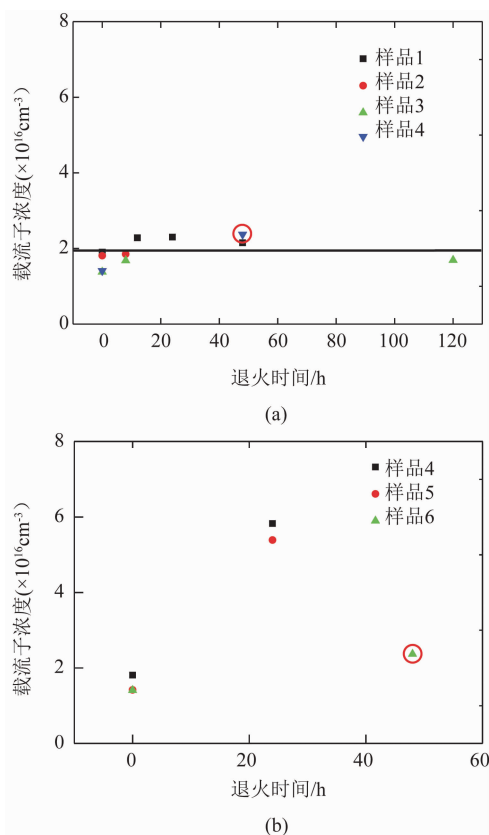


图4 (a) 240℃条件下退火后载流子浓度随时间的关系,(b) 300℃条件下退火后载流子浓度随时间的关系
Fig.4 The relationship between carrier concentration and time after annealing at (a)240℃, (b)300℃

3 结论

退火可以改善电子束蒸发CdTe的晶体质量,从而改善CdTe和HgCdTe的界面,但退火温度过高时,容易在界面处形成孔洞.退火对Au掺杂浓度的分布无明显影响,但是Au会在CdTe中富集.退火可以通过调节汞空位的产生和消失改变材料载流子浓度,并且在一定温度范围内,经历足够长的退火过程,载流子的浓度将只与最后阶段的退火温度有关.

References

- [1] Rogalski A, Antoszewski J, Faraone L. Third-generation infrared photodetector arrays[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(9):4-348.
- [2] Lu W, He L, Chen X S, et al. The development of HgCdTe infrared detector technology in China[C]// *Infrared Technology and Applications XXXV*. International Society for Optics and Photonics, 2009:72982Z-72982Z-13.
- [3] He K, Zhou S M, Li Y, et al. Effect of surface fields on the dynamic resistance of planar HgCdTe mid-wavelength infrared photodiodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(20):091101-297.
- [4] Zhang P, Ye Z H, Sun C H, et al. Passivation effect of atomic layer deposition of Al₂O₃ film on HgCdTe infrared detectors[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(9):4716-4720.
- [5] Li Y, Hu W, Ye Z, et al. Direct mapping and characterization of dry etch damage-induced PN junction for long-wavelength HgCdTe infrared detector arrays. [J]. *Optics Letters*, 2017, **42**(7):1325-1328.
- [6] Hu W, Ye Z, Liao L, et al. 128 × 128 long-wavelength/mid-wavelength two-color HgCdTe infrared focal plane array detector with ultralow spectral cross talk[J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(17):5184-7.
- [7] Chu M, Terterian S. Au-doped HgCdTe for infrared detectors and focal plane arrays[J]. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2001:4454.
- [8] Sun Q, Yang J, Wei Y, et al. Characteristics of Au Migration and Concentration Distributions in Au-Doped HgCdTe LPE Materials[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(8):2773-2778.
- [9] Destéfani G L. Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **86**(1-4):700-722.
- [10] XU Jing-Jie, CHEN Xing-Guo, ZHOU Song-Min, et al. Advanced CdTe passivation layer deposited by evaporation on HgCdTe infrared detectors[J]. *Laser & Infrared*(徐竟杰, 陈兴国, 周松敏, 等. HgCdTe 红外探测器 CdTe 钝化蒸发生长改进. *激光与红外*), 2012, **42**(11):1263-1267.
- [11] Tang M F S, Stevenson D A. Interdiffusion behavior of HgTe-CdTe junctions[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, **50**(18):1272-1274.