

高温热退火对多层 P-on-N 结构 HgCdTe 的界面影响

沈川, 陈路, 卜顺栋, 刘仰融, 何力

(中国科学院上海技术物理研究所 红外材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要: 对高温热退火前后分子束外延(MBE)生长的多层 P-on-N 结构 HgCdTe 外延材料的界面变化进行研究。研究发现, 高温热退火将引起 HgCdTe 外延材料界面层的改变, 从而破坏原生结构。这种改变可以一定程度上通过工艺条件进行控制。同时, 对热退火前后 P-on-N 结构变化进行了二维数值模拟, 研究了不同变化对其能带结构和光电流的影响。

关键词: 碲镉汞; P-on-N; 界面结构; 热退火; 光电流

中图分类号: O471.5; TN305.3 **文献标识码:** A

Effect of thermal annealing on the interface changes of multi-layer HgCdTe P-on-N materials grown by MBE

SHEN Chuan, CHEN Lu, BU Shun-Dong, LIU Yang-Rong, HE Li

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The interface changes of multi-layer HgCdTe P-on-N epitaxial materials grown by molecular beam epitaxy (MBE) before and after high temperature thermal annealing were studied. It is found that high temperature thermal annealing causes the change of the interface layer of HgCdTe P-on-N structure and destroys the original designed structure. This change can be controlled to some extent by thermal annealing conditions. At the same time, the structural changes of P-on-N before and after thermal annealing are simulated numerically, and the effects of different changes on the energy band and light current are studied.

Key words: HgCdTe, P-on-N, interface, thermal annealing, light current

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]。常规工艺中以 Hg 空位 HgCdTe 材料作为吸收层的焦平面器件, 由于其 Hg 空位材料本身的局限性以及 N-on-P 器件结构理论上的劣势, 限制了 HgCdTe 器件的发展。由此, 以 As 掺杂、In 掺杂等为基础的 P-on-N 结构 HgCdTe 材料的研究, 成为高性能第三代红外焦平面器件的关键技术^[4-8]。

从材料工艺上, MBE 生长的掺杂型 HgCdTe 材

料的应用避免不了高温热退火的工艺过程。针对高温热退火前后多层结构 HgCdTe 外延材料的界面变化进行研究, 将为 HgCdTe 外延材料工艺的改进, 后续焦平面器件的研发提供基础。

本文实验上通过对多层 P-on-N 结构的 HgCdTe 外延材料进行 Hg 压封管下的高温热退火, 研究其退火前后的界面变化。研究发现, 高温热退火的工艺条件, 尤其是退火温度, 将引起 HgCdTe 外延材料界面层的改变, 并且这种变化可以一定程度上通过工艺条件进行控制。同时, 对热退火前后 P-on-N 结构变化进行了二维数值模拟, 研究了不同变化对其

收稿日期: 2020-05-11, 修回日期: 2020-05-26

基金项目: 中国科学院青年创新促进会项目

Foundation items: Supported by Youth Innovation Promotion Association, CAS

作者简介(Biography): 沈川(1985-), 男, 上海人, 副研究员, 博士, 主要研究领域为分子束外延 HgCdTe 材料结构设计、生长和器件工艺

E-mail: shenchuan@mail.sitp.ac.cn

Received date: 2020-05-11, Revised date: 2020-05-26

能带结构和光电流密度的影响,为后续材料生长和焦平面器件的设计提供关键基础。

1 实验过程

HgCdTe 多层 P-on-N 结构在 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 7~10 μm 多层 P-on-N 结构 HgCdTe。HgCdTe 外延过程中,由于在生长温度下 Hg 的黏附系数较低,因此 HgCdTe 外延结束后需要原生覆盖一层 CdTe 钝化层,如图 1 所示,以防止 Hg 从表面脱附形成多晶。

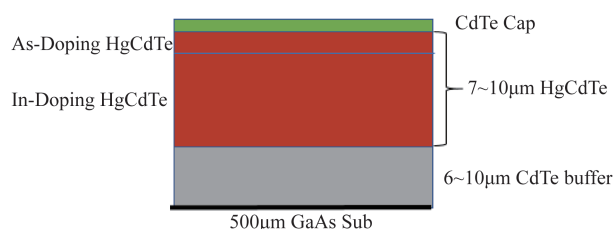


图 1 HgCdTe/CdTe/GaAs 多层外延材料的结构示意图
Fig. 1 Cross section of HgCdTe/CdTe/GaAs P-on-N structure

外延后的材料切片成边长为 1 cm 的正方形样品,在每次实验过程中都选取相邻的两片样品,其中一片进行高温热退火过程,另一片作为对比片。由于分子束外延生长的 HgCdTe 材料的面均匀性良好,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 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。Hg 源的量的选取为能保证达到一定退火温度下的 Hg 饱和蒸汽压。

2 结果分析

采用两种不同的退火条件对 HgCdTe 样品进行



图 2 样品 Hg 压下封管高温退火示意图
注:A 是 HgCdTe 样品片,B 是退火源(Hg),C 是石英管
Fig. 2 Schematic diagram of thermal annealing under Hg pressure
Note: A is HgCdTe sample, B is annealing source(Hg), C is Quartz tube

研究,样品编号 A 的高温热退火条件 1 为退火温度 300 $^{\circ}\text{C}$,退火时间为 2 h;样品编号 B 的退火条件 2 为退火温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 退火时间为 2 h。然后分别和各自的对比片(原生未退火样品)一起进行 SIMS 测试,获得图 3 中的 P-on-N 结构各界面处 Cd 组分分布变化情况。其中,退火条件的选取是参考前期研究中关于 P-on-N 结构 HgCdTe 红外器件制备过程中 As 激活工艺的研究结果。条件 1 和条件 2 分别对应于不同的 As 激活率。同时,为减小 Cap 在退火过程中可能的影响,样品在退火前都用化学腐蚀去除了表面 CdTe Cap 层。

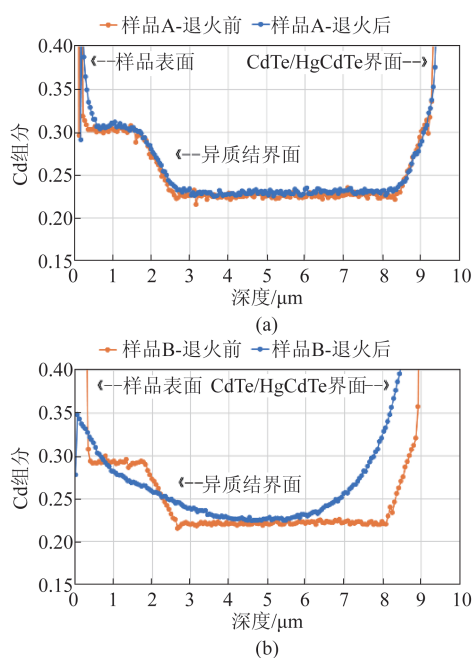


图 3 不同退火条件下 HgCdTe P-on-N 结构各界面处 Cd 组分分布变化情况 (a) 样品编号 A, (b) 样品编号 B

Fig. 3 The changes of Cd composition under different thermal annealing conditions (a) sample A, (b) sample B

从图 4 中可以看到,在 CdTe/HgCdTe 界面处,退火条件 1 下,经退火的样品的 Cd 组分分布曲线基本和未经过退火的对比片重合,只有在靠近界面处有一定的互扩散,其互扩散区厚度约为 0.2 μm 。然而,当退火温度升高到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,退火样品的界面处的 Cd 组分分布曲线出现明显的偏离趋势,发生了比较严重的互扩散现象,可以获取到其互扩散区厚度约 2~3 μm 。同样的在图 5 中,可以看到在不同组分的 $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}/\text{Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ 的异质界面,退火后的样品也发生了互扩散现象。退火条件 1 下,互扩散区域较小,其互扩散厚度约为 0.2 μm ;而在退火条件 2 下,互扩散严重,互扩散厚度约为 $\pm 1.3 \mu\text{m}$ (相对

于原始界面)。

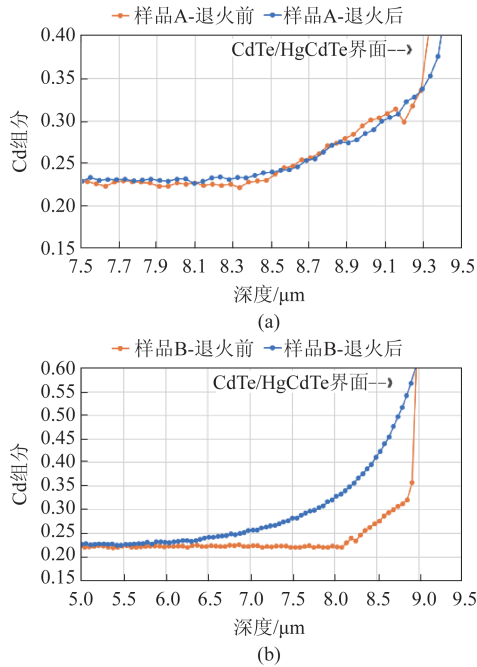


图4 不同退火条件下 CdTe/HgCdTe 界面处 Cd 组分分布变化情况 (a) 样品编号 A, (b) 样品编号 B

Fig. 4 The changes of Cd composition of CdTe/HgCdTe interface under different thermal annealing conditions (a) Sample A, (b) Sample B

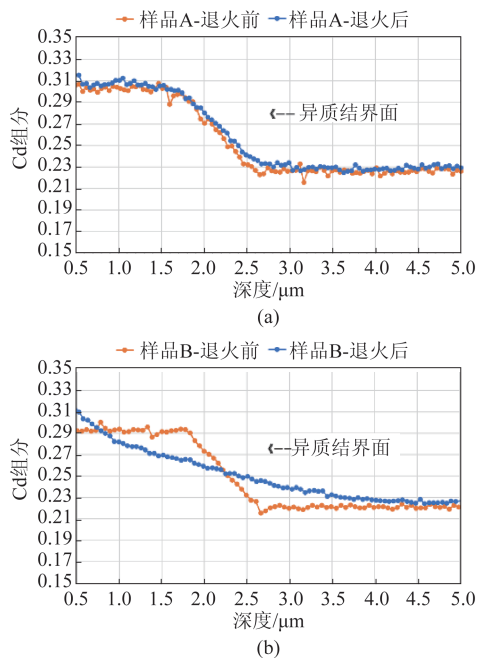


图5 不同退火条件下异质结界面处 Cd 组分分布变化情况 (a) 样品编号 A, (b) 样品编号 B

Fig. 5 The changes of Cd composition of heterojunction interface under different thermal annealing conditions (a) sample A, (b) sample B

图6为退火前后 P-on-N 结构 $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}/\text{Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ 界面处 As 掺杂浓度分布变化情况。可以看到, As 原子的扩散对温度敏感性不强, 不管是 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火条件还是更高温度的 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, As 原子的分布都几乎没有变化。退火前后异质结界面处的 As 原子分布曲线基本重合。同样的, 图7为退火前后 $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}/\text{Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ 界面处 In 掺杂分布变化情况。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火条件 1 下, 退火前后 In 原子分布基本重合; 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火条件 2 下, In 原子略有扩散, 但扩散现象并不严重, 扩散厚度约为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。然而, 在 P-on-N 结构 HgCdTe 中, In 掺杂区域同时涉及到了两个界面。在 CdTe/HgCdTe 界面处, 发现不同的退火条件下, In 掺杂分布情况发生了较大的变化。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, In 原子扩散厚度小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$, 类似与 $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}/\text{Hg}_{0.77}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ 界面情况。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火条件 2 下, In 原子分布在退火前后发生严重的偏离, 整体往 HgCdTe 层内部扩散, 最大扩散厚度达到 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 。这是由于在 HgCdTe 外延材料的生长工艺中, CdTe/HgCdTe 界面处的 CdTe 层中也进行了一定的 In 掺杂过程, 且其掺杂浓度 ($3\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) 高于 HgCdTe 层中的掺杂浓度 ($1\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$), 导致在更高的退火温度下, In 原子往 HgCdTe 层的扩散更加剧烈, 扩散厚度更大, 结构偏离更加严重。

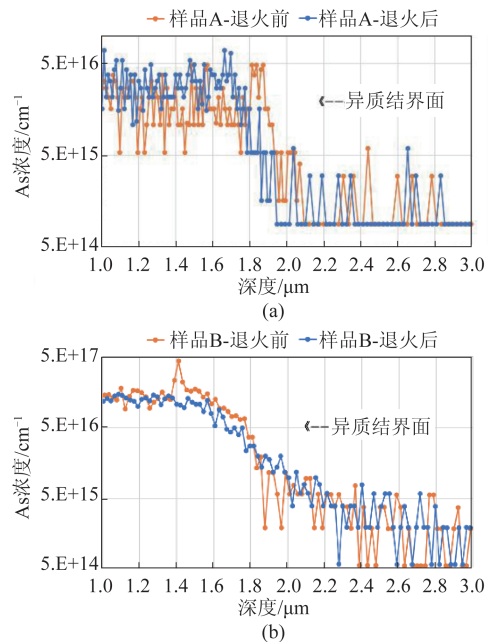


图6 不同退火条件下异质结界面处 As 掺杂浓度分布变化情况 (a) 样品编号 A, (b) 样品编号 B

Fig. 6 The changes of As doping of heterojunction interface under different thermal annealing conditions (a) sample A, (b) sample B

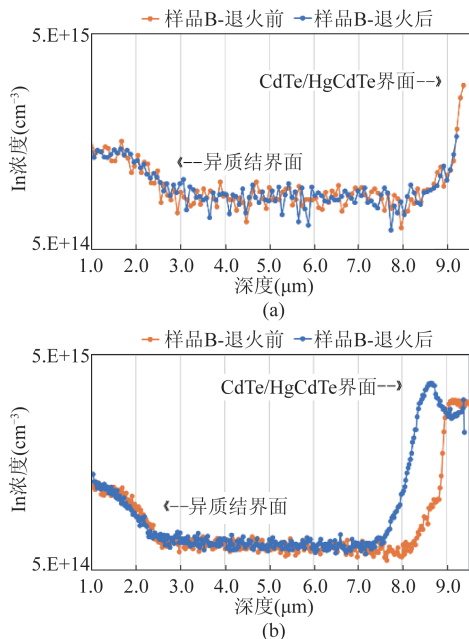


图7 不同退火条件下各界面处 In 掺杂浓度分布变化情况 (a)样品编号 A, (b)样品编号 B

Fig. 7 The changes of In doping under different thermal annealing conditions (a) sample A, (b) sample B

对退火前后结构参数的变化进行了总结,同时根据总结后不同的结构参数,对退火前后不同的 HgCdTe P-on-N 结构进行二维模型的建模,采用 Newton 迭代数值方法对 Poisson 方程和电流连续性方程进行相关数值模拟计算^[9-10],获得了能带结构和光电流的变化情况。

从图 8 中,可以看到,300℃退火条件对 HgCdTe P-on-N 能带结构的影响只体现在界面处位置的平移,并未造成整个能带结构的畸变。然而,经过 400℃的退火后,其能带结构的变化不仅体现在整个能带位置的移动,且在异质界面处,可以看到价带处出现了明显的势垒,这将会阻挡光生载流子的迁移,从而降低器件的光电流特性,最终导致器件性能的劣化现象。对退火前后该结构的光电流同样进行了理论计算,如图 9 所示。可以看到,300℃退火前后其光电流的变化几乎可以忽略不记,然而经过 400℃退火后,其光电流出现明显地下降现象,当外加偏压为 0 mV 时,退火前的材料结构的光电流大小为 8.47×10^{-12} A,退火后降低到了 3.51×10^{-12} A,约降低了 2.4 倍。这也验证了其能带结构上的畸变结果,高温退火引起的异质界面处的价带势垒将大大的减少器件的光电流,影响器件的量子效率。

前期研究表明,As 掺杂的 HgCdTe P-on-N 结构

材料在后续的红外器件制备过程中,必然需要经过高温退火过程进行激活,其退火温度的高低直接影响 As 的激活效率,决定 P 区的电学浓度。所以不能直接采用控制退火温度的方式来消除上述的能带畸变。然而,通过高温对 P-on-N 结构能带变化影响的定量研究,可以采用“预先设计”的方式来解决这个问题,即通过上述定量后的研究结果,结合数值模拟计算,在材料生长前把高温退火带来的畸变现象考虑到结构设计中,预先改变组分结和掺杂结的位置以及各结构参数。

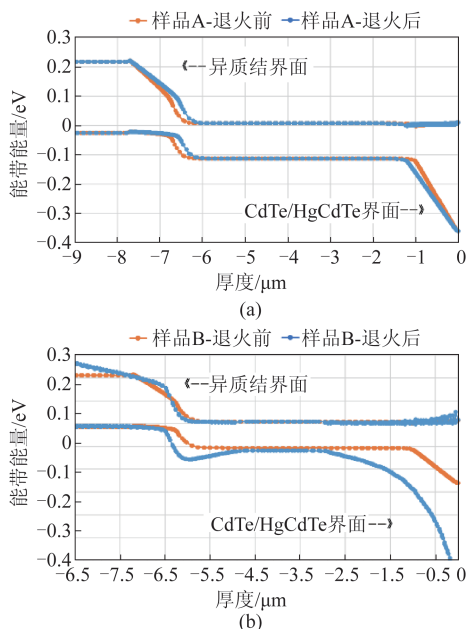


图8 不同退火下 HgCdTe P-on-N 结构能带变化情况 (a)样品编号 A, (b)样品编号 B

Fig. 8 The changes of band energy of HgCdTe P-on-N structure under different thermal annealing conditions (a) sample A, (b) sample B

3 结论

通过对高温热退火前后多层 P-on-N 结构 HgCdTe 外延材料的界面变化进行研究,发现热退火对界面处的影响引起了其内部 Cd 组分的再分布,形成组分互扩散区域。同时,As 掺杂以及 In 掺杂的分布也会随着热退火条件的变化而发生改变。后续研究发现,互扩散区域的大小与退火条件息息相关,可以一定程度上通过工艺条件进行控制。同时,对热退火前后 P-on-N 结构变化进行了二维数值模拟,研究了不同变化对其能带结构和光电流的影响,提出预先设计的方式解决高温退火引起的能带畸变现象,从而为后续材料生长以及红外焦平面

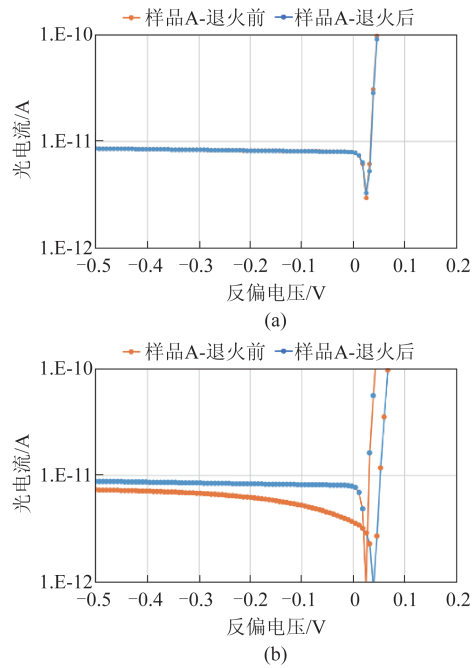


图9 不同退火下 HgCdTe P-on-N 结构光电流变化情况 (a) 样品编号 A, (b) 样品编号 B

Fig. 9 The changes of light current of HgCdTe P-on-N structure under different thermal annealing conditions (a) sample A, (b) sample B

器件结构的设计提供一定程度的参考。

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):1-13.
- [3] Hu W, Li Q, Chen X, et al. "Recent progress on advanced infrared photodetectors," *Acta Phys. Sin.*, 2019, **12**(68), doi: 10.7498.
- [4] Chandra D, Weirauch D F, Schaake H F, et al. Growth of very low arsenic-doped HgCdTe [J]. *Journal of electronic materials*, 2005, **34**(6): 963-967.
- [5] QIN Gang, LI Dong-Sheng, The As-doping technique of HgCdTe thin film by MBE [J]. *Infrared Technology* (覃钢, 李东升. 分子束外延碲镉汞薄膜的砷掺杂技术, 红外技术), 2015, **37**(10): 858-863.
- [6] Arias J, Zandian M, Pasko J G, et al. Molecular-beam epitaxy growth and in situ arsenic doping of p-on-n HgCdTe heterojunctions [J]. *Journal of applied physics*, 1991, **69** (4):2143-2148.
- [7] Zandian M, Chen A C, Edwall D D, et al. p-type arsenic doping of HgCdTe by molecular beam epitaxy [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**:2815-2817.
- [8] Sivananthan S, Wijewarnasuriya P S, Aqariden F, et al. Mode of arsenic incorporation in HgCdTe grown by MBE [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1997, **26** (6) : 621-624.
- [9] Liang J, Hu W, Ye Z, et al. Improved performance of HgCdTe infrared detector focal plane arrays by modulating light field based on photonic crystal structure [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**:184504.
- [10] 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.