

# 分子束外延 P-on-N HgCdTe As 扩散调控研究

沈川<sup>1</sup>, 杨辽<sup>1</sup>, 刘仰融<sup>1</sup>, 卜顺栋<sup>1</sup>, 王高<sup>1</sup>, 陈路<sup>1,2\*</sup>, 何力<sup>1</sup>

(1. 中科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;

2. 国科大杭州高等研究院, 浙江 杭州 310024)

**摘要:** 对分子束外延(MBE)生长的原位 As 掺杂 HgCdTe 外延材料的热退火造成的 As 扩散控制进行研究。在较低的退火温度下获得了 As 扩散长度可控的 HgCdTe 材料, 易于形成符合设计参数的 PN 结轮廓, 为后续新型焦平面器件的研发提供基础。研究发现, 在热退火过程中, 原位 As 掺杂 HgCdTe 的 As 浓度的大小和纵向分布随着不同的 Hg 分压而发生改变。并通过理论计算获得了不同 Hg 分压下的 As 扩散系数。同时, 通过数值模拟对不同 As 扩散长度的 P-on-N 器件结构进行了暗电流模拟, 验证了 As 掺杂结深推进工艺的重要性。

**关键词:** 碲镉汞; As 扩散; 热退火; 暗电流

**中图分类号:** O471.5; TN305.3 **文献标识码:** A

## Study on As diffusion control of MBE-grown P-on-N HgCdTe

SHEN Chuan<sup>1</sup>, YANG Liao<sup>1</sup>, LIU Yang-Rong<sup>1</sup>, BU Shun-Dong<sup>1</sup>, WANG Gao<sup>1</sup>, CHEN Lu<sup>1,2\*</sup>, HE Li<sup>1</sup>

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

2. Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

**Abstract:** As diffusion control caused by the thermal annealing of in-situ As-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy (MBE) was studied. HgCdTe with controllable As diffusion length is obtained at a lower annealing temperature, which is easy to form a PN junction profile that meets the design parameters. It provides a basis for the subsequent development of new HgCdTe FPA devices. It is found that the longitudinal distribution of As concentration of the in-situ As-doped HgCdTe changed under different Hg pressures during the thermal annealing process. And through theoretical calculations, As diffusion coefficients under different Hg pressures are obtained. Meanwhile, the dark current simulation of HgCdTe P-on-N structure with different As diffusion lengths was carried out through numerical simulation, which verified the importance of deep-advancing process for As-doped HgCdTe PN junction.

**Key words:** HgCdTe, As diffusion, thermal annealing, dark current

## 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<sup>[1-3]</sup>。现有常规 N-on-P 工艺主要运用在以 Hg 空位 HgCdTe 材料作为吸收层的焦平面器件, 尤其是在中短波波段。然而, 由于 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, 极大地限制了 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研发的关键技术<sup>[4-7]</sup>。

HgCdTe 光伏探测器就是利用光生伏特效应, 将光信号转化为电信号, HgCdTe 光伏器件的性能主要是受 PN 结的暗电流和由此产生的噪声电流制约<sup>[4-6]</sup>。而 PN 结结区的材料性能和质量是影响暗电流的重要因素, 影响材料性能的因素一般有位错、缺陷、复合中心以及深能级等。As 掺杂及激活的工

收稿日期: 2022-02-15, 修回日期: 2022-04-13

Received date: 2022-02-15, revised date: 2022-04-13

基金项目: 中国科学院青年创新促进会项目; 上海市自然科学基金资助项目(21ZR1473500)

Foundation items: Supported by Youth Innovation Promotion Association CAS; Shanghai Natural Science Foundation (21ZR1473500)

作者简介(Biography): 沈川(1985-), 副研究员, 博士, 主要研究领域为 HgCdTe 材料结构设计、生长和器件工艺. E-mail: shenchuan@mail.sitp.ac.cn

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

艺手段是P-on-N结构工艺中形成PN结的关键技术,然而多年研究结果表明<sup>[8-9]</sup>,此工艺依然存在较多的困难和问题。原始As掺杂的材料晶体质量存在劣化现象,尤其在界面位置。As激活需要较高的退火温度和较长的退火时间,引起整体材料结构的改变,偏离设计要求。而且,As的激活效率偏低,较难获得100% As激活的材料,尤其是对于长波材料。研究认为,剩余未激活的As将扮演位错、缺陷、复合中心等角色,大大限制了PN结区的材料质量,从而影响暗电流。另外,对于As离子注入成结的工艺,更是会引入注入损伤。

本文通过实验对比与分析,对不同Hg分压下的原位As掺杂分子束外延(MBE)生长的HgCdTe外延材料的As扩散控制进行研究。在较低的退火温度下也能获得As扩散长度可控的HgCdTe材料,易于形成符合设计参数的PN结轮廓。研究发现,在热退火过程中,原位As掺杂HgCdTe的As浓度的大小和纵向分布随着不同的Hg分压而发生改变。并通过理论计算获得了不同Hg分压下的As扩散系数。同时,通过数值模拟对不同As扩散长度的P-on-N器件结构进行了暗电流模拟,验证了As掺杂结深推进工艺的重要性。最终,通过工艺优化,获得了PN结位置可调控的HgCdTe外延材料,为后续新型焦平面器件的研发提供基础。

## 1 实验过程

As掺杂的HgCdTe外延材料在Riber 32分子束外延系统中进行生长,衬底材料为GaAs(211)B。图1(a)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,生长温度280 °C。然后再继续外延5~10 μm HgCdTe,生长温度180 °C。在HgCdTe外延过程中,根据设计的材料结构,分别进行杂质As的分段掺杂。在HgCdTe外延结束后,需要原生覆盖一层CdTe钝化层对HgCdTe材料起到保护作用,以防止Hg从表面脱附形成多晶。图1(b)所示为HgCdTe/CdTe/GaAs多层外延材料的X射线摇摆曲线(XRD)图片,双晶半峰宽(FWHM)为61.6 弧秒,外延材料的晶体质量良好。

外延后的材料切片成边长为1 cm的正方形样品。由于分子束外延生长的HgCdTe材料的面均匀性良好,多个相邻的样品具有相似的材料性质,包括晶体质量、光学性质和电学性质。在对样品进行

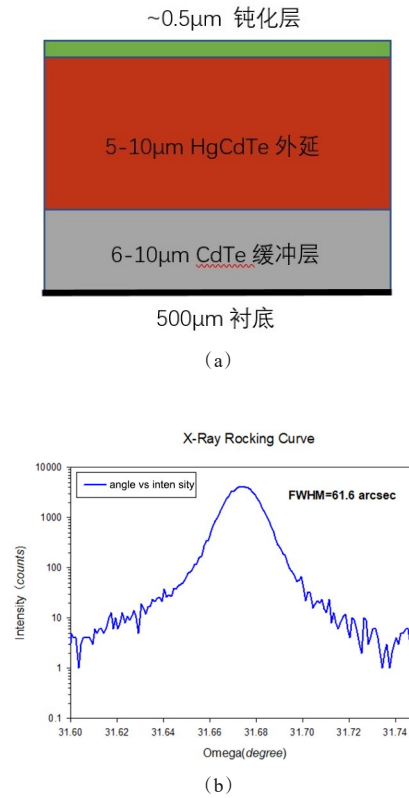


图1 (a)As掺杂的HgCdTe多层外延材料的结构示意图,(b) HgCdTe/CdTe/GaAs(211)的XRD典型图  
Fig. 1 (a) Cross section of HgCdTe with As doping, (b) XRD curve of HgCdTe/CdTe/GaAs (211)

有机清洗后,氮气吹干迅速放入具有一定量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。

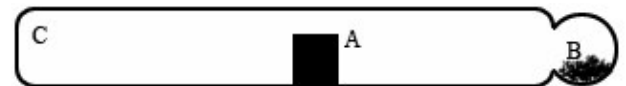


图2 样品Hg压下封管高温退火示意图 注:A是HgCdTe样品片,B是退火源(含Hg),C是石英管  
Fig. 2 The schematic diagram of thermal annealing under Hg pressure Note: A is HgCdTe sample, B is annealing source (with Hg), C is Quartz tube

整个退火工艺中采用添加不同量的Hg源来控制退火时的Hg分压。热退火采用的条件为退火温度300 °C,退火时间2小时。将实验样品分别封入到加入不同Hg含量的石英管中进行热退火过程。表1为石英管中加入的不同Hg含量和相应计算获得的退火过程中石英管中的Hg分压情况。样品a为真空环境,c为此温度下的Hg饱和蒸汽压。热退火

条件的选取是参考前期研究中对As激活调控的相关工艺条件。

表 1 不同HgCdTe材料300 °C热退火时的Hg分压  
Table 1 Hg pressure of different HgCdTe during thermal annealing at 300 °C

样品编号	加Hg量(g)	Hg分压(Pa)
Gub313-a	0	0
Gub313-b	0.1	$2.37 \times 10^4$
Gub313-c	0.27	$3.29 \times 10^4$

## 2 结果分析

对于PN结结区的有效控制,一直以来都是HgCdTe焦平面器件制备的关键。在N-on-P工艺中B离子注入后的结深推进是常规工艺。而在P-on-N成结工艺中,由于As需要经过高温激活才能表现为P型受主,更是令结区的控制成为关键技术。前期研究表明<sup>[10]</sup>,在常规退火工艺条件下,MBE原位As掺杂的HgCdTe材料中的As原子的扩散对温度敏感性不强,不管是300 °C的退火条件还是更高温400 °C的条件下,As原子的分布都几乎没有变化,即使是400 °C下可分辨As的扩散长度不足0.1 μm。这完全不能满足PN结结深推进的有效控制需求。所以,需要对常规的退火工艺进行改进研究。

采用不同Hg分压对分子束外延As掺杂的HgCdTe材料的热退火进行研究,选取样品编号Gub313-a/-b/-c为同一晶圆上相邻的三个1 cm×1 cm大小的样品。样品组分为0.198,HgCdTe层厚度为6.5 μm。热退火前分别对样品进行As浓度纵向分布的二次离子质谱(SIMS)测试,测试完成后进行热退火工艺,最后再进行SIMS测试,以便最大程度保证实验的可对比性。

图3为不同Hg分压情况下热退火前后的样品As纵向分布的SIMS测试结果。从图中可以看到,样品在不同Hg分压情况下退火前后As的纵向分布变化差别较大。a样品处在真空环境中,退火前两段式的As掺杂分布已经完全融合为一段式分布,整个纵向As的再分布情况十分明显。而c样品处在Hg饱和蒸汽压条件下,退火前后As的分布变化几乎不可见,和前期研究结果相同。b样品通过改变Hg含量来调整退火时所处的Hg分压,约为c样品所处Hg饱和蒸汽压的70%。可以看到,在300 °C退火温度下,其As的纵向扩散距离大约为0.1~0.2 μm(图中以As浓度 $1E16 \text{ cm}^{-3}$ 线下的差异作为扩散距

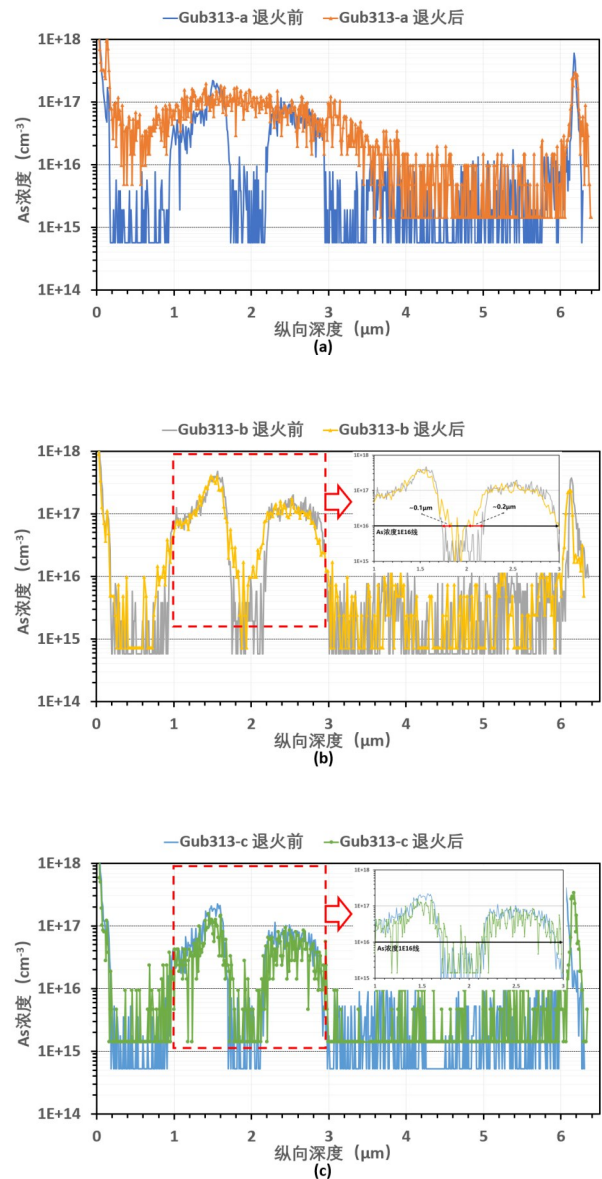


图3 不同Hg分压情况下HgCdTe外延材料退火前后的SIMS结果图

Fig. 3 SIMS results of HgCdTe before and after annealing under different Hg pressures

离的选取标准),超过了前期研究中高温400 °C的扩散距离。这充分说明通过调整退火过程中的Hg分压,可以有效地控制As的纵向扩散,有利于在较低的温度获得有效的结深控制。

根据扩散方程来进行理论拟合计算可以得出As在不同Hg分压300 °C退火条件下扩散系数。热退火过程中As的扩散效应是一准静态过程<sup>[11]</sup>。有如下公式:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (1)$$

写成数值方程,有以下形式:

$$C_j^{n+1} = r_j^n (C_{j-1}^n + C_{j+1}^n - 2C_j^n) + C_j^n + \frac{\Delta t}{4\Delta^2} (C_{j+1}^n - C_{j-1}^n) (D_{j+1}^n - D_{j-1}^n), \quad (2)$$

式中  $r_j^n = D_j^n \frac{\Delta t}{\Delta^2}$ 。其中  $j = 1, 2, 3 \cdots n+1$ ,  $n = 0, 1, 2 \cdots N$ , 这里  $N$  表示积分的次数,总的退火时间  $N\Delta t$ ; 外延层分为  $n+1$  层,  $j$  代表 HgCdTe 中第  $j$  层的位置;  $\Delta$  为  $j$  至  $j+1$  层之间的距离。  $D_j^n$  代表 HgCdTe 在  $n$  时刻  $j$  位置的扩散系数。

表2 三种条件下计算获得的 As 扩散系数

Table 2 Diffusion coefficient of As calculated under three conditions

编号	Hg 压	As 扩散系数	拟合偏差
Gub313-a	0	2.20E-13	1.20E-13
Gub313-b	2.37E+04	1.25E-14	3.50E-15
Gub313-c	3.29E+04	5.10E-15	2.80E-15

对图3中不同 Hg 分压情况下热退火前后杂质 As 浓度纵向分布的 SIMS 测试结果进行计算拟合, 分别得出三种条件下的扩散系数, 如表2所示。图4为不同 Hg 压和计算拟合获得 As 扩散系数的关系图。从图中可以看到, HgCdTe 材料在 300 °C 的 Hg 饱和蒸汽压条件下 As 的扩散系数比较小, 为  $(5.10 \pm 2.80) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。随着 Hg 压的减小, As 的扩散系数随之增加, 当样品处于真空环境下(即 0 Hg 压)其 As 的扩散系数增大明显, 达到  $(2.20 \pm 1.20) \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。研究认为在无 Hg 或缺 Hg 条件下经历过高温退火时, 由于缺 Hg 使样品中产生大量的 Hg 空位, 而在高温退火时杂质 As 很容易进入 Hg 空位, 因此大量的 Hg 空位使得 As 在样品中的扩散大大加快。同时, 从图中还可以看到, Hg 压和 As 扩散系数(指数化)基本成线性关系, 可以较为方便地通过调整工艺参数来优化 PN 结结构。

由此可见, Hg 压对 As 在 HgCdTe 材料中的掺杂结构有比较大的影响, 通过改变 Hg 压可以有效地控制原本杂质 As 在样品中的分布, 改变器件 PN 结的位置参数, 从而改善器件性能。这里通过数值模拟软件, 对 As 分布改变前后的器件暗电流性能进行了初步模拟对比。对比模型参照 As 扩散的实验结果, 取退火后 As 杂质扩散距离为  $0.2 \mu\text{m}$ , 即 PN 结位置远离了原始 As 掺杂损伤区域, 进入 In 掺杂区域。器件模型的组分设为 0.225, 工作温度为 80 K, 为了方便对比, 在拟合中原始 As 掺杂区域的缺陷密度  $N_t$

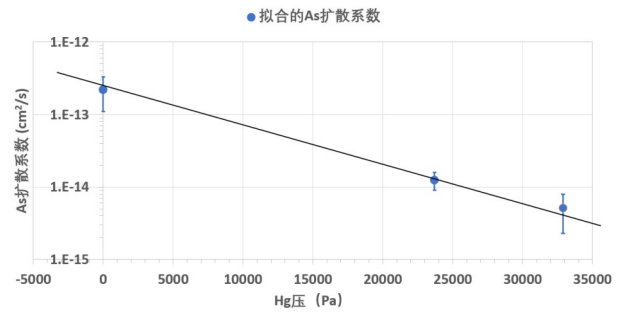


图4 不同 Hg 压和计算拟合获得 As 扩散系数的关系图

Fig. 4 As diffusion coefficients obtained by calculation under different Hg pressures

设为  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ , In 掺杂区域的缺陷密度  $N_t$  设为  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。图5中可见, 经过调控 PN 结位置后的 HgCdTe 器件, 其暗电流密度明显小于原生样品。原生样品的结区处在 As 掺杂损伤区域, 存在大量的缺陷可以作为复合中心以及深能级等, 严重影响暗电流, 劣化了器件性能。

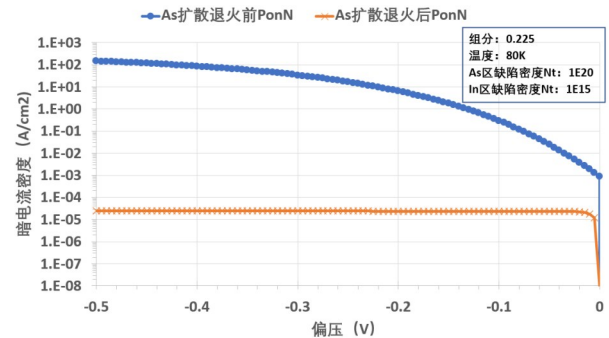


图5 As 扩散退火前后 P-on-N 器件的模拟暗电流密度变化

Fig. 5 Simulated dark current density of P-on-N devices before and after As diffusion annealing

### 3 结论

研究发现, 在热退火过程中, 原位 As 掺杂 HgCdTe 的 As 浓度的大小和纵向分布随着不同的 Hg 分压而发生改变。Hg 空位对杂质 As 在样品中的扩散起到关键的辅助作用。通过对原位 As 掺杂分子束外延的 HgCdTe 材料在不同 Hg 分压高温热退火进行研究, 在较低的退火温度下获得了 As 扩散长度可控且可用的 HgCdTe 材料, 易于形成符合设计参数的 PN 结轮廓。通过理论计算获得了不同 Hg 分压下的 As 扩散系数的规律曲线, 为后续工艺调整提供必要的理论基础。同时, 通过数值模拟对 As 扩散前后的 P-on-N 器件结构进行了暗电流模拟, 从理论上验证了 As 掺杂结深推进工艺的重要性, 为后续新

型焦平面器件的研发提供基础。

## 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), 027001.
- [3] 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
- [4] Wenus J, Rutkowski J, Rogalski A. Analysis of VLWIR HgCdTe photodiode performance [J]. *Opto-Electronics Review*, 2003, **11**(2): 143–149.
- [5] Gilmore A S, Bangs J, Gerrish A. VLWIR HgCdTe detector current-voltage analysis [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1403–1410.
- [6] D'Souza A I, Dewames R E, Wijewarnasuriya P S, *et al.* Current mechanisms in VLWIR Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, **30** (6) : 585–589.
- [7] Destefanis G L. Electrical Doping of HgCdTe by Ion-Implantation and Heat-Treatment [J]. *J Cryst Growth*, 1988, **86** (1–4): 700–22.
- [8] Chen A C, Zandian M, Edwall D D, *et al.* MBE Growth and Characterization of In Situ Arsenic Doped HgCdTe [J]. *J. Electronic Materials*, 1998, Vol. 27 No.6:p595.
- [9] Berding M A, *et al.* Modeling of Arsenic Activation in HgCdTe [J]. *J. Electronic Materials*, 1998, Vol. 27 No.6: p605.
- [10] Shen Chuan, Chen Lu, Bu Shun-Dong, *et al.* Effect of thermal annealing on the interface changes of multi-layer HgCdTe P-on-N materials grown by MBE [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2021, **40**(2).
- [11] Xu Fei Fan, Wu Jun, Wu Yan, *et al.* Diffusion Coefficient of As in HgCdTe Epilayers [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2005, **24**(1).