文章编号:1001-5078(2024)04-0556-05

· 红外材料与器件 ·

# 富汞开管热处理对碲镉汞性能影响的研究

李浩冉,戴永喜,宁 提,马腾达,王 娇,米南阳 (华北光电技术研究所,北京100015)

摘 要:本文采用富汞开管热处理设备对中波 MCT 材料进行 N 型退火,研究并解决了如何控制汞蒸气回流的问题。在相同的退火温度和退火时间,使用开管退火工艺和闭管退火工艺进行了对比实验,研究发现随退火时间的增加,两种工艺处理的芯片霍尔浓度呈下降趋势,载流子迁移率呈上升趋势。当退火温度和退火时间相同时,开管退火工艺的载流子迁移率更高。 对开管退火工艺的芯片进行 I-V 测试和器件组件最终测试,其性能较好。

关键词:富汞开管热处理;汞空位;碲镉汞

中图分类号:TN213;0436

文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2024.04.011

## Study of the effect of heat treatment of mercury-rich open tubes on the properties of MCT

LI Hao-ran, DAI Yong-xi, NING Ti, MA Teng-da, WANG Jiao, MI Nan-yang (North China Research Institute of Electro-Optic, Beijing 100015, China)

**Abstract**: In this paper, the N-type annealing of medium-wave MCT materials is implemented by using mercury-rich open-tube heat treatment equipment, and the problem of how to control the mercury vapor reflux is studied and solved. Comparative experiments are carried out at the same annealing temperature and annealing time using the open-tube annealing process and the closed-tube annealing process, and it is found that with the increase of the annealing time, the Hall concentration of the chips treated by the two processes show a decreasing trend and the carrier mobility show an increasing trend. When the annealing temperature and annealing time are the same, the carrier mobility of the open tube annealing process is higher. The I-V test and the final test of the device assembly of the chip with open-tube annealing process show better performance.

Keywords: mercury-rich open-tube heat treatment; mercury vacancies; mercury cadmium telluride

#### 1 引 言

红外技术在现代战争中发挥了不可替代的作 用,经过数十年的发展,红外技术逐渐成熟,取得了 显著的进步,红外技术为许多国防应用的发展开辟 了新的道路<sup>[1-3]</sup>。为了满足更大范围应用的需求, 提高红外探测器在图像质量、识别和可靠性。世界 各国在大力发展红外探测器,目前红外探测器己经 发展到了第三代,朝着更大规模的焦平面阵列的方 向发展。新一代的红外探测器将具有更高的像素, 更多的频帧,更好的温度分辦率等优势。其中最常 用的红外探测材料是碲镉汞(HgCdTe, MCT) II-VI 族半导体材料。MCT 材料具有直接带隙,有较高的 电子迁移率和低介电系数的特点<sup>[4]</sup>,所制成的红外 探测器具有噪声低、响应时间短和响应频带宽等优 点,被广泛应用在军事、安全、空间和科学等领 域<sup>[5-6]</sup>。因此,尽管第三代红外探测器的材料有很 多种,MCT 材料仍是第三代红外探测器的主要研究 对象。

目前生长 MCT 材料的方法有很多种,例如液相 外延、分子束外延等,其中常用的是水平液相外延法。 相比于其他方法,水平液相外延就有生产效率高,设 备维护和保养简单等优势。但使用此方法在碲锌镉 衬底上生长 MCT 材料,会使材料内部产生大量缺陷。 为了降低这些缺陷,提高 MCT 材料的晶体质量,需要 进行退火处理。退火处理分为高温和低温两步,首先 要将 MCT 材料进行高温热处理,可以有效地消除材 料内部的缺陷,降低位错密度。接下来需要进行低温 热处理,此步可以消除大部分的汞空位,增加 MCT 材 料的载流子迁移率,使材料恢复 N 型。MCT 红外探 测器是利用光伏效应将光转换为电信号,PN 结中产 生的暗电流会对其性能产生较大的影响。近些年对 暗电流的研究有许多,研究表明 MCT 材料的载流子 迁移率对暗电流有较大的影响,会影响到成品器件的 噪声信号和品质因子,MCT 材料中的载流子同样影 响了其少子寿命<sup>[7]</sup>。因此,对 MCT 材料进行 N 型退 火是红外探测器制作过程中重要的一步。

N型退火通常有两种方式,闭管退火工艺和开 管退火工艺。常用的退火方式为闭管退火工艺,传 统的闭管 N 型退火工艺,是将 MCT 材料直接放入石 英管中进行排气、封接、入炉、转炉、开管等,过程较 为复杂,全程需要人工手动操作,存在因操作不当导 致 MCT 材料破裂的风险。开管退火工艺只需要将 芯片依次装进石墨舟中,开管退火炉可以自动运行 程序,极大地提高了生产效率。在闭管退火过程中, MCT 材料会直接接触石英管管壁,造成受热不均匀 从而产生应力,容易破损。石英管对 MCT 材料的尺 寸有限制。闭管退火工艺通过控制添加汞源的量和 调控汞源的温度来达到调节石英管内汞压的目的。 汞源的量是通过汞压计算公式得来的,不同汞压计 算公式之间会有误差。开管退火工艺可以实时监测 腔体内汞蒸气的压强,并且可以随时调控腔体内压 强的变化,相比闭管退火工艺更加精确。因此本次 研究选用开管退火工艺。

#### 2 实 验

本次研究所用的中波 MCT 材料是通过水平液 相外延在碲锌镉衬底上生长的,生长温度为 400 ~ 500 ℃,生长的 MCT 材料厚度为 10~15 µm。

如图 1 所示为本次研究所用开管退火炉的结构 示意图,设备可以通氢气、氩气和氮气等多种气体, 可以同时对上百枚芯片进行退火。设备采用四段温 区控制,其中三段在反应室的管壁,一段在汞源的位 置,可以更方便的控制恒温区和汞源的温度。设备 带有两个压力传感器,分别在反应室和传输室,可以

#### 实时监测、控制反应室的压力。



图 1 开管退火炉的结构示意图 Fig. 1 Schematic structure of open tube annealing furnace

为了验证开管退火工艺的效果,我们同时对芯 片进行了闭管退火工艺。闭管退火工艺的石英管结 构示意图如图2所示,石英管内分为芯片和汞源两 个位置,汞源处的温度低于芯片处温度10~20℃, 防止汞蒸汽扩散凝聚到芯片表面。芯片经过排气、 封接等工序后,放入到高温炉膛,后进行转炉至低温 炉膛,再经过开管等工序后进行下一步工艺。



图 2 闭管退火工艺的石英管结构示意图 Fig. 2 Schematic structure of quartz tube for closed tube annealing process

从近年来对暗电流的研究来说,我们需要通过 退火得到一种高汞空位的 MCT 材料,因此 MCT 材 料进行 N 型退火是为了得到较低的霍尔浓度和较 高的载流子迁移率。为了研究富汞开管退火对芯片 性能的影响,我们分别使用开管工艺和闭管工艺进 行退火。退火分为两步,首先进行高温退火,然后分 别低温退火96 h,72 h,48 h,24 h 和不进行低温退 火。在77 K 的温度下进行霍尔测试,得到霍尔浓度 和载流子迁移率。经过钝化、热处理、光刻和刻蚀等 工序,将其转为 P 型材料并在表面形成需要的图形 结构,在77 K 的温度下对其 I-V 特性进行了表征。 最后将芯片进行互连、背减、封装等工序制备成红外 探测器,并对其性能进行了表征。

#### 3 结果与讨论

在使用开管方式进行退火时,首先要解决的是 汞回流的问题。汞回流问题的产生是由于腔体内温 度分布不均匀,由汞源区受热产生的汞蒸气向上运

动,遇冷而凝结成小汞滴,沿着腔体内壁和石墨舟滑 落。沿着石墨舟滑落的汞滴,会滴落在芯片表面,从 而造成芯片损失。沿着腔体内壁滑落的汞滴则会影 响腔体内的热稳定。最初我们采用了抽真空的方式 进行退火,先后使用机械泵和分子泵进行排气。如 图 3(a) 所示, 我们发现使用真空工艺退火时, 芯片 表面被汞蒸气腐蚀严重,造成了许多大小不一的汞 蚀坑,尤其芯片靠近外面一层,汞蚀坑现象尤为严 重。因此采用了先排真空后通氢气的工艺,在工艺 过程中保持通氢气,并通过压力传感器控制尾排以 保持反应腔内压强的恒定。如图3(b)所示,在通氢 气后可以看出芯片表面汞蚀坑已经大幅度减少,但 是仍然存在。为了彻底根除这一现象,我们设计了 一种特殊的石墨挡板,可以倾斜的放在芯片上方,起 到了保护芯片的作用。如图3(c)所示,在通氢气的 条件下,使用石墨挡板后可以看出芯片表面汞蚀坑 现象已经被彻底消除。本次研究在反应室上部通氢 气,氢气会聚集在反应室上方,有效地减少了汞蒸气 扩散到反应室上方,凝聚滴落这一现象,起到了控制 汞蒸汽回流的作用,并且防止了反应室内的汞氧化, 而石墨挡板起到了引流小汞滴的作用。



Fig. 3 Surface of the chip under different annealing conditions

在解决汞回流的问题后,继续研究了开管退火 工艺中 MCT 材料霍尔浓度和载流子迁移率随低温 退火时间变化的关系。在本次研究中高温退火我们 设置为3h,低温退火为96h、72h、48h、24h和不 进行低温退火,其霍尔浓度和载流子迁移率如表1 所示。从表中我们可以发现,只经过高温退火的 MCT 材料呈P型,经过低温退火后,其霍尔类型开 始转变为N型。霍尔浓度和载流子变化关系如图4 (a)和4(b)所示。从图4(a)和4(b)中我们可以看 出,当低温退火的时间为0~48h时,霍尔浓度变化 的较为剧烈,呈下降趋势,当退火时间增加到72h 后,变化逐渐变缓。随低温退火时间的增加,MCT 材料的霍尔浓度呈现先降低,逐渐保持平稳的L型 趋势,而载流子迁移率的趋势恰好相反。

片号	退火条件	霍尔类型	霍尔浓度	载流子迁移率
K – 11	高温 3h + 低温 96h	Ν	$1.455 \times 10^{14}$	$5.352 \times 10^4$
K – 11	高温 3h + 低温 96h	Ν	1. 507 $\times 10^{14}$	5. $164 \times 10^4$
K – 21	高温 3h + 低温 72h	Ν	2. $175 \times 10^{14}$	4. 737 $\times 10^4$
K – 22	高温 3h + 低温 72h	Ν	2. 577 $\times 10^{14}$	$3.429 \times 10^4$
K – 31	高温 3h + 低温 48h	Ν	6. 753 $\times 10^{14}$	2. $465 \times 10^4$
K – 32	高温 3h + 低温 48h	Ν	7. 063 $\times 10^{14}$	2. 966 $\times 10^4$
K – 41	高温 3h + 低温 24h	Ν	9. 019 $\times 10^{15}$	$1.992 \times 10^4$
K – 42	高温 3h + 低温 24h	Ν	8. $344 \times 10^{15}$	$1.727 \times 10^4$
K – 51	高温 3h	Р	2. $256 \times 10^{16}$	4. 768 $\times 10^3$
K – 52	高温 3h	Р	2. 536 $\times 10^{16}$	4. $605 \times 10^3$

表1 开管退火工艺霍尔浓度和载流子迁移率 Tab.1 Hall concentration and carrier mobility for open tube annealing process

我们继续设置了一组不同低温退火时间的闭管 退火工艺实验作为对照组,本次对照实验退火的温 度和时间与开管退火工艺相同。其霍尔浓度和载流 子迁移率如表2所示,变化关系如图5(a)和5(b) 所示。发现其变化规律和开管退火工艺类似,但在 相同退火条件下,开管退火工艺的芯片呈现出更低 的霍尔浓度和更高载流子迁移率。

当 MCT 材料霍尔类型呈 P 型时,起主导作用的 是汞间隙原子。霍尔类型呈 N 型时,起主导作用的 则为汞空位,因此造成了这种变化。随着退火时间 的增加,汞空位逐渐被补充,霍尔浓度的逐渐降低。 当退火时间增加到 72 h 时,汞空位几乎全部被填 充。因此当退火时间增加到 96 h 时,其霍尔浓度和 载流子迁移率变化较小。这两组实验说明了 MCT 材料经过退火工艺,材料内部的汞原子和外部汞气 氛从一种不平衡状态逐渐通过汞原子的交换作用达 到了一种相对平衡状态。因此,可以通过控制退火 时间的长短,来实现 MCT 材料的"出汞"和"补汞"。



图 4 开管退火工艺霍尔浓度和载流子迁移率随退火时间的变化关系

Fig. 4 Variation of Hall concentration and carrier mobility with annealing time for open tube annealing process

表2 闭管退火工艺霍尔浓度和载流子迁移率

Tab. 2 Hall concentration and carrier mobility for closed tube annealing process

片号	退火条件	霍尔类型	霍尔浓度	载流子迁移率
B – 11	高温 3h + 低温 96h	Ν	$2.475 \times 10^{14}$	2. 065 $\times 10^4$
B – 11	高温 3h + 低温 96h	Ν	$2.013 \times 10^{14}$	$1.654 \times 10^{4}$
B – 21	高温 3h + 低温 72h	Ν	2. 616 $\times 10^{14}$	$1.660 \times 10^4$
В – 22	高温 3h + 低温 72h	Ν	2. 973 $\times 10^{14}$	$1.429 \times 10^4$
B – 31	高温 3h + 低温 48h	Ν	8. $610 \times 10^{14}$	$1.577 \times 10^{4}$
В – 32	高温 3h + 低温 48h	Ν	9. 177 $\times 10^{14}$	$1.220 \times 10^4$
B – 41	高温 3h + 低温 24h	N	$1.026 \times 10^{16}$	$6.682 \times 10^3$
B – 42	高温 3h + 低温 24h	Ν	$1.204 \times 10^{16}$	$2.223 \times 10^3$



图 5 闭管退火工艺霍尔浓度和载流子迁移率随退火时间的变化关系

Fig. 5 Variation of Hall concentration and carrier mobility with annealing time for closed tube annealing process

我们对开管工艺下经过 72 h 低温退火的芯片 进行了 I-V 测试,测试结果如图 6 所示,判定其 I-V 结果较好,可以用来制作红外探测器。最后经过互 连、背减、封装等工序,制作成合格的红外探测器。 如图 7 所示为本次测试的电平图,其测试结果显示, 非均匀性为 3.65 %, 盲元率为 0.12 %。测试结果 表明经过开管退火工艺的芯片性能较好,经过多次 实验证明其工艺较为稳定。







图 7 红外探测器的电平图 Fig. 7 Level diagram of infrared detectors

4 结 论

本文使用开管退火工艺的芯片成功制作了红 外探测器,并对如何控制汞回流和芯片的退火时 间做了研究。研究发现,在反应腔内通入氢气并 使用石墨挡板后,氢气会聚集在反应室上方,减少 了汞蒸气上升遇冷滴落的现象,汞蚀坑基本上被 消除。随退火时间的增加,开管退火和闭管退火 工艺的霍尔浓度呈现下降的趋势,载流子迁移率 呈现上升的趋势。在相同的退火时间下,相比于闭 管退火工艺,开管退火工艺的载流子迁移率较高。对 经过72h低温退火的芯片进行了I-V测试并制作了 红外探测器,其I-V性能较好,非均匀性为3.65%, 盲元率为0.12%。测试结果表明开管退火工艺具 有效率高、工艺稳定的特点,可以满足批量制作红外 探测器的需求。

### 参考文献:

- Reibel Y, Rubaldo L, Vaz C, et al. MCT(HgCdTe) IR detectors:latest developments in France[C]//Electro-Optical and Infrared Systems: Technology and Applications VII. SPIE,2010,7834:161 171.
- Wollrab R, Bauer A, Bitterlich H, et al. Planar n-on-p HgCdTe FPAs for LWIR and VLWIR applications [J].
  Journal of Electronic Materials, 2011, 40:1618 - 1623.
- [3] Johnson S M, Radford W A, Buell A A, et al. Status of HgCdTe/Si technology for large format infrared focal plane arrays [C]//Quantum Sensing and Nanophotonic Devices II. SPIE, 2005, 5732:250 – 258.
- [4] Rogalski A, Ciupa R. Long-wavelength HgCdTe photodiodes: n<sup>+</sup>-on-p versus p-on-n structures [J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(7):3505-3512.
- [5] Mollard L, Destefanis G, Bourgeois G, et al. Status of pon-n arsenic-implanted HgCdTe technologies [J]. Journal of Electronic Materials, 2011, 40:1830 - 1839.
- [6] Baier N, Mollard L, Gravrand O, et al. Very long wavelength infrared detection with p-on-n LPE HgCdTe[C]// Infrared Technology and Applications XXXVIII. SPIE, 2012,8353:932-943.
- [7] Shen Chuan, Liu Yangrong, Sun Ruiyun, et al. Influence of different passivation layer structures on the thermal annealing Hg vacancy modulation of HgCdTe[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2022, 41(2):425 - 429. (in Chinese)

沈川,刘仰融,孙瑞赟,等.不同钝化层结构对 HgCdTe 热退火 Hg 空位调控影响[J]. 红外与毫米波学报, 2022,41(2):425-429.