

文章编号:1001-5078(2025)01-0081-04

· 红外材料与器件 ·

退火对碲镉汞材料的影响

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

摘要:本文通过改变碲镉汞材料退火的汞量,研究了汞蒸气压对碲镉汞材料表面形貌、位错密度、晶体质量及电学特性的影响。研究发现,在3倍正常汞量条件下退火后,表面形貌平坦,粗糙度(Ra)达到了0.235 nm,晶体质量最低降至44.7 arcsec,位错密度降低至 $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。霍尔测试结果表明该材料已经完全转变为N型。

关键词:汞蒸气压;位错密度;霍尔测试

中图分类号:TN205;TN213 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2025.01.012

Effect of annealing on HgCdTe materials

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

Abstract: In this paper, the effects of mercury vapor pressure on the surface morphology, dislocation density, crystal quality and electrical properties of CdTe materials are investigated by varying the amount of mercury used for annealing of CdTe materials. It is found that after annealing at three times the normal mercury amount, the surface morphology is flat, the roughness (Ra) reaches 0.235 nm, and the crystal mass decreases to a minimum of 44.7 arcsec dislocation density to $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. The Hall test results show that the material has been completely transformed to N-type.

Keywords: mercury vapor pressure; dislocation density; Hall test

1 引言

经过数十年的发展,红外探测技术取得了显著的进步,向SWaP(更小的尺寸,更轻的重量和更低的功耗)方向发展,对红外探测器的性能提出了新的要求^[1-2]。结构和电学性能高度均匀的HgCdTe材料对于红外探测器的制造至关重要,对HgCdTe材料进行退火是改善其结构和电学性能的重要途径^[3]。

HgCdTe膜层的N型载流子浓度通常由汞间隙原子控制,汞间隙原子是通过在HgCdTe膜层进行富汞退火引入的。HgCdTe材料出炉后需要在水中快速冷却,以此来冻结膜层中的载流子。即使样品放入水中快速冷却,由于冷却过程中的不平衡性,在

膜层表面也会出现微观的电学变化,而HgCdTe材料的电学性质受到位错密度的影响。位错密度会影响载流子寿命,位错密度较大会导致产生较低的载流子迁移率,较大的暗电流并降低探测器的性能^[4]。

本文详细的研究了汞量对HgCdTe材料性能的影响。通过改变石英管内的汞量对HgCdTe材料的表面形貌、位错密度、晶体质量及电学特性进行了研究。

2 实验方案

本研究使用的HgCdTe材料是在碲镉汞衬底上通过液相外延生长的,HgCdTe材料厚度约为10~20 μm 。将同一片材料片等分成四份,分别将四片

材料分别放入同一种规格的石英管中,分别命名为 S-1、S-2、S-3、S-4,以排除由于 HgCdTe 材料本身和外界因素带来的误差,方便进行对比。

根据 Steininger^[5]的汞压和温度关系式,计算出在不同退火温度下所需汞压:

$$\ln P_{\text{Hg}} = 11.27 - 7149/T$$

其中, P_{Hg} 为汞压, T 为温度。

根据下方计算公式进行汞量的计算。

$$m_{\text{Hg}} = 200.6 \cdot V \cdot P_{\text{Hg}}/8.31/T$$

其中, m_{Hg} 为饱和蒸汽压需要添加的汞量; V 为石英管的体积。

本次试验添加的汞量如表 1 所示。

表 1 不同片号对应的退火汞量

Tab. 1 Amount of annealed mercury corresponding to different sheet numbers

片号	汞量
S-1	无汞
S-2	正常汞量
S-3	3 倍正常汞量
S-4	10 倍正常汞量

如图 1 所示,首先在石英管内装上汞,将 HgCdTe 材料放入石英管内距离汞源 10 cm 的位置。用高真空排气台抽真空至 1×10^{-4} Pa 以下,用氢气和氧气的混合气体进行高温封接,使石英管完全闭

合。然后将石英管放入退火炉中,汞源位置的温度需要比芯片位置低 30 °C。出炉后将石英管放入液氮中进行急速冷却,后将材料片取出。使用 Chen 腐蚀液^[6]对 HgCdTe 材料进行了腐蚀。



图 1 石英管内材料片与 Hg 位置示意图^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of the position of the material sheet in the quartz tube with Hg

采用 X 射线衍射仪(XRD)对 HgCdTe 材料的晶体质量进行了表征,采用光学显微镜对 HgCdTe 材料表面进行了观察并将蚀坑密度(EPD)进行了统计、通过原子力显微镜(AFM)对表面的粗糙度进行了测试、通过霍尔效应测试仪对霍尔系数和载流子迁移率进行了分析。

3 结果与讨论

3.1 霍尔测试

首先对在不同汞量下退火的实验片进行了霍尔测试。半导体霍尔效应测试被广泛用来测试半导体材料的电学特性如电阻率、霍尔系数、载流子浓度及迁移率等。本次霍尔测试分别测量温度为 77 K 磁场强度为 0.1 T 和 1 T 下的霍尔系数(R),取 $b = R_{0.1}/R_1$ 。若 $R_{0.1} < 0, R_1 < 0, b < 1.3$,则为 N 型,其余情况均为 P 型。本次测量的结果如表 2 所示。

表 2 不同磁场强度下电阻率、霍尔系数、载流子浓度及迁移率

Tab. 2 Resistivity, Hall coefficient, carrier concentration and mobility at different magnetic field strengths

	磁场强度/T	电阻率	霍尔系数	导电类型	载流子浓度	迁移率	b
S-1	0.1	1.413	6.978×10^2	P	8.946×10^{15}	4.938×10^2	1.06
	1	1.425	6.565×10^2	P	9.509×10^{15}	4.634×10^2	
S-2	0.1	2.198×10^1	-5.808×10^4	N	6.712×10^{13}	4.293×10^3	1.32
	1	3.262×10^1	-4.400×10^4	N	1.446×10^{14}	1.979×10^3	
S-3	0.1	1.940×10^1	-6.509×10^4	N	6.571×10^{13}	6.012×10^4	1.09
	1	3.332×10^1	-5.972×10^4	N	1.045×10^{14}	3.197×10^4	
S-4	0.1	3.324×10^1	-2.310×10^4	N	2.702×10^{14}	6.997×10^2	0.46
	1	3.817×10^1	-4.956×10^2	N	1.259×10^{14}	1.510×10^2	

在退火前在对实验片进行了霍尔测试,结果为载流子浓度: 6.841×10^{16} ,迁移率: 2.991×10^2 。可以发现在没有添加汞退火的条件下,载流子浓度略微下降,迁移率略微上升,说明了在无汞环境下经过高温退火,HgCdTe 材料自身进行了缺陷的修复,高

温退火对缺陷的修复有一定作用。当添加正常的汞量时,载流子浓度有大幅度的降低,迁移率大幅度上升,汞间隙原子进入了材料片内部,填补了汞空位修复了缺陷。 b 为 1.32,接近于临界值,说明材料片没有彻底转为 N 型。当添加 3 倍正常汞量的汞,霍尔

浓度和迁移率相比于添加正常汞量有一定改善, b 为 1.09, 说明 HgCdTe 材料吸收的汞间隙原子趋于平衡状态, HgCdTe 材料已经完全由 P 型转为 N 型。当添加 10 倍正常汞量的汞时, 材料片表面遍布汞蚀坑, 已经不能正常进行霍尔测试。

3.2 表面形貌

由于样品在高温的条件下需要长时间持续加热, 汞间隙原子进入了材料内部, 因此汞量的多少对 HgCdTe 材料表面形貌造成了影响。如图 2 (a) 所示, 当不添加汞时, 在经过长时间退火表面出现变得粗糙并且出现了较多缺陷。这是由于碲镉镉衬底和 HgCdTe 材料之间存在晶格失配, 在接触层存在大量的位错和缺陷, 经过高温退火, 位错和缺陷逐渐向表面缓慢移动, 因此表面形貌变得较差。如图 2 (b) 所示, 随汞量的增加, 表面形貌逐渐平坦, 说明汞间隙原子参加了缺陷的修复的过程, 促进了位错的湮灭。然而在退火过程中使用过量的汞, 则会极容易在样品上产生由于汞蒸汽凝结而导致的缺陷, 材料表面会出现汞蚀坑现象(图 2 (d))。

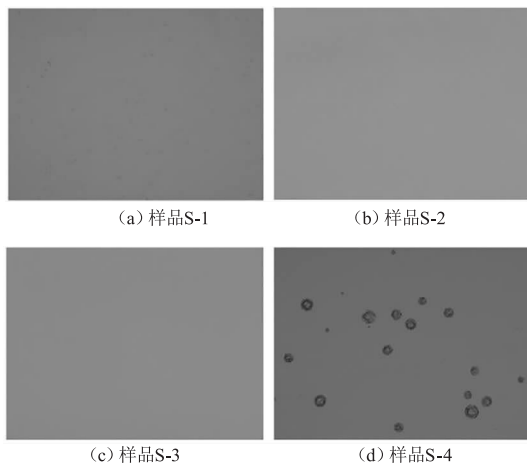


图 2 经过退火后 HgCdTe 材料的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of HgCdTe material after annealing

研究表明, 当汞量不足时, HgCdTe 材料表面会变得粗糙。当添加过量的汞时, 汞蒸气冷凝造成的缺陷会损坏表面。为了进一步对 HgCdTe 材料的形貌进行观察, 我们对其进行了 AFM 测试, 如图 3 (b) 所示, 发现当不添加汞时, 表面粗糙度的 R_a 达到了 1.35 nm。当添加汞后, 表面逐渐变得平坦, 粗糙度的 R_a 最低达到了 0.235 nm, 这与 SEM 观察的结果一致。薄膜的表面形貌对高温退火的汞蒸汽压非常敏感, 因此选择合适的汞量至关重要。

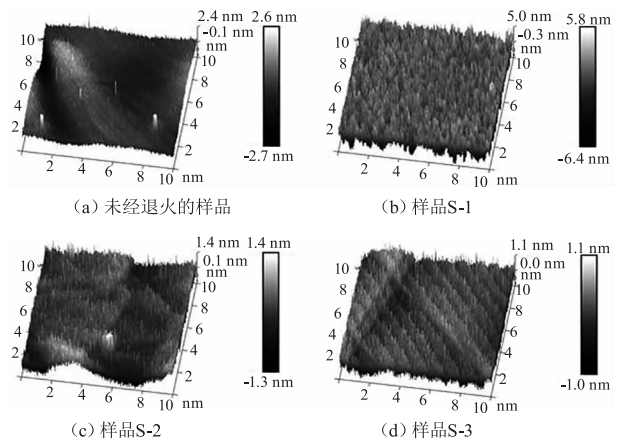


图 3 AFM 测试结果 3D 图

Fig. 3 3D diagrams of AFM test results

3.3 EPD 统计

使用 Chen 腐蚀液对样品 S-1、S-2、S-3、S-4 进行了腐蚀, 在光学显微镜下对 EPD 进行了观察和统计。如图 4 所示, 所有的 EPD 为沿 $\langle 111 \rangle$ 方向排列三角形形状。经过统计位错密度分别为: (a) $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$; (b) $1.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$; (c) $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$; (d) $9.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。随着高温退火时汞量的增加, Hg 间隙原子通过表面进入到材料内部, 填补了 Hg 空位, 促进了缺陷的湮灭, 使位错密度有一定程度的降低。但随着过量的汞加入, 间隙中存在过量的 Hg 间隙原子, 破坏了材料内部的平衡状态, 导致 EPD 有所增加。样品 S-4 经过腐蚀后, 没有发现汞蚀坑, 证实了汞蚀坑仅存在 HgCdTe 材料表层, 对材料内部没有影响。

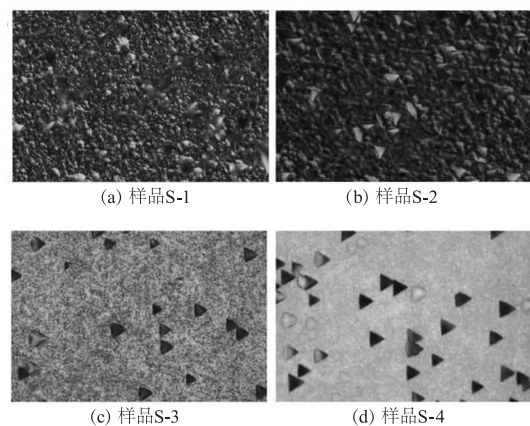


图 4 经过 Chen 腐蚀液腐蚀后 EPD 分布示意图

Fig. 4 Schematic diagram of EPD distribution after corrosion with Chen etching solution

3.4 XRD 测试

对经过高温退火后不同汞量的 HgCdTe 材料进行了半峰宽测量, 结果如图 5 所示。退火前原始片的

半峰宽数值高达 60 arcsec, 样品 S-1 的半峰宽基本和退火前保持一致, 高温退火只能促进 HgCdTe 晶体组分的重新分布和再生长, 并不能提高晶体质量。随 HgCdTe 材料的退火汞量的增加, 半峰宽呈现出变窄的趋势, 最低降至 44.7 arcsec。在添加汞高温退火

后, 汞间隙原子参加了 HgCdTe 材料的再生长, 促进了组分的重新分布。表明添加汞高温退火可以在一定程度上可以降低 HgCdTe 材料位错和缺陷, 提高晶体质量。想要进一步提高 HgCdTe 材料的晶体质量需要针对不同组分、波长的材料选择合适的汞量。

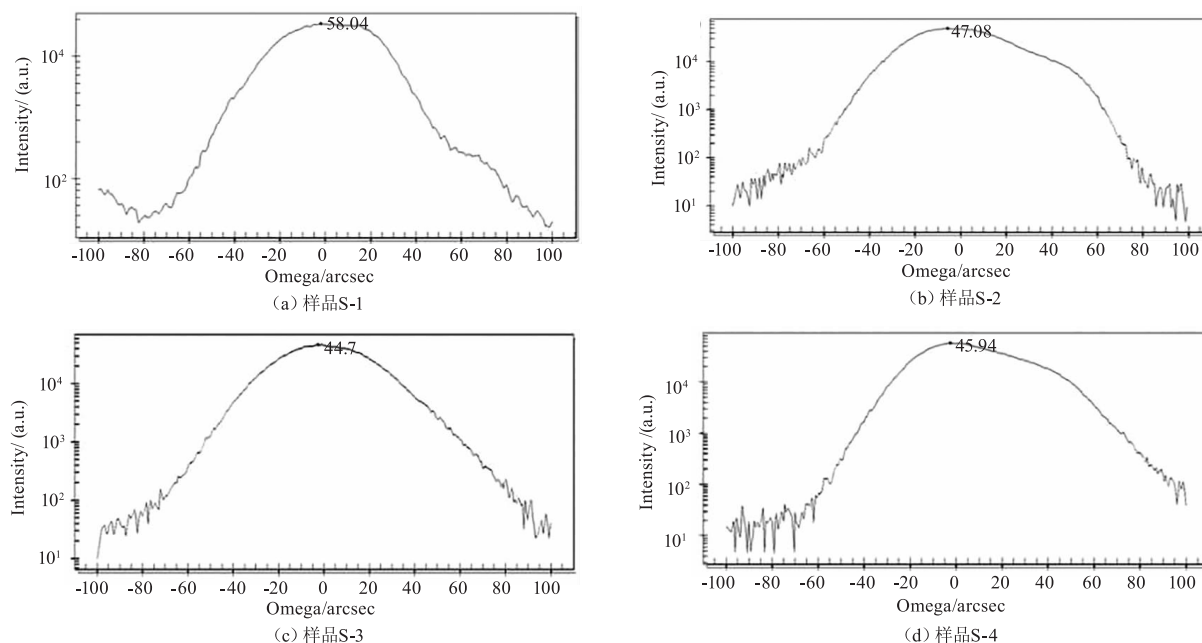


图 5 经过不同汞量退火的 HgCdTe 半峰宽图

Fig. 5 Half peak width plots of HgCdTe after annealing with different amounts of mercury

4 结 论

本文通过改变退火时添加的汞量, 研究了汞蒸汽压对 HgCdTe 材料表面形貌、位错密度、晶体质量及电学特性的影响。研究发现当添加 3 倍正常汞量的汞时, 可以使 HgCdTe 材料从 P 型完全转变为 N 型, 材料的位错密度降低至 $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。XRD 测试结果显示, 当添加汞后, HgCdTe 材料的晶体质量得到了显著的提高, 半峰宽最低降至 44.7 arcsec。SEM 测试结果发现随着汞量的增加, HgCdTe 材料表面变得平坦, 但是要避免汞蚀坑的出现。因此添加汞量需要根据不同组分的材料进一步进行调节。

参考文献:

- [1] Lutz H, Breiter R, Eich D, et al. Improved high performance MCT MWIR and LWIR modules[J]. Infrared Technology and Applications XLV, 2019, 11002.
- [2] Kerlain A, Brunner A, Sam-Giao D, et al. Mid-wave HgCdTe FPA based on P on N technology: HOT recent developments. NETD; dark current and 1/f noise consid-

erations[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(9):4557-4562.

- [3] Izhnin I I, Fitsych O I, Swiątek, Z, et al. Effect of annealing on the structural properties of arsenic-implanted mercury cadmium telluride[J]. Opto-Electronics Review, 2019, 27(1):14-17.
- [4] Brill G, Farrell S, Chen Y P, et al. Dislocation reduction of HgCdTe/Si through Ex situ annealing[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(7):967-973.
- [5] Steininger J. Hg-Cd-Te phase diagram determination by high pressure reflux[J]. Journal of Electronic Materials, 1976, 5(3):299-320.
- [6] Chen J S. Etchant for revealing dislocations in II-VI compounds: US4897152[P]. [1989-02-27].
- [7] LIHaoran, DAI Yongxi, NING Ti, et al. Study on the effect of heat treatment on the performance of mercury cadmium telluride in mercury-rich open tubes[J]. Laser & Infrared, 2024, 54(4):556-560. (in Chinese)
李浩冉, 戴永喜, 宁提, 等. 富汞开管热处理对碲镉汞性能影响的研究[J]. 激光与红外, 2024, 54(4):556-560.