

文章编号:1001-5078(2024)08-1258-05

· 红外材料与器件 ·

高质量碲镉汞双层异质结材料制备

郝斐,折伟林,杨海燕,刘兴新,胡易林,邢晓帅,刘世光,王鑫,孙浩
(华北光电技术研究所,北京 100015)

摘要:本文重点介绍了富汞垂直液相外延技术,在对该技术进行研究时,提出了一种温场优化方法和一种生长方法来提升材料质量和工艺稳定性。最后介绍基于双层异质结材料采用台面结器件加工等碲镉汞探测器组件制备方法,制备中波、长波和甚长波碲镉汞探测器组件的进展情况。

关键词:碲镉汞;富汞垂直液相外延;p-on-n型异质结

中图分类号:TN305;TN213 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2024.08.012

Preparation of high-quality mercury cadmium telluride double-hetero structure materials

HAO Fei, SHE Wei-lin, YANG Hai-yan, LIU Xing-xin, HU Yi-lin,
XING Xiao-shuai, LIU Shi-guang, WANG Xin, SUN Hao
(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: This paper focuses on the technology of mercury cadmium telluride (MCT) vertical liquid phase epitaxy, in which a temperature field optimization method and a growth method are proposed to improve the material quality and process stability. The progress in the preparation of mid-wave, long-wave, and very long-wave MCT detector components is based on double-hetero structure materials using methods such as tabletop junction device processing.

Keywords: MCT; vertical liquid phase epitaxy; p-on-n type heterojunction

1 引言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料是一种直接带隙半导体材料,通过调整材料镉组分 x , 可以调整材料的禁带宽度,这种材料可以覆盖整个红外波段,因此成为制备红外探测器的理想材料。自 20 世纪 70 年代以来,它已被广泛应用于制造各种类型的红外探测器^[1]。对于碲镉汞红外焦平面探测器来说,主要有 n-on-p 型和 p-on-n 型两种技术路线,其中 n-on-p 型主要技术路线是 B+ 注入形成平面结,然而传统的 n-on-p 型由于材料中存在汞空位,汞空位会导致深能级产

生,降低电子寿命,使得器件暗电流增加。p-on-n 型则具有少子寿命长,低暗电流等优点^[2]。

p-on-n 型的可以分为 As 注入成结的平面结器件和垂直液相外延 As 掺杂的双层异质结台面结器件。碲镉汞双层异质结器件具备以下优点:首先,采用富汞垂直液相外延的方式进行 As 原位掺杂,与离子注入的方式相比,该方法能够避免注入带来的损伤,降低 p-n 结耗尽区以及表面复合电流,同时减少缺陷辅助隧穿电流密度^[3-5];其次,利用宽带隙的 p 型层和窄带隙的 n 型层之间形成

势垒,可阻挡在吸收层的光生载流子的多子越过势垒被读出电路收集,同时有助于吸收层的少子通过空间电荷区被读出电路收集;最后,碲镉汞双层异质结台面器件的n型吸收层具有较低的多数载流子浓度和较长的少数载流子寿命,使其具有较大的 R_0A 值^[6]。

p-on-n器件结构主要是针对长波和甚长波的碲镉汞器件需求发展起来,主要是针对抑制器件的产生一复合电流而提出的,通过设计将n型层光敏区域的载流子浓度控制到一个较低水平,这样材料的少子寿命和扩散长度等性能指标均优于p型材料,器件的漏电流可以做得更小。碲镉汞双层组分异质结器件结构如图1所示,该工艺以美国Raytheon公司为代表,Raytheon公司使用水平液相外延技术在碲镉汞衬底上生长掺In的n型碲镉汞薄膜,随后通过垂直液相外延技术生长掺As的p型碲镉汞薄膜,形成p-on-n碲镉汞器件结构^[7]。

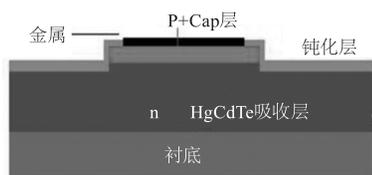


图1 p-on-n台面异质结探测器的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of p-on-n surface heterojunction detector

2 实验方案

本文采用水平液相外延和垂直液相两种工艺生长外掺杂的p-on-n型双层异质结薄膜材料:其中n型吸收层由富碲水平液相外延制备,其典型厚度 $10 \sim 20 \mu\text{m}$,In掺杂浓度控制在 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 到 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,p型cap层由富汞垂直液相外延制备,其厚度为 $2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$,As掺杂浓度为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。再经过腐蚀台面、钝化膜生长、金属电极生长和制备钢柱、倒装互联等工艺,获得了p-on-n台面异质结的器件。

2.1 n型吸收层材料制备

富碲水平液相外延技术是实现外掺杂的有效方法,。由于In在富碲生长溶液中具有高溶解度且不影响溶液性质,掺杂过程简单,无需热激活即可实现In的完全激活。基于以上优点,这种掺杂方法已成为制备碲镉汞探测器的主要n型掺杂技术。n型材料的掺杂浓度控制在 $5 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的范围内,低于p型掺杂的 $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,有助于

有效控制暗电流和光电流,从而提高探测器的 R_0A 值,使其性能优于n-on-p同质结构。

2.2 p型cap层材料生长

在碲镉汞外延材料的制备过程中,p型材料的掺杂技术相当具有挑战性。传统方法通过调节汞空位浓度来控制载流子浓度,但会导致Shockley-Read-Hall(SRH)复合中心的形成,从而缩短材料的少子寿命。本研究采用富汞垂直液相外延技术,能够在生长过程中实现原位As掺杂并激活,在高压富汞的环境下,As可以做到接近100%激活。

2.3 中波、长波碲镉汞探测器台面型器件加工

采用台面结器件工艺制备探测器阵列,长波器件规模 640×512 ,像元间距 $15 \mu\text{m}$,中波器件规模 1280×1024 ,像元间距 $15 \mu\text{m}$ 。

3 实验结果

3.1 n型吸收层材料生长

采用富碲水平液相外延生长In掺杂n型层材料,该技术较为成熟,对该材料进行霍尔测试,材料表现为p型,这是由于原生材料中Hg空位浓度较高,因此需要进行退火消除Hg空位,退火后材料霍尔测试结果见表1,图2为In掺杂n型材料SIMS测试结果,从测试结果可以看出In掺杂浓度在 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右,与载流子浓度相接近,也可以证明In掺杂在n型层材料生长过程中较容易实现,且100%激活。

表1 In掺杂n型材料霍尔测试结果

Tab.1 Hall test results of In-doped n-type material

类型	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
n	1.0190×10^{15}	9.7015×10^4

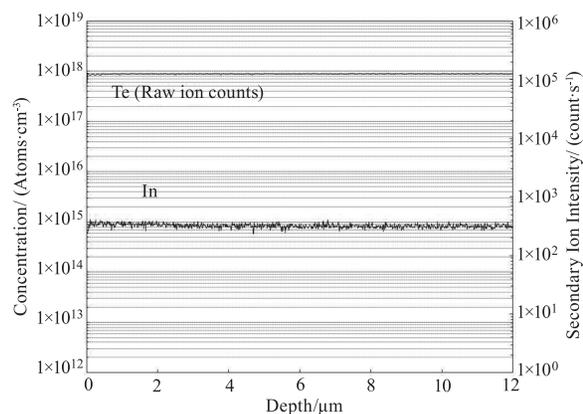


图2 In掺杂n型材料SIMS测试结果

Fig.2 SIMS test results of In-doped n-type material

3.2 p 型 cap 层材料生长

富汞垂直液相外延的难点技术之一是如何控制外延过程的生长温度。由于必须要在高汞压下, As 才能占据 Te 位, 形成受主杂质。高汞压引发的汞回流现象, 由生长区高温导致的汞蒸气压增大引起。随着供蒸汽上升至低温区域并凝结, 随后再次蒸发, 形成循环的汞回流。凝结后的部分汞珠附着在反应管壁上, 汞珠的分布和加热的过程均会影响生长过程中的汞回流状态, 进而导致系统温度的不稳定。为了克服该难点, 一方面缩短汞回流区域长度, 另一方面采用多段式降温生长方式工艺方法, 即设置比实际生长温度高 7 ~ 15 °C 的预生长态温度 (如图 3 所示), 通过调整该阶段的降温速率来达到外延过程的生长曲线可重复性。

富汞垂直液相外延的难点技术之二是富汞条件下, 溶质镉在汞中的溶解度极低, 如图 4 所示, 从图 5 的富汞液相外延生长相图中可以看出镉含量变化 0.001 %, 将会导致材料的生长温度发生偏移, 影响工艺的重复性。为了克服该难点, 设计了一种生长方法, 提高了工艺重复性。

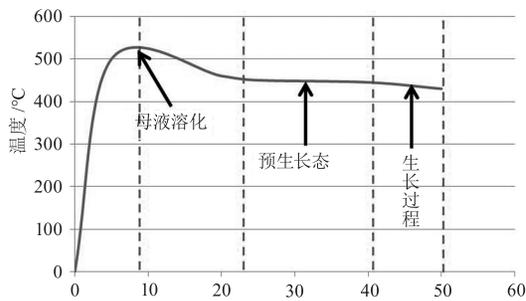


图 3 垂直液相外延生长示意图

Fig. 3 Schematic diagram of vertical liquid phase epitaxial growth

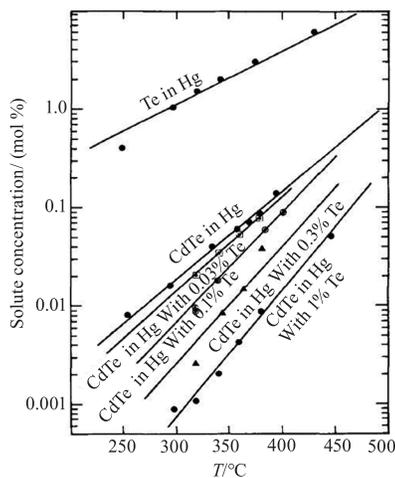


图 4 Cd 在 Hg 中的溶解度

Fig. 4 Solubility of Cd in Hg

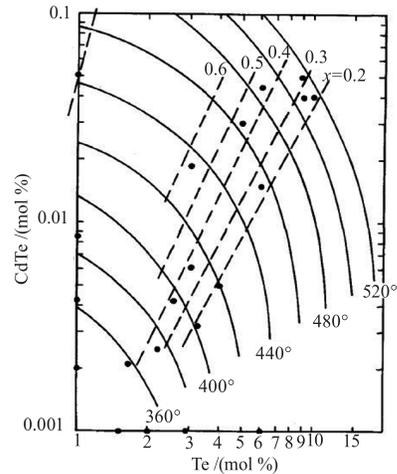


图 5 富汞液相外延生长相图

Fig. 5 Experimentally determined phase diagram for the Hg-rich corner

基于上述技术突破, 由单次生长一片材料到现在单次生长多片材料, 图 6 是一次生长获得多片的碲镉汞双层异质结材料与之前一次一片材料碲镉汞双层异质结材料表面形貌对比, 可以看出单次多片生长材料表面无母液滴残留, 外延材料表面光洁平整, 且不存在宏观波纹与单次生长一片并无差异, 图 7 给出了批量化生长的碲镉汞双层异质结材料图。

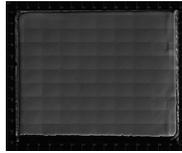
表 2 给出了单次生长多片材料的组分和厚度值, 可以看出单次多片材料间组分、厚度无明显差异, 与单次生长一片材料相比其和组分和厚度标准偏差相近。富 Hg 生长方式对温度的敏感性大于富 Te 生长, 同样的组分下, 富 Hg 生长溶液中单位降温值引起的组分变化值 (dx/dT) 是富 Te 生长的两倍多, 外延层组分渐变与固相线斜率、降温速率 (dx/dT) 以及生长速率 (dt/dT) 有关, 如下式所示:

$$dx/dt = (dx/dT) \times (dt/dT) \quad (T \text{ 为温度, 单位为 } ^\circ\text{C}, t \text{ 为薄膜厚度, 单位为 } \mu\text{m})$$

生长速度与过冷度、熔体尺寸以及生长相图等相关, 限制汞回流区长度、多段式降温生长降低了生长阶段的温度扰动, 因此单次生长多片材料与单次生长一片材料的厚度和组分并无差异, 同时由于生长方式改进, 其均匀性有所提升。



(a) 单次多片碲镉汞双层异质结材料的形貌



(b) 单片富汞垂直液相外延材料的形貌

图6 富汞垂直液相外延材料的形貌

Fig.6 Morphology of mercury-rich vertical liquid phase epitaxy materials

表2 同一次工艺生长的多片p型层液相外延材料

Tab.2 Multiple p-type layer liquid phase epitaxial materials grown in the same process

参数	1#	2#	3#	单片一片
镉组份均值	0.3872	0.3806	0.3768	0.3825
标准偏差	0.0042	0.0050	0.0047	0.0055
厚度均值	2.4393	2.5064	2.7603	2.6983
标准偏差	0.3154	0.2703	0.3056	0.3631

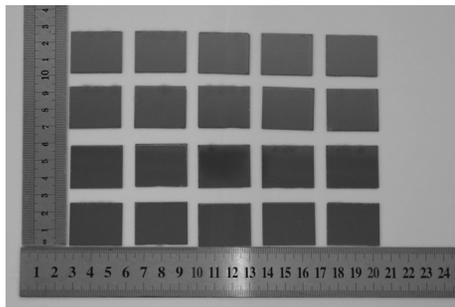


图7 批量化生长的碲镉汞双层异质结材料

Fig.7 Batch grown HgCdTe double-layer heterojunction materials

图8给出了双层异质结材料的As掺杂浓度SIMS测试结果,从图中我们可以看出,p型层厚度为2~3 μm,As掺杂浓度为 $5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,与设计目标相符。

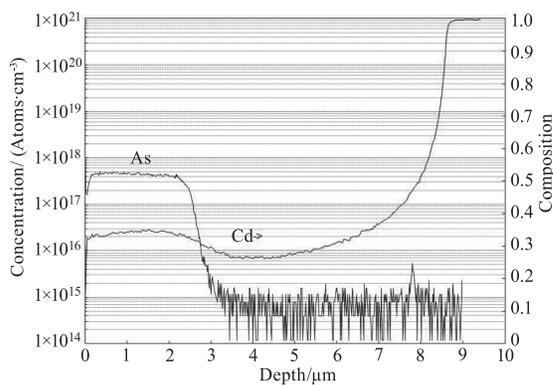


图8 双层异质结材料As掺杂浓度SIMS测试结果

Fig.8 SIMS test results of As doping concentration in double-layer heterojunction material

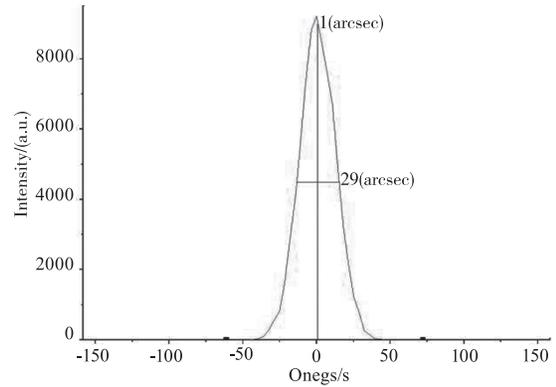


图9 双层异质结材料半峰宽测试结果

Fig.9 Half-width test results of double-layer heterojunction materials

图9给出了双层异质结材料的半峰宽测试结果,半峰宽约为29",表明材料晶格质量较好。图10给出技术提升前后的碲镉汞双层异质结材料半峰宽测试结果对比,提升后材料平均半峰宽下降10",表明材料晶体质量更高。

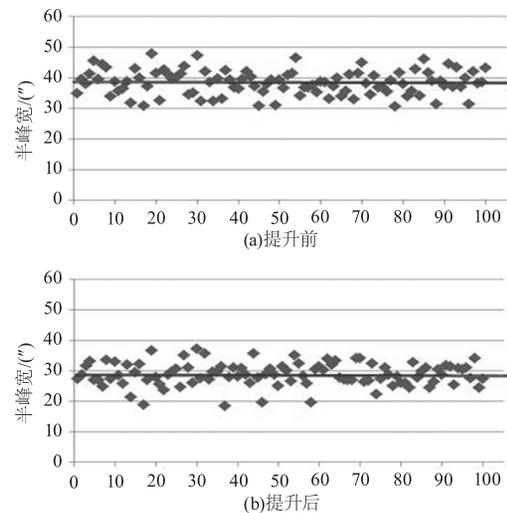


图10 半峰宽测试图

Fig.10 Half-width test graph

3.3 器件测试结果

通过p-on-n双层异质结材料生长、p-on-n型台面器件制备等关键技术,成功研制出长波 $640 \times 512 \sim 15 \mu\text{m}$ 器件,长波器件的相关测试结果见图11,器件性能稳定,盲元率在0.2%以内,截止波长 $9.7 \mu\text{m}$ 。

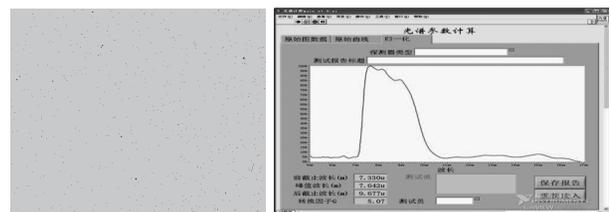


图11 长波组件盲元图和波长测试结果

Fig.11 Blind element diagram and wavelength of LWIR

利用上述技术路线进行了长波、甚长波以及高温工作器件的制备并进行了暗电流测试,与国际水平^[3]进行了对比,如图 12 所示。可以看到,制备出了 p-on-n 异质结器件长波器件相比于 n-on-p 的长波器件暗电流下降约 2 个数量级。甚长波器件、高温工作器件、长波器件的暗电流水平与 RULE07 规则很好的吻合。

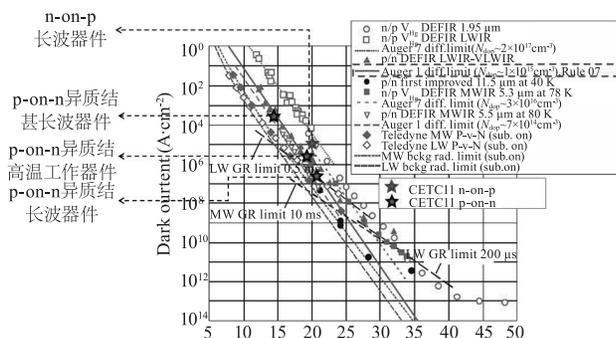


图 12 暗电流水平与国际水平对比

Fig. 12 Comparison of dark current levels with international standards

4 总结

综上所述,本文重点研究了富汞垂直液相外延技术,通过限制汞回流区长度和优化生长过程,克服了汞回流造成的外延生长过程温度波动,设计采用一种生长方法提升工艺重复性,突破富汞垂直液相外延批量生产工艺。同时采用了 p-on-n 双层异质结技术路线,开展了中、长波、甚长波碲镉汞探测器芯片制备技术的研究,器件暗电流水平与 RULE07 很好符合。后续可将材料规格扩展至 80 mm × 80 mm,器件阵列规模扩展至 4096 × 4096,波长覆盖短波至甚长波。

参考文献:

- [1] Mollard L., Destefanis G., Bourgeois G., et al. Status of p-on-n arsenic-implanted HgCdTe technologies [J]. Journal of Electronic Materials, 2011, 40(8): 1830 - 1839.
- [2] Hess G. T., Sanders T. J. HgCdTe double-layer heterojunction detector device [J]. Proceedings of SPIE - the International Society for Optical Engineering, 2000, 4028: 353 - 364.
- [3] Wenus, Jakub, Rutkowski, et al. Two-dimensional analysis of double-layer heterojunction HgCdTe photodiodes [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2001, 48(7): 1326 - 1332.
- [4] Chu Junhao, Physics of narrow gap semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 2005: 467 - 470. (in Chinese)
褚君浩. 窄禁带半导体物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 467 - 470.
- [5] Koestner R., J., Schaake H., F. Kinetics of molecular-beam epitaxial HgCdTe growth [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 1988, 6(14): 2834 - 2839.
- [6] Lyon T. J. D., Rajavel R. D., Wu O. K., et al. Direct mbe growth of HgCdTe (112) IR detector structures on si (112) substrates [C] // SPIE's 1995 International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation, 1995.
- [7] Gravrand O., Mollard L., LARGERON C., et al. Study of lwir and vlwir focal plane array developments: comparison between p-on-n and different n-on-p technologies on lpe HgCdTe [J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38(8): 1733 - 1740.