

〈材料与器件〉

## 分子束外延中波红外碲镉汞原位 p-on-n 技术研究

覃 钢, 李东升, 李雄军, 李艳辉, 王向前, 杨 彦, 铁筱莹, 左大凡, 薄俊祥

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 研究分析了采用 MBE 技术外延中波碲镉汞薄膜原位 p-on-n 材料生长结构及掺杂浓度。掌握了 MBE 碲镉汞原位 p-on-n 薄膜材料的生长温度、掺杂浓度和 p-n 结界面的控制技术, 研究了原位 p-on-n 材料杂质的电学激活退火技术。利用傅里叶变换红外透过测试拟合得到了材料的组分、厚度均匀性, 利用 X-ray 双晶衍射测试结果分析了晶体质量, 并统计了材料的 EPD 值。利用 SIMS 测试分析了材料中杂质分布状况和浓度, 对台面器件 *I-V* 特性曲线进行了测试分析。

**关键词:** 分子束外延; 碲镉汞; 原位 p-on-n; *I-V* 曲线

中图分类号: TN304 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2016)10-0820-05

## Research on the Technique of in-situ p-on-n MWIR-MCT by MBE

QIN Gang, LI Dongsheng, LI Xiongjun, LI Yanhui, WANG Xiangqian,

YANG Yan, TIE Xiaoying, ZUO Dafan, BO Junxiang

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** This paper analyzed the in-situ p-on-n HgCdTe thin film growth structure and the doping concentration. The controlling methods of growth temperature, doping concentration and p-n interface of in-situ p-on-n thin film were obtained, as well as the in-situ p-on-n thin film annealing technology for exiting the impurity was studied. FTIR characteristic was used to analyze the uniformity of composition and thickness, X-ray double crystal diffraction was used to analyze the quality of the crystal, and the EPD was counted. The impurity distribution profile and concentration were tested by SIMS, and the *I-V* curve of the mesa device was measured and analyzed.

**Key words:** molecular beam epitaxy,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , in-situ p-on-n, *I-V* curve

### 0 引言

1959 年 Lawson 发明了碲镉汞 ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , 或 MCT) 红外材料。碲镉汞是一种具有闪锌矿结构、禁带宽度连续可调的直接带隙三元化合物半导体。改变组分  $x$ , 其禁带宽度满足  $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $3\sim 5\ \mu\text{m}$  和  $8\sim 14\ \mu\text{m}$  三个大气窗口的红外探测。碲镉汞光伏探测器结构上分为 n-on-p 型和 p-on-n 型两类: n-on-p 型的最大优点在于其制造工艺的简洁性; p-on-n 型则在于具有超高的探测灵敏度和低的暗电流, 尤其在长波波段, p-on-n 双层组分异质结构能显著抑制器件的隧穿电流。自 20 世纪 90 年代以来 p-on-n 型器件得到很快的发展, 是国内外器件研制中的热点和重点<sup>[1-3]</sup>。

碲镉汞薄膜的制备技术中分子束外延 (MBE) 技术因其超高真空环境、低温生长、灵活的原位掺杂、陡峭界面和组分梯度的多层膜结构生长等优点成为下一代碲镉汞红外焦平面最有希望的“柔性”制造技术之一<sup>[4-5]</sup>。采用 MBE 原位生长 p-on-n 碲镉汞薄膜可以避免离子注入成结造成的晶格损伤, 提高器件的  $R_0A$  值; 且原位 p-on-n 技术的研究, 还可以为碲镉汞双色多色、HOT、APD 等多层膜结构的第三代器件的研制奠定一定的技术基础。

本文采用 2 英寸 Ge(211)B 衬底进行了 MBE 中波 (Cd 组分  $x=0.31$ ,  $\lambda_c=0.48\ \mu\text{m}$ ) 红外碲镉汞原位 p-on-n 薄膜技术的研究。

收稿日期: 2016-01-04; 修订日期: 2016-09-07.

作者简介: 覃钢 (1987-), 男, 湖北建始人, 硕士, 工程师, 主要从事半导体光电材料与器件方面的研究工作, E-mail: qingang0125@163.com.

基金项目: 装备预研基金。

## 1 薄膜生长结构及参数

原位 p-on-n 薄膜生长结构如图 1 所示。

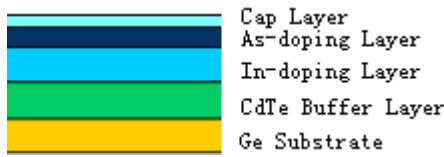


图 1 MBE 碲镉汞原位 p-on-n 薄膜材料结构

Fig.1 The structure of in-situ p-on-n Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te thin film

### 1.1 吸收层

光子吸收与吸收层厚度满足如下关系:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (1)$$

式中:  $\alpha$ 、 $d$  分别为吸收系数和吸收层厚度。吸收层越厚, 光响应越强; 但光生载流子与 p-n 结的距离增加, 扩散到 p-n 结形成光电流的概率下降。计算可知中波器件光子吸收主要在 7  $\mu\text{m}$  以内 (如图 2)。

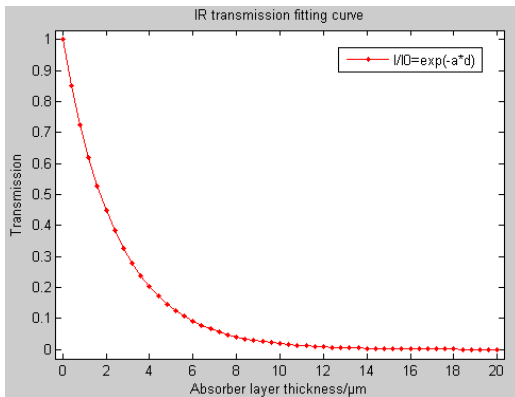


图 2 光子透射率随吸收层厚度变化拟合曲线

Fig.2 The optic transmission fitting curve with the absorber layer thickness

对 p-on-n 型器件,  $R_0A$  值可由下式计算<sup>[2]</sup>:

$$R_0A(p^+ \text{-on-} n) = \frac{kT \cdot N_d \cdot \tau_h}{q^2 \cdot n_i^2 \cdot t} \quad (2)$$

式中:  $t$  为吸收层厚度, 如图 3 为  $N_d = 2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  计算的  $R_0A$  值与吸收层厚度之间的关系曲线。

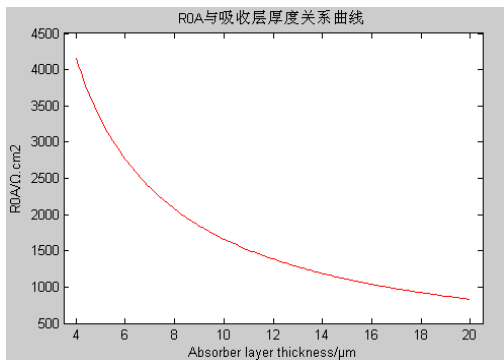


图 3  $R_0A$  值与吸收层厚度关系曲线

Fig.3 The relationship curve of  $R_0A$  and absorber layer thickness

探测率  $D^* \propto \eta(R_0A)$ , 吸收层过厚导致  $R_0A$  积下降, 最终影响到探测器的探测率。

考虑光子的充分吸收, 光生载流子能够充分地扩散到 p-n 结区, 且有较大的  $R_0A$  值, n 型吸收层的生长厚度设置为 6~7  $\mu\text{m}$ 。

### 1.2 As 掺杂 Barrier 层

原位 p-on-n 薄膜材料的器件制备采用台面结工艺, p 型 Barrier 层厚度过大, 不利于器件微台面刻蚀与器件侧壁钝化工艺的实现。若 p 型 Barrier 层厚度不够, 器件性能容易受到表面态的影响。实验中参照 As 离子注入 p-on-n 器件工艺设置了 p 型 As 掺杂碲镉汞层生长厚度 1~2  $\mu\text{m}$ 。

### 1.3 Cap 层

碲镉汞外延完成后, 在原生长温度下沉积一层单晶高组分层, 用于保护碲镉汞材料的表面; 同时高组分的 Cap 层可以起到防止高温退火时碲镉汞层中的 Hg 大量缺失的作用。Cap 层生长厚度约为 500  $\text{\AA}$ 。

### 1.4 掺杂浓度

掺杂浓度的大小决定了 p-n 结空间电荷区宽度  $d$ , 从而影响结电容, 对器件的响应速度产生影响。同时掺杂浓度大小也对 p-n 结扩散电流的大小产生影响。较低的掺杂浓度有益于提高器件的  $R_0A$  值, 提升载流子迁移率和少子寿命。但是掺杂浓度过低, 会使得器件的串联电阻增大。因此在实验中设置 n 型吸收层掺杂浓度在  $(1 \sim 2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  之间。

p 区少子为电子, 载流子寿命较小, 但其迁移率较大, 其扩散对  $R_0A$  有贡献, p 区掺杂浓度增加可一定程度上起到抑制的作用。但是随 p 区掺杂浓度增加, p-n 结内建电场强度增强, 导致器件隧穿电流的概率增加, 在反向偏压下暗电流增大。实验中设置 p 区掺杂浓度  $(1 \sim 10) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

## 2 实验

### 2.1 材料生长

碲镉汞材料的生长在 Riber MBE 32p 系统上进行。衬底采用有钢方式固定在钼盘上, 经高温脱氧、As 表面钝化、喷 Zn 后生长约 7~8  $\mu\text{m}$  的 CdTe 缓冲层, 然后生长碲镉汞。As 束源炉采用双温区阀控裂解炉, 将高纯  $\text{As}_4$  裂解为  $\text{As}_2$ , 使得在生长窗口具有较好的掺杂效率<sup>[5]</sup>, In 源采用高纯 In, 通过控制束源炉加热温度可以较好的控制掺杂浓度<sup>[6]</sup>。

MBE 碲镉汞薄膜生长窗口狭窄 ( $180^\circ\text{C} \sim 185^\circ\text{C}$ ), 轻微的温度波动就会对薄膜晶体质量造成较大影响。采用原位掺杂, 由于 In、As 束源炉加热温度不同 ( $\Delta T > 250^\circ\text{C}$ ), 炉口对衬底表面有着不同的热辐射作用,

在 In、As 掺杂切换时会造成衬底表面生长温度的较大波动，从而使得衬底表面生长温度不稳定。材料生长过程中，p-n 界面的控制通过 In、As 快门的同步切换来实现。同时，由钼盘背部热电偶 (Thermocouple) 和红外测温仪 (Pyrometer) 相结合来监测材料生长温度，并结合反射式高能电子衍射 (RHEED) 图样的变化来控制材料的生长温度。

材料生长结束，采用金相显微镜观察样品表面并统计表面宏观缺陷，Chen 腐蚀液腐蚀样品并统计腐蚀坑密度 (EPD)，傅里叶变换光谱仪进行红外透过测试，X 射线衍射仪进行双晶迴摆曲线测试，SIMS 测试原生片杂质纵向浓度分布。

### 2.2 材料退火

碲镉汞原位 p-on-n 薄膜中 In 杂质呈自然激活态，As 具有两性掺杂行为，既能占据金属位形成 n 型掺杂又能占据 Te 位形成 p 型掺杂。MBE 为富 Te 生长模式，在材料的生长过程中 As 不能直接占据 Te 位，因此需要进行高温激活退火使之形成  $As_{Te}$  的 p 型受主<sup>[7-10]</sup>。

退火采用闭管富 Hg 双温区方法 (如图 4)，第一步高温实现杂质的激活，第二步低温消除 Hg 空位<sup>[11]</sup>。退火条件：440℃/30 mins + 250℃/48 h，退火结束后 SIMS 测试杂质的扩散分布。

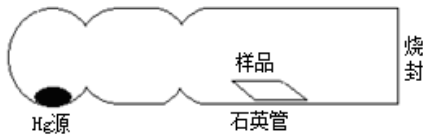


图 4 双温区富 Hg 退火工艺示意图

Fig.4 The schematic of double zone Hg-saturate annealing

## 3 结果及讨论

### 3.1 生长温度控制

如图 5 所示为不同生长温度时 RHEED 振荡图样。其中(a)所示为生长温度偏高；(b)为生长温度正常；(c)为生长温度偏低；(d)为生长温度过高时，RHEED 出现的衍射环，材料生长为多晶。

根据 RHEED 图样实时调整加热功率使生长温度稳定在生长窗口。图 6 所示为原位 p-on-n 碲镉汞薄膜生长过程中衬底背部热电偶和表面红外测温的温度曲线，生长稳定后基本控制在  $\pm 1^\circ\text{C}$  范围内，p-n 界面切换时生长温度没有出现大的波动。

### 3.2 薄膜晶体质量

#### 1) 表面形貌

利用金相显微镜研究材料的表面形貌，选取 9 个视场对材料表面宏观缺陷进行统计，MBE 原位 p-on-n 薄膜材料表面形貌良好，平均表面宏观缺陷低

于  $500\text{ cm}^{-2}$ 。

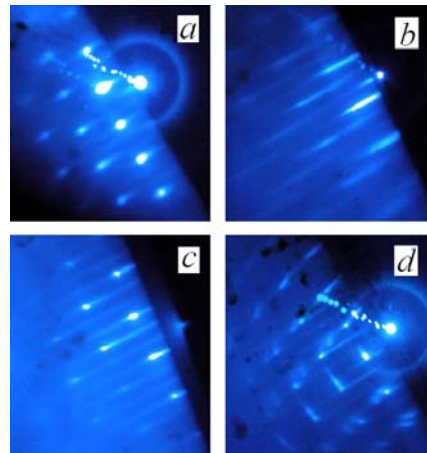


图 5 MBE 生长过程中不同温度下的 RHEED 线条

Fig.5 The RHEED pattern with different growth temperature by MBE

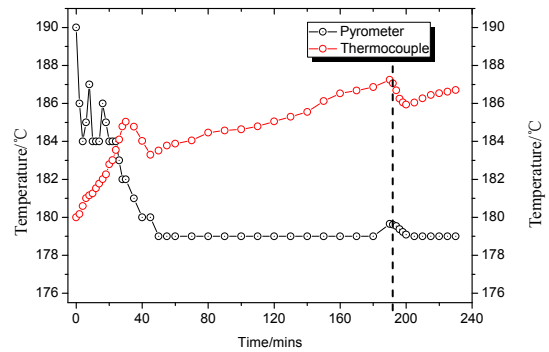


图 6 薄膜生长热电偶与红外测温仪温度曲线

Fig.6 The film growth temperature curves of thermocouple and pyrometer

#### 2) 组分、厚度均匀性

利用 EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪对材料进行透过率测试，对测试数据拟合计算 (图 7 所示为拟合曲线) 得到了材料的组分、厚度均匀性分别为  $\Delta x \leq 0.005$ 、 $\Delta d \leq 0.3$ 。

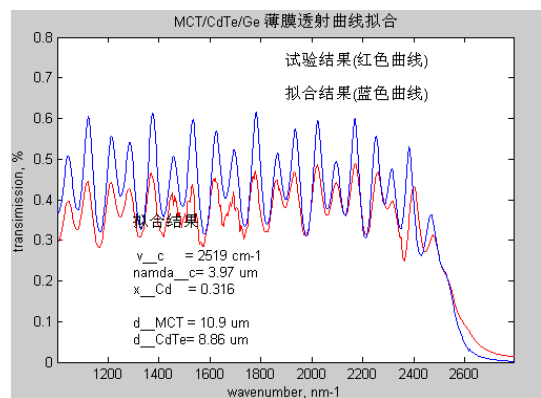


图 7 原位 p-on-n 薄膜红外透射拟合曲线

Fig.7 The IR transmission fitting curve of in-situ p-on-n thin film

3) 双晶衍射半峰宽 (FWHM)

采用日本理学 M18XHF<sup>22</sup>X 射线衍射仪进行双晶迴摆曲线测试。平均 FWHM < 110 arcsec。

4) 腐蚀坑密度 (EPD)

H<sub>2</sub>O + HCl + HNO<sub>3</sub> + KCrO<sub>7</sub> = 80 mL + 10 mL + 20 mL + 8 g 配比的 Chen 腐蚀液腐蚀 2~3 min, 0.5% 的溴甲醇腐蚀 3 s, 甲醇清洗 10 s, 高纯去离子水冲洗 1 min, 统计平均 EPD < 5 × 10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup>。

3.3 SIMS 杂质分布

如图 8 所示为原生片的 SIMS 测试图谱, 从图中可见, 在 p-n 界面处杂质分布陡峭。

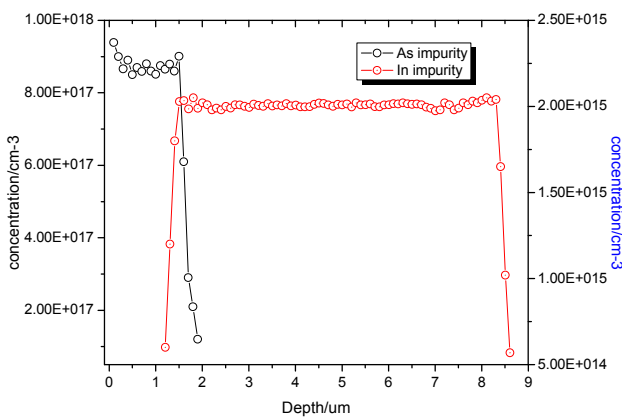


图 8 原位 p-on-n 薄膜原生片 SIMS 测试图

Fig.8 The SIMS test figure of in-situ p-on-n primary thin film

如图 9 所示为退火片的 SIMS 测试图谱, 对比图 8 可知, 经过退火 p-n 界面处杂质并没有出现大的扩散分布。

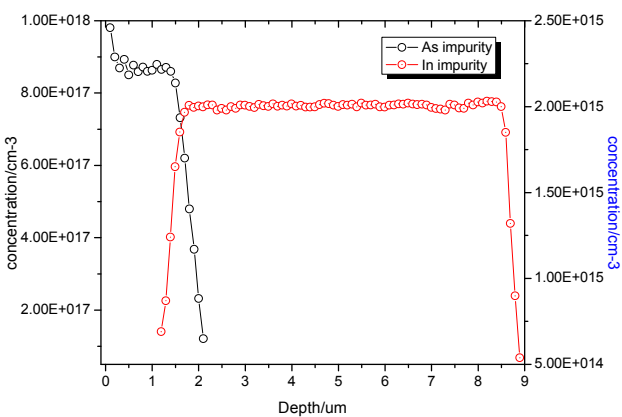


图 9 原位 p-on-n 薄膜退火片 SIMS 测试图

Fig.9 The SIMS test figure of in-situ p-on-n thin film after annealing

3.4 器件性能测试分析

MBE 生长的碲镉汞原位 p-on-n 薄膜材料的性能需要通过器件性能测试来验证, 制备了台面型测试器件。如图 10 所示为 p-on-n 型碲镉汞台面结器件结构

示意图。

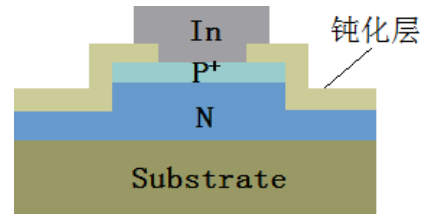


图 10 p-on-n 型台面结器件结构

Fig.10 The structure schematic of p-on-n mesa device

实验中在 77 K 液氮温度下对器件进行了 I-V 测试, 测试结果曲线如图 11 所示。

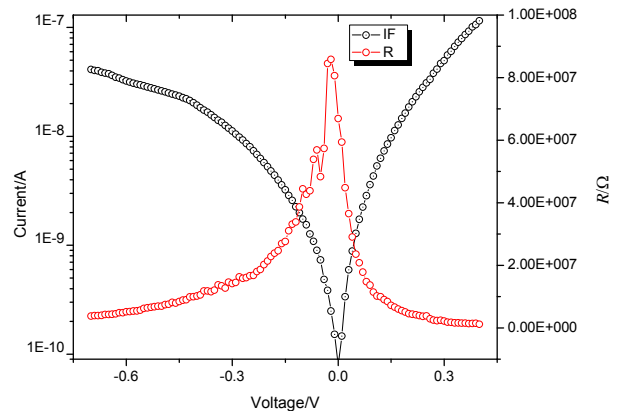


图 11 原位 p-on-n 型台面结器件 I-V 测试曲线

Fig.11 The I-V test curve of in-situ p-on-n mesa device

根据 I-V 测试结果可知, 器件 I-V 曲线表现出 p-n 结所具有的整流效应, 表明采用 MBE 技术生长的原位 p-on-n 中波碲镉汞薄膜材料经过杂质激活退火后已经具备 p-n 结性能。零偏压下 p-n 结 R<sub>0A</sub> 值 602 Ω·cm<sup>-2</sup>, 对于中波器件而言 R<sub>0A</sub> 值相对偏小。20 mV 时峰值电阻与零偏结电阻之间的差值较小, 表明器件存在较大的暗电流。随偏压的增大, 器件反向动态电阻快速下降, 没有出现反偏电压时动态阻抗的平坦区 (反向饱和区), 表面此时隧穿电流开始起主要的作用。

如图 12 所示为暗电流理论计算值<sup>[12-13]</sup> (忽略表面漏电流) 与测量值拟合曲线图, J<sub>d</sub>、J<sub>gr</sub>、J<sub>bbt</sub> 和 J<sub>lat</sub> 分别表示扩散电流、产生-复合电流、直接隧穿电流和陷阱辅助隧穿电流密度的理论计算值, J<sub>compute</sub> 表示理论计算各暗电流密度之和, J<sub>experiment</sub> 表示暗电流密度测量值。

根据理论计算与测试结果分析认为 p 型层中 As 浓度过高导致器件存在较大的隧穿电流, 根据 SIMS 测试结果计算 As 浓度 (高系数 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>) 验证了分析。结果表明要得到 p-n 结器件较好的性能, p 型层中 As 杂质掺杂浓度不宜过高。



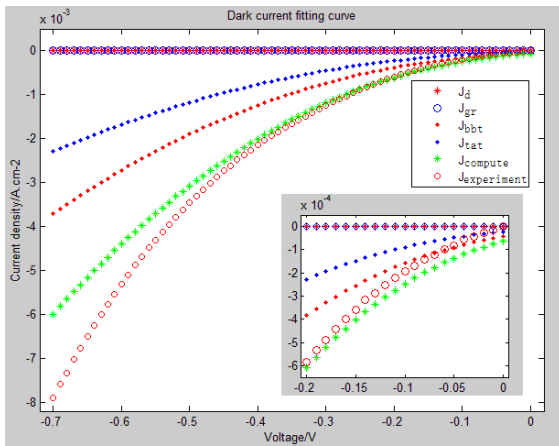


图12 原位 p-on-n 型器件反向偏压时 J-V 理论计算与测试曲线

Fig.12 The theory and test J-V curve of in-situ p-on-n device on reverse bias

### 4 结论

对分子束外延碲镉汞原位 p-on-n 薄膜材料结构进行了分析并生长了中波碲镉汞材料,找到了材料生长温度控制和 p-n 结界面控制的方法,对材料进行了相应的分析表征,表明材料具有较好的晶体的质量。对样品进行杂质激活退火,并制备台面结器件及进行器件 I-V 测试,结果表明 MBE 生长的碲镉汞原位 p-on-n 薄膜材料经退火已具备 p-n 结性能,并对器件暗电流进行了计算分析。

### 参考文献:

[1] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.  
CHU Junhao. *Narrow-gap Semiconductor Physics*[M]. Beijing: Science Press. 2005.

[2] 杨健荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.  
YANG Jianrong. *Physics and Technology of HgCdTe Materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012.

[3] 史衍丽. 第三代红外探测器的发展与选择[J]. 红外技术, 2013, 35(1): 1-8.  
SHI Yanli. Choice and development of the third-generation infrared detectors[J]. *Infrared Technology*, 2013, 35(1): 1-8.

[4] 巫艳, 吴俊, 魏青竹, 等. 碲镉汞 As 掺杂技术研究[J]. 激光与红外,

2006, 36(11): 1023-1025.

WU Yan, WU Jun, WEI Qinzhu, et al. Research of Arsenic doping in MBE HgCdTe[J]. *Laser & Infrared*, 2006, 36(11): 1023-1025.

[5] WU Jun, XU Fei-fan, WU Yan, et al. P-type activation research of As-doping in MBE HgCdTe film[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2005, 24(2): 347-350.

[6] 巫艳, 陈路, 于梅芳, 等. HgCdTe 分子束外延 In 原子的掺杂特性[J]. 固体电子学研究与进展, 2002, 22(2): 210-214.  
WU Yan, CHEN Lu, YU Meifang, et al. Indium doping in MBE grown HgCdTe[J]. *Research & Progress of SSE*, 2002, 22(2): 210-214.

[7] Lee T S, Garland J, Drein C H, et al. Correlation of Arsenic incorporation and its electrical activation in MBE HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 869-872.

[8] Chen A C, Zandian M, Edwall D, et al. MBE growth and characterization of In-situ Arsenic doped HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1998, 27(6): 595-599.

[9] Edwall D, Piquette E, Ellsworth J, et al. Molecular beam epitaxy growth of high-auality Arsenic-doped HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33(6): 752-756.

[10] Berding M A, Sher A. Amphoteric behavior of arsenic in HgCdTe[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(5): 685-687.

[11] 覃钢, 李东升, 李艳辉, 等. 分子束外延碲基碲镉汞薄膜原位砷掺杂研究[J]. 红外技术, 2015, 37(2):105-109.  
QIN Gang, LI Dongsheng, LI Yanhui, et al. Research on In-situ As-doped HgCdTe thin film growth on Ge-base by MBE[J]. *Infrared Technology*, 2015, 37(2): 105-109.

[12] 全知觉, 李志峰, 胡伟达, 等. 光伏型碲镉汞长波探测器暗电流特性的参数提取研究[J]. 红外与毫米波学报, 2007, 26(2): 92-96.  
QUAN Zhijue, LI Zhifeng, HU Weida, et al. Parameters extraction from the dark current characteristics of long-wave length HgCdTe photodiode[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2007, 26(2): 92-96.

[13] 叶振华, 胡晓宁, 张海燕, 等. 不同结构碲镉汞长波光伏探测器的暗电流研究[J]. 红外与毫米波学报, 2004, 23(2): 87-90.  
YE Zhen-hua, HU Xiao-ning, ZHANG Haiyan, et al. Study of dark current for Mercury Cadmium Telluride long-wave length photodiode detector with different structures[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2004, 23(2): 87-90.