

# HgCdTe 材料器件中的热处理技术

宋林伟, 吴军, 李沛, 张阳, 毛旭峰, 李东升

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 热处理技术在整个 HgCdTe 材料器件工艺中有着重要地位。在一定的热力学条件下对 HgCdTe 材料进行热处理, 可通过原子的热运动, 调整材料电学性能和掺杂原子的占位形态、降低材料缺陷密度, 以达到改善 HgCdTe 材料器件性能的目的。从热处理与电学性能、热处理与缺陷密度、掺杂材料中的热处理技术以及器件工艺中的热处理技术等几方面进行了总结论述。

**关键词:** HgCdTe; 热处理; 位错密度; 掺杂激活; 电学性能

中图分类号: TN215 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2016)03-0239-07

## The Annealing Technology of HgCdTe Materials

SONG Linwei, WU Jun, LI Pei, ZHANG Yang, MAO Xufeng, LI Dongsheng

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** The annealing technology played an important role in the HgCdTe materials. The position form of the doping atoms and electrical properties of HgCdTe materials can be changed by atomic thermal motion under the condition of thermodynamics. And the defect density could be decreased. As the result of annealing process, the properties of p-n junction had been improved. This paper summarized the annealing process to electrical properties and defect density, the annealing process of the doped materials and the annealing process of device technology by the former research.

**Key words:** HgCdTe, annealing process, dislocation density, doping activation, electrical properties

## 0 引言

1959 年 Lawson 等人发现了  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  半导体材料, 该发现对近 60 年红外探测器的发展产生了重大影响<sup>[1]</sup>。碲镉汞材料是由具有负禁带的 HgTe 和正禁带的 CdTe 混合而成, 它是具有直接带隙的  $(\text{HgTe})_{1-x}(\text{CdTe})_x$  膜二元化合物材料, 其禁带宽度可随组分  $x$  的变化在 0~1.6 eV 范围内连续调节, 可实现对整个红外波段的探测, 是目前最重要的红外探测器材料<sup>[2-5]</sup>。

目前 HgCdTe 材料的制备主要有液相外延法 (liquid phase epitaxy, LPE)、分子束外延法 (molecular beam epitaxy, MBE)、金属有机气相沉积法 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 以及布里奇曼法 (Bridgman) 等方法。但无论哪种方法制备出的 HgCdTe 材料, 都需要经过后续热处理来调节材料性能<sup>[6-8]</sup>。HgCdTe 材料热处理工艺是利用晶体内部及其与气相之间的非平衡所导致的原子交换和运动来改变材料的组分、化学计量比、施主、受主与其他缺陷的一种工艺手段, 通过控制材料周围的热力学状

态, 对材料的性能实现有序调节。

对 HgCdTe 材料进行热处理, 可实现以下目的: 1) 在一定的热力学环境下, 通过原子运动使材料表面组分和本征缺陷与热力学提供的环境达到平衡, 实现调控材料组分和本征缺陷浓度的目的; 2) 利用热力学环境下材料中原子的热运动, 可降低 HgCdTe 材料中缺陷的密度和尺寸; 3) 提供一定的热力学环境, 可改变 HgCdTe 材料中掺杂原子的占位形态; 4) 在热力学环境中, 利用原子扩散效应改变 HgCdTe 材料中的组分分布; 5) 在 HgCdTe 器件工艺中, 利用热处理技术可改善 HgCdTe 材料表面钝化层质量, 此外还可降低金属电极与 HgCdTe 材料的接触电阻<sup>[7]</sup>。

由于 HgCdTe 材料对杂质、缺陷、表面状态等的敏感性, 热处理过程中需要保护好 HgCdTe 材料, 不能对材料造成损害, 并要求做到工艺的稳定性以及热处理后材料性能的均匀性或理想的分布特性。热处理技术在 HgCdTe 材料中影响非常广泛, 在整个 HgCdTe 材料和器件工艺中以及相关研究工作中占据着重要地位<sup>[9]</sup>。

收稿日期: 2015-10-20; 修订日期: 2015-11-29。

作者简介: 宋林伟 (1989-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事红外探测器材料的研究。E-mail: songlinwei0111@163.com。

本文从热处理对材料电学性能参数调节、热处理与材料缺陷密度、掺杂材料中的热处理、器件工艺中的热处理、热处理技术中需注意的问题等方面对 HgCdTe 材料器件工艺中的热处理技术进行了总结介绍。

## 1 热处理技术与电学性能

HgCdTe 材料热处理技术一个很重要的目的就是根据应用需求来调整材料的电学性能，尤其是汞空位浓度的调节。根据缺陷化学平衡理论，HgCdTe 材料的汞空位浓度依赖于热处理时的温度和汞蒸气压。因此在热处理工艺中，可通过调整样品温度及汞源温度来改变 HgCdTe 材料的汞空位浓度，使材料呈现 N 型或 P 型导电特性<sup>[10-11]</sup>。

本征 HgCdTe 材料的导电类型与材料中汞空位浓度与剩余施主浓度有关，当汞空位浓度大于剩余施主浓度时，HgCdTe 材料呈现 P 型导电；将 HgCdTe 材料中伴随外延生长形成的汞空位消除后，HgCdTe 材料以剩余杂质形成的施主杂质为主，可得到非掺杂 N 型 HgCdTe 材料<sup>[12]</sup>。但无论是非掺杂本征还是掺杂 HgCdTe 材料，都需要通过热处理来调整电学参数，以达到应用要求。

### 1.1 闭管热处理工艺

一般来说消除汞空位的工艺为汞饱和条件下 220~250℃ 处理 48 h，为保证热处理后样品表面没有汞斑残留，汞源温度需低于样品温度。Vydyanath 等<sup>[13]</sup>研究了本征 HgCdTe 外延薄膜载流子浓度与热处理条件的关系，结果显示：相同汞压下，HgCdTe 材料汞空位浓度随热处理温度升高而升高；在同一温度下，HgCdTe 材料汞空位浓度随汞压升高而降低。

早期 P 型热处理工艺不稳定，造成热处理后材料电学参数出现很大离散性。Destefanis 等<sup>[14]</sup>发明了一种新型汞空位热处理技术，即使用宽禁带覆盖层的真空热处理技术。该技术在 HgCdTe 外延材料表面沉积宽禁带 II-VI 族覆盖层（CdTe 或 ZnS），然后将有覆盖层的材料放置于真空环境中热处理，得到的外延材料中汞空位与热处理温度有很好的依赖关系，P 型 HgCdTe 材料热处理工艺稳定性得到大大提高。

He 等<sup>[15]</sup>在非掺杂 HgCdTe 薄膜上覆盖 CdTe 钝化层后在真空环境下 250℃ 下热处理 12 h，得到 P 型薄膜，其空位浓度达到  $(1\sim 2)\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，迁移率也较高，为  $600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，且稳定性较好。然而这种条件热处理的 HgCdTe 薄膜表面会出现一些微缺陷，这是由于 HgCdTe 层和表面覆盖层之间热失配应力引起的。

无论是本征 HgCdTe 材料还是掺杂材料，热处理后载流子的迁移率都有所提高，这是由于热处理一定

程度上减少了作为散射中心及复合中心缺陷的密度，此外材料少子寿命也有所提高。Sasaki 等<sup>[16]</sup>对经热处理后 HgCdTe 材料的载流子浓度及迁移率的均匀性研究发现，热处理后的载流子浓度及迁移率较均匀。

然而对于热处理工艺的检验，一般通过对材料电学参数的测量进行，但仅以电学性能作为热处理工艺选择依据是不全面的。Chandra 等<sup>[17]</sup>对高汞空位浓度 ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) HgCdTe 液相外延材料的 N 型热处理中，通过对材料纵剖面的腐蚀和观察发现，热处理中 N 型层从表面逐渐向内部推进的过程中，内部 P 型区会形成 Te 的沉淀物，而表面 N 型层中则有位错增殖的现象。该结果表明，直接对 HgCdTe 液相外延材料进行 N 型热处理可能会造成材料性能的某种损害，为避免出现这种情况，热处理应该从高温汞饱和条件开始，逐渐降低温度，以防止 Te 微沉淀物的形成，进而避免材料中缺陷密度的增殖。

此外，在 HgCdTe 材料的 P 型转 N 型处理过程中，热处理是否充分直接影响材料电学参数的均匀性。如果热处理不充分，界面处将有部分 P 型层，这虽然对材料的电学性能影响是很小的，但是对器件性能的影响却是非常大，因此在热处理过程中必须保持热处理的充分性。在制备低浓度 ( $< 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) 汞空位 P 型材料时，除考虑控制热处理条件外，还需要考虑材料表面出现的 N 型反型层。

### 1.2 开管热处理工艺

HgCdTe 材料热处理工艺中，采用较多的为闭管热处理技术。闭管热处理技术汞压容易调整控制，设备简单，但是热处理工艺所需的石英管加工复杂，成本较高，对于大尺寸材料石英闭管热处理技术不再适用。然而开管式热处理工艺可解决这些问题。杨建荣等<sup>[18]</sup>对开管式 HgCdTe 热处理进行了较多研究，利用改进的外延石墨舟，采用 HgTe 作为补充源，流动惰性气体 (H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>) 保护下在 210~290℃ 进行热处理，通过调整热处理温度可将 HgCdTe 材料 77 K 的空穴载流子浓度控制在  $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  之间。

魏青竹等<sup>[19]</sup>研究比较了闭管退火和开管退火后材料的电学性能，研究发现，开管 H<sub>2</sub> 保护退火后 HgCdTe 材料的有效施主浓度比闭管退火后有效施主浓度低，且迁移率也较低。说明开管退火气氛没有闭管稳定，而且氢元素容易作为杂质在实验过程中被引入，造成电学参数的异常。

### 1.3 补充汞源的选择

热处理技术中一般采用纯 Hg 作为汞源，然而纯 Hg 源也有不足之处。由于热处理平衡蒸汽中没有 Te 和 Cd，造成 HgCdTe 材料表面 Te 原子不断流失，Cd

原子也不断被 Hg 原子替换。由于 HgCdTe 材料的 Te 分压远高于 Cd 分压, 且 Te 损失对表面造成的影响大于 Cd 损失的影响。因此, 热处理时考虑增加 Te 分压, 选用 HgTe 作为补充源, 以改善 HgCdTe 材料表面性能<sup>[20]</sup>。如果在此基础上, 选用一定量的保护气体对材料进行保护, 可进一步提高 HgCdTe 材料的表面质量。热处理工艺中以 HgTe 作为补充源已做相关研究, 热处理后其电学参数的稳定性和外延薄膜表面质量均可达到实用化水平, 尤其在 HgCdTe 材料 P 型热处理中得到较好应用<sup>[21]</sup>。

## 2 热处理技术与缺陷密度

热处理不仅可以调节 HgCdTe 外延薄膜的电学性能, 而且对材料中的缺陷密度也有一定的改善作用。HgCdTe 原生薄膜中, 位错密度一般都在  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  以上, MBE 技术制备的外延薄膜位错密度更高。HgCdTe 材料中位错密度与衬底直接相关, 衬底和外延薄膜晶格失配会造成外延层上的失配位错, 衬底中的位错可延伸到外延材料中, 造成穿越位错。高密度缺陷将直接影响 HgCdTe 外延材料的探测性能, 因此如何控制外延材料中的缺陷密度是 HgCdTe 工艺中最突出的问题, 高温热处理及高低温循环热处理技术有望在抑制这些缺陷方面发挥重要作用<sup>[22]</sup>。

### 2.1 位错密度与热处理温度关系

Shin 等<sup>[23]</sup>很早就发现, 在 HgCdTe 材料热处理过程中, 高温高汞压热处理有利于降低 HgCdTe 薄膜位错密度。在后续的研究中也发现高位错密度的 HgCdTe 薄膜经过热处理后, 位错密度的降低程度与热处理温度有一定依赖关系<sup>[24]</sup>。Hg 饱和条件下经 250 °C 以上热处理都能降低外延材料位错密度, 且随着热处理温度的升高, 材料位错密度降低效果越显著<sup>[25]</sup>。

### 2.2 高低温循环热处理工艺

此外, Benson 等<sup>[26]</sup>发现汞饱和条件下对 HgCdTe 外延薄膜进行高低温循环热处理对位错密度的降低更为有效, 尤其是异质衬底上的 HgCdTe 外延薄膜。在 Chen 等<sup>[27]</sup>的研究中, 对 MBE 技术制备的异质衬底 HgCdTe 薄膜进行原位高低温循环 (550°C/150°C) 热处理, 材料的位错密度降低了近 2 个数量级, 效果非常明显, 且在整个外延材料内部, 位错密度均匀下降。但研究发现位错密度的降低与高低温循环热处理次数并不成正比例关系, Brill 等<sup>[28]</sup>的研究中发现, 随着热处理循环次数的增加, 外延材料位错密度降低效率有所减缓, 一般经过 6 次以上循环处理后位错密度不再发生明显变化。其热处理工艺如图 1<sup>[28]</sup>所示, 位错密度与热处理循环次数关系如图 2<sup>[28]</sup>所示。

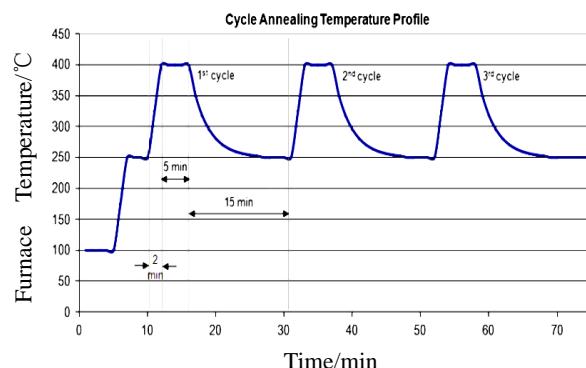


图 1 外延材料循环热处理工艺图

Fig.1 Temperature profile of cycle annealing experiment conducted with a maximum furnace temperature

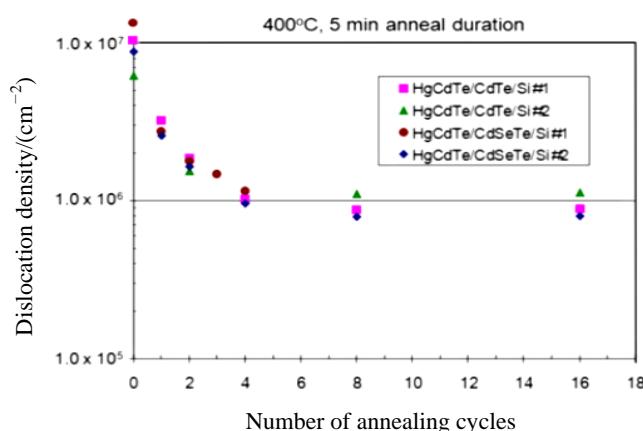


图 2 外延材料位错密度与热处理循环次数关系图

Fig.2 Dislocation reduction as a function of the number of annealing cycles

为了更好地研究热处理工艺中影响位错密度变化的因素, 沈川等<sup>[29]</sup>采用 Yamaguchi 等的位错模型对位错运动进行模拟。分析表明, 在热退火的过程中, 位错密度的变化与生长平面内的方向、外延层厚度、热退火时间以及热退火时的温度相关。厚度对位错密度的影响主要表现在厚度大于 100 μm 以上的薄膜中。从理论也证实, 热处理温度相同的情况下, 增加热处理时间将明显地改善外延材料的位错密度; 此外热处理温度越高对位错密度抑制作用越明显。这是由于热处理温度越高, 位错的运动速度越快, 增加了外延层中位错的碰撞和湮灭几率, 从而达到有效减小位错密度的目的。

### 2.3 位错密度降低理论原理

热处理对位错密度的降低可用以下原理进行解释: 高低温循环热处理利用衬底和外延层热膨胀系数不同而引入热应力, 在热应力作用下, 位错热运动将加快, 位错合并和湮灭的概率会有所增加。与此同时, 热循环应力也将导致界面缓冲层的缺陷增加, 进而增加了外延材料中位错向界面运动的概率。类似于表面

损伤吸杂效应，同样也会起到降低外延层位错密度的作用<sup>[9,30]</sup>。

### 3 掺杂 HgCdTe 材料的热处理

HgCdTe 焦平面器件的研究中，以汞空位构成的 P 型材料加上后期的离子注入可制备出 p-on-n 型器件，但是高性能 HgCdTe 红外焦平面器件所用的材料多为原位掺杂材料。一般来说 HgCdTe 材料中原子掺杂后掺杂原子并不能占据期望的原子格点，需要在一定的热力学条件下，改变掺杂原子的占位形态，对掺杂原子完成激活<sup>[9]</sup>。In 是常用的 N 型掺杂原子，而 As 是常用的 P 型掺杂原子，此外还有 Au、Cu、Ag 等掺杂原子。

#### 3.1 In 掺杂热处理技术

在 In 掺杂 HgCdTe 材料中，不管是 LPE 还是 MBE 技术制备的外延薄膜，In 在材料晶格中自然状态就是占金属 Hg 位，不需要通过热处理改变 In 原子占位形态使其呈现施主特性。因此在 In 掺杂的 HgCdTe 材料中，热处理的目的仅仅是为了调整位错密度和汞空位浓度。

#### 3.2 As 掺杂热处理技术

在 As 掺杂 HgCdTe 材料中，As 掺杂激活热处理工艺与材料的掺杂方式有关，As 掺杂方式有原位掺杂和离子注入 2 种。原位掺杂又分为富碲和富汞外延掺杂，MBE 外延还有 As<sub>4</sub> 和 As<sub>2</sub> 掺杂之分。由于不同掺杂方式导致的 As 在 HgCdTe 材料中缺陷形态会有很大的不同，因此 As 激活的热处理工艺也会有所不同。

##### 3.2.1 MBE 生长技术中 As 掺杂热处理技术

在 MBE 外延的 HgCdTe 薄膜中，As 掺杂 HgCdTe 外延薄膜中的 As 原子大部分占据着 Hg 原子位置，只有部分占据金属 Te 原子位置，呈现受主特性<sup>[31]</sup>。在早期的研究中，Shin 等<sup>[32]</sup>发现这种 As 掺杂 HgCdTe

材料需要在 400℃以上富 Hg 热处理才能将 Hg 位上的 As 原子转移到 Te 位上，从而实现 As 原子受主激活。在后续的研究中，通过改进掺杂工艺后，285℃即可激活 As 原子<sup>[33]</sup>。无论热处理激活温度如何变化，激活热处理都需要在富汞状态下进行，而且 As 激活后还需要经过常规 N 型处理来消除材料中剩余汞空位。

此外，研究发现<sup>[34-35]</sup>，As 激活受主浓度与掺杂浓度有一定关系，其关系图如图 3 所示<sup>[33]</sup>。在 Hg 饱和条件下，当掺杂浓度较低时，As 原子能达到 100% 激活，但当掺杂浓度增加并超过  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时，激活率明显下降。此外，Hg 在 As 激活热处理过程中起着重要作用。吴俊等<sup>[36]</sup>研究发现低 Hg 分压条件 As 也能被激活，但是，与那些在 Hg 饱和蒸汽压下退火的高掺杂浓度样品（大于  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）相比，As 的激活率明显下降。如果采用真空无 Hg 源退火，激活率只有 3% 左右，远低于 Hg 气氛进行退火的样品。因此 As 原子必须有外界的 Hg 介入才能完成激活，从而证实了 Hg 空位的存在在激活过程中的重要性。

一般认为在 MBE 技术中，激活退火中的外界 Hg 压和样品中 As 原子周围的游离 Hg 以及 V<sub>Hg</sub> 在 As 原子向 Te 位转移的过程中起重要作用。可以预测的是在激活退火时有 2 种过程：1) 周围的 Hg 替换 As 原子占据金属格点，然后这些 As 原子替换 Te 原子占据 Te 格点成为受主杂质；2) Te 原子替换 V<sub>Hg</sub> 产生反位缺陷，As 再占据已经空开的 Te 格点，随后占据金属位的 Te 因为外界的 Hg 而转移出金属位<sup>[34-35]</sup>。

##### 3.2.2 LPE 生长技术中 As 掺杂热处理技术

在 LPE 外延薄膜中，Chandra 等<sup>[37]</sup>研究发现，对于 As 掺杂的富汞液相外延薄膜，只需要一般的 N 型退火（225℃）即可获得 100% 激活的 As 掺杂材料，而富碲 As 掺杂的液相外延薄膜则需要 400℃以上的

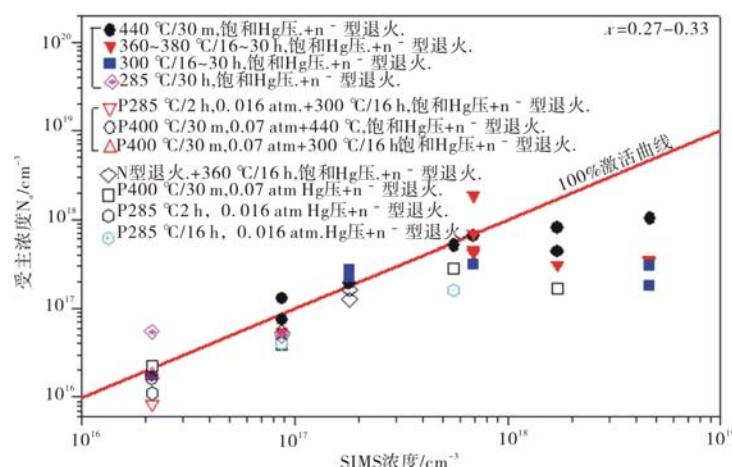


图 3 退火样品霍尔浓度和掺杂浓度关系

Fig.3 Hall concentration as the function of the doping level of the epilayers annealed at different conditions for activation

富汞热处理才能实现 As 受主激活。与 MBE 技术获得的 As 掺杂 HgCdTe 材料相比, LPE 技术制备的掺杂材料激活温度较高, 说明 As 在 LPE 外延中的形态与在 MBE 外延中有差异。

As 掺杂材料 P 型热处理涉及较高的温度, 对工艺环境有着较高的要求, 外延材料的表明清洗、热处理系统的纯度均会影响工艺的稳定性。另外, 高温热处理对表层材料的影响也是不可忽视的一个因素, 研究发现经高温热处理的富碲 As 掺杂材料表面存在超过  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  的损伤层, 去掉损伤层后, 材料的少子寿命获得 10 倍以上的提高<sup>[38]</sup>。

近年来仇光寅等<sup>[39]</sup>研究发现, As 掺杂富碲 LPE 外延材料在富汞高温热处理过程中, As 原子有向外延层表层扩散的现象, 这导致表面层 As 原子浓度大幅度增加, As 原子表面富集区的厚度约为  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。而在衬底和外延层界面处, As 原子富集现象并不存在。As 在 HgCdTe 外延材料表面富集的现象有别于通常意义上的扩散, 这种扩散在浓度梯度的作用下使得某种原子的分布由不均匀转向均匀, 而在 As 原子激活热处理中, As 原子却由均匀分布转向了非均匀分布。在 LPE 生长以及退火过程中并没有人为的损伤, 表面损伤的可能性较小。可能的原因是: 在高温富汞退火过程中, 碲镉汞材料中的 Hg 空位和 Te 空位可能呈现不均匀分布, 由于退火系统中没有碲的分压, 碲镉汞表面的 Te 空位浓度会很高, As 原子向这些 Te 空位扩散并形成  $\text{As}_{\text{Te}}$  受主缺陷, 造成表面 As 原子富集现象。

## 4 热处理技术在器件工艺中的应用

### 4.1 表面钝化层的热处理技术

热处理不仅在 HgCdTe 材料制备过程中有着重要作用, 而且在器件制备和可靠性测试过程中也要经过一系列退火及烘烤处理以提高器件的性能和稳定性。HgCdTe 材料表面进行钝化是抑制材料表面漏电流的有效途径, 因此表面钝化层的质量与器件性能直接相关, 钝化层使用较多的为 CdTe 钝化层<sup>[40]</sup>。

研究发现钝化层质量除了与原材料纯度、HgCdTe 材料表面质量及沉积技术有关外, 还需要对钝化层进行热处理, 在 HgCdTe 材料表面形成梯度分布的高组分表层以增加表面层的阻抗, 降低界面对 p-n 结表面漏电流的影响<sup>[41]</sup>。对钝化层的热处理工艺一般为惰性气体氛围中  $150\sim250\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理, 钝化层经过热处理后, 表面漏电流得到了有效抑制<sup>[41\sim44]</sup>。

### 4.2 离子注入工艺中的热处理技术

HgCdTe 器件 p-n 结成结工艺中, 离子注入是目前红外焦平面器件中广泛应用且较为成熟的技术。

在 P 型材料表面经 B 离子注入后形成 p-n 结, 此时由于注入损伤的影响, n 区的缺陷密度很高, 不能满足高性能器件的设计要求, 需要在氮气气氛下  $120\sim200\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理  $0.5\sim1.5\text{ h}$ , 以改善注入区及附近材料的性能<sup>[45\sim48]</sup>。在 N 型材料表面经 As 离子注入后形成 p-n 结后, 首先需要高温富汞下  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右热处理将注入的 As 激活形成受主  $\text{As}_{\text{Te}}$ , 而后富汞状态下  $200\sim250\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理以调整材料汞空位浓度<sup>[47\sim49]</sup>。

在离子注入后的热处理中除了考虑原子的纵向扩散外, 还需考虑 p-n 结横向组分的扩散, 注入区中高浓度的汞填隙在热处理过程会发生横向扩散, 对于平面结来说这将导致 p-n 结的面积增大。在焦平面器件中, 汞填隙沿着 HgCdTe 和钝化层的界面扩散会导致光敏元之间发生串音, 影响探测性能。热处理温度越高、时间越长、汞填隙原子浓度和浓度梯度越大, 扩散效应就越严重。因此在热处理时必须考虑如何控制热处理温度、热处理时间及扩散原子浓度, 并在工艺上采取相应措施。

### 4.3 倒装焊互连工艺中的热处理技术

器件金属接触倒焊互连工艺中, 热处理退火也有着非常重要的作用。金属接触倒焊互连工艺是将 Si 读出电路与探测元件用金属连接以实现探测信号输出的工艺, 其对 HgCdTe 探测器的输出阻抗、工作点、读出电路间注入效率、噪声及焦平面均匀性都有影响, 其中接触电阻和线性度是表征金属接触质量的主要参数。

焦平面器件要求金属倒焊互连中的接触电阻阻值较低, 但在金属和 HgCdTe 材料接触后, 由于功函数较大及费米钉扎效应在接触界面形成很高势垒, 因此低电阻的 MS 接触不易制备。但研究发现金属倒焊互连后经过低温  $100\sim160\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理, 可显著降低 HgCdTe 材料和金属的接触电阻, 且接触线性度也有明显改善<sup>[50]</sup>。

## 5 热处理工艺需注意的问题

目前对 HgCdTe 材料的热处理工艺研究较为成熟, 但热处理工艺中也需要注意以下问题:

1) HgCdTe 材料热处理时, 如果材料表面形成氧化层, 此时氧化层对表面层内外原子交换的阻碍作用是非常明显的。如果热处理时通入适量的氢气, HgCdTe 材料的电学参数比没有充氢时更接近平衡态的电学性能。说明氢气可还原表面的氧化层, 使表面层内外的 Hg 原子交换更加通畅。

2) 由于 HgCdTe 半导体材料在热处理时对温度、汞压、洁净度等的敏感性, 特别是温度和汞压, 一个

微小的波动将引起热处理后材料性能显著变化。因此在热处理退火时必须保持提供的热力学环境的重复性,以保证HgCdTe热处理后性能的稳定性。

## 6 结论

1) 热处理工艺中,可通过调整样品温度及汞源温度来改变HgCdTe材料的汞空位浓度,以调节HgCdTe材料的电学性能。

2) 汞饱和条件下高温热处理可降低HgCdTe材料的位错密度,特别是高低温循环热处理对位错密度的降低尤为有效。

3) 对于As掺杂HgCdTe材料,高温汞饱和条件下可将占据Hg原子格点的As原子转移到Te原子格点,将掺杂As原子激活成受主As<sub>Te</sub>,而后还需经过常规热处理来调节汞空位浓度;而对于In掺杂HgCdTe材料,由于In原子直接占据金属Hg位,不需要高温激活,只需常规热处理以调整汞空位浓度。

4) HgCdTe材料热处理时其性能对温度、汞压等热处理条件有很强敏感性,因此热处理时必须保持热处理环境的稳定性,以保证热处理后HgCdTe材料性能的稳定。

## 参考文献:

- [1] Lawson W D, Nielson S, Putley E H, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **9**: 325-329.
- [2] Joseph L, Schmit, John E B. LPE growth of Hg<sub>0.60</sub>Cd<sub>0.40</sub>Te from Te-rich solution[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **35**(6) : 457-459.
- [3] Wang Y, Li Q B, Han Q L, et al. Growth and properties of 40 mm diameter Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te using the two- stage pressurised bridgman method[J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **273**: 54-62.
- [4] Lee S H, Shin H, Lee H C, et al. New surface treatment method for improving the interface characteristics of CdTe/Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te heterostructure[J]. *J. Electronic Materials*, 1997, **26**(6): 556-560.
- [5] 韩福忠,周连军,袁绶章,等. HgCdTe红外焦平面探测器从研发到生产[J]. 红外技术, 2014, **36**(4): 271-274.  
HAN Fu-zhong, ZHOU Lian-jun, YUAN Shou-zhang, et al. HgCdTe IRFPA detectors from research to production[J]. *Infrared Technology*, 2014, **36**(4): 271-274.
- [6] Jones C L, Hipwood L G, Shaw C J, et al. High-performance MW and LW IRFPAs made from HgCdTe grown by MOVPE[J]. *Proc. of SPIE*, 2006, **6206**: 620610.
- [7] Aqariden F, Shih H D, Kinch M A, et al. Electrical properties of low-arsenic-doped HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **78**(22): 3481-3483.
- [8] 吴军,毛旭峰,万志远,等. 液相外延碲镉汞材料组分均匀性改善[J]. 红外技术, 2014, **36**(12): 973-975.  
WU Jun, MAO Xu-feng, WAN Zhi-yuan, et al. Improvement of compositional uniformity of HgCdTe grown by LPE[J]. *Infrared Technology*, 2014, **36**(12): 973-975.
- [9] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.  
YANG Jian-rong. *Physics and Technology of HgCdTe Materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012.
- [10] Jones C L, Quelch M J T, Capper P, et al. Effects of annealing on the electrical properties of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te[J]. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(12): 9080-9092.
- [11] Sangrador J, Lopez-Rubio J A, Gonzfilez C, et al. Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te: electrical and structural changes induced by rapid thermal annealing[J]. *J. Crystal Growth*, 1995, **151**: 254-260.
- [12] 方维政,杨建荣,陈新强,等. 非掺杂p型MBE-Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te材料的受主性质[J]. 红外与毫米波学报, 1998, **17**(1): 25-30.  
FANG Wei-zheng, YANG Jian-rong, CHEN Xin-qiang, et al. The acceptor properties of un-intentionally doped p-type MBE-grown Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 1998, **17**(1): 25-30.
- [13] Vydyanath H A, Hiner C H. Annealing behavior of undoped Hg<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Te epitaxial films at low temperatures[J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(8): 3080-3088.
- [14] Destefanis G L. Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment[J]. *J. Crystal Growth*, 1990, **86**: 700-722.
- [15] He L, Yang J R, Wang S L, et al. A study of MBE growth and thermal annealing of p-type long wavelength HgCdTe[J]. *J. Crystal Growth*, 1997, **176**: 677-681.
- [16] Sasaki T, Oda N, Kawano M, et al. Mercury annealing effect on the electrical properties of HgCdTe grown by molecular beam epitaxy[J]. *J. Crystal Growth*, 1992, **117**: 222-226.
- [17] Chandra D, Schaake H F, Kinch M A. Low-temperature annealing of (Hg,Cd)Te[J]. *J. Electronic Materials*, 2003, **32**(7): 810-815.
- [18] 杨建荣,陈新强,黄根生,等. 开管式碲镉汞外延材料热处理方法: 中国, CN1354287[P]. 2004-01-07.  
YANG Jian-rong, CHEN Xin-qiang, HUANG Gen-sheng, et al. An annealing process of HgCdTe epitaxy materials with opened tube: China, CN1354287[P]. 2004-01-07.
- [19] 魏青竹,吴俊,巫艳,等. Si基HgCdTe材料的电学特性研究[J]. 激光与红外, 2007, **37**: 919-923.  
WEI Qing-zhu, WU Jun, WU Yan, et al. Study of Si-substrate HgCdTe electrical properties[J]. *Laser & Infrared*, 2007, **37**: 919-923.
- [20] 杨建荣,陈新强,于梅芳,等. 碲镉汞材料高温热处理方法: 中国, CN1195308[P]. 1998-10-07.  
YANG Jian-rong, CHEN Xin-qiang, YU Mei-fang, et al. An annealing process of HgCdTe epitaxy materials with high temperature: China, CN1195308[P]. 1998-10-07.
- [21] Yang J R, Yu Z Z, Liu J M, et al. Heat treatment of HgCdTe with Cd-Hg source[J]. *J. Crystal Growth*, 1990, **101**: 281-284.
- [22] He L, Wang S L, Yang J R, et al. Molecular beam epitaxy (MBE) in situ high-temperature annealing of HgCdTe[J]. *J. Crystal Growth*, 1999, **201**: 524-529.

- [23] Shin S H, Arias J M, Edwall D D, et al. Dislocation reduction in HgCdTe on GaAs and Si[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1992, **10**(4): 1492-1496.
- [24] Sasakia T, Oda N. Dislocation reduction in HgCdTe on GaAs by thermal annealing[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(5): 3121-1324.
- [25] Arias J M, Zandian M, Shin S H. Dislocation density reduction by thermal annealing of HgCdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1991, **9**(3): 1646-1650.
- [26] Benson J D, Farrel S, Brill G, et al. Dislocation analysis in (112)B HgCdTe/CdTe/Si[J]. *J. Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1947-1853.
- [27] Chen Y, Farrell S, Brill G, et al. Dislocation reduction in CdTe/Si by molecular beam epitaxy through in-situ annealing[J]. *J. Crystal Growth*, 2008, **310**: 5303-5307.
- [28] Brill G, Farrell S, Chen Y P, et al. Dislocation reduction of HgCdTe/Si through ex situ annealing[J]. *J. Electronic Materials*, 2010, **39**(7): 967-973.
- [29] 沈川, 顾仁杰, 傅祥良, 等. Si 基 CdTe/HgCdTe 分子束外延材料的位错抑制[J]. 红外与毫米波学报, 2011, **30**(6): 490-494.  
SHEN Chuan, GU Ren-jie, FU Xiang-liang, et al. Dislocation reduction in CdTe/HgCdTe film prepared by MBE on Si substrate[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2011, **30**(6): 490-494.
- [30] Peter Capper, James Garland. *Mercury cadmium telluride growth, properties and applications*[M]. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2011.
- [31] Wu J, Xu F F, Wu Y, et al. P-type activation research of As-doping in MBE HgCdTe films[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2005, **24**(2): 81-83.
- [32] Shin S H, Arias J M, Zandian M, et al. Annealing effect on the P-type carrier concentration in low-temperature processed arsenic-doped HgCdTe[J]. *J. Electronic Materials*, 1993, **22**(8): 1039-1047.
- [33] 张传杰, 杨建荣, 吴俊, 等. 硒镉汞富汞热处理技术的研究[J]. 激光与红外, 2006, **36**(11): 1026-1029.  
ZHANG Chuan-jie, YANG Jian-rong, WU Jun, et al. Study of anneal technology for HgCdTe at Hg rich condition[J]. *Laser & Infrared*, 2006, **36**(11): 1026-1029.
- [34] 徐非凡, 吴俊, 巫艳, 等. As 在 HgCdTe 外延层中的扩散系数[J]. 红外与毫米波学报, 2005, **24**(1): 7-10.  
XU Fei-fan, WU Jun, WU Yan, et al. Diffusion coefficient of As in HgCdTe Epilayers[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2005, **24**(1): 7-10.
- [35] 巫艳, 吴俊, 魏青竹, 等. 硒镉汞 As 掺杂技术研究[J]. 激光与红外, 2006, **36**(11): 1023-1025.  
WU Yan, WU Jun, WEI Qiang-zhu, et al. Research of arsenic doping in MBE HgCdTe[J]. *Laser & Infrared*, 2006, **36**(11): 1023-1025.
- [36] 吴俊, 魏青竹, 巫艳, 等. Hg 在 As 激活退火中的作用[J]. 红外与激光工程, 2006, **35**(增刊): 168-171.  
WU Jun, WEI Qing-zhu, WU Yan, et al. Effect of mercury in arsenic activation[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, **35**(S5): 168-171.
- [37] Chandra D, Schaaake H F, Kinch M A. Activation of arsenic as an acceptor in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  under equilibrium conditions[J]. *J. Electronic Materials*, 2002, **31**(7) : 715-719.
- [38] Bubulac L O, Bajaj J, Tennant W E, et al. Characteristics and uniformity of group implanted and annealed HgCdTe heterostructure[J]. *J. Electronic Materials*, 1996, **25**(8): 1312-1317.
- [39] 仇光寅, 张传杰, 魏彦锋, 等. As 掺杂硒镉汞富碲液相外延材料特性研究[J]. 红外与毫米波学报, 2012, **31**(1): 15-20.  
QIU Guang-yin, ZHANG Chuan-jie, WEI Yan-feng, et al. As-doped HgCdTe films grown by Te-rich LPE[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2012, **31**(1): 15-20.
- [40] 陈效双, 许娇, 胡伟达, 等. 长波 HgCdTe 红外探测器的暗电流机理研究进展[J]. 红外技术, 2015, **37**(5): 353-360.  
CHEN Xiao-shuang, XU Jiao, HU Wei-da, et al. Research progresses on dark current mechanisms of long-wavelength HgCdTe infrared detectors[J]. *Infrared Technology*, 2015, **37**(5): 353-360.
- [41] Mestechkin A, Lee D L, Cunningham B T, et al. Bake stability of long-wavelength infrared HgCdTe photodiodes[J]. *J. Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1183-1187.
- [42] Schaaake H F, Kinch M A, Aqariden F. Modeling of copper SIMS profiles in thin HgCdTe[J]. *J. Electronic Materials*, 2008, **37**(9): 1387-1390.
- [43] Wenus J, Rutkowski J, Rogalski A. Surface leakage current in HgCdTe photodiodes [J]. *Proc. of SPIE*, 2002, **4650**: 250-258.
- [44] 徐竟杰, 陈兴国, 周松敏, 等. HgCdTe 红外探测器 CdTe 钝化蒸发生长改进[J]. 激光与红外, 2012, **42**(11): 1263-1267.  
XU Jing-jie, CHEN Xing-guo, ZHOU Song-min, et al. Advanced CdTe passivation layer deposited by evaporation on HgCdTe infrared detectors[J]. *Laser & Infrared*, 2012, **42**(11): 1263-1267.
- [45] Gleixner S H, Williams B L, Robinson H G, et al. Modeling of junction formation and drive-In in ion implanted HgCdTe[J]. *J. Electronic Materials*, 1997, **26**(6): 629-634.
- [46] Ajisawa A, Oda N. Improvement in HgCdTe diode characteristics by low temperature post-implantation annealing[J]. *J. Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1105-1111.
- [47] Baier N, Mollarda L, Rothman J, et al. Status of p-on-n HgCdTe technologies at DEFIR [J]. *Proc. of SPIE*, 2009, **7298**: 729823.
- [48] 赵军, 李向阳, 陆慧庆, 等. 砷注入硒镉汞 P-on-N 结的电流电压特性[J]. 红外与激光工程, 1999, **28**(6): 61-63.  
ZHAO Jun, LI Xiang-yang, LU Hui-qing, et al. Current-voltage characteristics of arsenic-doped HgCdTe P-on-N photodiodes[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 1999, **28**(6): 61-63.
- [49] 赵军, 陆慧庆, 李向阳, 等. 砷离子注入体材料硒镉汞的二次离子质谱分析[J]. 红外与毫米波学报, 2000, **19**(4) : 281-284.  
ZHAO Jun, LU Hui-qing, LI Xiang-yang, et al. Secondary ion mass spectrometry characterization of ion-implanted arsenic distribution in bulk HgCdTe[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2000, **19**(4): 281-284.
- [50] 李海滨, 林春, 胡晓宁, 等. 中短波 HgCdTe 金属接触的退火研究[J]. 激光与红外, 2011, **41**(5): 542-547.  
LI Hai-bin, LIN Chun, HU Xiao-ning, et al. Thermal annealing of HgCdTe and metal contact[J]. *Laser & Infrared*, 2011, **41**(5): 542-547.