长波碲镉汞p型掺杂机理和器件低频噪声研究进展

周孝好*, 夏辉, 王子言, 黄燕, 陈效双*

中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083

*联系人, 周孝好, E-mail: xzhzhou@mail.sitp.ac.cn; 陈效双, E-mail: xschen@mail.sitp.ac.cn

收稿日期: 2020-08-07; 接受日期: 2020-09-30; 网络出版日期: 2021-01-13

国家自然科学基金(编号: 61290301)资助项目

摘要 针对长波碲镉汞红外焦平面器件发展的需求, 本文分别从材料的p型掺杂机理和器件的低频噪声两个方面概述了相关的研究进展. (1) 理论上修正了经典的As掺杂p型激活模型, 并提出了新的激活模型, 即以复合缺陷($\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$)主导下的As迁移, 最终形成 AsTe_2 复合体而表现为p型. (2) 理论上解释了Au原子在碲镉汞材料中呈现快扩散特性, 是由间隙扩散机制所导致的, 提出了通过Au杂质与Hg空位的相互作用, 以Hg空位作为介质来调控Au杂质浓度分布的方法, 可以实现可控的p型掺杂, 并被实验所验证. (3) 搭建了高灵敏低频噪声的测试系统, 结合器件性能仿真, 构建了低频噪声的分析评价方法, 并研究了长波碲镉汞器件低频噪声与器件暗电流之间的关联性.

关键词 碲镉汞, 掺杂, 暗电流, 噪声

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Vv, 71.55.Gs

1 引言

碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)是一种带隙可调的三元化合物半导体材料, 通过调节 x 的值, 也就是调节Cd的组分, 能覆盖短波红外到甚长波红外波段($0.7\text{--}30\ \mu\text{m}$)^[1,2]. 基于碲镉汞材料的大规模焦平面器件, 已经广泛应用于空间遥感, 在气象探测、航空航天应用以及军事侦察领域发挥着重要作用^[3-5]. 当碲镉汞材料从短波、中波拓展至长波红外波段时, 面临着一些新的问题. 波长变长, 碲镉汞材料的带隙变窄. 暗电流和少子寿命成为重要的限制因素, 其中暗电流随着截止波长的增加呈指数式增长^[6-8]. 半导体材料电学性能的调控依赖掺杂技

术, 在短波和中波波段, 碲镉汞材料常采用本征掺杂, 也就是Hg空位掺杂获得p型材料^[9]. 但是随着波长变长, 因为Hg空位容易成为Shockley-Read复合中心, 从而会缩短少子寿命^[10,11]. 研究表明在同一工作温度下, 空位掺杂的暗电流比非空位掺杂的暗电流大两个量级以上, 而且在非空位掺杂条件下, 掺杂浓度越低, 暗电流越小^[12]. 所以, 对于长波碲镉汞, 尽可能使用非本征掺杂以解决少子寿命减小及暗电流增大问题^[13]. 在碲镉汞材料的非本征掺杂中, p型掺杂一般使用V族元素(例如As)和IB族元素(例如Cu, Ag和Au), n型掺杂则一般选择金属In^[10,13]. 非本征掺杂相对于本征Hg空位掺杂, 在提高少子寿命和减小暗电流方面, 确实起到了很

引用格式: 周孝好, 夏辉, 王子言, 等. 长波碲镉汞p型掺杂机理和器件低频噪声研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 027302
Zhou X H, Xia H, Wang Z Y, et al. Research progress on p-type doping mechanism and low frequency noise of long wave HgCdTe devices (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 027302, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0308

好的作用. 有报道表明非本征掺杂(Au掺杂)的暗电流相对于本征Hg空位掺杂降低一个数量级以上^[14].

相对于成熟的n型掺杂技术, 非本征p型掺杂材料和工艺方面依然面临着挑战. 对于不同元素的p型掺杂, 面临的问题各不相同. As是目前国际上公认的较为理想的分子束外延生长(MBE)碲镉汞的p型掺杂剂^[15-17]. 不过在实际p型掺杂中, 作为掺杂剂的As表现出两性行为^[18], 在富Te的条件下生长, As很大概率进入到阳离子位置表现为n型, 而只有As占据Te位才能表现为p型^[19,20]. 因此采用As掺杂, 如何实现有效可控的p型激活一直备受关注^[21-25]. 而对于IB族元素(Cu, Ag和Au), 其快扩散性成为性能不稳定的主要原因^[9,10]. IB族元素由于原子半径小, 在外延层中扩散速度快, 导致材料电学性能的不稳定^[26]. 一般采用保留适量Hg空位的方法, 使Hg空位和IB族元素形成复合体, 减慢其扩散速度^[9]. 但是Hg空位的存在对器件性能还是有影响^[27], 能否在减少甚至消除Hg空位的前提下, 稳定IB族掺杂元素, 是一个难题. 上述这些掺杂工艺问题直接影响着器件性能的发展, 需要深入理解其背后的工作机理, 而不是依赖于多次的试错实验.

另外, 无论采用液相外延的平衡态生长方法还是MBE非平衡态生长方法, 所获得的材料中都不可避免含有较多的Hg空位^[28,29], 这是碲镉汞材料中的Te-Hg键较弱所造成的. 同时制备PN结为基础的红外光伏器件因掺杂也引入杂质缺陷. 此外, 长波红外碲镉汞光电探测器需要在低温下工作. 从材料生长、器件制备到器件工作, 这一过程中往往经历反复的高低温冲击, 并随之引入一些结构性缺陷, 如金属电极的接触、表面钝化层以及填充层等. 综合起来, 在器件的体内以及表面会存在诸多的缺陷和杂质. 上述这些缺陷和杂质在探测器的光电过程中将充当光生载流子的俘获、复合以及散射中心等角色, 会导致载流子浓度或迁移率的涨落, 最终形成探测器噪声的重要来源^[30-32]. 碲镉汞红外焦平面工作在光伏型、电流模式, 其暗电流以及相关噪声水平是决定其探测器灵敏度的关键要素, 它决定了红外系统对目标的探测、跟踪和识别能力^[33]. 随着碲镉汞红外焦平面的应用实践迅速增长, 逐渐认识到因焦平面的暗电流引发的噪声, 使得器件性能退化, 已经成为制约器件性能的瓶颈. 因此, 噪声机理研究和一些认识上的深入, 对进一步改善器件性能具有重要意义.

2 As掺杂碲镉汞材料p型激活机理

对于碲镉汞材料而言, V族元素As被认为是一种比较好的p型掺杂源, 这得益于MBE生长条件下As具有较高的黏附系数和较低的扩散系数等性质. 然而, 因为As具有两性掺杂行为, 其在原生生长材料中的缺陷形态比较复杂, 导致严格可控的p型As掺杂较难实现. 为了解决As掺杂实验中遇到的问题, Berding等人^[34]对碲镉汞外延生长过程中的As掺杂p型激活路径问题进行了一系列研究, 并提出了 V_{Hg} 主导的As掺杂p型激活模型: 即As的初态为 As_{Hg} , 当其与 V_{Hg} 耦合形成复合缺陷 $As_{Hg}-V_{Hg}$ 后, As就易于取代汞空位附近的Te原子而占据Te位, 实现p型掺杂; 而被取代的Te原子移至汞空位形成反位缺陷 Te_{Hg} . Berding模型作为一种经典的唯像模型, 可以解释部分实验现象, 也能为光谱实验中As掺杂相关缺陷能级的标定提供理论参考. 然而, Berding模型在解释部分实验结果上却遇到了困难. 例如, Ballet等人^[35,36]的X射线吸收精细结构光谱实验结果显示, As在碲镉汞材料中是以非占据位形式(As_2Te_3 , $AsHg_8$)存在的. Berding模型局限于占据位缺陷的形成能, 在As掺杂p型激活过程中仅将形成能低的缺陷视为初态和终态. 事实上As掺杂碲镉汞的p型激活过程是一种扩散动力学过程. 要描述该过程, 不仅需要考虑As掺杂相关缺陷的形成能, 更应该关注As原子在扩散过程中的势垒高低, 从而获得最稳定的扩散途径.

基于密度泛函理论的第一性原理计算的方法^[37], 本文系统地研究了As掺杂碲镉汞材料中各种可能的p型激活路径, 包括间隙位迁移模型^[38]、Berding模型、 $Te_{Hg}-V_{Hg}$ 复合缺陷以及双空位模型^[39]模型等, 并通过扩散势垒的对比, 提出了As掺杂中复合缺陷主导p型激活模型^[40]. 首先, 对比研究了Berding模型和间隙位迁移的模型, 如图1所示.

图1中的两种模型, 尽管As原子都是移动到最近邻的Te原子位置, 但在Berding模型中, 由于As原子周围存在 V_{Hg} , 导致Te原子会占据 V_{Hg} 形成反位缺陷 Te_{Hg} ; 而在间隙位迁移模型中, 由于As原子周围并无 V_{Hg} , 导致Te原子只能移到间隙位与原子周围晶格中的阴、阳离子及掺杂As原子成键. 基于Berding模型计算的As原子扩散势垒高度(1.64 eV)要小于间隙模型的扩散势垒高度(2.79 eV), 并且前者中As原子构型也比后者对应

图 1 (网络版彩图)两种As掺杂p型激活模型, 包括初始态和终态的几何结构以及扩散势垒. (a) Berding模型; (b) 间隙位模型. 摘自文献[40], 已获得授权

Figure 1 (Color online) Two kinds of As doped p-type activation models, including the geometry of initial and final states and diffusion barrier. (a) Berding model and (b) initial site model. It is adapted with permission from ref. [40].

的构型要稳定, 包括扩散的起始构型以及激活后的产物. 这说明在Berding模型中, 由于汞空位的存在, 降低了As掺杂p型激活所需要的能量. 原因就在于碲镉汞中的 Te_{Hg} 和 V_{Hg} 的形成能比 Te_i 等间隙位缺陷低.

基于相对合理的Berding模型可以看出, V_{Hg} 在As掺杂p型激活迁移过程中扮演着非常重要的角色, 加上材料中汞空位难以避免, 需要考虑同时存在多个Hg空位的情形. 以两个 V_{Hg} 为例, 分别考虑 V_{Hg} 在掺杂As原子耦合的不同位置(异侧和同侧), 如图2所示. 结果发现两个 V_{Hg} 异侧构型的体系初始结构对称性较高, 其总能比同侧构型的体系低0.5 eV左右, 但其As原子迁移势垒(2.16 eV)却高出同侧构型的(1.43 eV)较多, 甚至比单 V_{Hg} 情况下Berding模型中的势垒还高.

在异侧构型体系中, As原子从Hg位扩散至Te位, 留下Hg空位和原有的一个 V_{Hg} 形成了两个 V_{Hg} 在 As_{Te} 同侧的构型. 扩散后的系统, 从几何结构上来看, 其对称性降低了, 并且两个 V_{Hg} 同属受主杂质, 它们之间是相互排斥的, 这就导致了异侧构型体系的p型激活的初始态比终态稳定. 相对而言, 同侧构型可以视为异侧构型的逆过程. 通过As原子的迁移, 同侧构型的结构对称提高, 同时产生施主-受主缺陷之间的耦合效应, 从而大大降低了复合缺陷 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 的形成能. 我们提

出了基于这一复合缺陷与 As_{Hg} 耦合的初始结构, 考察As原子的迁移过程. 结果发现As原子迁移导致 AsTe_2 复合体的形成, 如图3所示. 另外, $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷主导的As掺杂p型激活的迁移势垒为1.07 eV, 低于Berding模型和多 V_{Hg} 模型中的迁移势垒.

在多空位模型中由As原子迁移初始态和终态的 V_{Hg} 位置分布以及结构对称性等因素决定迁移势垒的高低. 而在新模型中, 由于 AsTe_2 复合缺陷在形成过程中旧键断裂、新键生成释放出较多能量, 导致终态构型总能和迁移势垒的能量较低. AsTe_2 复合缺陷的As原子和Te原子之间有明显的电荷交换, 如图4中电荷密度分布所示, 证明二者成键较强.

通过电子态密度的计算分析, 如图5所示, 复合缺陷 AsTe_2 中由于As-p态与Te-p态在价带顶附近交叠明显, As-Te成键较强, 这与 As_{Hg} 点缺陷掺杂中的As-Te成键态密度分布明显不同. 同时, 与 As_{Hg} 点缺陷掺杂情况中所表现出典型的n型掺杂费米能级分布形成鲜明对比的是, 复合缺陷 AsTe_2 中As-p态局域在价带顶附近, 费米能级进入价带, 也是As-Te键较强导致的结果, 整个体系呈现p型掺杂. 在 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 复合缺陷主导的p型激活过程中, 虽然 AsTe_2 的形成阻碍了As迁移至理想的Te位, 但由于As-Te键的相互作用使得As-p态重

图 2 (网络版彩图)两种As掺杂p型激活模型, 包括初始态和终态的几何结构以及扩散势垒. (a) 异侧双 V_{Hg} 模型; (b) 同侧双 V_{Hg} 模型. 摘自文献[40], 已获得授权

Figure 2 (Color online) Two kinds of As doped p-type activation models, including the geometry of initial and final states and diffusion barrier. (a) Heterolateral double V_{Hg} model; (b) ipsilateral double V_{Hg} model. They are adapted with permission from ref. [40].

图 3 (网络版彩图) Te_{Hg} - V_{Hg} 复合缺陷主导的As掺杂p型激活模型. 摘自文献[40], 已获得授权

Figure 3 (Color online) As doped p-type activation model dominated by Te_{Hg} - V_{Hg} composite defects. It is adapted with permission from ref. [40].

分布, 从而导致 $AsTe_2$ 化合物成为可能的p型掺杂源.

3 Au掺杂碲镉汞材料的缺陷结构模型

As作为一种p型掺杂剂在碲镉汞材料中呈现出两性行为: 一般需要退火激活处理才能实现p型, 可能会恶化器件性能. 为了提高长波碲镉汞光伏器件的性能, 利用Au实现p型掺杂被证实是可行的^[41]. 理论计算表明, Au在长波碲镉汞材料中的受主能级位置位于价带顶以上23 meV^[42]. 相对于本征的Hg空位掺杂, Au的掺杂将获得更长的少子寿命; 而相对于As掺杂, 它无需退火激活的过程就能实现p型. 但是, 由于Au原子过高

的扩散系数, 将不利于材料和器件工艺的稳定性控制. 为此, 需要分析Au在碲镉汞材料中的缺陷结构模型以及相互之间的作用机制.

同第2节, 基于密度泛函理论的第一性原理方法, 本节主要分析基于Au形成的各种缺陷结构的相对稳定性、Au杂质与汞空位的相互作用以及Au原子在碲镉汞材中扩散行为等.

图6给出了基于Au掺杂后, 在碲镉汞材料中可能的多种缺陷结构的形成能结果, 包括占据Hg位(Au_{Hg})、间隙位置(Au_i 四面体间隙、六面体间隙)、Au间隙位置-汞空位(Au_i-V_{Hg})、Au取代位置-汞间隙($Au_{Hg}-Hg_i$), 以及Au取代位置-汞间隙($Au_{Hg}-Au_i$)等复合

图 4 (网络版彩图) AsTe₂复合体的电荷密度分布. 摘自文献[40], 已获得授权

Figure 4 (Color online) The charge density distribution of AsTe₂ complex. It is adapted with permission from ref. [40].

图 5 由AsTe₂复合体和AsHg点缺陷掺杂碲镉汞后电子态密度的对比. 摘自文献[40], 已获得授权

Figure 5 The electronic density of states of the HgCdTe doped by AsTe₂ complex and AsHg point defect were compared. It is adapted with permission from ref. [40].

缺陷. 形成能结果表明, Au占据Hg晶格位置最为稳定, 而Au处于四面体间隙位置属亚稳态. Au杂质在碲镉汞材料中被认为是快扩散杂质, 到底是什么原因导致该行为? 为了回答这个问题, 需要研究了Au在碲镉汞材料中典型的两种扩散机制: 即空位机制和间隙机制. 计算结果显示, 空位扩散机制的激活能 = 缺陷形成能 +

图 6 碲镉汞材料中基于Au原子的多种缺陷结构的形成能
Figure 6 Formation energies of Au based defects in HgCdTe.

扩散能垒 = 1.66(1.91) eV; 而间隙扩散机制的激活能 = 0.73(0.98) eV, 见图7所示. 无论在富Te还是富Hg的生长条件下, 间隙扩散机制主导的Au杂质扩散所需要的激活能要远低于空位机制. 这就意味着通常Au杂质呈现快扩散特性主要是由间隙机制作用的. 因此, 在Au掺杂工艺中需要控制好温度. 温度过高将导致Au杂质出现在间隙位置, 进而引发快扩散的特征, 最终不利于提高器件性能.

在碲镉汞材料中, 本征缺陷Hg空位一直很难回避, 尤其是富Te生长条件. 所以Au掺杂到碲镉汞中, AuHg与V_{Hg}之间的相互作用值得关注. 缺陷之间的相互作用可用结合能来表示: $\text{Bind Energy} = E(\text{AuHg}) + E(\text{V}_{\text{Hg}}) -$

图 7 Au在碲镉汞材料中两种扩散机制的路径与能垒. (a) 空位机制; (b) 间隙机制

Figure 7 The paths and energy barriers of two diffusion mechanisms of Au in HgCdTe. (a) Vacancy mechanism; (b) gap mechanism.

$E(\text{Au}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}})$, 其中Bind Energy如果为正值, 则两者倾向于相互吸引结合, 如果Bind Energy为负值, 则相互排斥. 图8给出了两缺陷 $\text{Au}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 之间的结合能相对于空间距离的关系, 可见 Au_{Hg} 与 V_{Hg} 之间是相互排斥的, 且相互作用可以维持到第5近邻, 这和两者都是受主杂质相关.

鉴于 Au_{Hg} 与 V_{Hg} 之间的相互排斥作用, 实验上可以采用富Hg和Te退火研究Au原子浓度与Hg空位浓度的关系. 实验上通过采用不同的退火工艺改变Hg空位浓度分布, 成功地调节了Au浓度, 最终获得了其在碲镉汞材料中的均匀分布, 如图9所示^[43].

成功的p型掺杂碲镉汞的要求是: (1) 在大范围的掺杂水平下获得控制良好、稳定、可重复和完全激活的p型; (2) 激活过程中避免材料组分的互扩散以及掺杂剂越过PN结的扩散; (3) 获得足够长的SRH少子寿命. 就Au掺杂而言, 目前能满足条件(1)和(3), 条件(2)还有待持续改善.

4 长波碲镉汞器件的低频噪声

半导体红外探测器的低频噪声包括 $1/f$ 噪声、g-r噪声和热噪声, 其中尤以 $1/f$ 噪声为主要表现形式^[44,45]. $1/f$ 噪声的基本特征是其功率谱密度与频率成反比, 其基本表达式为 $S_I(f)=AI^\beta/f^\gamma$, 其中 I 为通过器件的电流, f 为频率, 常数 $\gamma=0.8-1.2$, 典型值为1.0, 对于均匀材料 $\beta=2.0$, 对于结构较复杂的器件 $\beta=1.0-2.0$. Hooge^[46]根

图8 Au_{Hg} 与 V_{Hg} 缺陷之间的结合能与距离之间的关系
Figure 8 The relationship between binding energy and distance for Au_{Hg} and V_{Hg} .

图9 (网络版彩图)在240°C富Te条件下, 退火48 h, 碲镉汞材料中Au原子的分布, 其中Au原子浓度测量是通过SIMS获得的. 摘自文献^[43], 已获得授权

Figure 9 (Color online) Au atom distribution in HgCdTe material annealed in a Te rich state at 240°C for 48 h. Au atom concentrations were measured by SIMS. It is adapted with permission from ref. ^[43].

据载流子迁移率涨落模型给出了一个经验公式, 即 $S_I(f)=\alpha_H I^2/fN$, 其中 N 为载流子数量, α_H 是Hooge系数. 载流子数量是由 $N=It/q$ 来确定, 其中 t 为载流子的渡越时间. Hooge系数 α_H 可作为衡量器件 $1/f$ 噪声水平的一个参数. 长波碲镉汞器件的 $1/f$ 噪声直接与器件中扩散电流、产生复合电流、辅助透穿电流、表面沟道电流等各种暗电流的大小和成分相关. 而材料的体缺陷和表面态直接作用于暗电流, 进而影响器件的 $1/f$ 噪声. 为了分析器件暗电流成分与 $1/f$ 噪声之间的关联性, 前提是能够对低频噪声进行有效而准确的表征.

传统商用噪声测试系统的分辨水平通常在 $1 \times 10^{-24} \text{ A}^2/\text{Hz}$, 但对于高阻抗器件, 特别是光电探测器, 这一分辨水平无法满足噪声测试的需求. 通过简单的理论估算, 即使是长波碲镉汞器件, 其白噪声(包括热噪声和散粒噪声)要低至 $1 \times 10^{-25} \text{ A}^2/\text{Hz}$. 针对以往测试系统的不足, 精简系统, 降低本底噪声水平, 放弃源表以及其他附属设备, 改用前置放大器直接提供偏置电压, 这样可以显著降低整个系统的本底噪声. 整个系统的供电采用交流-直流-交流的模式, 因此可以屏蔽供电系统中的耦合噪声, 同时采用3级金属屏蔽结构来实现样品、线路、设备的屏蔽, 极大地削弱了环境中的电磁干扰.

图10为低频噪声测试系统的示意图和实物图, 最终实现了频扫范围(0.2 Hz–10 kHz)、检测下限($1 \times$

图 10 (网络版彩图)噪声测试系统的构架示意图和实物图
Figure 10 (Color online) Schematic diagram and physical diagram of noise test system.

$10^{-28} \text{ A}^2/\text{Hz}$)等主要指标的显著提升. 在具体测试过程中发现只有兼顾前放的增益、前放和动态信号分析仪的量程、背景噪声等因素, 才能在较好的信噪比条件下提取真实的噪声谱数据. 一般情况下, 10^7 和 10^8 为比较理想的增益, 该条件下前放的背景噪声较小(小于 $5 \times 10^{-27} \text{ A}^2/\text{Hz}$), 且放大后的直流信号低于动态信号分析仪的检测上限.

为了定标噪声测试系统和评估测量精度, 首先对中波碲镉汞器件进行了噪声测试, 结果如图11所示. 从中不难发现中波碲镉汞器件的低频噪声包含三部分: $1/f$ 噪声、产生复合噪声以及白噪声, 它们分布在不同的频率区间, 并且对偏置电压有一定的依赖关系. 进一步地, 通过拟合 -10 mV 偏置下的噪声谱, 得到了该中波 HgCdTe 器件在 77 K 下的白噪声数值: $(9.3 \pm 0.2) \times 10^{-27} \text{ A}^2/\text{Hz}$, 这与理论上的预测值 $9.0 \times 10^{-27} \text{ A}^2/\text{Hz}$ 符合得很好, 证实了系统具备优良的测量精度.

在中波碲镉汞器件基础上, 开展了长波碲镉汞器件的低频噪声特性研究, 其噪声功率谱结果如图12所示. 区别于中波器件的噪声谱, 长波器件的 $1/f$ 噪声布居于 5 Hz 以下的频率区间, $5\text{--}130 \text{ Hz}$ 为 $1/f$ 噪声和产生复合噪声的转折区间, 130 Hz 以上则主要为产生复合噪声的频率区间. 另外, 在小偏置(-5 mV)下还能观察到器件的白噪声($1000\text{--}10000 \text{ Hz}$ 范围).

通常低频噪声寄生于暗电流, 所以需要阐明低频噪声与暗电流的关系, 这将有助于追溯噪声的起源.

图 11 (网络版彩图)中波碲镉汞器件在不同偏压下的噪声功率谱密度

Figure 11 (Color online) Noise power spectral density of the mid-wave HgCdTe devices under different bias voltages.

图 12 (网络版彩图)长波碲镉汞器件的噪声功率谱密度

Figure 12 (Color online) Noise power spectral density of long wave HgCdTe devices under different bias voltages.

图13所示为长波碲镉汞器件噪声(图12中)与暗电流的对应关系, 可以看到指数坐标下噪声-暗电流表现出标准的线性关系, 符合经典的Hooge公式.

进一步地, 通过定量拟合器件的动态电阻(见图14), 发现器件在 $-100\text{--}0 \text{ mV}$ 区间的电流成分主要为产生复合电流; 在 $-100\text{--}200 \text{ mV}$ 区间陷阱辅助隧穿电流开始主导暗电流; 最终在 -200 mV 以上陷阱辅助隧穿电流完全主导暗电流. 鉴于这一事实同时考虑到低频噪声与暗电流的标准线性关系(见图13), 可以认为

图 13 (网络版彩图)长波碲镉汞器件低频噪声与暗电流的对应关系

Figure 13 (Color online) Relationship between low frequency noise and dark current of long wave HgCdTe device.

该类长波碲镉汞器件的低频噪声起源于器件内的产生复合电流. 需要说明的是, 本文只是初步形成了长波碲镉汞器件低频噪声的表征分析能力. 如果进一步研究低频噪声主要来源, 还需要考虑诸如深能级缺陷、电极以及表面效应等因素的影响^[47,48].

5 总结与展望

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对比研究了现有的As掺杂p型激活模型, 发现Hg空位主导的As掺杂p型激活路径更为合理, 同时提出了新的激活模型, 即以 $\text{Te}_{\text{Hg}}-\text{V}_{\text{Hg}}$ 主导下的As迁移, 并伴随着 AsTe_2 复合体的形成. 从原子尺度上解释了Au掺杂碲镉汞材料中呈现快扩散特性是由间隙扩散机制主导的, 并且发现Au杂质与Hg空位之间的相互作用以及各自扩散系数差异, 可以被用来调控Au杂质在碲镉汞材料中的空间分布. 搭建了低频噪声测试平台, 并形成了长波碲镉汞器件低频噪声的分析和评估方法, 初步获得了长波碲镉汞器件的低频噪声与器件产生复合电流的关联性. 关于碲镉汞材料的p型掺杂, 利用As以外的其他V族元素研究其在材料中非替位掺杂以及复合缺陷共同作用机理值得关注. 同时结合实验验证, 建立新

图 14 (网络版彩图)定量拟合长波碲镉汞器件的动态电阻特性. R_{bbt} , R_{tat} , R_{gr} 以及 R_{diff} 分别表示不同暗电流成分导致的动态电阻, bbt: 带间直接隧穿, tat: 陷阱辅助隧穿, gr: 产生-复合, diff: 扩散

Figure 14 (Color online) Quantitative fitting of dynamic resistance characteristics of long wave HgCdTe devices. R_{bbt} , R_{tat} , R_{gr} and R_{diff} represent the dynamic resistance caused by different dark current components, bbt: direct inter band tunneling, tat: trap assisted tunneling, gr: generation recombination, diff: diffusion.

的p型掺杂模型, 以获得V族元素在碲镉汞中掺杂行为完整的物理图像. 而器件的低频噪声的研究, 除了探讨和暗电流的关联规律, 还应该结合焦平面器件的均匀性以及最终的成像质量来综合考量.

尽管碲镉汞材料已经被研究了六十多年, 它依然在红外光电探测器领域中扮演着不可替代的角色. 红外探测器的发展方向一直牵引着碲镉汞材料的研究. 目前, 红外探测器正在向大规模、高灵敏度、高工作温度以及智能化等方向发展. 相应地, 对碲镉汞材料的要求也在不断提高, 包括大面积外延生长、可控掺杂以及降低缺陷密度等. 与此同时, 长波碲镉汞红外探测器仍然受暗电流过大、噪声机理不甚清楚、流片工艺周期较长、价格昂贵、焦平面阵列的均匀性较差等因素的制约. 因此, 研究材料微观结构以及缺陷杂质的形成机理、暗电流的组成与抑制, 建立低频噪声与材料、器件结构参数的关联性等, 对于持续提高碲镉汞长波红外探测器性能意义深远.

致谢 感谢上海超级计算中心提供计算资源、感谢中国科学院上海技术物理研究所红外成像材料与器件重点实验室的陈路研究员、魏延峰研究员、林春研究员对本工作的支持.

参考文献

- 1 Chu J H. Physics of Narrow Gap Semiconductors (in Chinese). Beijing: Science Press, 2005 [褚君浩. 窄禁带半导体物理学. 北京: 科学出版社, 2005]
- 2 Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: History, status and outlook. *Rep Prog Phys*, 2005, 68: 2267–2336
- 3 Norton P. Third-generation sensors for night vision. *Opto-Electron Rev*, 2006, 14: 1–10
- 4 Gravrand O, Rothman J, Cervera C, et al. HgCdTe detectors for space and science imaging: General issues and latest achievements. *J Electron Mater*, 2016, 45: 4532–4541
- 5 Ding R J, Yang J R, He L, et al. Development of technologies for HgCdTe IRFPA (in Chinese). *Infrared Laser Eng*, 2020, 19: 0103010 [丁瑞军, 杨建荣, 何力, 等. 碲镉汞红外焦平面器件技术进展. 红外与激光工程, 2020, 19: 0103010]
- 6 Rogalski A, Antoszewski J, Faraone L. Third-generation infrared photodetector arrays. *J Appl Phys*, 2009, 105: 091101
- 7 Kinch M A. The future of infrared; III-Vs or HgCdTe? *J Electron Mater*, 2015, 44: 2969–2976
- 8 Bhan R K, Dhar V. Recent infrared detector technologies, applications, trends and development of HgCdTe based cooled infrared focal plane arrays and their characterization. *Opto-Electron Rev*, 2019, 27: 174–193
- 9 Mynbaev K D, Ivanov-Omskii V I. Doping of epitaxial layers and heterostructures based on HgCdTe. *Semiconductors*, 2006, 40: 1–21
- 10 Capper P, Garland James W. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011
- 11 Kinch M A, Aqariden F, Chandra D, et al. Minority carrier lifetime in p-HgCdTe. *J Electron Mater*, 2005, 34: 880–884
- 12 Rogalski A, Martyniuk P, Kopytko M. Challenges of small-pixel infrared detectors: A review. *Rep Prog Phys*, 2016, 79: 046501
- 13 Lei W, Antoszewski J, Faraone L. Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors. *Appl Phys Rev*, 2015, 2: 041303
- 14 Mahlein K M, Bauer A, Bitterlich H, et al. Next generation IR sensor technology for space applications at AIM. *Proc SPIE*, 2008, 7106: 71061J
- 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 Cryst Growth*, 1997, 175–176: 677–681
- 16 Zandian M, Chen A C, Edwall D D, et al. p-type arsenic doping of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2815–2817
- 17 Berding M A, Sher A. Arsenic incorporation during MBE growth of HgCdTe. *J Electron Mater*, 1999, 28: 799–803
- 18 Berding M A, Sher A. Amphoteric behavior of arsenic in HgCdTe. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 685–687
- 19 Sun L Z, Chen X S, Sun Y L, et al. Structural and electronic properties of the *in situ* impurity AsHg in $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$: First-principles study. *Phys Rev B*, 2005, 71: 193203
- 20 Sun L Z, Chen X, Zhao J, et al. Electronic properties and chemical trends of the arsenic *in situ* impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$: First-principles study. *Phys Rev B*, 2007, 76: 045219
- 21 Grein C H, Garland J W, Sivananthan S, et al. Arsenic incorporation in MBE grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. *J Electron Mater*, 1999, 28: 789–792
- 22 Boieriu P, Grein C H, Jung H S, et al. Arsenic activation in molecular beam epitaxy grown, *in situ* doped HgCdTe(211). *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 212106
- 23 Garland J W, Grein C, Sivananthan S. Arsenic p-doping of HgCdTe grown by molecular beam epitaxy (MBE): A solved problem? *J Electron Mater*, 2013, 42: 3331–3336
- 24 Huang Y, Wang Z Y, Duan H, et al. First-principles studies on behaviors of As_{Hg} and V_{Hg} in arsenic-doped HgCdTe (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2014, 44: 350–359 [黄燕, 王子言, 段鹤, 等. As_{Hg} 与 V_{Hg} 在碲镉汞中掺杂行为第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 350–359]
- 25 Chen L, Fu X L, Wang W Q, et al. Progress on HgCdTe MBE for the application of IRFPAs (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2014, 44: 341–349 [陈路, 傅祥良, 王伟强, 等. 面向HgCdTe 红外焦平面探测器应用的分子束外延材料研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 341–349]
- 26 Bogoboyashchyy V V, Izhnin I I, Pociask M, et al. Conduction type conversion in ion etching of Au- and Ag-doped narrow-gap HgCdTe single crystal. *Semiconductors*, 2007, 41: 804–809
- 27 Li Q, Hu W, Lin C, et al. Dark current characterization of Au and Hg-vacancy hybrid doped p-type epitaxy long wavelength HgCdTe infrared photodetectors. *Proc SPIE*, 2018, 10624: 106240R
- 28 Neubert M, Jacobs K, Krause-Rehberg R, et al. Mercury vacancy equilibria in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. *J Appl Phys*, 1996, 79: 7563–7569

- 29 Berding M A, van Schilfgaarde M, Sher A. $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ native defects: Densities and dopant properties. *J Electron Mater*, 1993, 22: 1005–1010
- 30 Mainzer N, Lakin E, Zolotoyabko E. Point-defect influence on $1/f$ noise in HgCdTe photodiodes. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 763–765
- 31 Hassis W, Gravrand O, Rothman J, et al. Low-frequency noise characteristics of HgCdTe infrared photodiodes operating at high temperatures. *J Electron Mater*, 2013, 42: 3288–3296
- 32 Jóźwikowski K, Jóźwikowska A, Martyniuk A. Dislocations as a noise source in LWIR HgCdTe photodiodes. *J Electron Mater*, 2016, 45: 4769–4781
- 33 Kinch M A, Wan C F, Beck J D. $1/f$ noise in HgCdTe photodiodes. *J Electron Mater*, 2005, 34: 928–932
- 34 Berding M A, Sher A, van Schilfgaarde M, et al. Modeling of arsenic activation in HgCdTe . *J Electron Mater*, 1998, 27: 605–609
- 35 Ballet P, Polge B, Biquard X, et al. Extended X-ray absorption fine structure investigation of arsenic in HgCdTe : The effect of the activation anneal. *J Electron Mater*, 2009, 38: 1726–1732
- 36 Biquard X, Alliot I, Ballet P. Extended X-ray absorption fine structure study of arsenic in HgCdTe : p-type doping linked to nonsubstitutional As incorporation in an unknown AsHg_8 structure. *J Appl Phys*, 2009, 106: 103501
- 37 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 38 Schaake H F. Kinetics of activation of group V impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys. *J Appl Phys*, 2000, 88: 1765–1770
- 39 Shaw D. An activation model for the As acceptor in HgCdTe . *Semicond Sci Technol*, 2008, 23: 085014
- 40 Wang Z Y. First-Principles Study of Defects in HgCdTe (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Shanghai: Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2014. 65–75 [王子言. 碲镉汞材料缺陷态的第一性原理研究. 博士学位论文. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2014. 65–75]
- 41 Shih H D, Kinch M A, Aqariden F, et al. Development of gold-doped $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ for very-long-wavelength infrared detectors. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 4157–4159
- 42 Han J L, Sun L Z, Qu X D, et al. Electronic properties of the Au impurity in: First-principles study. *Physica B*, 2009, 404: 131–137
- 43 Sun Q, Yang J, Wei Y, et al. Characteristics of Au migration and concentration distributions in Au-doped HgCdTe LPE materials. *J Electron Mater*, 2013, 44: 2773–2778
- 44 Kruse P W. Optical and Infrared Detectors. Keyes R J, ed. Berlin: Springer, 1977. 5–69
- 45 Jones B K. Low-frequency noise spectroscopy. *IEEE Trans Electron Devices*, 1994, 41: 2188–2197
- 46 Hooge F N. $1/f$ noise is no surface effect. *Phys Lett A*, 1969, 29: 139–140
- 47 Ciura L, Kolek A, Kębłowski A, et al. Investigation of trap levels in HgCdTe IR detectors through low frequency noise spectroscopy. *Semicond Sci Technol*, 2016, 31: 035004
- 48 Zhu L, Huang J, Xie Z, et al. Low-frequency noise spectroscopy characterization of HgCdTe infrared detectors. *IEEE Trans Electron Devices*, 2020, 67: 547–551

Research progress on p-type doping mechanism and low frequency noise of long wave HgCdTe devices

ZHOU XiaoHao^{*}, XIA Hui, WANG ZiYan, HUANG Yan & CHEN XiaoShuang^{*}

*State Key Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 200083, China*

In order to meet the needs of the development of long wave HgCdTe infrared focal plane devices, this paper summarizes the related research progress from two aspects: the p-type doping mechanism of materials and the low-frequency noise of devices. It includes: (1) the classical p-type activation model of as doping is modified theoretically, and a new activation model is proposed, that is, as migration dominated by composite defect $\text{Te}_{\text{Hg}}\text{-V}_{\text{Hg}}$ leads to the formation of AsTe_2 complex, which shows p-type. (2) It is theoretically explained that the fast diffusion characteristics of Au doped HgCdTe are caused by the interstitial diffusion mechanism; a method is proposed to control the spatial distribution of Au impurities through the interaction between Au impurities and Hg vacancies, which can realize controllable p-type doping and is verified by experiments. (3) A high sensitivity and low frequency noise test system is built. Combined with the numerical calculation model, the evaluation method of low-frequency noise is established. At the same time, the origin of low-frequency noise of long wave HgCdTe device is analyzed.

HgCdTe, doping, dark current, noise

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Vv, 71.55.Gs

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0308](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0308)