

分子束外延锗基碲镉汞薄膜原位砷掺杂研究

覃 钢, 李东升, 李艳辉, 杨春章, 周旭昌, 张 阳, 谭 英, 左大凡, 齐 航

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: 报道了基于 Ge 衬底分子束外延碲镉汞原位 As 掺杂材料的研究结果, 进行了 As 掺杂碲镉汞薄膜生长的温度控制研究; 分析了 As 束流对材料晶体质量的影响, 结合 SIMS 测试技术得到了 As 杂质掺杂浓度与束源炉加热温度的关系; 并利用傅里叶红外光谱仪、X 射线双晶衍射、EPD 检测等手段对晶体质量进行了分析表征, 结果显示利用 MBE 方法可以生长出晶体质量良好、缺陷密度低的碲镉汞薄膜; 进一步研究了 As 杂质的激活退火工艺及不同退火条件对材料电学参数的影响。

关键词: 分子束外延; 碲镉汞; 原位 As 掺杂; 退火

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2015)02-0105-05

Research on In-situ As-doped HgCdTe Thin Film Growth on Ge-base by MBE

QIN Gang, LI Dong-sheng, LI Yan-hui, YANG Chun-zhang, ZHOU Xu-chang,

ZHANG Yang, TAN Ying, ZUO Da-fan, QI Hang

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: This paper reports the result of in-situ As-doped HgCdTe thin film growth on Ge-base by MBE. It mainly researches on controlling the temperature of As-doped HgCdTe thin film, and analyzes the relationship between the crystal quality and the As-flux. It has been achieved the relationship between the temperatures of effusion cells and impurity concentration which was analyzed by SIMS; FTIR, X-ray and EPD are used to character the quality of the crystal, and the result shows that the HgCdTe thin film with good crystal quality and low defect density could be grown by MBE; More efforts were carried on the existing annealing of As-impurity, as well as the electronic parameters with different annealing temperatures.

Key words: molecular beam epitaxy, HgCdTe, in-situ As-doping, annealing

0 引言

碲镉汞是一种重要的红外半导体材料, 在制冷型红外探测器中占据着主导地位。碲镉汞 p 型可分为本征 Hg 空位 p 型和非本征掺杂 p 型。Hg 空位在禁带中存在受主型浅能级、深能级和陷阱能级。深能级作为产生-复合中心, 陷阱能级作为辅助隧穿中心, 造成 Hg 空位 p 型器件的 p-n 结结区存在较大暗电流, 器件很难得到较高的 R_0A 值^[1-6]。同时, Hg 空位浓度的控制主要通过调节退火时 Hg 压大小实现, 在多层膜结构器件中需要不同 p 型浓度时, 通过退火难以实现, 限制了其在双色、多色探测器等多层薄膜结构中的应用^[7]。

非本征掺杂 p 型可采用 I 族元素占据金属位得到, 但是 I 族元素扩散系数过大; V 族元素特别是 As 在 HgCdTe 中占据晶格中 Te 位可形成 p 型掺杂, 其在 HgCdTe 材料中扩散系数较小, 可以形成比较稳定的掺杂结构, 有利于 p-n 结良好界面的形成^[8]。同时, 相对于 Hg 空位 p 型, As 掺杂 p 型材料的少子寿命提升了约一个数量级, 有利于提升红外探测器的探测率^[9-13]。1991 年, Wu 等人首次报道了采用 Cd_3As_2 源成功进行了 MBE 原位 As 掺杂, 自此 As 掺杂技术得到了广泛的研究^[9]。MBE 原位 As 掺杂在原位 p-on-n 技术、双色或多色探测技术方面的优势使其成为目前的研究重点。

本文在 2 英寸<211>B 晶向的 Ge 衬底上生长了

收稿日期: 2014-11-05; 修订日期: 2014-12-01.

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

基金项目: 核高基项目。

原位 As 掺杂的碲镉汞薄膜材料，并对其相应性质进行了研究分析。

1 实验

掺 As 碲镉汞薄膜材料的生长在 Riber MBE 32p 系统上进行。Ge 衬底在氮气保护下传入生长腔，经过高温脱氧、As 表面钝化、晶向标定后生长 $7\sim 8\mu\text{m}$ 的 CdTe 缓冲层，然后在 CdTe 表面生长掺 As 的碲镉汞薄膜。实验中采用高纯 As 作为掺杂源，束源炉采用了高温裂解炉，可将 As_4 裂解为 As_2 ，使得在生长窗口具有较好的掺杂效率^[10]。材料生长过程中采用热电偶测温并结合反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 和红外测温仪 (Pyrometer) 来控制生长温度。

实验中设置了不同的 As 束流进行生长试验，以求找到合适的 As 束流和最优的掺杂浓度。

As 在碲镉汞中具有两性掺杂行为，既可占据 Te 位形成 p 型受主，又可占据金属位形成 n 型施主。MBE 生长碲镉汞为富碲生长模式，原位掺杂过程中 As 很难直接占据 Te 位，因此需要通过激活退火使之占据 Te 位形成 p 型掺杂^[9-15]。样品采用两步法 Hg 饱和封管退火，第一步高温退火完成 As 杂质的电学激活，即使 As 占据 Te 位形成 p 型受主；第二步低温退火本质上为普通的 n 型退火，主要目的是通过长时间的 Hg 饱和氛围下退火，形成 Hg 的回填以保证消除材料中的 Hg 空位^[11-15]。同时，在退火管中放入一片未掺杂材料作为陪片，验证退火后材料中 Hg 空位是否充分消除。退火条件如下：

a: $440^\circ\text{C}/30\text{min}+250^\circ\text{C}/48\text{h}$;

b: $380^\circ\text{C}/16\text{h}+250^\circ\text{C}/48\text{h}$ 。

退火结构如图 1 所示。

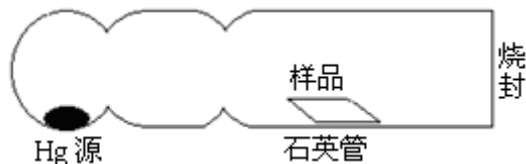


图 1 双温区富汞封管退火工艺示意图

Fig.1 The schematic diagram of double zone Hg-saturate annealing with tube sealing

采用金相显微镜 (OLYMPUS MX61L) 观察样品表面宏观缺陷及位错密度 (EPD)；利用 EQUINOX 55 型傅里叶光谱仪进行红外透过率测试；采用日本理学 M18XHF22X 射线衍射仪进行 X 射线双晶迴摆曲线测试；制备 As 离子注入标样得到了二次离子质谱 (SIMS) 灵敏度因子，然后测试得到样品中 As 杂质浓度；原生片与退火样品在 77 K

温度下采用范德堡法进行 Hall 测试，测量得到了材料的导电类型、载流子浓度等电学参数。

2 结果与讨论

2.1 生长温度及 As 束流对薄膜的影响

碲镉汞的最佳生长温度为 $180^\circ\text{C}\sim 185^\circ\text{C}$ ，RHEED 线条的变化可以很好反映生长温度的变化，如图 2 所示。图中：(a)生长温度偏高，造成衬底表明轻微缺汞，RHEED 线条较弱；(b)温度偏低，衬底表面富 Hg，RHEED 线条上出现亮点，出现岛状生长；(c)温度正常，RHEED 线条均匀清晰；(d)RHEED 为衍射环图样，材料生长为多晶。由于 As 裂解炉对衬底表面有强烈的热辐射，因此碲镉汞生长需将衬底温度调整到合适的值。

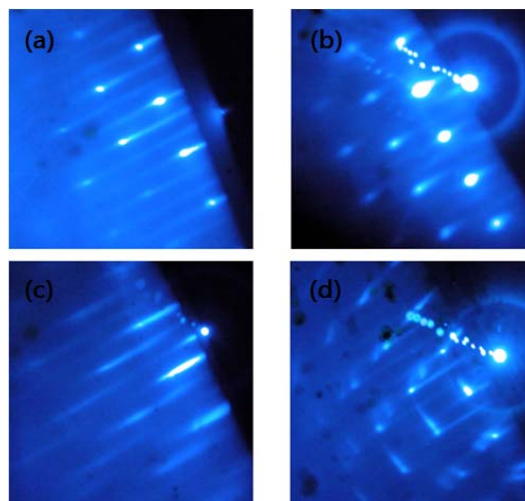


图 2 MBE 生长碲镉汞时不同衬底表面温度下的 RHEED 线条

Fig.2 The RHEED figure of MBE growth HgCdTe with different temperature of substrate

As 束流的大小可通过调节束源炉加热温度来有效控制。见表 1，我们发现过大的 As 束流容易导致材料的晶体质量变差，分析可能由于过大的 As 束流导致 As 在碲镉汞中形成大量的 As_4 簇团结构，从而破坏了外延薄膜晶格结构的完整性，导致 RHEED 线条变坏，生长失败。通过实验调节束流到合适的值得到了较好的碲镉汞掺杂样品。

根据 SIMS 测试结果 (如图 3 所示为 SIMS 测试曲线，纵坐标表示离子计数率)，发现样品中 As 原子浓度与束源炉加热温度之间有如图 4 所示关系；在生长过程中得到 As 浓度随着束源炉加热温度的升高呈线性增加，对应于束源炉温度在 $220^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 范围内变化，掺杂浓度为 $1\times 10^{17}\sim 2.6\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ，通过对掺杂束源炉温度控制可以实现较好的 As 原子浓度控制。

根据 SIMS 结果，束流在 $8.5\times 10^{-6}\text{Torr}$ 时掺杂

浓度达到中系数的 10^{19} cm^{-3} ，此时 As 在碲镉汞中主要以 As_4 簇团形式存在； $9.0 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 时掺杂浓度 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，此时 As 在碲镉汞中主要以 As_4 形式存在；结合 SIMS 结果与材料生长情况及材料表面形貌，发现控制 As 束流在 10^{-8} Torr 量级时可获得较好的掺杂样品。

2.2 材料晶体质量分析表征

1) 表面形貌

利用金相显微镜研究材料的表面形貌，图 5 为 As 束流不同时的样品表面的表面形貌，放大倍数为

$200\times$ 。选取 9 个视场对材料表面宏观缺陷进行统计。经过实验，在合适的 As 束流时利用 MBE 技术可以生长出了表面背景光亮，表面形貌良好，平均表面宏观缺陷低于 300 cm^{-2} 的碲镉汞薄膜样品。

2) 厚度、组分均匀性

根据红外透过率测试得到了材料的组分、厚度，表 2 为部分样品厚度、组分均匀性。在 As 束流和温度控制良好情况下生长的样品的组分均匀性分别为 $\Delta x \leq 0.005$ 、厚度 $\Delta d \leq 0.25 \mu\text{m}$ 。

表 1 不同束流下材料生长情况 Table 1 The growth condition on different As-flux condition

样品号	As 束流值	材料生长情况
MMGeM-001	$8.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$	RHEED 线条逐渐变差，表面粗糙
MMGeM-002	$3.2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$	表面磨砂状
MMGeS-003	$9.0 \times 10^{-8} \text{ Torr}$	表面平整光滑

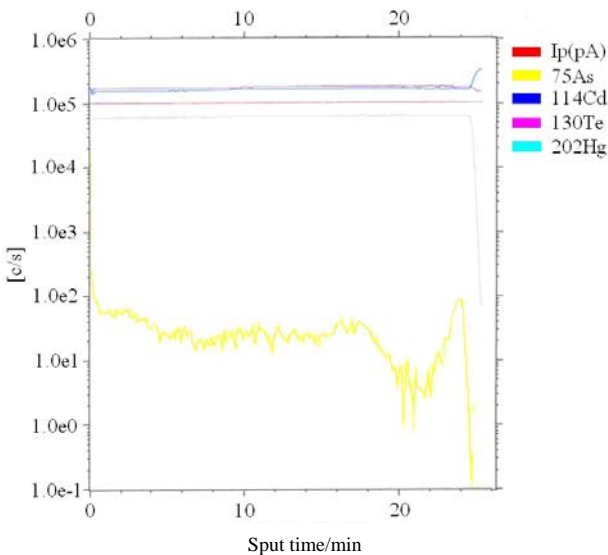


图 3 二次离子质谱（SIMS）测试结果

Fig.3 The results of second ionization mass spectroscopy (SIMS) test

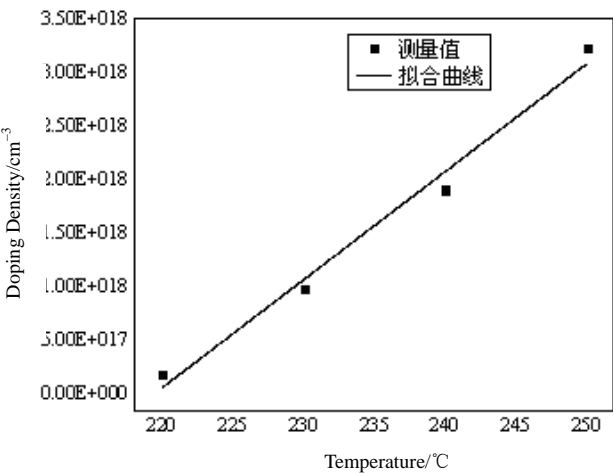
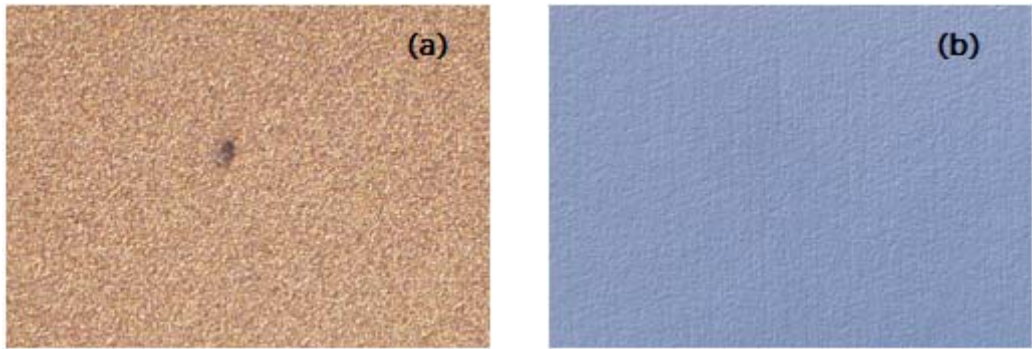


图 4 束源炉加热温度与 As 掺杂浓度曲线

Fig.4 The curve between As concentration and temperatures of effusion cell



(a)束流过大，表面呈磨砂状； (b)束流合适，表面形貌良好

(a)Surface morphology is rough, while As-flux is too high;(b)Surface morphology is smooth, while As-flux is appropriate

图 5 不同 As 束流条件下表面形貌 Fig.5 The surface morphology on different As-flux condition

3) X射线双晶衍射半峰宽 (FWHM)

图 6 为 As 束流合适、温度控制较好时生长的掺 As 碲镉汞材料 X 射线双晶衍射图。双晶衍射半峰宽 (FWHM) 反映了材料晶格的完整性^[2], SIMS 测试 As 束流 10^{-6} Torr 量级时掺杂浓度达到中系数的 10^{19} cm^{-3} , 对应的半峰宽 FWHM 值超过 150; 调整束流到 10^{-8} Torr 后, 统计 As 掺杂碲镉汞材料平均 FWHM < 100 arcsec; 对比未掺杂 Ge 衬底碲镉汞材料平均 FWHM < 90, 表明 As 掺杂碲镉汞材料晶格完整性较好, 具备较好的晶体质量。

4) 腐蚀坑密度 (EPD)

配比为 $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{KCrO}_7 = 80 \text{ mL} +$

$10 \text{ mL} + 20 \text{ mL} + 8 \text{ g}$ 的腐蚀液^[15]腐蚀 2~3 min, 然后用 0.5% 的 Br_2 + 甲醇腐蚀 3 s, 再用甲醇清洗 10 s 左右, 用高纯去离子水冲洗 1 min 后进行腐蚀坑密度 (EPD) 统计。图 7 为 MMGeM-05 号样品 EPD 的金相图谱, 放大倍数为 $1000\times$ 。

经过实验, 平均 $\text{EPD} < 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, 表明因异质外延晶格失配产生的位错在掺 As 碲镉汞的生长过程中得到了很好的抑制。

2.3 As 退火激活样品测试分析

对材料原生片和退火结束后的样品在 77 K 温度下进行 Hall 测试, 得到了材料的导电类型和载流子浓度等电学参数, 如表 3 所示。

表 2 部分样品厚度和组分均匀性

Table 2 The composition and thickness uniformity of samples				
样品号	x	Δx	$d/\mu\text{m}$	$\Delta d/\mu\text{m}$
MMGeM-004	0.345	± 0.004	5.3	± 0.21
MMGeM-005	0.303	± 0.001	4.86	± 0.15
MMGeM-006	0.3125	± 0.0025	4.87	± 0.17

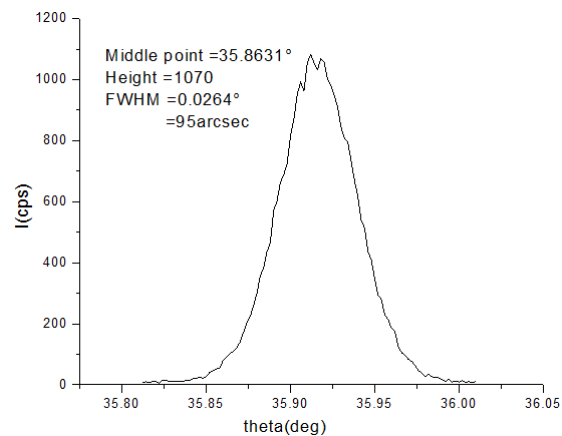


图 6 材料 X 射线双晶衍射半峰宽 (FWHM)

Fig.6 The FWHM of X-ray double crystal diffraction



图 7 材料 EPD 统计分布图

Fig.7 The pictures of EPD

表 3 不同退火温度下部分样品 Hall 测试结果

Table 3 The Hall test results of samples with different annealing temperatures					
样品号	掺杂类型	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	掺杂温度	备注
MMGeS-03-01	n	4.12×10^{14}	1.63×10^3	250℃	原生片
MMGeS-03-02	p	1.44×10^{18}	1.16×10^2	250℃	a 条件
MMGeS-03-03	p	1.03×10^{18}	1.10×10^2	250℃	b 条件
MMGe2013-087-4	n	2.36×10^{15}	3.78×10^3	未掺杂陪片	a 条件
MMGeM-04-01	n	1.56×10^{15}	1.95×10^3	220℃	原生片
MMGeM-04-02	p	1.06×10^{17}	2.55×10^2	220℃	a 条件
MMGeM-04-03	p	1.10×10^{17}	2.58×10^2	220℃	b 条件
MMGe2013-087-5	n	1.55×10^{15}	1.29×10^4	未掺杂陪片	b 条件

根据 Hall 测试结果,退火前样品都呈 n 型导电,说明 As 未激活。退火样品的 Hall 测试结果显示经过两个不同退火条件进行退火,As 掺杂样品都为 p 型导电,两种退火条件下未掺杂陪片均为 n 型导电;同时对比退火前后同一片材料的载流子浓度,发现 MMGeS-03 号样品退火前后相差了约 4 个数量级,MMGeM-04 号样品相差了约 2 个数量级;通过激活和消除 Hg 空位两步退火,材料的导电类型都发生了转变。由此可验证两种退火条件下都能实现 As 杂质的电学激活。在 p 型材料中起作用的受主为 As_{Te} 受主,而不是汞空位受主。

250℃掺杂温度时材料中 As 浓度高达 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,激活后载流子浓度最高只有 $1.44 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,最高激活率只有 55%;220℃掺杂温度时杂质则有接近 100%的激活率。分析 As 浓度高于 $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,激活率快速下降。在掺杂浓度较高时 ($> 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$),a 条件的激活率相对较高;在掺杂浓度较低时,a、b 条件的激活率接近。总体上看,a 条件的激活稳定性更高。

3 小结

本文采用 MBE 方法在 Ge 衬底进行了原位 As 掺杂碲镉汞薄膜生长实验,研究发现利用 MBE 方法可以生长表面良好,平均表面宏观缺陷低于 300 cm^{-2} 的碲镉汞薄膜。通过控制束源炉加热温度可以很好地控制 As 在碲镉汞外延层中的浓度,同时发现 As 束流过大不利于材料晶体质量。汞饱和条件下的两步法封管退火可以使 As 杂质得到充分的激活。经过实验,基本掌握了 MBE 碲镉汞 As 掺杂材料生长与退火的相关技术,为后续相关课题的研究奠定了基础。

致谢

感谢材料测试组杨彦在样品测试分析方面给予的指导和帮助,感谢 LPE 组同事在封管退火方面给

予的帮助。

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.
- [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.
- [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.
- [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.
- [5] 王忆峰, 刘黎明, 余连杰, 等. 碲镉汞材料非本征掺杂研究的发展[J]. 红外, 2012, 33(1): 1-16.
- [6] 叶振华, 吴俊, 胡晓宁, 等. 碲镉汞 p⁺-on-n 长波异质结探测器的研究[J]. 红外与毫米波学报, 2004, 23(6): 423-426.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Wu O K, Kamath G S, Radford W A, et al. Chemical doping of HgCdTe by molecular beam epitaxy[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1990, 8(2): 1034-1038.
- [10] 吴俊, 巫艳, 胡晓宁, 等. As 在 HgCdTe 分子束外延中的表面粘附系数[J]. 红外与毫米波学报, 2002, 21(5): 347-350.
- [11] Wu Jun, Xu Fei-fan. P-type Activation Research of As-Doping in MBE HgCdTe Films[J]. 红外与毫米波学报, 2005, 24(2): 81-83.
- [12] Lee T S, Garland J. Correlation of Arsenic Incorporation and Its Electrical Activation in MBE HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 869-872.
- [13] Chen A C, Zandian M. MBE growth and characterization of in-situ Arsenic doped HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1998, 27(6): 595-599.
- [14] Edwall D, Piquette E. Molecular beam epitaxy growth of high-quality arsenic-doped HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, 33(6): 752-756.
- [15] Berding M A, Sher A. Arsenic Incorporation during MBE growth of HgCdTe[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, 28(6): 799-803.