

文章编号: 1672-8785(2023)03-0014-06

## 分子束外延 In 掺杂硅基碲镉汞研究

王 丹 李 震 高 达 邢伟荣 王 鑫 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

**摘 要:** 利用分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)系统生长了 In 掺杂硅基碲镉汞(Mercury Cadmium Telluride, MCT)材料。通过控制 In 源温度获得了不同掺杂水平的高质量 MCT 外延片。二次离子质谱仪(Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)测试结果表明, In 掺杂浓度在  $1 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  之间。表征了不同 In 掺杂浓度对 MCT 外延层位错的影响。发现位错腐蚀坑形态以三角形为主(沿  $\langle \bar{1}11 \rangle$  方向排列), 且位错密度与未掺杂样品基本相当。对不同 In 掺杂浓度的材料进行汞饱和和低温处理后, 样品的电学性能均有所改善。结果表明, In 掺杂能够提高材料的均匀性, 从而获得较高的电子迁移率。

**关键词:** 分子束外延; 碲镉汞; In 掺杂

中图分类号: TN213 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2023.03.003

## Study on In-Doped HgCdTe on Silicon Substrate by Molecular Beam Epitaxy

WANG Dan, LI Zhen, GAO Da, XING Wei-rong, WANG Xin, SHE Wei-lin

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

**Abstract:** In-doped mercury cadmium telluride (MCT) material was grown using a molecular beam epitaxy (MBE) system. High quality MCT epitaxial wafers with different doping levels were obtained by controlling the In source temperature. The secondary ion mass spectrometer (SIMS) test results show that the concentration of In doping is between  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . The effect of different In doping concentrations on dislocations in the MCT epitaxial layer was characterized. It is found that the dislocation etch pits are mainly triangular in shape, arranged in the direction of  $\langle \bar{1}11 \rangle$ . The dislocation density is approximately the same as that of the undoped sample. The electrical properties of the samples were improved after mercury saturation low-temperature treatment for materials with different In doping concentrations. The results confirm that In doping can improve the homogeneity of the material, thereby obtaining a higher electron mobility.

**Key words:** molecular beam epitaxy; HgCdTe; In doping

收稿日期: 2022-10-07

作者简介: 王丹(1994-), 女, 河南商丘人, 硕士, 主要从事红外材料分子束外延技术研究。

E-mail: wd2320900729@126.com

## 0 引言

随着碲镉汞红外焦平面技术的发展, 对碲镉汞材料的面积大小、组分均匀性以及电学性质的要求越来越高。要实现载流子在较大范围内的控制以满足各类红外探测器的要求, 需要对碲镉汞材料进行掺杂<sup>[1]</sup>。掺杂技术与 pn 结的性能及质量相关。基于 p-on-n 器件结构, n 型掺杂时少子寿命高, 光电二极管的暗电流较低。此外, n 型吸收层的高电子迁移率降低了串联电阻, 可制备非常大的阵列。

原位 n 型掺杂主要集中在 In 原子掺杂。In 是 MCT 中用于 n 型掺杂的首选物质。它具有高的活化速率、非常浅的掺杂能级和相对较小的扩散系数, 且在 MBE 生长温度下不会形成配合物<sup>[2]</sup>。相比于本征施主杂质离子, In 掺杂可以克服本征缺陷的不稳定性, 消除由于汞空位浓度过高产生的深能级中心<sup>[3]</sup>。

在 MBE 工艺过程中, 通过优化生长条件、调节掺杂源的温度来控制掺杂水平。由于非化学计量比生长对掺杂的影响, 在极端情况下, 掺杂水平根本不取决于源温, 导致掺杂水平比预期的要高或低很多。为了提高掺 In 的有效性, 必须严格控制化学计量比。

对于中短波 p-on-n 结构探测器, 法国 Sofradir 公司设计的 In 掺杂浓度为  $5 \times 10^{15} \sim 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。此浓度是根据不同的带隙结构选择的, 以确保高载流子迁移率和寿命<sup>[4]</sup>。相对于长波和中波器件来说, In 原位掺杂浓度  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  是比较高的。为了尽量降低样品的不均匀性, 同时也尽量减小对器件量子效率的影响, 需将掺杂浓度控制在  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以内<sup>[5]</sup>。

掺杂后的施主激活需要在 Hg 饱和条件下进行, 以避免来自 Hg 空位的补偿。目前减少 Hg 空位的方法是在 Hg 饱和蒸气压下, 以低于 250℃ 的温度进行退火处理, 可实现  $\text{In}_{\text{Hg}^+}$  的完全激活<sup>[6]</sup>。

本文主要利用 MBE 设备实现了硅基 MCT 的原位 n 型掺杂。在固定 MCT 组分下, 研究了 In 源温度与 n 型掺杂水平的关系。此外,

制备了不同 In 掺杂浓度的 MCT 外延材料, 研究了掺杂浓度对材料位错的影响。在低温汞饱和和蒸气压下对材料进行了处理, 然后测试了汞空位补偿后材料的电学性能, 并研究了退火后材料电学性能的变化情况, 最终实现了质量高、电学性能良好的 In 掺杂 MCT 材料制备。

## 1 实验过程

利用芬兰 DCA 仪器公司生产的 MBE 生长系统在 3 in Si(211) 晶圆表面上生长 In 掺杂 MCT 外延层。生长之前, 对 Si 晶圆衬底进行表面预处理。经过湿化学清洗过程, 在硅晶圆表面上形成氢钝化层。氢钝化后, 将硅晶圆装入进样舱和缓冲室(进行除气), 再将其转入生长腔室。首先进行氢脱附, 再经过 As 钝化、ZnTe 缓冲层生长, 最后生长厚度约为 6  $\mu\text{m}$  的 CdTe 缓冲层。采用直接掺杂的方法将 In 掺至 MCT 中。生长 MCT 时直接打开 In 源的挡板门。当 MCT 生长结束时关闭所有挡板门, 获得 In 掺杂 MCT 外延片。设置不同的 In 源温度, 制备 In 梯度掺杂 MCT 外延层, 用于研究源温对 In 掺杂浓度的影响。

将 In 掺杂 MCT 外延片划成 20 mm  $\times$  20 mm 的小片, 封管后在汞饱和条件下进行汞空位补偿退火。将所有实验样品在 250℃ 汞饱和和蒸气压下退火 48 h。

用傅里叶红外光谱仪 (Fourier Infrared Spectrometer, FTIR) 测试样品材料的组分和厚度。用光学显微镜和场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观测 MCT 外延层的表面形貌。In 掺杂水平通过 SIMS 进行测试表征。对 In 掺杂 MCT 外延片进行汞空位补偿处理后, 在液氮温度下对其进行了霍尔测试, 以确定材料的类型、载流子浓度和载流子迁移率。使用 Chen 腐蚀液来确定腐蚀坑密度 (Etch Pit Density, EPD)。

## 2 结果分析及讨论

基于单质 In, 在固定组分的情况下进行了 In 梯度掺杂 MCT 薄膜的制备。在同一生长过

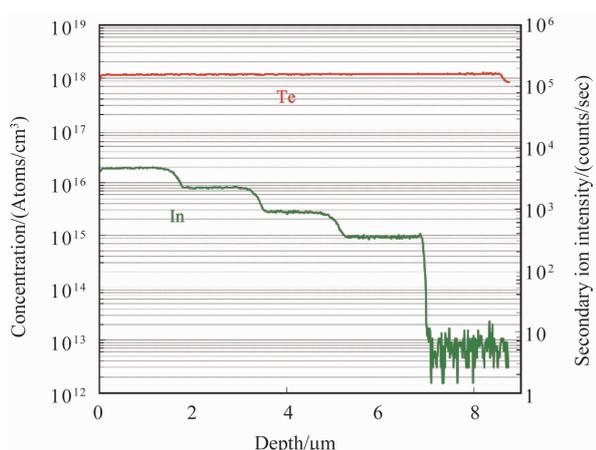


图 1 In 梯度掺杂 MCT 的 SIMS 测试结果

程中, 相比于非掺杂 MCT 制备, 仅升高 In 源温度, 最终获得了材料厚度为  $8.5 \mu\text{m}$ 、组分为 0.30 的 MCT 外延层。

用 SIMS 检测掺杂的 In 离子浓度(结果见图 1)。掺杂源温度分别为  $400^\circ\text{C}$ 、 $420^\circ\text{C}$ 、 $435^\circ\text{C}$  和  $450^\circ\text{C}$ 。从图 1 中可以看出, In 掺杂区浓度基本没有波动, 表明掺杂浓度均匀; 改变掺杂源温度时, 出现明显的陡峭坡度, 说明通过直接控制挡板门的开关即可开始或停止掺杂过程。使用单质 In 可使组分为 0.3 左右的 MCT 材料实现  $1 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  的掺杂浓度。对于 In 掺杂, 在同一生长过程中, 通过调整 In 源温度可制备出不同掺杂水平的碲镉汞。美国 Raytheon Vision Systems 公司的相关研究表明, 在相同的生长过程中, In 掺杂对 MCT 的组分值不敏感。对于给定的源温, 不论组分值是多少, 都会得到相同的掺杂水平。在典型的生长温度范围( $170 \sim 190^\circ\text{C}$ )内, In 掺杂不依赖于生长温度, 而只依赖于生长速率; 在固定的源温下, 通过较低的生长速率可以得到较高的掺杂水平<sup>[7]</sup>。

生长在硅衬底上的 MCT 薄膜的表面宏观

缺陷和内部位错是影响红外探测器性能的两类最重要的缺陷。相比于在晶格匹配的 CdZnTe 衬底上生长 MCT, 在硅替代衬底中减小位错密度仍是一个重大挑战。在 MBE 过程中, 生长温度和束流比对 MCT 外延层的位错和表面缺陷密度有较大的影响。在固定源温下, 元素的粘附系数是影响材料质量的主要因素。由于 Te 和 Cd 的粘附系数高, Te 或 CdTe 变化仅会改变生长速率和成分, 而对表面形态没有明显影响。在理想的生长温度下, 保持生长温度恒定, 通过改变 In 束流的大小可获得不同 n 型掺杂浓度的 MCT 外延材料。因此, 为了制备高质量 n 型 MCT 材料, 将 In 的粘附系数作为 In 束流的函数进行了研究。

In 掺杂实验过程中对掺杂浓度进行精确控制。通过调节 In 源温度, 测试 In 束流的大小。表 1 中显示了不同 In 掺杂温度与束流大小的对应关系。当 In 源温度控制在  $435^\circ\text{C}$  时, In 的束流值为  $1.8 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ ; 直至温度降低为  $400^\circ\text{C}$  时, 束流值与 MBE 腔内背景值基本一致。图 2 是 In 束流与 SIMS 测试的 In 掺杂水平的关系图。可以看出, 在掺杂浓度  $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下, In 掺杂水平随着 In 束流的增加而线性增加。

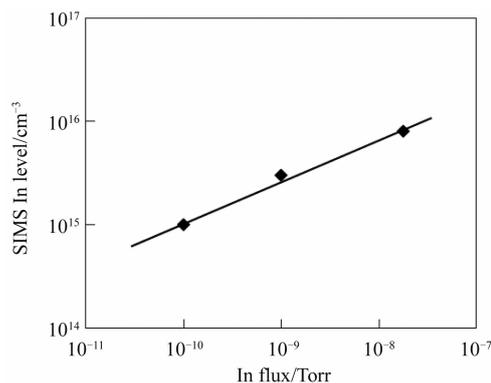


图 2 In 掺杂水平与 In 束流的关系图

表 1 MBE 原位 In 掺杂工艺及参数

样品号	In 源温度/ $^\circ\text{C}$	In 束流值/Torr	组分	组分均匀性	厚度/ $\mu\text{m}$
1# 原生	400	—	0.297	$\pm 0.0004$	5.0
2# 原生	420	$1 \times 10^{-9}$	0.296	$\pm 0.0003$	4.7
3# 原生	435	$1.8 \times 10^{-8}$	0.291	$\pm 0.0001$	4.3

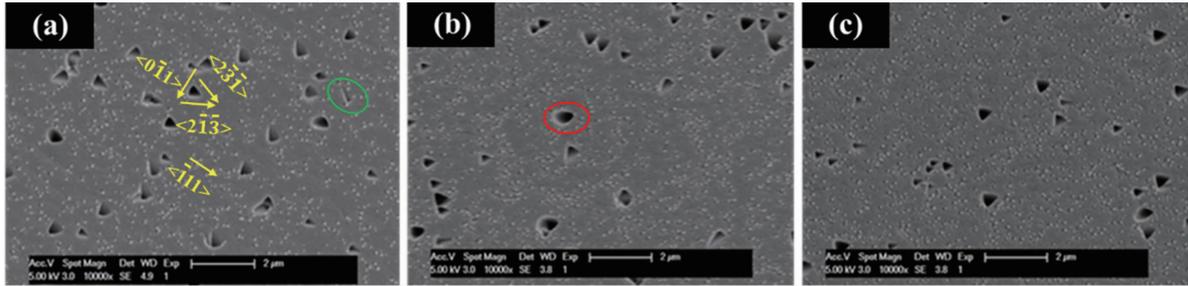


图 3 不同 In 掺杂浓度 MCT 材料位错的 SEM 图

表 2 不同 In 掺杂浓度时的霍尔测试结果

样品号	组分	类型	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
未掺杂原生	0.302	p	$4.86 \times 10^{14}$	356
未掺杂退火	0.302	n	$7.42 \times 10^{15}$	16866
1# 原生	0.297	n	$1.72 \times 10^{15}$	27005
1# 退火	0.297	n	$1.74 \times 10^{15}$	30231
2# 原生	0.296	n	$2.90 \times 10^{15}$	22294
2# 退火	0.296	n	$2.97 \times 10^{15}$	26530
3# 原生	0.292	n	$9.12 \times 10^{15}$	20154
3# 退火	0.292	n	$1.05 \times 10^{16}$	22925

利用 FTIR 光谱仪对样品进行组分及厚度测量。测试点均匀分布, 基本涵盖整个 3 in MCT 外延片。样品组分值在设计值 0.3 左右 (见表 1)。测试结果表明, 整片组分标准偏差的最大值约为  $\pm 0.0004$ , 生长的 MCT 厚度在  $4 \sim 5 \mu\text{m}$  之间。可以看出, 在 MBE 系统中获得的 In 掺杂外延片具有优异的面组分均匀性。

利用 Chen 腐蚀剂腐蚀材料, 产生与位错 1:1 对应的腐蚀坑。图 3 为不同 In 掺杂浓度 MCT 材料位错的 SEM 图。经统计, 不同 In 浓度样品的 EPD 值分别为  $1.98 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、 $1.71 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、 $1.80 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ , 与未掺杂 MCT 的 EPD 值相当。图 3(a) 和图 3(b) 显示了 MCT 样品的位错形状, 主要的腐蚀坑形态为三角形, 同时也有少量倾斜角形状 (绿色标注) 和类鱼眼状 (红色标注)。图中三角形位错是数量最多的形状, 沿  $\langle \bar{1}11 \rangle$  方向排列。Vaghayenagar M 等人认为三角形凹坑与 Frank 部分位错相关, 类鱼眼状腐蚀坑与具有  $1/2 [0\bar{1}1]$  Burgers 向量的位错相关, 斜坑的性质比类鱼眼状和三角形坑更复杂。他们利用循环热退火证实了类鱼眼状腐蚀坑是退火期间与其他位错发生反应的移动位错<sup>[8]</sup>。

一般用霍尔效应测量半导体中载流子的运输特性, 可得到载流子类型、浓度和迁移率等电学参数<sup>[9]</sup>。为了测量 In 掺杂 MCT 的电学性质, 在 0.1 T 磁场强度、77 K 温度下对外延片进行霍尔测试 (结果见表 2)。原生未掺杂 MCT 外延片的霍尔测试结果显示为 p 型, 载流子浓度为  $4.86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率为  $356 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。由于 MBE 碲镉汞为富碲生长, 因此原生片表现为以汞空位为主的 p 型材料。

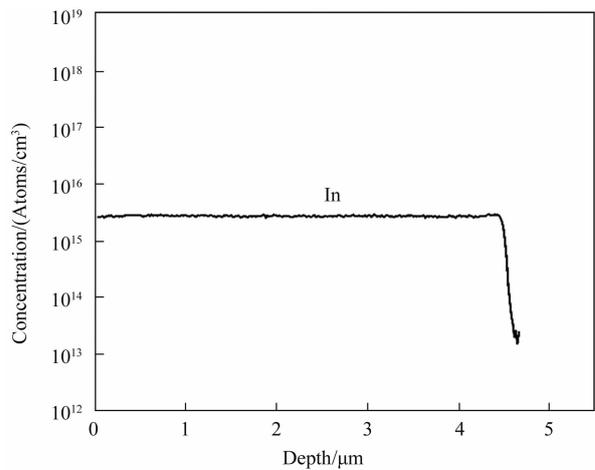


图 4 420°C 源温下生长的 In 掺杂 MCT 外延片的 SIMS 图

对于表 2 中所制备的未掺杂 MCT 外延层, 经过低温汞空位补偿后, n 型浓度为  $7.42 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 比 In 掺杂材料电子的有效迁移率值低。究其主要原因, 是缺陷层中含有低迁移率局域电子。另外, 当电子浓度较低时, 材料中存在的受主杂质呈电离状态, 没有施主电子的充分补偿, 其散射作用较明显, 导致迁移率较低。

利用 SIMS 测试了  $420^\circ\text{C}$  源温下生长的 In 掺杂 MCT 外延片 (结果见图 4)。可以看出, In 掺杂浓度约为  $2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。霍尔测试中此原生材料的载流子浓度约为  $2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率为  $22294 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。在这项工作中研究的 In 掺杂 MCT 外延片接近 100% 载流子激活。

不同掺杂浓度的 MCT 外延片在  $250^\circ\text{C}$  汞饱和蒸气压下退火 48 h 后的载流子浓度和迁移率结果如图 5 所示。可以看出, 退火后材料的电学性能有所改善, 具体表现为载流子迁移率提高, 载流子浓度没有显著变化。In 掺杂能够提高材料的均匀性, 从而获得较高的电子迁移率。

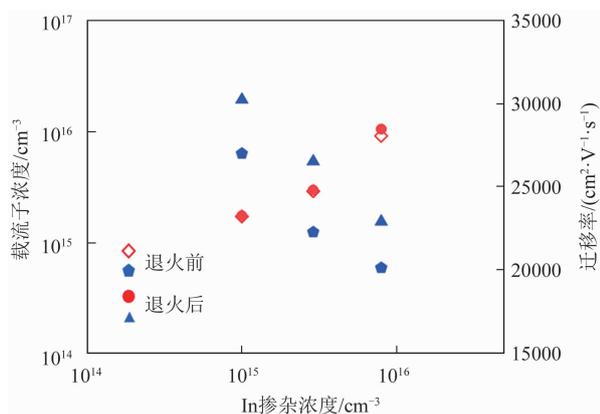


图 5 退火前后不同 In 掺杂浓度 MCT 的载流子浓度和迁移率分布图

### 3 结束语

利用 MBE 系统生长了 In 掺杂硅基 MCT 材料。基于直接掺杂的方法, 通过控制掺杂源温度获得了不同掺杂水平的 MCT 外延片。SIMS 测试表明, 掺杂浓度范围为  $1 \times 10^{15} \sim 2$

$\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。研究发现, 在小于  $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  的掺杂范围内, In 掺杂水平随着 In 束流的增加而线性增加。对比不同 In 掺杂浓度的 MCT 组分、表面形貌和晶体质量后可知,  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  的低浓度掺杂并不会造成材料表面质量的劣化和位错密度的增加。利用霍尔测试对 In 掺杂 MCT 的载流子浓度、迁移率和导电类型进行了表征。结果表明, In 掺杂 MCT 外延片为 n 型导电; 与未掺杂样品相比, In 掺杂材料的电子有效迁移率明显提高。在  $250^\circ\text{C}$  汞饱和蒸气压下退火后, In 掺杂 MCT 外延片接近 100% 载流子激活。随着焦平面阵列向大规格、高工作温度发展, 需要进一步对材料微观结构和杂质缺陷等的产生机理以及掺杂后材料电学性能的提升方法进行研究。

### 参考文献

- [1] Edwall D, Piquette E, Ellsworth J, et al. Molecular Beam Epitaxy Growth of High-quality Arsenic-doped HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2004, **33**(6): 752-756.
- [2] Lao Y F, Unil Perera A G, Wijewarnasuriya P S. Optical Study of HgCdTe Infrared Photodetectors Using Internal Photoemission Spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104** (13): 131106.
- [3] Selamat Y, Ciani A, Grein C H, et al. Extrinsic p-type Doping and Analysis of HgCdTe Grown by Molecular Beam Epitaxy [C]. *SPIE*, 2002, **4795**: 8-16.
- [4] Kerlain A, Brunner A, Sam-Giao D, et al. Mid-wave HgCdTe FPA Based on P on N Technology: Hot Recent Developments. NETD: Dark Current and 1/f Noise Considerations [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(9): 4557-4562.
- [5] Simingalam S, VanMil B L, Chen Y, et al. Development and Fabrication of Extended Short Wavelength Infrared HgCdTe Sensors Grown on CdTe/Si Substrates by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Solid-state Electronics*, 2014, **101**: 90-94.
- [6] 巫艳, 王善力, 陈路, 等. HgCdTe 分子束外延

- In 掺杂研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2001, **20**(3): 174–178.
- [7] Arias J, Zandian M, Pasko J G, et al. Molecular-beam Epitaxy Growth and In-situ Arsenic Doping of p-on-n HgCdTe Heterojunctions [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, **69**(4): 2143–2148.
- [8] Vaghayenegar M. Characterization of HgCdTe and Related Materials for Third Generation Infrared Detectors [D]. Tempe: Arizona State University, 2017.
- [9] Vilela M F, Olsson K R, Reddy M, et al. Hg<sub>1-x</sub>-Cd<sub>x</sub>Te From Short to Long Wave Infrared on Si Substrates Grown by MBE [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2010, **7**(10): 2518–2521.