

文章编号: 1672-8785(2025)07-0020-06

分子束外延 Si 基碲镉汞材料的 As 掺杂研究

王 丹 李 震 姜梦佳 邢伟荣 管崇尚

(中国电子科技集团公司第十一研究所, 北京 100015)

摘 要: 为了制备出可靠性高、掺杂浓度可控的高质量碲镉汞(HgCdTe)材料, 需对 As 掺杂后的 HgCdTe 材料特性进行研究。报道了分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)硅基碲镉汞 As 掺杂技术。利用 As 裂解源作为 As 掺杂源, 制备出高质量碲镉汞材料, 其中 As 掺杂浓度可达到 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。研究发现, As 掺杂对生长温度、As 束流、材料组分等材料生长参数十分敏感, 通过改进生长温度控制以及衬底加热方式可实现 As 浓度在材料横向和纵向的均匀分布。利用两步退火法开展 As 激活退火。当 As 浓度低于 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, 激活率趋于 100%; 随着 As 掺杂浓度的增加, 激活率呈现下降趋势。

关键词: 分子束外延; 碲镉汞; As 掺杂

中图分类号: TN213 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2025.07.003

Study on As-Doping of Si-Based HgCdTe Materials by Molecular Beam Epitaxy

WANG Dan, LI Zhen, JIANG Meng-jia, XING Wei-rong, GUAN Chong-shang

(The 11th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Beijing 100015, China)

Abstract: In order to prepare high-quality mercury cadmium telluride (HgCdTe) materials with high reliability and controllable doping concentration, the properties of HgCdTe materials after As doping need to be studied. The As doping technology of silicon-based HgCdTe by molecular beam epitaxy (MBE) is reported. Using As cracking source as As doping source, high-quality HgCdTe materials are prepared, in which the As doping concentration can reach $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The study found that As doping is very sensitive to material growth parameters such as growth temperature, As beam current, and material composition. By improving the growth temperature control and substrate heating method, the uniform distribution of As concentration in the horizontal and vertical directions of the material can be achieved. As activation annealing is carried out by a two-step annealing method. When the As concentration is lower than $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, the activation rate tends to 100%; with the increase of As doping concentration, the activation rate shows a downward trend.

Key words: molecular beam epitaxy; mercury cadmium telluride; As doping

收稿日期: 2024-11-14

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 HgCdTe 红外焦平面技术的发展, 对 HgCdTe 材料的尺寸、组分、厚度均匀性以及电学性质的要求越来越高。为了满足各类红外探测器的要求, 实现载流子在较大范围内的准确调控, 需要对 HgCdTe 材料进行非本征掺杂。利用 MBE 原位掺杂技术可实现 HgCdTe 材料的 n 型、p 型掺杂^[1]。

As 在 HgCdTe 中扩散率低、热稳定性好, 是 p 型掺杂的首选元素^[2-3]。但 As 的黏附系数较小, 较高束流会导致腔室污染。因此, 原位 p 型掺杂采用 As 裂解源作为 MBE 源, 将 As₄ 裂解为 As₂, 增大黏附系数。研究表明, As₂ 的粘附系数较大, 所以可通过 As 源裂解形成的 As₂ 增加 As 掺入。除了 As 原子状态以外, 其他因素(如掺杂源温度、生长温度、组分等)也会影响掺杂浓度和掺杂均匀性。

因此, 为了获得高一致性、高均匀性的高质量 As 掺杂 HgCdTe 材料, 需要对各种影响因素进行深入研究。此外, As 掺杂 HgCdTe 外延层的生长状态或电导率基本上与生长期间 As 掺入 HgCdTe 中的晶格位置有关。在最佳 MBE 条件下生长的 As 掺杂 HgCdTe 通常表现出 n 型导电特性。这就意味着需激活退火以使大部分 As 占据 Te 位, 实现 p 型导电性, 即对已生长的 As 掺杂材料进行某种形式的生长后退火^[4-5]。目前常见的退火方法包括高温激活和低温补充汞空位退火、低温长时间退火以及汞分压退火。

本文主要基于 As 裂解源, 通过控制裂解温度研究其对 As 掺杂浓度的影响, 包括生长温度、掺杂源的温度对掺杂浓度和均匀性的影响。对掺杂后的材料进行高温激活退火处理, 并利用范德堡法测试 As 掺杂 HgCdTe 外延材料的导电特性。通过高低温退火实现了高载流子迁移率的 p 型 HgCdTe 材料制备。

1 实验方案

利用 DCA 公司生产的 MBE 系统在 3 in Si

晶圆表面上生长 As 掺杂 HgCdTe 外延层。生长之前, 对 Si 晶圆衬底进行表面预处理。进入生长腔室后, 先生长 6 μm 左右的 CdTe 缓冲层, 再采用平面直接掺杂方法将 As 掺杂至 HgCdTe 中。将 As 掺杂 Si 基 HgCdTe 划为 20 cm×25 cm 小片, 使用酒精、丙酮清洗后对其进行封管处理。接着将 HgCdTe 小片转移到退火炉内, 进行高低温两步退火。

2 结果与讨论

2.1 As 掺杂浓度与 As 源温度及生长温度的关系

表 1 列出了不同 As 源温度下 As 掺杂 HgCdTe 的组分和厚度。在生长材料组分一致的情况下, As 源温度不同时材料掺杂浓度的二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)结果如图 1 所示。可以看出, 当 As 源温度为 250 °C 时, As 掺杂浓度为 $2 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。随着 As 源温度的升高, 掺杂浓度提高至 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右。从图 1(a)~图 1(c)中可以观察到 As 浓度的纵向分布并不均匀: 从材料生长初期到结束, As 浓度存在梯度, 表现为先高后低。但 Cd 组分并没有变化, 说明生长过程中只有 As 浓度发生了变化。As 浓度的纵向梯度分布说明样品表面的生长温度对 As 掺杂浓度的影响较为明显。HgCdTe 生长初期, 表面温度较低, As 更容易进入 HgCdTe 中; 到后期生长温度发生波动, 导致 As 掺杂浓度降低。

将 As 源温度稳定在 260 °C, 通过调整生长温度获得的 As 掺杂材料的 SIMS 结果如图 1(d)所示。可以看出, 生长温度降低后, As 浓度约为 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 纵向分布较为均匀。由上述实验分析可知, As 源温度越高, 产生的掺杂浓度越大, 而且掺杂浓度对材料的生长温度较为敏感。生长温度越高, As 掺杂浓度就越低。当 As 源温度固定在 260 °C 时, 通过控制生长温度可以获得不同浓度的 As 掺杂外延片。

2.2 As 掺杂浓度的均匀性控制

在 MBE 系统中, 通过改变 As 源温度,

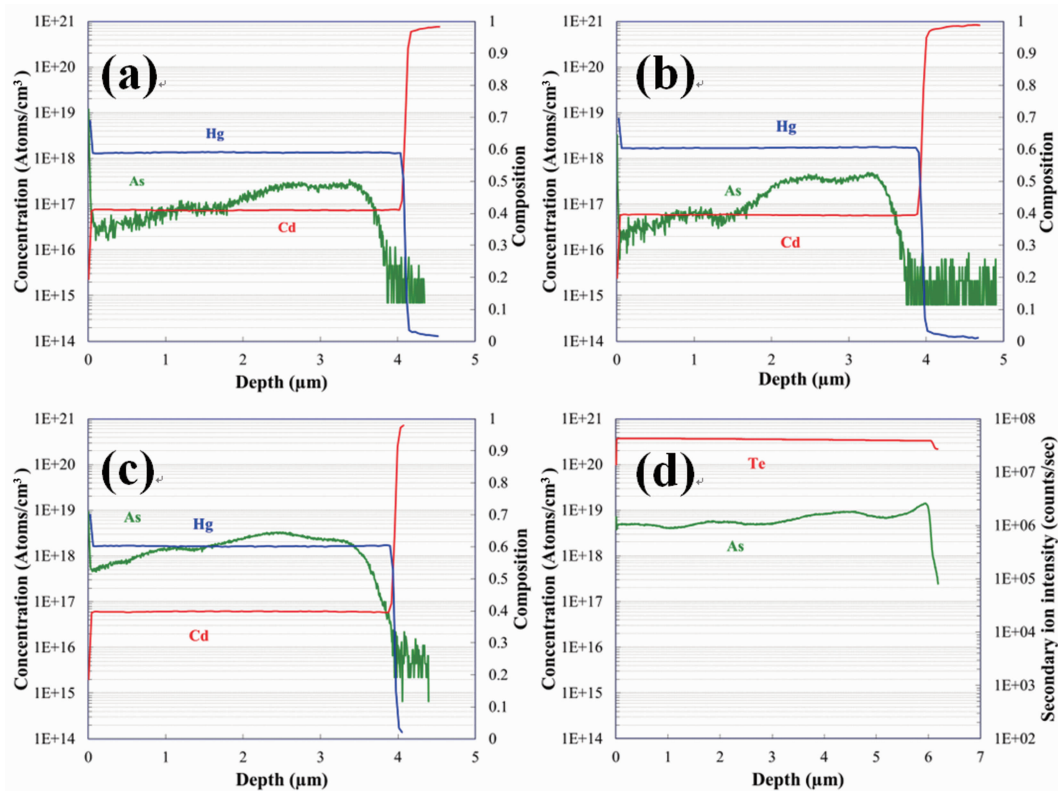


图 1 (a)~(c) As 源温度分别为 250 °C、255 °C、260 °C 时 HgCdTe 材料的 SIMS 图；
(d) As 源温度为 260 °C 时，生长温度降低后 HgCdTe 材料的 SIMS 图

表 1 不同 As 源温度下 As 掺杂 HgCdTe 的组分和厚度

样品号	源温/°C	组分	厚度
1#	250	0.418	2.95
2#	255	0.400	3.88
3#	260	0.400	3.08
4#	260	0.399	6.03

可以实现 $2 \times 10^{16} \sim 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 浓度范围内的 As 掺杂。以上研究表明，As 掺杂对材料的生长温度较为敏感，因此在固定 As 源温度和材料组分的情况下，研究材料生长温度对 As 掺杂浓度的影响。

图 2 为不同生长温度下 As 掺杂 HgCdTe 材料的 SIMS 测试图。在生长过程中使用相同的 As 束流。图 2(a) 和图 2(b) 中，SIMS 测试的掺杂浓度分别为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。在生长开始时出现一个明显的“尖峰”，其顶端对应的浓度约为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

开始生长材料时，As 源挡板阀突然打开，样品表面由于热辐射温度会突然变化，产生“尖峰”效应。调整初始生长温度，以弥补由

于热偶延迟效应造成的温度变化，有效减弱了“尖峰”效应。其 SIMS 测试结果见图 2(c)~图 2(d)。

图 3 所示为不同生长温度下的 As 掺杂浓度。从图中可明显看出，HgCdTe 组分不变时，生长温度越高，掺杂浓度就越低。生长温度为 164 °C 时，掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

上述研究表明，HgCdTe 材料生长过程中 As 的黏附系数对生长温度十分敏感，微小的温度变化就会造成 As 掺杂浓度不均。衬底加热方式导致在横向上材料中心与边缘区域的温差明显，材料局部区域不在最优化的温度窗口，材料的中心及边缘组分、厚度均匀性也由

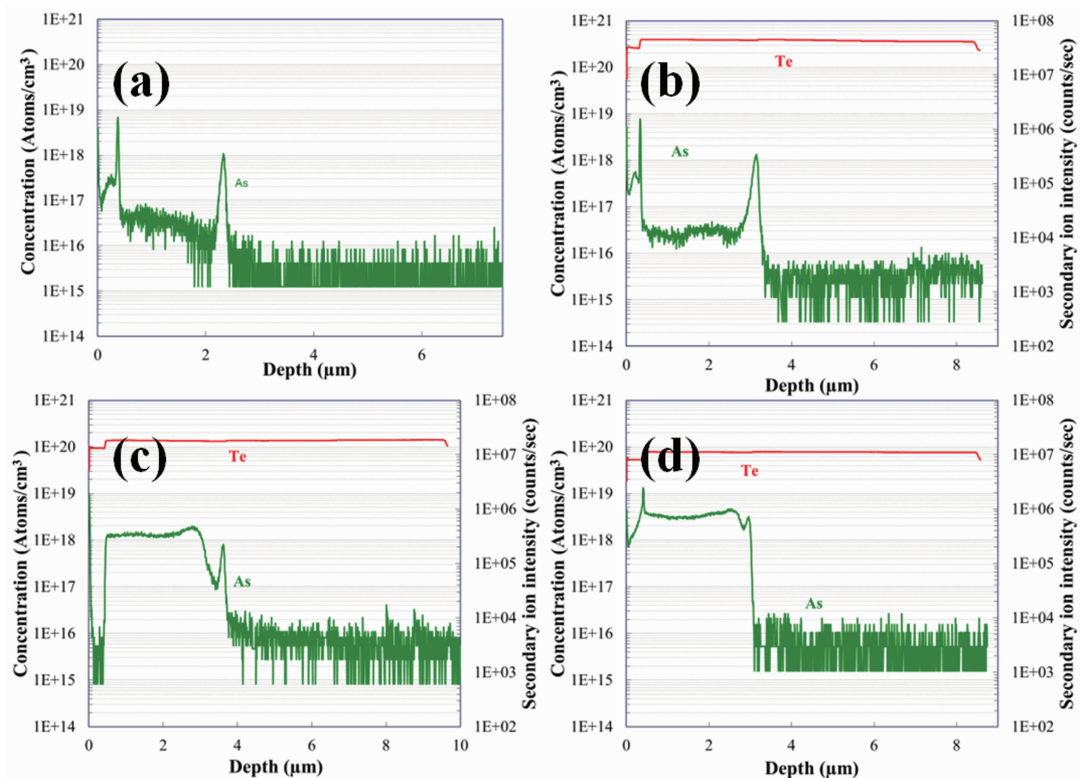


图 2 不同生长温度下 As 掺杂 HgCdTe 材料的 SIMS 图: (a) 174 °C; (b) 171 °C; (c) 163 °C; (d) 162 °C

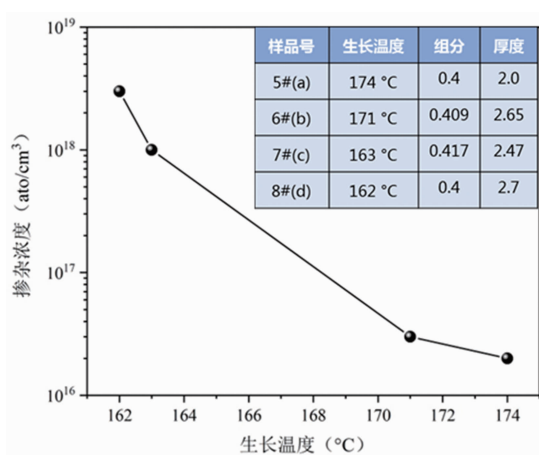


图 3 不同生长温度下的 As 掺杂浓度

此变差。对衬底加热器的结构进行优化。现有输出功率的加热方式单一, 通过在加热器边缘增加一路输出的方法, 补偿衬底加热器边缘的温度损失, 进而提高衬底加热的均匀性。优化结构后, 分别设定双区域加热丝温度, 并检测加热区域温度的均匀性, 得到较合适的内外温区温度设定。对改进衬底加热方式后生长的 HgCdTe 材料进行 SIMS 测试, 测量其 As 浓度均匀性。结果如图 4 所示, 其中 A、B、C 区

的 As 掺杂浓度均约为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 且纵向浓度分布均匀。

2.3 As 激活退火

As 掺杂对生长过程中使用的 Hg 压和 As 束流的依赖性较高。As 可能以孤立的原子或形成中性或供体复合物四聚体和簇形式掺入。对 As 掺杂样品进行霍尔测试和分析, 以了解 HgCdTe 中掺入 As 的电活性。为了测量掺 As 碲镉汞的电学性质, 在 1 T 磁场强度、77 K 温度下对外延片进行了霍尔测试(结果见表 2)。

表 2 中显示了掺 As 浓度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的外延片在不同退火条件下的电学性能。掺 As 原生样品表现出 n 型导电。有研究认为, As 掺杂材料表现出的 n 型导电是由电离供体以外的缺陷(如碲络合物或非活性碲簇)引起的。

对于 As 的激活, 通常在 Hg 饱和条件下通过高低温退火来实现。普遍的高温退火温度在 440 °C 及以上。其中, 高温退火被认为是通过提供足够大的能量来打破 As-As 键, 实现

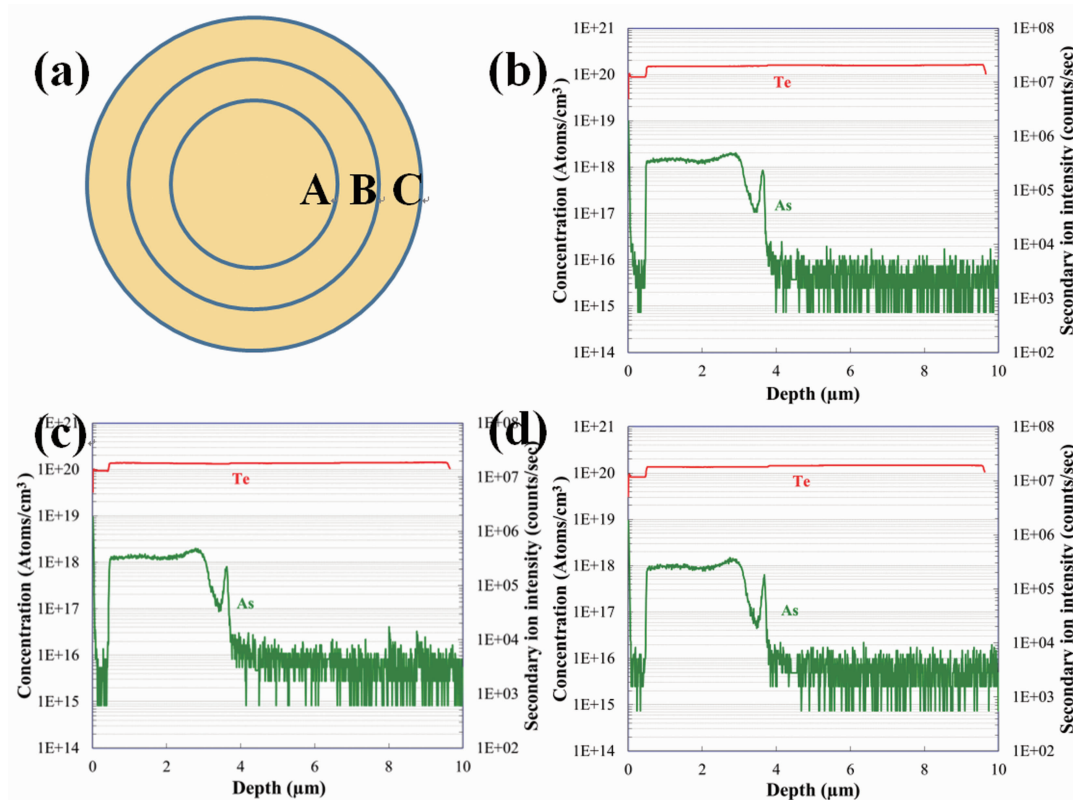


图 4 (a) HgCdTe 材料的 SIMS 测试区域; (b)~(d) A、B、C 区域的 SIMS 图

表 2 不同 As 掺杂浓度 HgCdTe 原生片的霍尔测试结果

样品编号	导电类型	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	退火条件	掺杂浓度(SIMS)/ cm^{-3}
9#	n	3.27×10^{14}	1673.8	原生	3×10^{17}
	n	2.70×10^{17}	454.74	320 °C/10 h, 250 °C/16 h	
	p	1.36×10^{17}	123.81	380 °C/4 h, 250 °C/16 h	
	p	3.26×10^{17}	169.97	440 °C/3 h, 250 °C/24 h	
	p	2.74×10^{17}	52.29	450 °C/1 h, 250 °C/24 h	

表 3 不同 As 掺杂浓度 HgCdTe 原生片的霍尔测试结果

样品编号	导电类型	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	退火条件	掺杂浓度(SIMS)/ cm^{-3}
10#	n	2.719×10^{15}	8720.2	原生	3×10^{18}
	n	3.56×10^{15}	1363.1	380 °C/1 h, 250 °C/24 h	
	p	1.39×10^{18}	24.2	440 °C/3 h, 250 °C/24 h	
	p	5.05×10^{16}	119.0	450 °C/1 h, 250 °C/24 h	

As 从阳离子亚晶格到阴离子亚晶格的转移; 低温退火是为了消除生长过程中或退火过程中产生的 Hg 空位。

由表 2 可知, 当采用较低温度 320 °C 进行退火时, 并不能提供 As 所需的激活能, 即使退火时间达到了 10 h。随着激活温度升高至

380 °C, 掺杂浓度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的外延片能够实现激活。对掺杂浓度约为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 As 掺杂外延片(10# 样品)进行了霍尔测试(结果见表 3)。与 9# 样品相比, 其高浓度掺杂原生片的迁移率较高。经分析可知, 这与衬底生长温度有关, 而较高或较低的生长温度会导致

晶体生长质量较差, 引起的位错充当散射中心, 从而降低载流子迁移率。在相同退火条件下, 当 As 浓度达到 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以后, As 在 HgCdTe 中形成大量的聚合物(As_4 团簇结构), 阻碍了 As 的激活。

3 结束语

本文利用 MBE 系统生长 As 原位掺杂 Si 基 HgCdTe 材料。通过控制掺杂源温度和材料生长温度获得了不同掺杂水平的 HgCdTe 材料。SIMS 测试表明, 掺杂浓度范围在 $2 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之间。当 As 源温度固定在 260 °C 时, 通过控制生长温度曲线可以获得不同浓度的 As 掺杂外延片。在 HgCdTe 材料生长过程中, As 的黏附系数对材料生长温度和材料组分十分敏感, 微小的温度变化就会造成 As 掺杂浓度不均。随着材料生长温度的升高, As 掺杂浓度降低。霍尔测试结果表明, As 掺杂 HgCdTe 外延片为 n 型导电; 与 In 掺杂材料相比, 其电子有效迁移率较低。研究表明, As 掺杂材料存在来自电离供体以外缺陷的散射过程, 这可能是砷络合物或非活性砷簇。当 As 浓度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, 在 440 °C/3 h、250 °C/24 h 条件下能实现 100% 的激活率。随着 As 掺杂浓度的增加, 激活率呈现下降趋势。本文的研究结果有助于实现 HgCdTe 材料外延

生长过程中稳定的 As 掺杂浓度。下一步可详细测量数据或者设计相关实验, 研究 As 激活的相关机理, 为 As 掺杂提供更详实的理论基础。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Sivananthan S, Wijewarnasuriya P S, Aqariden F, et al. Mode of arsenic incorporation in HgCdTe grown by MBE [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1997, **26**(6): 621–624.
- [3] Vilela V M F, Olsson K R, Reddy M, et al. $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from short to long wave infrared on Si substrates grown by MBE [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2010, **7**(10): 2518–2521.
- [4] Boieriu P, Chen Y, Nathan V. Low-temperature activation of As in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (211) grown on Si by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, **31**: 694–698.
- [5] Selamet Y, Badano G, Grein C H, et al. Electrical Activation and Electrical Properties of Arsenic Doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Epilayers Grown by MBE [C]. *SPIE*, 2001, **4454**: 71–77.