

文章编号: 1672-8785(2016)10-0001-06

金掺杂 HgCdTe 气相外延生长及 二次离子质谱研究

王 仍 焦翠灵* 张莉萍 陆 液 张可锋 杜云辰 李向阳

(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, 上海 200083)

摘 要: 通过气相外延技术生长了 Au 掺杂的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜材料。利用傅里叶光谱仪和金相显微镜对外延材料进行了表征。通过二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) 技术分析了 Au 在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层以及 CdZnTe 衬底中的纵向分布趋势。利用 SIMS 技术还分析了 I、II 族和 VI、VII 族杂质在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层以及 CdZnTe 衬底中的纵向分布趋势, 发现衬底和外延层的过渡区具有吸杂作用。研究结果对提高探测器的性能具有指导意义。

关键词: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体; 二次离子质谱; 气相外延; Au 掺杂; 杂质

中图分类号: O472+.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2016.10.001

Study of Vapor Phase Epitaxy Growth of Au-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and its Secondary Ion Mass Spectrum

WANG Reng, JIAO Cui-ling *, ZHANG Li-ping, LU Ye, ZHANG Ke-feng, DU Yun-chen, LI Xiang-yang

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute

of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Au-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layer materials were grown by using a vapor phase epitaxial method. The layer materials were characterized by a Fourier spectrometer and a metallographic microscope. The longitudinal distribution trend of Au in the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layer and CdZnTe substrate was analyzed by Secondary Ion Mass spectrometry (SIMS). In addition, the longitudinal distribution trend of I and II impurities and VI and VII impurities in the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial layer and CdZnTe substrate was also analyzed by SIMS. It was found that the transition region between the substrate and the epitaxial layer can absorb the impurities. This result is of significance to the improvement of detectors in performance.

Key words: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crystal; secondary ion mass spectroscopy (SIMS); vapor phase epitaxial method; Au-doped; impurity

收稿日期: 2016-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61106097; 61204134; 11304335); 中国科学院三期创新项目 (CX-26); 中国载人空间站工程 (TGJZ800-2-RW024)

作者简介: 王仍 (1980-), 女, 山东滕州人, 副研究员, 博士, 主要研究方向为 II-VI 族半导体材料生长。

E-mail: rwang@mail.sitp.ac.cn

* 通讯作者: 焦翠灵, 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事半导体材料与器件研究。E-mail: jclx_1112@163.com

0 引言

作为红外探测器材料,碲镉汞已成为半导体材料与器件研究中最重要方向之一^[1]。近年来, Au 掺杂 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料在红外器件制作领域得到了越来越广泛的应用。2001 年, Muren Chu^[2] 研究了 Hg 空位和 Au 掺杂两种 p 型外延材料的器件性能。结果表明, Au 掺杂 HgCdTe 外延材料的少子寿命比 Hg 空位外延材料的少子寿命高 2~3 个数量级。对于离子注入 Au 掺杂 HgCdTe 外延材料制成的红外面阵器件,其性能也优于本征掺杂 HgCdTe 面阵器件。在长波红外探测器中 (VLWIR:13.2 μm , 77 K), Au 掺杂外延材料比 Cu 掺杂外延材料具有更好的稳定性,而且寿命值也更高。一般来说, I 族掺杂元素的扩散率较高,在工艺过程中往往会扩散到掺杂区域外围,而且,其 I 族掺杂元素的分凝系数低,这会导致该族元素在器件结构中不稳定。但有文献报道^[3], Au 掺杂元素不遵循此规律, Au 掺杂比其他受主杂质具有更多优势。通过引入轻金属空位掺杂可以降低其扩散率,因为 Au-空位络合物的形成可以在不降低电子活性的同时明显降低迁移性。2004 年, Shih H D^[4] 报道了利用液相外延生长的 5 μm 中波材料,样品采用 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^{-3}$ 浓度的 n 型 In 掺杂和 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^{-3}$ 浓度的 p 型 Au 掺杂。器件结构采用厚的平面二极管 (80 μm) 和薄的柱状二极管 (10 μm) 两种 n-on-p 型结构。实验结果表明,这两种结构的 Au 掺杂中波碲镉汞光电二极管表现出了很好的器件性能。I-V 变温测量显示, 130 K 时, Au 掺杂器件的暗电流为 Cu 掺杂 HDVIP 器件的 1/20。由于 As 掺杂材料难以激活,因此,下一代 p 型碲镉汞的主流发展方向或许是金掺杂材料。2014 年,王仍^[5] 利用气相外延方法成功外延出金掺杂的碲镉汞外延材料。利用拉曼光谱分析了退火工艺对掺杂外延的性能影响,并且利用金掺杂外延材料制作了短波光伏器件,其响应峰值 λ_p 为 2.219 μm , 黑体 $D_{\lambda p^*}$ 可以达到 $4.67 \times 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ 。

关于金掺杂碲镉汞外延材料中的金的杂质分布以及其他族杂质分布目前还少有报道,而杂质分布会影响材料的电学性能以及器件性能。SIMS 是一种分析杂质含量和分布的有效手段。中科院上海技术物理研究所李湘^[6] 曾在 1996 年研究了 HgCdTe 分子束外延薄膜材料的二次离子质谱,对比了 HgCdTe 薄膜和体材料杂质含量的情况。但随后的近 20 年内,国内关于碲镉汞外延层的二次离子质谱分析较少。因此,本文拟借助 SIMS 分析金掺杂外延层的杂质分布情况。

1 生长及表征

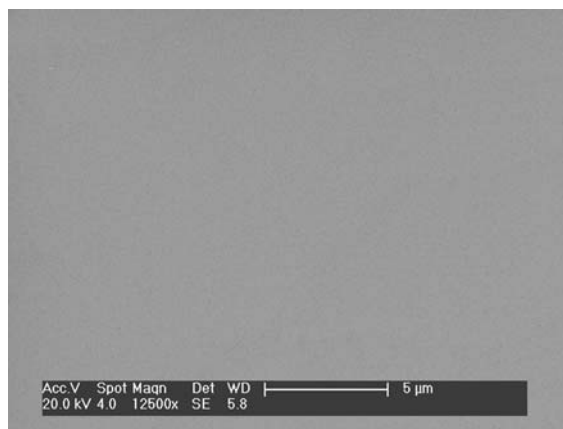


图 1 HgCdTe 外延膜在扫描电子显微镜下的表面形貌

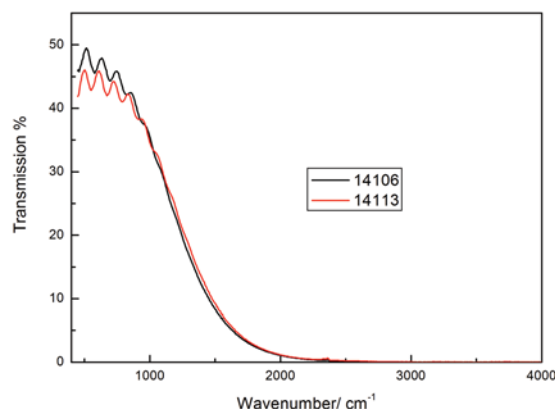


图 2 HgCdTe 外延膜的红外透射谱 (400~4000 cm^{-1})

图 1 是在 1.25 万倍显微镜下观察的外延表面形貌。从图中看出,材料表面光滑,无明显的缺陷和波纹,说明在 $\langle 111 \rangle$ 碲锌镉衬底上可以气相外延出较好的外延膜。图 2 是利用傅里叶红外光谱仪测量的外延薄膜在 400~4000 cm^{-1} 波段

的红外透射光谱。选取两个生长和退火条件一致的样品 14106 和样品 14113。对 14106 进行了金掺杂, 而 14113 无金掺杂, 仅采用常规外延。从图 2 中可以看出, 两个样品的截止波段基本一致, 干涉条纹清晰, 只是 14113 样品的透过率比 14106 偏低一点, 这主要与衬底的透过率有关。利用透射光谱的截止带边计算出样品的组分。取吸收系数 a 为 500 cm^{-1} 处对应的光子能量 E_g 推导组分, 根据公式^[7]

$$E_g = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2)10^{-4}T + 0.35x^4 \quad (1)$$

式中, E_g 是吸收系数 a 为 500 cm^{-1} 处对应的光子能量。 T 为温度, x 为组分。

$$a = -\frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + \frac{4T^2 R^2}{1-H}} - (1-R)^2}{2TR^2} \approx -\frac{1}{d} \ln 2T \quad (2)$$

式中, a 为吸收系数, T 为透过率, d 为材料的厚度。

利用透射光谱干涉峰的峰间距或者谷间距即可计算出单层膜的厚度。样品 14106 和 14113 的组分分别为 0.212 和 0.215, 厚度分别为 $13.22\text{ }\mu\text{m}$ 和 $13.39\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 SIMS

二次离子质谱的基本原理是, 通过入射粒子的动能将材料表面的原子或分子溅射到真空, 由质谱计测定发射出的二次离子的质量, 从而确定材料表面的原子或分子组成。另外, 通过 SIMS 还可以对材料沿深度方向的浓度进行测量分析。图 3 给出了二次离子质谱仪的工作原理示意图^[8]。SIMS 用一次离子束轰击样品从而产生二次离子, 然后, 按质荷比进行分离以分析样品组分。从本质上讲, SIMS 仪相当于带一次离子源的质谱仪。SIMS 质谱仪主要包括离子枪、样品室、使二次离子按质荷比分离的质量分析器和检测、显示系统, 如图 3 所示。

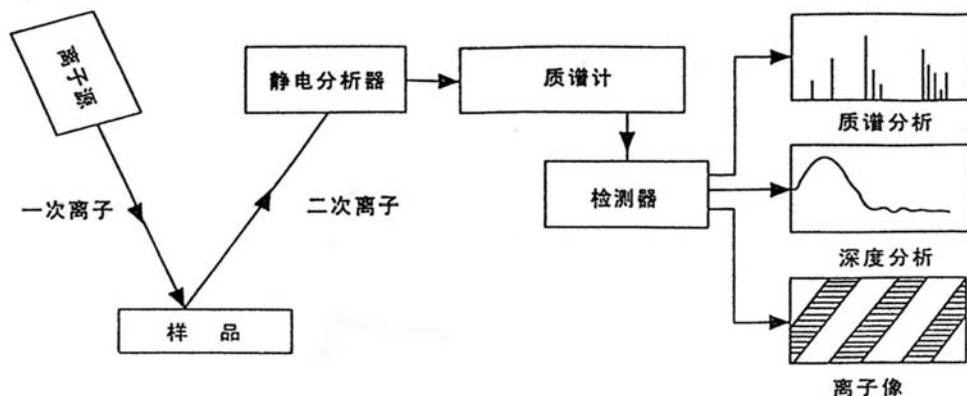


图 3 SIMS 质谱仪的工作原理示意图

本实验由美国 EAG 公司采用 CAMECAIMS-6F 型双聚焦二次离子质谱仪进行, 初始离子束为 Cs 离子, 初始离子能为 14.5 keV , 二次离子的极性为负。样品 14113 和 14106 均采用 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 h 气相外延生长和 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 h 退火, 其中对 14106 进行了 Au 掺杂。

图 4 为 14113 和 14106 样品里 Au 杂质在外延层和衬底中的分布情况。图 4 中, 横坐标为

从外延层到衬底的深度分布, 纵坐标为 Au 杂质的浓度。对比两图可以看出, 14113 样品中基本没有检测出 Au 杂质, 而 14106 样品中明显有 Au 杂质的变化分布。14106 样品中, Au 杂质的含量先沿表面向衬底方向缓慢增加, 到 HgCdTe 和 CdZnTe 互扩散区达到最高, 即在深度为 $8.72\text{ }\mu\text{m}$ 的 A 处, 其金杂质的浓度为 $2.69 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$; 然后开始递减, 在 HgCdTe 和 CdZnTe 界面处, Au

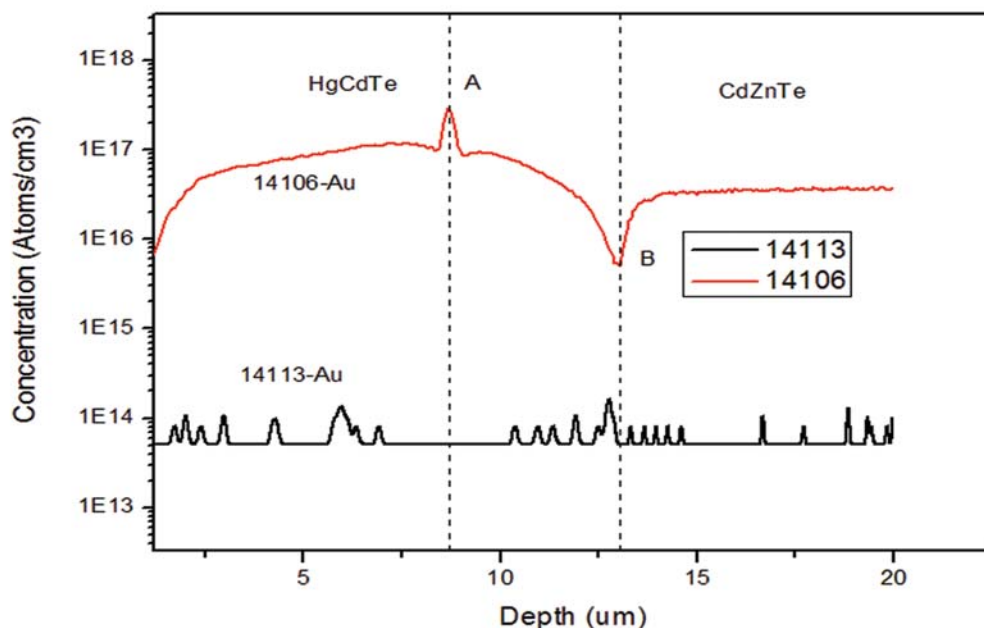


图 4 Au 掺杂 SIMS 深度谱 (样品 14113 和 14106)

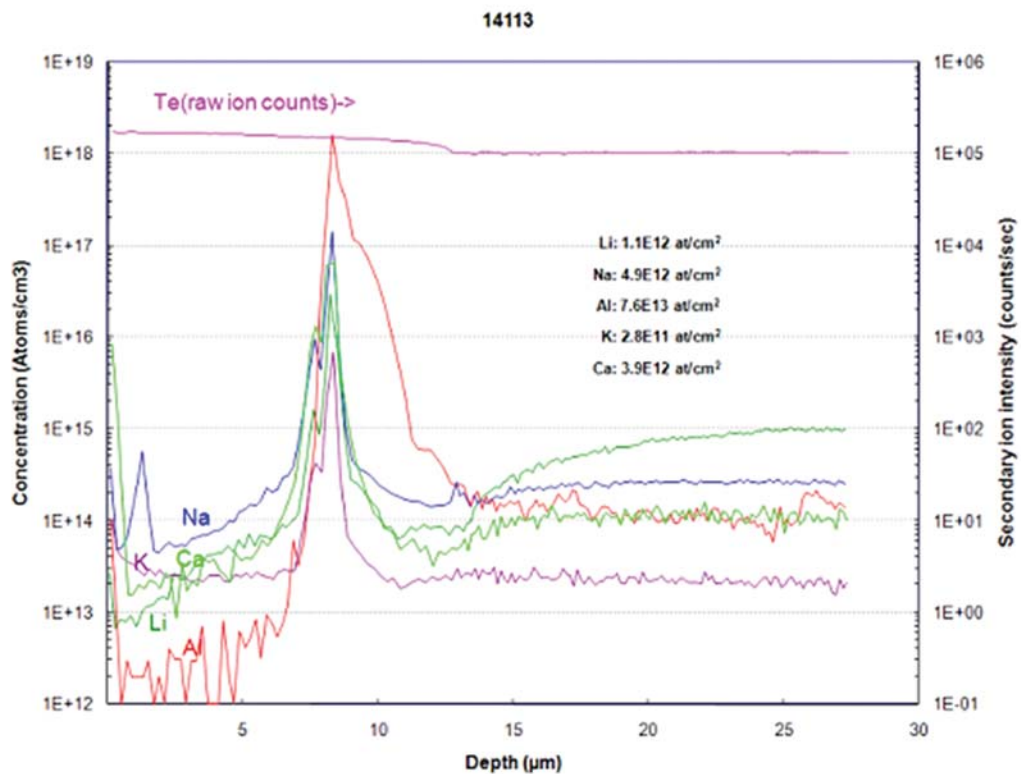
杂质的含量降至最低,即在深度为 $12.98\ \mu\text{m}$ 的 B 处, Au 杂质的浓度降至最低 $5.09 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$,直至衬底里面保持不变;随后又缓慢升至 $3.18 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$,然后含量保持不变。其中, B 处为 HgCdTe 和 CdZnTe 的界面处的深度,也就是包含互扩散层的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层的厚度,其值为 $13.05\ \mu\text{m}$,与图 2 利用红外透射光谱计算的 $13.22\ \mu\text{m}$ 基本接近。

通过对两个样品的 Au 杂质测量可以确定,对于不掺杂的样品,其外延层里是没有 Au 杂质的。此外,为了分析两样品中其他本征杂质的分布情况,本实验还对外延层和衬底中的 I、II 族和 VI、VII 族杂质元素进行了分析,结果如图 5 和图 6 所示。

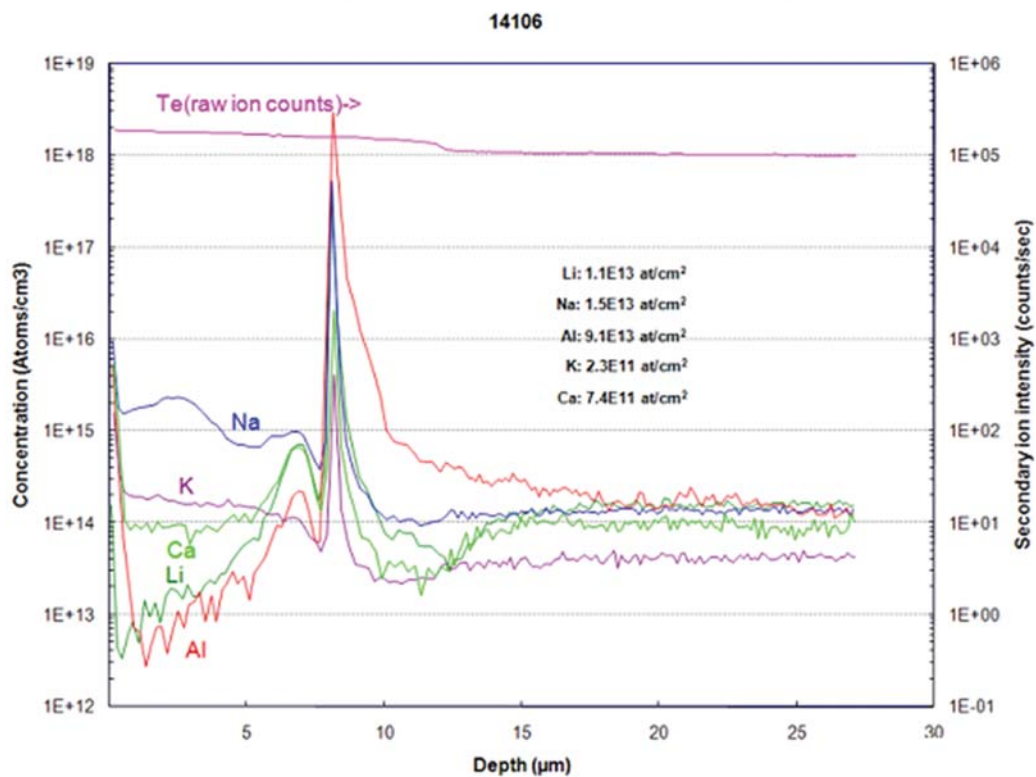
图 5 给出了样品 14113 和 14106 中 Na、K、Li 和 Ca 四种杂质元素的纵向分布。对比两图可以看出,其纵向分布趋势基本一致,随着深度的增加,杂质浓度增加,随后又迅速减少,直至衬底内保持平稳分布。根据图 2 中的光谱计算得到,样品 14113 的厚度为 $13.39\ \mu\text{m}$,样品 14106 的厚度为 $13.22\ \mu\text{m}$,而图 5(a) 和 5(b) 所显示的浓度最高峰的位置分别为 $8.22\ \mu\text{m}$ 和 $8.14\ \mu\text{m}$ 。这说明 I、II 族杂质元素的分布有一种类似“扩

散区吸杂”的效应。因为最高杂质浓度不在衬底和外延层的界面处,而在互扩散区处。对于 Na 元素杂质,在两个样品中均发现在样品表面处的含量有个小的尖峰值。根据分析,Na 元素除了来源于衬底的本征杂质,还来源于工艺过程中外来人为因素的污染。同样,对于 K 元素,也不排除这种可能。

图 6 给出了样品 14113 和 14106 中 O、S、Se、F 和 Cl 五种 VI、VII 族杂质元素的纵向分布。对比两图可以看出,两个样品的杂质纵向分布趋势基本一致。随着深度的增加,其杂质浓度先增加,随后迅速减少,直至保持与外延层基本一致的浓度,然后在界面处降至最低。根据图 2 光谱计算得到,样品 14113 外延薄膜的厚度为 $13.39\ \mu\text{m}$,样品 14106 外延薄膜的厚度为 $13.22\ \mu\text{m}$ 。而图 6(a) 和 6(b) 分别显示,浓度的最高峰位置分别为 $8.12\ \mu\text{m}$ 和 $8.03\ \mu\text{m}$ 。由此可见,VI、VII 族杂质分布与图 5 中 I、II 族元素的分布趋势不一样,这些杂质的浓度不是直接由扩散区到衬底降低,而是先缓慢降至界面处,然后再急速降低,与图 4 中样品 14106 中 Au 杂质的纵向分布趋势一致。

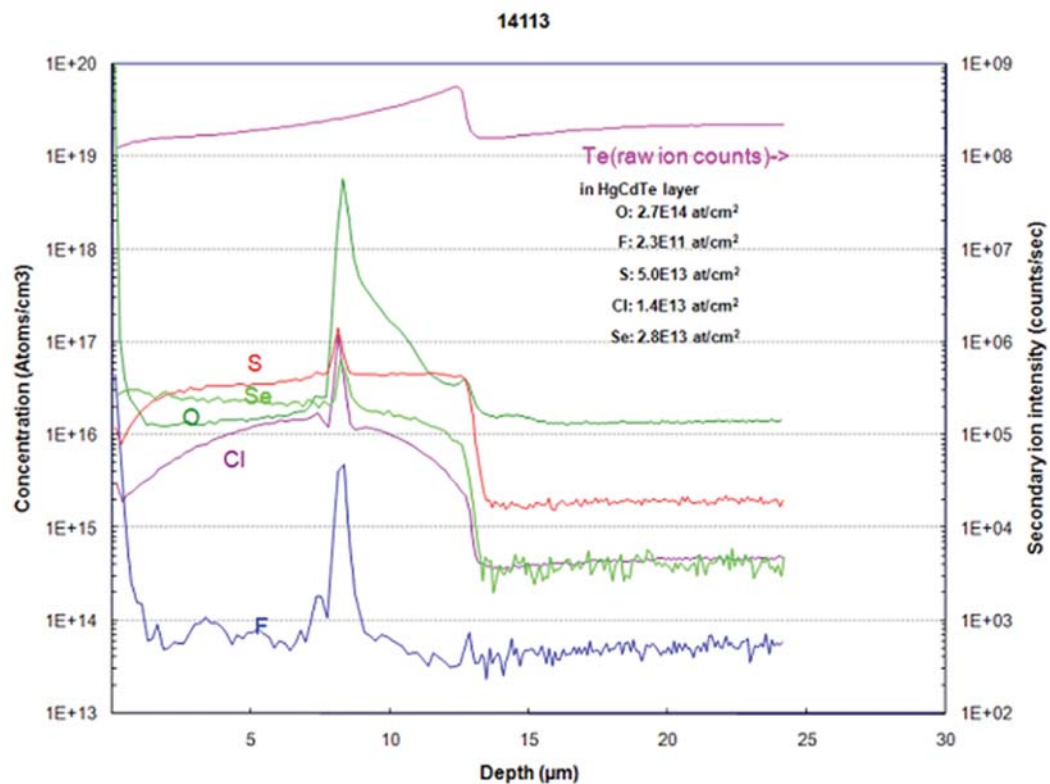


(a) 样品 14113 的 SIMS 深度谱

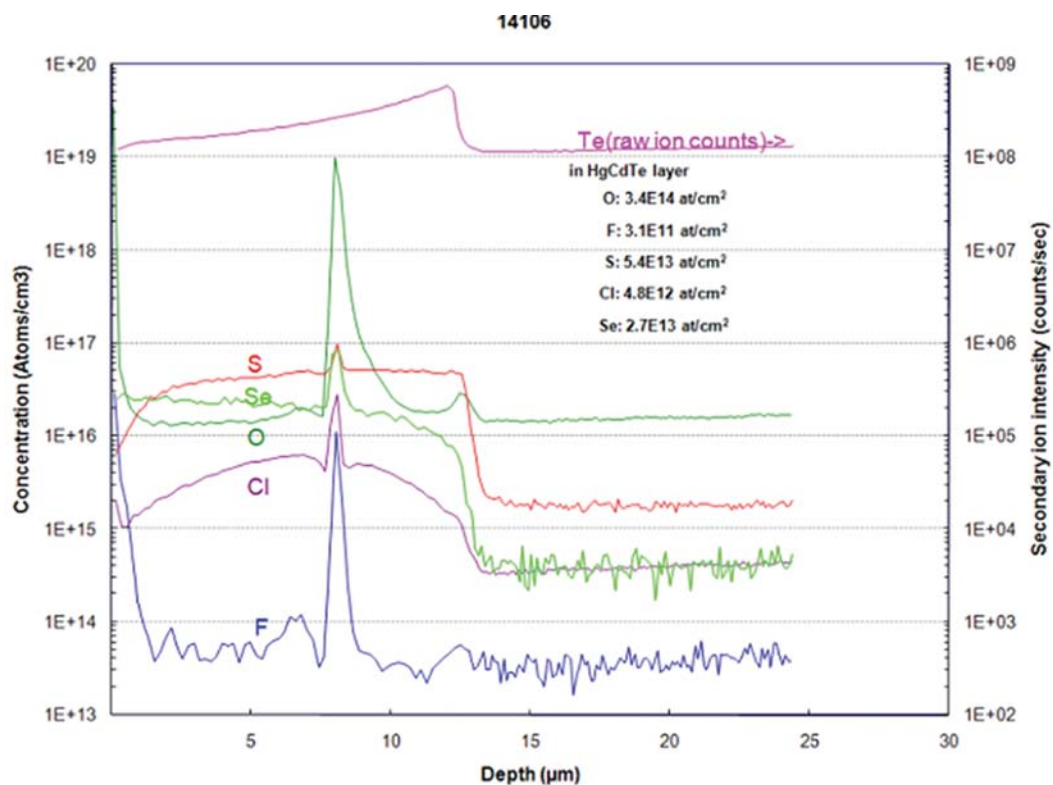


(b) 样品 14106 的 SIMS 深度谱

图 5 I、II 族杂质元素的 SIMS 深度谱



(a) 样品 14113 的 SIMS 深度谱



(b) 样品 14106 的深度谱

图 6 VI、VII 族杂质元素的 SIMS 深度谱

(下转第 16 页)