

砷离子注入 CdTe 薄膜热退火效应的 共振喇曼与荧光光谱研究

张家明 郭世平^V 袁诗鑫 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家实验室, 上海, 200083)

A 摘要 应用共振喇曼和荧光光谱系统地研究了 As 离子注入 CdTe MBE 外延膜的热退火行为。发现随着退火温度 (T_A) 升高至 440°C, 其晶格恢复和缺陷态消除得最完整, 当 T_A 高于 440°C, 晶格质量陡峭地下降, T_A 越高, 越多的 As 占据 Te 位作为 Te 位受主, 样品表现为更小的补偿系数和更高的空穴浓度。

关键词 光谱, 离子注入, 热退火, 晶格恢复, Te 位受主。

喇曼谱 荧光谱

引言

砷化镉

砷

TN304.22
TN305.3

⑤ CdTe 材料除其自身在电子学和光电子学器件方面的广阔应用前景外, 更引人注目的是其与 HgCdTe、HgTe-CdTe 和 CdMnTe-CdTe 等红外光电子材料和超晶格量子阱材料的特别紧密联系。由于强烈的自补偿效应, 实验上很难直接在 HgCdTe 中进行非本征 p 型掺杂, 相对而言, 在 CdTe 中非本征掺杂较为容易, 由于可用调制掺杂的 CdTe-HgTe 超晶格代替非本征掺杂的 HgCdTe 材料, 使得 CdTe 薄膜的选择性掺杂研究很有意义^[1,2]。近年来, 报道了用多种分子束外延 (MBE)^[1-3] 等方法^[1-3] 及不同衬底材料^[4,5], 研究 CdTe 薄膜选择性掺杂生长研究。

离子注入是另一类选择性掺杂的有效方法^[6,7], 但总会引起晶格损伤和引入缺陷态, 可以用热退火的方法改善这一效应, 热退火不仅能激活注入杂质, 同时能消除晶格损伤, 退火过程中, 离子注入形成的缺陷群或复合缺陷由于强烈的晶格热振动而分解成点缺陷和简单结构的缺陷, 这些简单结构的缺陷在退火温度下能以较高的迁移率在晶体中移动、逐步湮灭或被原来晶体中的位错、杂质或表面吸收, 本文应用共振喇曼和光荧光光谱方法首次系统地研究了 As 离子注入 CdTe MBE 外延薄膜在 N_2 或 Cd 气氛下的热退火行为, 发现随着退火温度 T_A 升高至 440°C, 二级喇曼声子与一级 LO 声子强度的比值及归一化的束缚激子发光强度达到最大, 表明其晶格恢复和缺陷态消除得最完善, 当 T_A 高于 440°C, 晶格质量有一个陡峭下降, 在所研究的退火温度范围之内, T_A 越高, 越多的 As 原子能占据 Te 位作为 Te 位受主, 样品表现为更小的补偿系数和更高的空穴浓度。

本文 1995 年 7 月 12 日收到, 修改稿 1995 年 9 月 13 日收到

1 实验和实验结果

考虑到(211)B方向的生长可以有效地抑制孪晶缺陷的形成^[4,8],样品采用(211)B GaAs衬底上生长的(211)CdTe本征外延膜.样品由沈阳科仪厂FW-III型MBE系统在RHEED监控下生长,采用CdTe源,生长的衬底温度为300℃.As离子注入在120keV能量下进行,注入剂量为 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 不等,束流密度小于 30mA/cm^2 .二次离子质谱(SIMS)的测量结果表明,注入的As在表面约150nm深度区域有很好的分布,其峰值浓度达到 10^{20}cm^{-3} 量级.然后样品在流动的高纯 N_2 气氛或Cd气氛中,分别在300~500℃条件下退火1h.

喇曼散射在背散射几何位置下进行.为实现 $E_0 + \Delta_0$ 能带的共振,样品置于液氮杜瓦瓶中,并由氩离子激光器的4800Å线激发.应用这一波长的激光,其探测深度(约 $1/2\alpha$, α 为吸收系数)为40nm量级^[9],小于As的注入深度.SIMS测量表明在此深度区域内,As离子有较均匀分布.所有的喇曼和荧光信号由SPEX的双光栅单色仪分光,并用标准光子计数系统接收和处理.

图1给出一组样品的共振喇曼光谱,样品经过 $1 \times 10^{14} \text{doses/cm}^2$ 剂量的As离子注入,在高纯 N_2 气氛中,分别在300、350、400和450℃温度条件下退火1h.由于满足近共振条件,在所有的样品中都能观测到 170cm^{-1} 的一级LO声子和 340cm^{-1} 处的二级LO声子.样品经过离子注入,1LO和2LO的散射强度都有很大降低,但退火后, I_{1LO} 有较大增强并随退火温度单调地略有增强, I_{2LO} 的变化行为略有不同,除在 $T_A \leq 400^\circ\text{C}$ 时随 T_A 升高 I_{2LO} 迅速上升外,当 T_A 为450℃时,其散射强度有较大的回落,这一点在图2(a)中更明显.

图3是该系列样品在14.5K下的荧光光谱.其众多的发光峰主要可以划分为4个区域:1.59eV附近的束缚激子发光,1.55eV的发光峰及其LO声子伴线,1.5eV的发光峰及其多条声子伴线,以及表明样品质量较高而很弱的1.45eV附近的缺陷态深能级发光.为作比较,图4给出另一系列样品($1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 剂量As注入及不同温度下Cd气氛退火)在14.5K的光荧光光谱.两类样品的退火行为基本类似,随着 T_A 的升高,束缚激子发光强度先上升,到440℃后下降,而1.51eV的发光始终保持上升趋势.两类样品发光行为的显著不同表现在1.557eV处发光峰强度随 T_A 的演变.

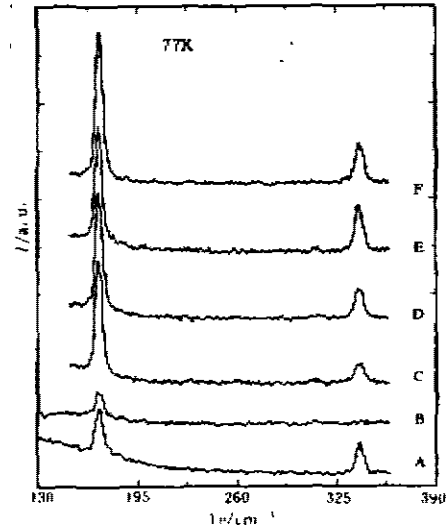


图1 原始(A)、未退火(B)和300(C)、350(D)、400(E)、450(F)℃退火样品的喇曼光谱
Fig. 1 Raman spectra of the as-grown (A), implanted (B) samples and the samples annealed at 300°C (C), 350°C (D), 400°C (E) and 450°C (F) annealed

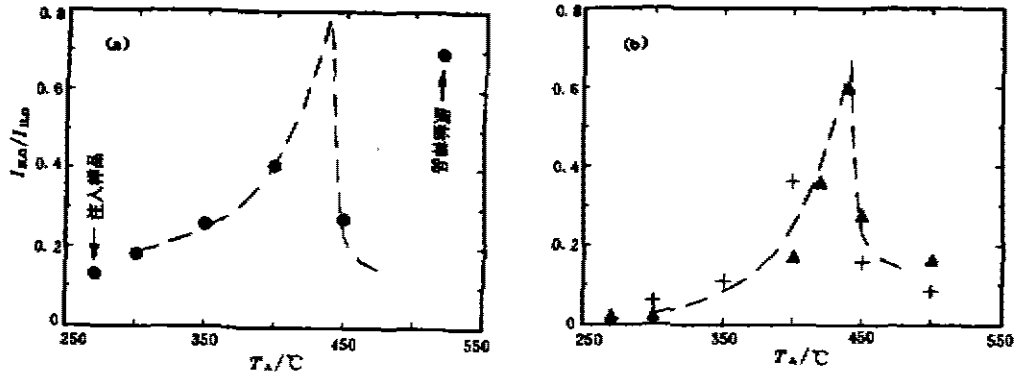


图 2 (a) 二级 LO 声子与一级 LO 声子的喇曼散射强度比, (b) 归一化束缚激子强度(▲; N₂ 气氛; +; Cd 气氛中退火) 随退火温度的变化
 Fig. 2 Annealing temperature T_A dependence of (a) the ratio of the Raman intensities of 2LO (I_{2LO}) to 1LO (I_{1LO}), (b) and the normalized bound exciton emission intensity

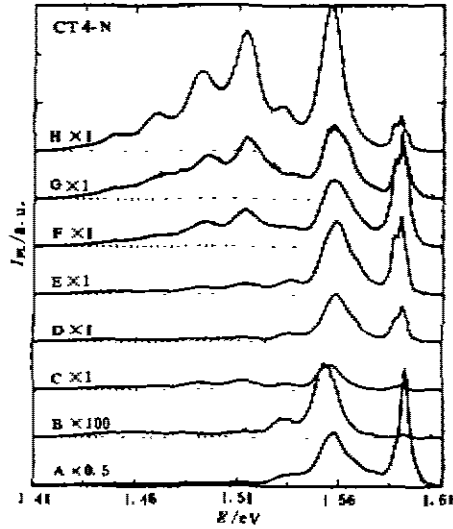


图 3 原始(A)、未退火(B)和 300(C)、400(D)、420(E)、440(F)、450(G)和 500(H) °C N₂ 气氛中退火样品 14.5K 的光荧光谱
 Fig. 3 PL spectra of as-grown (A), implanted (B) and annealed samples at 300 °C (C), 400 °C (D), 420 °C (E), 440 °C (F), 450 °C (G) and 500 °C (H) at 14.5K

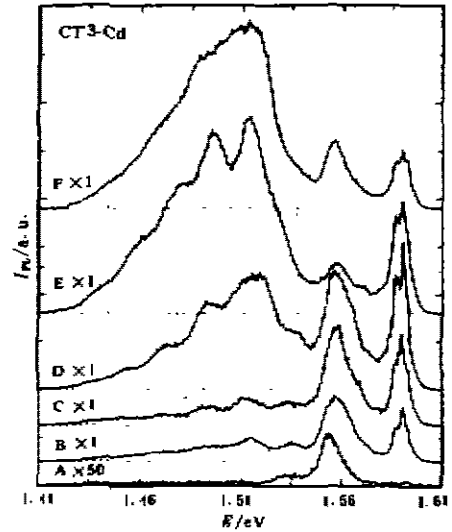


图 4 未退火(A)和 300(B)、350(C)、400(D)、450(E)和 500(F) °C、Cd 气氛退火样品 14.5K 的光荧光谱
 Fig. 4 PL spectra of implanted sample (A) and samples annealed at 300 °C (B), 350 °C (C), 400 °C (D), 450 °C (E) and 500 °C (F) under Cd atmosphere at 14.5K

2 分析与讨论

在极性半导体中,LO 声子的共振喇曼散射是非破坏性探测晶格缺陷的有效方法.由于晶格缺陷的引入将导致散射效率共振区域的展宽和能量漂移,Fröhlich 相互作用导致的二级声子与缺陷激活的一级声子的散射强度之比能灵敏地反映材料的晶格质量^[9,10].图 2(a)为 I_{2LO}/I_{LO} 随 T_A 的变化,表明样品的晶格质量热退火行为.同样,束缚激子的发光强度也是晶体晶格质量的精确量度.图 2(b)是 1.58~1.61eV 束缚激子发光区域内、归一化积分强度(与未注入样品之比)与 T_A 的关系.图 2 中的 λ 型曲线是为了便于进行直观分析.尽管我们的喇曼实验数据不完整,但它和归一化束缚激子强度一起反映了我们样品的晶格完整性随退火温度的变化特性,即在 440°C 之前,随 T_A 的升高,晶格因离子注入引入的损伤和缺陷能越来越多地被热退火所驱除,当 T_A 高于 440°C,晶格完整性陡峭地下降.我们首先认为这是因为退火温度过高,样品中引入的新缺陷——Cd 的表面脱附引起 Cd 空位增多引起的.然而我们的第二系列样品,即在 Cd 气氛下退火样品的行为(见图 2(b))显示了与氮气气氛下退火类似的性质,也许有必要进一步做所谓的“面贴面(face-to-face)”条件下^[6]的退火实验以判别这一原因的可能性.上述晶格质量退火行为更可能的原因是:在 440°C 以前,越高温度下的退火能越多地驱除离子注入引起的损伤,并分解 As 团聚体这样一些复合缺陷,因而能提高晶体的质量,但随退火温度越来越高,越来越多的 As 复合缺陷被分解、激活并进入 Te 原子位置成为 Te 位受主,大量这种非等电子和非等原子尺寸替位杂质的引入,必然引起晶格完整性的下降,从而体现我们观测到的晶格质量随退火温度的 λ 型变化行为.

As 原子进入 Te 位并成为 Te 位受主在我们的光荧光光谱中有很好的体现,尽管我们的 PL 实验温度并不很低,已能分辨出激子发光区域的 3 个发光峰.在未注入样品中,激子发光主要是 1.593eV 的施主束缚激子发光,注入和退火后,主要是 1.590eV 和 1.5875eV 的受主束缚激子发光峰.虽然施主或受主的束缚激子发光强度并不与其杂质成正比,但我们样品中的激子发光峰的移动确实反映了其导电特性由弱 n 型向 p 型的转变.类似的行为已在 In 掺杂的 CdTe 中(p→n)由电学测量确定^[5].

我们关于 1.51eV 及其 LO 声子伴线的变光强实验表明,该峰具有随激发光强度增大发光强度饱和以及峰位向高能移动的受主-施主对(DAP)发光特性,是 14meV 浅施主和 92meV Te 位 As 受主(As_{Te})的 DAP 发光^[4,11].随 T_A 升高,这一发光峰越来越强,表明越来越多的 As 占据 Te 位成为受主.这一点与杂质激活的 1LO 喇曼声子散射强度的单调增长相吻合(见图 1).

从 DAP 的峰位(E_p)随其发光强度($L(\nu)$)的变化,可以运用 $L(\nu) = L_{0exp}(E_p/E_0)$ ^[12]拟合得到样品的补偿系数 E_0 .对于 N_2 气氛下退火的第一系列,300、420、450 和 500°C 温度退火样品的拟合 E_0 值分别为 12.1、8.7、1.23 和 0.85meV.作为参考^[12],在 $N_D - N_P = 3.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $N_D + N_P = 2.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 n 型 GaAs 样品中, $E_0 = 2.7 \text{meV}$.我们知道,越重掺杂的样品,其补偿系数 E_0 越小,由此光谱方法可以判断:退火温度越高,越多的 As 原子能占据 Te 位被激活为 Te 位受主,其补偿系数越小,样品具有越高的 p 型载流子浓度.这一结论可望在我们以后的电学测量中得以验证.

图 3 和图 4 中 1.557eV 处发光峰, 在 MBE 生长的 CdTe/InSb^[13] 和光辅助 MBE 生长的 p-CdTe^[1] 的光荧光光谱中也曾观测到, 我们的变温和变激发光强实验以及两种气氛下退火样品该峰的变化行为表明它与单一的 Cd 空位受主有关, 在 Cd 气氛退火后, 该峰强度有较大地减小, 这一点在我们的低注入剂量的样品中表现得更加明显。

3 结论

本文首次应用共振喇曼和光荧光光谱的方法系统地研究了 As 离子注入 CdTe MBE 外延薄膜在 N₂ 和 Cd 气氛下的热退火行为, 发现随着退火温度升高至 440℃, 二级喇曼声子与一级 LO 声子强度之比以及归一化的束缚激子发光强度达到最大, 表明其晶格恢复和缺陷态消除得最完善, 当 T_A 高于 440℃, 晶格质量有一个陡峭地下降, 晶格完整度与退火温度呈现 λ 型变化, 我们初步将其归结为大量 As 占据 Te 位引起晶格的畸变, 在所研究的退火温度范围之内, T_A 越高, 则有越多的 As 原子占据 Te 位成为 Te 位受主, 样品表现为更小的补偿系数和更高的空穴浓度。

参考文献

- 1 Arias J M, Shin S H, Cooper D E, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A8**:1025
- 2 Giles N C, Bicknell R N, Schetzina J F. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987, **A5**:3064
- 3 Mitsuru E, Kazuhito Y, Touati F, et al. *J. Appl. phys.*, 1992, **71**:2669
- 4 Gold J S, Myers T H, Giles N C, et al. *J. Appl. phys.*, 1993, **74**:6866
- 5 Bassani F, Tatarenko S, Saminadayar K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**:2651
- 6 Moriya N, Brener I, Kalish R, et al. *J. Appl. phys.*, 1993, **73**:4248
- 7 Guo S P, Zhang J M, Xie Q X. *Proc. of SPIE*, 1994, 2364:505
- 8 Lange M D, Sporken R, Mahavadi K K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**:1988
- 9 Lusson A, Wagner J, Ramsteiner M. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**:1787
- 10 Wagner J, Koidl P, Bachem K H, et al. *Appl. Phys.*, 1993, **73**:2739
- 11 Molva E, Pautrat J L, Saminadayar K, et al. *Phys. Rev.*, 1984, **B30**:3344
- 12 Pankove J I. *Optical Processes in Semiconductors*, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1971, 150
- 13 Mar H A, Salansky N. *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**:2369

RESONANT RAMAN AND PHOTOLUMINESCENCE STUDIES OF THE ANNEALING EFFECTS OF THE As ION IMPLANTED CdTe FILMS

Zhang Jianning Guo Shiping Yuan Shixin Shen Xuechu

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract Resonant Raman scattering and photoluminescence spectra were used to study the annealing effects of the As ion implanted (211) CdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy. It was found that the best removal of the implantation-induced damages and recovery of the lattice perfection can be obtained when the annealing temperature T_A is high up to 440°C, while the lattice perfection drops sharply when T_A is higher than 440°C. With an increase of T_A in the studied range, more and more As atoms occupy the Te sites as acceptors and the fitted compensation coefficient becomes smaller, which means that the hole concentration becomes higher.

Key words spectroscopy, ion implantation, thermal annealing, lattice recovery, acceptor at Te site.