

HgCdTe 分子束外延 In 掺杂研究*

巫艳 王善力 陈路 于梅芳 乔怡敏 何力

(半导体材料与器件研究中心及国家红外物理实验室, 中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

摘要 报道了用 MBE 方法生长掺 In 的 n 型 HgCdTe 材料的研究结果, 发现 In 作为 n 型施主在 HgCdTe 中电学激活率接近 100%, 其施主电离激活能至少小于 0.6meV, 确认了在制备红外焦平面探测器时有必要将掺杂浓度控制在 $\sim 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 水平. 比较了高温退火前后 In 在 HgCdTe 中的扩散行为, 得出在 400°C 温度下 In 的扩散系数约为 $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$, 并确认了 In 原子作为 HgCdTe 材料的 n 型掺杂剂的可用性和有效性.

关键词 分子束外延, HgCdTe, In 掺杂.

INDIUM DOPING ON MBE GROWN HgCdTe*

WU Yan WANG Shan-Li CHEN Lu YU Mei-Fang QIAO Yi-Min HE Li

(Research Center for Advanced Materials and Devices, and the National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The results of indium doping on MBE grown HgCdTe were described. It was found that the indium electrical activation was close to 100% in HgCdTe and the donor activation energy was at least smaller than 0.6meV. It was confirmed that a donor concentration of $\sim 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ was necessarily preserved for infrared FPAs applications. The diffusion behavior of indium was studied by thermal annealing, and a diffusion coefficient of $\sim 10^{-14} \text{cm}^2/\text{sec}$ at 400°C was obtained, which confirms the feasibility and validity of indium as an n-type dopant.

Key words MBE, HgCdTe, In doping.

引言

由于 HgCdTe 分子束外延(MBE)技术具有超高真空环境、能够低温生长界面陡峭或梯度的多层结构等特点, 被人们认为是制备下一代 HgCdTe 红外焦平面阵列(FPAs)探测器材料的最有希望的“柔性”制造技术^[1]. 随着近年来 HgCdTe MBE 技术的快速发展, 用 HgCdTe MBE 技术制备高性能、多色红外焦平面阵列探测器引起人们的广泛关注^[2].

通常, HgCdTe 的电学性质可以通过调整材料的化学配比(本征掺杂)实现. Hg 空位在 HgCdTe 中为电学受主, 通过材料退火方法对 Hg 空位浓度进行调整从而实现了对 p 型材料电学参数控制^[3]. 通过改变衬底晶向、降低生长温度等手段调整化学配比, 可以实现对 n 型载流子浓度进行一定程度的调节, 但调整范围很有限, 最大电子浓度仅为 $\sim 1 \times$

10^{16}cm^{-3} ^[4], 并且必须以牺牲表面形貌以及晶体质量为代价^[5]. 因此, 要实现 n 型载流子在较大范围内的浓度控制以满足各类器件的要求, 必须采用非本征掺杂技术. 另外, 通过化学配比来调节电学参数的方法只适用于单层 HgCdTe 薄膜, 不能实现多层不同导电类型薄膜的集成制备. 制备多色凝视型 HgCdTe FPAs 要求不同波长响应的 HgCdTe p-n 结能在纵向集成, 各层电学参数必须在生长中一次确定. 实现原位掺杂技术或者 p-n 结原位生长技术是发展下一代多色探测器的关键问题. 本项工作的目的在于研究 In 原子在 HgCdTe 材料的中 n 型掺杂行为、掺杂条件及材料电学参数.

1 实验

Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜的 MBE 生长是用 Riber 32P 系统在 GaAs(211)B 衬底上进行的, 衬底采用了有

* 中国科学院知识创新工程, 国家自然科学基金(编号 69425002)和国家高技术发展计划(编号 863-307-16-10)资助项目
稿件收到日期 2000-10-17, 修改稿收到日期 2001-01-20

* The project supported by CAS Science Innovation (No. CNSF 69425002) and National Hi-Tech. Project (No. 863-307-16-10)
Received 2000-10-17, revised 2001-01-20

In 以及无 In 的固定方式. In 掺杂采用高纯单质 In (7N) 作为掺杂原子. 在 HgCdTe 生长前, 首先生长了厚度大于 $3\mu\text{m}$ 的 CdTe 缓冲层, 用以降低失配位错以及阻止衬底杂质在生长或退火中扩散进入 HgCdTe 层. HgCdTe 的生长温度为 190°C , 关于薄膜的详细生长过程可参阅文献[6]. 生长的 HgCdTe 薄膜组分 x 值为 $0.21\sim 0.24$. 生长后的 HgCdTe 薄膜在 Hg 饱和蒸汽压下经 240°C , 48h 低温热处理, 消除 Hg 空位. 为了研究 In 原子在材料中的稳定性, 在实验中对部分样品进行了 400°C 高温退火实验.

用傅里叶红外透镜 (FTIR) 光谱确定材料的组分以及厚度. 材料的电学参数是用范得堡霍耳方法在 2KG 磁场强度下和 $6\sim 300\text{K}$ 温度范围内获得的. 材料中的 In 原子浓度用 CAMECA IMS-6f 二次离子质谱 (SIMS) 进行了深度定量分析. 采用的一次氧离子能量为 15keV . 定量分析用相近 HgCdTe 组分的 In 离子注入标准浓度样品对 SIMS 相对灵敏度因子进行定标.

2 结果与讨论

由于在 MBE 生长中 Hg 的表面粘附系数很低, 在 190°C 生长温度以及相应 Hg/Te 比的条件下, HgCdTe 处于富 Te 的生长模式, 原生非故意掺杂 HgCdTe 材料中含有一定量的 Hg 空位, 其电学性质在低温下为弱 p 型. 经过在 Hg 饱和气氛中低温热处理, 消除 Hg 空位的影响后可以获得 n 型电学参数. 非掺杂 n 型 HgCdTe 材料的载流子浓度来源于材料中的剩余杂质、Te 间隙或反位缺陷等. 在优化的生长条件下, 我们获得的非故意掺杂 n 型 HgCdTe 材料的载流子浓度为 $5\sim 10\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $0.4\sim 1\cdot 10^3\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 与 Arias 等人[7] 在 (211)B 衬底上生长的 HgCdTe 结果类似.

在实验中生长了一系列掺 In HgCdTe 材料, 部

表 1 部分 HgCdTe 样品参数
Table 1 Parameters of In-doping HgCdTe samples

样品号	x 值	厚度 (μm)	In 温度 ($^\circ\text{C}$)
g146	0.2370	(6.50)	425.0
g150	0.2300	(7.00)	433.0
g149	0.2105	(5.90)	440.0
g139	0.2430	(5.90)	450.0
g148	0.2399	(6.00)	495.0

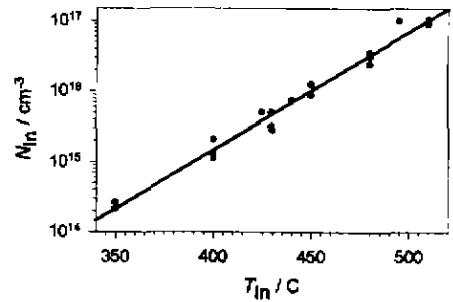


图 1 用 SIMS 定量分析获得的 HgCdTe 中 In 原子浓度与 In 掺杂束源炉温度的对应关系
Fig. 1 In concentration measured by SIMS

分样品的组分、厚度以及 In 束源炉温度参数如表 1 所示. 图 1 为用 SIMS 定量分析获得的 HgCdTe 中 In 原子浓度与 In 掺杂束源炉温度的对应关系. 从图中可见, In 在材料中的浓度随着掺杂温度的升高线性增加, 对应与束源炉温度从 $350\sim 510^\circ\text{C}$ 范围内变化, 掺杂浓度从 $2\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 到 $1\cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$. 通过对掺杂束源炉温度控制可以实现较好的 In 原子浓度控制.

Boukerche 等人[8] 在 (100)GaAs 衬底上 MBE 生长 (111)HgCdTe In 掺杂实验中发现 In 的电学激活率与掺 In 浓度相关, 在 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 附近激活率达到 60% 最大值, 随着掺杂浓度的下降或升高, 激活率下降到 10~14%. 通过生长条件的优化, 可以获得激活率接近 100% [9,10]. 图 2 比较了我们用 SIMS 的方法估算的 In 原子浓度与低温霍耳测量获得的载流子浓度 $n(N_D - N_A)$ 的关系. 由图可见, 在 $2\times 10^{14}\sim 1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 浓度范围内, 掺入材料中的 In 的电学激活率接近 100% (图中对角线对应为 100% 激

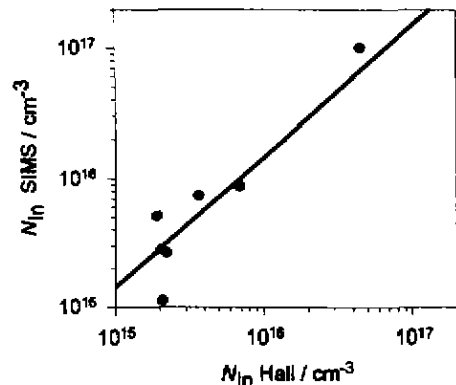


图 2 用 SIMS 方法估算的 In 原子浓度与低温霍耳测量获得的载流子浓度 $N=(N_D - N_A)$ 的关系
Fig. 2 In concentration measured by Hall and SIMS

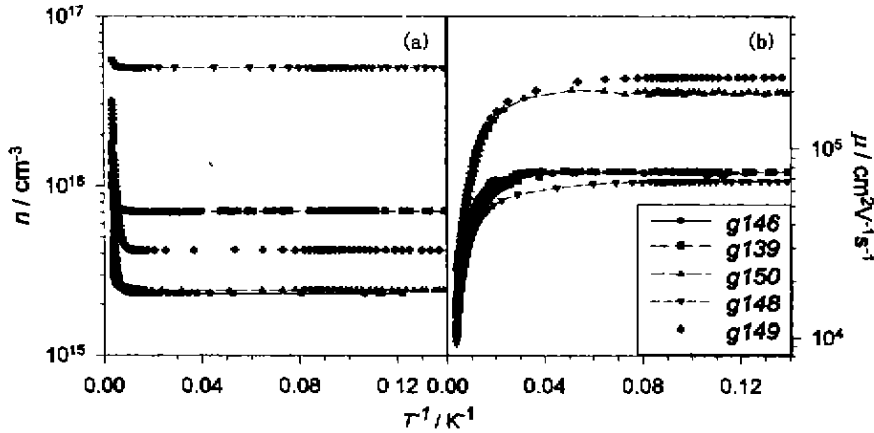


图3 (a) 载流子浓度($n=N_D-N_A$)与温度的变化关系,(b) 迁移率与温度的变化关系
Fig. 3 (a) Carrier concentration ($n=N_D-N_A$) vs temperature, (b) mobility vs temperature

活线). In 在 HgCdTe 中置换 I 族金属原子成为施主杂质. 由于 HgCdTe 含有较多 Hg 空位, 导致了 In 较为容易地进入 Hg 空位, 具有较高的电学激活率是不难理解的.

掺 In HgCdTe 薄膜的典型电学性质如图 3 所示, 图 3(a) 和 (b) 分别为载流子浓度 ($n=N_D-N_A$)、迁移率与温度的变化关系. 没有由于多种载流子成分所导致的反常霍尔效应存在^[11,12]. 在室温附近, 本征载流子占主导地位, 载流子浓度随温度的降低迅速下降. 在 $\sim 100K$ 附近, 材料非本征载流子开始占支配地位, 在小于 $\sim 100K$ 温度区域内, 载流子浓度与温度无关, 不随着温度的进一步降低而下降, 表明 In 原子的施主激活能很小, 接近 HgCdTe 导带底部. 即使在 $7K$ 低温下也没有出现载流子“冰结”现象表明 In 原子的激活能应该至少小于 $7KT$, 即 $0.6 meV$. 在高温区载流子迁移率随温度的下降呈单调上升, 在温度小于 $\sim 30K$ 低温区域, 迁移率基本区域饱和, 不随温度变化. 对应于 $5 \times 10^{16} cm^{-3}$ 较高掺杂浓度样品, 载流子迁移率为 $7 \times 10^4 cm^2/V \cdot s$. 当浓度下降到 $2.3 \times 10^{15} cm^{-3}$ 时, 长波 ($x=0.21 \sim 0.24$) HgCdTe 迁移率为 $7 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5 cm^2/V \cdot s$. 从图可见, 除样品 g146, g150 低载流子浓度样品以外, 低温迁移率随掺杂浓度的上升而下降, 表明 In^+ 电离杂质散射占主导地位. 通常, 对于二元系半导体材料, 在迁移率随温度变化的关系曲线上出现从高温区域声子支配散射向低温区杂质支配散射切换所形成的迁移率峰. 如图 3(b) 所示, 对应于 In 掺杂 HgCdTe 材料, 迁移率峰没有出现. 在低温区域的迁移率“平台”是高纯 HgCdTe 材料中迁移率的普遍特征^[13]. 这可能是由于在低温区合金散射或无序散射的作用

不可忽视, 该散射导致迁移率随温度变化关系与电离杂质散射相反, 随温度上升而下降^[14].

但与前述在低温区电离杂质散射占主要地位的解释相矛盾, 样品 g146 ($x=0.237$) 的掺杂浓度虽然较低 (如图 3(b), 为 $2.3 \times 10^{15} cm^{-3}$), 但是其低温迁移率没有相应的上升 ($7 \times 10^4 cm^2/V \cdot s$). 在实验中发现, 有时对于较低浓度的非掺杂 HgCdTe 材料, 载流子迁移率反而较低. 与本结果类似, Edwall 等人^[1] 和 Temofonte 等人^[15] 均观察到在 $1 \sim 2 \times 10^{17} cm^{-3}$ 低载流子浓度 MBE HgCdTe 材料中的电子迁移率常常较低. 图 4 为这类非掺杂长波 HgCdTe 材料经过低温退火后的电子浓度、迁移率与温度的关系示例, 样品的组份 $x=0.239$. 从图中可以明显地看出在 $40K$ 附近存在迁移率最大值. Meyer 等人^[16] 的理论分析指出该迁移率峰的出现是由于杂质补偿效应所致, 当电子掺杂浓度较低时, 材料中存在的受

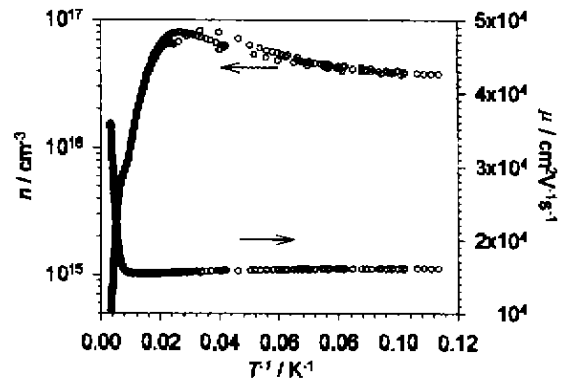


图4 低温退火后典型的较低迁移率非掺杂长波 HgCdTe 材料的电子浓度、迁移率与温度的关系
Fig. 4 After annealing, typical undoped LW-HgCdTe carrier concentration and mobility vs temperature

主杂质呈电离状态,没有得到施主电子的充分电荷补偿,其散射作用较为明显,导致较低的迁移率,由于施主杂质在低温区域处于完全电离状态(即浓度不随温度变化,如图 3、4),故无法从实验数据中获得补偿度或受主杂质浓度.除此之外,Rafol 等人^[17]在他们的 Shubikov-de Haas 振荡实验中发现 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.由此可见,在制备红外焦平面探测器时,为了获得较高的电子迁移率,有必要将掺杂浓度控制在 $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 水平^[1].

In 原子在 HgCdTe 中的稳定性或者在退火温度下扩散的快慢是其能否适用器件应用的重要问题.有文献报道 In 原子在 HgCdTe 中在较低温度下仍具有较大的扩散系数^[18].为了解 In 在 HgCdTe 中的扩散行为,我们设计并生长了含有 In 突变分布及梯度分布结构的 HgCdTe 样品,其结构及 SIMS 分析结果如图 5 所示. CdTe 缓冲层厚度为 $\sim 3 \mu\text{m}$, HgCdTe 厚度 $\sim 11 \mu\text{m}$.为了解衬底界面处 In 的扩散行为,在 CdTe 缓冲层上首先生长了 $6 \mu\text{m}$ 非掺杂 HgCdTe 层,接着,打开 In 束源炉挡板,形成突变的陡峭 In 掺杂界面,该层的厚度 $\sim 0.3 \mu\text{m}$,掺杂温度为 480 C ,然后梯度提高掺杂温度至 510 C ,形成 In 梯度分布掺杂层,其厚度 $\sim 0.4 \mu\text{m}$,随后维持掺杂温度不变,生长 $\sim 1.3 \mu\text{m}$ 高浓度 In 掺杂层.生长完成后将材料分割,对其中部分材料进行了 400 C 、 30 min 及 240 C 、 48 h 退火.

可以看出,退火前的原生材料在 CdTe/GaAs 界面处存在高浓度 In 的尖峰,经高温退火后 In 扩散进入 CdTe 以及 HgCdTe 层中, CdTe 缓冲层对 In 的阻挡作用可以清楚地看出,退火后相当高浓度的 In 原子被阻挡在 CdTe 层中. In 在 CdTe/HgCdTe 界面处明显堆积,这可能是由于 CdTe 与 HgCdTe 晶格失配引起的界面应力场的作用所致.由此可见,增加 CdTe 缓冲层的厚度可以有效地阻挡杂质向 HgCdTe 扩散.我们针对界面处 In 的来源设计并实施了有 In 或无 In 的衬底固定方式的比较实验及 In 掺杂与非掺杂的比较实验.这些实验表明 CdTe/HgCdTe 界面处存在的 In 峰来源于衬底,与采用的衬底固定方式及 In 的故意掺杂无关.

在图 5 所示的样品生长以前,在同一 MBE 生长室内已经大量生长过掺 In HgCdTe 材料.从图中可以看出,退火前 In 在非掺杂 HgCdTe 区域浓度很低,处于 SIMS 的探测极限(在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 处 In 信号的上升是由于剥层的 SIMS 分析的记忆效果所致).由

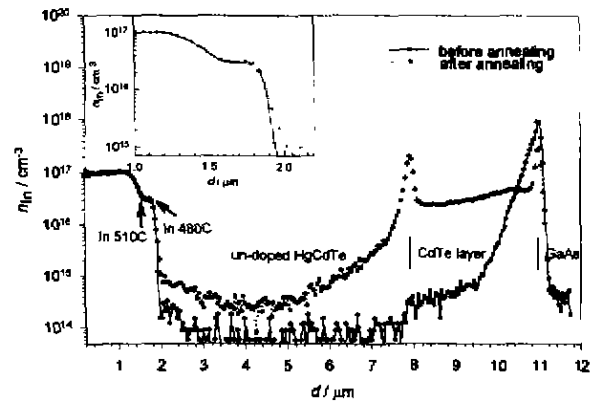


图 5 分割后的同一样品退火前后 In 分布的变化情况
Fig. 5 In concentration before and after annealing

此不难看出,生长系统以前是否有过掺 In 生长历史不影响材料的背景 In 杂质浓度,即系统对于 In 原子没有“记忆效应”.这点对于 In 是否能够成为合适的 MBE 掺杂剂有着重要意义.高温退火后,从衬底扩散进入 HgCdTe 层的 In 浓度在离开界面 $\sim 2 \mu\text{m}$ 后下降到仅为 10^{14} cm^{-3} 量级.从退火前后 In 的分布变化曲线上可以看出, In 在 HgCdTe 中的扩散仍然为经典行为(单一扩散系数),在 400 C 下的扩散系数计算为 $\sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[19],与文献报道的 $\sim 10^{14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 结果一致^[20].对于 In 梯度掺杂层,退火几乎没有引起明显的分布变化.以上分析表明,即使在高温退火的条件下, In 在 HgCdTe 层中仍然较为稳定,能够满足器件制备的要求.

3 结论

本文报道了用 MBE 的方法生长的掺 In HgCdTe 材料的研究结果.研究发现,通过控制 In 束源炉的温度可以很好地控制 In 在 HgCdTe 层中的原子浓度.通过比较 SIMS 分析以及霍尔电学测试结果,获得了接近 100% 的电学激活率.发现在低温区域载流子浓度 ($N_D - N_A$) 与温度无关,表明在 HgCdTe 材料中 In 施主杂质的电离激活能很小,至少小于 0.6 meV .当载流子浓度大于 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,低温电子迁移率主要由电离杂质散射决定,随着掺杂浓度的升高而降低.比较了低浓度掺 In HgCdTe 材料以及非故意掺杂 HgCdTe 的电学性质,讨论了杂质补偿效应对材料电学性质的影响,确认了在制备红外焦平面探测器时,为了获得较高的电子迁移率,有必要将掺杂浓度控制在 $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 水平.比较了高温退火前后 In 在 HgCdTe 中扩散行为,得出在 400 C 温度下 In 的扩散系数为 \sim

$10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$,并证实了In原子在HgCdTe MBE系统没有记忆效应,确认了In原子作为HgCdTe材料的n型掺杂剂的可用性和有效性.

致谢 作者感谢上海技术物理研究所半导体材料器件研究中心杨建荣、陆慧庆、俞谦容、杜美蓉、贺志良对本项工作的技术支持.

REFERENCES

- [1]Edwall D D, Zandian M, Chen A C, *et al.* Improving material characteristics and reproducibility of MBE HgCdTe. *J. Electronic Materials*,1997,**26**: 493
- [2]Lyon T J, Rajavel D R, Vifil J A, *et al.* Molecular-beam epitaxial growth of HgCdTe infrared focal-plane arrays on silicon substrates for midwave infrared application. *J. Electronic Materials*,1998,**27**: 550
- [3]He L, Wang S L, Yang J R, *et al.* MBE in-situ high temperature annealing of HgCdTe. *J. Cryst. Growth*, 1999,**201/202**:524
- [4]Boukerche M, Wijewarnasuriya P S, Reno J, *et al.* Electrical properties of molecular beam epitaxy produced HgCdTe layers doped during growth. *J. Vac. Technol.*,1986,**A3**:2072
- [5]WU Yan, YU Mei-Fang, CHEN Lu, *et al.* Dislocation density of MBE HgCdTe ZnCdTe substates. *J. Infrared Millim. Waves*, to be published(巫艳,于梅芳,陈路,等,采用ZnCdTe衬底的MBE HgCdTe位错密度研究.红外与毫米波学报,待发表)
- [6]He L, Yang J R, Wang S L, *et al.* A study of MBE growth and thermal annealing of p-type long wavelength HgCdTe. *J. Cryst. Growth*,1997,**175/176**:677
- [7]Arias J M, Shin S H, Pasko J G, *et al.* Long and middle wavelength infrared photodiodes fabricated with $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*,1989,**65**: 1747
- [8]Boukerche M, Reno J, Sou I K, *et al.* Indium doping of HgCdTe layers during growth by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*,1986,**48**:1733
- [9]Boukerche M, Sivananthan S, Wijewarnasuriya P S, *et al.* Electrical properties of intrinsic p-type shallow levels in HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy in the (111) B orientation. *J. Vac. Sci. Technol.*,1989,**A7**:311
- [10]Wu O K, Jamba D N, Kamath G S. Growth and properties of In-and As-doped HgCdTe by MBE. *J. Crystal Growth*,1993,**127**: 365
- [11]Chen M C, Parker S G, Weirauch D F. Inhomogeneity model for anomalous Hall in n-type $\text{Hg}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Te}$ liquid-phase-epitaxy films. *J. Appl. Phys.*,1985,**58**:3150
- [12]Lou L F, Frye W H. Hall effect and resistivity in liquid-phase-epitaxial layers of HgCdTe. *J. Appl. Phys.*, 1984,**56**:2253
- [13]Nimtz G, Bauer G, Dornhaus R, *et al.* Transient carrier decay and transport properties in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. *Phys. Rev.*,1974,**B10**:3302
- [14]Sasaki T, Oda N, Kawano M, *et al.* Mercury annealing effect on the electrical properties of HgCdTe grown by molecular beam epitaxy. *J. Crystal Growth*,1992,**117**:222
- [15]Temofonte T A, Noreika A J, Bevan M J, *et al.* Low-level extrinsic doping for p-and n-type (100) HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol.*,1989,**A7**:440
- [16]Meyer J R, Bartoli F J. Theory for electron mobilities in n-type HgCdTe and CdTe at low temperatures. *J. Vac. Sci. Technol.*,1982,**21**:237
- [17]Rafol S B, Wijewarnasuriya P S, Sou I K, *et al.* Shubnikov-de Haas oscillations in as-grown and annealed molecular-beam-epitaxy-grown HgCdTe alloys doped with indium. *J. Appl. Phys.*,1993,**73**:216
- [18]Vydynath H R. Mechanisms of incorporation of donor and acceptor dopants in (Hg,Cd)Te alloys. *J. Vac. Sci. Technol.*,1991,**139**:171
- [19]WU Yan, YANG Jian-Rong, HE Li, *et al.* Interdiffusion in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ structure during thermal annealing. *J. Infrared Millim. Waves*(巫艳,杨建荣,何力,等.热处理过程中 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}$ 界面互扩散研究.红外与毫米波学报),1999,**18**(2): 103
- [20]Myers T H, Harris K A, Yanka R W, *et al.* Dopant diffusion in HgCdTe grown by photon assisted molecular-beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol.*,1992,**B10**:1438