

文章编号:1001-9014(2005)01-0007-04

As 在 HgCdTe 外延层中的扩散系数

徐非凡, 吴俊, 巫艳, 陈路, 于梅芳, 何力

(中科院上海技术物理研究所 半导体材料与器件研究中心, 上海 200083)

摘要:使用二次离子质谱分析(SIMS)方法研究了 As 在碲镉汞分子束外延样品中的扩散系数. 获得了在 240°C, 380°C 和 440°C 温度下 As 在碲镉汞材料中的扩散系数, 并发现它与退火过程中 Hg 的分压有关, 且 Hg 空位对 As 的扩散有明显的辅助增强作用. 研究表明在低温段的 240°C/24~48 小时的退火中 As 的扩散非常有限, 对样品中 As 的浓度分布影响不大, 而在高温段 380°C/16 小时和 440°C/30 分钟退火中, As 扩散较为明显, 能使原来的 PN 突变结变缓. 综合比较 As 杂质的电学激活以及 As 扩散因素, 高温段 440°C/30 分钟的退火条件较理想.

关键词:砷; 扩散; 二次离子质谱; 碲镉汞; 分子束外延

中图分类号: TN3 **文献标识码:** A

DIFFUSION COEFFICIENT OF As IN HgCdTe EPILAYERS

Xu Fei-Fan, WU Jun, WU Yan, CHEN Lu, YU Mei-Fang, HE Li

(Research Center for Advanced Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics,
CAS Shanghai 200083, China)

Abstract: The diffusion coefficient of As in MBE HgCdTe epilayers was studied by using secondary ion mass spectroscopy (SIMS). The diffusion was investigated at various temperatures of 240°C, 380°C, and 440°C. It was found that the partial pressure of Hg could influence As diffusion and Hg vacancies in epilayers assisted fast diffusion of As. The As diffusion at a lower temperature of 240°C/24~48 hrs was negligibly slow. At a higher temperature of 440°C/30 min, the diffusion was obviously fast, which can cause the steep PN junction to become graded. By considering electrical activation of As acceptors and diffusion problem during annealing, an annealing condition of 440°C/30 min was found to be optimal.

Key words: As; diffusion; SIMS; HgCdTe; MBE

引言

HgCdTe 外延层的 p 型掺杂是现代 HgCdTe 分子束外延(MBE)技术中的关键问题,是提高红外焦平面探测器性能、制备异质结焦平面探测器、多色焦平面探测器的基础. 研究表明 V 族的 As 是目前较为理想的 HgCdTe MBE p 型掺杂源,自从 1991 年首次报道了^[1]成功的采用 CdAs 源的对 HgCdTe MBE 进行掺杂起,十多年来,采用 As 的 MBE 掺杂研究得到广泛的研究,涉及到 As 的浓度评价、电学行为、As 的掺入模型等方面. 研究发现由于 MBE 是富 Te 生长模式,在生长过程中 As 很难作为置换原子占据 Te 位,只有利用高温退火热处理,使样品中的 As 激活进入 Te 位,成为受主杂质达到 P 型导电的效果.

近年来,国际上相继报导了 As 掺杂 HgCdTe

MBE 通过高温热处理被成功激活,激活率也已经达到了 100%. 但同时由于 MBE 生长温度较低的特点,在经过高温热处理以后,As 在被激活的同时 MBE 低温生长的优势也被削弱,更重要的是高温处理必然会对 As 在 HgCdTe 材料中的原始浓度分布产生影响,而分布结构上改变也必将影响材料所制备的器件性能. 在这方面的系统研究以及报道还比较少,本文就对在经过高温热处理后,As 在材料中的扩散进行分析,研究不同条件下退火后 As 浓度分布的变化,从而可以选取扩散程度最小的 As 激活热处理条件,为以后器件的制备提供参考.

1 实验

实验中所使用的样品的的外延生长是在 Riber 32P 系统中,采用 GaAs (211)B 衬底进行的,掺杂采

收稿日期:2004-03-21,修回日期:2004-07-24

基金项目:中国科学院知识创新工程资助项目(KGCX2-SWJG-06)

作者简介:徐非凡(1979-),男,上海人,硕士,主要从事 As 掺杂分子束 HgCdTe 外延的研究.

Received date: 2004-03-21, revised date: 2004-07-24

用高纯单质 As_4 . 在掺杂前先生长大约 3 微米的 CdTe 缓冲层, 以阻止衬底中的 As 进入 HgCdTe. 关于外延层的详细生长过程可参阅文献^[2], 不再赘述. 生长的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层组分 x 值为 0.25 ~ 0.33.

为了使实验尽可能的准确, 将大片样品切成若干片 $8 \times 5mm$ 的小样品, 每一组实验取相邻的几片样品, 并保证对各片小样品在实验前的清洗等处理过程完全一致, 以确保外延层厚度及杂质分布一致, 在每组小样品中取一片作为标样不经过任何退火热处理过程, 与其他退火样品在相同条件下进行 SIMS 测量, 这个标样就可以作为杂质的原始分布并与各退火后样品的杂质分布进行比较. 实验中的退火热处理方法为闭管淬火法, 由于在 As 掺杂激活退火实验中, 我们一般采用 $440^\circ C/30$ 分钟高温退火 + $240^\circ C/48$ 小时低温退火或者 $380^\circ C/16$ 小时高温退火 + $240^\circ C/48$ 小时低温退火的退火条件来激活 As, 因此在 As 此次的扩散实验中, 退火温度选用 As 激活过程使用的 $240^\circ C$ 、 $380^\circ C$ 和 $440^\circ C$, 退火时间也参考 As 激活实验中退火条件, $240^\circ C$ 选用 24 小时和 60 小时两个时间段, $380^\circ C$ 选取 16 小时, $440^\circ C$ 使用 30 分钟的条件. 同时为了了解在退火过程中汞压对 As 扩散的影响, 实验还分有汞源和无汞源两种条件.

材料中的 As 原子浓度用 CAMECA IMS-6f 二次离子质谱 (SIMS) 进行了剥层定量分析. 采用的 O_2^+ 能量为 15 KeV, As 原子检测极限约为 $5 \times 10^{16} cm^{-3}$ ^[3]. 为了获得准确的定量数据结果, 采用了相对灵敏度因子 (RFS)^[4] 进行定量分析. RFS 定义为:

$$RFS = (I_m/I_i) \cdot C_i \quad (1)$$

其中, I_m 为基底元素的二次离子强度, I_i 为待测元素的二次离子强度, C_i 为待测元素的浓度. RFS 与待测元素以及基底材料的性质有关. 在相同测试条件下, 测得 As 在材料中的 RFS, 然后换算出待测样品中 As 元素含量. SIMS 测量中材料被剥层后的厚度使用台阶仪 (Dektak 3) 确定.

2 结果与讨论

原生片中的 As 在样品中 HgCdTe 层中的原始分布 SIMS 测量结果, 见图 1.

退火后根据扩散方程来拟合并可以得出扩散系数, 高温退火过程中杂质的扩散效应是一准静态过程. 有:

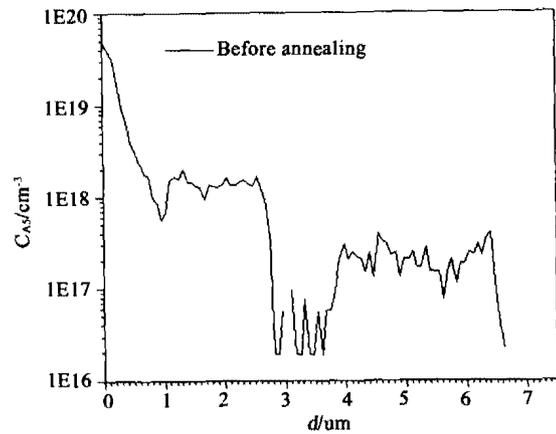


图 1 样品 SIMS 测量 As 原始浓度分布.
Fig. 1 SIMS depth profile of As before annealing

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (2)$$

写成数值方程, 有以下形式:

$$C_j^{n+1} = r_j^n (C_{j-1}^n + C_{j+1}^n - 2C_j^n) + \frac{\Delta t}{4\Delta^2} (C_{j+1}^n - C_{j-1}^n) (D_{j+1}^n - D_{j-1}^n) \quad (3)$$

式(3)中 $r_j^n = D_j^n \frac{\Delta t}{\Delta^2}$. 其中 $j = 1, 2, 3 \dots n+1, n =$

$0, 1, 2 \dots N$ 这里 N 表示积分的次数, 总的退火时间 $N\Delta t$; 外延层分为 $n+1$ 层, j 代表 HgCdTe 中第 j 层的位置; Δ 为 j 至 $j+1$ 层之间的距离. D_j^n 代表 HgCdTe 在 n 时刻、 j 位置的扩散系数.

在 $240^\circ C$ 退火的条件下, 我们选取 3 个不同的实验条件, 分别是 $240^\circ C/24$ 小时无 Hg 源退火, $240^\circ C/24$ 小时饱和 Hg 蒸汽压退火, 以及 $240^\circ C/60$ 小时饱和 Hg 蒸汽压退火. 经过退火后样品的 SIMS 测量结果 (见图 2). 通过计算拟合得出 3 种条件下的扩散系数均在 $(1.0 \pm 0.9) \times 10^{-16} cm^2/s$ 范围内. 实验表明在 $240^\circ C$ 退火时, 在饱和 Hg 蒸汽压气氛下, 扩散系数比较小, 即使经过长时间 60 小时的退火, 对 As 在材料中的掺杂结构的影响也非常小. 同时由于 As 在 $240^\circ C$ 时的本身的扩散系数较小, 退火时 Hg 压对 As 扩散的影响比较小, 因此在此温度条件下在无 Hg 源条件退火中拟合得到的 As 扩散系数与在饱和 Hg 蒸汽压下的变化不大.

在进行高温 $380^\circ C$ 的退火时, 由于退火温度较高在退火时间上相应的缩短到 16 小时, 在饱和 Hg 蒸汽压条件和无 Hg 源条件下进行退火实验 (见图 3). 图 3 对 $380^\circ C/16$ 小时, 饱和汞蒸汽压下对 As 扩散系数的拟合. 得到在 $380^\circ C$ 饱和 Hg 蒸汽压下 As 的扩散系数为 $(8 \pm 3) \times 10^{-15} cm^2/s$, 在这个温度条件下, 经过 16

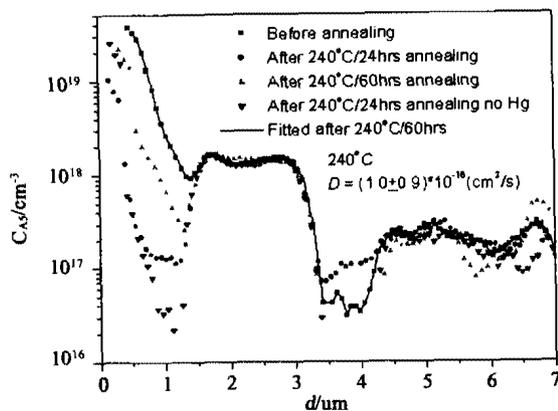


图2 样品原始 As 浓度分布和在 240°C 退火后的浓度分布及饱和汞蒸汽压下的拟合曲线

Fig.2 Comparison of the SIMS depth profiles of arsenic in an epilayer before and after annealing at 240°C, and with the theoretical curves

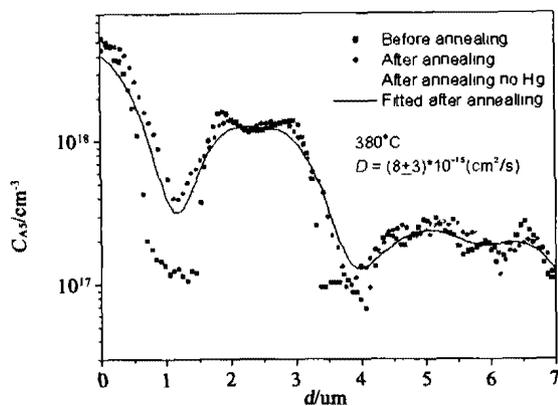


图3 样品原始浓度分布和 380°C 退火后的浓度分布及饱和汞蒸汽压下的拟合曲线

Fig.3 Comparison of the SIMS depth profiles of arsenic in an epilayer before and after annealing at 380°C, and with the theoretical curves

个小时的退火,对 As 的掺杂结构产生了一定的影响,使原来陡峭的掺杂界面处变得平滑,我们认为这种条件下的退火可以造成 p-n 突变结变成缓变结.由于在 380°C 时 As 的扩散系数较大,因此 Hg 压对 As 的扩散的影响就比较明显了,经过拟合发现此时 As 的扩散系数在 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右,我们认为在无 Hg 源条件下退火时,由于缺 Hg 使样品中产生大量的 Hg 空位,而在高温退火时杂质 As 很容易进入 Hg 空位,因此大量的 Hg 空位使得 As 在样品中的扩散大大加快,此现象在文献中也有论述^[5].由图 3 可以看出在此条件下经过 16 小时退火以后,完全改变了原来杂质 As 在样品中的掺杂分布.

在 440°C 的条件下,只进行 30 分钟在饱和 Hg 蒸汽压下的热处理退火,在退火时间上也进一步缩

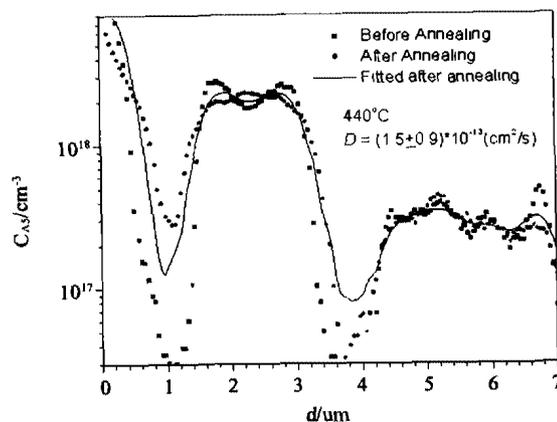


图4 原始 As 浓度分布和在饱和汞蒸汽压下 440°C 退火后的浓度分布及其拟合曲线

Fig.4 Comparison of the SIMS depth profiles of arsenic in an epilayer before and after annealing at 440°C, and with the theoretical curves

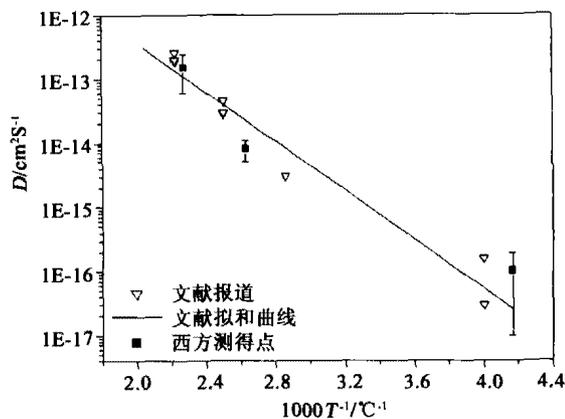


图5 在饱和蒸汽压下扩散率与退火温度的关系

Fig.5 The relation between diffusion coefficient and annealing temperature under Hg saturation

短到 30 分钟,拟合得到 440°C 时的扩散系数为 $(1.5 \pm 0.9) \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (图 4).虽然在 440°C 时的扩散系数较大,但是退火时间较短,因此对于 As 在样品中的浓度分布影响反而比 380°C 时的小.

图 5 对国外文献中报道的饱和汞蒸汽压下在各温度段退火后测得 As 的扩散系数^[6,7],以及根据这些扩散系数拟合得到的曲线和本文中在 3 个温度点测得 As 扩散系数进行比较.在中,高温段本文测得的数据与国外报道的基本吻合,而在低温段有一定的偏差,可能是由于在低温段 As 的扩散系数很小,在测量上可能有一定的误差.

3 结论

本文报道了经过不同条件的高温退火后 As 在 MBE 生长的碲镉汞材料中扩散的研究结果.通过对

240℃, 380℃ 和 440℃ 3 个温度点的退火扩散实验, 获得了各点在饱和汞蒸汽压下的扩散系数, 分别为 $(1.0 \pm 0.9) \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, $(8 \pm 3) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $(1.5 \pm 0.9) \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. 同时确认在较高的退火温度下 Hg 压对 As 在碲镉汞中的扩散有着重大的影响, As 的扩散系数将随着 Hg 压的减小急剧变大.

通过研究表明, 在现在使用的 As 激活热处理退火条件下, 在低温段的 240℃/24 ~ 48 小时的退火中 As 的扩散非常有限, 因此对样品中 As 的浓度分布影响不大. 而在高温段 380℃/16 小时和 440℃/30 分钟退火中, As 都有一定的扩散行为, 能使原来的 PN 突变结变缓, 相比之下虽然 440℃ 时的扩散系数较大, 但由于退火时间较短, 因此扩散长度较短, 在达到同样的 As 激活程度的退火条件下, 认为 440℃/30 分钟的退火条件较理想.

REFERENCES

- [1] Wu O K, Kamath G S, Radford W A, et al. Chemical doping of HgCdTe by molecular-beam epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1990, **8**(2): 1034—1038.
- [2] 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]. *Journal of Crystal Growth* 1997, **175/176**: 677—681.
- [3] WU Jun, WU Yan, CHEN Lu, et al. Sticking coefficient of As in molecular beam epitaxy of HgCdTe [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, (吴俊, 巫艳, 陈路等. As 在 HgCdTe 分子束外延伸的表面粘附系数. 红外与毫米波学报), 2002, **21**(5): 347—350.
- [4] Jack Sheng, Larry Wang, Gayle E Lux. SIMS characterization of HgCdTe and related II-VI compounds [J]. *Journal of Electronic Materials*. 1996. **25**(8): 1165—1171.
- [5] Chanda D, Goodwin M W, Chen M C. Variation of arsenic diffusion, coefficients in HgCdTe alloys with temperature and Hg pressure; tuning of p on n double layer heterojunction diode properties [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(5): 599—608.
- [6] Bubulac L O, Edwall D D, Viswanathan C R. Dynamics of arsenic diffusion in metalorganic chemical vapor deposited HgCdTe on GaAs/Si substrates [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology. B*, 1991, **9**(3): 1695—1704.
- [7] Myers T H, Harris K A, Yanka R W. Doped diffusion in HgCdTe grown by photon assisted molecular-beam epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology. B*, 1992, **10**(10): 1438—1443.