

MBE生长碲镉汞的砷掺入与激活

赵真典^{1,2*}, 陈路¹, 傅祥良¹, 王伟强¹, 沈川¹, 张彬¹,
卜顺栋¹, 王高¹, 杨凤¹, 何力¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所材料与器件中心, 上海 200083; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用As掺杂和激活技术制备的 p^+-on-n 异质结材料是获得高性能长波碲镉汞红外焦平面器件的关键技术之一,得到了广泛关注.采用变温IV拟合的方法,对不同As掺入浓度与器件结性能相关性进行了分析,发现降低结区内As掺杂浓度可以有效抑制器件的陷阱辅助隧穿电流.拟合结果表明,较高浓度的 N_t 很可能与高浓度As掺入相关.因此As的稳定均匀掺入和激活被认为是主要技术挑战.实验研究了分子束外延过程中Hg/Te束流比与As掺入效率的关系,发现相对富Hg的外延条件有助于提高As掺杂效率.研究还发现As的晶圆内掺杂均匀性与Hg/Te束流比的均匀性密切相关.对As的激活退火进行了研究,发现在饱和Hg蒸汽压中采用300°C/16h+420°C/1h+240°C/48h的退火条件能明显提升碲镉汞中As原子的激活率.

关键词:红外焦平面;碲镉汞;砷掺杂;分子束外延

中图分类号: O472+.4 **文献标识码:** A

Arsenic doping and activations in HgCdTe by MBE

ZHAO Zhen-Dian^{1,2*}, CHEN Lu¹, FU Xiang-Liang¹, WANG Wei-Qiang¹, SHEN Chuan¹,
ZHANG Bin¹, BU Shun-Dong¹, WANG Gao¹, YANG Feng¹, HE Li¹

(1. Center of Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The arsenic doping and activations on HgCdTe (mercury cadmium telluride) p^+-on-n heterojunctions grown by MBE (molecular beam epitaxy) have got a lot of attention in fabricating high performance long-wavelength IRFPAs (infrared focal plane arrays). In this paper, the performances of HgCdTe diodes with different arsenic doping concentrations are presented. According to the $I-V$ results and dark current mechanism, the effect of arsenic concentration on the trap-assisted tunneling current was calculated and analyzed. To achieve reproducible doping and activation process, the dependence between arsenic doping efficiency and Hg/Te condition was reported. As activation ratio could be higher than 60% under activated annealing at 300, 420 and 240 degree Celsius under an Hg saturated vapor pressure, which was demonstrated by means of Hall-effect measurements and SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry).

Key words: IRFPAs, HgCdTe, As-doping, MBE

PACS: 07.57.Kp, 72.20.Jv, 85.60.Gz

引言

近年来,采用 p^+-on-n 双层组分异质结(double-

layer heterojunction, DLHJ)成为制备高性能碲镉汞长波红外探测器的代表技术^[1].通常采用离子注入和原位掺杂两种技术路线.前者是将As离子注入到

N 型碲镉汞中,再通过激活热处理技术在表面形成 P 型;后者是利用 MBE 或富汞 LPE (Liquid Phase Epitaxy) 技术,在生长碲镉汞材料的过程中直接进行 As 掺杂.就 As 掺杂而言,As 是一种扩散系数很小的非本征掺杂,容易形成稳定的掺杂结构^[2].相比于 Hg 空位,在同一浓度下,As 掺杂 p 型碲镉汞材料的少子寿命能提高一个数量级,有助于对提升探测器的探测率和零偏动态阻抗-面积值(R_0A)^[3].同时,原位掺杂能够避免离子注入带来的注入损伤和掺杂浓度的不确定性.国外从上世纪 90 年代开始就有关于 As 掺杂制备 HgCdTe 器件的报道^[7-8].G. N. Pultz^[13]等人用富汞液相外延的方法生长了碲镉汞长波(甚长波)双层组分异质结(11 ~ 18 μm);J. M. Arias^[14]等人用 MBE 原位 As 掺杂的方法制备了碲镉汞长波 p-on-n 平面结器件(截止波长 10 μm),在 52K 下其暗电流达到了扩散电流限.对于 MBE 原位 As 掺杂的碲镉汞,为了获得良好的欧姆接触,往往会使用较高的 As 掺杂浓度.然而,过高的 As 掺杂浓度也可能在碲镉汞材料中引入复合中心,造成器件性能的下降.对比不同 As 掺杂浓度的碲镉汞长波器件,通过变温 I - V 测试,对其暗电流的机理和主导机制进行了拟合分析,分别得到了各个温度下的器件拟合参数,澄清 As 掺杂浓度对碲镉汞长波探测器性能的影响.

对于 MBE 原位 As 掺杂,主要的技术难点在于如何获得稳定的砷掺入浓度和激活率.以往的一些研究认为,As 的掺入与生长过程中 As 炉的温度以及衬底温度有关^[9],在引入衬底表面温度修正后,As 掺入浓度与 As 炉温度成倒指数关系^[10].但较少有研究提到在 As 掺杂过程中 Hg 的作用.本文研究了生长过程中 Hg/Te 束流比对 As 掺入效率的影响,并对大面积外延材料的 As 掺杂均匀性与 Hg 束流分布的依赖关系展开研究.

As 的激活同样也是获得高性能 As 掺杂碲镉汞的重要步骤.许多研究表明,中波碲镉汞当中 As 的激活率能够达到 100%^[11,12].但长波材料的激活率一直不高.对比了几种不同退火条件下中波和长波碲镉汞材料的激活率,摸索获得长波 As 掺杂材料高激活率的退火条件.

1 实验

1.1 As 掺杂浓度与 R_0 的相关性

实验对比了砷掺杂浓度不同的两个长波 p⁺-on-n 结构的碲镉汞器件(组分 0.23 ~ 0.236).样品

1 的 As 掺杂浓度为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,样品 2 的 As 掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,它们的结构如下图 1 所示:

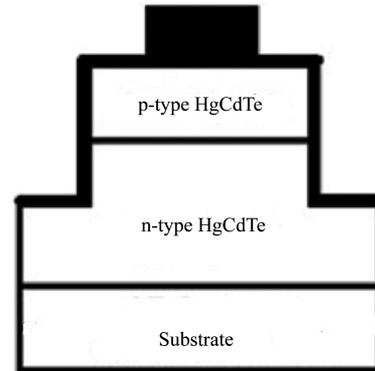


图 1 长波碲镉汞 p⁺-on-n 器件结构
Fig. 1 Structure of HgCdTe p⁺-on-n diodes for long-wavelength detector

材料生长结束后,在器件制备之前进行 As 激活退火.本实验采用两步退火法,先进行 As 的激活退火,再进行 Hg 饱和蒸气压下的低温退火以去除 Hg 空位.成结后的芯片通过钢柱倒焊于宝石片上,置于真空深低温测试平台中进行变温 I - V 测试.两个器件基本参数如下:

表 1 基本信息
Table 1 Basic information

编号	衬底	组分 x	吸收区掺杂浓度/ cm^{-3}	P 区 As 掺杂浓度/ cm^{-3}	中心距/ μm
1	GaAs	0.230	$-1 \sim 3 \times 10^{15}$	5×10^{16}	30
2	GaAs	0.236	$-1 \sim 3 \times 10^{15}$	1×10^{18}	30

深低温测试平台使用的制冷机型号是 JANIS CCS-100/204N,温度测量使用定标后的 Pt 电阻,用导热硅脂将其贴在制冷机的冷头上.温度的实际误差不超过 1 K. I - V 测试使用 Keithley 236,电流精度为 10 fA,用电压触发测试.测试时冷头外罩上冷屏,确保器件因背景辐射产生的暗电流可忽略不计,变温的范围为 15 ~ 120 K.

通过对实验获得的 R - V 曲线拟合提取暗电流分量,将分析结果与材料器件的参数联系起来,从而确定制约器件性能的漏电机理.对于 HgCdTe 的五种主要暗电流^[4-6],所对应的动态电阻分别为 R_{diff} , R_{g-r} , R_{lat} , R_{bbt} 和 R_{sh} .对于表面漏电,仅将其作为一个与偏压无关的分流电阻参与拟合计算.则此时总的动态电阻可用下式表示:

$$R_{fit} = \left(\frac{1}{R_{diff}} + \frac{1}{R_{g-r}} + \frac{1}{R_{LAT}} + \frac{1}{R_{BBT}} + \frac{1}{R_{sh}} \right)^{-1} + R_s, \quad (1)$$

其中 R_s 为器件的串联电阻.

1.2 As 掺入与 Hg 的相关性

在 MBE 原位 As 掺杂过程中,通过改变 Hg 束流的方法开展 As 掺入效率的研究. As 源采用高温裂解方式获得,在碲镉汞的生长过程中保持 As 炉阀位不变,仅改变 Hg 炉温度,以调节 Hg 束流. 采用 SIMS 测试材料体内 As 掺入浓度的纵向分布特征,从而分析 As 的掺入与 Hg 束流的关系.

实验还对比了四种不同缺、富汞生长条件下 As 掺杂浓度的均匀性,分别为:碲化镉(CdTe)样品、常规生长条件的 HgCdTe 样品、富汞生长条件的 HgCdTe 样品和缺汞生长条件的 HgCdTe 样品. 所有的外延层都生长在 3 英寸的硅衬底上. SIMS 测试 3 英寸晶圆中距离样品中心 5 mm、15 mm、25 mm.

1.3 As 的激活退火实验

实验对比了三种不同激活退火条件下中波 ($x = 0.30$) 和长波 ($x = 0.23$) 碲镉汞材料中 As 的激活率. 退火分为两个步骤:As 的激活退火和去除 Hg 空位的 N 型退火. 其中 N 型退火采用恒定条件 240℃/48 h,而激活退火分别采用三个条件:300℃/16 h + 420℃/1 h,420℃/1 h 以及 300℃/16 h + 350℃/1 h. 整个退火过程都在饱和的 Hg 蒸气压中进行.

退火结束后,用范德堡法对样品进行霍尔测试,得到载流子浓度和迁移率. 之后再对样品进行 SIMS 测试,得到材料中 As 的掺入浓度,从而计算得出 As 的激活率.

2 结果与讨论

2.1 As 掺杂浓度与器件性能的相关性

通过变温 $I-V$ 测试,获得两个不同掺杂浓度的 PN 结在不同温度下的 $\ln R_0 - 1000/T$ 曲线. 如图 2

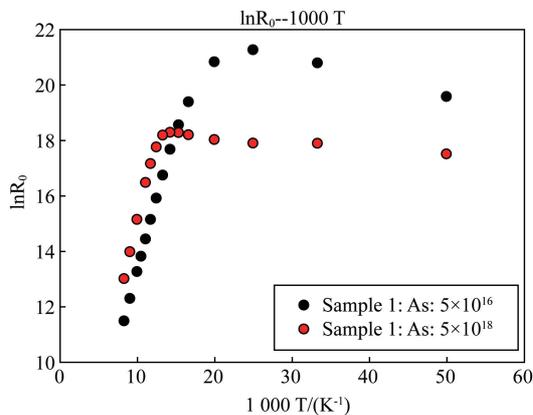


图 2 两个器件的 $\ln R_0 - 1000/T$ 曲线
Fig. 2 The $\ln R_0 - 1000/T$ curves of two diodes

所示:

由图 2 可看出,当 $T < 50$ K 时,两个器件的 R_0 由陷阱辅助隧穿占主导,随温度变化不大. 由于两者的衬底、吸收层掺杂浓度都相同,1 号器件 R_0 比 2 号高约两个数量级,由此可见,适当降低 P 区的 As 掺杂浓度,有利于抑制器件的隧穿电流.

通过对两个器件在不同温度下的 $R-V$ 曲线进行暗电流拟合,在 4 个典型温度 (60 K、80 K、100 K、120 K) 下得到了器件的暗电流主导机制,提取的器件参数,如图 3、4 和表 2.

由图 3、4 可知,由于两个器件的吸收层载流子浓度都较低,所以在反偏时带间直接隧穿电流很小,是陷阱辅助隧穿电流起了主导作用. 而由表 2 可以

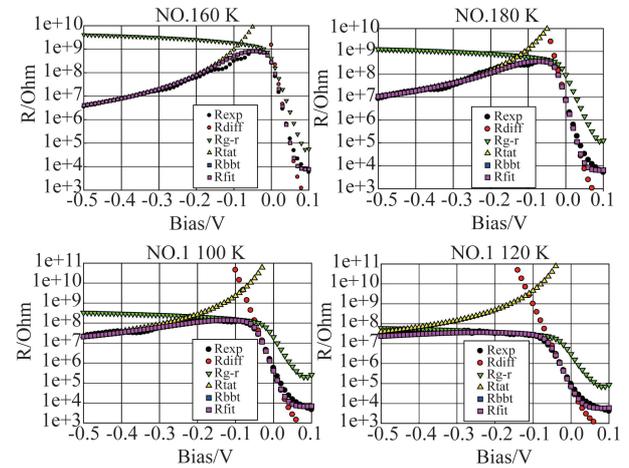


图 3 1 号器件的 $R-V$ 拟合曲线
Fig. 3 The $R-V$ fitting curves of sample 1

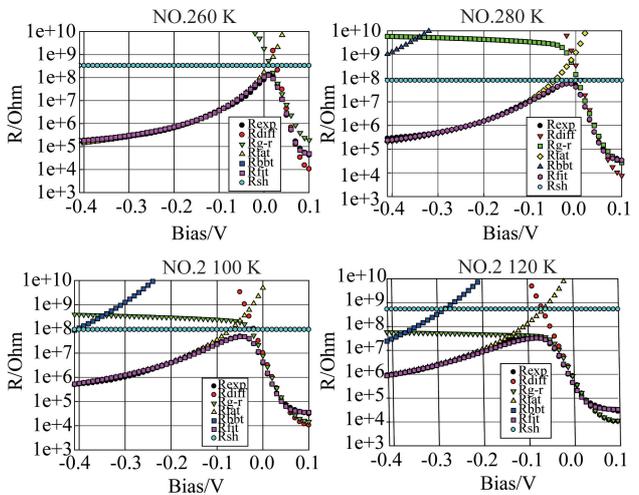


图 4 2 号器件的 $R-V$ 拟合曲线
Fig. 4 The $R-V$ fitting curves of sample 2

表 2 两个器件的拟合参数

Table 2 The fitting parameters of two diodes

器件	T/K	τ_0/ns	E_r/E_g	N_V/cm^{-3}	$R_{sh}(\Omega)$
1	60	41	0.6	8.2×10^{12}	—
	80	146	0.6	1.2×10^{12}	—
	100	166	0.6	4.0×10^{11}	—
	120	83	0.6	2.1×10^{11}	—
2	60	20	0.54	1.6×10^{14}	3.3×10^8
	80	4.5	0.40	3.0×10^{14}	7.8×10^7
	100	1.0	0.35	1.6×10^{14}	9.3×10^7
	120	0.2	0.25	2.6×10^{14}	—

看出,1号器件的陷阱浓度比2号器件低约两个数量级,其陷阱辅助隧穿电流得到了明显的抑制。

以前有文献报道称^[15-16],对于As掺杂的碲镉汞(As浓度大于 10^{15} cm^{-3}),其陷阱浓度与As的掺杂浓度存在一个指数关系,即:

$$N_t = 3 \times 10^{-11} [As]^{1.353} \text{ cm}^{-3} \quad (2)$$

也就是说,随着As掺杂浓度的提高, N_t 也相应增加.将该计算公式应用于本文的两个器件当中,可以获得数量级上的一致结果.由此可见,适当降低As的掺杂浓度可以减少 N_t ,有利于抑制器件的陷阱辅助隧穿电流。

2.2 As掺入与Hg的相关性

从SIMS测试结果可以得到样品的As掺杂浓度与深度的关系,结合材料生长时Hg炉温度、生长温度的变化,可得下图5:

由图5可知,初始生长时,Hg炉处于正常温度,而生长温度在高位震荡,此时As浓度很低,接近于测试背景浓度;随着生长温度缓缓下降至平稳,As浓度逐步升高;生长温度稳定后,提高Hg炉温度,则As浓度进一步提升;将Hg炉温度降低至低于正常温度,则As浓度马上下降.最后关闭As阀,结束As掺杂,As浓度又回到背景浓度。

从以上实验可知,As掺入浓度与Hg炉温度和衬底温度均有依赖关系:生长温度越高,或Hg束流越低时,均会造成As的掺入效率降低.可见Hg空位不仅在As的激活过程中有明显作用,在As的掺入过程中同样起到了显著的阻挡掺入作用.缺Hg条件越严重,空位浓度越高,则As掺入效率越低。

对四种不同缺、富汞样品的SIMS测试,得到的

表 3 缺富汞状态对As掺杂均匀性的影响

Table 3 The effect of Hg condition on arsenic doping uniformity

中心距(mm)	CdTe 样品		正常 HgCdTe 样品		缺汞 HgCdTe 样品		富汞 HgCdTe 样品	
	SIMS(cm^{-3})	偏差						
5	1.30×10^{20}	0%	5.7×10^{17}	0%	2.0×10^{16}	0%	1.20×10^{18}	0%
15	1.20×10^{20}	8%	5.5×10^{17}	4%	1.5×10^{16}	25%	6.50×10^{17}	46%
25	1.03×10^{20}	20%	4.0×10^{17}	30%	1.0×10^{16}	50%	4.85×10^{17}	59%

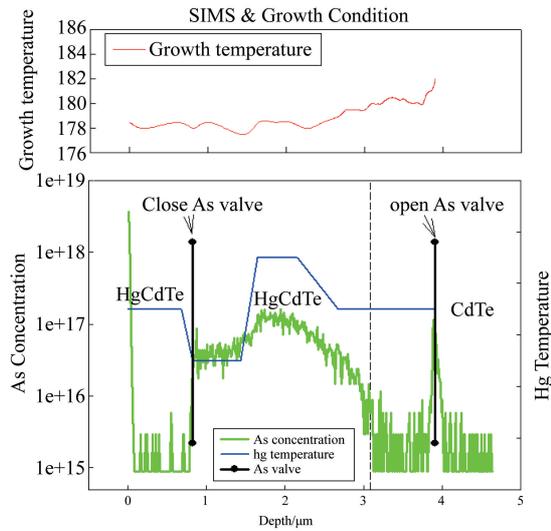


图 5 As掺入与生长条件的依赖关系

Fig. 5 The correlation between arsenic doping and growth condition

结果如图6及表3.以距离样品中心5mm处的As浓度为基准,对这四种样品在不同位置的As浓度进行归一化处理,得到了As浓度的非均匀性与样品位置的关系,如图7.

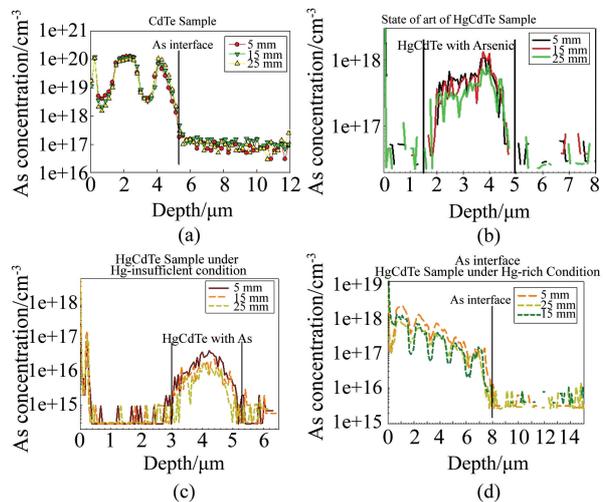


图 6 四个样品的SIMS测试结果

Fig. 6 The SIMS of four samples

由图6、7和表3可知,对于没有Hg的CdTe样

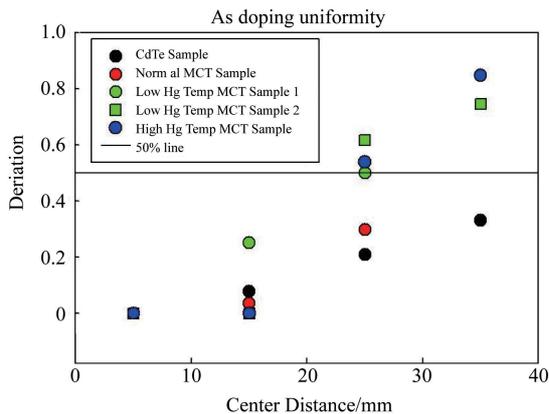


图7 四种样品的非均匀性

Fig. 7 The non-uniformity of arsenic concentration in four samples

品和正常 Hg 温的 HgCdTe 样品, 当样品偏离中心 25 mm 时, As 浓度的偏差大约为 20% ~ 30%。但对于缺汞和富汞的 HgCdTe 样品, 同样距离时的浓度偏差达到了 50% 以上。这说明缺汞和富汞状态都降低了掺杂的均匀性。在大面积外延时掺杂的均匀性尤其重要, 需要严格控制材料生长时 Hg 的状态, 以满足均匀性的需求。

2.3 As 的激活退火

三种退火条件下得到的 As 激活如图 8 所示。

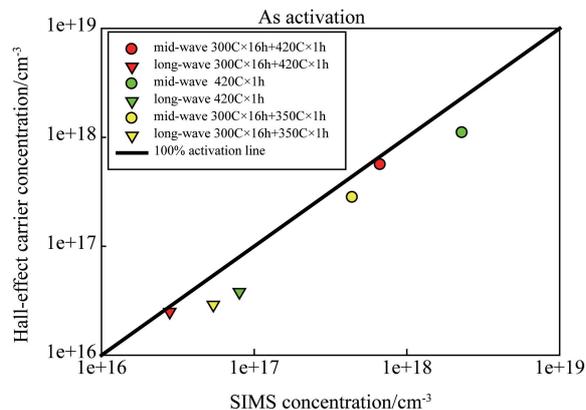


图8 不同退火条件下中波和长波材料的 As 激活率

Fig. 8 The As activation rate of samples under different annealing condition

由图 8 可知, 无论对于中波还是长波材料, 在 300°C/16 h + 420°C/1 h 的退火条件下得到的 As 激活率都在 80% 以上, 远高于另外两种条件下 As 的激活率。

3 结论

基于暗电流模型, 通过变温 $I-V$ 测试, 对不同 As

掺杂浓度下的 GaAs 基 p-on-n 长波碲镉汞器件进行了暗电流拟合和机理分析, 得到了 P 区 As 掺杂浓度与器件性能的相关性。为了得到稳定的 As 掺杂和激活, 本文也研究了在材料生长过程中 Hg 炉温度与 As 掺入效率的相关性, 以及几种激活退火条件下 As 的激活率。

在组分、吸收层掺杂浓度接近的情况下, 低于 50 K 时, 两个器件的 R_0 都由陷阱辅助隧穿电流主导, 此时 As 掺杂浓度较低的器件的 R_0 要比 As 掺杂浓度较高的器件高 2 个数量级。通过参数提取可知, 前者的陷阱浓度比后者也低两个数量级。

在材料生长过程中, Hg 炉温度越低, 生长温度越高, 会导致汞空位的密度提高, 使得 As 的掺入变得困难。而过高或过低的 Hg 炉温度, 都会使材料的 As 掺杂均匀性受到明显影响。在 As 的激活方面, 在 Hg 饱和蒸气压下的 300°C/16 h + 420°C/1 h 退火条件可以明显提升 As 的激活率。

致谢

感谢何恣、张健怡在芯片键压上的帮助, 感谢王溪在变温暗电流测试方面的帮助, 感谢朱明星在激活退火过程中给予的帮助。

References

- [1] Rogalski A. Heterostructure HgCdTe photovoltaic detectors [C]. *Fifth International Conference on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics. International Society for Optics and Photonics*, 2001: 1-14.
- [2] Chandra D, Weirauch D F, Schaake H F, et al. Growth of very low arsenic-doped HgCdTe [J]. *Journal of electronic materials*, 2005, **34**(6): 963-967.
- [3] QIN Gang, LI Dong-Sheng. The As-doping Technique of HgCdTe Thin Film by MBE [J]. *Infrared Technology* (覃钢, 李东升. 分子束外延碲镉汞薄膜的砷掺杂技术. *红外技术*) 2015, **37**(10): 858-863.
- [4] HU Wei-Da, CHEN Xiao-Shuang, YIN Fei, et al. Analysis of temperature dependence of dark current mechanisms for long-wavelength HgCdTe photovoltaic infrared detectors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**: 104502.
- [5] Nguyen T, Musca C A, Dell J M, et al. Dark currents in long wavelength infrared HgCdTe gated photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*. 2004(6).
- [6] Ajisawa A, Oda N, *J. Electron. Mater.* 1995, **24**: 1105.
- [7] Arias J, Zandian M, Pasko J G, et al. Molecular-beam epitaxy growth and insitu arsenic doping of p-on-n HgCdTe heterojunctions [J]. *Journal of applied physics*, 1991, **69**(4): 2143-2148.
- [8] Zandian M, Chen A C, Edwall D D, et al. p-type arsenic doping of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ by molecular beam epitaxy [J]. *Applied physics letters*, 1997, **71**: 2815-2817.
- [9] 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.

- [10] Piquette E C, Edwall D D, Lee D L, *et al.* Precise arsenic doping of HgCdTe by MBE and effects on compositional interdiffusion [J]. *Journal of electronic materials*, 2006, **35**(6):1346–1349.
- [11] Lee T S, Garland J, Grein C H, *et al.* Correlation of arsenic incorporation and its electrical activation in MBE HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6):869–872.
- [12] Chen A C, Zandian M, Edwall D D, *et al.* MBE growth and characterization of in situ arsenic doped HgCdTe [J]. *Journal of electronic materials*, 1998, **27**(6):595–599.
- [13] Pultz G N, Norton P W, Krueger E E, *et al.* Growth and characterization of P-on-n HgCdTe liquid-phase epitaxy heterojunction material for 11-18 μm applications [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1991, **9**(3):1724–1730.
- [14] Arias J M, Pasko J G, Zandian M, *et al.* Planar p-on-n HgCdTe heterostructure photovoltaic detectors [J]. *Applied physics letters*, 1993, **62**(9):976–978.
- [15] Maxey C D, Ahmed M U, Capper P, *et al.* Investigation of parameters to obtain reduced Shockley-Read traps and near radiatively limited lifetimes in MOVPE-grown MCT [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2000, **11**(7):565–568.
- [16] Maxey C D, Fitzmaurice J C, Lau H W, *et al.* Current status of large-area MOVPE growth of HgCdTe device heterostructures for infrared focal plane arrays [J]. *Journal of electronic materials*, 2006, **35**(6):1275–1282.

~~~~~  
(上接第 568 页)

#### 4 Conclusions

Low loss rectangular micro-coaxial transmission line and beam-steering antenna array were designed and analyzed by surface micro-machined process in this paper. The rectangular micro-coaxial transmission line filled air substrate was fabricated and measured to achieve insertion loss less than 0.18 dB. The proposed beam-steering antenna array was proposed in an area of  $17.5 \times 14.5 \times 0.42 \text{ mm}^3$  and the wideband characteristics was obtained by ladder probe from 55 ~ 65 GHz, which includes worldwide unlicensed 60 GHz band. The proposed antenna array has wide beam steering capability covering  $70^\circ$  areas with 12.1 dBi gain for wireless terminals. Thus, the realized beam-steering antenna array is very suitable for low-cost 60 GHz short-range indoor communication.

#### References

- [1] Doan C, Emami S, Sobel D, *et al.* Design considerations for 60 GHz CMOS radios [J]. *IEEE Communications Magazine*, 2014, **42**(12):132–140.
- [2] Baek Y H, Truong L H, Park S W, *et al.* 94 GHz log-periodic antenna on GaAs substrate using air-bridge structure [J]. *IEEE Antennas and Propagation Letter*, 2009, **8**:909–911.
- [3] Perrot S, Person C, Qwndo C, *et al.* Low cost millimeter wave aperture coupled antenna array on polymer membrane substrate [C]. *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, 2000:577–580.
- [4] Fan Fan He, Ke Wu, Wei Hong, *et al.* Low-cost 60 GHz smart antenna receiver subsystem based on substrate integrated waveguide technology [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2012, **60**(4):1–10.
- [5] Tian Y, Lee K, Wang H. Air-gapped microcoaxial transmission line for ultrawide band microwave and millimeter wave ICs [J]. *Microwave and Optical Technology Letter*, 2014, **56**(6):1462–1465.
- [6] Lee J, Hong S, Kim W, *et al.* A switched array antenna module for millimeter-wave wireless communications [C]. *Global Symposium on Millimeter Waves*, 2008:161–163.
- [7] Costa J, Lima E, Fernandes C. Compact beam-steerable lens antenna for 60 GHz wireless communications [J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2009, **57**(9):2926–2933.
- [8] William F, Moulder, Waleed Khalil, John L. Volakis. 60 GHz Two-dimensionally scanning array employing wideband planar switched beam network [J], *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letter*, 2010, **9**:818–821.
- [9] Ismail Ben Mabrouk, Julien Hautcoeur, Larbi Talbi, *et al.* Feasibility of a millimeter-wave MIMO system for short-range wireless communications in an underground gold mine [J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2013, **61**(8):4296–4305.
- [10] Reid J Robert, Eric D Marsh, Richard T Webster. Micromachined rectangular-coaxial transmission line [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2006, **35**(1):3433–3442.
- [11] Chen T S. Determination of the capacitance, inductance and characteristic impedance of rectangular lines [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1960, **8**(5):510–519.
- [12] Yang Tian, Nan Li, Hong Wang, *et al.* Right-Angled microcoaxial bends for Si-based RF/microwave integrated circuits [J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2016, **6**(2):290–297.