

砷离子注入体材料碲镉汞的 二次离子质谱分析

TN 213
TN 304.26

赵军^{1,2)} 陆慧庆^{1,2)} 李向阳^{1,2)} 方家熊¹⁾

IB

(¹⁾中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083,

(²⁾中国科学院离子束开放研究实验室, 中科院上海冶金研究所, 上海, 200050)

摘要 用二次离子质谱(SIMS)分析了低能注入(150keV)砷在体材料碲镉汞中的深度分布和注入砷原子在碲镉汞中的热扩散情况. 砷在碲镉汞中的分布表现出复杂的多元扩散机制. 在缺陷密度(EPD)比较低的碲镉汞材料中, 砷扩散的主体符合恒定扩散系数的有限源扩散模型, 呈现出浓度随深度的高斯分布. 而在缺陷密度比较大的碲镉汞材料中, 砷的分布呈多段指数型分布, 表现出更复杂的多机制扩散特性.

关键词 碲镉汞, 二次离子质谱, 砷扩散.

红外焦平面

SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY CHARACTERIZATION OF ION-IMPLANTED ARSENIC DISTRIBUTION IN BULK HgCdTe

ZHAO Jun^{1,2)} LU Hui-Qing^{1,2)} LI Xiang-Yang^{1,2)} FANG Jia-Xiong¹⁾

(¹⁾ The State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(²⁾ The Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract The arsenic distribution in bulk HgCdTe was analyzed and the thermal diffusion dynamics of arsenic was studied. All arsenic profiles exhibited complex components. In HgCdTe with low dislocation density (EPD), the main component is a Gaussian-like distribution and can be described by the Fick's law with a constant diffusion coefficient with a limited source as the boundary condition. While in HgCdTe with high dislocation density, the arsenic distribution is complex, exhibiting multi-component exponential distribution.

Key words HgCdTe, secondary ion mass spectrometry(SIMS), arsenic diffusion.

引言

随着碲镉汞(Hg_{1-x}Cd_xTe)红外焦平面技术的发展, 使用杂质掺杂技术制备的碲镉汞 P-on-N 结在长波红外领域正越来越受到关注^[1,2]. 第 V 族元素, 特别是砷^[3,4,5], 由于具有原子比较大、扩散系数小等特点, 成为碲镉汞红外焦平面器件的首选受主杂质.

砷通常可采用离子注入和原位掺杂等方法引入, 并通过高温退火使砷原子替代碲位, 以实现 P 型激活. 要控制好 P-on-N 结的性能, 需要充分理解砷在碲镉汞的扩散机理, 以及砷扩散与碲镉汞材料结构、缺陷等因素之间的相互关系.

二次离子质谱(SIMS)采用一次离子束轰击样品, 分析被轰击出的二次离子的质谱以获取样品内微量元素的信息. 由于二次离子质谱具有探测灵敏度高、灵敏度范围可跨越 5 个数量级, 而且能够提供元素含量定量和半定量的结果, 测量各种元素在样品中的深度分布等特点, 现已成为半导体分析最重要的手段之一^[6,7].

本文选用体材料碲镉汞, 用二次离子质谱分析了注入的砷原子在碲镉汞中的深度分布和热扩散情况, 讨论了砷在碲镉汞中的扩散模型以及砷扩散与碲镉汞材料特性之间的关联.

1 实验

本文选用移动加热法 (THM) 生长的碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) 体材料, 材料晶向为 $\langle 111 \rangle$, 材料组分 x 范围为 (0.22~0.25). 文献报道 SIMS 的灵敏度因子与碲镉汞的组分基本上无关^[6], 因此我们可以忽略材料的组分差异对 SIMS 结果的影响. 这些材料都是经过长期低温退火得到的良好 N 型材料, 材料的低温 (77K) 载流子浓度小于 10^{15}cm^{-3} . 我们分析了实验材料的缺陷状况, 材料的腐蚀坑密度 (EPD) 值在 $(0.5 \sim 10) \times 10^6\text{cm}^{-2}$ 范围.

碲镉汞体材料表面预处理 (减薄、抛光、清洗和腐蚀等工艺后), 在室温下进行砷注入. 砷离子注入条件为: 注入能量为 150keV, 剂量为 $1 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$, 注入偏离晶向为 7° . 砷注入时的离子束流密度控制在小于 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 以避免注入引起样品温度的过度升高引起表面缺陷. 离子注入后, 进行汞气氛下的样品高低温退火. 通过高于 400°C 的高温退火激活砷离子和实现砷的热扩散, 通过 250°C 的低温退火恢复衬底材料良好的 N 型电学特性.

注入退火前后砷离子深度分布用二次离子质谱来分析. SIMS 测量是在复旦大学的微分析中心用法国的 Cameca IMS-3f 进行的. 我们选用 12.5keV 的 O_2^+ 作为一次离子, 离子束流为 500mA, 轰击区域为 $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$, 实际的分析范围直径为 $60\mu\text{m}$. SIMS 曲线的深度定标由 alpha-step 100 表面轮廓仪测量离子刻蚀凹坑得到. 样品的剥层速率通常为 $3 \sim 8\text{nm}/\text{s}$, 大部分实验中选用的剥层速率比较小, 以获取更多的实验点. 每一片样品都进行了多次测量以防止测量的偶然误差. 对具有不同量级 EPD 值 ($5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 和 1

$\times 10^7\text{cm}^{-2}$) 的两个样品进行了详细的分析.

2 结果与讨论

2.1 注入退火后的砷分布

所有的 SIMS 数据都表明: 砷在碲镉汞中的分布包含着多重结构, 表现出多机制扩散的特点, 而且砷的扩散与碲镉汞材料的缺陷分布和密度有着密切关系.

按照离子注入的经典的 LSS 理论, 注入离子的分布是以射程 R_p 为峰位, ΔR_p 为射程标准偏差的高斯分布^[3]. 相对而言, 碲镉汞中硼、镉等离子注入后的深度分布大致符合这些特性^[9]. 而注入砷离子的深度分布则偏离 LSS 理论较多, 具有复杂的结构 (见图 1). 砷离子注入 ($150\text{keV}, 1 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$) 碲镉汞 ($\text{EPD} = 6 \times 10^5\text{cm}^{-2}$) 中的深度分布按分布特性可分为两部分: 一是近表面区域, 越靠近表面砷原子浓度越高, 这部分也是注入损伤集中的区域, 厚约 80nm; 另一部分是高斯分布, 一直延伸至测量极限. 用高斯分布模型拟合给出的峰位在 450\AA , 与 LSS 理论 (图 1 中的点线) 给出的射程 537\AA 相近, 但峰值 $2.3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 低于理论值 $1.7 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$. 与 LSS 理论相比较最大的差异是, LSS 理论表明砷在碲镉汞中的分布局限在近表面 $0.2\mu\text{m}$ 以内, 而实际上砷分布一直延伸至 $0.4\mu\text{m}$ 处, 存在着某种自扩散行为^[8].

图 1 中的注入砷离子样品经过 ($440^\circ\text{C}/60\text{mins}$) 的汞气氛下退火后的深度分布见图 2. 与图 1 中的分布相比较, 热退火对砷原子分布造成的主要影响有: 近表面分布的区域增大, 高斯分布部分向体内有明显的扩展, 高斯分布的峰值下降.

文献中通常把砷分布近表面区域归结为滞后扩

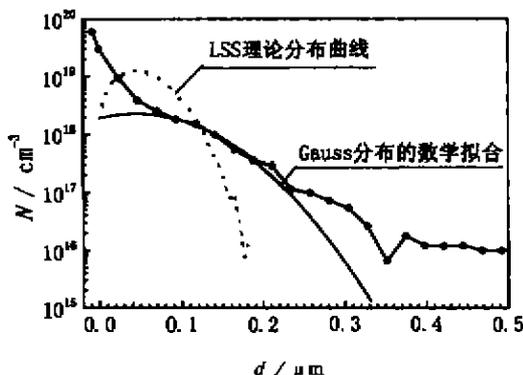


图 1 离子注入砷离子在碲镉汞中的深度分布

Fig. 1 Typical SIMS distribution profile of as-implanted As in bulk HgCdTe

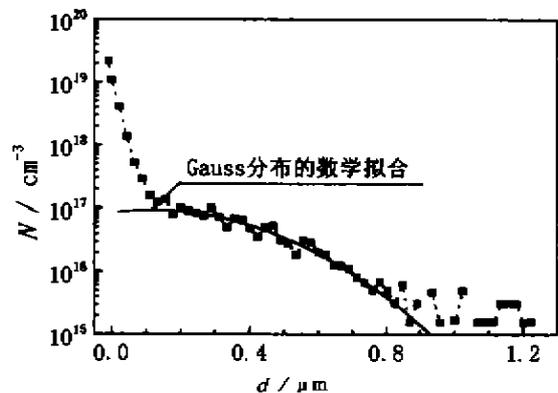


图 2 离子注入砷离子经 $440^\circ\text{C}/60\text{min}$ 汞气氛退火后在碲镉汞中的深度分布
Fig. 2 SIMS distribution profile of As in HgCdTe from an ion-implanted source after $440^\circ\text{C}/60\text{min}$ annealing in Hg vapor

散,认为注入形成的损伤与砷原子结合成复杂的混合体,热处理过程只能从其中释放出少量的砷,大部分仍将滞留在该区域. Bubulac^[4]等人用透射电镜(TEM)观察了碲镉汞表面损伤层厚度随砷注入退火条件的变化,发现表面损伤层厚度值与 SIMS 谱近表面区域大小相一致,即 SIMS 谱中表面部分的深度反映了材料表面损伤区的厚度. 由我们的 SIMS 数据中得到的表面损伤层厚度值见表 1. 碲镉汞样品的表面损伤层经高温退火后不会消失,厚度会有所增加,可达 0.2 μm .

表 1 碲镉汞样品 DH33 ($EPD=6 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$) 的表面损伤层厚度值与砷注入退火条件的关系
Table 1 The dependence of the surface damage depth on HgCdTe implantation annealing condition for sample DH33 with EPD of $6 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$

砷注入退火条件	注入 (150keV, $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$) 未退火	经 (430°C/40min) 退火	经 (440°C/60min) 退火
表面损伤区厚度(μm)	0.08	0.11	0.17

除表面区域外,直至 SIMS 测量的极限,浓度随深度呈高斯分布,可用恒定扩散系数 D 的有限源扩散模型来解释,文献中一般认为是砷原子的正常原子扩散部分. 用高斯模型拟合 SIMS 数据,可得到砷的扩散长度,并由此得到的砷的扩散系数 D . 本文得到的 430°C 和 440°C 的砷扩散系数分别为 $6.6 \times 10^{-14} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. 本文数据与其它文献报道数据的比较^[4,10,11]如图 3 所示,趋势基本上是一致的. 来源不同文献的数据之间的弥散除实验误差外,主要可能由于退火时不同汞压的影响.

原子扩散的扩散系数 D 与温度 T 和扩散过程的

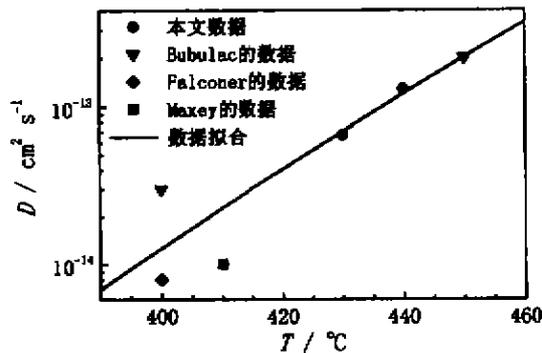


图 3 砷在碲镉汞中的热扩散系数
Fig. 3 The arsenic diffusion coefficient in bulk HgCdTe

激活能 E_a 有如下关系:

$$D = D_0 \exp(-E_a/KT), \quad (1)$$

式(1)中 D_0 为温度无穷大时的扩散系数, K 为 Boltzmann 常数.

用式(1)的关系拟合图 3 中的数据,我们得到: D_0 为 $3083 \text{cm}^2/\text{s}$, 砷激活能 E_a 为 2.32eV. 由这些数据我们可以估算任意温度的砷在碲镉汞中的扩散系数.

2.2 材料缺陷对砷扩散的影响

P-on-N 结的可控性要求杂质的深度分布具有重复性和稳定性. 但我们在实验中发现,砷原子在碲镉汞中的深度分布在不同的样品中表现出与图 1 和图 2 不同的分布特性,尤其是在缺陷密度 (EPD) 比较大的材料中,图 4 是高缺陷 ($EPD=1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$) 碲镉汞材料中砷的深度分布,砷离子注入条件为 (150keV, $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$), 经过 (440°C/60min) 汞气氛下的热退火.

与图 2 中的砷分布相比较,两者的最大差别在于: 图 4 中没有以高斯分布为特征的砷原子扩散部分,而表现出更复杂的扩散特性. 除表面区域以外,砷的浓度随深度指数下降,按不同的扩散速率明显分为两部分. 由于注入引入的损伤位于近表面区域,因此内部的砷扩散主要与材料本身的结构特性相关. 一个比较合理的解释是: 砷离子在材料中的扩散速率由于缺陷的参与而发生变化,不同的扩散分布说明碲镉汞中存在着不同种类的缺陷对砷扩散起着作用.

本文用二次离子质谱分析了注入砷离子退火前后在体材料碲镉汞中的深度分布,研究了砷原子在碲镉汞中的热扩散机制. 在缺陷密度比较低的碲镉汞中,砷原子呈高斯分布,符合扩散系数恒定的有限源扩散模型. 由 Fick 定律得到了砷在碲镉汞中的扩散系数,

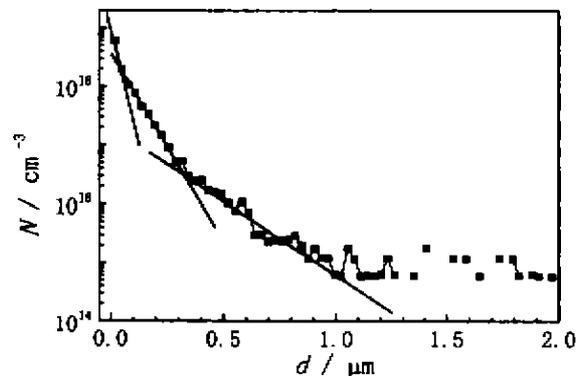


图 4 高缺陷 ($EPD=1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$) 碲镉汞材料中的砷扩散
Fig. 4 SIMS arsenic diffusion profile from an ion-implanted source for HgCdTe with high $EPD (=1 \times 10^7 \text{cm}^{-2})$

430 C和 440 C时砷扩散系数分别为 $6.6 \times 10^{-14} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. 在缺陷密度比较大的碲镉汞材料中, 砷的扩散表现出更复杂的多机制扩散特性, 具体是何种缺陷在其中起作用有待进一步研究.

REFERENCES

- [1] Arias J M, Pasko J G, Zandian M, *et al.* MBE HgCdTe flexible growth technology for the manufacturing of infrared photovoltaic detectors, *Proc. of SPIE.*, 1994, **2228**: 210
- [2] Bubulac L O, Lo D S, Tennant W E, *et al.* P on N ion-implanted junctions in liquid phase epitaxy HgCdTe layers on CdTe substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**: 1586
- [3] Bubulac L O, Irvine S J C, Gertner E R, *et al.* As diffusion in Hg_{1-x}Cd_xTe for junction formation, *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8**: S270
- [4] Bubulac L O, Edwell D D, Viswanathan C R. Dynamics of arsenic diffusion in metalorganic chemical vapor deposited HgCdTe on GaAs/Si substrates, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**: 1695
- [5] Shin S H, Arias J M, Zandian M, *et al.* Annealing effect on p-type carrier concentration in low-temperature processed arsenic-doped HgCdTe, *J. Electronic Materials.*, 1993, **22**: 1039
- [6] Wilson R G. Secondary ion mass spectrometry sensitivity factors versus ionization potential and electron affinity for many elements in HgCdTe and CdTe using oxygen and cesium ion beams, *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**: 5121
- [7] Sheng J, Wang L, Lux G E. SIMS characterization of HgCdTe and related II-VI compounds, *J. Electronic Materials.*, 1996, **25**: 1165
- [8] Dearnaley G, Freeman J H, Nelson R S, *et al.* *Ion Implantation*. New York: North-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1973, 262
- [9] Bubulac L O, Lo D S, Tennant W E, *et al.* Boron and indium ion-implanted junctions in HgCdTe grown on CdTe and CdTe/Al₂O₃, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986, **A4**: 2169
- [10] Falconer J E, Palfrey H D, Blackmore G W. Diffusion of arsenic in epitaxial Hg_{1-x}Cd_xTe, *J. Crystal Growth.*, 1990, **100**: 275
- [11] Maxey C D, Capper P, Whiffin P A C, *et al.* Extrinsic doping at low concentration for Cd_{1-x}Hg_xTe layers grown by MOVPE, *J. Crystal Growth.*, 1990, **101**: 300