

As 在 HgCdTe 分子束外延中的表面粘附系数^{*}

吴俊 巫艳 陈路 于梅芳 乔怡敏 何力

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

摘要 报道了用二次离子质谱分析(SIMS)方法对 As 在碲镉汞分子束外延中的掺入行为的研究结果. 发现 As 在 CdTe、HgCdTe 表面的粘附系数很低, 并与 Hg 的介入密切相关. 对于单晶 HgCdTe 外延, 在 170 °C 生长温度下 As 的粘附率相对于多晶室温淀积仅为 3×10^{-4} , 在此生长温度下, 通过优化生长条件获得了表面形貌良好的外延材料. 通过控制 As 束源炉的温度可以很好地控制 As 在 HgCdTe 层中的原子浓度.

关键词 二次离子质谱, 分子束外延, 碲镉汞, 砷掺杂.

SURFACE STICKING COEFFICIENT OF As IN MOLECULAR BEAM EPITAXY OF HgCdTe^{*}

WU Jun WU Yan 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 Behaviors of As incorporation into HgCdTe in molecular beam epitaxy were studied and reported by using a SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) quantitative analysis. It was found that the surface-sticking coefficient of As was very low, and had a strong correlation with the Hg incorporation. For single crystal HgCdTe epilayers, the sticking coefficient was as low as 3×10^{-4} at the growth temperature of 170 °C. At this temperature, the good surface morphology of HgCdTe epilayers was obtained by optimization growth conditions, and the As concentration was well controlled by the As oven temperature.

Key words SIMS, MBE, HgCdTe, As doping.

引言

HgCdTe 薄膜的 p 型掺杂是现代 HgCdTe 分子束外延(MBE)工艺中的关键技术,是提高红外焦平面探测器性能、制备异质结长波焦平面探测器、多色焦平面探测器的基础. 传统的 n-on-p 型 HgCdTe 红外焦平面探测器的光吸收层采用 p 型 Hg 空位掺杂的 HgCdTe 材料. Hg 空位除了提供 p 型导电的空穴以外,还是少数载流子的复合中心,通过 Shockley-Read-Hall(SRH)复合作用使材料的低温少子寿命大大降低,导致器件量子效率降低^[1];长波焦平面探测器的另一个主要制约问题是隧道穿越电流,隧穿电流降低器件零偏结阻抗(R_0A)、增大器件噪声,严重影响探测器性能. 在 pn 结处采用 p 型以及 n 型掺杂的组份异质结材料结构是抑制隧穿电流的有效手段,现代多色红外焦平面探测器技术则是建立在

多层原位生长的 pn 结基础之上的^[2].

As 是目前较为理想的 HgCdTe MBE p 型掺杂剂, Wu 等人 1991 年首次报道了采用 CdAs 源的 HgCdTe MBE 掺杂^[3]. 近年来,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^[4]、电学行为^[5]、As 的掺入模型^[6]等方面. 但是 As 在 HgCdTe MBE 过程中掺入的行为、条件等尚不清晰,特别是与 As 的表面粘附系数、温度相关性以及与 Hg 介入的关系尚缺乏系统的研究.

1 实验

外延生长是在 Riber 32P 系统中,采用 ZnCdTe (211)B 以及 GaAs(211)B 衬底进行的. As 掺杂采用了高纯单质 As.

为了了解 As 的掺入行为,本项工作在不同生长温度下,进行了多晶 CdTe、HgCdTe 淀积实验以

*中国科学院知识创新工程资助项目
稿件收到日期 2002-02-21,修改稿收到日期 2002-06-21

*The project supported by Promotions for Science and Technology innovations of CAS
Received 2002-02-21, revised 2002-06-21

及单晶 CdTe、HgCdTe 材料的生长实验. 在使用 GaAs 作为衬底的 HgCdTe 样品生长前, 首先生长了厚度大于 $3\mu\text{m}$ 的 CdTe 缓冲层用以阻止衬底中的 As 扩散进入 HgCdTe 层. 关于薄膜的详细生长过程可参阅文献[7], 不再赘述. 生长的 HgCdTe 薄膜组分 x 值为 $0.25 \sim 0.33$.

用傅利叶红外透射 (FTIR) 光谱、台阶仪 (Dektak 3) 确定材料的组分以及厚度. 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 15keV , As 原子检测极限约为 $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$. 为了获得准确的定量数据结果, 采用了相对灵敏度因子 (RFS) 进行定量分析^[4]. RFS 定义为

$$\text{RFS} = (I_m / I_i) \cdot C_i, \quad (1)$$

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. 在定量分析中, 用在不同注入剂量、不同能量条件下 As 离子注入 CdTe、及相近组分 HgCdTe 材料方法制备的标准浓度样品, 并与被测样品同时进行 SIMS 测量, 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.

2 结果与讨论

图 1 比较了 3 个不同 As 注入浓度的 HgCdTe 标准样品. 用其中 1 个标准浓度样品作为基准, 获得 As 的 RFS 后, 对其他两个样品进行标定. 从图 1 的结果可以看出, SIMS 定量测量所获得的 As 浓度与离子注入 As 的标准峰值浓度之间存在良好的线性

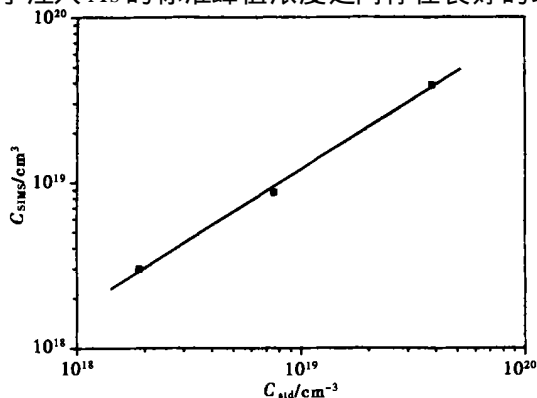


图 1 不同 As 注入浓度的 HgCdTe 标准样品浓度与 SIMS 定量分析的比较

Fig. 1 Comparison between the As concentrations by SIMS and standard samples

对应关系, 表明本研究采用 SIMS 定量分析方法具有较好的可信性, 相对误差为 $10\% \sim 50\%$.

为了了解 As 原子在外延过程中的表面粘附系数与生长温度的关系, 在室温约 200°C 温度范围内, 进行了多晶 CdTe 淀积实验. 在这些样品的淀积过程中, As 束源炉温度为 280°C . 能够生长进入材料样品中的 As 原子束流 J_{As} 可由

$$J_{\text{As}} (\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) = C_{\text{As}} \cdot D / t \quad (2)$$

换算得出. 式中, t 为淀积时间, D 为淀积层厚度, C_{As} 为 SIMS 测量获得的 As 原子浓度. 假设在室温下 As 原子能够在表面被完全吸附, 即粘附系数 S_{As} 为 100% , 将不同温度下获得 $J_{\text{As}}(T)$ 用室温 $J_{\text{As}}(T = 30^\circ\text{C})$ 进行归一即为不同淀积温度下的粘附系数, 见图 2. 图 2 下部横坐标 T_c 为淀积过程中热电偶测得的温度, 该温度与实际淀积表面温度 T_g 有一定的差异, 校正后的实际淀积温度如图 2 上部横坐标所示. 可以看出, As 的表面粘附系数 S_{As} 对温度变化十分敏感, 在 T_g 约 170°C 时, 粘附系数仅为约 1% , 亦即到达样品表面的 As 原子中, 仅仅 1% 能够被样品表面所粘附, 对 As 掺杂有所贡献.

图 3 为 CdTe、HgCdTe 外延材料中 As 原子浓度与生长温度的实验关系曲线, 图中圆点对应多晶 CdTe, 方点对应单晶 CdTe, 三角形点对应单晶 HgCdTe. 其中, 多晶和单晶 CdTe 生长所用的 As 束源炉温度为 320°C , 单晶 HgCdTe 分别采用了 320°C 、 330°C 不同的 As 束源炉温度. 从图中可以看出, 对于 CdTe 材料, 多晶和单晶中 As 原子的掺杂浓度 (或粘附系数) 没有明显的区别; 当生长温度大于约 150°C 时, 在 HgCdTe 中的 As 掺杂浓度与在

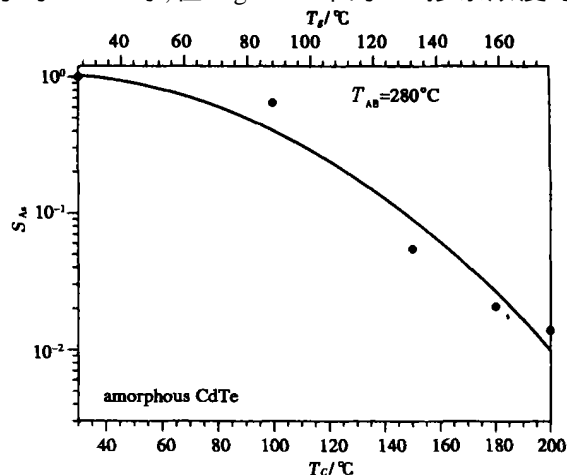


图 2 CdTe 中 As 表面粘附系数 S_{As} 与温度的关系 in CdTe with temperature

CdTe 中的浓度相比较有明显的下降,并且对温度的变化更为敏感.在 165 前后,对应于生长温度下降 5 ,HgCdTe 中的 As 浓度上升约 5 倍;而对应于生长温度下降 30 ,CdTe 中的 As 浓度上升仅约 4 倍.参照图 3,不难看出:约 160 下,HgCdTe 中 As 的粘附系数仅为 3 %,当生长温度上升到 170 时,粘附系数下降至 3×10^{-4} ,低于 As 在 CdTe 中的粘附系数.

图 4 为 HgCdTe 单晶样品的 SIMS 深度测量例,更直观地显示出 HgCdTe 中 As 掺杂浓度对生长温度的敏感性.图中换算后的 As 浓度由左边纵坐标给出,其他基底元素的二次离子计数由右边纵坐标给出.为了确认 HgCdTe 中 As 浓度与生长温度的关系,如图上部所示,在生长中有意将生长温度从 160 提高到 165 ,同时相应调整 Hg 束流以维持单晶生长,As 束源炉温度保持在 330 不变.随着生长温度的提高,材料中的 As 浓度相应下降,从 $1.18 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 下降到 $2.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

以上实验结果表明:CdTe 与 HgCdTe 中 As 的粘附系数有明显的差异,这可能与 Hg 的作用密切相关.为了进一步澄清 Hg 的作用,进行了不同 Hg 束流下的多晶 HgCdTe、CdTe 的淀积实验,获得的 SIMS 分布如图 5 所示.在 ZnCdTe 衬底上首先淀积 As 掺杂 CdTe 层,然后淀积 HgCdTe.由于所使用的 Hg 束源炉特性原因,在淀积中迅速改变 Hg 束流在实验上存在困难.实验中,利用 Hg 的粘附系数对生长温度变化十分敏感的特性,有意改变生长温度以调节进入 HgCdTe 中 Hg 的含量.在淀积过程中,As

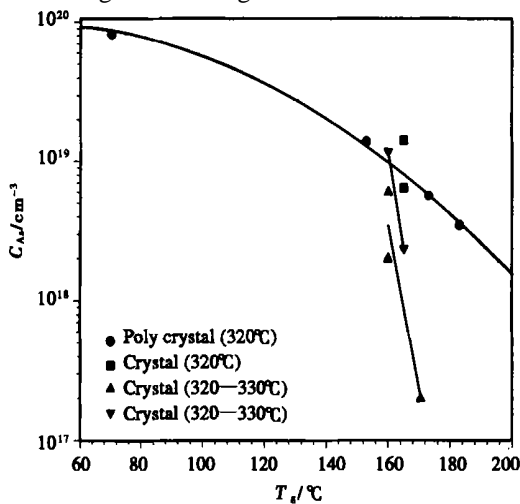


图 3 CdTe、HgCdTe 外延材料中 As 原子浓度与生长温度的实验关系曲线

Fig. 3 Experimental variation of As atom concentration with the growth temperature in CdTe and HgCdTe epilayers

束源炉温度恒定在 320 ,CdTe 和 Hg 束流维持不变.从图 5 可以看出,与图 2、3 的结果类似,多晶 CdTe 层中 As 浓度较高. Hg 挡板打开后,随着 Hg 的介入,As 浓度迅速下降.随着淀积温度的提高,由于 Hg 的表面粘附系数下降,导致材料中 Hg 的含量大幅度下降.与单晶 HgCdTe 不同(图 4),As 浓度随着淀积温度的上升反而上升.很显然,虽然淀积温度的上升将导致 As 的粘附系数下降,但是这个因素远不如 Hg 的浓度下降对 As 的浓度影响大.与单晶材料不同的是多晶材料不能维持固定的化学配比.在 Te 束流恒定条件下,多晶淀积中汞的浓度不同将改变材料中 HgTe 与 CdTe 成分的比例,不像单晶 HgCdTe 中这个比例是维持一定的.因此,随着生长温度的提高,材料中 HgTe 所占比例逐渐减小,材料更加呈 CdTe 特征,As 的浓度则逐渐上升.该实验进一步证实了 Hg 对 As 粘附系数的影响,As 在材料中的掺入行为与阳离子 Hg、Cd 的性质或者 HgTe、CdTe 化学键的性质密切相关. He 等人^[8]和 Wijewarnasuriya 等人^[9]报道采用 HgCdTe/CdTe 超晶格结构,用原子层掺杂技术通过在 CdTe 层中 As 掺杂的方法解决 HgCdTe 中的 As 掺杂问题,该实验很好地解释了该方法容易获得 HgCdTe 掺杂的原因.

在以上结果的基础上,本工作对 170 生长温度下的 HgCdTe 外延生长条件进行了系统的研究,获得了表面形貌良好、组份均匀的 As 掺杂 HgCdTe 外延材料.图 6 为用 SIMS 定量分析获得的 HgCdTe 中 As 原子浓度与 As 掺杂束源炉温度的对应关系,样品组份范围为 0.25~0.33.从图中可见,As 在材料中的浓度随着掺杂温度的升高呈线性增加,对应

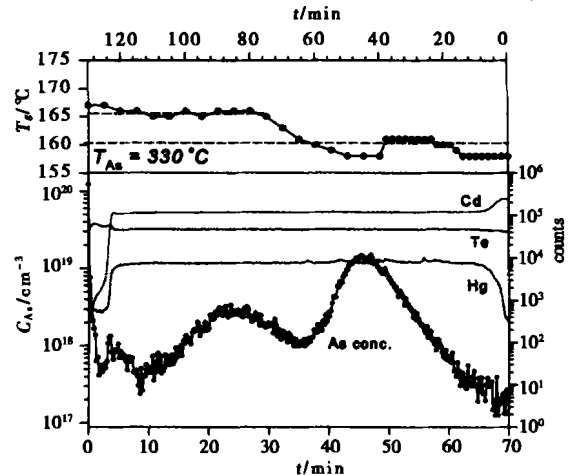


图 4 HgCdTe 单晶样品的 SIMS 深度测量例子
Fig. 4 An example of SIMS profile of a HgCdTe single crystal sample

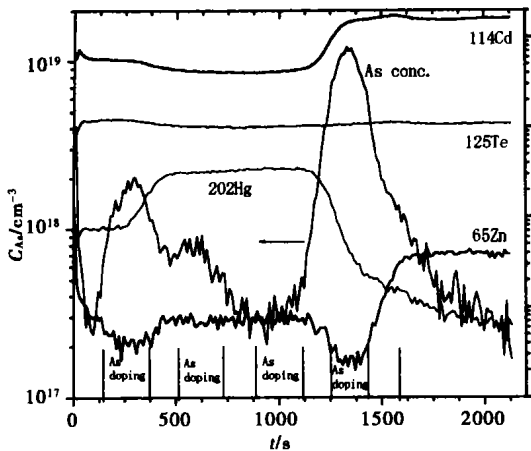


图 5 HgCdTe 多晶样品的 SIMS 深度分布
Fig. 5 SIMS profile of a poly-crystal HgCdTe

与束源炉温度在 306~330 范围内变化,掺杂浓度为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$,通过对掺杂束源炉温度控制可以实现较好的 As 原子浓度控制。

3 结论

本文报道了用 MBE 的方法生长的掺 As HgCdTe、CdTe 材料的研究结果。研究发现,As 在 CdTe、HgCdTe 表面的粘附系数很低,并与 Hg 的介入密切相关。对于单晶 HgCdTe 外延,在 170 生长温度下仅为 3×10^{-4} 。As 的表面粘附系数对生长温度十分敏感,在约 165 生长温度下,对应于 HgCdTe 生长温度下降 5, HgCdTe 中的 As 浓度上升约 5 倍,该结果表明了低温外延 HgCdTe As 掺杂技术的重要性和必要性。

在 170 生长温度下,对低温外延生长 As 掺杂 HgCdTe 材料的条件进行了研究,获得了表面形貌良好的外延材料。通过控制 As 束源炉的温度可以很好地控制 As 在 HgCdTe 层中的原子浓度,对进一步制备红外焦平面 HgCdTe 材料、调整合适的掺杂浓度有十分重要的意义。

致谢 本工作中 SIMS 测量是复旦大学曹永明和电子工业部专用材料监督检测中心马农农完成的,研究中还得到王善力、杨建荣、方维政、杜美蓉、贺志良的技术支持,作者在此一并表示衷心感谢。

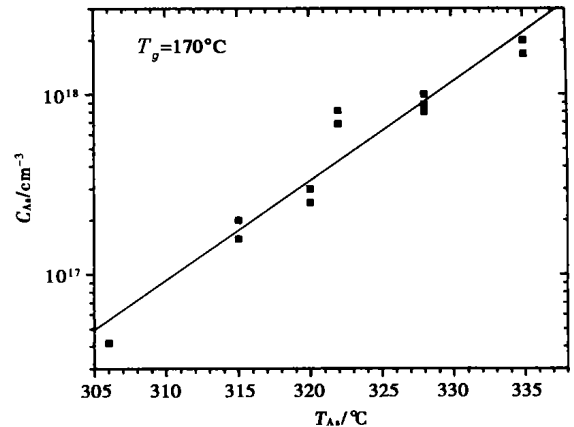


图 6 HgCdTe 中 As 原子浓度与 As 掺杂束源炉温度的对应关系
Fig. 6 Dependence of the As atom concentration of HgCdTe with oven temperature of As doping beam source

REFERENCES

- [1] Reine M B. Review of HgCdTe photodiodes for IR detection. Proc. of SPIE, 2000, 4028:320
- [2] Rogalski A. Dual-band infrared detectors. Proc. of SPIE, 2000, 3948:17
- [3] Wu O K, Kamath G S, Radford W A, et al. Chemical doping of HgCdTe by molecular-beam epitaxy. J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8:1034
- [4] Sheng Jack, Wang Larry, Lux Gayle E. SIMS characterization of HgCdTe and related compounds. J. Electron. Mater., 1996, 25(8):1165
- [5] Lee T S, Garland J, Grein C H, et al. Correlation of arsenic incorporation and its electrical activation in MBE HgCdTe. J. Electron. Mater., 2000, 29(6):869
- [6] Grein C H, Garland J W, Sivananthan S, et al. Arsenic incorporation in MBE grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. J. Electron. Mater., 1999, 28(6):789
- [7] 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
- [8] He L, Becker C R, Bicknell-Tassius R N, et al. Molecular beam epitaxial growth and evaluation of intrinsic and extrinsically doped beam epitaxial growth and evaluation of intrinsic and extrinsically doped $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ on (100) $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$. J. Appl. Phys., 1993, 73(7):3305
- [9] Wijewarnasuriya P S, Yoo S S, Sivananthan S, et al. P-type doping with arsenic in (211)B HgCdTe grown by MBE. J. Electron. Mater., 1996, 25(8):1300