

文章编号:1001-5078(2015)07-0817-04

· 红外材料与器件 ·

InSb 分子束外延原位掺杂技术研究

刘 铭,邢伟荣,尚林涛,周 朋,程 鹏

(华北光电技术研究所,北京 100015)

摘 要:对 InSb 分子束外延薄膜的本征掺杂、N 型掺杂以及 P 型掺杂进行了研究,其中分别以 Be 作 P 型以及以 Si、Te 作 N 型的掺杂剂。实验采用半绝缘的 GaAs 衬底作为 InSb 分子束外延用衬底,通过采用低温生长缓冲层技术降低大失配应力,获得高质量 InSb 外延膜。实验样品采用霍尔测试以及 SIMS 测试掺杂浓度和迁移率分析掺杂规律、掺杂元素偏聚和激活规律的影响因素。

关键词:分子束外延;N 型掺杂;P 型掺杂;本征掺杂

中图分类号:TN215 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2015.07.018

In-situ doping technology research of InSb film growth by molecular beam epitaxy

LIU Ming, XING Wei-rong, SHANG Lin-tao, ZHOU Peng, CHEN Peng

(North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015, China)

Abstract: In this paper, the intrinsic doping, n-type doping and p-type doping technology of the InSb film growth by molecular beam epitaxy are studied. Be is used as the p-type doping element and Te, Si are used as the n-type doping element. Semi insulating GaAs is used as the substrate of InSb layer growth by molecular beam epitaxy. Buffer layer growth under low temperature can reduce the large mismatch stress, and high quality InSb films can be obtained. The doped concentration and migration rate of the experimental samples were measured by Hall and SIMS, and the influence factors of doping rules, doping element segregation and activate rules are analyzed.

Key words: molecular beam epitaxy; n-type doping; p-type doping; intrinsic doping

1 引 言

InSb 材料由于其优异的光电性能,是制备中波红外探测器首选材料之一。传统的 InSb 红外探测器采用体晶材料 n 型 InSb 材料,通过离子注入或扩散的方法形成 $p^+ - n$ 结,然后通过常规的探测器芯片制作成芯片,为了抑制 $G - R$ (产生 - 复合)复合暗电流,高性能 InSb 探测器要求制冷温度比较低(低于 80K),对制冷机要求比较高,除此,这种结构由于载流子横向扩散的影响,往往会造成光学信号在不同像元间的串扰,影响其成像效果。

随着军事应用的需求,提高 InSb 红外探测器的工作温度成为未来 InSb 红外探测器发展的一个趋势。国外已经发展的多种结构的 MBE 外延型 InSb 探测器,基本器件结构示意图如图 1 ($p^+ - i - n^+$ 结构材料),SCD 报道了他们制备的分子束外延 InSb 材料制备的器件的 100 K 的性能相当于体晶 80 K 性能^[1-4]。

因此开发 InSb 分子束外延技术,是制备高温工作红外探测器的非常理想的选择之一。本文主要报道单位在 InSb 分子束外延薄膜原位掺杂的研究成

作者简介:刘 铭(1985 -),男,硕士,工程师,从事红外探测器材料设计以及分子束外延工艺研究。E-mail:kaka_851001@163.com

收稿日期:2014-09-24;**修订日期:**2015-05-01

果,由于 InSb 衬底是高掺,采用 Hall 测试方法测试将受衬底的影响而无法真实表征外延膜的掺杂情况,因此本文采用半绝缘的 2 in GaAs 晶圆作为外延 InSb 薄膜的衬底,通过 Hall 测试等方法来研究本征掺杂、N 型和 P 型掺杂,达到提高掺杂工艺水平,为制备 $p^+ - i - n^+$ 结构外延型 InSb 材料奠定基础。

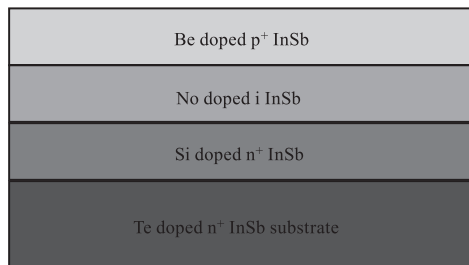


图 1 pin 结构 InSb 外延材料结构示意图

Fig. 1 pin InSb epitaxial material structure diagram

2 实验

InSb 薄膜分子束外延生长技术研究使用的是商业采购的 2 in SI - GaAs(001)衬底。设备是 DCA P600 MBE 系统,衬底采用无钢粘接的方式固定,通过 In、Sn、PbAg 标定衬底温度与衬底加热器热偶读数之间的关系,经标定衬底加热器上热偶温度比实际温度高 50 °C 左右^[5]。

InSb 薄膜分子束外延生长技术的工艺流程如下:epi - ready GaAs 衬底装入 MBE 系统中,经进样室和缓冲室除气后,传送到生长室;随后对 GaAs 衬底进行升温至 680 °C 去除氧化层;然后降温至生长温度 670 °C 进行 GaAs 缓冲层生长,生长速率采用 RHEED(高能电子衍射)图像强度震荡法来测试,生长速率采用 0.8 ML/s(原子层/s);随后降温至 380 °C,开 Sb 束流进行 As/Sb 互换,低温生长一层 InSb 薄膜;升温至 460 °C 进行退火;降温至 430 °C 左右进行生长常规 InSb 薄膜 1 ~ 2 μm;生长的 V/III 束流比设置为 7 左右,整个生长过程采用 RHEED 进行监控。在最后生长的 InSb 薄膜上进行相应的 N 型、P 型掺杂以及非故意掺杂实验,并对材料进行相应的测试分析^[6]。

InSb 分子束外延膜的电学性能采用 Hall 测试,测试条件磁场 5000 G,电流 1 mA,测试温度 77 K;掺杂界面扩散情况采用 SIMS 测试;晶体质量采用在线 MBE 20 keV RHEED、X 射线高分辨衍射仪(XRD)分析测试;采用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)对外延膜表面状态进行观察。

3 结果及其分析

3.1 非故意掺杂

$p - i - n$ 结构中 i 层是本征非故意掺杂层,i 层

作为吸收层电学性能严重影响器件性能。InSb 的电学性能由空穴与电子共同决定。影响非故意掺杂的浓度和类型主要受生长系统的纯度以及外延条件中 V/III 束流比、生长速率等。

为了研究非故意掺杂,实验采用如下设置:实验过程中通过改变 V/III 束流比以及生长温度等生长条件来获得不同非故意掺杂的 InSb 薄膜,通过分别测试 Hall 浓度以及迁移率。下面选取两个不同实验条件以及其测试结果如表 1 所示。

表 1 不同非故意掺杂条及其测试结果

Tab. 1 different doping conditions and test results for unintentionally doped

样品号	掺杂条件	Hall 浓度 /cm ⁻³	Hall 迁移率 (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
i - 1	生长温度 460 °C; V/III 比 7;	9.13E + 16	1.14E + 4
i - 2	生长温度 430 °C; V/III 比 7;	3.55E + 16	2.09E + 4
文献报道		1.4E + 16	(5 - 10)E + 4

实验结果表明通过优化后外延条件的 GaAs 基 InSb 薄膜可以较低 n 型本征浓度的外延膜;实验结果与文献报道值接近,但是浓度略有偏高以及迁移率略有偏低,造成的原因可能是大失配异质外延膜界面处包含的大量的含有非饱和键位错起了施主的作用,使得材料载流子浓度偏高,而且载流子浓度偏高,受到散射的几率增大,电子迁移率下降。因此采用 GaAs 作为衬底来研究 InSb 的本征浓度可能会带来一些失真,今后研究的重点是开发新的测试方法,例如电容 - 电压(C - V)以及变温 Hall 等方式直接测试高掺衬底外延膜的电学性能。

3.2 n 型掺杂

InSb 分子束外延材料的 n 型掺杂剂一般选用 Si、Te 等;Si 作为 III - V 族材料常见的掺杂剂,对 Si 元素而言,若 Si 原子取代 III 族 In 原子则起施主杂质的作用,若取代 V 族 Sb 原子则起受主作用,因此在掺杂过程中体现两性。具体掺杂情况跟生长温度有很大的关系,文献[7]、[8]报道了高温生长 Si 的掺杂激活非常低,而当衬底温度降低,Si 的掺杂激活急剧上升,当衬底为 300 °C 时,硅掺杂水平达到 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。而温度上升至 460 °C 以上,Si 变成了 P 型掺杂剂。

为了研究 n 型掺杂,实验采用如下设置:生长温度采用优化后的 430 °C,V/III 束流比采用 7,在此生长温度条件下通过进行不同 Si 掺杂温度的掺杂

实验,以及不同 Te 掺杂温度的掺杂实验,并对掺杂后的外延膜分别测试 Hall。实验条件和测试结果如表 2 所示。

表 2 不同 n 型掺杂条件测试结果

Tab. 2 the different conditions of n-type doping test results

样品号 (掺杂条件)	掺杂源温度 / °C	Hall 浓度 / cm^{-3}	Hall 迁移率 / $(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
Si-1	1250	5.3×10^{17}	1.1×10^5
Si-2	1320	9.58×10^{17}	8.31×10^4
Si-3	1380	1.17×10^{17}	5.55×10^4
Te-1	175	1.46×10^{18}	6.74×10^4
Te-2	185	2.78×10^{18}	7.62×10^4

测试结果表明随 Si 掺杂源温度的提高掺杂浓度增加,迁移率降低,但掺杂浓度增加至 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 左右后变化不大,但迁移率一直下降。因此要获得更高的掺杂浓度,必须降低生长温度或者更换 n 型掺杂剂。由于初期实验降低生长温度会降低外延膜晶体质量,因此采用更换 Te 作为 n 型掺杂剂进行掺杂,实验结果表明 Te 掺杂可以获得更高的掺杂浓度,但是同样掺杂浓度下 Te 掺杂的迁移率更高,这可能由于 Si 掺杂源温度较高引入的杂质造成的。因此早期高温工作 InSb 外延生长考虑通过 Te 掺杂来获得高 n 型掺杂浓度。

3.3 P 型掺杂

Be 作为 III-V 族分子束外延材料的常见 p 型掺杂剂,一般取代 III 族原子呈现受主作用,在 GaAs 和 InAs 外延中有着广泛的应用,掺杂浓度极限可以达到 10^{19} 量级,激活率高(优化条件下接近 100%)并且掺杂浓度可精确控制^[9-10]。

为了研究 Be 掺杂的特性,实验采用如下设置:实验过程中分别研究了不同 Be 源温度掺杂规律以及 Be 掺杂元素偏聚、分凝特性。

其中研究不同 Be 源温度掺杂规律的实验条件采用生长温度 430 °C, V/III 束流比采用 7,在此生长条件下通过进行不同 Be 掺杂温度的掺杂实验并对掺杂后的外延膜分别测试 Hall,测试结果如表 3 所示。

实验结果表明实验可以实现高 p 型掺杂浓度,随着 Be 源温度增加,掺杂浓度升高;迁移率偏低而且随掺杂温度变化趋势不是很明显,这可能是采用 GaAs 作为衬底,大的晶格失配导致外延膜层里面存在高的位错密度和缺陷,杂质和缺陷的散射作用导致迁移率降低。

表 3 不同 p 型掺杂条件测试结果

Tab. 3 p-type doping conditions different test results

样品号 (掺杂条件)	掺杂源温度 / °C	Hall 浓度 / cm^{-3}	Hall 迁移率 / $(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
Be-1	865	3.11×10^{18}	3.14×10^2
Be-2	875	4.10×10^{18}	3.76×10^2

为了研究不同 Be 源温度掺杂规律以及 Be 掺杂元素偏聚、分凝特性时,实验选用了两个外延片(InSb 基同质外延 InSb,消除异质外延的影响)进行多层膜外延,其他生长条件均是优化后的,外延中仅改变生长温度分别设置为 400 °C 和 430 °C;每片试验片分别生长四层掺杂层,Be 源温度分别设置 750 °C、800 °C、850 °C、900 °C 生长的,每层厚度 100nm 左右;并对不同掺杂后的外延膜分别测试 SIMS,测试结果如图 2 和图 3 所示。

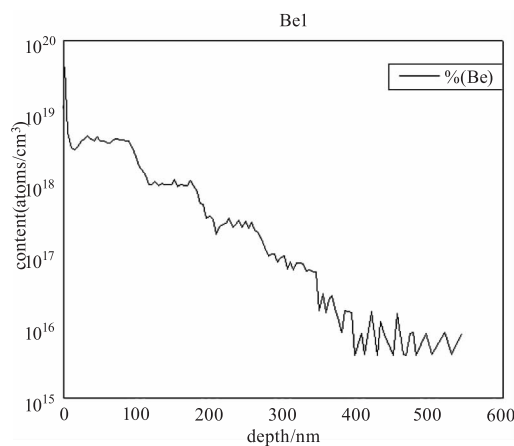


图 2 430 °C 掺杂外延膜 SIMS 测试

Fig. 2 Doped epitaxial film(430 °C) SIMS test' result

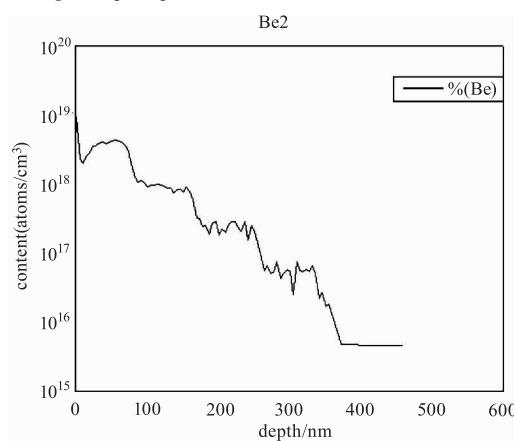


图 3 400 °C 掺杂外延膜 SIMS 测试

Fig. 3 Doped epitaxial film(400 °C) SIMS test' result

从图 2 和图 3,四层材料的界面分布较为明显,表面没有显著的偏聚的现象;但是生长温度为 430 °C 的样品,第三层和第四层以及第四层和缓冲层之间的界面稍有扩散,界面比较模糊。因此验证

了减低生长温度可以消除表面和界面偏聚以及分凝效应。后续将会采用进一步优化生长条件,降低 Be 掺杂元素的偏聚现象。

4 结论及其工作展望

通过前期的研究,已经可以获得低本征浓度的非故意掺杂 InSb 材料,n 型和 p 型材料掺杂浓度从低掺杂 $10^{17} - 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 范围精确可控,为高温工作 InSb 完整材料结构的设计和生长奠定了坚实的基础。

但是采用 GaAs 基 InSb 进行本征浓度的研究受大失配异质外延缺陷的影响,测试结果与 InSb 同质外延实际值有一定的偏差,因此后续还需要开发高掺衬底上的外延膜的电学性能的测试方法,例如 $C-V$ 以及变温 Hall 等方法,提高实验结果的精确度;再则采用 Te 进行 n 型掺杂,受 Te 分压较高的影响,调整浓度的比较困难的缺点,实验还需进一步优化,例如开发如何提高 Si 原子的激活率的工艺,进一步降低生长温度外延工艺开发或者采用一种分压较小的掺杂剂,如 In_2Te_3 等;最后进一步提高外延膜晶体质量是保证高质量掺杂的保证。

致谢:对实验室同事强宇、王彬、折伟林、许秀娟等人的相关测试工作表示由衷的感谢。

参考文献:

- [1] O Nesher, P CKlipstein. High performance IR detectors at SCD present and future [J]. Opto-Electronics Review, 2006, 14(1): 61 - 70.
- [2] Tim Ashley. Higher operating temperature, high performance infrared focal plane arrays [J]. SPIE, 2004, 5359: 89 - 100.
- [3] O Klin. Molecular beam epitaxy grown $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}/\text{InSb}$ structures for infrared detectors. J. Vac. Sci. Technol. B, 2006, 24(3): 1607 - 1615.
- [4] Alex Glozman. High performance InAlSb MWIR detectors operating at 100K and beyond [J]. SPIE, 2006, 6206: 62060M - 1 - 62060M - 9.
- [5] ZHOU Liqing, LIU Ming, GONG Feng, et al. Study on MBE CdTe layer on 3inch silicon substrate [J]. Laser & Infrared, 2011, 41(5): 537 - 541. (in Chinese)
周立庆, 刘铭, 巩锋, 等. 3in CdTe/Si 复合衬底外延技术研究 [J]. 激光与红外, 2011, 41(5): 537 - 541.
- [6] LIU Ming, CHEN Peng, et al. The research of InSb film growth by molecular beam epitaxy [J]. Laser & Infrared, 2013, 43(11): 1256 - 1259. (in Chinese)
刘铭, 程鹏, 等. InSb 薄膜分子束外延技术研究 [J]. 激光与红外, 2013, 43(11): 1256 - 1259.
- [7] R Tessler. Oxide-free InSb (100) surfaces by molecular hydrogen cleaning [J]. Applied Physics Letters, 88: 031918, 2006.
- [8] Andrew D Johnson. High-performance InSb/ $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ focal plane detector arrays grown by MBE [J]. SPIE, 1999, 3629: 288 - 297.
- [9] LI Zhanguo, LIU Guojun, et al. Studying of buffer effect on quality of InSb on GaAs substrate [J]. Luminescence, 2007, 28(4): 546 - 549. (in Chinese)
李占国, 刘国军, 等. 缓冲层对 InSb/GaAs 薄膜质量的影响 [J]. 发光学报, 2007, 28(4): 546 - 549.
- [10] SONG Fuyin, et al. Controlled p and n-type doping of homo- and heteroepitaxially grown InSb [J]. Infrared and laser technology, 1994, 5: 50 - 55. (in Chinese)
宋福英, 等. 同质及异质外延生长 InSb 中可控的 p 型和 n 型掺杂 [J]. 红外与激光技术, 1994, 5: 50 - 55.