

液相外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜及其特性分析

李 标 陈新强 褚君浩 曹菊英 汤定元

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 报道了用液相外延技术生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的工艺及分析薄膜特性的方法. 结果表明 Hg 气压、过冷度、降温速率及退火条件等因素对液相外延薄膜的性能有很大影响. 由 X 射线双晶回摆曲线可定量分析点阵失配度及外延层的组份, 由红外透射光谱确定外延层组份的纵向分布.

关键词 液相外延, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, X 射线双晶衍射, 红外透射光谱.

引言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是目前用于研制红外焦平面列阵和长波红外探测器的重要材料. 已用 LPE 技术生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料已制备出高性能的 512×512 元红外焦平面探测器^[1]. 本文报道用垂直浸渍液相外延系统, 在富 Te 溶液中生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的工艺, 并用 X 射线双晶衍射、红外透射光谱等方法对外延薄膜的性能进行了分析.

1 垂直浸渍 LPE 系统及外延生长

我们采用的 LPE 装置如图 1(a) 所示. 盛有生长溶液的坩埚置于充氢气的石英管中部, 石英管底部放有纯汞, 用以补充生长时母液中的 Hg 损耗. 石英管外部是一个半透明的黄金炉, 可以有效地反射炉内的热辐射而保持炉温均匀. 炉体具有两个独立可调的温区, 分别控制母液和 Hg 源的温度及升降温速度.

衬底为 (111)B 面的 CdTe 或 CdZnTe, 面积为 $18\text{mm} \times 20\text{mm}$. 采用竖直进(出)、水平生长的夹具固定衬底, 如图 1(b) 所示. 在水平方向生长可使外延层的组份和厚度均匀, 而以垂直方式脱离生长溶液可以减少母液粘连^[2]. 图 2 为外延生长过程中, 母液和 Hg 源的温度变化曲线. 其中 AB 段为熔源阶段, 在该过程中对生长母液充分搅拌; BCD 段为降温过程; 在 D 点溶液与衬底接触; DE 为外延生长阶段. 生长时衬底以一定的速度旋转, 以保证外延均匀, 降温速度为 $0.05^\circ\text{C}/\text{min}$, 生长时间为 40min.

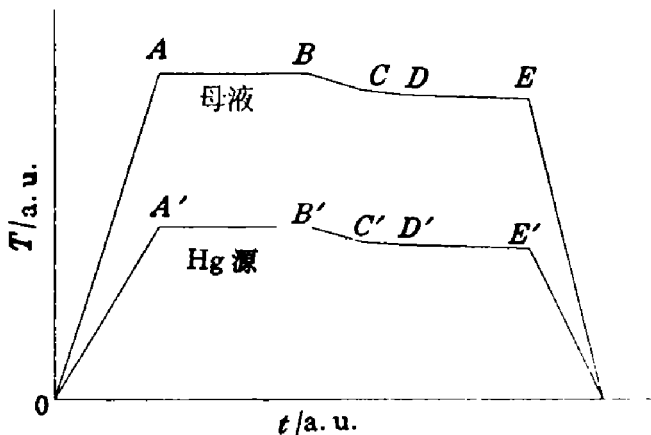
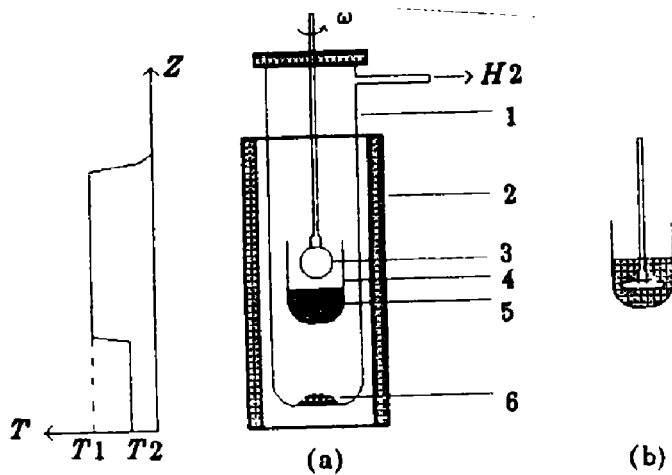


图 1 (a)垂直浸渍液相外延系统示意图(1:石英管, 2:黄金炉, 3:衬底夹具, 4:母液坩埚 5:生长溶液 6:Hg 源), (b)水平方向的外延生长
Fig. 1 (a) Schematic diagram of the vertical dipping liquid phase epitaxy reactor, (b) film growth in the horizontal direction

图 2 母液和 Hg 源的温度变化曲线
Fig. 2 Temperature variation in a LPE film growth run

2 影响外延层质量因素

2.1 平衡汞压

我们采用缔合溶液模型及相图理论, 计算了气-液平衡的 HgCdTe 体系的 Hg 分压相图^[3~4], 并与纯 Hg 的压强-温度曲线作了比较, 结果如图 3 所示. 可见, 溶液的 Hg 分压随温度的变化趋势与纯 Hg 蒸汽压的变化并不相同. 因此, 在液相外延生长过程中, 必须分别给 Hg 源及母液设定不同的升降温速率, 才能保证溶液中的 Hg 含量维持恒定.

2.2 过冷度与降温速率^[2,5,6]

用金相显微镜观察了不同过冷度及不同降温速率下生长的样品, 结果如图 4 所示. 可见, 过冷度大, 降温速率快, 则样品表面的夹杂及沉淀物多, 反之, 表面夹杂少, 形貌相比较好.

2.3 搅拌速度

浆片的不断搅拌可使母液在生长过程中充分混合, 从而保证了外延层组份和厚度的均匀性^[7]. 在实际液相外延生长过程中, 应选择合适的搅拌速率, 以使外延层组份和厚度均匀.

2.4 退火条件

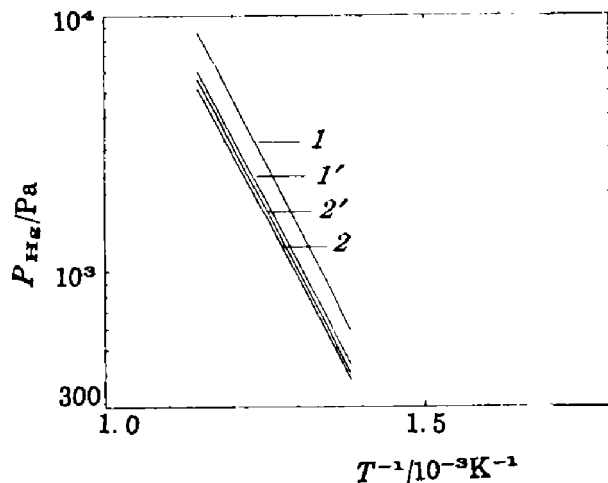


图 3 溶液组成不同时富 Te(Hg_{1-x}Cd_x)_{1-y}Te_y 熔体的 Hg 分压与温度的关系曲线
1: y=0.76, z=0.06; 2: y=0.84, z=0.06;
1': y=0.82, z=0.05; 2': y=0.82, z=0.10;
虚线: 纯汞的蒸汽压)

Fig. 3 Partial pressure of mercury as a function of temperature for various mole fractions y and z of (Hg_{1-x}Cd_x)_{1-y}Te_y

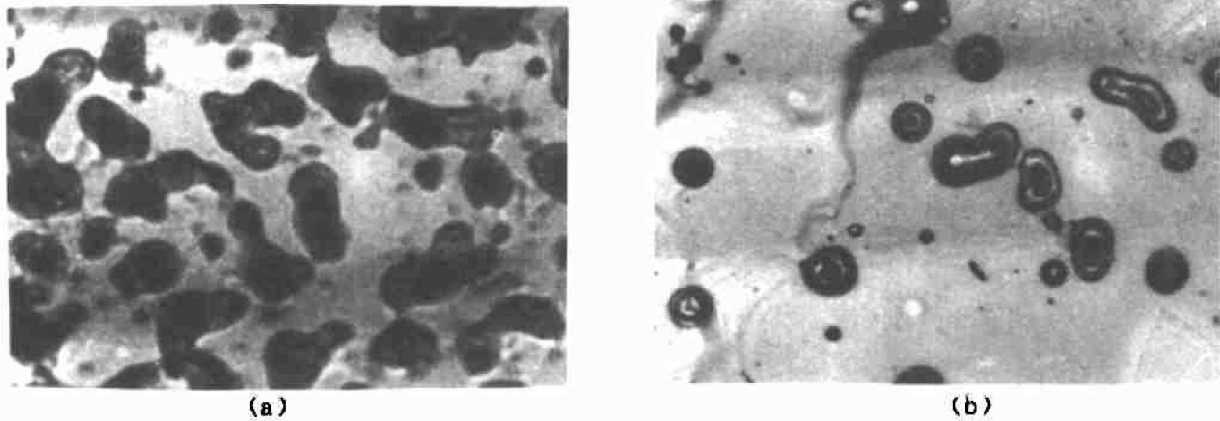


图4 用不同条件生长的样品的显微镜貌相($\times 240$)

(a)过冷度 5 C,降温速率 0.075 C/min; (b)过冷度 2 C,降温速率 0.05 C/min.

Fig. 4 Morphologies of the samples fabricated under different epitaxy conditions ($\times 240$)

将原生 LPE 样品用 400°C/380°C 两温区退火,在 2000~3000 G 的磁场强度下,用标准范德堡法测量了样品在室温及 77K 时的霍尔参数,典型结果如表 1 所示.测得的其它外延样品的 p 型载流子浓度为 $(0.5\sim 6)\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$,迁移率不小于 $150\text{cm}^2/\text{Vs}$,满足光伏型红外焦平面探测器阵列的需要.

表 1 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜的电学性质
Fig. 1 Electrical properties of p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ LPE films

样品号	x	$P(77\text{K})$ (cm^{-3})	$\mu(77\text{K})$ ($\text{cm}^2/\text{Vs}^{-1}$)
# H-4	0.41	5.4×10^{16}	180
# H-7	0.36	3.6×10^{16}	220
# I-1	0.23	1.7×10^{16}	270
# I-5	0.21	7.5×10^{15}	240

3 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延薄膜的表征

3.1 X 射线双晶衍射

双晶回摆曲线的半高宽(FWHM)的表达式为^[8]:

$$W_s = \frac{2|K|e^2\lambda^2 F(h)}{mc^2\pi V \sin(2\theta)}, \quad (\text{对称反射}) \quad (1a)$$

$$W_o = W_s(r_h/r_o)^{1/2}. \quad (\text{非对称反射}) \quad (1b)$$

式中 $F(h)$ 为晶体的结构因子.对特定的入射 X 射线波长和特定的衍射晶面来说, $F(h)$ 直接影响 FWHM.理想 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的半高宽 FWHM 约为 $40''$,实际晶体中由于存在着各种类型的结构缺陷,结构因子 $F(h)$ 有不同程度的增大,因而其 FWHM 值均比完整晶体的大.

当外延层较薄时, X 射线可以穿过外延层照射到衬底上, 由于衬底和外延层有不同的晶格常数, 其双晶回摆曲线上将出现两个衍射峰. 根据两峰间的角度差 $\Delta\theta$ 可以计算失配度 ϵ . ϵ 与 $\Delta\theta$ 的关系为

$$\epsilon = (\Delta a/a) = -\Delta\theta \cdot \text{ctg } \theta, \quad (2)$$

其中 θ 为布拉格角. 由 ϵ 可计算出外延层的组份. 根据 Vegard 定律, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层中 Cd 的含量 x 正比于用 Cd 代替 Hg 所引起的晶格失配度 ϵ , 即

$$x = \epsilon \cdot a_{\text{HT}} / (a_{\text{CT}} - a_{\text{HT}}), \quad (3)$$

式中 a_{CT} 及 a_{HT} 分别为 CdTe 及 HgTe 的晶格常数, $a_{\text{CT}} = 6.482 \text{ \AA}$, $a_{\text{HT}} = 6.462 \text{ \AA}$.

进行 X-射线双晶衍射测试时, 样品采用 $(M, -N)$ 排列, 其中 M 为 GaAs (400), 用 $\text{CuK}\alpha_1$ (333) 衍射, 所得结果如图 5(a) 和 (b) 所示. 图 5(a) 为样品 #I-7 ($x=0.18$) 原生外延表面的双晶摆动曲线, 其半高宽 $\text{FWHM} = 70.3''$. 一般体材料的半高宽为 $130''$, 可见我们生

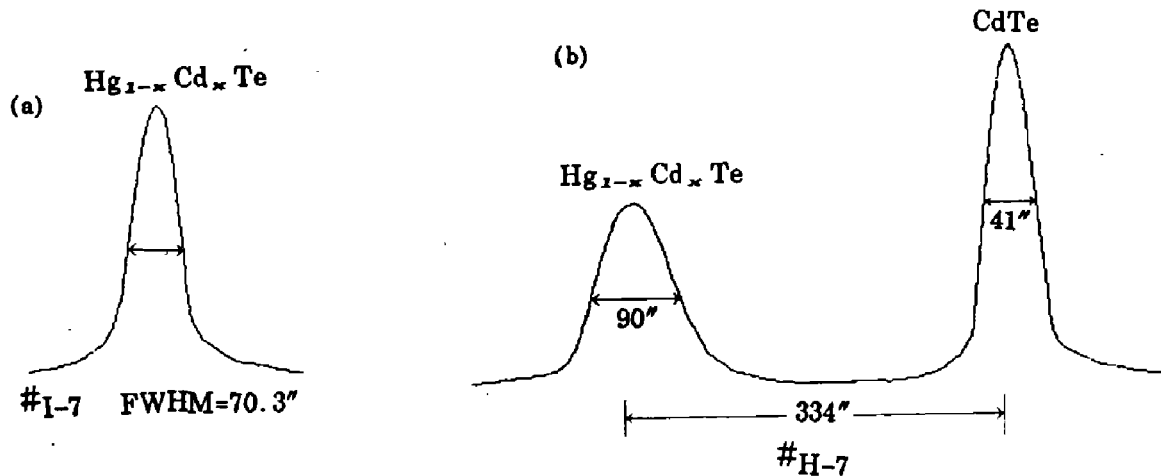


图 5 两个样品的 X 射线双晶回摆曲线, (a) #I-7, $x=0.18$; (b) #I-7, $x=0.391$

Fig. 5 X-ray double-crystal rock curve for two samples

长的液相外延样品的晶体质量较好. 图 5(b) 为样品 #H-7 ($x=0.371$) 的 X 射线摆动曲线, 该样品在测试前进行了减薄及抛光处理. 回摆曲线上出现 2 个峰, 分别来自衬底和外延层的衍射, 其中 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层衍射峰的半高宽 $\text{FWHM} = 90''$, CdTe 衬底的 $\text{FWHM} = 41''$, 两峰间的角度差 $\Delta\theta = 334''$. 这里 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的衍射峰的半高宽较图 5(a) 的大, 可能是表面处理过程中引入了晶格损伤. 根据式 (2) 算出的异质界面处的晶格失配度 ϵ 为 0.205% , 再根据式 (3) 可得外延层组份 x 为 0.37 , 这与用文献 [9] 的数据计算出的 ϵ 及用红外透光谱测得的 x 值一致.

3.2 红外透射曲线

我们从 Hougen 的模型^[10] 及 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 本征吸收系数的经验公式^[11] 出发, 由 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的室温红外透射光谱拟合薄膜样品的纵向组份分布^[12,13].

当一束光垂直入射到 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}$ 表面时, 存在着空气/ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}$ 、 $\text{CdTe}/\text{空气}$ 3 个界面, 若 3 个界面处的吸收及反射分别用下标 1、2、3 表示, 则样品的总透射率为

$$T_{1,3} = [1 - R_1(1 - H)T_{2,3}a_1] / [1 - R_1(1 - H)]R_{2,3}a_1^2. \quad (4)$$

其中

$$T_{2,3} = (1 - R_2)(1 - R_3)a_2 / [1 - R_2R_3(a_2)^2], \quad (4a)$$

$$a_1 = \exp(-\alpha_{mct}t_{mct}), \quad (4b)$$

$$a_2 = \exp(-\alpha_s t_s), \quad (4c)$$

H 为参数. 求反射率的公式为

$$R = (n_i - n_j)^2 / (n_i + n_j)^2, \quad (5)$$

式中折射率 n_i 与组份及入射波长有关, 可由文献[13, 14]或文献[10]给出的公式求得.

对于纵向组份不均匀的外延层来说, 其吸收系数可表示为

$$\alpha(k, T) = d^{-1} \int \alpha[k, T, x(z)] dz. \quad (6)$$

式中 d 是外延层的厚度, T 为温度, k 是波数. $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的吸收边包括 Urbach 吸收及 Kane 区域的本征吸收, Urbach 吸收带尾可表示为^[11]

$$\alpha = \alpha_0 \exp[\alpha(E - E_0)/kT]. \quad (7)$$

而 Kane 区域的本征吸收系数为^[11]

$$\alpha = \alpha_x \exp[\beta(E - E_g)]^{1/2}, \quad (8)$$

其中

$$\beta = -1 + 0.083T + (21 - 0.13T)x. \quad (8a)$$

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层的纵向(z 方向)组份分布可表示为

$$x(z) = [1 - x_s + sd] / [1 + 4(z/dz)^2] + (x_s + sd) - sz, \quad (9)$$

式中 s, x_s 及 dz 是可调参数. 将方程(5)~(9)代入式(4)并调节 s, x_s 及 dz 的值, 使式(4)的计算结果与实测的透射率吻合, 这样便能确定 s, x_s 及 dz 的值, 也就能求出外延层组份的纵向分布. 这种由 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的室温红外透射光谱来拟合其纵向组份分布的方法不仅方便易行, 而且与 SIMS、EDX 的测试结果符合得很好^[12, 13].

用 PE983 红外分光光度计, 在室温下用 $\varphi = 3\text{mm}$ 小光斑测试了液相外延样品不同点处的透射光谱, 典型结果如图 6(a)、(b)所示. 由图可估算出样品 # H-4 的组份 $x \approx 0.41$, 样品 # I-1 的组份 $x \approx 0.23$. 两个样品的吸收边都很陡, 且不同测试点处的红外透射曲线基本重合, 说明外延层的横向组份均匀^[15]. 样品的透射比较高, 可见薄膜的晶体质量及光学性能较好. 测得的其它外延样品的最大透射比 $> 35\%$, 横向组份均匀性 $\Delta x \leq 0.002$.

图 7 是根据公式(4)~(9), 由图 6(a)、(b)的红外透射光谱拟合而得的外延层纵向组份分布曲线, 可见样品的过渡区较窄 ($< 2\mu\text{m}$), 从过渡区到表面组份变化不大, 说明其纵向组

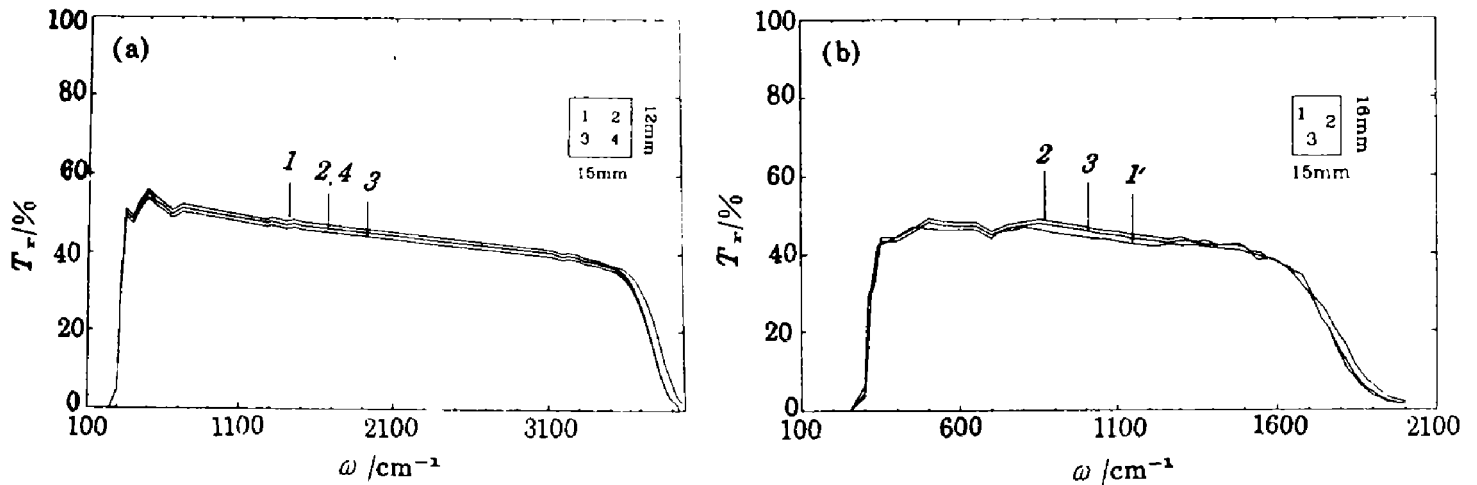


图 6 样品不同测试点处室温红外透射光谱

Fig. 6 IR transmission at various spots on the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayer at room temperature

份均匀性好。

4 结语

用垂直浸渍液相外延系统生长了高质量的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜,其响应波长范围分别为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 及 $8\sim 14\mu\text{m}$,表面平整,组份均匀性 $\Delta x \leq 0.002$,经退火处理,77K 时的 p 型载流子浓度为 $(0.5\sim 6)\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$,迁移率不小于 $150\text{cm}^2/\text{Vs}$,满足制备红外焦平面探测器阵列的需要。

对 X 射线双晶回摆曲线、红外透射光谱进行了分析,从而定量获得了晶格失配度、外延层组份及组份的纵向分布等参数。

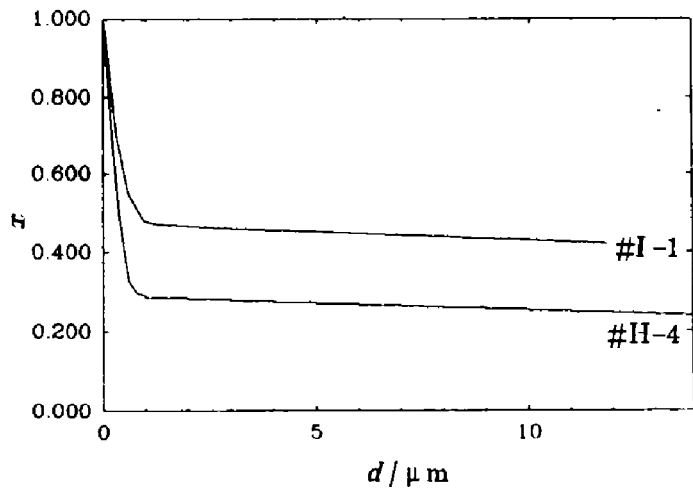


图 7 外延层组份的纵向分布

Fig. 7 Depth profiles of Cd composition in the epilayer.

致谢 作者衷心感谢季华美、于福聚所作的有关测量工作。

参考文献

- 1 Amingual Daniel. *SPIE*, 1991, **1512**:40
- 2 Wan C F. *J. Crystal Growth*, 1987, **80**:270
- 3 Brebrick R F, et al. *Semiconductors and Semimetals*, New York: Academic Press, 1983
- 4 Li B, Chu J H, Chen X Q, et al. *J. Crystal Growth*, 1995, **148**:41
- 5 Wan C F, Weirauch D F, Korenstein R, et al. *J. Electron. Materials*, 1986, **15**:151
- 6 Suh S H, Stervenon D A. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1988, **A(6)**:1
- 7 Parker S G, Weirauch D F, Chandra D. *J. Crystal Growth*, 1988, **86**:173
- 8 Yu F J. *SPIE* (accepted)
- 9 Wooley J C, Ray B. *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **13**:151

- 10 Hougen C A. *J. Appl. Phys.* 1989, **66**:3763
- 11 Chu Junhao, Li Biao, Liu Kun, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(2):1234
- 12 Li Biao, Chu J H, *et al.* *J. Phys. C*, 1995, **7**: 29
- 13 Liu K, Chu J H, Li B, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(1):2818
- 14 Liu K, Chu J H, Tang D Y. *J. Appl. Phys.*, 1994, **74**:4176
- 15 褚君浩, 苗景伟, 石 桥, 等, *红外与毫米波学报*, 1992, **11**(5):417

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ LPE FILMS

Li Biao Cheng Xinqiang Chu Junhao Chao Juying Tang Dingyuan

(*National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,*

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The liquid phase epitaxy (LPE) growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from Te-rich solution in a vertical dipping reactor system is reported. X-ray double-crystal diffraction and IR transmittance spectra were used for the characterization of the quality of epilayers. It is seen that the Hg vapor pressure, degree of supercooling, cooling rate and annealing condition affect the properties of grown layers. The degree of mismatch and the x -value of epilayer can be derived quantitatively from the X-ray rocking curve, while the longitudinal composition profile of the epilayer is determined from the room temperature infrared transmission.

Key words liquid phase epitaxy, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, X-ray double-crystal diffraction, infrared transmittance spectrum.