

碲镉汞液相外延薄膜生长技术与性能*

黄根生 陈新强 杨建荣 何力

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

TN 304.23
0484.4

摘要 用液相外延的方法在 CdZnTe 衬底上生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料, 获得了表面形貌好, 位错密度低, 组份均匀的碲镉汞外延材料, 生长工艺对材料的参数控制有较好的重复性。外延材料经热处理后, 材料的 P 型和 N 型电学参数都达到较好的水平, 并具有良好的可重复性。

关键词 液相外延, $HgCdTe$, 组份, 电学参数

碲镉汞 薄膜生长

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF LIQUID-PHASE EPITAXIAL $Hg_{1-x}Cd_xTe$ FILMS*

HUANG Gen-Sheng CHEN Xin-Qiang YANG Jian-Rong HE Li

(Epitaxy Research Center for Advanced Materials and Devices, National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The liquid-phase epitaxy growth of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ films from Te-rich solution on (111)B CdZnTe substrate in slide boat was reported. Microscope and IR transmittance spectra and Hall measurements were carried out to characterize the quality of epilayers. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epilayers in $1\sim 3\mu m$, $3\sim 5\mu m$, $8\sim 14\mu m$ ranges were grown with flat surface, low density of dislocation and uniform composition. Good growth reproducibility of material parameters was obtained. Under an appropriate thermal annealing condition, some good results on electrical properties of p-type and n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ were achieved, and they could be reproduced well.

Key words LPE, $HgCdTe$, composition, electrical parameter.

引言

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 具有优良的光电性质, 广泛地被用于研制各种波段的红外探测器。液相外延(LPE)技术设备简单, 成本低, 重复性好, 是生长大面积、组份均匀性好、缺陷少的单晶薄膜的重要方法。目前性能最好的 256×256 元红外焦平面阵列探测器就是用液相外延的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料研制的^[1]。LPE 技术现已成为各国红外焦平面探测器研究工作中重要技术之一。

近年来由于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 红外焦平面技术的快速发展, 器件对材料的面积、均匀性和电学性质等参数的要求更高。尽管富碲推舟液外延技术在国际上已是外延 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的成熟技术, 但要生长出满足器件要求的实用材料, 形成小规模生产能力, 其技术资料尚未公开。近年来我们就液相外延材料组份和厚度的

均匀性, 高的晶体质量和电学性能, 组份 x 值和电学参数的可重复性等进行了研究。外延技术和热处理技术均已取得突破, 外延材料的性能达到了较好的水平。

1 实验

本研究在富 Te 液相外延系统上, 我们用 $20\times 20mm^2$ (111)B CdZnTe 材料作为衬底, 在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料生长中, 使用了 Hg(7N), Te(7N) 以及 Cd(7N) 源材料, CdZnTe 衬底经过仔细的有机溶剂清洗、化学腐蚀等工艺处理后送入 LPE 系统, 用富碲推舟的方法在 CdZnTe 衬底上生长厚度为 $10\sim 15\mu m$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延材料。通过控制降温速率可将生长速率控制在 $0.3\mu m/min$, 材料组份 x 值是通过调整母液化学配比来控制的。

对生长后的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料进行热处理, 以调

* 国家自然科学基金(编号 69425002)资助项目

稿件收到日期 1999-11-25, 修改稿收到日期 1999-12-10

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China

Received 1999-11-25, revised 1999-12-10

整其电学参数到合适的范围,用红外傅利叶光谱仪测定红外透射曲线确定材料的组份和厚度.表面形貌和表面缺陷通过Olympas金相显微镜评价.用腐蚀坑密度(EPD)来表征材料的缺陷密度.腐蚀液采用 $Cr_2O_3/HCl/H_2O$ 标准腐蚀液.用范德堡法对材料的电学参数进行霍尔测试.

2 结果与讨论

大量实验表明,生长高质量的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料必须根据其组份精确确定出生长起始温度.我们在多次实验的基础上确定了最佳的生长温度范围为 $460\sim 470\text{C}$.材料的组份以及表面形貌对生长温度有很大的敏感性.图1是生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料在50倍和500倍放大的表面形貌的典型例子.用高倍的显微镜观察,我们可以看到材料表面有生长波纹,这是液相外延生长所特有的,另外表面黑圆点得到了有效的控制.图2为不同组份的材料表面黑圆点的密度,其密度控制在平均值 $13\text{个}/\text{cm}^2$.黑点密度与碲锌镉衬底的质量有

关.经标准腐蚀液腐蚀后的样品,腐蚀坑密度(EPD)研究表明, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的EPD目前已经降到 $1\sim 5 \times 10^5/\text{cm}^2$,与双晶衍射半峰宽值(FWHM) $30\sim 60\text{arc sec}$ 的测试结果相当,与文献[2]报道一致.图3为腐蚀后EPD的分布,图4为不同炉次的EPD的分布,从分布结果来看,由于我们采用了衬底的位错评价的选片工艺,把有孪晶和位错密度多的衬底筛选出去,衬底的位错密度控制在 $1\sim 3 \times 10^5\text{cm}^{-2}$,使生长的外延片的位错密度得到了控制.

用LPE技术制备的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料具有很好组份均匀性.图5和图6分别为外延长波和中波生长出来的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料的组份控制结果显示.组份控制重复性良好,长波材料组份控制的标准偏差为0.0027,中波材料的组份控制达到0.0044,材料的横向组份均匀性达到0.001.另外我们还开展了对组份的拓展研究,目前已能生长组份 $0.19\sim 0.45$ 范围内任意组份.能满足器件对不同波段的材料的需要.

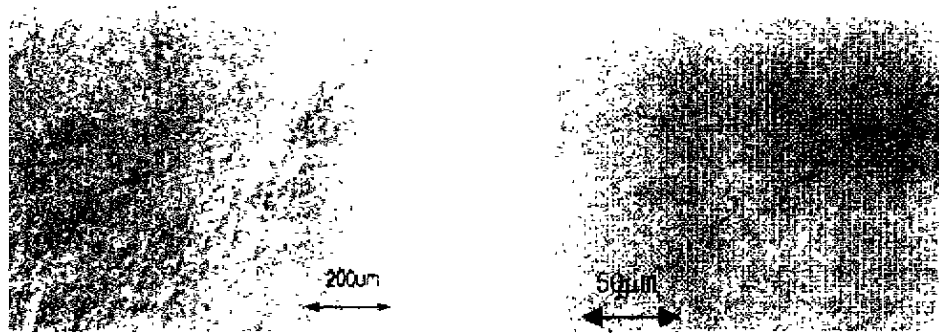


图1 碲镉汞 LPE 外延薄膜在金相显微镜下观察到的形貌
Fig.1 Normarski micro-photos of surface morphology of LPE-grown $Hg_{1-x}Cd_xTe$ sample

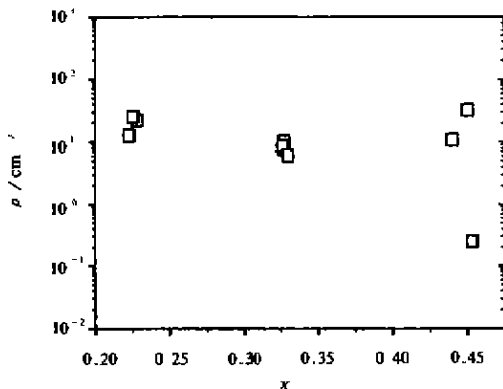


图2 碲镉汞 LPE 外延材料表面黑点缺陷密度与组份对应关系

Fig.2 The density of black dots on surface of LPE $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epilayer via the composition x of $Hg_{1-x}Cd_xTe$

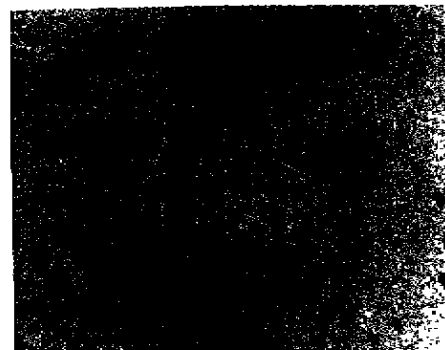


图3 碲镉汞 LPE 外延材料经标准位错腐蚀后的表面位错照片

Fig.3 Dislocations of LPE $Hg_{1-x}Cd_xTe$ layer etched by standard etchant

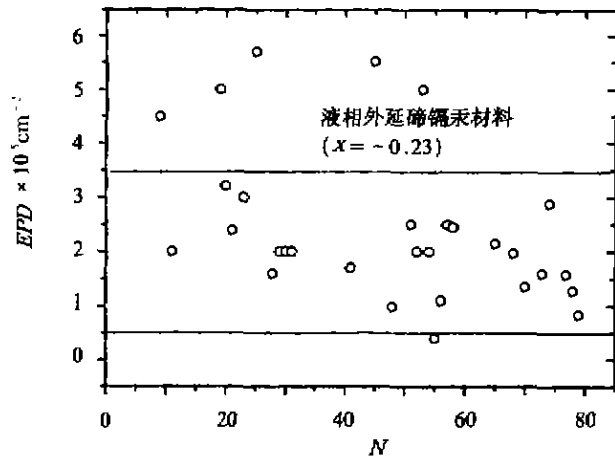


图 4 不同炉次的 EPD 分布
Fig. 4 The EPD of different growth run

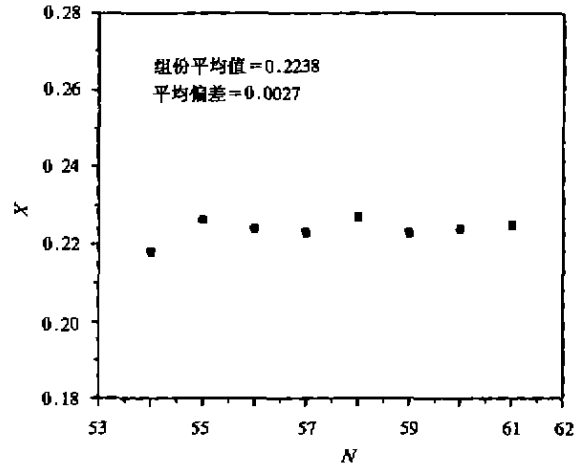


图 5 不同炉次碲镉汞长波 LPE 材料的组份控制结果
Fig. 5 Compositional reproducibility for long-wavelength LPE Hg_{1-x}Cd_xTe samples in continuous growth run

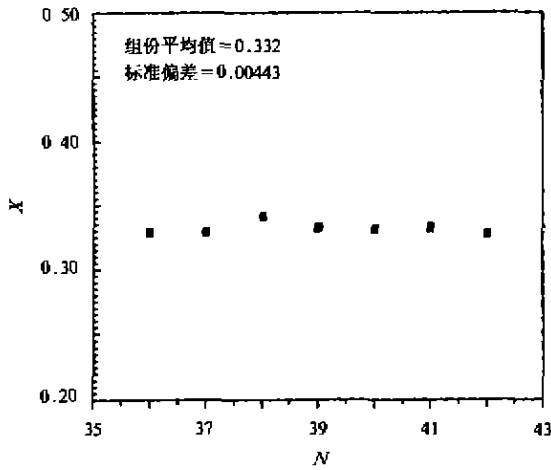


图 6 不同炉次碲镉汞中波材料的组份控制结果
Fig. 6 Compositional reproducibility for middle-wavelength Hg_{1-x}Cd_xTe samples in continuous growth run

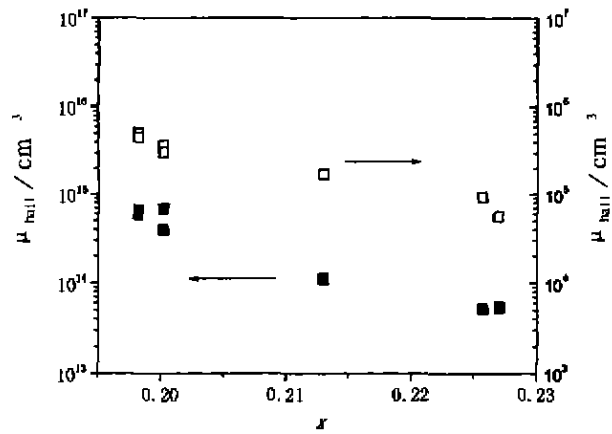


图 7 不同组份碲镉汞 LPE 材料经 n 型退火后的电学参数
Fig. 7 Electrical parameters of different composition HgCdTe LPE samples at 77K after n-type annealing

表 1 部分长波和中波碲镉汞 LPE 材料 P 型退火后的电学参数测试结果
Table 1 Electrical parameters measured for some HgCdTe samples of both the 8~10.5μm and 3~5μm ranges at 77K after p-type annealing

长波碲镉汞 (x=0.22~0.24)			中波碲镉汞 (x=0.28~0.34)		
组份	载流子浓度 (cm ⁻³)	迁移率 (cm ² /V·s)	组份	载流子浓度 (cm ⁻³)	迁移率 (cm ² /V·s)
0.22	1.64E16	559	0.287	1.76E16	330
0.232	3.94E16	401	0.287	1.67E16	347
0.231	9.16E15	621	0.287	1.46E16	344
0.209	1.41E16	579	0.329	4.26E15	322
0.2255	2.1E16	614	0.3326	8.79E15	341
0.2222	1.92E16	594	0.3313	8.81E15	345
0.227	1.65E16	752	0.3327	6.98E15	394

LPE生长的原生样品呈P型导电,为了获得适合于FPAs需要的P型和N型材料,我们进行了提高电学性能及可重复性的P型和N型热处理技术研究.

表1是样品(组份 x 值为0.22~0.23和0.28~0.33)经退火后的电学参数测试结果,结果显示,我们已能对长波和中波P型电学参数实行控制,在77K温度下,空穴的载流子浓度为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 左右,长波和中波空穴迁移率分别大于 $500 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 和 $300 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.较高迁移率反映了材料具有良好低的背景杂质浓度和较高的晶格完整性.N型材料电学参数通过研究也得到了很大的改善,图7为长波材料的N型电学性能,结果与国外报道的水平相当.组份为0.21的材料载流子浓度为 $0.5 \sim 5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$,迁移率大于 $8 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (Astles^[1-1]报道该组份的碲镉汞材料载流子浓度为 $0.6 \sim 1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$,迁移率为 $2.2 \sim 2.4 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$).

3 结语

本文报道了我们用液相外延的方法在CdZnTe衬底上制备的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料.结果表明:用LPE技术制备的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜表面光亮,黑点少,位错密

度较低.LPE生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的组份均匀性及材料参数可重复性良好.组份已覆盖到0.19~0.44.经热处理后,外延材料的P型和N型电学参数的可重复性好,其77K温度下电学参数长波P型载流子浓度为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 左右,迁移率为 $300 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.长波P型载流子浓度也为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 左右,迁移率为 $500 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.N型(组份为0.21)载流子浓度为 $0.5 \sim 5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$.迁移率大于 $8 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

REFERENCES

- [1] Destefanis G, Audebert P, Mottin E, *et al.* High performance LWIR 256 × 256 HgCdTe focal plane array operating at 88K, *SPIE*, 1997, **3061**, 111
- [2] Sbin S H, Arias J M, Edwall D D, *et al.* Dislocation reduction in HgCdTe on GaAs and Si, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**(4), 1492
- [3] Astles M G, Shaw N, Blackmore G, *et al.* Improved control of composition and electrical properties of liquid phase epitaxial (CdHg)Te layers, *Journal of Crystal Growth*, 1993, **110**, 213
- [4] Astles M G, Shaw N, Blackmore G. Techniques for improving the control of properties of liquid phase epitaxial (CdHg)Te, *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8**, S211