

# 热处理过程中 $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe$ 界面互扩散研究\*

TN213

巫艳 杨建荣<sup>√</sup> 方维政 王善力 于梅芳 乔怡敏 陈新强 何力 TN304.26  
(中国科学院上海技术物理研究所半导体薄膜材料研究中心, 上海, 200083)

**摘要** 对  $HgCdTe/CdTe/GaAs$  结构热处理后的样品进行深度剥层腐蚀, 并用椭圆光谱测量方法, 获得了样品在  $490^\circ C$  经 0.5h 和 2h 热处理后不同深度下的组份分布. 根据实验结果对 Zanio 等人提出的扩散系数公式进行了修正, 得到  $490^\circ C$  热处理条件下的组份扩散系数  $D_{Hg_{1-x}Cd_xTe}(490^\circ C) = 4 \times 10^{-3} \times 10^{-3} x^2$ .

**关键词**  $HgCdTe$  异质结, 热处理, 互扩散.

汞镉碲 扩散系数

## 引言

现代  $HgCdTe$  红外探测器均采用  $Hg_{1-x}Cd_xTe/Hg_{1-y}Cd_yTe$  异质结结构, 包括  $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe$  异质结表面钝化<sup>[1]</sup>, 以及在 P-N 结区附近采用  $Hg_{1-x}Cd_xTe/Hg_{1-y}Cd_yTe$  异质结<sup>[2]</sup>, 抑制隧道暗电流. 用分子束外延(MBE)方法生长的  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  材料由于衬底生长温度低( $185^\circ C$ ), 在生长过程中材料的组分互扩散并不显著, 可以形成陡峭的  $Hg_{1-x}Cd_xTe/Hg_{1-y}Cd_yTe$  异质结界面. 但是, 为了进一步降低材料的位错密度, 在 As 离子注入形成 P-N 结制备工艺中将注入的 As 扩散到材料体内并消除晶格注入损伤, 常常需将原生分子束外延  $HgCdTe$  异质结材料在  $400 \sim 500^\circ C$  高温下热处理<sup>[3]</sup>. 高温热处理使材料组元(Cd, Hg)在异质界面处生长方向(纵向)上发生互扩散, 导致界面处的组分梯度减缓, 通常称之为组分互扩散, 用互扩散系数  $D_{HgCdTe}$  描述<sup>[4]</sup>. 正确地理解界面处组分的梯度变化情况以及和热处理条件的关系, 可以合理的设计异质结器件中异质结和电学 P-N 结的相对位置, 对提高量子效率, 抑制暗电流有十分重要的指导意义.

本文报道了我们对  $490^\circ C$  热处理条件下界面互扩散的研究结果.

## 1 实验

采用的样品结构为  $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe/GaAs$  三层结构. 高温热处理是在密封石英管中, Hg 过饱和气氛下进行的. 为了方便比较, 在退火前先将  $HgCdTe$  材料(#g039)切割成 A16, B09 两个样品, 分别在  $490^\circ C$  下进行了 0.5h(A16)和 2h(B09)热处理实验.

为了测试样品中组分  $x$  值的纵向变化情况, 实验中使用 0.5% 溴甲醇腐蚀溶液对样品进行了深度剥离腐蚀. 对  $HgCdTe$  样品的腐蚀速率用红外透射光谱确认<sup>[5]</sup>.

\* 国家杰出青年基金(编号 69325002)资助项目  
稿件收到日期 1998-05-11, 修改稿收到日期 1999-01-14

我们分别对逐层腐蚀后的材料用 J. A. Woollam 公司生产的 44 波段旋转检偏器椭圆仪进行了测定, 测量能量范围为 1.62~3.1eV.

由于测量能量的精度有限, 我们采用模型拟合的方法计算其组分<sup>[6]</sup>. 考虑到表面粗糙的影响, 在 HgCdTe 上用有效介质(EMA)模型, 其厚度、组分及 HgCdTe 与空气的比例为拟合参数. 对测得的不同波段的  $\Psi$  和  $\Delta$  值与标准数据库计算结果进行比较, 确定出材料的组分和结构参数. 为了验证结果的正确性, 对腐蚀前后材料用红外透射光谱进行测量, 并与椭圆测量的结果进行了比较.

## 2 结果与讨论

### 2.1 组分分布

由于椭圆参数对材料有很高的灵敏度, 利用椭圆仪测得的数据对 HgCdTe 的组分进行拟合时, 组分的相对精度可达 0.005<sup>[7]</sup>, 完全可以满足精度要求. 图 1 给出了任选腐蚀时刻(14min, 样品 A16)椭圆参数及用 HgCdTe 标准数据进行拟合的结果, 得到的组分为 0.266. 将各个不同腐蚀时刻下得到的椭圆光谱进行拟合, 可以得到组分随腐蚀时间或纵向深度的变化曲线, 图 2(a), (b) 分别为样品 A16 和 B09 组分随腐蚀深度的变化曲线.

为了计算红外透射光谱, 用 LPE 经验公式拟合组分分布结果. 图 2 中实线为对椭圆测量结果用液相外延(LPE)HgCdTe 材料组分扩散经验公式<sup>[8]</sup>平滑, 拟合结果.

由于 LPE 生长温度较高( $\sim 400^\circ\text{C}$ ), 其组分分布存在下列经验关系:

$$x(z) = \frac{1 - (x_i + Sd)}{1 + 4(z/\Delta z)^2} + (x_i + Sd) - Sz, \quad (1)$$

式(1)中,  $d$  为 HgCdTe 层厚度;  $z$  为从 HgCdTe/CdTe 界面开始的距离;  $x_i$  代表 HgCdTe 表面组分;  $S$  代表 HgCdTe 的组分梯度;  $\Delta z$  代表 HgCdTe/CdTe 界面处 CdTe 扩散深度. 对于退火 0.5h(A16)样品,  $d$  为 10.4 $\mu\text{m}$ . 拟合得到上述公式中的各参数分别为:  $x_i = 0.227$ ,  $S = 0.0046\mu\text{m}^{-1}$ ,  $\Delta z = 0.8\mu\text{m}$ . 对于退火 2h(B09)样品有,  $d = 11\mu\text{m}$ ,  $x_i = 0.245$ ,  $S = 0.005\mu\text{m}^{-1}$ ,  $\Delta z = 1.6\mu\text{m}$ .

为了确认图 2 所示结果的正确性, 我们用红外透射曲线对样品进行了分析比较. 图 3 给出剥层腐蚀前(样品 A16)实验测得的红外透射光谱与计算机理论模拟的结果比较. 模拟计算中采用了公式 1 给出的组分分布. 根据多层光学薄膜理论, 在计算中视 HgCdTe 与 CdTe 层由数目足够多的子膜层构成, 组分在每一子膜层内部是均匀的, 在两层之间的界面处发生变化. 在计算过程中, 对于  $x < 0.44$  的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的折射率计算公式采用文献[9]的结果, 对于  $x > 0.44$  的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , 采用 Palik<sup>[10]</sup>的结果, 由图 3 可见, 利用组分分布公式计算的样品红外透射光谱与用椭圆测量得的结果吻合得较好, 证实了椭圆测量 HgCdTe 组分分布的可靠性.

### 2.2 互扩散系数

根据样品 A16 和 B09 的组分分布结果, 可以进一步计算出  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  在  $490^\circ\text{C}$  的组分互扩散系数. 从图 2 中可见, 样品的组分扩散在 HgCdTe 区域比在 CdTe 区域更加显著, 说明 HgCdTe 的组分互扩散系数与组分  $x$  有关, 即与 HgCdTe/CdTe 的异质结构中的相

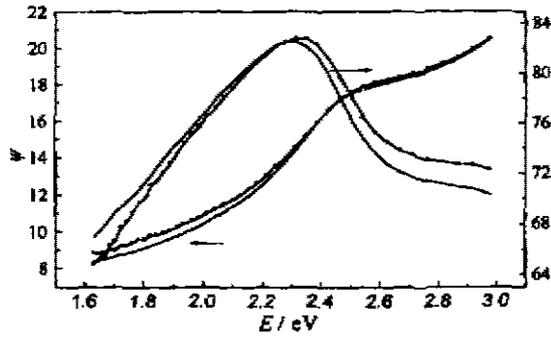


图1 A16样品腐蚀14min的椭圆光谱与模型拟合(—实验测量——模型拟合)

Fig. 1 Ellipsometry spectra and fitting of sample A16 after 14min etch(—experiment——fitting)

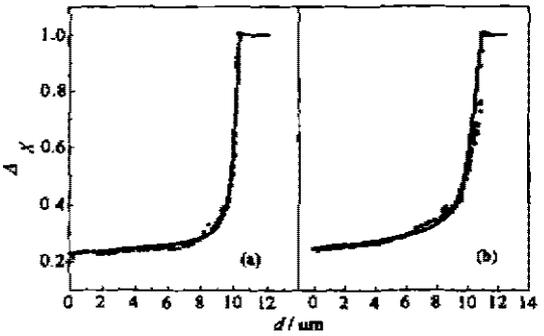


图2 实验获得的组分纵向分布与拟合 (a) 退火0.5h (b) 退火2h

Fig. 2 Composition profiles measured and fitting (a) 0.5h annealing (b) 2h annealing

对位置有关<sup>[11]</sup>, 而杂质分布, 其扩散系数与组分无关, 因而它的扩散系数较难精确确定. 在热处理过程中, 组分扩散方程有以下形式<sup>[4]</sup>:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x) \frac{\partial x}{\partial x} \right] \quad (2)$$

将式(2)写为数值方程, 有以下形式:

$$C_j^{n+1} = r_j^* C_{j-1}^n + (1 - 2r_j^*) C_j^n + r_j^* C_{j+1}^n + \frac{\Delta x}{4\Delta^2} (C_{j+1}^n - C_{j-1}^n) (D_{j+1}^n - D_{j-1}^n) \quad (3)$$

式(3)中有关系  $r_j^* = D_j^* \Delta x / \Delta^2$ , 其中,  $j=1, 2, 3, \dots, n+1, n=0, 1, 2, 3, \dots, N$ ;  $N$  代表积分的次数, 总的退火时间为  $N\Delta t$ ;  $j$  代表  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}$  的位置;  $\Delta$  为  $j+1$  至  $j$  处的距离.  $D_j^*$  代表  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  在时刻  $n$ 、位置  $j$  的扩散系数. 整个退火过程的组分分布变化, 可分为以下几个步骤的叠加: 步骤(1): 在初始时刻,  $n=t_0$ , 界面有一初始分布. 步骤(2): 在下一时刻,  $n=t_0 + \Delta t$ , 由于组分的互扩散, 引起组分分布的变化, 得到经过时间  $\Delta t$  后的组分分布. 步骤(3): 把  $n=t_0 + \Delta t$  时刻的组分分布作为再下一时刻的初始分布, 重复步骤(2), 并以此类推. 在数值分析计算过程中, 还必须注意方程迭代收敛的条件<sup>[12]</sup>: 对  $\Delta t \leq D^2 / 2D$ , 即积分时间  $\Delta t$  必须取得足够小, 才能保证数值计算的正确性.

Zanio<sup>[4]</sup>等根据在  $\text{HgCdTe}$  的 LPE 生长中组分梯度的变化情况, 得出扩散系数与  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的组分  $x$  有如下关系:

$$D_{\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}} (\mu\text{m}^2/\text{sec}) = 3.15 \times 10^{10} \cdot 10^{-3.53x} \cdot \exp(-2.24 \times 10^4/K) \quad (4)$$

把上述扩散系数代入扩散方程的数值计算程序中, 我们发现得到的结果与实验结果不能吻合, 因此必须对上述扩散系数进行修正.

将样品 A16 在 490°C 退火条件下的组分分布结果代入扩散方程进行数值计算, 得出:

$$D_{\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}} = 4 \times 10^{-5} \times 10^{-3 \cdot x} \quad (5)$$

用上述扩散系数结果, 对 490°C, 2h 热处理条件下的组分分布进行了计算, 发现与样品 B09

的实验结果能够较好的吻合. 图4为实验结果和用式(5)计算的理论曲线的比较. 从图4中可见, 用得出的扩散系数可以较好地再现不同退火时间的2个样品. 图4(b)中 $<7\mu\text{m}$ 范围理论曲线和实验结果有一定偏差, 这可能与高温长时间热处理导致Hg从材料表面向体内扩散有关.

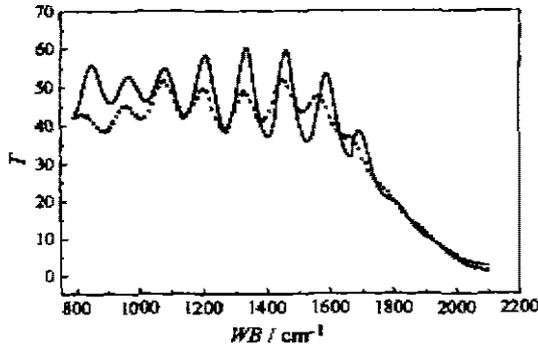


图3 红外透射曲线与理论计算  
(\* 实验 — 拟合)

Fig. 3 FTIR measured and calculated  
(\* experiment — fitting)

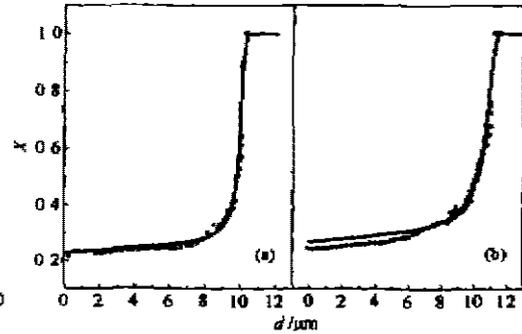


图4 实验测得组分分布  
与理论计算结果比较

(a) 退火 0.5h (b) 退火 2h

Fig. 4 Composition profiles measured and calculated  
(a) 0.5h annealing (b) 2h annealing

### 3 结论

本文利用椭偏光谱, 测量了 $490^\circ\text{C}$ 高温热处理条例下HgCdTe/CdTe界面处纵向组分分布, 测量结果用红外透射光谱进行了验证. 根据实验结果, 对Zanio等人在LPE生长实验中得出的 $D_{\text{HgCdTe}}$ 进行了修正, 得出:  $D_{\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}}(490^\circ\text{C}) = 4 \times 10^{-3} \times 10^{-3 \cdot x}$ .

致谢 作者感谢李标, 杜美蓉, 俞锦陞, 许颐璐等同志在本项工作中在技术上的帮助.

### REFERENCES

- 1 Wu O K, *et al.* Growth and properties of In- and As-doped HgCdTe by MBE, *J. Crystal Growth*, 1993, **127**:365
- 2 Bajaaj J, Arias J M, Zandian M, *et al.* Molecular epitaxial HgCdTe material characteristics and device performance: reproducibility status, *J. Elect. Mater.*, 1995, **24**:1067
- 3 K. Zanio, T. Massopush. Interdiffusion in HgCdTe/CdTe structure, *J. Elect. Mater.*, 1986, **15**:103
- 4 YANG Jian-Rong, WANG Shan-Li, HE Li, *et al.* Application of infrared transmission spectra in assessment of HgCdTe epilayers, *J. Infrared Millim Waves* (杨建荣, 王善力, 何力, 等. 红外透射光谱在HgCdTe外延薄膜性能评价中的应用. *红外与毫米波学报*), 1996, **15**(5):327
- 5 Snyder P G, Woolam J A. Modeling  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  optical constants as functions of composition, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(11):5925
- 6 WANG Shan-Li, YANG Jian-Rong, HE Li, *et al.* Real-time monitoring of growth parameters of MBE grown HgCdTe, *J. Infrared Millim Waves*. (王善力, 杨建荣, 何力, 等. 分子束外延HgCdTe材料生长参数的实时监测研究. *红外与毫米波学报*), 1998, **17**(4):287
- 7 Hougen C A. Model for infrared absorption and transmission of liquid phase epitaxy HgCdTe, *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(8):3763

- 8 CHU Jun-Hao, LI Biao, LIU Kun, TANG Ding-Yuan. Empirical rule of intrinsic spectroscopy in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**:1234
- 9 Palik E D. *Handbook of optical Constants of Solids I*, London: Academic Press, 1991
- 10 Svob L, Marfaing Y, Tribolet R, Bailly F. Influence of the mercury vapor pressure on the isothermal growth of  $\text{HgTe}$  over  $\text{CdTe}$ . *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**:4251
- 11 Djuric Z, Djinovic Z, Lazic Z. A complete quantitative model of the isothermal vapor phase epitaxy of  $(\text{Hg},\text{Cd})\text{Te}$ . *J. Electronic Materials*, 1988, **17**:223

## INTERDIFFUSION IN $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ STRUCTURE DURING THERMAL ANNEALING \*

WU Yang YANG Jian-Rong FANG Wei-Zheng WANG Shan-Li  
YU Mei-Fang QIAO Yi-Ming CHEN Xin-Qiang HE Li  
(Epitaxy Research Center for Advanced Materials, Shanghai Institute  
of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract** The composition profiles of a  $\text{HgCdTe}/\text{CdTe}$  structure under thermal annealing at  $490^\circ\text{C}$  for 0.5h and 2h, respectively, were obtained by ellipsometry measurements on the step-etched surfaces in different depths. The interdiffusion coefficient obtained by Zanio, et al. was modified based on the present results as  $D_{\text{Te},\text{Cd}_x\text{Te}}(490^\circ\text{C}) = 4 \times 10^{-3} \times 10^{-3.7x}$ .

**Key words**  $\text{HgCdTe}$  heterojunction, thermal annealing, interdiffusion.

---

\* The project supported by the National Fund for Outstanding Youth and by Shanghai Fund of Scientific Research  
Received 1998-05-11, revised 1999-01-14