

改进碲镉汞液相外延方法原位生长 正组分梯度薄膜材料

霍 勤, 韩红强, 张 诚, 焦翠灵, 王 仍, 毛铖铭, 陆 液,
陈心恬, 乔 辉*, 李向阳

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要:研究了液相外延生长条件对碲镉汞薄膜材料组分梯度的影响,建立了指导液相外延生长的理论模型。通过改变水平推舟液相外延工艺的汞损失速率,生长出具有正组分梯度的碲镉汞薄膜材料。针对这种特定条件下生长的碲镉汞外延薄膜,通过腐蚀减薄光谱测试与二次离子质谱测试证实了材料具有正组分梯度结构。与传统方法生长的具有负组分梯度的碲镉汞薄膜相比,这种薄膜材料具有相近的表面形貌与红外透射光谱曲线,且具有较高的晶体质量,其X射线衍射双晶摇摆曲线半峰宽达到28.8 arcsec。

关 键 词:碲镉汞;液相外延;组分梯度;二次离子质谱

中图分类号:TN213

文献标识码:A

Improved liquid phase epitaxy method for in-situ growth of HgCdTe with positive composition gradient

HUO Qin, HAN Hong-Qiang, ZHANG Cheng, JIAO Cui-Ling, WANG Reng, MAO Cheng-Ming,
LU Ye, CHEN Xin-Tian, QIAO Hui*, LI Xiang-Yang
(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The influence of growth conditions of liquid phase epitaxy on the composition gradient of HgCdTe was studied, and the growth model of liquid phase epitaxy (LPE) of HgCdTe was established. HgCdTe with positive composition gradient was grown by slider liquid phase epitaxy by changing the mercury loss rate. The positive composition gradient structure of HgCdTe grown under the growth condition of specific mercury loss was confirmed by corrosion thinning spectrum and secondary ion mass spectrometry (SIMS). The experimental results show that the HgCdTe with positive composition gradient had the similar surface morphology and infrared transmission spectrum curve to the traditional HgCdTe with negative composition gradient. It had high crystal quality, with a full width at half maximum (FWHM) of X-ray diffraction(XRD)double-crystal rocking curve of 28.8 arcsec.

Key words: Hg_{1-x}Cd_xTe; LPE; composition gradient; SIMS

引言

窄禁带半导体碲镉汞(HgCdTe, MCT)是一种极其重要的红外探测材料,具有一系列其他红外半导体材料无可比拟的优点,被广泛地应用于红外遥感、红外夜视、红外测温、红外报警等国防军事及国

民经济等多个领域^[1-2]。碲镉汞外延薄膜材料的主要生长工艺包括液相外延(LPE)、有机化学气相沉积(MOCVD)和分子束外延(MBE)等,其中液相外延工艺(LPE)由于具有设备成本相对较低、生长过程接近于热力学平衡、薄膜缺陷密度低、结晶质量高等优点,是目前生长制备大面积、高组分均匀性、高

收稿日期:2023-07-31,修回日期:2023-10-28

基金项目:国家自然科学基金国家重大科研仪器研制项目(12227901)

Foundation item: Supported by the National Natural Science Foundation of China (12227901)

作者简介(Biography): 霍勤(1990-),男,四川射洪人,副研究员,博士,主要研究方向为红外探测器材料生长和性能表征。E-mail: huokin@mail.sitp.ac.cn

*通讯作者(Corresponding author): E-mail: qiaohui@mail.sitp.ac.cn

Received date: 2023-07-31, revised date: 2023-10-28

质量碲镉汞单晶薄膜的重要方法^[3]。

由于液相外延本身生长工艺特点的原因,液相碲镉汞薄膜材料纵向(即生长方向)组分存在一定的梯度分布,从已有的文献报道来看,未对碲镉汞组分梯度进行明确的定义,均默认碲镉汞外延材料的组分梯度是指从衬底到表面的Cd组分越来越小的组分分布,组分梯度值均以其绝对值进行表示^[4-5]。在本论文中,为明确组分梯度的方向,将如图1(a)所示的从薄膜材料内部到表面Cd组分逐渐升高的组分分布定义为正组分梯度分布,其组分梯度数值以正数表示;与之对应,将如图1(b)所示的从薄膜材料内部到表面Cd组分逐渐降低的组分分布类型定义为负组分梯度分布,其组分梯度数值以负数表示。通常认为,碲镉汞液相外延材料均为负组分梯度结构^[6-7],就作者所知,截至目前国内外尚未报道过采用液相外延工艺直接原位生长出正组分梯度碲镉汞材料的相关研究。

碲镉汞材料中的渐变组分梯度会沿导带和价带的带边分别形成一准静态电场,这一电场会影响材料中载流子的分布和输运,从而对碲镉汞器件的探测性能产生影响^[8]。崔宝双等人研究了液相外延碲镉汞薄膜纵向负组分梯度分布对红外探测器响应光谱的影响^[9];桑茂盛等人研究了液相外延碲镉汞负组分梯度对高速室温非制冷中波红外碲镉汞探测器响应速度的影响^[10];徐国庆等人利用去碲锌镉衬底工艺研究了大Cd组分梯度对碲镉汞光伏器件性能的影响^[11]。当碲镉汞外延材料中的组分梯度为负时,准静态电场会驱使光生载流子同时向表面运动,如图1(b)所示,这一效应一方面有利于提高背入射光伏器件的量子效率^[12],另一方面电子和空穴在表面的同时聚集会提高复合速率从而降低少子寿命,增加器件的表面漏电流,不利于高性能低暗电流光伏探测器的制备^[13-14]。针对此问题国内外研究者普遍采用的解决方案是在负组分梯度碲镉汞材料表面生长一层宽禁带碲镉汞层,这样就在界面处形成载流子势垒以提高少子寿命^[15-17],又或者如Pal等人^[18]和王溪^[19]采用碲化镉钝化退火工艺在负组分梯度碲镉汞薄膜表面形成一正组分梯度渐变层以阻滞光生载流子向表面运动。不论哪种方案都大大增加了工艺复杂度,处理不当很容易会引入新的界面缺陷从而起到反作用,因此工艺细节均为各研究单位的核心技术诀窍。

为制备高性能低暗电流的光伏探测器,降低材

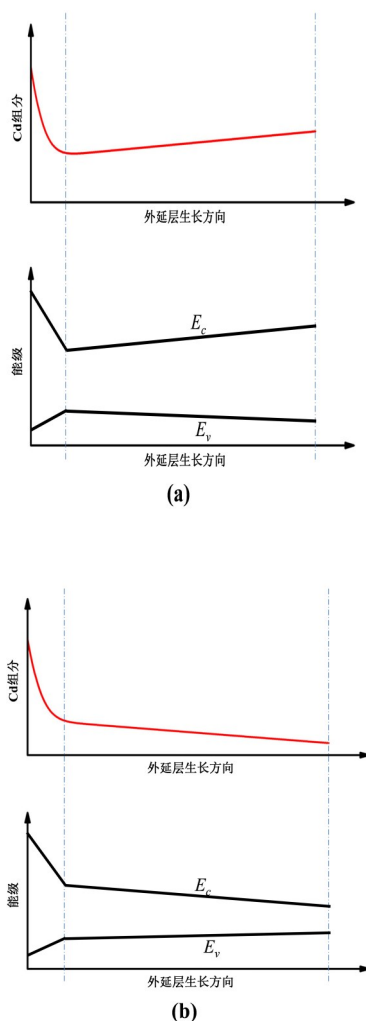


图1 碲镉汞材料组分分布和能带结构示意图(a)正组分碲镉汞材料组分分布和能带结构示意图;(b)负组分碲镉汞材料组分分布和能带结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of component distribution and band structure of HgCdTe. (a) Schematic diagram of composition distribution and band structure of HgCdTe with positive composition gradient; (b) Schematic diagram of composition distribution and band structure of HgCdTe with negative composition gradient

料表面钝化难度,采用如图1(a)所示的正组分梯度结构显然更为有利。本文基于热力学平衡状态结晶过程建立了碲镉汞薄膜材料的液相外延生长模型,定量计算了生长工艺参数对碲镉汞液相外延组分分布的影响,首次报道了液相外延生长的正组分梯度碲镉汞材料,并与负组分梯度碲镉汞材料进行了对比研究。文章首先介绍了碲镉汞液相外延生长模型,应用该模型可以计算不同生长工艺对薄膜

材料组分分布的影响,为器件设计提供参考,也可以根据器件需要直接设计生长工艺外延生长所需组分与组分梯度的薄膜材料。随后,介绍了碲镉汞材料的水平推舟液相外延生长工艺,利用液相外延生长了正组分梯度和负组分梯度碲镉汞薄膜材料;对两种组分梯度碲镉汞薄膜材料进行了X射线双晶衍射(XRD)、傅里叶变换透射红外光谱(FTIR)与二次离子质谱(SIMS)等测试,研究了薄膜材料的晶体质量,对纵向组分分布进行了表征。文章最后进行了总结和展望。

1 液相外延的生长机理和理论模型

在液相外延的生长工艺过程中,外延材料的组分主要取决于碲镉汞母液熔体中Cd组分与Hg组分的相对比值。在生长工艺中,有两个影响Cd/Hg比的过程在同时发生:一是晶体生长过程中的组分分凝,由于Cd组分的分凝系数 $K_{Cd}>1$,因此随着生长过程进行,母液中Cd组分消耗更快,Cd/Hg比逐渐降低;二是母液的泄露导致母液中出现Hg损失,从而导致Cd/Hg比增加。这两者的效果是相消的。通常认为分凝效应起主导作用,随着生长的进行,母液中的Cd/Hg比越来越小,相应地,碲镉汞薄膜从衬底界面处到表面的Cd组分也越来越小,因此,液相外延生长的碲镉汞薄膜一般具有负组分梯度结构^[7]。

在抓住组分分凝过程与汞损失过程这对主要矛盾的前提下,本文对液相外延生长过程进行定量化计算,研究了生长条件对薄膜材料组分梯度的影响。文章中假定高温熔体中碲镉汞等原子扩散系数非常大,即生长过程主要受结晶过程控制而不受扩散过程控制,这样的假设大大简化了计算,并由此建立了液相外延生长模型,由该模型可以得到:

生长控制方程:

$$\frac{\partial n_{Cd}}{\partial t} = -\frac{v \cdot S \cdot \rho_{gHgCdTe} \cdot x}{M_{HgCdTe}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_{Hg}}{\partial t} = -\frac{v \cdot S \cdot \rho_{gHgCdTe} \cdot (1-x)}{M_{HgCdTe}} - f_g \cdot m_{HgCdTe}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_{Te}}{\partial t} = -\frac{v \cdot S \cdot \rho_{gHgCdTe}}{M_{HgCdTe}}, \quad (3)$$

母液中Cd, Hg, Te元素含量:

$$C_{Cd} = \frac{n_{Cd}}{n_{Cd} + n_{Hg} + n_{Te}}, \quad (4)$$

$$C_{Hg} = \frac{n_{Hg}}{n_{Cd} + n_{Hg} + n_{Te}}, \quad (5)$$

$$C_{Te} = \frac{n_{Te}}{n_{Cd} + n_{Hg} + n_{Te}}, \quad (6)$$

初始条件:

$$n_{Cd0} = m_{HgCdTe} \cdot C_{Cd0}, \quad (7)$$

$$n_{Hg0} = m_{HgCdTe} \cdot C_{Hg0}, \quad (8)$$

$$n_{Te0} = m_{HgCdTe} \cdot C_{Te0}, \quad (9)$$

其中, n_{Cd} , n_{Hg} 和 n_{Te} 分别为对应时刻母液中Cd元素, Hg元素和Te元素的物质的量, C_{Cd} , C_{Hg} 和 C_{Te} 分别为对应时刻母液中Cd元素, Hg元素和Te元素的相对含量, v 为晶体界面推进速率即生长速率, S 为薄膜表面面积, x 为碲镉汞材料对应时刻对应厚度的Cd元素组分, ρ_{HgCdTe} 为相应组分的碲镉汞材料密度, M_{HgCdTe} 为相应碲镉汞材料的摩尔质量, m_{HgCdTe} 为母液的质量, f_g 为汞损失速率, n_{Cd0} , n_{Hg0} , n_{Te0} 与 C_{Cd0} , C_{Hg0} , C_{Te0} 分别为所称取的母液中Cd元素, Hg元素和Te元素的物质的量与相对含量。

外延生长的速率 v 与液体过冷度有关,即

$$v = k(T_g - T_l), \quad (10)$$

$$T_l = T_0 - \alpha \cdot t, \quad (11)$$

式中, k 为生长比例系数, T_g 为结晶温度, T_l 为实时温度, T_0 为生长起始温度, α 为降温速率, t 为生长时间。

外延材料的组分 x 和结晶温度 T_g 与母液配比相关,根据Wermke经验公式^[20]:

$$x = -1893.93 \cdot C_{Cd}^2 + 10795.4 \cdot C_{Hg}^2 - 85.44471 \cdot C_{Cd} \cdot C_{Hg} + 70.4788 \cdot C_{Cd} - 4.7524 \cdot C_{Hg} + 0.3677 \quad (12)$$

$$T_g = 72590 \cdot C_{Cd}^2 - 4732 \cdot C_{Hg}^2 + 11714 \cdot C_{Cd} \cdot C_{Hg} + 3203 \cdot C_{Cd} + 1990 \cdot C_{Hg} + 233, \quad (13)$$

从以上模型可以看出,汞损失速率、降温速率、母液质量以及衬底尺寸等因素均会对液相外延生长过程产生影响,因此可以通过调节以上工艺参数对组分梯度进行调控。

应用以上液相外延生长模型,计算了不同生长工艺参数下液相外延碲镉汞薄膜材料的纵向组分分布情况。图2反映了汞损失速率对薄膜材料组分分布的影响,母液配比为($Hg_{0.935}Cd_{0.065}Te_{0.157}$)_{0.8423},生长开始前补汞1.9%,在维持降温速率为0.2 °C/min不变的条件下,生长时母液汞损失速率分别为-0.01 %/min、0 %/min、0.01 %/min、0.02 %/min、0.03 %/min和0.04 %/min时组分梯度平均值分别为-12.4 cm⁻¹、-9 cm⁻¹、-4.9 cm⁻¹、0.2 cm⁻¹、6.9 cm⁻¹和16.7 cm⁻¹;汞损失速率较小时,薄膜材料为纵向负组分梯度分布,随着汞损失速率的增大,薄膜材料的负组分梯度绝对值不断降低,并在0.02 %/min时

发生反转,薄膜材料纵向组分转向正组分梯度分布,随着汞损失速率的进一步扩大,正组分梯度进一步增大。图3(a)反映了降温速率对正组分梯度碲镉汞薄膜材料组分分布的影响,母液配比为 $(\text{Hg}_{0.935}\text{Cd}_{0.065}\text{Te}_{0.157})_{0.8423}$,生长开始前补汞1.9%,在维持生长时母液汞损失速率为0.035 %/min不变的条件下,降温速率为0.15 °C/min、0.2 °C/min、0.3 °C/min和0.4 °C/min时的组分梯度平均值分别为18.8 cm^{-1} 、11.3 cm^{-1} 、5.5 cm^{-1} 和2.8 cm^{-1} ;随着降温速率的增大,正组分梯度薄膜材料组分梯度不断减小,但始终保持正组分梯度分布。图3(b)反映了降温速率对负组分梯度碲镉汞薄膜材料组分分布的影响,母液配比为 $(\text{Hg}_{0.935}\text{Cd}_{0.065}\text{Te}_{0.157})_{0.8423}$,为使图3(a)与图3(b)所计算的碲镉汞薄膜材料具有相近的组分变化区间和表观组分,图3(b)中所计算的外延工艺生长开始前补汞1%,在维持生长时母液汞损失速率为0.005 %/min不变的条件下,降温速率为0.1 °C/min、0.2 °C/min、0.3 °C/min和0.4 °C/min时的组分梯度平均值分别为-5.9 cm^{-1} 、-7.3 cm^{-1} 、-7.8 cm^{-1} 和-8.1 cm^{-1} ;随着降温速率的增大,薄膜材料始终维持负组分梯度分布,且组分梯度绝对值不断增大。从以上理论计算结果可以看出,可以依据液相外延生长模型设计工艺参数生长所需组分梯度的薄膜材料,通过调节汞损失速率和降温速率,对碲镉汞薄膜材料的组分分布进行调控。尤为重要的,该生长模型显示,通过对液相外延生长工艺进行调控,能够外延生长得到具有正组分梯度的碲镉汞薄膜材料。

2 不同组分梯度碲镉汞薄膜材料的液相外延生长

2.1 生长设备与工艺

本实验所采用的碲镉汞衬底为通过布里奇曼法生长的碲镉汞单晶材料切割而成,切割方向为(111)方向,衬底尺寸为25 mm×25 mm,外延生长采用水平推舟外延生长技术,母液配比为 $(\text{Hg}_{0.935}\text{Cd}_{0.065}\text{Te}_{0.157})_{0.8423}$,薄膜材料表观组分目标为0.270,样品A采用大汞损失生长工艺,汞损失速率为0.035 %/min,生长开始前通过HgTe槽补汞1.9%,外延生长开始温度为480 °C,降温速率为0.2 °C/min,生长时间为50 min,根据上文理论计算,此工艺条件下外延生长的碲镉汞薄膜材料平均组分梯度为11.3 cm^{-1} ;作为对照实验,样品B采用常规生长工艺,汞损失速率为0.005 %/min,生长开始前

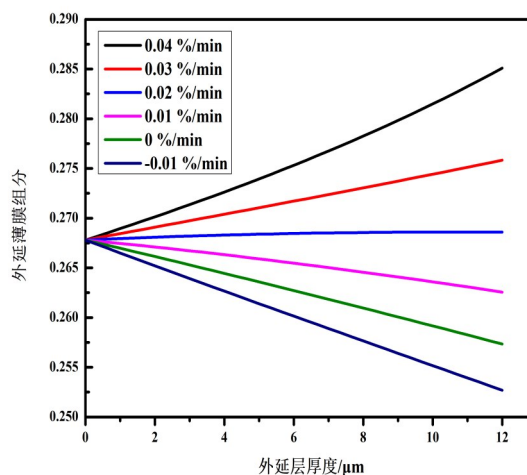


图2 汞损失速率对碲镉汞薄膜组分分布的影响

Fig. 2 The Effect of mercury loss rate on the composition distribution of HgCdTe films

通过HgTe槽补汞1%,外延开始温度为480 °C,降温速率为0.2 °C/min,生长时间为50 min,根据上文理论计算,此工艺条件下外延生长的碲镉汞薄膜材料平均组分梯度为-7.3 cm^{-1} 。

2.2 生长结果

根据提出的生长模型,通过对液相外延工艺参数进行调控生长出了不同组分梯度的碲镉汞材料,图4(a)、图4(b)为液相外延薄膜材料样品照片,可以看出样品A和样品B均表面平整,无宏观缺陷;图4(c)、图4(d)为液相外延薄膜样品在Normarski偏光显微镜下放大200倍的液相外延材料表面形貌,两个样品均有明显的表面波纹,这些表面波纹是由液相外延生长过程中的生长台阶所造成的,二者表面波纹的疏密程度接近,均较为稀疏,两个样品在图示区域内均无表面缺陷,镜检结果显示,二者的缺陷密度均小于5 cm^{-2} 。以上结果说明大汞损失生长条件下所生长的碲镉汞薄膜材料同样具有良好的表面形貌,也说明无法从表面形貌上区分正组分梯度碲镉汞薄膜材料与负组分梯度碲镉汞薄膜材料。

3 正组分梯度和负组分梯度碲镉汞外延材料的对比分析

3.1 测试设备和测试条件

在测试前,对表面进行机械抛光和化学机械抛光,去除表面损伤层,在生长前进一步使用0.5 %的

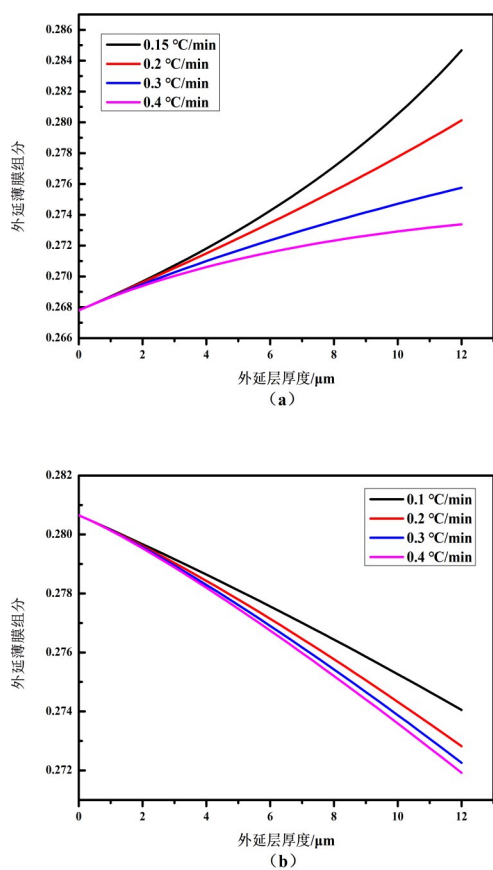


图3 降温速率对碲镉汞组分分布的影响 (a)降温速率对正组分梯度碲镉汞组分分布的影响;(b)降温速率对负组分梯度碲镉汞组分分布的影响

Fig. 3 The Effect of mercury loss rate on the composition distribution of HgCdTe. (a) The Effect of mercury loss rate on the composition distribution of HgCdTe with positive composition gradient; (b) The Effect of mercury loss rate on the composition distribution of HgCdTe with negative composition gradient

溴乙醇溶液腐蚀 30 s 以获得新鲜表面。

本文中使用 Varian 3100 FI-IR 红外光谱仪测试薄膜材料的室温红外透射光谱,根据红外透射光谱计算出外延薄膜材料组分和厚度;使用 Olympus STM6 偏光光学显微镜对薄膜表面形貌进行观察;使用 Cameca IMS 4F 二次离子质谱仪对薄膜材料的纵向组分分布进行测试;使用 Phillips X'pert 高分辨 X 射线衍射仪对薄膜材料的晶体质量进行评价,衍射晶面为(333)面。

3.2 测试结果讨论

3.2.1 XRD 测试结果分析

HRXRD 是分析晶体质量的重要手段,我们可以通过双晶摇摆曲线的半峰全宽(FWHM)来对晶体

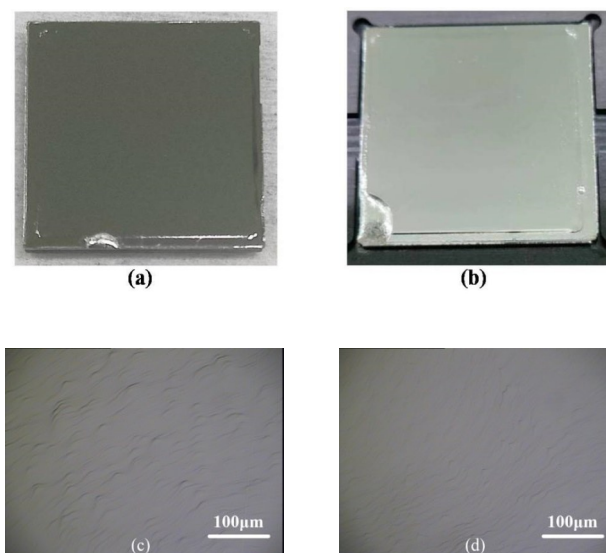


图4 碲镉汞薄膜材料照片 (a)正组分梯度碲镉汞薄膜材料照片;(b)负组分梯度碲镉汞薄膜材料照片;(c)正组分梯度碲镉汞薄膜材料的表面显微形貌;(d)负组分梯度碲镉汞薄膜材料的表面显微形貌

Fig. 4 Photo of HgCdTe. (a) Photo of HgCdTe with positive composition gradient; (b) Photo of HgCdTe with negative composition gradient; (c) Surface morphology of HgCdTe with positive composition gradient; (d) Surface morphology of HgCdTe with negative composition gradient

的结晶质量进行表征。图5分别为样品A与样品B的XRD ω -扫描摇摆曲线。测试结果显示,样品A与样品B的FWHM分别为28.8 arcsec与24.1 arcsec,与国内外报道的先进水平相当^[21],说明大汞损失液相外延生长工艺与常规液相外延生长工艺所生长的碲镉汞薄膜均具有较高的晶体质量。28.8 arcsec的半峰全宽说明经过多次优化后的大汞损失液相外延生长工艺在较大汞损失的生长条件依旧维持了近平衡生长模式,所生长的薄膜晶体质量相比于常规液相外延生长工艺并未降低。

3.2.2 透射红外光谱分析

图6(a)为样品A与样品B的红外透射光谱曲线,通过红外透射曲线可以计算出样品的厚度与表面组分,样品A的厚度为9 μm ,Cd组分为0.272,样品B的厚度为10.8 μm ,Cd组分为0.275。从图中可以看出,两条曲线从起峰处到吸收边都极为接近。进一步对红外透射曲线进行归一化处理,可以发现在经过归一化处理之后两条曲线的吸收边完全重合,说明正组分梯度碲镉汞薄膜材料的光学性质与负组分梯度碲镉汞薄膜材料一致。以上结果

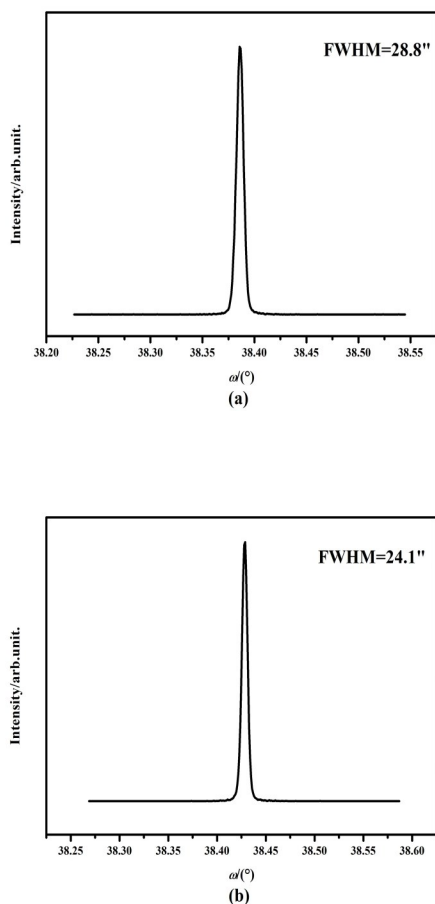


图5 碲镉汞 XRD 双晶摇摆曲线 (a)正组分梯度碲镉汞 XRD 双晶摇摆曲线;(b)负组分梯度碲镉汞 XRD 双晶摇摆曲线

Fig.5 The ω -scan HRXRD rocking curve of HgCdTe. (a) The ω -scan HRXRD rocking curve of HgCdTe with positive composition gradient; (b) The ω -scan HRXRD rocking curve of HgCdTe with negative composition gradient

也说明无法通过红外透射曲线拟合等手段对碲镉汞薄膜材料内部的纵向组分分布的方向进行分辨,必须采用更加直接和更具直观物理含义的测试手段对碲镉汞薄膜材料内部的纵向组分分布进行研究。

3.2.3 剥层腐蚀光谱测试结果分析

对碲镉汞薄膜进行腐蚀减薄,在不同厚度下测试薄膜材料红外透射光谱的剥层光谱测试手段是对碲镉汞薄膜材料组分梯度进行分析的常用手段。我们采用剥层光谱测试的手段分别对样品 A 和样品 B 的内部组分分布进行分析。

图7分别为样品 A 和样品 B 三次腐蚀剥层光谱

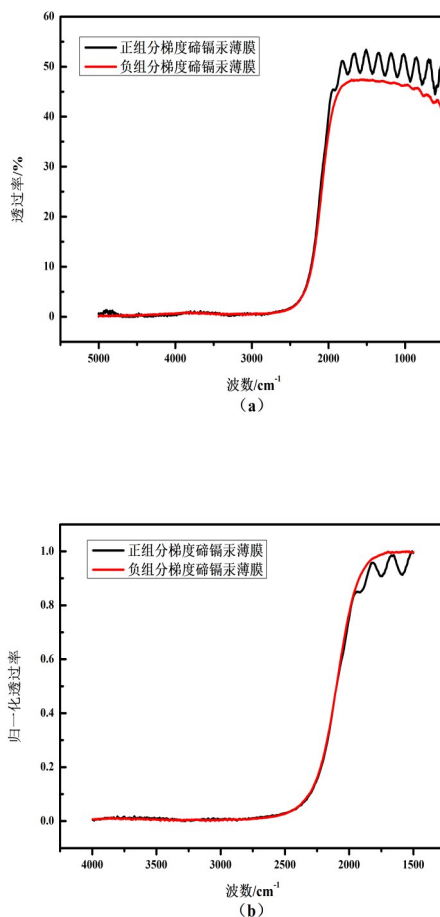


图6 碲镉汞薄膜材料红外透射光谱 (a)液相外延碲镉汞薄膜材料红外透射光谱;(b)归一化液相外延碲镉汞薄膜材料红外透射光谱

Fig.6 Infrared transmission spectra of HgCdTe. (a) Infrared transmission spectra of HgCdTe LPE material; (b) Normalized infrared transmission spectra of HgCdTe LPE material

的红外透射光谱图。样品 A 为正组分梯度材料,其从内向外 Cd 组分逐渐上升,表面为除组分互扩散区以外纵向最短组分,随着剥层腐蚀实验的进行,表面短波组分被去除,材料内部的长波组分对红外光的吸收不受影响,减薄前被该长波组分吸收的波段依旧被吸收,薄膜材料最短可完全透过波长保持不变,反映在图 7(a)中,随着减薄的进行红外透过曲线吸收边长波侧基本保持不变(图中 α 区域),吸收边移动也相对较小,从 α 区域的放大图中可以看出,样品 A 第三次腐蚀后的透射曲线在 70 % 透过率处相比腐蚀前仅向左移动 30 cm^{-1} ;但是腐蚀减薄也会导致吸收深度减小,从而使部分波段的透过率略微

上升,反映在图 7(a)中即为透射光谱起峰处(图中 β 区域)随着腐蚀减薄的进行发生一定的上抬。样品 B 为负组分梯度材料,从内向外其 Cd 组分逐渐降低,表面为相对最长组分,随着剥层腐蚀实验的进行,长波组分被去除,每一次腐蚀减薄之后,都会有减薄前会被该长波组分吸收的相对较长波段被透过,最短可完全透过波长也会不断向短波方向变化,反映在图 7(b)中,即可看出其吸收边整体不断向左,即向短波方向移动,从 α 区域的放大图中可以看出,样品 B 第三次腐蚀后的透射曲线在 70 % 透过率处相比腐蚀前向左移动了 60 cm^{-1} ,这也是碲镉汞液相外延薄膜剥层腐蚀实验最常见的结果^[22]。该实验结果体现了正组分梯度碲镉汞薄膜的独特光谱特点,同时也提供了一条检测薄膜材料组分梯度结构的途径。

3.2.4 SIMS 测试结果分析

采用 SIMS 测试进一步对薄膜材料的纵向组分分布结构进行分析,图 8(a)和图 8(b)分别为样品 A 和样品 B 的 SIMS 测试结果。

液相外延薄膜材料的组分分布主要由两个区域构成,其一是靠近碲锌镉衬底受互扩散行为控制的互扩散区,Cd 组分从衬底界面到薄膜材料内部急剧减小,越靠近衬底 Cd 组分降低速度越快,互扩散区的厚度主要受生长温度与生长时间影响,生长温度越高,生长时间越长,互扩散区也相应的更厚,在通常的液相外延生长条件,互扩散区一般为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 厚,互扩散区的 Cd 组分相对较高,对于大部分红外波段均不吸收,因此对薄膜材料光子吸收的影响较小;其二是远离衬底-薄膜界面受液相外延生长控制的线性组分区,线性组分区 Cd 组分变化较缓,近似呈线性分布,故称线性组分区,线性组分区内 Cd 组分相对较低,红外光子吸收主要发生在线性组分区,文献中讨论的组分梯度一般指线性组分区的平均组分梯度。与诸多文献报道相同,样品 B 具有典型的纵向负组分梯度分布结构^[15-16,23-24],如图 8(b)所示,衬底界面到薄膜表面样品 A 中 Cd 组分先是在互扩散区内快速减小,进入线性组分区后,Cd 组分减小速度大幅变缓但依旧随厚度增大而减小,线性组分区内平均组分梯度为 -6.8 cm^{-1} 。而样品 A 的纵向组分分布则表现出不同,如图 8(a)所示,从衬底界面到薄膜表面样品 A 中 Cd 组分先是在互扩散区内快速减小,进入线性组分区后,Cd 组分开始随厚度增大,线性组分区内平均组分梯度为 12.4 cm^{-1} ,以

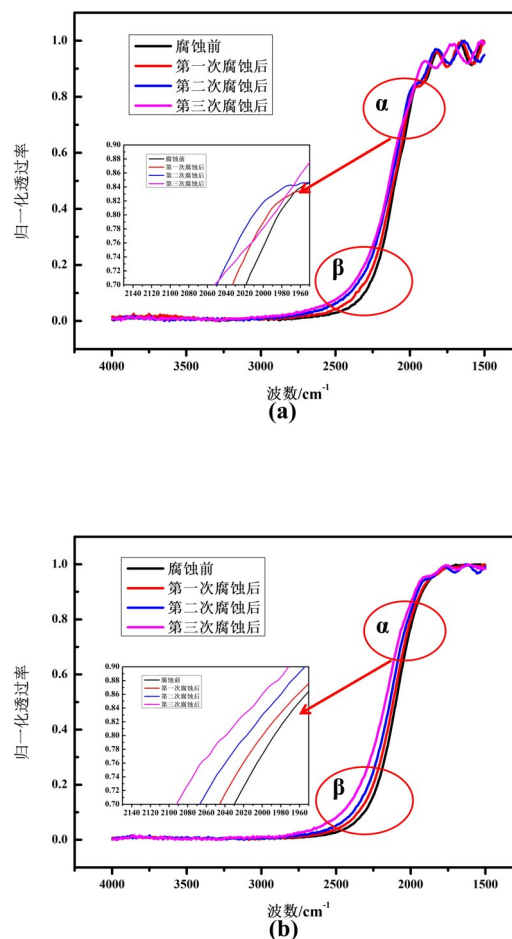


图 7 碲镉汞薄膜剥层腐蚀红外透射光谱。(a)正组分梯度碲镉汞薄膜剥层腐蚀红外透射光谱;(b)负组分梯度碲镉汞薄膜剥层腐蚀红外透射光谱

Fig. 7 Infrared transmission spectra of HgCdTe after etching treatment. (a) Infrared transmission spectra of HgCdTe with positive composition gradient after etching treatment; (b) Infrared transmission spectra of HgCdTe with negative composition gradient after etching treatment

上实验结果明确表明样品 A 具有正组分梯度结构。将 SIMS 测试结果与应用我们提出的液相外延生长模型所计算出的薄膜材料纵向组分分布进行对比,如图 6(a)所示,样品 A 所对应的工艺理论组分梯度为 11.3 cm^{-1} ,如图 6(b)所示,样品 B 所对应的生长工艺理论组分梯度为 -7.3 cm^{-1} ,均与 SIMS 测试结果具有极高的吻合度,证实了所建立的液相外延生长模型具有良好的准确性和实用性。应用该模型可以通过生长工艺计算薄膜材料的组分梯度,为器件设计提供参考,也能根据器件设计需要,直接设

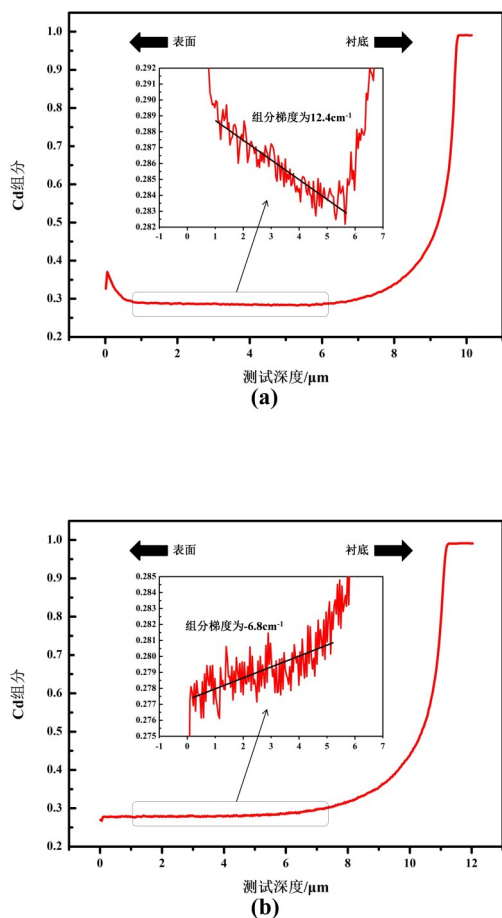


图8 碲镉汞薄膜SIMS测试结果 (a)正组分梯度碲镉汞SIMS测试结果; (b)负组分梯度碲镉汞SIMS测试结果

Fig. 8 SIMS profile of HgCdTe. (a) SIMS profile of HgCdTe with positive composition gradient; (b) SIMS profile of HgCdTe with negative composition gradient

计工艺参数生长所需组分与组分梯度的薄膜材料。

4 结论

本文研究了液相外延生长条件对碲镉汞薄膜材料组分梯度的影响,建立了液相外延生长模型,并由此计算了多种生长工艺条件下,碲镉汞薄膜材料的纵向组分分布。计算结果揭示了,对液相外延生长工艺进行调控,在较大汞损失的条件下进行外延生长,能够外延生长得到具有正组分梯度的碲镉汞薄膜材料。分别采用大汞损失生长工艺与常规生长工艺,水平推舟液相外延生长了碲镉汞薄膜。对薄膜材料的晶体质量、表面形貌和组分分布进行了表征,XRD测试结果表明正组分梯度碲镉汞薄膜

半峰全宽为28.8 arcsec,具有较高晶体质量。腐蚀减薄透射光谱实验结果表明大汞损失生长条件下外延生长的碲镉汞薄膜减薄光谱测试结果迥异于常规液相外延工艺所生长的碲镉汞薄膜,该异常能够通过汞损失生长条件下外延生长的碲镉汞薄膜具有正组分梯度纵向组分分布得到解释。SIMS测试结果证实大汞损失生长条件下外延生长的碲镉汞薄膜具有正组分梯度纵向组分分布,测得的组分分布结果与通过模型计算得到的组分分布结果吻合良好,验证了液相外延生长模型的有效性和实用性。

本论文的研究表明,能够采用水平推舟液相外延手段直接原位液相外延生长得到正组分梯度的碲镉汞薄膜材料,其晶体质量与负组分梯度液相外延碲镉汞薄膜相当,为制备低暗电流光伏探测器开辟了新的技术途径。

References

- [1] Rogalski A. History of infrared detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2012, **20**(3): 279–308.
- [2] Hu Wei-Da, Ye Zhen-Hua, Liao Lei, et al. 128×128 long-wavelength/mid-wavelength two-color HgCdTe infrared focal plane array detector with ultralow spectral cross talk [J]. *Optics Letters*, 2014, **39**: 5130–5133.
- [3] Gravrand O, Destefanis G, Bisotto S, et al. Issues in HgCdTe research and expected progress in infrared detector fabrication [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42** (11): 3349–3358.
- [4] Wang Qing-Xue, Wei Yan-Feng, Yang Jian-Rong, et al. Effect of LPE-HgCdTe composition on uniformity on infrared transmission spectra [J]. *Journal of Semiconductors*. (王庆学, 魏彦锋, 杨建荣, 等. 液相外延 HgCdTe 薄膜组分均匀性对红外透射光谱的影响 [J]. *半导体学报*), 2005, **26**(5): 904–909.
- [5] Hougen C A. Model for infrared absorption and transmission of liquid-phase epitaxy HgCdTe [J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, **66**(8): 3763–3766.
- [6] Rosenfeld D, Garber V, Ariel V, et al. Compositionally graded HgCdTe photodiodes: Prediction of spectral response from transmission spectrum and the impact of grading [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24** (9): 1321–1328.
- [7] Yang Jian-Rong. Physics and technology of HgCdTe materials [M]. National Defense Industry Press, 2012. (杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 国防工业出版社, 2012.)
- [8] Singh A, Shukla A K, Pal R. Performance of graded band gap HgCdTe avalanche photodiode [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2017, **64**(3): 1146–1152.
- [9] Cui Bao-Shuang, Wei Yan-Feng, Sun Quan-Zhi, et al. Effect of composition distribution in the HgCdTe film on spectral response of device [J]. *J. Infrared Millim. Waves*. (崔宝双, 魏彦锋, 孙权志, 等. HgCdTe 薄膜材料组分分布对器件响应光谱的影响 [J]. *红外与毫米波学报*),

- 2013, **32**(03): 225–230.
- [10] Sang Mao-Sheng, Xu Guo-Qing, Qiao Hui, *et al.* High speed uncooled MWIR infrared HgCdTe photodetector based on graded bandgap structure [J]. *J. Infrared Millim. Waves.* (桑茂盛, 徐国庆, 乔辉, 等. 基于梯度能带结构的高速非制冷中波红外HgCdTe探测器 [J]. *红外与毫米波学报*), 2022, **41**(06): 972–979.
- [11] Xu Guo-Qing, Wang Reng, Chen Xin-Tian, *et al.* Study on photoelectric characteristics of compositionally graded HgCdTe detector [J]. *J. Infrared Millim. Waves.* (徐国庆, 王仍, 陈心恬, 等. 具有组分梯度的HgCdTe探测器光电特性 [J]. *红外与毫米波学报*), 2023, **42**(03): 285–291.
- [12] Lee D L. Modeling of optical response in graded absorber layer detectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1423–1428.
- [13] Liu ling-Feng. Formation techniques of HgCdTe dual-band micro-mesa arrays [D]. University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Technical Physics), 2020. (刘棱枫. 碲镉汞双色微台面芯片的成形技术 [D]. 中国科学院大学(中国科学院上海技术物理研究所), 2020.)
- [14] Hu Wei-Da, Chen Xiao-Shuang, Ye Zhen-Hua, *et al.* A hybrid surface passivation on HgCdTe long wave infrared detector with in-situ CdTe deposition and high-density Hydrogen plasma modification [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**: 091101.
- [15] Bratt P R, Johnson S M, Rhiger D R, *et al.* Historical perspectives on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems [J]. *Proc. of SPIE*, 2009, **7298** (72982U): 1–35.
- [16] Lovecchio P, Wong K, Parodos T, *et al.* Advances in liquid phase epitaxial growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ for SWIR through VLWIR photodiodes [J]. *Proc. of SPIE*, 2004, **5564**: 65–72.
- [17] Tian Zhen, Song Shu-Fang, Xing Yan-Lei, *et al.* Research on preparation of very-long-wavelength infrared focal plane arrays [J]. *Laser and Infrared.* (田震, 宋淑芳, 邢艳蕾, 等. 甚长波碲镉汞红外探测器制备研究 [J]. *激光与红外*), 2022, **52**(10): 1527–1531.
- [18] Pal R, Malik A, Srivastav V, *et al.* Compositionally graded interface for passivation of HgCdTe photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(10): 1793–1800.
- [19] Wang Xi. Fabrication and characterization of 12.5 μm long wave infrared detector [D]. University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Technical Physics), 2018. (王溪. 12.5 μm 长波碲镉汞红外探测器制备与表征 [D]. 中国科学院大学(中国科学院上海技术物理研究所), 2018.)
- [20] Wermke A, Boeck T, Gbel T, *et al.* Thermodynamic investigations on the liquid phase epitaxy of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ layers [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1992, **121**(4): 571–578.
- [21] Kong Jin-Chen, Song Lin-Wei, Qi Wen-Bin, *et al.* Progress in LPE growth of HgCdTe at Kunming Institute of Physics [J]. *Infrared Technology.* (孔金丞, 宋林伟, 起文斌, 等. 昆明物理研究所大面积水平推舟液相外延碲镉汞薄膜技术进展 [J]. *红外技术*), 2023, **45**(02): 111–122.
- [22] Gu Reng-Jie, Zhang Chuan-Jie, Yang Jian-Rong, *et al.* Evaluation of the composition profile of HgCdTe LPE films by IR transmission spectrum [J]. *Journal of semiconductors.* (顾仁杰, 张传杰, 杨建荣, 等. HgCdTe 液相外延材料组分分布的红外透射光谱评价技术 [J]. *半导体学报*), 2008(03): 534–538.
- [23] Wu Yan, Yang Jian-Rong, Fang Wei-Zheng, *et al.* Interdiffusion in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ structure during thermal annealing [J]. *J. Infrared Millim. Waves.* (巫艳, 杨建荣, 方维政, 等. 热处理过程中 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}$ 界面互扩散研究 [J]. *红外与毫米波学报*), 1999(02): 9–13.
- [24] Fulk C, Parodos T, Lamarre P, *et al.* Critical thickness of exponentially and linearly graded HgCdTe/CdZnTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(8): 1690–1697.