

# HgCdTe 液相外延材料组分分布的红外透射光谱评价技术

顾仁杰<sup>†</sup> 张传杰 杨建荣 陈新强 魏彦峰

(中国科学院上海技术物理研究所 材料器件研究中心, 上海 200083)

**摘要:** 对红外透射光谱法测定 HgCdTe 液相外延材料纵向组分分布技术进行了深入的研究. 红外透射光谱的理论计算采用了王庆学提出的组分分布模型, 并考虑了光穿越组分梯度区时产生的干涉效应. 通过测量同一样品在不同外延层厚度下的一组红外透射光谱, 该方法的有效性得到了实验验证. 进一步对组分模型中参数(即外延总厚度、组分互扩散区厚度、材料表面组分和 HgCdTe 层组分梯度)的拟合方法进行了讨论, 并确定了各拟合参数的拟合精度. 结果显示, 该方法可作为测定 HgCdTe 液相外延材料组分特性的一种有效的测试评价技术.

**关键词:** HgCdTe; LPE; 红外透射光谱; 纵向组分梯度

**PACC:** 5270K; 7280E; 7360F

**中图分类号:** TN04

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)03-0534-05

## 1 引言

经过 20 年的发展, HgCdTe 红外焦平面材料和器件已广泛进入工程化应用, HgCdTe 材料和器件制备技术的进一步发展主要集中在以大规模和多色为特征的第三代红外焦平面技术上. 但同时, 难度较大的长波 HgCdTe 红外焦平面材料和器件制备技术仍在发展和完善之中. 从目前发展趋势来看, 中短波红外焦平面器件将朝着适合于大规模低成本的 HgCdTe 异质衬底外延技术方向发展<sup>[1]</sup>, 而长波和甚长波红外焦平面器件仍将依赖高性能的 HgCdTe 液相外延材料<sup>[2]</sup>.

由于材料本身和工艺因素等原因, HgCdTe 外延材料的组分存在着一定的纵向梯度分布. 研究发现适当的组分梯度有利于少数载流子向结区扩散, 以提高少子扩散长度<sup>[3]</sup>, 这一点对红外探测器是有利的. 但是, 组分梯度的存在对探测器(尤其是长波)的响应率和响应波段特性也会产生明显的影响. 因此, 在材料制备工艺中, 需要对 HgCdTe 材料的组分分布特性进行精确的测量, 以实现对其器件的响应光谱的准确控制.

HgCdTe 外延材料纵向组分分布的测量有很多种方法, 如可用电子探针或 SIMS 技术对 HgCdTe 材料解理面进行微区成分扫描分析来获得材料组分分布的信息. 但是, 这类物理分析手段存在着精度较低、测试技术本身昂贵而又复杂等缺点. 因此, 在 HgCdTe 材料制备的常规工艺中, 基本上都是采用红外透射光谱法. Hougén 和 Rosenfeld 先后建立了各自的 HgCdTe 液相外延薄膜组分分布模型<sup>[4,5]</sup>, 通过拟合红外透射谱给出了该材料纵向组分分布. 王庆学等人<sup>[6]</sup>在总结前人工作的基础上也提出了一种新的组分分布模型, 并采用膜系

传递矩阵计算方法<sup>[7,8]</sup>完成了对 HgCdTe 外延薄膜的透射光谱的理论计算. 红外透射光谱法的优点是它直接反映了材料的光吸收特性, 与器件的光响应特性有着直接的对应关系. 但从理论上讲, 材料的光吸收光谱特性与材料的组分分布并不一定具有一一对应的关系, 该方法的有效性很大程度上依赖于实验结果的验证. 在以往的工作中, Hougén<sup>[4]</sup>曾用反射谱技术和 EDX 分析技术对外延层剖面和斜剖面进行过测量, 结果显示组分分布的形状和拟合结果的形状基本吻合, 组分值的误差在 0.01 左右. 显然, 这一误差对于组分分布评价的要求是不够的. 除此之外, 至今未有人对组分分布模型的有效性做过进一步的实验验证和分析. Rosenfeld 等人<sup>[5]</sup>曾通过厚度剥层实验, 验证了光谱吸收边与理论模型的吻合性, 但因未考虑薄膜干涉效应而无法对整个光谱曲线进行拟合, 因此, 也无法对拟合参数的精度进行充分地评价. 而王庆学等人提出的组分分布模型和计算方法尚未经过厚度剥层实验的验证, 拟合参数的精度也未进行过评价.

针对这一情况, 本文对王庆学等人提出的组分分布模型和计算方法进行了实验验证, 并在此基础上, 进一步研究了该方法中组分互扩散区厚度、外延总厚度、材料表面组分和 HgCdTe 层组分梯度 4 个参数的拟合精度及相互关系, 最终完成了红外透射光谱法在 HgCdTe 液相外延材料组分与厚度测试技术中的有效性研究.

## 2 实验

实验所用 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 样品(LPEV029)为垂直浸渍式液相外延法生长的外延材料, 衬底为 CdZnTe, 生长温度约为 470°C, 组分  $x$  约为 0.30~0.32, 厚度约为

<sup>†</sup> 通信作者. Email: renren\_1226@126.com

2007-07-11 收到, 2007-10-24 定稿

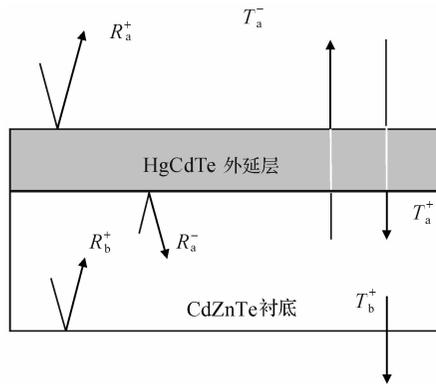


图1 光通过 HgCdTe 外延材料时的传播示意图 箭头及相应的字母表示各界面上光的透射和反射量。

Fig.1 Schematic of light propagation in HgCdTe epitaxial material. The letters and arrows represent the intensity and direction of transmission or reflection light at the interfaces.

16~17 $\mu\text{m}$ . 外延材料的红外透射光谱的测量使用了 Nuxus670 傅里叶变换红外光谱仪, 测量的光谱范围为 400~4000 $\text{cm}^{-1}$ . 为获得同一 HgCdTe 液相外延材料不同外延层厚度下的透射光谱, 实验中采用了 2‰ 的溴甲醇溶液腐蚀技术, 腐蚀速率约为 1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ , 通过控制腐蚀时间来控制被腐蚀外延层的厚度, 每次腐蚀所去掉的表面层厚度在 3~5 $\mu\text{m}$  之间. 除了通过红外透射光谱法拟合 HgCdTe 外延层厚度外, 实验上也借助化学腐蚀技术 (15ml  $\text{HNO}_3$  + 15ml  $\text{HCl}$  + 2g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 来显示 HgCdTe 外延层的厚度, 并通过显微镜直接测量出被显示的 HgCdTe 外延层的总厚度, 以此来分析红外透射光谱法测定外延层材料厚度的有效性.

### 3 结果与分析

#### 3.1 HgCdTe 外延材料组分分布模型及材料透过率的计算方法

图1为光在 HgCdTe 外延材料内传播的示意图. 由于 HgCdTe 外延层具有组分梯度分布, 对该结构材料透过率和反射率的精确计算必须采用多层模型<sup>[7]</sup>和膜系传递矩阵理论<sup>[8]</sup>. 材料总的透过率的表达式为

$$T_{\text{total}} = \frac{T_a^+ (1 - H) T_b^+}{1 - R_a^- R_b^+ (1 - H)}$$

式中  $R$  为各界面的反射率;  $T$  为各界面的透射率, 正负号分别表示入射到界面上的光与原始入射光的方向是一致的或相反的,  $a$  和  $b$  分别表示衬底、外延层和大气之间的界面;  $H$  是各种与波长相关性较弱的吸收或散射引入的能量损耗系数. 对于 HgCdTe 材料这类能量损耗主要来自外延材料表面波纹和体内载流子对光的散射. 计算中涉及的 CdZnTe 和 HgCdTe 的折射率、吸收系数等参数可从文献[9]中获得.

计算中 HgCdTe 外延材料的组分分布采用了王庆学所提出的组分分布模型<sup>[6]</sup>, 其表达式为

$$x(z) = x_s + s(d - z) + (1 - x_s - sd) \left( 1 - \left( \text{erf} \left( \frac{2z}{\Delta z} \right) \right)^3 \right)$$

式中  $x(z)$  为距界面为  $z$  处的组分;  $x_s$ ,  $d$ ,  $s$  和  $\Delta z$  分别为外延层的表面组分、总厚度、组分梯度以及组分扩散区的厚度.

通过调整组分分布模型中的参数即可对 HgCdTe 外延材料的红外透射光谱进行拟合计算. 这些参数对透射光谱曲线的影响主要体现在以下几个方面:

(1) 表面组分主要影响吸收边的位置, 随着表面组分的增加, 吸收边位置将向能量高(波数大)的方向移动.

(2) 外延层总厚度主要影响干涉条纹的周期, 外延层总厚度越大, 干涉条纹周期越小.

(3) 组分梯度主要影响吸收边随波长变化的形状, 随组分梯度的增加, 吸收边的斜率将有所减小, 但该参数对干涉条纹的影响很小.

(4) 随着组分扩散区厚度的增加, 在材料透光区内(光子能量明显小于禁带宽度的区域), 干涉条纹的振幅将随波数的增加而衰减, 并且对干涉峰的相位产生一定的影响.

(5) 散射能量损耗系数仅仅影响透光区透过率的高低.

#### 3.2 HgCdTe 液相外延材料组分分布模型的实验验证

图2为  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  液相外延样品(LPEV029)经3次化学腐蚀后获得的4种不同厚度下的红外透射光谱曲线. 由于这4种不同厚度的样品具有相同的组分分布, 因此, 在拟合计算时, 所使用的扩散层厚度与组分梯度是相同的. 由于透光区的透过率受表面不平整性的影响较大, 这种影响加上背景的干扰(空气中水气的吸收)会造成透光区的干涉条纹曲线出现较大的不规则. 为得到合理的拟合结果, 拟合精度由吸收边(透过率从开始下降直至1%的波段)的理论值和实验曲线的均方差以及两者干涉条纹相位的吻合程度来判断. 在吸收边的拟合过程中, 由于空气中水气干扰而形成的吸收峰同样也不予考虑.

拟合计算的结果显示, 当采用拟合参数:  $\Delta z = 3.9\mu\text{m}$ ,  $s = 27\text{cm}^{-1}$  时, 对于不同厚度的样品, 吸收边均能得到很好的拟合. 各样品的厚度、表面组分和能量损耗系数的拟合参数标于图2中相应曲线的左下方. 各样品吸收边的拟合均方差值在 0.029%~0.074% 之间. 在透光区, 拟合光谱与实验光谱在相位上也吻合得很好. 结果表明, 本文所采用的组分分布模型和计算方法的有效性得到了实验的验证.

#### 3.3 红外透射光谱所得材料性能参数的精度分析

表面组分、组分梯度和 HgCdTe 外延层厚度决定了 HgCdTe 外延材料对红外光的吸收特性. 因此, 它们也是人们对 HgCdTe 红外探测器最为关心的材料效能指标. 这些参数所能达到的测试精度也就自然成为判断测试方法实用性的主要标准.

在本模型中, 外延材料厚度由组分扩散区厚度和 HgCdTe 外延层厚度组成. 通过拟合红外透射光谱透光

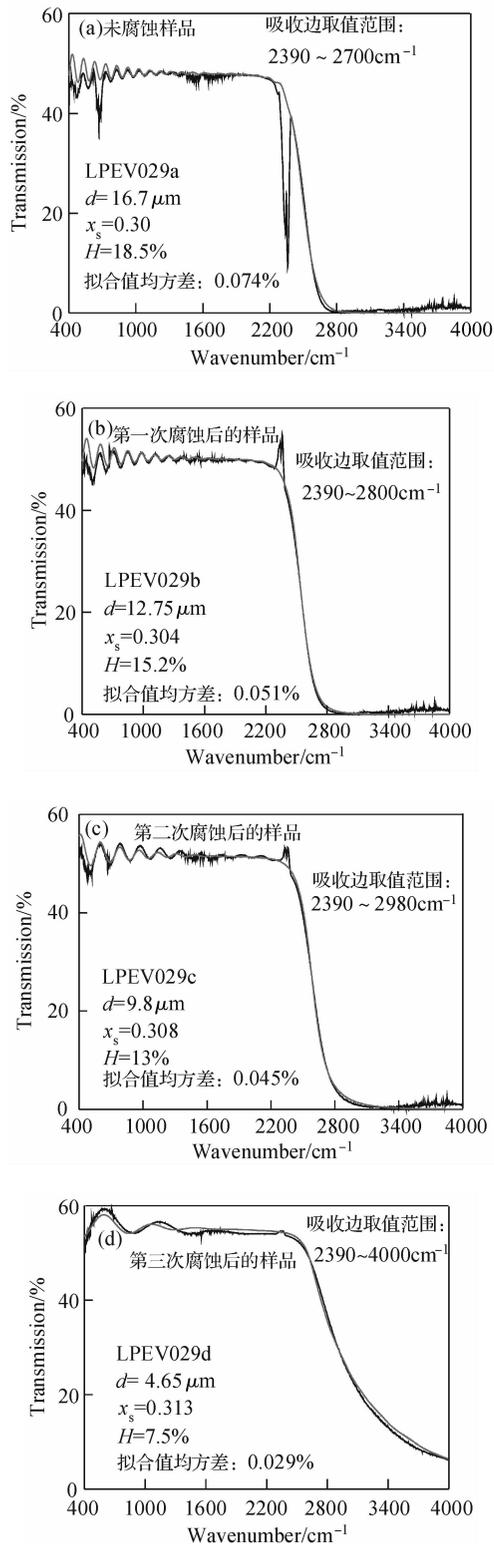


图 2 LPEV029 HgCdTe 液相外延材料的透射光谱曲线(300K) 相应的理论拟合计算结果及拟合参数也在相应的图中给出,计算中所使用的组分扩散区厚度和 HgCdTe 外延层的组分梯度拟合值分别为  $3.9\mu\text{m}$  和  $27\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 2 A set of infrared transmission spectrum curves of LPEV029 HgCdTe LPE sample. Theoretical simulation curves and parameters are also represented in the figures. The composition gradient region thickness and composition slope of the epilayer used in the calculation are  $3.9\mu\text{m}$  and  $27\text{cm}^{-1}$ , respectively.

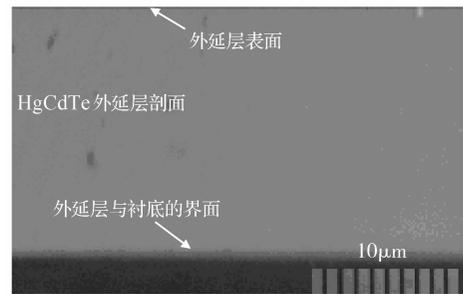


图 3 对 LPEV029 样品的解理面进行化学腐蚀剂 (15ml  $\text{HNO}_3$  + 15ml  $\text{HCl}$  + 2g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 腐蚀 20s 后用光学显微镜观察的结果

Fig. 3 Morphology of cleavage face of sample LPEV029 etched by the etchant (15ml  $\text{HNO}_3$  + 15ml  $\text{HCl}$  + 2g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) in 20s (observed by optical microscope)

区干涉条纹的周期和相位即可确定这组厚度拟合参数. 从理论计算的结果来看,组分扩散区厚度直接影响着干涉条纹的幅度及其随波数增加而衰减的趋势,但实际上干涉条纹的幅度和衰减趋势经常受到表面不平整性的影响,导致干涉条纹的幅度和衰减趋势无法得到很好地拟合. 因此,光谱的拟合只能从外延层厚度开始.

粗略的计算可以看出,如果取材料的折射率均为 3.2,对于厚度为  $15\mu\text{m}$  左右的 HgCdTe 外延材料,厚度变化  $0.2\mu\text{m}$ ,干涉条纹的周期将发生  $1.4\text{cm}^{-1}$  变化. 透光区能够出现的干涉条纹一般在 5 个以上,因此,累积的波数差异约为  $7\text{cm}^{-1}$ . 而光谱仪的分辨率一般小于  $2\text{cm}^{-1}$ ,  $7\text{cm}^{-1}$  的变化是很容易辨别的. 因此,使用红外光谱法测得的总厚度的精度在  $\pm 0.2\mu\text{m}$  以内. 在将干涉条纹周期调整吻合后,干涉条纹相位的吻合则可通过调整组分扩散区的厚度来进行. 由于峰位的变化不具有累加性,因此,拟合值的不确定性要比总厚度的精度大一些. 实际拟合的结果显示,当  $\Delta z$  偏离最佳值  $\pm 0.5\mu\text{m}$  时,在保证干涉周期吻合的前提下,干涉峰的位置与实验值将会出现明显偏离. 也就是说,用光谱法得到的组分扩散区厚度的精度在  $\pm 0.5\mu\text{m}$  以内. 计算结果也表明,总厚度受扩散区厚度的影响比较小,因此,用光谱法得到的 HgCdTe 外延层厚度的精度也在  $\pm 0.5\mu\text{m}$  以内. 以未腐蚀的 LPEV029 样品为例(见图 2(a)),光谱法测量得到的外延层的总厚度为  $16.7 \pm 0.2\mu\text{m}$ ,而组分扩散区和 HgCdTe 线性梯度区的厚度测量结果则分别为  $3.9 \pm 0.5\mu\text{m}$  和  $12.8 \pm 0.5\mu\text{m}$ . 图 3 是用腐蚀剂 (15ml  $\text{HNO}_3$  + 15ml  $\text{HCl}$  + 2g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 对 LPEV029 样品解理面腐蚀 20s 后,在光学显微镜下观察的结果. 由于该腐蚀剂对 CdZnTe 衬底和 HgCdTe 外延层的腐蚀速率有较大的差异,外延层在显微镜下清晰可见,测量到的外延层的厚度和光谱法得到的总厚度是吻合的.

在确定了材料的厚度参数后,进一步的拟合是对红外透射光谱的吸收边的拟合. 图 4 给出了对 LPEV029 样品进行计算的结果. 结果显示,拟合均方差值与表面组分和组分梯度之间呈现双曲率函数关系. 当组分和梯度两者满足一定的线性关系时(如图 4 中箭头所示),拟合均方差均呈现极小值,在此线性关系之外,均方差增

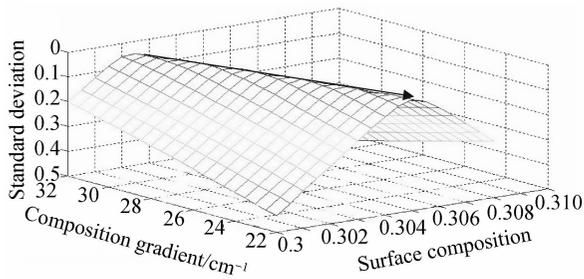


图4 针对 LPEV029 样品透射光谱吸收边的拟合均方差与表面组分和组分梯度的关系 吸收边的定义是从透过率开始下降直至 1%.

Fig.4 Dependence of the simulation standard deviation error of the absorption edge of LPEV029 sample on the simulation parameters The absorption edge is defined as the spectrum curve of partial waveband from the beginning where the transmittance begins to decrease obviously to the transmittance of 1%.

加较快.图5给出了对图4箭头所在位置拟合均方差的计算结果.真正的拟合均方差极小值(0.04%)出现在组分梯度为  $27\text{cm}^{-1}$  的位置.分析表明,当拟合均方差从 0.04% 增加到 0.05% 时,拟合曲线和材料透射光谱的重合度将出现可分辨的变差.因此,该方法所确定的组分梯度的精度在  $\pm 5\text{cm}^{-1}$  以内,相应的表面组分的精度在  $\pm 0.0015$  以内.这一误差已是目前 X 射线衍射等分析技术所能达到的最高精度.如从测试技术的实用性(即非破坏性和低成本特性)考虑,红外透射光谱法无疑是目前测定 HgCdTe 液相外延材料组分和组分梯度的最有效的测试手段.

在确定了 HgCdTe 液相外延材料的 4 个参数后,根据组分分布模型即可得到外延材料定量的组分分布.图6给出了 LPEV029 样品的纵向组分分布图.有了这样的组分分布曲线,不管材料在器件制作中被减薄到什么样的厚度,都可根据材料的组分分布对器件的响应光谱进行计算,并推算出器件在工作温度下的截止波长.

## 4 结论

红外透射光谱拟合技术被实验证明是一种测定

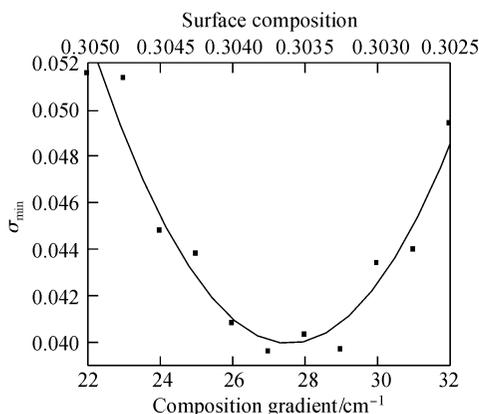


图5 拟合均方差极小值随组分梯度或表面组分的变化

Fig.5 Variation of simulation errors with the change of composition gradient or surface composition

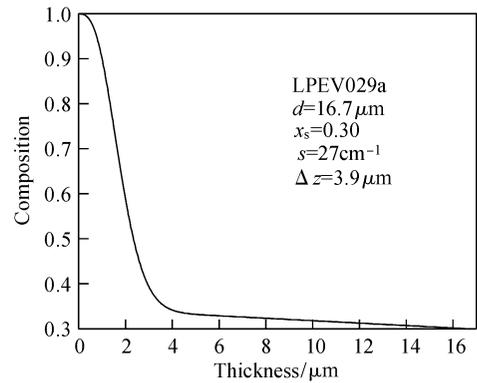


图6 LPEV029 HgCdTe 液相外延材料的纵向组分分布

Fig.6 Longitudinal composition profile of LPEV029 HgCdTe LPE sample

HgCdTe 液相外延材料组分纵向分布和厚度的有效技术.该技术采用了新的组分分布模型和带干涉效应的多层膜系传递矩阵计算方法.对该评价技术的实际应用表明,通过拟合透光区干涉条纹的周期和相位所确定的外延层总厚度的精度为  $\pm 0.2\mu\text{m}$ ,但构成总厚度的组分互扩散区厚度和 HgCdTe 层厚度的测量精度则要低一些(均为  $\pm 0.5\mu\text{m}$ ).通过对红外透射光谱吸收边的拟合,并根据对拟合值与实验值之间偏差均方差值的计算发现,用该评价技术确定的外延材料的组分梯度和表面组分的精度分别为  $\pm 5\text{cm}^{-1}$  和  $\pm 0.0015$ ,在相同拟合均方差的条件下,两者之间也有一定的依赖关系.测试精度的分析结果表明,该技术能够较好地满足目前 HgCdTe 红外焦平面器件对材料参数控制的要求.

## 参考文献

- [1] Peterson J M, Franklin J A, Reddy M, et al. High-quality large-area MBE HgCdTe/Si. *J Electron Mater*, 2006, 35(6): 1283
- [2] 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. *SPIE*, 2004, 5564: 65
- [3] Lee D L. Modeling of optical response in graded absorber layer detectors. *J Electron Mater*, 2006, 35(6): 1423
- [4] Hougen C A. Model for infrared absorption and transmission of liquid-phase epitaxy HgCdTe. *J Appl Phys*, 1989, 66(8): 3763
- [5] Rosenfeld D, Garrber V, Ariel V, et al. Compositionally graded HgCdTe photodiodes: prediction of spectral response from transmission spectrum and the impact of grading. *J Electron Mater*, 1995, 24(9): 1321
- [6] Wang Qingxue. Effect of LEP-HgCdTe composition nonuniformity on infrared transmission spectra. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(5): 904 (in Chinese) [王庆学. 液相外延 HgCdTe 薄膜组分均匀性对红外透射光谱的影响. *半导体学报*, 2005, 26(5): 904]
- [7] Lin Yongchang, Lu Weiqiang. Principle of optical film. Beijing: National Defence Industry Press, 1990 (in Chinese) [林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理. 北京: 国防工业出版社, 1990]
- [8] Wang Zhijiang. Optics technology manual. Beijing: China Machine Press, 1994 (in Chinese) [王之江. 光学技术手册. 北京: 机械工业出版社, 1994]
- [9] Chu Junhao. Narrow-gap semiconductor physics. Beijing: Science Press, 2005 (in Chinese) [褚君浩. 窄禁带半导体物理学. 北京: 科学出版社, 2005]

## Evaluation of the Composition Profile of HgCdTe LPE Films by IR Transmission Spectrum

Gu Renjie<sup>†</sup>, Zhang Chuanjie, Yang Jianrong, Chen Xinqiang, and Wei Yanfeng

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

**Abstract:** The longitudinal composition profiles of HgCdTe LPE films based on infrared transmission spectra are evaluated. The infrared transmission spectra are simulated theoretically using the composition profile model proposed by Wang Qingxue, taking the interference effect of the light during propagation in the composition gradient region of HgCdTe LPE films into consideration. A set of infrared transmission spectrum curves of the samples with the same growth number but different HgCdTe layer thicknesses are used to check the reliability of the calculation method. The results show that all the experimental curves can be fitted theoretically. Next, a method to determine the 4 simulation parameters (HgCdTe epilayer thickness, composition gradient region thickness, surface composition, and composition slope in the epilayer) used in theoretical calculation is discussed and the precisions of these parameters are determined. The results show that the theoretical simulation of the infrared transmission spectra is effective to evaluate the longitudinal composition profiles of the HgCdTe LPE films.

**Key words:** HgCdTe; LPE; infrared transmission spectrum; longitudinal composition profiles

**PACC:** 5270K; 7280E; 7360F

**Article ID:** 0253-4177(2008)03-0534-05

---

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: renren\_1226@126.com

Received 11 July 2007, revised manuscript received 24 October 2007