

热壁 MOCVD $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的 Hg 蒸汽压和分配比

丁永庆 彭瑞伍 韦光宇

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

陈记安 李贤春 张玉平 刘克岳 赵振香

(华北光电研究所 北京 100015)

摘要 本文改进和设计了新型可移动式加热电阻炉和反应器,避免了二乙基碲 (DETe) 与二甲基镉 (DMCd) 的直接反应,减了预沉积,在 Te/Cd 比的控制更为准确的条件下重复稳定地获得了 $x = 0.2$ 响应波长为 $10.6\mu\text{m}$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料。其中有关组份 x 值的实验结果首次证明与 Kisker 的热力学模型基本相符。

PACC: 0660, 0670, 7360, 8260

1 引言

由于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料在长波长红外探测器阵列和红外热成像系统中已获得应用,因此近年来对 HgCdTe 材料及其 MOCVD 生长的研究日益增多,而在 MOCVD HgCdTe 的研究中均把材料的质量和特性研究放在首位。例如为了改善用 MOCVD 生长材料的波长,我们改进和设计了新型可移动式加热电阻炉,并把二甲基镉 (DMCd) 越过汞舟,避免了二乙基碲 (DETe) 与二甲基镉 (DMCd) 的直接反应,减少了预沉积。在 Te/Cd 比更为准确的条件下重复稳定地获得了 $x = 0.2(10.6\mu\text{m})$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料。其中有关组份 (x) 值的结果首次证明与 Kisker 的热力学模型基本相符。

2 实验方法

用改进后的热壁 MOCVD 装置^[1]在 GaAs 衬底上生长了 CdTe 和在 CdTe/GaAs 复合衬底上原位生长了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层。生长过程中采用了南京大学研制的二甲基镉 (DMCd),二乙基碲 (DETe) 和元素汞 (Hg) 作为 Cd, Te 和 Hg 源。二甲基镉 (DMCd) 和二乙基碲 (DETe) 的分压按下式计算^[2]:

$$\log_{10} P(\text{mmHg}) = A + B/T \quad (\text{DMCd: } A = 7.764, B = -1850; \text{DETe: } A = 7.99,$$

$B = -2093$). GaAs 衬底均为(100)偏(110)~2°的掺 CrGaAs 单晶, 直径 30mm. 操作条件见文献^[3]. CdTe 的生长温度为 370—400℃ HgCdTe 的生长温度为 400℃. Hg 源温度为 280℃. 所得的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{GaAs}$ 材料, 用 X 光双晶衍射, JxA-30 电子探针以及 NIC-7199C 傅里叶红外光谱仪测其结晶性和组份等.

3 实验结果

3.1 Hg 源的分压

为了在复合衬底 CdTe/GaAs 上稳定地获得 $x = 0.2$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料, Hg 蒸汽压的控制至关重要. 为此我们在改进 MOCVD 设备上根据每次生长过程中 Hg 源的消耗和外延生长后退火时间用载流法^[4]估计了 Hg 源的分压. 其结果见图 1. 从图 1 可见在改进后的 MOCVD 设备中 Hg 舟的蒸汽压(曲线 1)更接近于饱和值(曲线 2).

3.2 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的生长速率

在 CdTe/GaAs 复合衬底上用合金法生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 时由于气相中 $\text{Te}/\text{Cd} \gg 1$ 所以在一定温度下, 二乙基碲的分压就决定了反应的生长速率, 但是由于 Hg 分压(P_{Hg})远高于 P_{DETe} , 因此 P_{Hg} 对生长速率几乎没有影响^[5]. 图 2 直线 1 是我们在改进后的设备上 400℃ 时得到的生长速率与 DETe 分压的关系. 这一方面证明了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的生长速率是随着 DETe 分压的增加呈线性增加, 并与未改进的生长速率呈很好的平行关系, 此外也说明了改进后的生长速率较高, 也就是改进后的 280℃ 时的 P_{Hg} 相当于改进前的 300℃ 时的 P_{Hg} . 这可能是在改进后的 MOCVD 反应器中热平衡较好, 减少了预沉积之故.

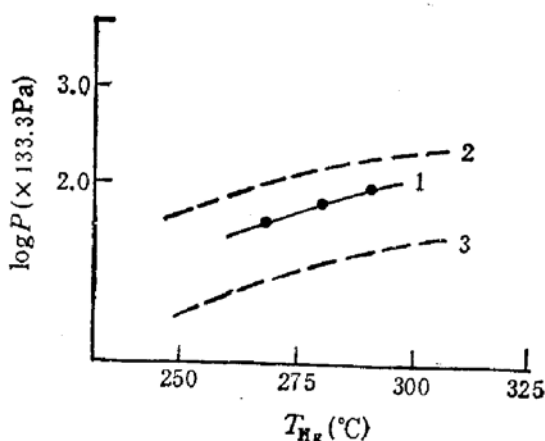


图 1 Hg 舟温度与 Hg 饱和蒸汽压的关系
曲线 1 设备改进后的结果(本文) 曲线 2 Hg 的饱和蒸汽压 曲线 3 设备改进前的结果^[3]

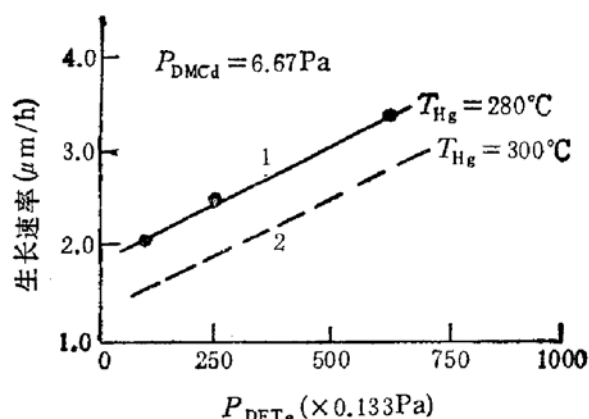


图 2 在 400℃ 时 HgCdTe 的生长速率与 DETe 分压的关系
曲线 1 设备改进后的结果(本文)
曲线 2 设备改进前的结果^[3]

3.3 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的组份 x 与 Te 和 Cd 蒸汽压的关系

改进 MOCVD 设备的最终目标是在复合衬底 CdTe/GaAs 上能重复稳定生长符合我们要求的 $x = 0.2(10.6\mu\text{m})\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料, 而后者的关键问题之一是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

中 x 值组份的控制。Kisker 的热力学模型^[6]表明,合金法生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 x 组份是由气相中 Te/Cd 比决定的,即 $x = \frac{P_{\text{Cd}}}{P_{\text{Te}}}$. 计算结果如图 3 中直线 1 所示. 如果把改进前设备中的实验数据^[5]画入图 3 中(见虚线 2),则二者相差甚远. 而把改进后的 MOCVD

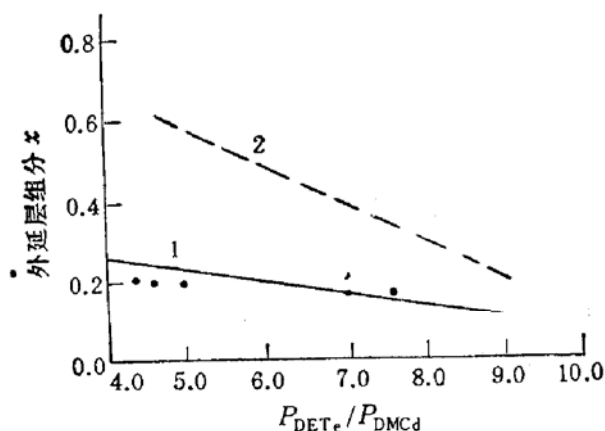


图 3 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层的组分 (x 值)与气相中 $P_{\text{DET}}/P_{\text{DMCD}}$ 比例的关系

曲线 1 Kisker^[6]的热力学模型计算的结果, “●”点为本文的实验结果

曲线 2 设备改进前的结果^[5]

设备上的结果(见图 3 中黑圆点),则能与 Kisker 的计算相符. 为了阐明在改进后的设备中和在较好的热平衡条件下实验的重复性,我们把不同 Te/Cd 比时 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 X 光双晶衍射半宽峰 (FWHM), 电子探针和红外透过等方法测得 x 值一并列于表 1. 表 1 中 FWHM 值在 $250\text{--}550\text{arc}\cdot\text{s}$ 之间, 近期已获得最好结果为 $100\text{arc}\cdot\text{s}$ ^[7], 该值在最近文献^[8]报道的 $60\text{--}1000\text{arc}\cdot\text{s}$ 的范围内位于低值一边. 从表 1 和图 3 可见在不同 Te/Cd 比时都能重复稳定地获得 $x \approx 0.2$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料,这与 Kisker 的热力学模型相符,也说明改进后加热方式的优越性,因为在热力学准平衡条件下 Te/Cd 比更为准

确和 Hg 蒸汽压以及总气流更为合理之故.

表 1 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{GaAs}$ 外延层中 X 光双晶衍射谱的 (FWHM) 值和不同方法测得的 x 值与气相中 Te/Cd 比的关系

编 号	Te/Cd	$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{GaAs}$ 厚度 (μm)	X 光双晶衍射 (FWHM) $\text{arc}\cdot\text{s}$	组 份 (x)		
				X 光双晶衍射	电子探针	红外光谱
91-1	4.5	0.5/2.4/GaAs	494	0.210	0.210	0.20
92-4	4.7	2.2/1.7/GaAs	320	0.200		
92-6	5.0	1.8/1.7/GaAs	360	0.189		
92-7	7.0	2.3/2.2/GaAs	548	0.210		
92-8	7.0	2.3/2.2/GaAs	312	0.203	0.187	0.18
92-10	7.7	5.8/1.2/GaAs	250	0.187		

4 结论

在新设计的可移动式加热电阻中,由于加热方式优越并可在热力学准平衡条件下容易控制 Te/Cd 比和 Hg 蒸汽压,因此已在 $\phi \sim 30\text{mmGaAs}$ 衬底上重复稳定地生长了表面极为光亮的 $x = 0.2(10.6\mu\text{m})$ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料. 其组份 x 值的实验结果与 Kisker 的热力学模型计算相符, $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 的典型电性能是 77K 的迁移率为 $9.2 \times 10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和浓度为 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. 红外透过率为 70% 左右.

致谢 作者对冶金所朱南昌、宫世明、蔡培新等同志在材料性质测试方面的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 丁永庆, 彭瑞伍, “第七届全国化合物半导体和微波光电器件学术会议论文集, 北戴河: 1992. p. 84.
- [2] Mullin J. B. Irvine S. J. C. and Ashen D. J. J. *Cryst. Growth*, 1981, **55**: 92.
- [3] Ding Yongqing and Peng Ruiwu, *Rare metals*, 1992, **11**: 102.
- [4] 彭瑞伍, “金属学报”, 1965, **8**: 897.
- [5] Xu Fei, Peng Ruiwu and Ding Yongqing, “*Rare metals*”, 1992, **11**: 13.
- [6] D. W. Kisker and A. G. Zawadzki, *J. Cryst. Growth*, 1988, **89**: 378.
- [7] 陈记安, 私人通信
- [8] Keir A. M. Graham A, Barnett S. J. Giess J. Astles M. G. and Irvine S. J. C., *J. Cryst. Growth*, 1990, **101**: 572.

Vapor Pressure and Distribution Coefficient of Hg in Hot Wall MOCVD HgCdTe

Ding Yongqing, Peng Ruiwu and Wei Guangyu

(*Shanghai Institute of Metallurgy, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Chen Ji'an, Li Xianchun, Zhang Yuping, Liu Keyue and Zhao Zhenxiang

(*North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015*)

Abstract An improved movable resistance furnace with a new reactor has been designed and assembled for MOCVD of HgCdTe . Due to the diminution of the pre-deposition reaction between DETe and DMCD in the reactor and the parasitic reaction on reactor wall, the Hg vapor pressure may be approximately close to its saturation vapor pressure and the Te/Cd ratio is easily controlled. The $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers with $x = 0.2$ were reproducibly obtained. The solid composition in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ can be verified by Kisker's thermodynamic calculation model. The typical $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ epilayers have FWHM of 250 arcsec in DCXD spectra, carrier concentration of $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ with the mobility of $9.2 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, and infrared transmission of 70%.

PACC: 0660, 0670, 7360, 8260