

液相外延 HgCdTe 薄膜组分的均匀性

马庆华^{1,2} 陈建才² 吴 军² 孔金丞¹ 杨 宇¹ 姬荣斌²

(1 云南大学材料科学与工程系, 昆明 650091)

(2 昆明物理研究所红外材料研发中心, 昆明 650223)

摘要: 利用水平推舟液相外延法,以 CdZnTe 作为衬底,固态 HgTe 作为 Hg 补偿源,从富 Te-HgCdTe 溶液中外延生长大面积 HgCdTe 薄膜.通过选择合适的温度和生长速率,获得了组分均匀性和重复性较好的大面积长波 HgCdTe 薄膜.

关键词: 液相外延; HgCdTe; 组分均匀性

PACC: 6855; 7865 K

中图分类号: TN304. 2⁺5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)03-0513-04

1 引言

目前,三元系 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (HgCdTe 或 MCT) 仍然是红外探测器件制作的重要半导体材料.通过调节 x 值可以得到约从 -0.3eV 到 1.6eV 变化的禁带宽度 (E_g) 值,这意味着探测器的峰值响应可以在很宽的波长范围内连续变化,其中最重要的两个波段是 $3\sim 5\mu\text{m}$ 和 $8\sim 14\mu\text{m}$ ^[1].用它可以制备出响应速度快、探测率高的探测器.众所周知,HgCdTe 材料的禁带宽度 (E_g) 由组分 x 及温度 T 决定,而禁带宽度决定了探测器光谱响应的截止波长 λ_c .因此,HgCdTe 材料组分 x 的偏离将导致探测器截止波长的偏移,从而降低探测器的工作性能.尤其在长波范围,截止波长随组分的变化最为明显,如当 x 为 0.20mol CdTe 时,对于组分 0.005 的变化(由 0.200 到 0.205),截止波长将移动 $1\mu\text{m}$ 左右,而探测器的截止波长变化即使只有 $0.5\mu\text{m}$,也能使整个带通内的响应率发生很大的变化,所以必须尽量精确地控制不同探测元和不同阵列的组分 x 的一致性,也就是 HgCdTe 薄膜应该具有较高的组分均匀性.近年来,随着焦平面技术的不断发展,所需红外探测器薄膜材料的面积越来越大,如 320×240 焦平面探测器要求材料的面积大于 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$,这给外延生长组分均匀的大面积 HgCdTe 材料带来更

大的难度.

液相外延(LPE)是一种生长 MCT 薄膜材料比较成熟的方法.在 LPE 生长过程中,Hg 蒸气难免会从溶液中挥发出来而导致母液组分和液相线温度 T_L 的改变.许多文献报道了利用水平推舟 LPE 生长的 HgCdTe 薄膜的组分均匀性.Schmit 等^[2]曾在 $20\text{mm}\times 30\text{mm}$ 衬底上生长 $x=0.3$ 的 HgCdTe,其组分偏差为 $x=\pm 0.01$.Suh 等^[3]在 $12\text{mm}\times 12\text{mm}$ 衬底上生长出 $x=0.2\pm 0.003$ 的 HgCdTe 薄膜.本文采用固态 HgTe 作为 Hg 补偿源,通过适当的生长条件生长出了组分均匀性和重复性较好的长波 $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ 薄膜.薄膜的组分采用红外透射法测量,薄膜面积为 $22\text{mm}\times 28\text{mm}$,组分偏差 $x=\pm 0.002$,得到更大面积内更好的横向组分均匀性,可以满足红外焦平面阵列研制对组分均匀性的要求.

2 实验

2.1 薄膜组分均匀性的影响因素

(1) LPE 生长过程中,Hg 蒸气容易从生长母液中挥发出来而导致母液组分的改变,从而影响外延层的组分和均匀性.为了保证外延层组分达到设计要求并具有良好的均匀性及外延生长的重复性,必需在生长过程中维持恒定的 Hg 压.对开管 LPE,一

马庆华 女,1975 年出生,主要从事液相外延 HgCdTe 薄膜材料生长工艺的研究.

2004-03-26 收到,2004-07-05 定稿

般采用液态 Hg 和固态 HgTe 两种方式^[4-7]进行 Hg 补偿.

(2) 生长母液源的均匀化程度对外延层的组分均匀性影响很大. 如果生长母液组分不均匀将导致外延薄膜组分不均匀^[6]. 因此, 在母液熔融后外延生长前的某一温度下恒温一段时间, 使母液组分充分均匀化, 再进行外延生长, 可以减小外延薄膜的组分偏离. 但过高的均匀化温度和过长的恒温时间都会加剧 Hg 损失, 从而引起母液组分的改变.

(3) 生长管恒温区内温度的变化也是影响薄膜组分均匀性的一个重要因素. 薄膜生长时的降温过程造成径向温度梯度及温度变化的不均匀, 薄膜在衬底表面的沉积速率不同, 先后沉积的薄膜组分就有所不同, 导致薄膜横向组分不均匀. 所以生长过程中精确的温度控制和生长炉的优良性能是改善外延薄膜组分均匀性的重要条件.

由以上讨论可知, 谨慎选定生长母液的组分及合成的充分均匀性、合适的降温速率、精确的温度控制都是改善外延薄膜组分均匀性的重要因素. 本文针对这些讨论来实施生长实验.

2.2 生长实验

生长实验在水平推舟液相外延系统中进行. 使用晶格匹配、取向为 111 B、面积为 24mm × 30mm 的 CdZnTe 作为衬底, 抛光好的衬底生长前用 1% 溴甲醇腐蚀以去除表面的微小损伤. 图 1 给出了生长用石墨舟的简图, 固态 HgTe 置于紧邻生长母液的小槽内与衬底处于同一个恒温区, 放置 HgTe 的

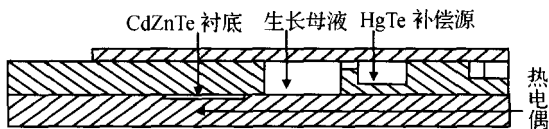


图 1 液相外延用的石墨舟示意图

Fig. 1 Schematic of the LPE slider boat to maintain the concentration of Hg

小槽与母液槽连通, 以保证生长过程中补充生长母液中 Hg 的损失, 使生长母液组分保持稳定. 舟的石墨盖板用螺钉拧紧. 测温热电偶插入石墨舟体内衬底的正下方, 以便尽量精确地反映生长过程中的真实温度. 石墨舟放入石英生长管中, 抽真空至 3×10^{-3} Pa, 通入高纯 H_2 作为载气, 母液熔融后, 恒温约 20min, 以使生长母液均匀化. 经过多次生长实验, 对生长温度和降温速率进行了优化, 在 460 时

进行薄膜生长, 生长时降温速率为 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度控制精度为 $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$.

3 结果和讨论

用傅里叶红外透射 (FTIR) 光谱对生长出的 MCT 薄膜进行室温下组分测量. 红外透射法具有对样品无损伤, 可以准确测定组分及其分布等优点, 是测量 MCT 薄膜组分的有效方法之一^[8]. 图 2 为室温下薄膜上某一点的红外透射曲线. 取曲线最大透射比的 50% 处所对应的波长为材料的截止波长 λ_c , 再根据公式 $\lambda_c = 1.24/E_g$ 得到禁带宽度 E_g , 由 E_g 与组分 x 、温度 T 之间的关系^[9]:

$$E_g = -0.302 + 1.93x + (5.35 \times 10^{-4})T(1 - 2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3 \text{ (eV)}$$

得出薄膜的组分 x 值. 我们对 97 片原生外延薄膜进行了组分测试, 并对每一片薄膜的组分偏差 x 进行了计数统计, 如图 3 所示, 其中大多数外延薄膜的

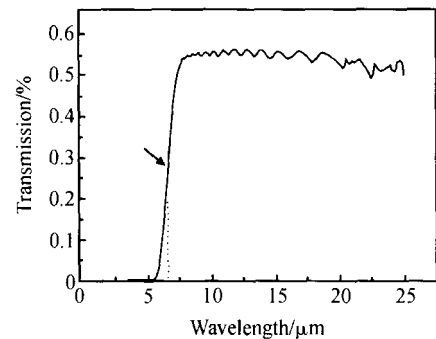


图 2 液相外延 HgCdTe 薄膜的红外透射曲线
Fig. 2 FTIR curve of LPE HgCdTe film

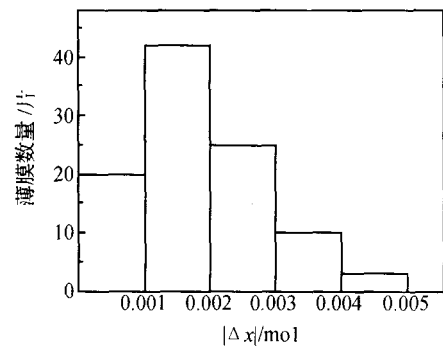


图 3 液相外延 $Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ 薄膜横向组分 $|x|$ 值的统计图
Fig. 3 Statistic diagram of composition deviation of LPE $Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ film

x 均在 0.003 以内.图 4 为用红外显微镜小光点对一片薄膜进行自动扫描测试而得到的组分面分布图.光点直径为 80μm,扫描间隔为 1.5mm.测量还发现,多数情况下薄膜的中间部位组分比较均匀,

四周某些区域组分突然变高,而且组分偏差也相应变大.这可能是由于生长母液四周的 Hg 挥发比中间严重,引起外延薄膜四周的组分向短波方向移动.

						6.8;2.3 0.219	8.3;2.3 0.219	9.8;2.3 0.220	11.3;2.3 0.220	12.8;2.3 0.220	14.3;2.3 0.220	15.8;2.3 0.221							
						5.3;3.8 0.220	6.8;3.8 0.220	8.3;3.8 0.219	9.8;3.8 0.220	11.3;3.8 0.220	12.8;3.8 0.221	14.3;3.8 0.221	15.8;3.8 0.222	17.3;3.8 0.223					
						3.8;5.3 0.220	5.3;5.3 0.220	6.8;5.3 0.219	8.3;5.3 0.219	9.8;5.3 0.220	11.3;5.3 0.221	12.8;5.3 0.221	14.3;5.3 0.221	15.8;5.3 0.219	17.3;5.3 0.222	18.8;5.3 0.223			
						2.3;6.8 0.220	3.8;6.8 0.220	5.3;6.8 0.220	6.8;6.8 0.219	8.3;6.8 0.219	9.8;6.8 0.219	11.3;6.8 0.219	12.8;6.8 0.220	14.3;6.8 0.221	15.8;6.8 0.221	17.3;6.8 0.221	18.8;6.8 0.220		
						2.3;8.3 0.222	3.8;8.3 0.219	5.3;8.3 0.219	6.8;8.3 0.218	8.3;8.3 0.218	9.8;8.3 0.219	11.3;8.3 0.220	12.8;8.3 0.221	14.3;8.3 0.222	15.8;8.3 0.222	17.3;8.3 0.221	18.8;8.3 0.220	20.3;8.3 0.222	
						2.3;9.8 0.221	3.8;9.8 0.219	5.3;9.8 0.219	6.8;9.8 0.219	8.3;9.8 0.219	9.8;9.8 0.219	11.3;9.8 0.220	12.8;9.8 0.220	14.3;9.8 0.221	15.8;9.8 0.220	17.3;9.8 0.219	18.8;9.8 0.218	20.3;9.8 0.222	
						2.3;11.3 0.219	3.8;11.3 0.219	5.3;11.3 0.218	6.8;11.3 0.218	8.3;11.3 0.218	9.8;11.3 0.218	11.3;11.3 0.219	12.8;11.3 0.220	14.3;11.3 0.220	15.8;11.3 0.220	17.3;11.3 0.219	18.8;11.3 0.218	20.3;11.3 0.222	
						2.3;12.8 0.221	3.8;12.8 0.220	5.3;12.8 0.219	6.8;12.8 0.219	8.3;12.8 0.218	9.8;12.8 0.219	11.3;12.8 0.219	12.8;12.8 0.220	14.3;12.8 0.221	15.8;12.8 0.222	17.3;12.8 0.221	18.8;12.8 0.220	20.3;12.8 0.222	
						2.3;14.3 0.223	3.8;14.3 0.220	5.3;14.3 0.220	6.8;14.3 0.219	8.3;14.3 0.218	9.8;14.3 0.218	11.3;14.3 0.220	12.8;14.3 0.221	14.3;14.3 0.221	15.8;14.3 0.221	17.3;14.3 0.222	18.8;14.3 0.221	20.3;14.3 0.223	
						2.3;15.8 0.222	3.8;15.8 0.219	5.3;15.8 0.219	6.8;15.8 0.220	8.3;15.8 0.219	9.8;15.8 0.218	11.3;15.8 0.219	12.8;15.8 0.219	14.3;15.8 0.220	15.8;15.8 0.221	17.3;15.8 0.221	18.8;15.8 0.222		
						3.8;17.3 0.222	5.3;17.3 0.219	6.8;17.3 0.219	8.3;17.3 0.219	9.8;17.3 0.219	11.3;17.3 0.219	12.8;17.3 0.220	14.3;17.3 0.221	15.8;17.3 0.221	17.3;17.3 0.222				
						5.3;18.8 0.222	6.8;18.8 0.221	8.3;18.8 0.221	9.8;18.8 0.220	11.3;18.8 0.219	12.8;18.8 0.219	14.3;18.8 0.220	15.8;18.8 0.220						

图 4 FTIR 显微扫描得到的 HgCdTe 薄膜的面组分分布图

Fig. 4 Dispersive composition map of HgCdTe film

4 结论

用富 Te-HgCdTe 作为生长母液,固态 HgTe 替代液态 Hg 作为 Hg 补偿源,置于石墨舟内紧邻生长母液槽处,以保持生长过程中母液的组分稳定.通过优化生长条件,在 111 B 面的 CdZnTe 衬底上外延生长出组分均匀、重复性好的大面积长波 HgCdTe(x=0.22)薄膜, x = ±0.002mol CdTe,可以满足红外焦平面的制作要求.

致谢 非常感谢杨彦高级工程师对实验用 HgCdTe 薄膜所做的 FTIR 测试,感谢宋炳文教授对本论文的修改提出了宝贵意见及李艳辉和唐利斌同志所给予的关心和帮助.

参考文献

[1] Capper P. Properties of narrow-gap cadmium-based compounds.

Southampton : GEC-Marconi Infrac-Red Ltd,1994

[2] Schmit J L , Hager R J , Wood R A. Liquid phase epitaxy of Hg_{1-x}Cd_xTe. J Cryst Growth,1982,56:485

[3] Suh S H , Moon S W , Kim J S , et al. Slider liquid phase epitaxial growth of Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te. J Cryst Growth,1992,121:417

[4] Huang Shihua , He Jingfu , Chen Jiancai , et al. Growth of HgCdTe by liquid phase epitaxy. Chinese Journal of Semiconductors,2001,22(5) :613(in Chinese) [黄仕华,何景福,陈建才,等.碲镉汞的液相外延生长.半导体学报,2001,22(5) : 613]

[5] Harman T C. Optically pumped LPE-grown Hg_{1-x}Cd_xTe lasers. J Electron Mater,1979,8:191

[6] Tranchart J C , Latorre B , Foucher C , et al. LPE growth of Hg_{1-x}Cd_xTe on CdZnTe substrate. J Cryst Growth,1985,72:468

[7] Chiang C D , Wu T B , Chung W C , et al. Low temperature LPE of Hg_{1-x}Cd_xTe from Te-rich solution and its effects. J Cryst Growth,1988,87:161

[8] Gong Haimei , Hu Xiaoning , Li Yanjin , et al. Determination of composition and cut-off wavelength for HgCdTe by FTIR measurement. Journal of Infrared and Millimeter Waves,

1997,16:316(in Chinese)[龚海梅,胡晓宁,李言谨,等. FTIR 确定碲镉汞晶片的组分与截止波长. 红外与毫米波学报, 1997,16:316]

[9] Hansen G L, Schmit J L, Casselman T N. Energy gap versus alloy composition and temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. J Appl Phys, 1982, 53:7099

Compositional Uniformity of LPE-HgCdTe Films

Ma Qinghua^{1,2}, Chen Jiancai², Wu Jun², Kong Jincheng¹, Yang Yu¹, and Ji Rongbin²

(1 Department of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

(2 Infrared Material Research Center, Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: HgCdTe films with large size are grown from Te-rich solutions on CdZnTe substrate with sliding-boat liquid-phase epitaxial method. Solid HgTe is used to compensate the loss of Hg from the solution. Accurate temperature-control and cooling-rate are applied in the growth process. The result shows that the HgCdTe films have good uniformity and reproducibility of composition in spite of the large size.

Key words: LPE; HgCdTe; compositional uniformity

PACC: 6855; 7865 K

Article ID: 0253-4177(2005)03-0513-04

Ma Qinghua female, was born in 1975. She is engaged in research on growth of LPE-HgCdTe films.

Received 26 March 2004, revised manuscript received 5 July 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics