

(Hg, Cd)Te 薄膜的 LPE 生长 条件与纵向组分分布

李 标 褚君浩 朱基千 陈新强 曹菊英 汤定元

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室 上海 200083)

摘要 根据热力学理论推导出(Hg, Cd)Te 液相外延生长过程中有效分凝系数的表达式并与实验结果进行比较,由此分析了 Hg 压、溶液组成、降温速度及过冷度等对(Hg, Cd)Te 液相外延薄膜纵向组分分布的影响.

PACC: 0570, 8130B, 8115L

1 引言

(Hg, Cd)Te 具有优良的光电性质, 广泛地被用于研制各种波段的红外探测器, 液相外延(LPE)技术设备简单、成本低、重复性好, 是生长大面积、组分均匀性好、缺陷少的单晶薄膜的重要方法. 目前最好性能的 512×512 元 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 红外焦平面阵列探测器就是用液相外延材料研制的^[1].

LPE 生长的(Hg, Cd)Te 薄膜的晶体质量已可与体晶相比, 但由于 $HgCdTe$ 外延层与 $CdTe$ 衬底间化学势不平衡, 外延薄膜中普遍存在着纵向组分不均匀的问题, 它将使器件光谱响应的截止波长随样品的厚度而变化, 影响器件的工作性能^[2]. 本文通过计算(Hg, Cd)Te 的有效分凝系数, 分析了液相外延生长条件对(Hg, Cd)Te 纵向组分分布的影响.

2 理论计算

2.1 (Hg, Cd)Te 的有效分凝系数

在液固相变中, 通过界面后各组分的再分布常用平衡分凝系数和界面分凝系数来描述. Brice 用扩散界面交换反应模型推导出了界面分凝系数 k^* 的表达式^[3]:

李 标 男, 1967 年生, 博士, 主要从事半导体材料生长及光电性质的研究工作

褚君浩 男, 1945 年生, 研究员, 博士生导师, 主要研究半导体的物理特性

陈新强 男, 1948 年生, 高级工程师, 主要从事窄禁带半导体材料的 LPE 生长工作

1995 年 6 月 25 日收到初稿, 1995 年 10 月 25 日收到修改稿

$$k^* = k_0 + \frac{1 - k^*}{\beta V} f \quad (1)$$

式中 k_0 为平衡分凝系数; β 为分子离开界面进入液体的离解系数; V 为分子在液体中的扩散速度; f 为生长速度. 该式的结果与实验符合较好, 但由于其中 β 和 V 的具体表达式及物理含义并不直观, 因而难以用于 LPE 生长的定量计算. 黄醒良等用单向扩散流模型研究了 Hg-Cd-Te 三元系的液固相变过程^[4,5]. 假设液-固相之间的单向扩散流等于分子跃过液固势垒到相间等效格常数为 a 、浓度为 0 处的扩散, 分子在固相中的比例与其液-固净扩散流成正比, 这样对于 $(Hg_{1-x}Cd_x)_{1-y}Te_y$ 溶液, 若其中 Hg、Cd、Te 组元分别用下标 1, 2, 3 表示, 则界面分凝系数 k^* 可写为:

$$\begin{aligned} k^* &= \frac{1}{x_{L2}} \times \frac{J_{LS2} - J_{SL2} + fC_{L2}}{(J_{LS1} - J_{SL1} + fC_{L1}) + (J_{LS2} - J_{SL2} + fC_{L2})} \\ &= k_0 + \frac{1 - (y + z)k_0}{(y + z)f + K_1/k_0} f \end{aligned} \quad (2)$$

$$k_0 = \frac{1}{x_{L2} + x_{L1} \frac{K_1}{K_2}} \quad (3)$$

式中 K_i ($i=1, 2$) 为 Hg 和 Cd 的绝对分凝系数, 仅含分子运动参量; x_{Li} 为液相组分; C_{Li} 为组元的浓度; J_{LSi} 和 J_{SLi} 分别为由液体到固体和由固体到液体的扩散流. 生长界面液侧处的扩散流与生长速度的关系为:

$$J_2(0) = (k_{x1}^* k_y^* - 1) f C_2(0) \quad (4a)$$

$$J_1(0) + J_2(0) = (k_1^* - 1) f [C_1(0) + C_2(0)] \quad (4b)$$

式中 k_{x1}^* 为膺二元系中 Cd 的界面分凝系数, k_y^* 为 HgCd 的界面分凝系数. 由此可得固相组分 x_s 为:

$$x_s = R \frac{J_1(0)}{J_1(0) + J_2(0)} \quad (5)$$

其中 $R = \frac{k^* (k_y^* - 1)}{k^* k_y^* - 1}$, 又生长界面液侧处各组分浓度间的变化关系为:

$$\Delta C_1(0) = F \Delta C_2(0) \quad (6a)$$

$$\Delta C_3(0) = -(1 + f) \Delta C_2(0) \quad (6b)$$

$$C_i(0) = C_i(\infty) + \Delta/m_i \quad (6c)$$

其中 $F = (\frac{R}{k_{eff} z} - 1) \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{1/2}$, D_1 和 D_2 分别为 Hg 和 Cd 的扩散系数, m_i 为液相面斜率, 这样由界面分凝系数 k_y 及有效分凝系数 k_{eff} 的定义^[6]可得:

$$k_y = k_y^* \left[1 - \frac{(1 + F) \Delta T_s}{(1 - y) m} \right] \quad (7a)$$

$$\begin{aligned} k_{eff} &= k^* \frac{1 - \frac{\Delta T_s}{z(1 - y)m}}{1 - \frac{(1 + F) \Delta T_s}{(1 - y)m}} \\ &\simeq k^* (1 - B \Delta T_s) \end{aligned} \quad (7b)$$

这里 B 为比例系数, 可见, k_{eff} 与过冷度 ΔT_s 近似成线性关系, ΔT_s 愈大, k_{eff} 愈小.

2.2 外延层厚度

扩散分凝控制下的液相外延生长速度和外延层厚度, 可通过对输运方程进行求解得到^[7], 对跃变冷却 LPE 过程, 其生长速度 f 和厚度 d 分别为:

$$f = A \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} \Delta T_s t^{-1/2} \quad (8a)$$

$$d = 2A \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} \Delta T_s t^{-1/2} \quad (8b)$$

其中 $A = \frac{R}{(1 - k_y^{*-1}) k_y k_{\text{eff}} z (1 - y) m}$. 对平衡冷却 LPE 生长模式, f 和 d 为:

$$f = A \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} \alpha t^{1/2} \quad (9a)$$

$$d = \frac{4}{3} A \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} \alpha t^{3/2} \quad (9b)$$

其中 α 为降温速率, 对过冷 LPE 生长, f 和 d 为:

$$f = A \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} (\Delta T_s t^{-1/2} + \alpha t^{1/2}) \quad (10a)$$

$$d = 2A \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} (\Delta T_s t^{1/2} + \frac{2}{3} \alpha t^{3/2}) \quad (10b)$$

这样对不同的 LPE 生长方式, 由有效分凝系数 k_{eff} 及(8)、(9)或(10)式, 可求出生长过程中外延层的纵向组分分布曲线.

2.3 Hg 压对纵向组分的影响

在 HgCdTe 液相外延生长过程中, 为了保证外延层组分的均匀性及外延生长的重复性, 必须维持溶液中的 Hg 压平衡^[8], 由于生长溶液的 Hg 分压较高, 常在 LPE 系统中设计一个附加汞源, 以补充溶液中的 Hg 挥发, 即便如此, 由于温度波动及系统不完善等原因, 仍难保持在 LPE 外延生长过程中 Hg 压完全平衡, Hg 压不平衡将使溶液中的 Hg 原子增加或损耗, 从而使相点发生移动^[8, 9].

由 Hg 压不平衡引起生长溶液中 Hg 原子的改变量 $\Delta C(x, t)$ 与汞源对平衡点温度的偏离 ΔT_{Hg} 有关^[11]:

$$\Delta C = C^0 \left[\frac{\gamma'(T)}{\gamma'(T_1)} \times \frac{7136 \Delta T_{\text{Hg}}}{T_1(T_1 + \Delta T_{\text{Hg}})} + 1 \right] - 1 \quad (11)$$

$$\approx \epsilon \Delta T_{\text{Hg}}$$

其中 T 为溶液温度; T_1 为汞源温度; ϵ 为比例系数, 对 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ 溶液, 设其中 Hg, Cd, Te 的摩尔数分别为 M_1, M_2, M_3 . 则当溶液中的 Hg 量由 M_1 变为 $M_1 + \Delta M_1$ 时, 母液的组分将由 (y, z) 变到 (y', z') , 其中

$$z' = \frac{M_2}{M_1 + M_2 + \Delta M_1} \quad (12)$$

$$y' = \frac{M_3}{M_1 + M_2 + M_3 + \Delta M_1}$$

由于母液组分的改变引起母液熔点的变化为:

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{\partial T}{\partial z} \Delta z + \frac{\partial T}{\partial y} \Delta y \\ &= \frac{\partial T}{\partial z} |_y (z' - z) + \frac{\partial T}{\partial y} |_z (y' - y)\end{aligned}\quad (13)$$

式中 $\frac{\partial T}{\partial z}|_y, \frac{\partial T}{\partial y}|_z$ 分别为 z (Cd 含量)及 y (Te 含量)方向液相面的温度梯度, 可由相图数据或 Brice 的经验公式^[12]获得. 这样如果生长溶液的 Hg 压不平衡, 则可由有效分凝系数 k_{eff} 及(12)式求出外延层组分的变化.

3 结果与讨论

3.1 有效分凝系数 k_{eff}

表1给出了用以计算有效分凝系数 k_{eff} 的有关参量. 其中绝对分凝系数 K_1, K_2 是由文献[13]的数据推导而来的, 对具体的 LPE 系统应进行修正. 将 K_1, K_2 代入式(3)可得平衡分凝系数 k_0 为:

$$k_0 = \frac{4.35}{1 + 3.35z}$$

这与 brice 给出的 $k_0 = \frac{4.545}{1 + 3.545z}$ 式基本一致^[12].

表1 计算参数

Hg 的绝对分凝系数 K_1	0.53 ^[4]
Cd 的绝对分凝系数 K_2	2.32 ^[4]
Hg 的扩散系数 D_1	1.75 ^[4]
Cd 的扩散系数 D_2	2.96 ^[4]

有效分凝系数 k_{eff} 与过冷度有关. Chiang 等给出了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.20$) LPE 薄膜的组分与过冷度的关系^[15], 将他们的生长参数代入式(7), 可以计算出 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜的组分与过冷度的关系, 如图1所示. 图中圆点为 Chiang 的实验数据, 实线为计算结果. 可见两者符合甚好, 过冷度愈大, 外延层组分愈小.

3.2 Hg 压对外延层组分的影响

文献[15]发现在用水平推舟系统生长 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 薄膜时, 若外加汞源温度偏差 1°C , 则外延层的组分的变化 $\Delta x \approx 0.007$, 这与用公式(2)~(13)计算的结果完全符合^[9]. 文献[16]给出了用水平推舟系统生长 $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ 薄膜时, 母液中的汞损耗率与外延层的室温截止波长变化的实验曲线, 由 Brice 的经验公式^[14]可将截止波长转换为相应组分. 将文中的生长参数代入(2)~(13)式, 可得图2. 图中理论计算与实验结果均表明, 生长溶液中的 Hg 挥发将引起外延薄膜的组分向短波方向移动, Hg 损耗越大, 组分偏离越大.

为了研究 Hg 压对外延层纵向组分分布的影响, 我们用 X 射线微探针(EDAX)检测了

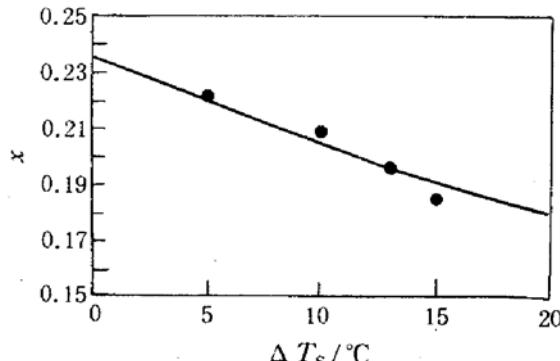


图1 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜的组分与过冷度的关系

圆点为 Chiang 的实验数据^[15], 实线为计算结果.

在不同 Hg 压下生长的 LPE 样品的纵向组分。LPE 采用过冷生长方式, 其生长参数见表2。根据表1, 2的参数, 由(2)~(3)式可以计算不同 Hg 压下外延层组分的纵向分布, 如图3所示。图中离散点为 EDAX 测量结果, 其中圆圈为在平衡 Hg 压下生长的样品, 空心三角形为汞源温度比平衡值低4°C时生长的样品, 虚线为计算结果。

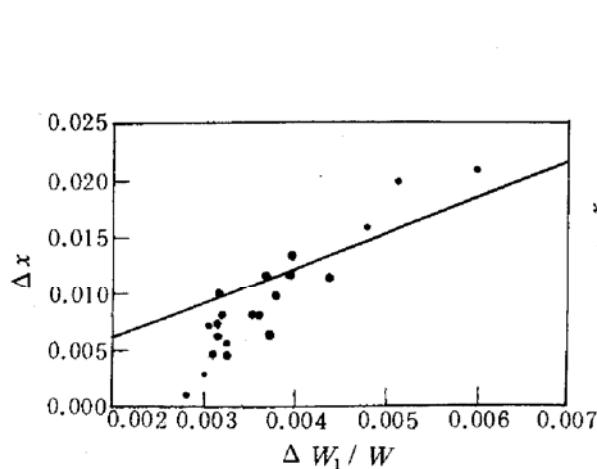


图2 HgCdTe 溶液的汞损耗率
与组分变化的关系

圆点: 实验值, 引自文献[16], 实线: 计算结果。

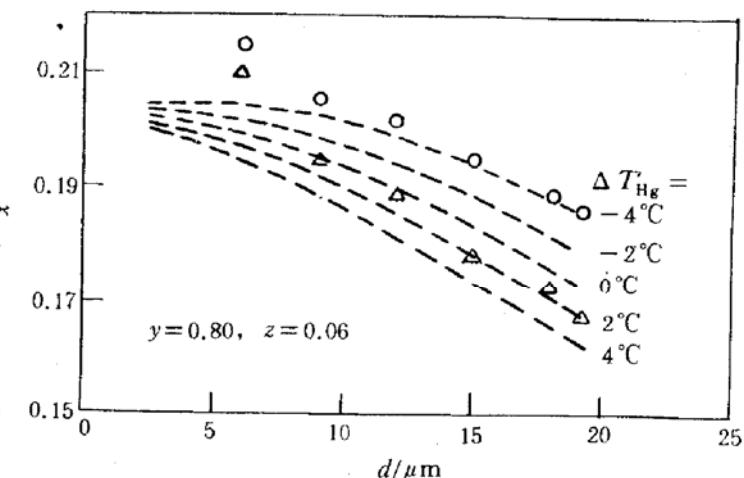


图3 不同 Hg 压条件下外延层组分的纵向分布
圆圈为在平衡 Hg 压下生长的样品的 EDAX 测试
数据, 空心三角点为汞源温度比平衡值低4°C
时生长的样品的 EDAX 测量值, 虚线为计算结果。

表2 LPE 生长参数

由于没有考虑薄膜与衬底间的互扩散, 因此在衬底/外延层过渡区, 计算得到的纵向组分分布曲线与实验值相差较大, 但在过渡区以上的外延层, 计算值与测试点符合较好。由图可知, 在 LPE 过程中, 如果生长溶液中的 Hg 原子向外挥发, 则外延层纵向组分的变化要平缓些; 反之, 如果汞源中的 Hg 原子向溶液扩散, 则薄膜纵向组分变化的斜率大。因为生长溶液中的 Hg 损耗可使 Cd 含量及液相点温度相对增加^[9], Cd 量增加将补充生长过程中的 Cd 分凝损失, 使生长溶液的组成趋于稳定; 液相点温度增加将减小溶液的过冷度, 从而使 LPE 生长过程中有效分凝系数 k_{eff} 的变化减小, 二者均利于改善外延薄膜纵向组分的均匀性。

3.3 溶液组成对外延层纵向组分的影响

为了更好地了解影响(Hg, Cd)Te 液相外延薄膜纵向组分的因素, 我们还计算了溶液组分不同时 Hg 压变化对应的外延层纵向组分分布曲线, 结果如图4(a), (b)所示, 计算所用参数同表1, 2。图中实线代表在平衡 Hg 压下生长的样品的纵向组分, 虚线为汞源温度比平衡值低4°C时外延样品的纵向组分。由图可知, 生长溶液中适量的 Hg 挥发可以提高外延层组分的纵向均匀性。另外, 溶液中的 Te 含量对外延层纵向组分及薄膜厚度的影响较大, 而 Cd 含量对其影响甚小。Te 量减小可使薄膜的纵向组分变均匀, 外延生长速度也快; 而 Cd 量减小仅使外延厚度略有增加。由(7)式知, 对于同一生长时间, 不同的 y, z 值对应的有效分凝系数 k_{eff} 基本相等, 但(10)式中的系数 A 却随 y 的增加而减小, 而与 z 基本无关 ($A \propto c^2 \sim$

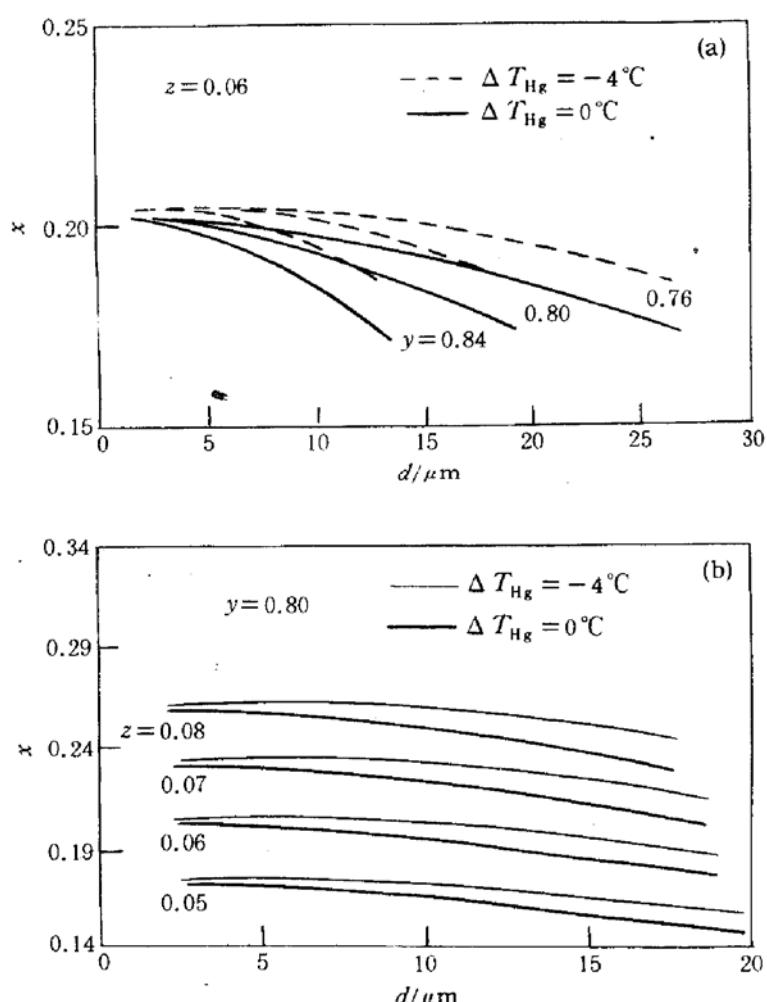


图4 外延层组分的纵向分布与溶液组成 y [图4(a)], z [图4(b)] 的关系曲线
 实线代表在平衡 Hg 压下生长的样品, 虚线为汞源
 温度比平衡值低 4°C 时的外延样品.

缓慢降温可使外延层的纵向组分分布均匀, 但相应地生长速度慢, 外延周期长. 仔细分析还可发现, 在 LPE 生长的后半部分, 或者说在外延层的近表面处, 组分变化的曲率大. 因为过冷 LPE 生长模式中, 起始的过冷度 ΔT_s 和生长速度 f 较小, 随着时间的增加, ΔT_s 线性上升, f 则近似以 $t^{1.5}$ 的比率增加, 这样在外延进行过程中, 有效分凝系数 k_{eff} 的变化愈来愈快, 导致生长外延层的纵向组分分布愈来愈不均匀. 生长速度过快还容易使溶液向衬底表面不光滑或沾污处凝聚, 造成过冷成核, 从而破坏外延层表面形貌. 因此在实际的 $(\text{Hg}, \text{Cd})\text{Te}$ 液相外延过程中, 应选用合适的降温速度及降温模式(如采用平衡冷却 LPE 方式, 在过冷生长过程中使降温速度变慢等), 以制备高质量的 $(\text{Hg}, \text{Cd})\text{Te}$ 外延薄膜.

10^{-4}). 这样生长外延层的厚度与 y 相关, 导致其纵向组分的斜率随 y 增加而变大.

3.4 过冷度和降温速度对纵向组分的影响

过冷度和降温速度是 $(\text{Hg}, \text{Cd})\text{Te}$ LPE 生长过程中的重要参量, 许多文献都讨论了这两个参量与外延层形貌的关系, 这里我们侧重分析过冷度和降温速度对外延层纵向组分的影响, 计算结果见图5(a), (b). 采用过冷 LPE 方式, 其参数如表1, 2, Hg 源温度比平衡值低 4°C .

图5(a)为过冷度 ΔT_s 变化时外延层的纵向组分分布曲线. 可见, 在不同的过冷生长条件下, 样品纵向组分曲线的形状相似, 只是平均组分有所不同. 溶液的过冷度 ΔT_s 愈大, 薄膜的平均组分愈小, 因为有效分凝系数 k_{eff} 与 ΔT_s 间近似成线性关系, ΔT_s 的变化仅改变 k_{eff} 的绝对数值, 不改变它的斜率.

图5(b)为降温速度 α 变化时外延层组分的纵向分布. 可见, 生长过程中

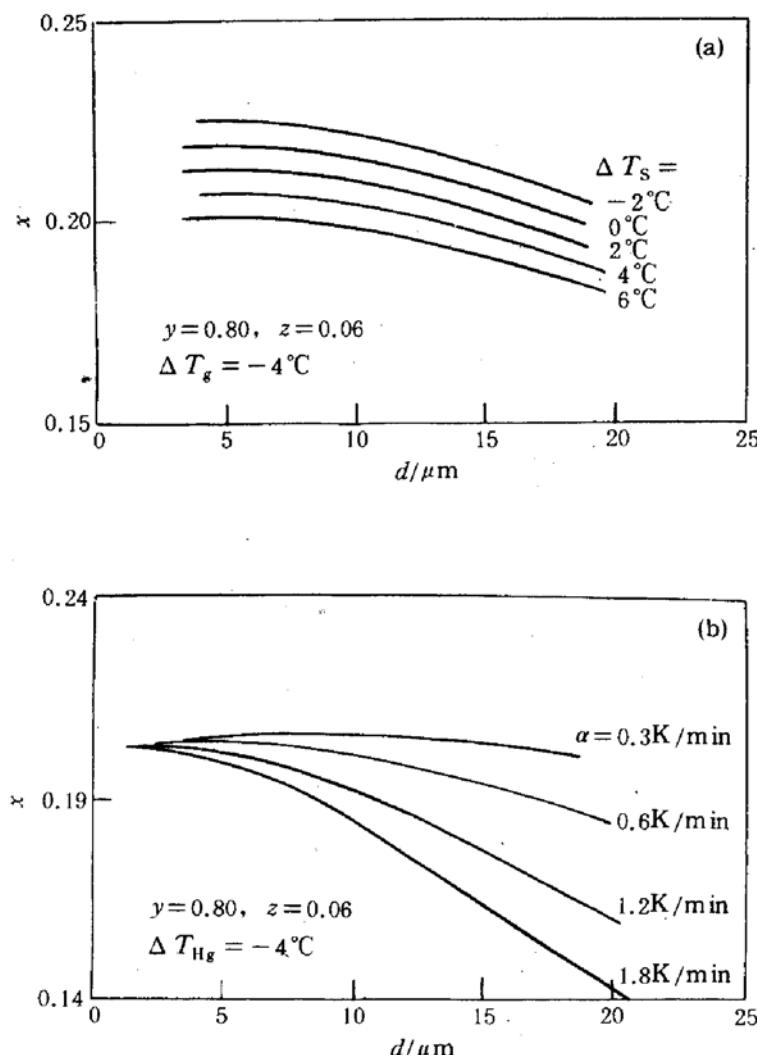


图5 外延层的纵向组分分布与过冷高 ΔT_s [图5(b)]降温速度 α [图5(b)]的关系曲线

4 小结

本文根据热力学理论推导出(Hg,Cd)Te液相外延生长过程中有效分凝系数的表达式，并分析了(Hg,Cd)Te液相外延薄膜的纵向分布的曲线与生长条件的关系。结果表明，在液相外延生长过程中，适量的Hg损耗及较慢的降温速度有助于提高外延层组分的纵向均匀性；改变生长溶液的组成及选择适当的LPE生长模式，有利于减小生长过程中相点的漂移。

参 考 文 献

- [1] D. Amingual, SPIE, 1991, **1512**:40.
- [2] D. D. Edwall, E. R. Gertner, W. E. Tennant, J. Appl. Phys., 1984, **54**:1453.
- [3] J. C. Brice, J. Crystal Growth, 1971, **10**:205.
- [4] 黄醒良, 硕士论文, 昆明物理研究所, 1986.
- [5] 李炽, 吴长树, 黄醒良, 红外技术, 1987, **9**:15.
- [6] B. R. Pamplin, Crystal Growth, Pergamon Press, 1983, 777.

- [7] A. A. Chernov, Modern Crystallography III(Springer Series in Solid-State Sciences, Vol 36,1984), p77.
- [8] T. C. Harman, J. Electron. Mater., 1981, **10**(6):1069.
- [9] Biao Li, J. H. Chu, X. Q. Chen et al., J. Crystal Growth, 1995, **148**:41.
- [10] D. E. Gray, American Institute of Physics Handbook, New York, McGrawHill(1972).
- [11] H. Ruda, L. Jedral, J. Lagowski and H. C. Gatos, J. Electrochem. Soc., 1984, **131**:1159.
- [12] J. C. Brice, Prog. Crystal Growth and Character, 1986, **13**: 39.
- [13] R. A. Wood et al., J. Vac. Technol. Sci., 1983, 1608.
- [14] J. C. Brice, Properties of Cadmium Mercury Telluride (EMIS Datareview No. 3) (London:INSPEC, IEE), 1987, 103.
- [15] C. D. Chiang, T. B. Wu and W. C. Chung, J. Crystal Growth, 1988, **87**:161.
- [16] M. G. Astles, N. Shaw, G. Blackmore and R. S. Hall, J. Crystal Growth, 1992, **117**:213.

Relationship between LPE Growth Condition and Composition-In-Depth Profile of (Hg,Cd)Te Epifilm

Li Biao, Chu Junhao, Zhu Jiqian, Chen Xinqiang,
Cao Juying and Tang Dingyuan

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

Received 25 June 1995, revised manuscript received 25 October 1995

Abstract The effective segregation coefficient of (Hg,Cd)Te during the liquid phase epitaxy(LPE) period is derived and compared with the experimental data. Based on this, the influences of Hg partial pressure, liquid compositions, supercooling and cooling rate on the composition-in-depth profile of (Hg, Cd)Te liquide phase epitaxial films are analyzed.

PACC: 0570,8130B,8115L