

HgCdTe 材料汞空位浓度的计算

杨建荣

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室
半导体薄膜材料研究中心 上海 200083)

摘要 用热力学原理探讨了 Hg-Cd-Te 固气两相平衡体系中材料参数和系统状态参数间的相互关系, 给出了定量描述这些相互关系的理论计算公式和计算方法, 通过对现有热力学常数的分析和评价, 得到了计算所需的热力学常数以及和组分相关的经验公式。计算结果揭示了不同状态下 HgCdTe 材料中汞空位及和其它点阵缺陷比较的情况。计算结果也给出了汞空位浓度为 $(5 \sim 10) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ HgCdTe 材料的 $P-T$ 相图, 这为红外焦平面器件所需的弱 P 型 HgCdTe 材料热处理工艺从理论上提供了参考依据。通过计算三相平衡线上空位浓度的分布, 对汞空位在不同生长工艺的情况也有了进一步的认识。

PACC: 6170, 6410, 6470

1 引言

HgCdTe 材料是一种重要的红外探测材料^[1,2], 用其研制的红外焦平面器件在天文学、天体物理、地质学、海洋科学以及导弹制导等领域有着广泛的应用。汞空位是 HgCdTe 材料最显著的自然特征, 通过热处理工艺人们可以在较大的范围内随意调整其浓度, 达到不同的应用目的。Vydyanath 曾对 HgCdTe 材料中的汞空位作过较为深入的研究^[3,4], 存在的问题是研究仅局限在某些特定组分和特定的温度范围, 在这些范围内, 电中性方程均可大大简化, 因而缺少普遍的适用性。本文通过对 HgCdTe 固气两相体系的深入研究, 给出了汞空位浓度计算的完整理论及计算方法, 在对现有热力学常数进行评价的基础上, 给出了有关热力学常数与组分关系的经验公式, 根据这些常数求得了汞空位浓度与固气两相的热力学状态的定量关系, 揭示了汞空位在 HgCdTe 材料中的地位和作用。

2 平衡态下 HgCdTe 材料汞空位浓度和系统状态参数间相互关系的理论计算

对 Hg-Cd-Te 固气两相平衡体系, 我们可以从缺陷质量作用定律、电中性方程、化学计

* 本工作得到“八六三”308 主题的资助

杨建荣 男, 1958 年生, 副研究员, 从事 HgCdTe 材料生长技术和材料物理性能评价等工作
1996 年 4 月 1 日收到初稿, 1996 年 7 月 16 日收到修改稿

量比方程和固溶体准规则模型理论几方面来确定体系中各参量之间的相互关系。根据缺陷化学质量作用定律^[5]可得

$$p^2[V_{\text{Hg}}]P_{\text{Hg}} = K_{\text{Hg}}(x, T) \quad (1)$$

$$p^2[V_{\text{Cd}}]P_{\text{Cd}} = K_{\text{Cd}}(x, T) \quad (2)$$

$$pn = K_i(x, T) \quad (3)$$

$$([V_{\text{Hg}}] + [V_{\text{Cd}}])[V_{\text{Te}}] = K_s(x, T) \quad (4)$$

其中 K_{Hg} 、 K_{Cd} 、 K_i 和 K_s 为各个过程的热力学常数, $[V_{\text{Hg}}]$ 、 $[V_{\text{Cd}}]$ 、 $[V_{\text{Te}}]$ 分别为汞、镉和碲的空位浓度。一般来说, 本征填隙原子的形成能远大于空位的形成能, Hg-Cd-Te 材料的实验研究结果也证实了这一点^[6], 因此, 一般无需考虑填隙原子的影响, 这样, 系统的电中性方程为

$$2([V_{\text{Hg}}] + [V_{\text{Cd}}]) + n = 2[V_{\text{Te}}] + p \quad (5)$$

根据固溶体准规则模型理论及 HgTe 和 CdTe 二元化合物的缺陷化学质量作用方程^[7,8], 我们可以得到 Hg-Cd-Te 三元系固气两相平衡态汞分压(P_{Hg})、镉分压(P_{Cd})和碲分压(P_{Te})之间的约束关系, 即

$$\begin{aligned} RT \ln(P_{\text{Hg}} P_{\text{Te}}^{1/2}) &= K_{\text{HgTe}}(x, T) = RT \ln(1 - x) + (1.384 - 8.452 \times 10^4 T)x^2 \\ &\quad - 41.66 + 0.04271T \quad (\text{kcal/mole}, P_i \text{ 用 atm 单位}) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} RT \ln(P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}}^{1/2}) &= K_{\text{CdTe}}(x, T) = RT \ln x + (1.384 - 8.452 \times 10^{-4} T)(1 - x)^2 \\ &\quad - 68.64 + 0.04494T \quad (\text{kcal/mole}, P_i \text{ 用 atm 单位}) \end{aligned} \quad (7)$$

根据相律, Hg-Cd-Te 三元体系固气两相平衡态的自由度数目为 3, 在以上 7 个约束方程共涉及 10 个系统参量, 因此, 上述方程对于描述 Hg-Cd-Te 固气两相平衡系统已构成完整的理论计算体系。

3 热力学常数的评价

上述热力学方程中包含了热力学常数 K_i 、 K_{Hg} 、 K_{Cd} 和 K_s , 这些热力学常数需要通过测量 Hg-Cd-Te 材料中点阵缺陷来确定, 现有的数据还只局限于组分为 0^[10]、0.2^[11]、0.4^[4] 和 1.0^[12] HgCdTe 材料, 总结这些数据并在组分坐标上对其作二次相关的拟合计算, 可得到这些热力学常数对组分的经验公式为

$$K_{\text{Hg}} = (1 - x)T^3 \exp(139.47 - 10.13x - 42.02x^2 - 2.07eV/kT) \quad (\text{atm} \cdot \text{cm}^{-9}) \quad (8)$$

$$K_i = T^3 \exp[72.25 - 27.77x + 29.5x^2 - (0.182 - 0.0775x - 1.59x^2)eV/kT] \quad (\text{cm}^{-6}) \quad (9)$$

K_{Hg} 表达式中引入 $(1-x)$ 因子是因为当 $x=1$ 时 Hg 空位浓度为零。从数据分布的情况来看, 以上的经验公式仅在 $x=0.2 \sim 0.4$ 范围内有较好的可信度。Su Ching-Hua^[13] 根据缺陷和平衡蒸气压的关系对 HgCdTe 材料的 Schottky 常数作过计算, 在这一组分范围内, Schottky 常数与材料的组分没有明显的依赖关系。假定 Cd 空位对 Cd 含量的依赖关系和 Hg 空位对 Hg 含量的依赖关系相同, 即

$$K_{\text{Cd}} = xT^3 \exp(A - 10.13(1 - x) - 42.02(1 - x)^2 Bx + Cx^2 - D/kT) \quad (\text{atm} \cdot \text{cm}^{-9}) \quad (10)$$

结合 CdTe 材料的缺陷化学质量作用定律及其热力学常数^[12,13]

$$\begin{aligned} K_{\text{Te}}(x=1) &= n^2 P_{\text{Te}_2}^{1/2} [V_{\text{Te}}] = n^2 P_{\text{Te}_2}^{1/2} K_s / [V_{\text{Cd}}] = n^2 P_{\text{Te}_2}^{1/2} K_s P_{\text{Cd}} p^2 / K_{\text{Cd}}(x=1) \\ &= K_i K_{\text{CdTe}}(x=1) K_s / K_{\text{Cd}}(x=1) = 1.05 \times 10^{52} T^3 \exp(-2.11 eV/kT) \quad (\text{atm} \cdot \text{cm}^{-9}) \end{aligned} \quad (11)$$

可得

$$K_{\text{Cd}} = x T^3 \exp(72.1 + 94.2x - 42.0x^2 - 2.81 eV/kT) \quad (\text{atm} \cdot \text{cm}^{-9}) \quad (12)$$

4 计算方法和计算结果

假定组分、温度和汞空位为已知量,利用公式(1)到(4)和公式(6)、(7),将电中性方程(5)转化成汞分压的二次方程,该方程两个解的真伪可通过极端条件来确定,即,当 $[V_{\text{Hg}}] \ll K_i^{1/2}$ 时,电中性方程简化为 $n=p$,这时 P_{Hg} 和 $[V_{\text{Hg}}]$ 的关系应为

$$P_{\text{Hg}} = [K_{\text{Hg}}(x, T) / K_i] / [V_{\text{Hg}}] \quad (13)$$

这样可得 P_{Hg} 和 $[V_{\text{Hg}}]$ 关系的一般表达式

$$P = \frac{2K_{\text{Hg}}}{K_i^2 [V_{\text{Hg}}]} \left(A - \sqrt{A^2 - \frac{K_i^2}{4}} \right) \quad (14)$$

其中

$$\begin{aligned} A &= \{[V_{\text{Hg}}](1 + K_M) - \frac{K_s}{[V_{\text{Hg}}][1 + K_M]}\}^2 + \frac{K_i}{2} \\ K_M &= (K_{\text{Cd}} / K_{\text{Hg}}) \exp[(K_{\text{CdTe}} - K_{\text{HgTe}})/kT] \end{aligned}$$

运用上述公式,通过解析的方法即可求得 Hg-Cd-Te 固气两相体系的材料参数和系统状态参数之间所有的相互关系。

首先我们来看一下三种空位浓度的大小,根据公式(1)、(2)和(5)可得三种空位浓度和 HgCdTe 材料剩余施主浓度之间相对大小的关系(见图 1). 其中(a)镉空位浓度和汞空位浓度之比乘 10^{10} ; (b)富汞三相线上碲空位浓度与汞空位浓度的比值; (c)汞压在富汞三相线下一个数量级时碲空位浓度与汞空位浓度的比值; (d)富汞三相线上碲空位浓度与汞空位浓度、剩余施主浓度之和的比值(剩余施主浓度取值为 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$); (e)汞压在富汞三相线下一个数量级时碲浓度与汞空位浓度、剩余施主浓度之和的比值(剩余施主浓度取值为 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)。结果表明汞空位浓度远远大于镉空位浓度,事实上 HgCdTe 材料中镉空位与汞空位是无法区分的,但在概念上这种区分是客观存在的,否则我们将无法完整地描述 HgCdTe 材料的性能从 HgTe 连续过渡到 CdTe 的变化规律。当温度大于 500°C 时,不管处在什么状态,汞空位和其它缺陷相比均占绝对优势。在其它温度范围,只要富汞状态的程度不十分强,即平衡态汞压

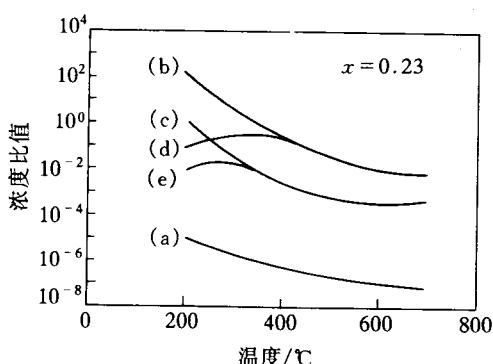


图 1 汞空位浓度和其它点缺陷浓度的比较

低于富汞三相线一个量级以上,材料的点缺陷也将以汞空位为主.上述条件在实际工艺中和常规的 P 型热处理条件相对应,这也就说明了为什么有关 P 型 HgCdTe 材料的研究一般只涉及汞空位的道理.在相当于标准 N 型热处理条件(样品温度 220℃,汞源温度 200℃)的低温富汞状态,汞空位浓度将小于碲的空位浓度,但这时两者浓度均远小于 HgCdTe 材料中的剩余施主浓度,因此对材料的性能不产生影响,汞空位、碲空位和剩余施主三者的浓度仅在 250~450℃ 温度范围内的富汞三相平衡线上数量级相当.在这一区域形成的 HgCdTe 材料的性能比较复杂,目前还未见在实际应用中利用这类材料的报道.

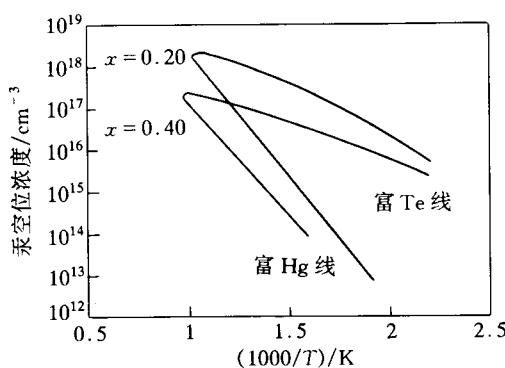


图 2 HgCdTe 三相平衡线上汞空位浓度的分布

图 2 是沿着 $P-T$ 相图上三相平衡线的汞空位浓度分布图,从这图上可以分析各种生长方法所获材料中汞空位浓度的范围.以组分等于 0.20 为例,体材料生长温度为 HgCdTe 的熔点($>650^{\circ}\text{C}$)得到的材料是强 P 型($\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)材料;LPE 和 MOCVD 工艺的生长温度在 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$,采用富 Te 方式生长所获外延材料的汞空位浓度也比较高($>1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$);采用分子束外延工艺,生长温度降至 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$,一般也在富 Te 状态下生长,相应的汞空位浓度在 10^{15} 到 10^{16} cm^{-3} 量级,通常呈混合导电型的弱 P 型材料.

将热力学常数的适用范围外推到较低的温度范围,可求得器件所需的弱 P 型 HgCdTe 材料固气平衡体系的 $P-T$ 相图(见图 3).通过计算也可求出给定温度和汞分压条件下汞空位浓度与组分的依赖关系.这些计算结果不仅有助于加深对 HgCdTe 材料中汞空位行为的认识,同时也可为制定材料热处理工艺提供理论上的参考依据.

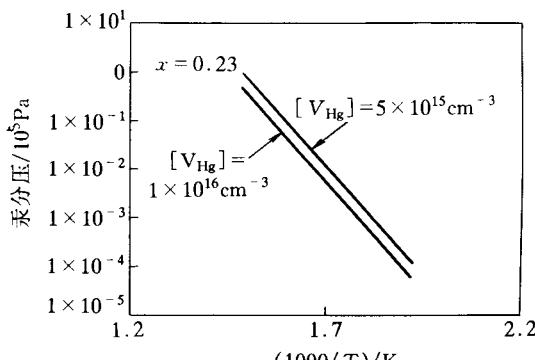


图 3 弱 P 型 HgCdTe 材料的 $P-T$ 相图

运用热力学原理得到了理论描述 Hg-Cd-Te 固气两相平衡体系中材料参数和系统状态参数间相互关系的计算方程,依据现有的热力学常数,通过拟合求得了热力学常数与组分的经验公式.计算结果表明在高温和富汞程度不强的状态下 HgCdTe 材料的点阵缺陷以汞空位为主.在低温富汞程度较强的状态下,汞空位浓度将小于碲的空位浓度,但两者浓度均远小于 HgCdTe 材料中的剩余施主浓度.唯有在 250°C 和 450°C 温度范围内的富汞三相平衡线附近,汞空位、碲空位和剩余施主三者的浓度可能会出现数量级相当的现象,使 HgCdTe 材料的性能变得较为复杂.计算结果还给出了三相平衡线上汞空位浓度的分布图和弱 P 型 HgCdTe 材料的热处理 $P-T$ 相图.这些计算结果将有助于加深对 HgCdTe 材料制备工艺及其物理性能的认识.

5 结论

参 考 文 献

- [1] Norton P R, SPIE, 1994, **2274**:82.
- [2] Chatard J P, Angebault P, and Trbolet P, SPIE, 1992, **1735**:62.
- [3] Vydyanath H R, J. Electronchem. Soc., 1981, **128**:2609.
- [4] Vydyanath H R, J. Electronchem. Soc., 1981, **128**:2625.
- [5] Kröger F A, "The Chemistry of Imperfect Crystals", Second revised edition, North Holland, 1974.
- [6] 杨建荣, 博士论文, "Hg_{1-x}Cd_xTe 材料的微观缺陷和宏观性能", 中国科学院上海技术物理研究所, 1988.
- [7] Steininger J, J. Electron. Mater., 1976, **5**:299.
- [8] Brebrick R F, J. Phys. Chem. Solids, 1964, **25**:1441.
- [9] Yang J R, J. Crystal Growth, 1993, **126**:695.
- [10] Strss A J and Brebrick R F, J. Phys. Chem. Solids, 1970, **31**:2293.
- [11] Yang J R, Yu Z Z and Tang D Y, J. Cryst. Growth, 1985, **72**:275.
- [12] Smith F T J, Met. Trans., 1970, **1**:617.
- [13] Su CH H, Liao P K and Brebrick R F, J. Electron. Mater., 1983, **12**:771.

Theoretical Calculation of Mercury Vacancy Concentration in HgCdTe Materials

Yang Jianrong

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

Received 1 April 1996, revised manuscript received 16 July 1996

Abstract The relationships between the material parameters and the state parameters of Hg-Cd-Te solidvapor two phase equilibrium system are described quantitatively by using a thermodynamic method. The thermodynamic constants used in the thermodynamic equations are assessed and the empirical formula about the composition dependence of some thermodynamic constants are obtained. The theoretic calculation results reveal the situation of the Hg vacancy in HgCdTe compared with other point defects in the different thermodynamic states. The *P-T* phase diagram about Hg vacancy concentraton with the level of about $5 \sim 10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ are also obtained. This phase diagram can be used for the heat treatment technology to adjust the Hg vacancy concentratiton to meet the requirement of the device fabrication. The Hg vacancy concentration distribution along the three phase equilibrium lines on *P-T* phase diagram are also calculated. The results can help us to have a better understanding of the behavior of Hg vacancy in different kinds of growth techniques.

PACC: 6170, 6410, 6470