

# MOCVD 生长的 II-VI 族化合物固溶体组分的热力学分析 2. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 体系\*

陆大成

(中国科学院半导体研究所 半导体材料开放实验室 北京 100083)

段树坤

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

**摘要** 本文对 MOCVD 生长  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  进行了热力学分析。所用的起始原材料为 Hg、DM-Cd 和 R<sub>2</sub>Te。计算结果一方面表明 CdTe 优先并入倾向使得在通常的 DAG 工艺中  $x$  值非常不易控制。另一方面表明即使在 Hg 存在的情况下,也可以沉积几乎纯的 CdTe,这对实现 IMP 工艺非常有利,计算结果还表明 II/VI 比对 HgCdTe 的组分控制起着关键性的作用。在 DAG 工艺中,较低的 II/VI 比可以改善对  $x$  值的控制能力,LMP-DAG 工艺是降低 II/VI 比的较好途径。本文还计算了生长温度和反应室压力对固相组分的影响以及 LMP-DAG 工艺中生长温度与 HgCdTe 组分对最低汞分压的影响。

PACC: 7280E, 8115H, 8260, 6855

## 1 引言

$Hg_{1-x}Cd_xTe$  是重要的红外探测器材料,对于面阵的红外探测器,要求大面积的横向和纵向组分均匀性。虽然 MOCVD 技术提供了大面积沉积 HgCdTe 的可能性<sup>[1]</sup>,但是通常使用的直接合金生长法(DAG)<sup>[2]</sup>很难精确控制组分。内扩散多层工艺法(IMP)<sup>[3]</sup>是交替地沉积二元 HgTe 和 CdTe 薄层,然后退火形成三元合金,其  $x$  值是由 HgTe 和 CdTe 的层厚比来控制。最近报道的低汞分压直接合金法(LMP-DAG)<sup>[4]</sup>与 DAG 和 IMP 法相比,改善了外延层组分的均匀性,本文试图从热力学的角度对生长 HgCdTe 的三种方法进行热力学分析。

自从 Stringfellow<sup>[5]</sup>把热力学分析应用于 III-V 族化合物半导体的 MOCVD 过程以来,这种方法已扩展到宽带<sup>[6-8]</sup>和窄带 II-VI 族化合物半导体<sup>[6,9,10]</sup>。Liaw 等人<sup>[9]</sup>计算了 DAG 法中生长温度和输入原料组分对  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  的  $x$  值的影响。Weidemann 和 Jacobs<sup>[10]</sup>给出了计算的气相中各种组分的分压与生长温度的变化关系,并预言了固相  $x$  值随 DETe 和

\* 国家自然科学基金资助项目

陆大成 男,1937 年生,研究员,从事半导体材料科学的研究

段树坤 女,1938 年生,副研究员,从事半导体材料和光电器件研究

1993 年 11 月 1 日收到初稿,1994 年 1 月 20 日收到修改稿

DMCd 输入分压的变化关系。Kisker 和 Zawadzki<sup>[6]</sup>则给出了基于简化模型的固-气分配系数函数分析表达式。上述三篇工作没有直接揭示 II/VI 比的影响，没有计算反应室压力的影响，也未给出计算值与实验结果的对比，并且都局限于以 DMCD、DETe 和 Hg 为起始原料，在常压下生长的情况。对 III-V 族化合物 MOCVD 的热力学分析<sup>[5,11]</sup>和我们对宽带 II-VI 族化合物 MOCVD 生长的热力学分析<sup>[7,8]</sup>均已表明输入的气相 III/V 比或 II/VI 比对合金组分有决定性的影响。因此本文将讨论 II/VI 比，生长温度和反应室压力对固相组分的影响，试图把热力学分析的应用扩大到低分解温度碲源诸如二异丙基碲(DIPTe)和二叔丁基碲(DTBTe)上，并把计算结果与实验结果加以比较，还对进一步改进 DAG 法中  $x$  值的控制提出了建议。

## 2 模型

由于 MOCVD 通常是在开管流动系统中进行，气相中存在着温度梯度以及金属有机化合物的不可逆分解特性等<sup>[5,10]</sup>，因此被认为是非平衡动力学限制的过程。Stringfellow 指出在常用的生长速度的扩散控制区，可以假定在生长界面与其邻近的气相达到了化学平衡，并且假设金属有机化合物已全部分解<sup>[5]</sup>，则可用热力学方法研究固-气分配关系及气相成分，反应室温度和压力对固相组分的影响，因此基于热力学分析得出的结论对于控制实际生长的 MOCVD 过程可以提供有价值的信息。

### 2.1 起始源材料

本文以广泛使用的元素汞和二甲基镉(DMCd)分别为汞和镉源；二乙基碲(DETe)、DIPTe 和 DTBTe 为碲源。DMCd 在 H<sub>2</sub> 中于 320℃ 开始分解，其完全分解温度为 380℃。DETe 的起始分解温度为 318℃，完全分解温度为 410℃。然而当 DMCD 与 DETe 共存时，DMCd 和 DETe 的分解温度都下降了 50℃<sup>[12]</sup>。DIPTe 和 DTBTe 的起始分解温度分别为 266 和 236℃。Takada 等人的实验结果表明以 Hg, DMCd 和 TIPTe 为源生长 HgCdTe 时，当衬底温度低于 320℃，生长速度随衬底温度迅速上升，而在 320—360℃ 之间生长速度几乎与温度无关<sup>[13]</sup>。Hoke 和 Lemonias 报道以 Hg 和 DTBTe 为源生长 HgTe 时，当衬底温度升高到 320℃ 时已进入生长速度的扩散控制区。综上所述，对于下列不同源的组合，我们假定热力学分析的适用温度范围分别是：

>400℃，对于 Hg, DMCd 和 DETe；

>320℃，对于 Hg, DMCd 和 DIPTe；

>320℃，对于 Hg, DMCd 和 DTBTe。

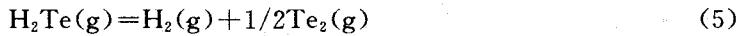
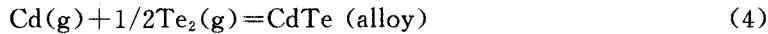
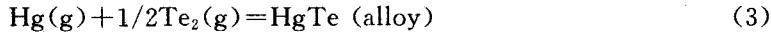
### 2.2 模型

对于上述三种不同源的组合，在上述适用的温度范围内，可以认为镉和碲源在到达生长界面时已完全按下式分解：



于是可以用统一模型来描述上述三种源的组合情况。与生长的 HgCdTe 成平衡的气相含有

Hg, Cd, Te<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Te, H<sub>2</sub> 及相应的 RH 烷烃. 与 HgCdTe 淀积有关的化学反应为:



式中 HgTe(alloy) 和 Cd(alloy) 表示 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 中的二元组分. 假定所有气体均是理想的, 从质量作用定律可以得到相应的化学平衡表达式:

$$\alpha_{\text{HgTe}} / (P_{\text{Hg}} P_{\text{Te}_2}^{1/2}) = K_1 \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{CdTe}} / (P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}_2}^{1/2}) = K_2 \quad (7)$$

$$P_{\text{H}_2} P_{\text{Te}_2}^{1/2} / P_{\text{H}_2\text{Te}} = K_3 \quad (8)$$

式中  $K_i$  为反应的平衡常数, 计算平衡常数用的热化学数据取自文献[9];  $\alpha_{\text{HgTe}}$  和  $\alpha_{\text{CdTe}}$  分别为固溶体中 HgTe 和 CdTe 的活度. 假设固溶体是规则溶液, 则有下列表达活度与固溶体组分  $x_{\text{CdTe}}$  的关系:

$$\alpha_{\text{HgTe}} = (1 - x_{\text{CdTe}}) \exp[x_{\text{CdTe}}^2 \Omega / RT] \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{CdTe}} = x_{\text{CdTe}} \exp[(1 - x_{\text{CdTe}})^2 \Omega / RT] \quad (10)$$

式中  $\Omega$  为互作用参数, 本文采用 Kisker 根据 DLP 模型估计的值, 即  $\Omega = 1 \text{ cal/mole}^{[6]}$ .

各品种分压之和应相等于反应室总压力:

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{Hg}} + P_{\text{Cd}} + P_{\text{Te}_2} + P_{\text{H}_2\text{Te}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{RH}} \quad (11)$$

式中  $P_{\text{RH}} = 2(P_{\text{DMCd}}^0 + P_{\text{R}_2\text{Te}}^0)$ ,  $P_{\text{DMCd}}^0$  和  $P_{\text{R}_2\text{Te}}^0$  分别为二甲基镉与二烷基碲的初始输入分压.

由于在 MOCVD 中反应剂被载气稀释到低浓度, 因此可以忽略反应过程造成分子总数的变化. 于是可用分压来表示体系物质守恒限制. 由化学剂量比, 我们有

$$P_{\text{Hg}}^0 - P_{\text{Hg}} + P_{\text{DMCd}}^0 - P_{\text{Cd}} = P_{\text{R}_2\text{Te}}^0 - 2P_{\text{Te}_2} - P_{\text{H}_2\text{Te}} \quad (12)$$

式中  $P_{\text{Hg}}^0$  为初始输入反应室的汞分压. Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 中 CdTe 的  $x_{\text{CdTe}}$  值则为

$$x_{\text{CdTe}} = \frac{P_{\text{DMCd}}^0 - P_{\text{Cd}}}{(P_{\text{DMCd}}^0 - P_{\text{Cd}}) + (P_{\text{Hg}}^0 - P_{\text{Hg}})} \quad (13)$$

在给定的  $P_{\text{Hg}}^0$ ,  $P_{\text{DMCd}}^0$  和  $P_{\text{R}_2\text{Te}}^0$  下求解(6)–(13)非线性方程组, 便可得到与某一  $x_{\text{CdTe}}$  值(以下简称  $x$  值)固溶体呈平衡的各气相品种分压值. 为了把结果表示成为便于应用的气-固关系形式, 定义输入到反应室的气相成分  $y$  为:

$$y = \frac{P_{\text{DMCd}}^0}{P_{\text{DMCd}}^0 + P_{\text{Hg}}^0} \quad (14)$$

和初始 II/VI 比  $R$  为

$$R = \frac{P_{\text{Hg}}^0 + P_{\text{DMCd}}^0}{P_{\text{R}_2\text{Te}}^0} \quad (15)$$

为了与实验值进行对比, 对上述方程组和计算程序作必要的调整, 以便计算的条件与实验参数一致.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 II/VI 比的影响

图 1 为在 1atm 和 400°C 下  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  固相  $x$  值与气相成分  $y$  之间的关系, 即固-气分配关系。由于  $\text{HgCdTe}$  的平衡  $\text{Hg}$  离解压较高, 生长都是在富  $\text{Hg}$  的气氛中进行的。在这种 II/VI 比大于 1 的情况下,  $\text{Cd}$  都是优先并入固相。这是因为  $\text{CdTe}$  的生成自由能比  $\text{HgTe}$  的生成自由能大的多的缘故。值得注意的是, 当  $R > 1$  时, 固-气分配曲线近似呈折线形状。 $x$  值先随  $y$  值急剧上升到接近于 1(0.9999), 本文称为上升段; 此后  $y$  值的继续增大时  $x$  值变化极小, 本文称为水平段。 $R$  值的大小对上升段的斜率有很大影响, 我们发现 Kisker 和 Zawadzki<sup>[6]</sup> 的表达式

$$x = y R = P_{\text{DMCd}}^0 / P_{\text{R}_2\text{Te}}^0 \quad (R \geq 1) \quad (16)$$

在 420°C 以下的温区与本模型的计算值基本符合(见图 2), 因此  $x = y R$  可作为描述上升段的近似公式。

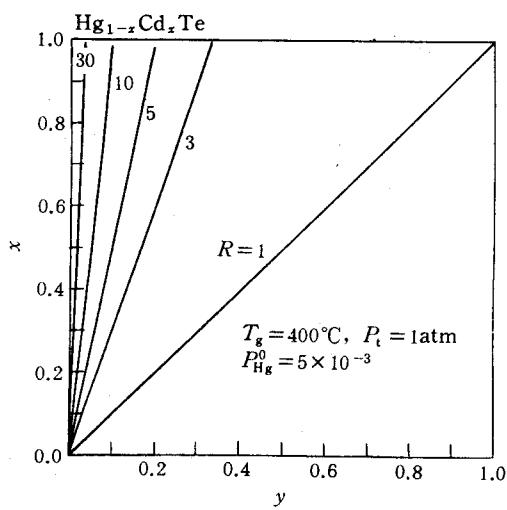


图 1 计算的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的固-气分配关系

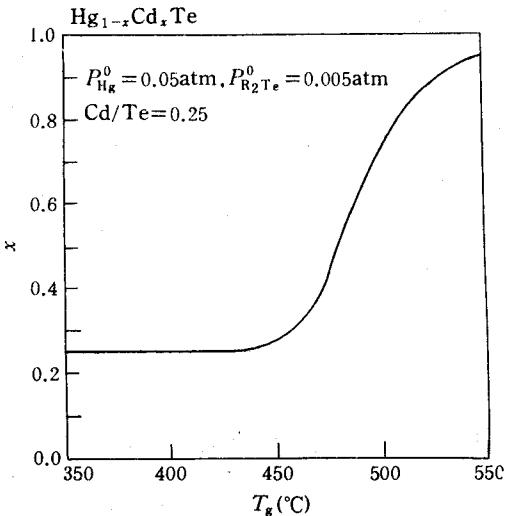


图 2 生长温度对  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  固相组分的影响

在 DAG 法中, 通常使用的  $\text{Hg}$  分压为 0.03atm,  $R$  值一般大于 10。从图 1 中可看出在这种情况下上升段内输入气相成分微小的变化就会引起固相  $x$  值很大的改变。因此反应管内反应剂混合不充分或沿气流方向源的耗尽(主要是  $\text{Cd}$  的耗尽), 将会对外延层横向组分均匀性造成较大影响; 送入反应管中的各反应剂初始分压的波动将会严重影响外延层纵向的组分均匀性和不同批次外延层的组分重现性。利用衬底旋转技术只能期望改善横向组分均匀性, 而不能改善纵向组分均匀性和不同批次间的组分重现性。从图 1 中还可看出在 DAG 法中改善对固相组分的控制能力的重要途径是采用小的、尽可能接近于 1 的 II/VI 比。这不仅有利于提高横向均匀性, 同样有利于改善纵向均匀性和批次间的重现性。降低  $R$  值的方法是减少汞初始分压或(和)提高  $\text{R}_2\text{Te}$  初始分压。降低生长温度有利于采用小的汞分压值, 在 3.3 节将进一步讨论这个问题。

图 1 虽然是针对 DAG 法计算的, 然而我们也看出在高汞分压下可以生长出几乎纯的  $\text{CdTe}$ , 这对实现 IMP 法非常有利。因为计算结果表明在采用汞池的反应室中, 只要交替地

通入 DMCd 使气相组分  $y$  在 0 和水平段对应的  $y$  值之间交替变化就可以实现  $HgTe$  和  $CdTe$  层的交替沉积,从而免去了切换由高温汞池提供的汞蒸汽带来的技术上的困难.由于  $R$  决定了上升段到水平段拐点的位置,因此在 IMP 工艺中  $R$  值影响生长  $CdTe$  层时通入反应室的最低  $Cd$  分压.

### 3.2 村底温度和反应室压力的影响

Liaw 等人<sup>[9]</sup>的计算结果表明当衬底温度升高超过一临界值时,  $Hg$  几乎不能进入固相. 我们的计算也得到同样的结论, 见图 2. 目前人们关心的是采用低分解温度稀源在低于 400°C 以下生长. 从图 2 中可以看出在 400°C 以下, 生长温度对固相组分的影响很小, 同时也可看出在 420°C 以下, 本模型计算值可用(16)式近似表达, 即  $x = 0.25$ , 但温度更高时(16)式逐渐失效. 然而生长温度下降时, 可以采用较低的汞分压以减小  $R$  值, 可以减小 DMCd 在气相中的耗尽<sup>[1]</sup>, 这二个因素都有利于改善对  $x$  的控制.  $HgCdTe$  中汞空位是一种热平衡缺陷, 低生长温度还有利于降低汞空位浓度.

图 3 是反应室压力为 0.5atm 时  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  的固-气组分关系图, 与图 1 中 1atm 的相同  $R$  值的对应曲线相比较可以看出反应室压力从 1atm 下降到 0.5atm 对固-气组分分配关系其影响可以忽略不计. 因此人们可以期望在降低压力下流体动力学的因素将会改善 DAG 法和 IMP 法沉积的  $HgCdTe$  膜的横向组分均匀性.

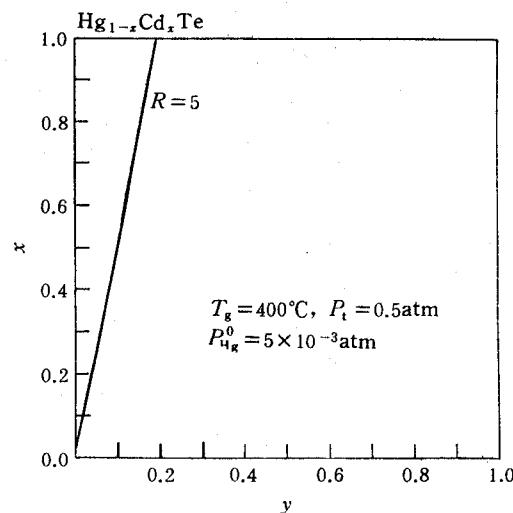


图 3 反应室压力为 0.5atm 时  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  固-气组分的关系

与图 1 中 1atm 的相同  $R$  值的对应曲线相比较可以看出反应室压力从 1atm 下降到 0.5atm 对固-气组分分配关系其影响可以忽略不计. 因此人们可以期望在降低压力下流体动力学的因素将会改善 DAG 法和 IMP 法沉积的  $HgCdTe$  膜的横向组分均匀性.

### 3.3 与实验的比较

Shigenaka 等人首次报道了他们称为低汞分压直接合金法(LMP-DAG)比常规 DAG 法不但改善固-气分配关系也改善了外延层的纵向均匀性, 其纵向均匀性也优于对比的 IMP 法样品<sup>[4]</sup>. 他们在降低初始  $Hg$  分压的同时维持 DIPTe 初始分压不变, 因此, 在我们看来所谓 LMP-DAG 法实际是减小了 II/VI 比的 DAG 法, 从通常 DAG 法  $R$  约为 30 降到 LMP-DAG 法的约为 8.5. 图 4 为我们的计算值与 LMP-DAG 法实验值的

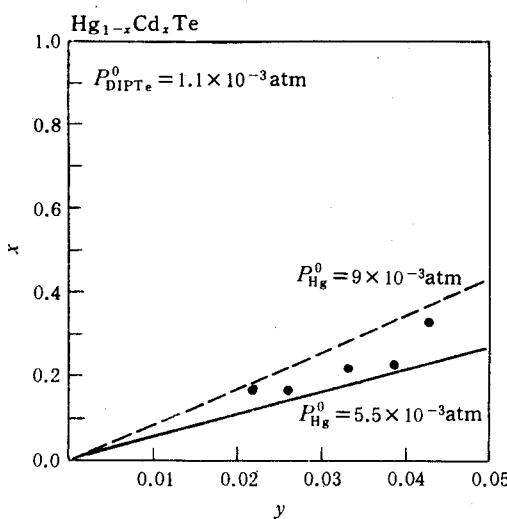


图 4 LMP-DAG 法中固-气组分关系的实验值与计算值的比较, 实验值取自文献[4]

比较。在计算时维持  $P_{\text{DPTe}}^0$  为  $1.1 \times 10^{-3}$  atm, 因此曲线上各点的  $R$  值略有不同。由于文献[4]中只给出了 LMP-DAG 法使用的初始汞分压范围(从  $5.5 \times 10^{-3}$  到  $9 \times 10^{-3}$  atm), 使得我们不能逐点计算对比。然而其实验值全部落在计算的两条边界线以内, 说明两者符合的很好。另外, 他们所观察到的纵向组分均匀性的改善也与根据本模型计算结果所做的推论一致。

为了减小  $R$  值使其接近于 1, 可以采取降低 Hg 分压或(和)提高  $\text{R}_2\text{Te}$  分压的办法。后者的情况比较简单, 只涉及  $\text{R}_2\text{Te}$  的蒸汽压, 鼓泡瓶的温度与通过的载气流速等。而前者涉及到最低初始 Hg 分压值, 如果低于此值则  $\text{HgCdTe}$  或  $\text{HgTe}$  不可能沉积。最低初始汞分压应等于  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的 Hg 离解压, 它应是温度和固一气组分的函数。Shigenaka 等人从  $\text{HgTe}$  的生长速度与初始汞分压的关系曲线外推得到在  $380^\circ\text{C}$  和  $P_{\text{DPTe}} = 1.1 \times 10^{-3}$  atm 时, 最低 Hg 分压为  $2 \times 10^{-3}$  atm。图 5 为我们计算的最低初始 Hg 分压,  $P_{\text{Hg}}^*$  与生长温度和使用的  $\text{R}_2\text{Te}$  初始分压的关系图。其中也标出了 Shigenaka 等人的实验值, 两者符合的很好。显然生长  $\text{HgTe}$  的  $P_{\text{Hg}}^*$  随生长温度的下降和  $P_{\text{R}_2\text{Te}}^0$  的增加而急剧下降。而生长  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的最低初始汞分压随  $x$  值的增大开始略有下降, 直到  $x$  大于 0.8 以后才急剧下降, 见图 6。为了比较在图 6 中也给出 Shigenaka 等人的估计值。从图 5 和图 6 可以看出采用较低的生长温度, 有利于采用更低的初始汞分压, 因而是减小  $R$  值的好方法。

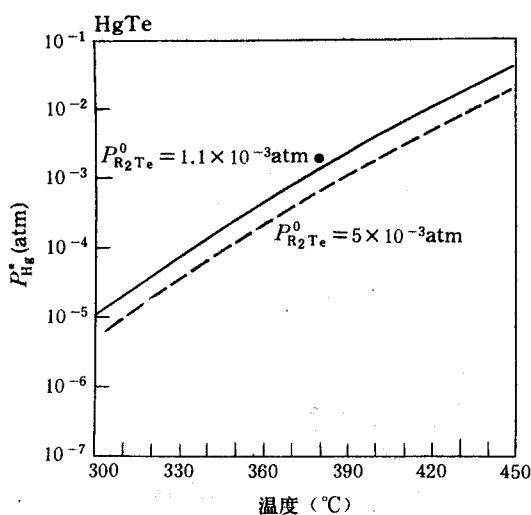


图 5 生长  $\text{HgTe}$  时最低汞分压  $P_{\text{Hg}}^*$  随温度和  $P_{\text{R}_2\text{Te}}^0$  的变化关系。图中示出 Shigenaka 等人从实验点外推得到的估计值<sup>[4]</sup>

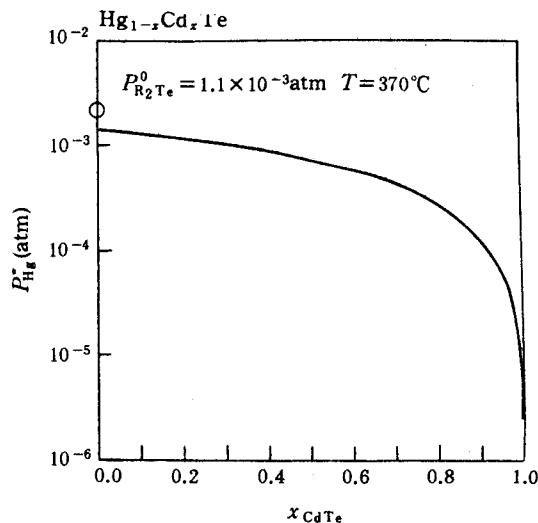


图 6 生长  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  时, 后应室内最低汞分压与  $x$  值的关系。图中 ● 为 Shigenaka 等人估计值<sup>[4]</sup>

丁永庆等人观察到在他们的 MOCVD 系统中, 采用常规 DAG 法以 Hg, DMCd 和 DETe 为源, 在  $400^\circ\text{C}$  下生长  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  外延层的  $x$  值与 Kisker 的公式(在本文中为式(16))基本相符<sup>[15]</sup>。

## 4 结论

本文应用热力学模型研究了 MOCVD 生长  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  的固相组分  $x$  与生长条件之间的关系。对于不同源的组合本模型适用的温度范围不同，计算表明在 DAG 法中 II/VI 比， $R$ ，对固-气分配关系影响最大。减小  $R$  值使其接近于 1 是改善 DAG 法中固-气分配系数的关键因素。根据本模型可以将 LMP-DAG 法中观察到的固-气分配关系的改善归因于降低了  $R$  值，计算结果与其实验值符合的很好，我们进一步计算了最低初始汞分压与生长温度， $x$  值和  $R_2Te$  值的关系，并与从实验值外推得到的生长  $HgTe$  的最低汞分压值相符合。在 420—320℃ 温区内，生长温度对固-气分配关系的影响很弱。但是降低生长温度可以使用较低的初始汞分压而减小  $R$  值，因此有利于改善外延层的均匀性和重现性。计算表明：当反应室压力从 1atm 下降到 0.5atm 时，固-气分配关系几乎不变，由此可以期望利用流体力学因素在低的生长室压力下改善外延层的横向均匀性。利用本模型还计算了 IMP 法在富 Hg 环境下沉积 CdTe 的条件，同样  $R$  的影响最大，而在 420℃ 以下温度的影响已经很弱。反应室压力的变化对用 IMP 法生长 CdTe 的条件几乎没有影响，因此同样可以期望在低生长室压力下改善组分的横向均匀性。

**致谢** 作者感谢与俞振中、陈纪安和丁永庆等的有益讨论。

## 参 考 文 献

- [1] I. B. Bhat, J. Crystal Growth, 1992, **117**: 1.
- [2] S. J. C. Irvine and J. B. Mullin, J. Crystal Growth, 1981, **55**: 107.
- [3] J. Tummcliffe, S. J. C. Irvine, O. D. Dosser and J. B. Mullin, J. Crystal Growth, 1984, **68**: 245.
- [4] K. Shigenaka, T. Uemoto, L. Sugiura, K. Ichizono, K. Hirabara, T. Kanno and M. Saga, J. Crystal Growth, 1992, **117**: 37.
- [5] G. B. Stringfellow, J. Crystal growth, 1983, **62**: 225.
- [6] D. W. Kisker and A. G. Zawadzki, J. Crystal Growth, 1988, **89**: 378.
- [7] 陆大成, 半导体学报, 1990, **11**: 163.
- [8] Dacheng Lu, J. Crystal Growth, 1993, **129**: 629.
- [9] I. R. Liaw, K. S. Chou and M. S. Lin, J. Crystal Growth, 1988, **87**: 529.
- [10] G. Weidemann and K. Jacobs, J. Crystal Growth, 1992, **125**: 477.
- [11] H. Seki and A. Koukitu, J. Crystal Growth, 1986, **74**: 172.
- [12] S. J. C. Irvine, J. B. Mullin, J. Ciess, J. S. Gouch, A. Royle and G. Crimes, J. Crystal Growth, 1988, **93**: 732.
- [13] H. Takada, T. Murakami, M. Suita, K. Yasumura, T. Endo, K. Takahashi and M. Nunoshita, J. Crystal Growth, 1992, **117**: 44.
- [14] W. E. Hoke and P. J. Lemonias, Appl. Phys. Lett., 1986, **48**: 1669.
- [15] 丁永庆, 彭瑞伍等, “II-VI 族 MO 源及热壁外延 MCT 红外探测器材料的新方法”鉴定会文件之一, 1992 年 12 月南京, 半导体学报, 1994, **15**(4): 264.

# Thermodynamic Analysis of Metalorganic Chemical Deposition of II-VI Semiconducting Solid Solutions II. $Hg_{1-x}Cd_xTe$

Lu Dacheng

(*Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Duan Shukun

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 1 November 1993, revised manuscript received 20 January 1994

**Abstract** A equilibrium model is proposed to compute the relationship between vapor and solid composition of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  grown by Hg, DMCd and  $R_2Te$  (DET<sub>e</sub>, DIPTe and DTBTe). The influence of input II/VI ratio, growth temperature and reactor pressure on the composition of the solid solutions grown by direct allot growth (DAG), Low mercury pressure direct alloy growth (LMP-DAG) and interdiffuse multilayer process (IMP) has been calculated. The lowest mercury partial pressures for the growth of HgCdTe have also been calculated.

PACC: 7280E, 8115H, 8260, 6855