

Hg_{1-x}Cd_xTe 液相外延薄膜的 X 射线衍射

魏彦锋 王庆学 陈新强 杨建荣 何 力

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要: 采用高分辨 X 射线衍射的方法, 研究了 Hg_{1-x}Cd_xTe 液相外延材料的 X 射线衍射摇摆曲线和晶格常数随外延层厚度的变化关系。实验观察到了组分互扩散效应对摇摆曲线和材料晶格常数的影响。衬底与外延层之间的互扩散区约为 2~3 μm, 在此区域, 摆摆曲线半峰宽变窄, 表明从衬底扩散来的 Zn 元素降低了界面处的位错密度。通过测量晶格常数随厚度的变化, 得到了 Cd 组分的纵向分布, 表面组分低, 越靠近衬底组分越高, 组分分布呈非线性变化, 符合指数衰减关系。

关键词: Hg_{1-x}Cd_xTe; 液相外延; X 射线衍射

PACC: 6110F; 6855; 8115

中图分类号: TN 304.2⁺ 6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)08-0946-05

1 引言

Hg_{1-x}Cd_xTe 是一种重要的半导体材料。室温下, CdTe 的禁带对应于 0.8 μm 的波长, 而 HgTe 的禁带宽度是负值。通过调节 Cd 的组分 x , Hg_{1-x}-Cd_xTe 的能带原则上可以覆盖任意的红外波段, 是制造红外探测器的首选材料^[1]。从上世纪七十年代, 人们开始研制 Hg_{1-x}Cd_xTe 焦平面器件, 与第一代的单元和线列器件相比, 这种探测器是多个探测单元的二维阵列, 可以实现凝视成像, 器件的可靠性和分辨率都有很大提高。制备红外焦平面器件需要大面积、组分均匀的外延薄膜材料。目前, 液相外延是最为成熟的一种 Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜生长技术, 许多商品化的 Hg_{1-x}Cd_xTe 红外探测器所采用的均是液相外延材料。但液相外延也有其固有的缺点, 液相外延是一种高温生长技术, 对于 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料, 其生长温度通常为 400~500°C。由于衬底与外延层之间的互扩散、各组元的分凝以及生长溶液中 Hg 的挥发等各种因素的影响, 会导致外延薄膜的纵向组分分布不均匀, 影响器件的性能。有关文献曾对这一问题做了深入的探讨^[2~4], 这些研究大多数都采用了红外透射光谱的方法, 但透射谱的测量结果是整

个外延层组分分布的综合效应, 难以直接反映组分的纵向分布。本文采用高分辨率 X 射线衍射技术, 并结合红外透射谱的方法, 探讨 Hg_{1-x}Cd_xTe 液相外延薄膜的纵向晶体特性和组分分布。

2 实验

实验所用 Hg_{1-x}Cd_xTe 样品由液相外延方法生长。生长工艺为水平推舟生长方式, 样品中的 Cd 组分约为 $x = 0.22 \sim 0.23$, 外延层厚度为 10~15 μm, 生长温度为 460°C。所用衬底为(111)方向的 Cd_{1-y}-Zn_yTe 衬底, 衬底中 Zn 组分 y 约为 4%, 衬底厚度为 1 mm。生长结束后, 样品在 Hg 气氛中进行了 p 型退火处理, 然后切割成 10 mm × 10 mm 的大小。

本文中用 X 射线衍射方法测量样品的晶格常数和摇摆曲线。采用 Philips MRD Pro 型高分辨率 X 射线衍射仪, 仪器的入射光路配置了 Ge(220)单色器, 分辨率可以达到 12''. 文献中报道的 Hg_{1-x}-Cd_xTe 材料的 X 射线衍射摇摆曲线半峰宽(FWHM)通常不小于 20''^[5]。因此, 实验中所用的衍射仪的分辨率满足材料测试的要求, 摆摆曲线半峰宽的实验数据可以反映晶体质量的好坏。实验所采用的衍射面为(333), 衍射角约为 38°, 投射到样品

魏彦锋 男, 1971 年出生, 副研究员, 现从事半导体材料的生长与特性研究。

2003-08-18 收到, 2003-10-10 定稿

©2004 中国电子学会

上的光斑大小为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$. 红外透射谱测试采用 Nicolet 公司的 Nexus670 傅里叶变换红外光谱仪. 测量范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 测试步长为 4cm^{-1} , 照射到样品上的光斑直径为 3mm .

采用剥层腐蚀的方法来研究样品的纵向组分分布. 腐蚀液为 0.2% 的溴甲醇溶液. 实验表明, 室温下此种腐蚀液对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的腐蚀速率为 $1\sim 1.5\mu\text{m}/\text{min}$. 对于 $10\mu\text{m}$ 厚的外延层, 经过总共 10min 的腐蚀, 即可以完全去除. 实验过程中, 每次腐蚀 1min , 然后测量样品的 X 射线衍射摇摆曲线、晶格常数和红外透射光谱. 考虑到样品的边缘腐蚀速度较快, 因此将所有的测试点都置于样品中心位置.

图 1 是腐蚀时间与外延层厚度的关系. 外延层厚度采用红外透射光谱方法来确定. 图中的方点是从光谱得到的厚度值, 实线是对实验数据点的线性拟合. 可以看到, 腐蚀时间与厚度呈很好的线性关系. 平均腐蚀速率为 $1.01\mu\text{m}/\text{min}$.

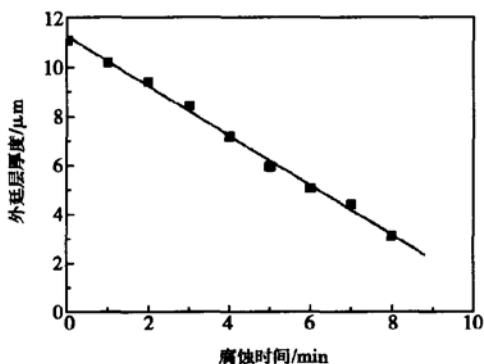


图 1 腐蚀时间与外延层厚度的关系

Fig. 1 Relation between the etching time and the epitaxial layer thickness

图 2 是样品在不同层厚时的 X 射线衍射摇摆曲线. 其中图(a)是原生样品的摇摆曲线, 样品层厚为 $11\mu\text{m}$, 曲线半峰宽为 $49.7''$. 图(b)是样品经过 4min 腐蚀后的摇摆曲线, 此时样品厚度为 $7.2\mu\text{m}$, 半峰宽为 $62.6''$. 图(c)是经过 8min 腐蚀后的摇摆曲线, 样品的厚度为 $3.1\mu\text{m}$. 在图(c)的高角度方向, 已经可以看到强度很弱的衬底衍射峰. 图 3 给出了 X 射线衍射摇摆曲线半峰宽随厚度的变化关系. 可以看到, 在 $3\mu\text{m}$ 处, 半峰宽有最大值, 为 $74''$. 厚度为零的数据点是 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 衬底的衍射.

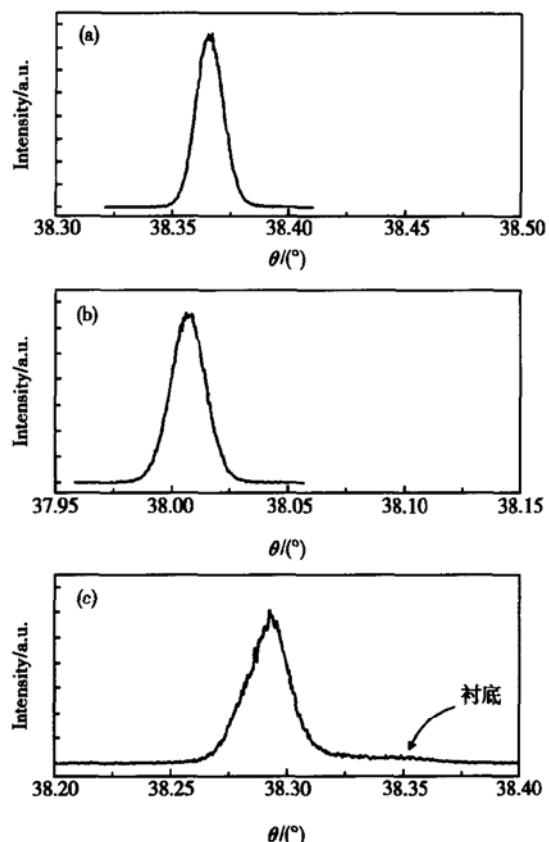


图 2 液相外延样品的 X 射线衍射摇摆曲线 (a) 原生样品; (b) 腐蚀 4 分钟; (c) 腐蚀 8 分钟.

Fig. 2 Rocking curve of X-ray diffraction of the liquid phase epilayer (a) As-grown sample; (b) After etched for 4min; (c) After etched for 8min

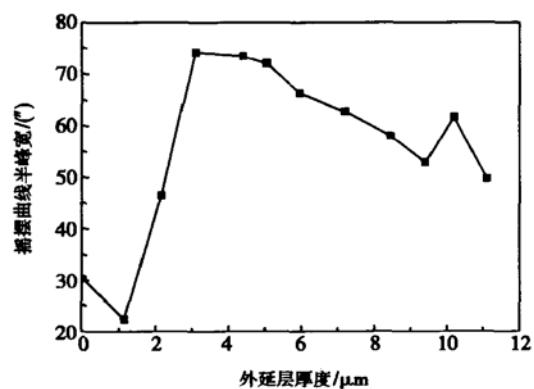


图 3 样品的 X 射线衍射摇摆曲线半峰宽与外延层厚度的关系

Fig. 3 Relation between the rocking-curve FWHM of X-ray diffraction and the epitaxial thickness

图 4 是样品的晶格常数和 Cd 组分与外延层厚度的关系. 用 X 射线衍射可以精确确定样品表层的

晶格常数. 通过晶格常数与组分之间的关系可以推算得到样品的组分. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的晶格常数不仅与 Cd 的组分 x 有关, 还与样品的生长方式和生长条件有关. 对于体材料, 如果以 nm 为单位, 其晶格常数可采用以下的公式计算^[5]:

$$a(x) = 0.64614 + 0.00084x + 0.00168x^2 - 0.00057x^3 \quad (1)$$

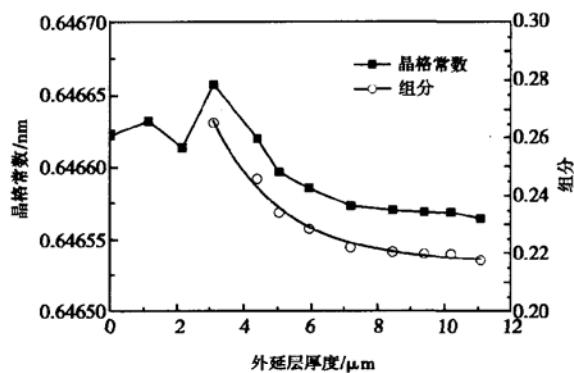


图 4 样品的晶格常数、组分与外延层厚度的关系

Fig. 4 Change of the lattice constant and the Cd composition with the epilayer thickness

而对于液相外延材料, 还没有系统的实验数据。我们发现, 如果采用 Vegard's 定律, 假定 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶格常数随组分 x 呈线性变化, 则可以较好地与红外透射光谱和响应光谱的实验数据相吻合, 因此在本文中, 我们采用下面的公式来计算材料的组分:

$$\begin{aligned} a(x) &= 0.64809x + 0.64614(1-x) \\ &= 0.64614 + 0.00195x \end{aligned} \quad (2)$$

式中 CdTe 和 HgTe 的晶格参数取自文献[5]. 对上式两边取微分得到 $\Delta x = 512.8\Delta a$, 用高分辨率 X 射线衍射仪测量晶格常数, 如果以 nm 为单位, 可以准确到小数点后第 6 位, 因此组分值可以准确到第 4 位. 图 4 中的圆点线给出了样品组分随外延层厚度的变化关系.

需要说明的是, 当外延层厚度很薄时, 红外光谱中的干涉峰不明显, 无法准确测定外延层厚度. 在图 3 和图 4 中, 小于 $3\mu m$ 时的厚度值不是由红外透射谱数据得到, 而是根据图 1 线性外推的结果.

3 结果和讨论

红外透射光谱是检测样品组分的常规方法. 对于纵向组分均匀的样品, 根据红外透射谱中吸收边的位置可以确定样品组分. 对于薄膜样品, 还可以由干涉峰的间距确定样品的厚度. 但对于纵向组分不均匀的样品, 常规的透射光谱只能反映纵向组分的综合效应. 比较而言, 因为 X 射线在 $HgCdTe$ 材料中的穿透深度很浅, 可以测定样品表层的特征. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 对 X 射线的线性吸收系数可以表示为^[6]:

$$\begin{aligned} \mu &= (1-x)A_{Hg}/[(1-x)A_{Hg} + xA_{Cd} + A_{Te}] \rho \mu_{Hg} + \\ &\quad xA_{Cd}/[(1-x)A_{Hg} + xA_{Cd} + A_{Te}] \rho \mu_{Cd} + \\ &\quad A_{Te}/[(1-x)A_{Hg} + xA_{Cd} + A_{Te}] \rho \mu_{Te} \end{aligned} \quad (3)$$

其中 A_{Hg}, A_{Cd}, A_{Te} 分别为 Hg, Cd, Te 的原子量; $\mu_{Hg}, \mu_{Cd}, \mu_{Te}$ 是各元素的质量吸收系数^[7]; ρ 为 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的密度^[5]. 对于 Cu 靶的 $K\alpha$ 线, 根据文献提供的 Hg, Cd, Te 的质量吸收系数以及 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的密度, 当 $x = 0.2$ 时, 计算得到线性吸收系数 $\mu = 1.863 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. 根据指数吸收公式 $I = I_0 e^{-\mu d}$ 估算, 在单晶的对称布喇格衍射情况下, 如果入射角为 θ , 则在样品表面下深度为 d 处, 单位厚度的晶体薄层对衍射强度的贡献正比于 $e^{-2\mu d/\sin\theta}$, 对于 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ (333) 面的衍射, 布喇格角约为 38° , 取 $2\mu d/\sin\theta = 1$, 则 $d = 1.6\mu m$, 即 X 射线衍射探测到的是样品表面以下 $1 \sim 2\mu m$ 范围内的信息. 通过逐层腐蚀的方式, X 射线衍射就可以给出样品的纵向特性.

从图 3 总的趋势来看, 在外延层表面, 摆摆曲线较窄, 为 $49.7''$, 而向衬底靠近时, 半峰宽逐渐增加, 当距离衬底为 $3\mu m$ 时, 增加到 $74''$, 而当距离衬底为 $2\mu m$ 时, 半峰宽反而下降到 $45''$. 图 3 中, $10\mu m$ 处半峰宽的异常增加, 原因不明.

液相外延生长过程中, 在靠近衬底的位置, 外延层中存在高密度的 60° 类型的失配位错和第二相沉淀物, 会造成 X 射线揆摆曲线展宽^[8]. 但从图 3 来看, 揆摆曲线最宽的位置不是在界面处, 而是离开界面约 $2 \sim 3\mu m$ 的位置. 其原因是: 衬底与外延层之间发生互扩散, 形成厚度为 $2 \sim 3\mu m$ 的互扩散区, 互扩散区内的成分是 $(Hg_{1-x}Cd_x)_{1-\delta}Zn\delta Te$ 准四元合金. 由于 Zn 原子与 Te 原子之间的键较强, 增加了互扩散区的材料硬度, 使得位错密度的极值点不在靠近

衬底的界面处,而是向外延层移动^[9].从而也使摇摆曲线最宽的位置偏离了界面.在靠近衬底的界面处,Zn 原子的浓度较高,位错密度降低.图 3 中的实验结果间接证明了这一推断.

从距离衬底 3 μm 处到样品表面,摇摆曲线半峰宽逐渐减小,其原因可能与位错有关.Utke 等人^[9]的实验结果表明,在采用 CdTe 和 CdZnTe 衬底生长的 HgCdTe 液相外延薄膜中,从界面到样品表面,位错密度逐渐降低.界面附近位错密度约为 10⁷ ~ 10⁸/cm²,样品表面的位错密度则降低为 10⁵/cm² 左右.位错密度的变化导致了 X 射线摇摆曲线宽度的变化.

应当指出,在 HgCdTe 液相外延薄膜中,位错随深度的变化关系,文献中有不同的实验结果.Yoshikawa^[8] 在 Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te/Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te 外延层中观察到位错大部分被“钉扎”在界面附近,不向外延层延伸^[9].Tobin 的实验结果则表明^[10].在 Hg_{0.76}-Cd_{0.24}Te/CdZnTe 液相外延薄膜中,位错腐蚀坑密度不随深度变化,基本上保持在 2 × 10⁵/cm².这些不同的实验结果可能与衬底中 Zn 含量、外延层组分以及生长条件有关.

图 4 是外延层的晶格常数随厚度的变化关系.表面的晶格常数最小,随着向衬底靠近,晶格常数逐渐增加,但是当厚度小于 3 μm 时,晶格常数又开始减小.这一个转折点的外延层厚度值正好与图 3 中的转折点相对应.图 3 中,同样是当厚度小于 3 μm 时,摇摆曲线半峰宽发生急剧变化.造成这一现象的原因同样是由于衬底与外延层之间的互扩散.在互扩散区中形成的(Hg_{1-x}Cd_x)_{1-δ}Zn_δTe 准四元合金,其晶格常数可以表示为^[9]:

$$a_{(Hg_{1-x}Cd_x)_{1-\delta}Zn_\delta Te} = a_{Hg_{1-x}Cd_x Te} - [0.381 - 0.02(1-x)]\delta \quad (4)$$

从上式可以看出,Zn 原子的加入,会使 Hg_{1-x}Cd_xTe 的晶格常数减小,图 4 中的实验结果证实了这一结论.同时进一步表明,图 3 中,互扩散区摇摆曲线变窄的原因是由 Zn 原子的扩散引起的.

由晶格常数的变化,可以间接得到组分的深度分布.如图 4 中的圆点所示.组分值通过 Vegard's 定律得到.可以看出,组分与厚度之间不是线性关系,在厚度大于 7 μm 的范围内,组分变化较小,基本上是一个常数.而当厚度小于 7 μm 时,组分梯度较大,其原因可能为:(1)衬底组分向外延层扩散;(2)

Hg 气氛中 p 型退火的影响;(3)外延过程中组分分凝效应的影响.如前文所述,衬底与外延层之间的扩散只局限在 2~3 μm 的互扩散区内,不会扩展到 7 μm 的范围.样品在 Hg 气氛中的退火温度为 230°C,低温退火只影响样品的表面组分.可以看到,图 4 中 11 μm 处的数据点,组分下降较多,这正是在 Hg 气氛中进行退火的结果,使得表面层的 Hg 含量较高,Cd 组分相对减小.综合以上分析,在距离衬底 7 μm 范围内,Cd 组分的变化主要是分凝效应引起的.生长溶液中,Cd, Hg, Te 三种组元的摩尔比为 0.0091 : 0.1786 : 1, 对于这种富 Te 生长溶液,CdTe-HgTe 质二元系中 CdTe 的分凝系数约为 $k=3.8^{[5]}$.

图 4 中,Cd 组分的变化趋势是由外延层表面到衬底逐渐增加.Hougen 曾给出了一个液相外延 HgCdTe 纵向组分分布的唯象模型^[2]:

$$x(z) = [1 - (x_s + sd)]/[1 + 4(z/(\Delta z)^2) + (x_s + sd) - sz] \quad (5)$$

其中 d 为外延层总厚度; z 为到衬底的距离; x_s 与表面组分有关; Δz 为衬底附近的互扩散区宽度.在这一公式中,当满足 $z \gg \Delta z$, 即远离过渡区时,组分与距离呈线性变化.而从图 4 的实验结果分析,组分与厚度是偏离线性关系的.通过与红外透射谱相结合,我们发现用以下的指数衰减公式能更好地描述这一变化趋势:

$$x(z) = x_s + p e^{-z/t} \quad (6)$$

其中 x_s 与表面组分有关; p 和 t 是调节参数.图中连接圆点的实线就是采用此公式拟合的结果.参数值 $x_s = 0.217$, $p = 0.227$, $t = 2.02$.

4 结论

本文用 X 射线衍射的方法分析了 HgCdTe 液相外延薄膜的纵向材料参数.实验结果表明,在衬底附近存在一个厚度为 2~3 μm 的互扩散区.样品表面的 X 射线衍射摇摆曲线半峰宽较窄,越接近衬底,摇摆曲线半峰宽越宽,而当进入互扩散区时,摇摆曲线半峰宽变小.其原因是从衬底中扩散来的 Zn 原子增强了扩散区的材料硬度,从而使得位错密度降低,摇摆曲线 FWHM 变窄.通过测量晶格常数的深度分布,还可以得到样品组分的纵向变化关系.实验发现,当外延层厚度为 10 μm 左右时,组分与厚度呈非线性变化,符合指数衰减关系.通过以上这些实

验结果的分析,可以加深对材料特性的理解,为HgCdTe基红外探测器的研制提供帮助。

参考文献

- [1] Norton P. HgCdTe infrared detectors. Opto-Electron Rev, 2002, 10(3): 159
- [2] Hougen C A. Model for infrared absorption and transmission of liquid-phase epitaxy HgCdTe. J Appl Phys, 1989, 66(8): 3763
- [3] Gopal V, Ashokan R, Dhar V. Compositional characterazation on HgCdTe epilayers by infrared transmission. Infrared Phys, 1992, 33(1): 39
- [4] Liu Kun, Chu J H, Li Biao, et al. Measurements of composition in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epilayers. Appl Phys Lett, 1994, 64(21): 104
- [5] Capper P. Properties of narrow gap cadmium-based com-
- pounds, EMIS Datareviews Series No. 10, INSPECT, IEEE, 1994.
- [6] Woolfson M M. An introduction to X-ray crystallography. Beijing: Science Press, 1981 (in Chinese) [乌尔福逊 M M. X 射线晶体学导论. 北京: 科学出版社, 1981]
- [7] Huang Shengtao. X-ray diffractometry in solids (1). Beijing: Higher Education Press, 1985 (in Chinese) [黄胜涛. 固体 X 射线学(一). 北京: 高等教育出版社, 1985]
- [8] Yoshikawa M. Dislocation in $Hg_{1-x}Cd_xTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$ epi-layers grown by liquid-phase epitaxy. J Appl Phys, 1988, 63(5): 1533
- [9] Utke I, Parthier L, Schenk M. The influence of interdiffusion on the lattice misfit of epitaxial structures. J Cryst Growth, 1992, 123: 269
- [10] Tobin S P, Smith F T J, Norton P W. The relationship between lattice matching and crosshatch in liquid phase epitaxy HgCdTe on CdZnTe substrate. J Cryst Growth, 1995, 24(9): 1189

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ Liquid Phase Epilayer by X-Ray Diffraction Method

Wei Yanfeng, Wang Qingxue, Chen Xinjiang, Yang Jianrong and He Li

(Shanghai Institute of Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The change of X-ray diffraction rocking-curve and the lattice constant with the epilayer thickness in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ film grown by liquid phase epitaxy (LPE) is studied by high-resolution X-ray diffraction method. The effect of composition interdiffusion on the rocking-curve and lattice constant is observed in the experiments. The thickness of the interdiffusion region, which locates between the substrate and the epilayer, is about $2\sim 3\mu m$. In this region, the full width at half maximum (FWHM) of the rocking-curve decreases, which indicates that the Zn element diffused from the substrate decreases the etching pits density (EPD) around the interface. Through the measurements of lattice constant, the depth distribution of Cd composition is obtained. The composition is lower on the surface but higher when approaching the substrate. The composition profile is nonlinear and accords with an exponential decay relation.

Key words: $Hg_{1-x}Cd_xTe$; liquid phase epitaxy; X-ray diffraction

PACC: 6110F; 6855; 8115

Article ID: 0253-4177(2004)08-0946-05

Wei Yanfeng was born in 1971, associate professor. His research interest is in the growth and characterization of semiconductor materials.

Received 18 August 2003, revised manuscript received 10 October 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics