

碲镉汞的液相外延生长*

黄仕华¹ 何景福² 陈建才² 雷春红²

(1 昆明理工大学理学院, 昆明 650093)

(2 昆明物理研究所, 昆明 650223)

摘要: 设计了一种使用良好的石墨舟, 建立了一套能进行开管液相外延的系统, 并利用此系统在 CdZnTe 衬底上和在富 Te 的生长条件下生长了不同 x 值的 HgCdTe 外延薄膜。通过对外延生长工艺的控制, 外延薄膜的表面形貌有很大的改善, 残留母液大为减少, 外延薄膜的组分比较均匀, 其电学性能得到较大改善, HgCdTe 外延薄膜与 CdZnTe 衬底之间的互扩散非常少, 外延膜的晶体结构也较完整。

关键词: 碲镉汞; 液相外延生长; 开管液相外延系统; CdZnTe 衬底

PACC: 7280E; 6855

中图分类号: TN 304.2⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)05-0613-05

1 引言

碲镉汞($Hg_{1-x}Cd_xTe$ 或 MCT) 材料是目前最重要的红外探测器材料, 它具有禁带宽度可调、大的光吸收系数、较长的载流子寿命和低热激发速度等特点。虽然近来迅速发展了 III-V 族与 $Si_{1-x}Ge_x$ 等超晶格量子阱探测器与材料, 但其性能不能与碲镉汞相比拟, 这是由于它们的基本物理性能所限制。

MCT 材料与器件的发展已有 30 多年的历史, 由于晶体材料制备工艺的不断改进与完善, 已制备出高水平的材料, 八十年代初美国用体晶材料研制了 60、120、180 元光导型长波 MCT 通用组件^[1]。由于体晶材料存在较高的位错密度与小角度晶粒间界等结构上的缺陷和晶体的尺寸较小($\Phi = 10\text{--}15\text{mm}$), 因而它不能适应下一代光伏型焦平面器件发展的需要。用八十年代发展起来的液相外延(LPE) 薄膜生长技术生长的 MCT 外延薄膜比块状晶体的面积大, 并有更好的均匀性和完整性。

考虑到汞蒸气压的因素, 碲镉汞的液相外延生长主要是采用了富 Te 的 Hg-Cd-Te 溶液的方法。但由于在生长晶体时熔体中的汞会不断地蒸发, 溶液

中的 Hg 成分不易得到保持。为了阻止和补偿生长溶液中 Hg 的挥发, 人们对传统的封闭式滑块舟液相外延系统进行了改进, 如改进为半封闭的滑块舟、带汞舟的开口滑块舟、带汞舟的半封闭的滑块舟等^[2-4]。另外, 在外延生长过程中, 薄膜的表面会有残留母液, 从而影响表面的光洁度。在本文中, 我们在石墨舟的设计上做了不少工作, 经不断地实验和改进, 成功地设计出了一种使用良好的石墨舟, 建立了一套能进行开管外延的系统。这种系统能克服上述问题。

2 实验

2.1 MCT 液相外延生长设备和生长温度分布的描述

图 1 给出了 MCT 液相外延生长设备的示意图, 图 2 给出了生长温度分布的示意图。为了避免生长过程中生长溶液组分的变化, 我们对传统的封闭式滑块舟液相外延系统进行了改进, 最主要的改进是增加了一个汞源。这样通过用氢气作为携带气体, 汞蒸气将补充生长溶液中挥发掉的汞。改进后的系统能有效地控制汞压, 这主要是通过调节汞源的温

* 昆明理工大学(原云南工业大学)校立基金资助项目(编号为 98010)。

黄仕华 男, 33 岁, 理学硕士, 讲师。主要从事 HgCdTe 材料的生长和分析以及固体中的光散射研究。

2000-03-26 收到, 2000-06-27 定稿

©2001 中国电子学会

度和氢气的流量,使得氢气携带的通过生长溶液上面的汞蒸气压和从生长液中挥发掉的汞蒸气压相等,这样就可保证生长溶液中汞的组分保持不变.

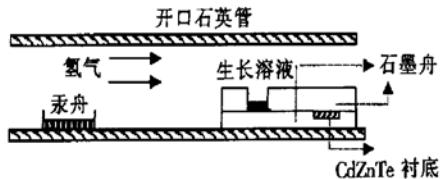


图 1 MCT 液相外延生长设备的示意图

FIG. 1 LPE Growth Equipment of MCT



图 2 开管液相外延的生长温区示意图

FIG. 2 Open-Tube LPE Growth Temperature Zone

2.2 生长源的配制

液相外延中所用的生长源可以根据式 $(Hg_{1-x}Cd_z)_{1-y}Te_y$ 来配制,溶液的液相点主要由 y 值来决定. z 值由外延层的组分 x 值决定, $x = kz$, k 为分凝系数,一般使用 $k = 3.5$.根据上述方法计算而称料7个9的Te、Cd、Hg原材料装入清洁的石英管中,抽成真空并烧封石英管后,再把装有原材料的石英管放入炉中合成,合成温度根据外延溶液的成分而变化,一般比溶液的液相点温度高20—30℃.为了使三种元素均匀地混合,合成时间都较长,合成后的生长源从炉中取出后快速淬火,这样就可以得到组分均匀的外延生长源.

原始生长源的液相点可以参考文献[5]图4中相图所示的数据,这对闭管外延是适用的,但不能直接用于开管外延.在实际的外延系统中精确测定外延溶液的液相点是很复杂的,因为它必须首先解决系统中汞压的控制问题.在我们改进的外延系统中用控制汞源温度和氢气流量的方法解决了这个问题,然后再经过多次的外延实验,这样便得到实际可用的液相点温度.

2.3 衬底的制备

衬底材料的选取及其质量是外延工艺的关键

题之一.外延是在衬底晶格上原子模仿衬底原子的排列,并显示与衬底相同的晶体结构与取向.实验时也发现可生长与衬底不同的取向结构,外延层的质量首先取决于衬底的质量,如果衬底中有缺陷或杂质,在生长过程中会延伸扩展到外延层中去.外延过程首先通过表面最外层原子和吸附的原子互相作用,因此,衬底表面起了关键作用,直接影响外延层的原子排列.外延工艺要考虑衬底与外延层的晶格匹配、衬底表面取向与表面再构等三个因素.晶格常数的失配会产生外延层结构缺陷,产生失配位错密度和应力与界面势能相关的应变,从而影响外延的形貌与质量.对于 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延来说,所选用的衬底材料基本上分为两大类:第一类是同质材料,这主要包括 $CdTe$ 、 $CdZnTe$ 、 $CdTeSe$ 等.这类衬底的晶格失配最小,如 $CdTe$ 的晶格失配小于0.3%;第二类是异质材料,如 $GaAs$ 和 Si ,它们与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶格常数相差很大,但它们是 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延最重要的衬底补充材料,它们的优点是价格便宜,材料的机械强度好、纯度高、工艺成熟并容易获得大面积的衬底.但它们最大的缺点是,由于与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶格失配大,所以生长出来的外延层中的位错密度约为 $CdZnTe$ 衬底的十到一百倍.

对于 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 衬底,只要选定一个合适的 y 值,可使得 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层与 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 衬底晶格常数完全匹配,因此,在实验中,我们选 $CdZnTe$ 而不选 $CdTe$ 为衬底.我们所选用的 $CdZnTe$ 衬底为单晶,并选择它的(111)面为外延面,把定向切割后的 $CdZnTe$ 晶片首先进行机械抛磨,然后用氧化镁细抛,其次进行化学抛光,然后用有机溶剂无水乙醇和纯水清洗.经过以上工序后的衬底可以投入使用.

2.4 生长过程

把处理好的 $CdZnTe$ 衬底放入石墨舟内的衬底槽中,把生长源装入石墨舟的溶液槽内,然后把石墨舟放入外延系统装置的B区,把盛有足够的纯汞放入外延系统的A区,待整个外延系统抽成真空后,把经钯净化器的纯氢充入外延系统,然后通过一油浴瓶后排出外延系统.氢气到达石墨舟之前,在保持一定温度的 Hg 源上面流过,这样在生长液面上就保持一定的 Hg 蒸气压,从而有效地避免了生长溶液中由于 Hg 的蒸发所造成的损耗.

典型的生长过程如图3所示,我们所选用的溶

液的熔化温度约为 500℃。生长液均匀混合大约 60min，然后把溶液的温度降到液相点(480℃)以下 2—5℃，然后让溶液和衬底接触，进行降温生长。降温速率为 1℃/min，生长速率为 1μm/min。生长完毕后，使溶液离开衬底，并尽快让外延层冷却。

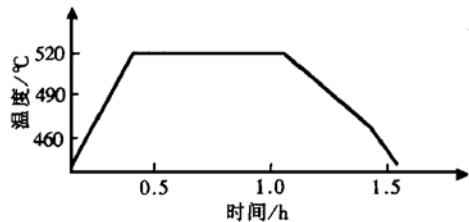


图 3 MCT 液相外延生长实验中生长温度与时间的关系

FIG. 3 Relationship Between Growth Temperature and Time in LPE Growth of MCT

3 实验结果与讨论

3.1 典型的液相外延生长及特性参数

表 1 为一些典型的生长源 $[(\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}_y]$ 的配制参数；表 2 为在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延生长过程中，所涉及到的冷却速率、生长时间、过冷度、生

长温度、汞舟的平衡温度等一些参数；表 3 为外延层的一些典型的特性参数。外延层的厚度是用光学显微镜测得，截止波长是根据红外透射谱得出的，样品的组分是由 X 射线能量散射仪测出的，样品的电学参数是用范得堡尔方法测量的。从上面三个表中可以看出，生长源的合成温度为 640℃左右，合成时间为 24h，样品 LH100、LH96、LH65、LH21、LH20 和 LH15 是用生长源 S12 生长的；样品 LH29 和 LH22 是用生长源 S05 生长的；样品 LH64 和 LH30 是用生长源 S09 生长的， $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延中 CdTe 的摩尔百分比 x 与生长源 $[(\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}_y]$ 中的 z 值基本上符合关系式 $x = 3.5z$ 。

生长过程中的冷却速率过大造成外延层中的缺陷增多，如样品 LH30 的冷却速率为 2℃/min，其载流子(Hg 空位)的浓度较高；但冷却速率过小又会使外延层的表面形貌不好，如样品 LH100 和 LH21。经过反复试验，较佳的冷却速率为 1℃/min。外延层的生长速率大约为 1μm/min。过冷度太大和太小都会造成外延层组分不均匀，如 LH29，较佳的过冷度为 2℃。生长温度为 460—490℃，汞舟的平衡温度为 260—270℃。原生样品的导电类型都为 p 型。

表 1 一些典型的生长源 $[(\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}_y]$ 的配制参数

Table 1 Some Typical Confecct Parameters of Growth Source $[(\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}_y]$

编号	z	y	Te/g	Cd/g	Hg/g	合成温度/℃	合成时间/h
S04	0.0514	0.86	77.87054	0.57433	19.43126	650	24
S05	0.0514	0.86	77.87054	0.57433	19.43126	640	24
S09	0.0722	0.86	73.69780	0.54353	18.50695	640	24
S12	0.0574	0.86	75.45352	0.56254	18.84352	640	24

表 2 在 MCT 液相外延生长过程中所涉及到的参数

Table 2 Concerned Parameters in LPE Growth Process of MCT

样品号	冷却速率 $(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	生长时间 /min	过冷度 /°C	生长温度 /°C	汞舟温度 /°C
LH100	0.5	15	2	460	270
LH98	1.0	20	2	474	286
LH65	1.0	25	3	424	244
LH64	1.0	20	3	436	249
LH30	2.0	20	2	452	272
LH29	1.0	30	5	452	272
LH22	1.0	35	2	452	270
LH21	1.5	30	2	454	269
LH20	1.0	40	2	454	276
LH15	1.0	30	2	450	268

表 3 MCT 外延层的一些典型的特性参数

Table 3 Some Type Characteristic Parameters of MCT Epitaxial Films

样品编号	外延层厚度 / μm	截止波长 / $\mu\text{m}(77\text{K})$	CdTe 百分比 /(%)	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}(77\text{K})$	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
LH100	10	14.6	0.201	1.16×10^{16}	671
LH98	16	14.6	0.201	3.49×10^{16}	863
LH65	24	14.6	0.201	3.25×10^{16}	645
LH64	16	7.4	0.253	3.12×10^{16}	787
LH30	18	7.6	0.250	1.11×10^{17}	320
LH29	28	25.5	0.179	1.40×10^{16}	836
LH22	32	18.1	0.191	4.34×10^{16}	720
LH21	28	10.8	0.220	1.27×10^{16}	877
LH20	35	12.9	0.208	4.39×10^{16}	701
LH15	26	14.6	0.201	5.27×10^{16}	835

3.2 外延层的表面形貌

在 CdZnTe 衬底的(111)面上生长的外延层, 表面平整光亮, 用扫描电子显微镜测得样品 LH29 的表面形貌如图 4 所示, 生长波纹明显存在, 并且均匀连续。

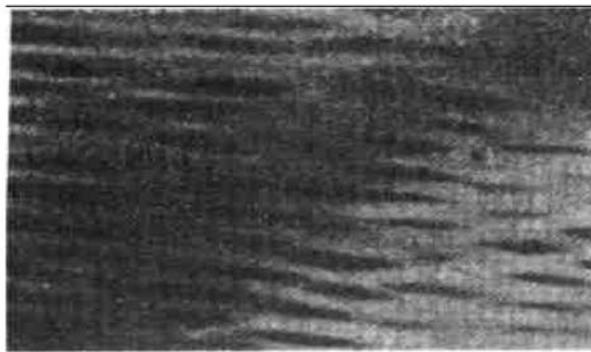


图 4 MCT 外延层的表面形貌

FIG. 4 Surface Topography of MCT Epitaxial Films

实验发现, 外延层的光洁程度与 CdZnTe 衬底的取向偏离(111)面的程度密切相关, 其偏离程度越小, 表面就越光滑。

3.3 外延层的横断面

用扫描电子显微镜对样品 LH98 横断面进行 Hg 组分扫描, 其结果如图 5 所示, 图中灰白色的点代表 Hg。从图中可以看出 Hg 很少从外延层扩散到衬底中去, 外延层与衬底之间的界面也较平直, 因此, 我们认为外延层与衬底之间的相互扩散很小。

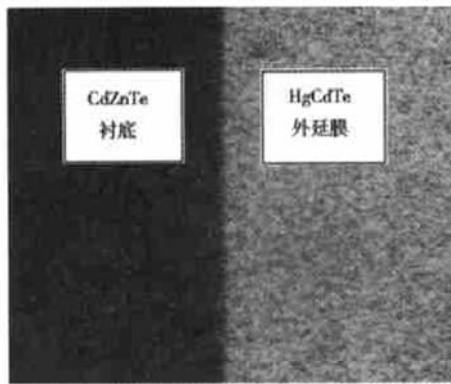


图 5 MCT 外延层的横断面

FIG. 5 Transect of MCT Epitaxial Films

3.4 外延层的组分

用电子探针(ZMPA)对样品 LH65 外延层的纵向进行 Hg 组分和 Cd 组分扫描, 测得的结果如图 6

所示。从图中可以看出外延层的纵向组分比较均匀, 过渡层的宽度为 $3\mu\text{m}$, 而样品 LH65 的外延层厚度为 $24\mu\text{m}$, 因此, 我们认为外延层和衬底之间的过渡层比较窄。

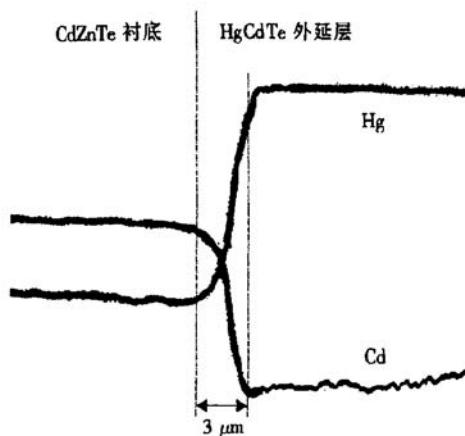


图 6 MCT 外延层的纵向组分分布图

FIG. 6 Transverse Constitution Map of MCT

3.5 外延层的结构

对外延薄膜进行 X 射线分析, 来说明材料结构的完整性。图 7 给出了样品 LH15 的 X 射线反射劳厄相, 从图中可以看出外延薄膜的晶体结构非常完整。为了对比外延层的晶体结构, 我们作了双晶回摆曲线分析, 表 4 为测量结果, 结果表明除样品 LH22 外, 外延层与衬底的角宽度大致相同, 这表明外延层的晶体结构确实受到衬底结构的影响。外延层与衬底的角宽度相差较大的原因, 可能是由于存在孪晶、晶界和亚结构等缺陷, 导致外延层中存在晶格的扭曲以及应力。因此, 要生长出晶体结构均匀、完整的外延层, 无缺陷的衬底是必要的。

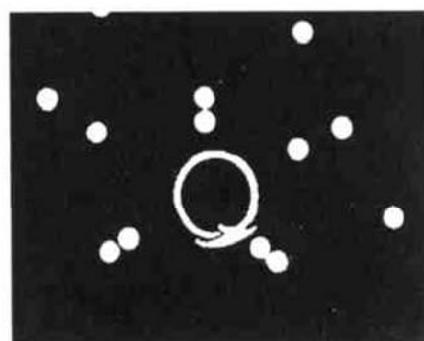


图 7 MCT 外延层的 X 射线反射劳厄相

FIG. 7 Laue-Graphy of MCT Reflected by X-Ray

表4 MCT 外延层和对应的 CdZnTe 衬底回摆曲线的测量结果

Table 4 Measurement of Swing Curve for MCT and Corresponding CdZnTe Substrates

样品号	衬底的角宽度/(°)	外延层的角宽度/(°)
LH15	709	720
LH20	715	718
LH22	561	622
LH98	701	709

4 结论

本文设计了一种使用良好的石墨舟, 建立了一套能进行开管液相外延的系统, 并利用此系统在 CdZnTe 衬底上和在富 Te 的生长条件下生长了不同 x 值的 HgCdTe 外延薄膜。通过对外延生长工艺的控制, 外延薄膜的表面形貌有很大的改善, 残留母液大为减少, 外延薄膜的组分比较均匀, 其电学性能得到较大改善, HgCdTe 外延薄膜与 CdZnTe 衬底之间的互扩散非常少, 外延膜的晶体结构也较完整。

在 MCT 液相外延生长过程中, 生长源可以根据式 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ 来配制, 溶液的液相点主要由 y 值来决定, z 值由外延层的组分 x 值决定, $x =$

kz, k 为分凝系数, 一般使用 $k = 3.5$ 。生长过程中, 所涉及到的一些典型的生长参数, 如冷却速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。外延层的生长速率大约为 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 。过冷度为 2°C 。生长温度为 $460\text{--}490^\circ\text{C}$, 舟的平衡温度为 $260\text{--}270^\circ\text{C}$ 。

致谢 我们感谢云南大学理学院的吴兴惠教授, 昆明物理研究所的莫玉东、廖仕坤高级工程师的有益讨论, 也感谢云南省测试中心的杨建林工程师, 云南大学测试中心的阎家德副教授在样品测试方面给予的帮助。

参考文献

- [1] Raymond Belcerak and Lynette Brown, J. Vac. Sci. Technol., 1992, **B10**(4): 1353—1358.
- [2] J. C. Tranchart, B. Latorre, C. Foucher and Y. Le Gouge, J. Cryst. Growth, 1985, **72**: 468—473.
- [3] S. Bernardi, J. Cryst. Growth, 1988, **87**: 365—371.
- [4] J. S. Chen, Y. L. Wu, C. D. Chiang and T. B. Wu, J. Cryst. Growth, 1991, **113**: 520—526.
- [5] T. C. Harman, J. Electron. Mater., 1980, **9**(6): 1371—1374.

Growth of HgCdTe by Liquid Phase Epitaxy*

HUANG Shi-hua¹, HE Jing-fu², CHEN Jian-cai² and LEI Chun-hong²

(1 School of Science Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2 Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: A novel graphite boat has been designed and an open-tube system for LPE growth with a mercury source been set up. With hydrogen as carrying gas, the mercury steam from a heating mercury source would compensate that volatilized from the growth liquid. Epitaxial films of HgCdTe with various values of x have been grown in Te-rich solution and on CdZnTe substrates using this system. By controlling the growth procedure, the morphology of HgCdTe epitaxial films is observed improved obviously, and remained melt on the surface of films has been reduced greatly. The constituent of epitaxial films is rather homogeneous with electrical characteristic improved obviously. The inter-diffusion between MCT epitaxial films and CdZnTe substrates is very little, and the crystal structure of MCT epitaxial films is perfect.

Key words: HgCdTe; LPE growth; open-tube epitaxial system; CdZnTe substrates

PACC: 7280E; 6855

Article ID: 0253-4177(2001)05-0613-05

* Project Supported by Kunming University of Science and Technology Fund Under Contract No. 98010.

HUANG Shi-hua male, 33 years old, master of science, lecturer. Now he is engaged in the material growth and analysis of HgCdTe and light scattering in solid.