

# 用闭管化学气相输运方法制备 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ 外延膜

孔宏志 石伟东 王德昌 王宝琨

(吉林大学电子科学系)

1986年3月25日收到

应用闭管化学气相输运方法在 CdSe 衬底(0001)和(000 $\bar{1}$ )面上制备了  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  外延膜。膜表面光滑平坦,其二次电子形貌线扫描平直均匀。腐蚀坑密度为  $10^7/\text{cm}^2$  量级,与衬底基本一致。光学显微镜下观察表明膜厚均匀,结线平直。X光背射劳厄衍射斑点表明,小温差下生长出的外延膜具有纤维锌矿结构,较大温差下生长出的外延膜具有闪锌矿结构。用电解液电反射谱法测量了外延膜的组分  $x$  值,结果表明,通过改变生长条件可以得到  $0.1 < x < 0.9$  的外延膜。

## 一、引言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  晶体是一种新型的半导体材料,其特点是禁带宽度随组分  $x$  值可在较大范围内连续变化,同时有较大的电子迁移率和直接带隙结构,是制做光电子器件的重要材料。但制备  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  外延膜的工作目前几乎没有开展,1962年 Кор 等人<sup>[1]</sup>在云母片上顺次蒸发 HgSe 和 CdSe,然后退火,得到了  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  薄膜。1975年 Савицкий 等人<sup>[2]</sup>用等温密间隙方法在 CdSe 衬底上外延了 HgSe,并由相互扩散而得到了  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  薄膜,但外延层组分随膜厚缓变,无法控制。

本实验应用闭管化学气相输运方法在 CdSe<sup>[3]</sup>衬底上外延了  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  薄膜,并对它的结构,完整性和组分控制等问题做了研究。

## 二、衬底的表面处理

将定向切割的(0001)面的 CdSe 晶体进行机械抛光以后,放入 2% 的  $\text{Br}_2(\text{H}_3\text{OH})$  中进行镜面腐蚀三分钟,依次用  $\text{CH}_3\text{OH}$  和去离子水冲洗干净,放入温度为  $450^\circ\text{C}$  的通氢气氛中处理十分钟,以除掉衬底表面附着的易挥发性杂质和还原表面上的氧化物,从而得到新鲜表面。

## 三、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ 外延膜的生长过程

外延装置和典型的温度分布如图 1 所示,其装置是一个具有双温区的水平管式透明

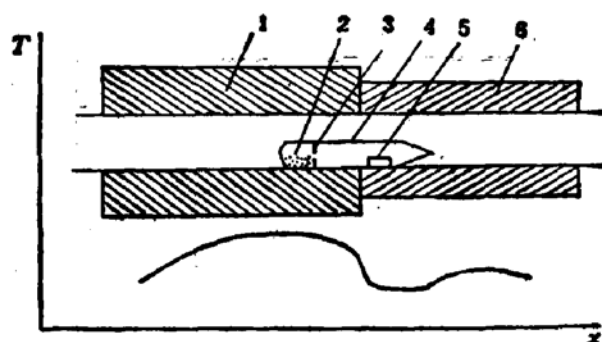


图1 生长装置与炉温分布曲线  
1.6 炉体 2 源 3 石英隔 4 安瓿 5 衬底

电阻炉,生长安瓿长8厘米,直径1.5厘米,为防止源与衬底接触,加一石英隔,其上留有一直径为7毫米的孔径,使源与生长区相通。将预先合成好的  $\text{Hg}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Se}$  多晶粉末做源,  $\text{HgI}_2$  做输运剂, (0001) 面  $\text{CdSe}$  晶体做衬底,将源和传输剂装入石英安瓿的石英隔里端,衬底(0001)面朝上水平放置在石英隔的另一端,在  $5 \times 10^{-6}$  托的真空度下将一端封闭,然后置于外延生长炉内,大约2—3小时可长成  $10\text{--}40\mu\text{m}$  厚的单晶外延膜。

## 四、实验结果与讨论

### 1. 外延膜的表面形貌及其结构的确定

在  $\text{CdSe}$  的 (0001) 和 (000 $\bar{1}$ ) 两个极性面上都成功地生长了外延膜,形貌无明显差别。图2\*是在温差  $\Delta T > 25^\circ\text{C}$  生长出的外延膜,在扫描电子显微镜下,电子束垂直入射到膜表面上所作出的二次电子形貌线扫描照片,左面是外延膜边缘,可以看出扫描线平直,反映出膜的表面光滑平坦。

用光学显微镜对解理的衬底-外延层剖面进行了观察,图3中黑区是空气,中间部分是外延层,下部是衬底。从照片中看出外延层厚度比较均匀,结线比较平直。

图4为小温差下生长出的外延膜的X光背射劳厄照片。衍射斑点表明,外延膜为单晶膜,并具有六重对称性,根据  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  晶体的结构与组分关系,可断定具有纤维锌矿结构。较大温差下生长出的外延膜具有闪锌矿结构。

### 2. 腐蚀坑观测

用  $\text{HNO}_3(10\text{ml}) + \text{H}_2\text{O}(20\text{ml}) + \text{HCl}(120\text{ml}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(4\text{g})$  做腐蚀剂,在  $20^\circ\text{C}$  腐蚀二分钟,成功地显示出了三角形位错腐蚀坑,图5,测得其密度为  $10^3/\text{cm}^2$  量级,与衬底基本一致。

### 3. 外延膜组分的测定

采用电解液电反射谱 (EER) 方法测量了外延膜的组分  $x$  值,图6是对 EB-14A 样品的测量曲线。对六个样品的测量结果表明,通过改变生长条件,可以得到  $0.1 < x < 0.9$  的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  外延膜,测量结果与相应的生长条件见表1。其中  $T_s$ 、 $T_d$  分别表示源区

\* 图2—5见图版I。

与生长区温度,  $\Delta T$  表示源区与生长区的温差,  $x$  是组分值。

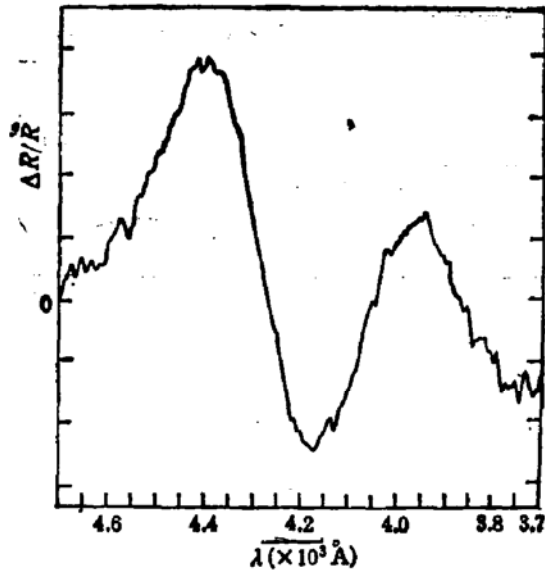


图6 样品 EB-14A 的 EER 谱。

表1 EER 方法测量结果

样品编号	$T_s$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$x$
EB-14A	560	520	40	0.10
EA-11A	590	565	25	0.32
EA-10B	560	545	15	0.56
EB-28B	562	553	9	0.86
EB-30B	561	554	7	0.90
EB-29B	562	556	6	0.90

表1的测量结果表明,在源的配比和输运剂的含量不变条件下,外延层组分随  $\Delta T$  的减小而增加,这可能与下面因素有关:  $\text{HgSe}$  和  $\text{CdSe}$  在生长界面处的过饱和度与  $\Delta T$  有关,当  $\Delta T$  增加时,生长界面处两者过饱和度都增加,生长速率都加快,但是,从  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  的汽-固平衡分压来看,可能汞比镉对温度要敏感得多,因而  $\Delta T$  增加时,汞偏离其平衡分压要比镉来得快,使  $\text{HgSe}$  过饱和度比  $\text{CdSe}$  大,因而外延层中  $x$  值降低,反之,当  $\Delta T$  减小时,汞的分压比镉的分压上升的快,使  $\text{HgSe}$  过饱和度比  $\text{CdSe}$  过饱和度降低的快,从而使外延层中  $x$  值增加。

#### 4. 生长条件对外延膜质量的影响

实验中发现,衬底温度低于  $400^\circ\text{C}$  时,膜基本为多晶,在  $460\sim 600^\circ\text{C}$  范围内,随衬底温度的升高,膜的质量趋于完好,当  $\Delta T > 6^\circ\text{C}$  时,就能长膜,在  $\Delta T < 55^\circ\text{C}$  时,随  $\Delta T$  增加,膜越趋于光滑平坦,且生长速率也加快。

## 五、结 论

此法能够获得质量较好的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  外延膜,并具有设备简单,生长温度低等优点。

也适用于制备其它 II-VI 族二元和多元材料外延膜。

### 参 考 文 献

- [1] Кот М. В., Тырziu В. Г., Симашкевич А. В., Марончук Ю. Е., и Мшенский В. А., *ФТТ* 4, 1535 (1962).
- [2] Савицкий В. Г., Алексеенко Л. И., Филагова А. К., Сладковский И. С., *Неорганические Материалы*, 11, 1746 (1975).
- [3] 孔宏志等, *半导体学报*, 7, 73 (1986).

## Growth of Epitaxial Films of the Ternary Compound $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ by Using Chemical Vapor Transport Technique

Kong Hongzhi, Shi Weidong, Wang Dechang and Wang Baokun

(Department of Electronics Science, Jilin University)

### Abstract

The epitaxial films of ternary compound  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  have been grown on (0001) and (000 $\bar{1}$ ) substrates of CdSe by using chemical vapor transport technique in a closed tube. The surfaces of the films are smooth. The scanning morphology lines is straight. The density of etch pits is in the order of  $10^8/\text{cm}^2$ , observed by optical technique. It is in accordance with that observed on substrates. The thickness of the films is uniform and section line of the interface between substrate and film is straight. The wurtzite structure of the films is found by X-ray Laue back reflection. The value of  $x$  in the ternary compound is determined by EER technique. This experiment shows that the value of  $x$  in the films may vary in the range of  $0.1 < x < 0.9$ .