

液相外延 HgCdTe 的研究*

王雷** 高鼎三

吴仰贤

(吉林大学电子科学系)

(马里兰大学,物理与天文系,美国)

提 要

本文对液相外延生长 HgCdTe 及其汞压控制进行了研究。在理论上对开管滑动系统中汞损失的影响作了分析和计算,提出了准平衡汞压的方法。在实验中设计制作了独特的汞回流装置,实现了对汞压的控制。通过生长工艺的条件实验,得到了各工艺参数影响外延片性能的关系,制备出表面光亮,组分为 $x = 0.211 \pm 0.002$, $x = 0.28 \pm 0.001$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延片。在 77°K 下 n 型(未退火)和 p 型外延片的迁移率分别为 $3.36 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 和 $1.81 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 载流子浓度分别为 $1.09 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 和 $1.04 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。

一、引 言

HgCdTe 是制作红外探测器的良好材料,据国外统计 HgCdTe 占红外探测器材料的 80—90%^[1],从投资看, HgCdTe 已成为仅次于 Si 和 GaAs 的第三种最重要的半导体材料^[2]。

在 HgCdTe 材料的制备方法中,滑块式液相外延是一种较理想的方法,具有工艺简单、生长周期短、可生长多层结构等特点。特别在开管外延系统中使用富 Te 母液,汞的分压低 ($p_{\text{Hg}} < 1 \text{atm}$),防止了高压系统爆炸的危险。开管滑动液相外延 HgCdTe 的一个主要问题是汞压的控制,它是影响外延片组分和形貌的关键。

二、理论分析和准平衡汞压法

1. 汞的损失及其影响

开管滑动外延系统是一个非封闭的体系,在晶体生长时与外界有质量的输运。由于汞在高温下极易挥发,制备的 HgCdTe 晶体的组分难以控制,这是区别于生长其它晶体材料的一个特点。

汞的饱和蒸汽压远大于镉和碲的,高温下汞迅速从母液表面上蒸发,通过扩散从系统中跑掉。下面作一近似计算,假设有足够的汞从溶液中蒸发出来以维持扩散,把汞蒸汽视为理想气体,假定石墨舟外的汞压为零,舟内的汞压达到母液的饱和蒸汽压 0.1atm , 根据扩散方程

* 1986年3月22日收到,1986年12月15日修改定稿。

** 现在清华大学无线电系。

$$J = -DA \frac{\partial C}{\partial x},$$

(式中 J 为扩散流通量, D 是扩散系数, $\frac{\partial C}{\partial x}$ 是浓度梯度, A 是垂直于扩散流的面积.)
500℃ 时, Hg 在 H_2 中的扩散系数为 $D = 4.25 \text{ cm}^2/\text{s}^{[3]}$, 由理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得到 Hg 的浓度为

$$C = \frac{nm}{V} = \frac{pm}{RT} = 3.2 \times 10^{-4} (\text{g}/\text{cm}^3).$$

对于一般的石墨舟, 扩散发生在长为 0.5cm, 窄缝面积为 $0.03 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ 的范围内, 代入扩散方程得

$$J = -DA \frac{\partial C}{\partial x} = 4.4 (\text{g}/\text{h}).$$

结果表明, 系统中环境汞压为零时, 500℃ 下, 一个小时里将有 4.4g 汞从舟内扩散出来, 但实际生长时母液的总重量才只有 1.5—3g. 同理, 若环境汞压高于母液中汞的饱和蒸汽压, 则将有汞向舟内扩散, 造成母液中汞过量.

汞损失将造成晶体组分的偏离, 制作 $3\text{--}5\mu\text{m}$ 和 $8\text{--}14\mu\text{m}$ 波段的红外探测器, 要求 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中 x 应分别为 0.3 和 0.2 左右, 汞损失常使 x 达 0.7—0.9. 对于确定的生长温度和晶体组分, 母液中各元素的原子百分比是一定的, 因此汞的饱和蒸汽压也是一定的, 这些参量之间的平衡关系在相图上有反映^[2,3]. 在晶体生长时如果系统中的环境汞压低于(或高于)汞的饱和蒸汽压, 母液就要偏离原来的平衡状态, 在一个新的状态中达到平衡, 造成晶体中汞组分增大(或减少).

汞损失对晶体的表面形态也有影响, 常出现的一个问题就是外延后有母液残留在外延片上. 这是因为汞损失将使母液的熔点降低, 从而引起母液组分过冷. 此外汞损失是随离固液界面的距离而变化的, 母液的平衡温度是随此距离成正比变化的, 这时尽管从界面到母液内部的实际温度梯度是正的, 也要形成母液组分过冷状态. 另外 HgCdTe 的分凝系数 $K \approx 3.5$, 即固液界面附近母液中溶质的浓度将减低, 使平衡温度降低, 将加剧母液组分过冷状态的形成. 由晶体生长理论, 过冷溶液将使晶体表面产生不稳定性, 形成包裹体和枝蔓状晶体, 这将导致母液残留在外延片上.

2. 准平衡汞压法和汞压控制

由上面分析知道, 要准确地控制汞损失, 就要使系统内的环境汞压与舟内母液中汞的饱和蒸汽压达到平衡, 使母液中蒸发的汞原子数与返回的汞原子数相等.

在开管外延系统中, 温度分布是不均匀的, 在达到平衡后, 环境汞压将由最低温度决定. 这个最低温度在出气口处, 其值接近室温. 在这个温度下汞分压达不到 0.1atm. 为解决这一问题, 在生长区(温度为 T_1) 以外建立一个高温区(温度为 T_3), 在这两区之间形成一个冷阱区(温度为 T_2), 让 T_1 和 T_3 都高于汞的沸点, T_2 低于汞的沸点. 这样的三温区形成了一个存在汞的近似独立系统, 可通过改变 T_2 来控制这个系统内的汞压. 当纯汞饱和蒸汽压 $p_{\text{Hg}}^0 = 0.1 \text{ atm}$ 时, 由 p_{Hg}^0 与温度的关系^[4]

$$\log_{10} p_{\text{Hg}}^0 (\text{atm}) = -\frac{3157}{T} + 5.028 (10^{-3} \text{ atm} \leq p_{\text{Hg}}^0 \leq 0.1 \text{ atm}),$$

求得

$$T_2 = 523.7\text{K} = 250.7^\circ\text{C}.$$

在三温区系统中,由于 T_1 、 T_3 高于 Hg 的沸点,汞将蒸发并冷凝在 T_2 区。这时生长区的汞压 p_1 是通过 T_2 区内汞的扩散产生的,而这个扩散要越过一个热势垒,此外保护气体 H_2 还将带走一定量的 Hg,这就使得 p_1 很难与 T_2 区 Hg 压 p_2 相平衡。为此,设想在生长时让生长区内总有液态 Hg 不断地蒸发,产生一个较高的 Hg 压 ($p_1 > p_2$),而在趋于平衡时, p_1 就趋近于 p_2 ,产生一个较持久的动态平衡,即 $p_1 = p_2$ 。这种汞压控制法我们称它为准平衡汞压法。

要利用准平衡汞压法控制汞压,就要实现在晶体生长时不断地对生长区补充液态汞使其蒸发。为此,我们设计了一个独特的石英汞回流装置,其示意图见图 1。晶体生长时冷凝在 T_2 区的汞形成汞珠顺着回流管流回到生长区,然后又蒸发,这样循环往复地进行着液→汽→液的变化。此装置为液相外延生长 HgCdTe 提供了一个新方法。

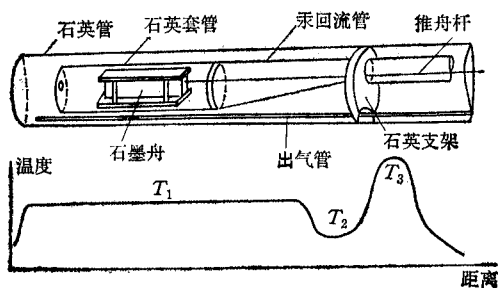


图 1 三温区和汞回流装置示意图

三、实验结果和讨论

液相外延生长 HgCdTe 晶体用富 Te 的 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}$ 母液,衬底为 CdTe 单晶,在(111)方向上生长,用平衡冷却的生长过程,生长温度为 500°C 。

1. 生长条件的实验结果

(1) 汞回流实验 我们对用常规的外延方法与用汞回流装置的外延方法作了对比实验,结果见表 1。在常规外延实验中,所用的实验条件是从汞回流实验中总结出的最佳条件。

表 1 对比实验的结果

	生长次数	每次平均汞源量	外延片成晶膜率	外延片表面
汞回流	58	15g	100%	56 片光亮
汞不回流	4	20g	0	4 片整个沾母液

表 2 降温速率的影响

生长条件	降温速率	生长次数	外 延 片 表 面	$x > 0.4$ 的外延片数 ($x_0 = 0.2-0.3$)
A	0.25℃/min	20	1片沾污, 占 5%	2片, 占 10%
	1℃/min	8	1片沾污, 占 12%	7片, 占 87.5%
B	0.25℃/min	11	2片沾污, 占 18%	4片, 占 36.4%
	1℃/min	8	2片沾污, 占 25%	6片, 占 75%

表 3 汞源 HgTe 的影响

生长条件	样品	HgTe量 (g)	外延后 HgTe	外延片表面	外延片组分 $x(x_0)$	x 的平均偏差 $(\sum x_i - x_{i0})/n$
汞不回流	W01 W02	3 3	熔化变形	严重沾母液	—	—
C	W58 W59	1.5 1.5	没变形	光亮	0.605 0.264 (0.2)	0.235
	W21 W60	0 0	—	光亮	0.198 0.592 (0.2)	0.2
D	W09 W11 W12	2 1.6 1	没变形	光亮	0.13 0.25 0.56 (0.3)	0.16
	W15 W16 W50	0 0 0	—	光亮	0.111 0.521 (0.2) 0.286 (0.3)	0.14

(2) 降温速率的影响 在汞回流装置中对两种降温速率作了实验, 结果见表 2。表中的 x 和 x_0 分别是晶体组分的实测值和配制母液的预期值。结果表明降温速率对组分的影响较大。这是因为降温速率大时, 系统温度变化快, 不利于准平衡汞压的形成。

(3) 汞源的影响 通常用 HgTe 作汞源, 与纯汞相比 HgTe 中汞蒸发较慢, 实验结果见表 3。不用汞回流装置时, 外延后, HgTe 熔化变形, 这是由于 HgTe (熔点为 670℃) 中汞蒸发后剩下的 Te (熔点为 450℃) 熔化了。而在汞回流条件下, 汞压得到了控制, HgTe 汞源中汞消耗少也就不会熔化变形了。

(4) 冷阱区温度 T_2 的影响 前面已计算出要产生 0.1atm 的汞压, T_2 应取 250.7℃。我们分别用 250℃ 和 320℃ 作了实验, 结果见表 4。结果表明, 当 T_2 为 320℃ 时, 组分偏差较大。这是因为 T_2 过高时, 冷阱区的作用将减弱, 三温区的近似独立系统难以形成。

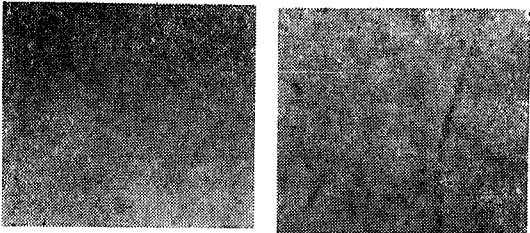
2. 外延片的性能

用本文方法外延生长的 HgCdTe 外延片表面光亮似镜。图 2 是两个外延片的表面放大照片。

用扫描电子显微镜 (SEM 带能谱 EDAX) 测量了外延片的组分, 并对测量值作了修正处理。对面积为 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 的外延片进行了组分均匀性的测量和计算, 结果见表 5。表

表 4 冷阱区温度 T_2 的影响

生长条件	T_2	样品	外延片组分 $x(x_0)$	$(\sum x_i - x_{i0})/n$
E	250℃	W19 W43 W31 W34 W56	0.241 (0.2) 0.210 (0.2) 0.24 (0.3) 0.24 (0.3) 0.10 (0.3)	0.07
	320℃	W38 W44 W32 W35	0.767 (0.2) 0.518 (0.2) 0.335 (0.3) 0.221 (0.3)	0.25
F	250℃	W49 W51 W52 W11 W08 W50	0.286 (0.2) 0.284 (0.2) 0.304 (0.2) 0.25 (0.3) 0.211 (0.3) 0.286 (0.3)	0.07
	320℃	W39 W58 W60 W33	0.42 (0.2) 0.605 (0.2) 0.592 (0.2) 0.634 (0.3)	0.33



(a) W11号, 300X (b) W61号, 500X
(a) W11号, 300× (b) W61号, 500×

图 2 外延片表面照片

表 5 外延片的组分

样品	$x = \bar{x} \pm \sigma$	u	样品	$x = \bar{x} \pm \sigma$	u
W08	0.211 ± 0.002	0.489	W52	0.30 ± 0.007	0.50
W21	0.201 ± 0.013	0.505	W51	0.28 ± 0.001	0.49
W47	0.20 ± 0.02	0.51	W50	0.28 ± 0.02	0.51
W43	0.21 ± 0.056	0.50	W49	0.29 ± 0.01	0.50
W35	0.22 ± 0.041	0.50	W59	0.26 ± 0.01	0.51

中 u 是 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 中 Te 的原子百分比.图 3 是外延片的解理面照片,外延片层次清晰,界面平坦. 外延层厚一般为 4—10 μm . 图 4 是外延片组分纵向分布的 SEM 照片.

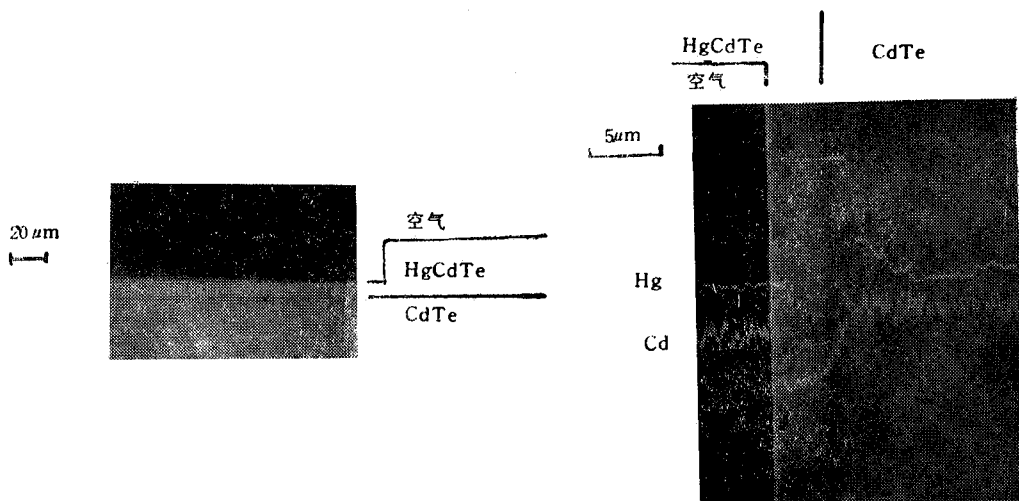


图 3 外延片的解理面

图 4 外延片组分的纵向分布

表 6 外延片的电学参数(77°K, 未退火)

样 品	导电类型	迁移率($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	载流子浓度 (cm^{-3})	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
W06	N	3.36×10^3	1.09×10^{19}	0.169
W11	P	1.81×10^3	1.04×10^{16}	0.33

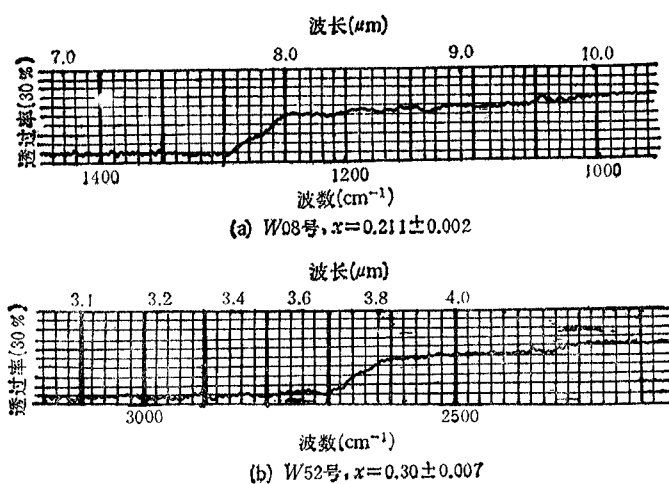
(a) W08 号 $x = 0.211 \pm 0.002$ (b) W52 号 $x = 0.30 \pm 0.007$

图 5 外延片的透射谱

外延片电学参数的测量结果见表 6。图 5 是外延片的透射谱, 其透过率的大小受外延片厚度和吸收系数等的影响。透射谱边缘所对应的波长由外延片组分 x 与材料禁带宽

度 $E_g(\lambda)$ 的关系所决定。

感谢电子工业部第十一研究所的郑康立、陈记安,电子科学研究院的蒋永宁,吉林大学刘明登等同志对本文工作的帮助。

参 考 文 献

- [1] 董培芝, 激光与红外, 3(1984), 30.
- [2] R. K. Willardson and A. C. Beer, *Semiconductor and Semimetal*, Vol. 18, Academic Press, New York, (1981).
- [3] A. W. Vere, D. J. Williams and J. B. Mullin, "Liquid Phase Epitax Growth of HgCdTe", AD-A120027, (1982).
- [4] T. Tung and C. H. Su, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21(1982), 117.

STUDY ON LEP OF HgCdTe AND CONTROL OF Hg PRESSURE

Wang Lei, Gao Dingsan

(Department of Electronics Science, Jilin University)

Wu Yangxian

(Department of Physics and Astronomy, University of Maryland, USA)

The control of Hg pressure is a major problem of LEP growth of HgCdTe. In this paper the lost of Hg and its affections and control in open tube sliding LEP system are analysed theoretically. A unique method of controlling Hg pressure, called pseudo-balance Hg pressure method is proposed. In this method, a circulatory system of Hg that is efficacious for control of Hg pressure is used. By experiments of growth conditions, the better way of LEP growth of HgCdTe was found. The HgCdTe epitaxial layers have been grown with mirror-like surface morphology, $x=0.211\pm0.002$ and $x=0.28\pm0.001$, mobility of $1.81\times10^5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ for p -type and $3.36\times10^5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ for n -type (not annealed), carrier concentration of $1.04\times10^{16}/\text{cm}^3$ for p -type and $1.09\times10^{18}/\text{cm}^3$ for n -type (not annealed) at 77 K.