

# 汞压对液相外延 (Hg,Cd)Te 的 液相线及组份的影响

李 标 褚君浩 陈新强 刘 坤 曹菊英 汤定元

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(1994 年 4 月 19 日收到)

Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 液相外延薄膜的质量与生长过程中的汞压有关。根据缔合溶液模型及相图理论, 计算了汞压不平衡时液相点温度移动及组份的变化, 并就液相外延的生长条件进行了分析。

PACC: 0570; 8130B; 8115L

## 1 引 言

(Hg,Cd)Te 具有优良的光电性质, 广泛地被用于研制各种波段的红外探测器。液相外延 (LPE) 技术设备简单, 成本低, 重复性好, 是生长大面积、组份均匀好、缺陷少的单晶薄膜的重要方法。目前最好性能的 512 × 512 元红外焦平面列阵探测器就是用液相外延的 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 材料研制的<sup>[1]</sup>。LPE 技术现已成为各国红外研究工作中重要的一部分。

HgCdTe 液相外延生长的主要问题之一是汞压难以精确控制, 从而影响外延层的质量。有多篇文献讨论了汞压不平衡对液相点及外延层组份的影响<sup>[2-7]</sup>, 但都没有给出定量关系。本文根据缔合溶液模型<sup>[8,9]</sup>, 计算了富 Te 溶液的汞蒸汽压与溶液温度及组份的关系, 并推导出汞压不平衡量与相点移动的表示式。这一结果对于高质量 HgCdTe 薄膜的液相外延生长具有指导作用。

## 2 平衡汞压的计算

富 Te 的 Hg-Cd-Te 溶液上方的汞蒸汽压是液相外延生长过程中的一个重要参量。在相图理论中, 有很多溶液模型, 如正规溶液模型、准化学模型、缔合溶液模型等, 可用以计算溶液的蒸汽压。对于 II-VI 族体系, 缔合溶液模型是一个比较完善的溶液模型<sup>[8,9]</sup>。该模型假定溶液中除存在游离的原子外, 还存在由这些原子缔合而成的化合物组元。就 Hg-Cd-Te 三元体系而言, 液相的纯 Hg, 纯 Cd, 纯 Te 混合后, 溶液中存在五种组元即 Hg, Cd, Te, HgTe, CdTe, 依次用数字 1 到 5 来表示, 其第  $p$  个组元的相对剩余化学势可表示为

$$\bar{\mu}_p^{RS} = RT \ln \gamma_p = 2 \sum y_i [\alpha_{ip} + \beta_{pi}(y_i/2 - y_p)] - \sum \sum y_i y_j (\alpha_{ij} + 2\beta_{ij}y_i)$$

$$-\delta_{p,4}\Delta G_4 - \delta_{p,5}\Delta G_5, \quad (1)$$

其中  $\gamma_p$  为  $P$  组元的活度系数,  $y_i (i=1-5)$  为其摩尔分量,  $\Delta G_4$  和  $\Delta G_5$  分别是把 HgTe 和 CdTe 分解成纯的液体元素的标准吉布斯自由能,  $\alpha_{ij}$  和  $\beta_{ij}$  是相互作用参数.

由热力学定义可知组元  $P$  的化学势为

$$\mu_p = \bar{u}_p^{xs} + RT \ln(y_p) = RT \ln(\gamma_p y_p). \quad (2)$$

这样,由溶液内部的化学势平衡条件及液相中物质的平衡方程,运用迭代法可以求得溶液中 Hg, Cd, Te, HgTe, CdTe 的含量  $y_p$ , 活度系数  $\gamma_p$  和化学势  $\mu_p$ .

根据吉布斯相律,气-液平衡的 Hg-Cd-Te 体系的温度及组份一定时,平衡汞压就能确定. 对于富 Te 的  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$  溶液,由活度公式

$$\alpha = \gamma_{\text{Hg}} y_{\text{Hg}} = P_{\text{Hg}}/P_{\text{Hg}}^0, \quad (3)$$

得到溶液上方的汞压为

$$P_{\text{Hg}} = \gamma_{\text{Hg}} y_{\text{Hg}} P_{\text{Hg}}^0, \quad (4)$$

式中  $P_{\text{Hg}}^0$  为纯汞的平衡蒸汽压,它与温度的关系为<sup>[10]</sup>

$$\log_{10}(P_{\text{Hg}}^0)(\text{atm}) = 4.971 - 3131/T. \quad (5)$$

在 HgCdTe 的液相外延生长过程中,为了保证汞压平衡,常设计一个附加的 Hg 或 HgTe 源,以补充溶液中的汞挥发. 根据(4),(5)式可以计算溶液中的汞压,根据(5)式可以计算汞源的汞压,由此便能求得与生长溶液的汞压平衡时汞源的温度.

### 3 汞压不平衡与相点移动

由于系统的设计及温度波动等原因,要保持外延生长过程中汞压完全平衡是一项难度较大的技术<sup>[6,7]</sup>. 汞压不平衡将使溶液中的汞原子增加或损耗,从而使相点发生移动<sup>[2]</sup>.

#### 3.1 汞压不平衡与母液变化

设 Hg 在 HgCdTe 溶液中的扩散具有与在 Te 溶液中一样的形式<sup>[11]</sup>,即

$$C(x, t) = C_0 \exp(-\mu x t^{-1/2}),$$

则由汞压不平衡引起母液中汞原子的改变量为

$$\begin{aligned} \Delta C(x, t) &= (C_1^f - C_1^0) \exp(-\mu x t^{-1/2}) \\ &= \Delta C_1 \exp(-\mu x t^{-1/2}), \end{aligned} \quad (6)$$

式中  $x$  为距液面的深度,  $\mu$  为扩散参量,与溶液温度、组成及汞压有关,  $t$  为扩散时间,以小时为单位,  $C_1^0$  为初态时溶液中汞分量的摩尔浓度,  $C_1^f$  为末态浓度.  $C_1^0$  可由缔合溶液模型求得,  $\Delta C_1$  与汞源偏离平衡点的温度差  $\Delta T_{\text{Hg}}$  有关<sup>[12]</sup>;

$$\begin{aligned} \Delta C_1 &= C_1^f - C_1^0 = C_1^0 \{ \gamma^f(T) / \gamma^l(T) [7136 \Delta T_{\text{Hg}} / T_1 (T_1 + \Delta T_{\text{Hg}}) + 1] - 1 \} \\ &\approx \epsilon \Delta T_{\text{Hg}}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $T$  为溶液温度,  $T_1$  为汞源温度,  $\epsilon$  为比例系数. 若  $S$  为容器的横截面积,  $h$  为高度,则将(6)式乘以  $S$ ,再对  $x$  积分就得到溶液中 Hg 的变化量  $\Delta W_1$  随时间的变化关系为

$$\Delta W_1 = 200.59 \cdot S \cdot \Delta C_1 (t^{1/2} / \mu) [1 - \exp(-\mu h t^{-1/2})]. \quad (8)$$

这里  $\Delta C_1 > 0$  对应于外界 Hg 原子向溶液扩散,  $\Delta C_1 < 0$  则为溶液中的 Hg 原子

向外扩散。

### 3.2 母液变化与相点移动

对  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$  溶液, 其液相组份为  $(y, z)$ , 设其中 Hg, Cd, Te 的克原子数为  $M_1, M_2, M_3$ , 则当溶液中的汞量由  $M_1$  变为  $M_1 + \Delta M_1$  时, 母液的组份将由  $(y, z)$  变到  $(y', z')$ , 其中

$$z' = M_2 / (M_1 + M_2 + \Delta M_1), \quad (9)$$

$$y' = M_3 / (M_1 + M_2 + M_3 + \Delta M_1), \quad (10)$$

式中  $\Delta M_1$  由(8)式决定。由于母液组分的改变引起母液熔点的变化为

$$\begin{aligned} \Delta T &= (dT/dz)_y \Delta z + (dT/dy)_z \Delta y \\ &= (dT/dz)_y (z' - z) + (dT/dy)_z (y' - y), \end{aligned} \quad (11)$$

式中  $(dT/dz)_y$ ,  $(dT/dy)_z$  分别为  $z$ (Cd 含量) 及  $y$ (Te 含量) 方向液相面的温度梯度, 可由相图数据获得。在溶液温度离液相点不远的范围内, 根据文献[13]中的经验公式

$$T_1 = 1102 + 250z + 420yz - 785y, \quad (12)$$

可得

$$(dT/dz)_y \approx (dT_1/dz)_y = 250 + 420y, \quad (13a)$$

$$(dT/dy)_z \approx (dT_1/dy)_z = -785 + 420z. \quad (13b)$$

(Hg, Cd)Te 的有效分凝系数与过冷度有关<sup>[4,14]</sup>, 即

$$k_{\text{eff}} = k^* (1 + \Delta T / [z(1-y)C, m_1]) / \{1 + (1+b)\Delta T / [(1-y)C, m_1]\}, \quad (14)$$

其中  $k_0$  为平衡分凝系数,  $\Delta T$  为过冷度,  $A$  为系数。由有效分凝系数  $k_{\text{eff}}$ , 结合(9)-(13)式, 可求出外延层组分的改变量。

## 4 结果与讨论

### 4.1 (Hg, Cd)Te 溶液的平衡汞蒸汽压

气-液平衡的 Hg-Cd-Te 体系的汞分压与温度及组份有关。图 1 为溶液组成不同时, 富碲  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$  熔体的饱和汞蒸汽压  $P_{\text{Hg}}$  与温度的关系曲线。实线 1, 2 分别为  $y$ (Te 含量) 不同时  $P_{\text{Hg}}$  的变化, 实线 1', 2' 分别为  $z$ (Cd 含量) 不同时  $P_{\text{Hg}}$  的变化。作为比较, 纯汞的  $P_{\text{Hg}}-T$  关系亦在图 1 中用虚线绘出, 热力学参数取自文献[7,8]。由图 1 可知, 在 500℃ 时, 溶液上方的汞蒸汽压有  $10^4$  Pa 的数量级。熔体中 Te 或 Cd 含量的减小都会使饱和汞压增大。另外, 由于(3)式中的活度系数  $\alpha$  不是常数, 因此溶液的汞分压随温度的变化趋势与纯汞

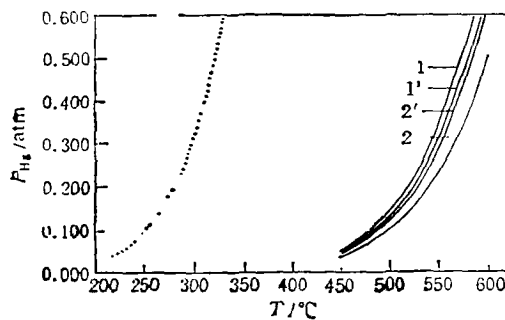


图1 溶液组成不同时,富碲  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$  熔体的汞分压与温度的关系曲线。实线 1 为  $y = 0.76, z = 0.06$ ; 实线 2 为  $y = 0.84, z = 0.06$ ; 实线 1' 为  $y = 0.82, z = 0.05$ ; 实线 2' 为  $y = 0.82, z = 0.10$ ; 虚线为纯汞的蒸汽压

蒸汽压的变化并不相同,亦即在  $\log_{10}-T^{-1}$  坐标上,溶液汞压的压强线(直线)与纯汞的压强线不平行.可见,在液相外延生长过程中,必须分别给汞源及母液设定不同的升降速率,才能保证溶液中的汞含量维持恒定.

## 4.2 实验结果

一般而言,母液中的汞损失与系统设计、 $H_2$  流量、 $H_2$  气压及生长温度曲线有关<sup>[6,7]</sup>.文献[15]给出了用水平推舟系统生长  $Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te$  薄膜时,母液中的汞损耗率与外延

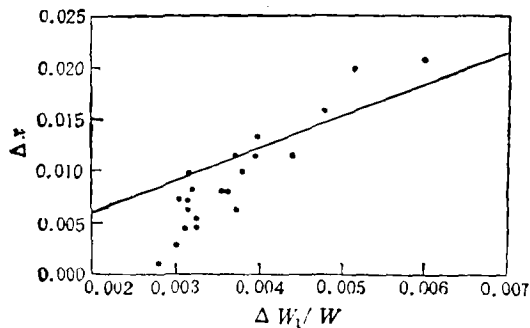


图2  $HgCdTe$  溶液的汞损耗率与组份变化的关系 圆点为实验值<sup>[15]</sup>;实线为计算结果

层的室温截止波长变化的实验曲线,由 Brice 的经验公式<sup>[6]</sup>可将截止波长转换为相应组份.根据文中的生长参数,并取扩散参量  $\mu = 2.78$ <sup>[11]</sup>,代入(7)–(14)式,可得图2.图2中理论计算与实验结果均表明,生长溶液中的  $Hg$  挥发将引起外延薄膜的组份向短波方向移动,  $Hg$  损耗越多,组份偏离越大.由于重复实验时,外延层的组份,薄膜厚度,及  $Hg$  挥发速率等条件不可能完全保持一致<sup>[15,17]</sup>,因此文献[15]中的实验值是离散的,不能与本文的计算结果作定量

比较.但二者的变化趋势是一致的.

文献[4]发现在用水平推舟系统生长  $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$  薄膜时,若外加汞源温度偏差  $1^\circ C$ ,则外延层的组份约变化  $\Delta x \approx 0.007$ ,该文还给出了不同汞源温度与外延层组份的对应曲线.将文中的生长参数代入(7)–(14)式,所得结果如图3所示.图3中圆点为实验数据,实线为理论值,可见理论计算与实验结果定量符合.由于图2和图3的计算参数均取自文献,说明本文求  $(Hg, Cd)Te$  溶液相点移动的表达式(7)–(14)是合理的,与实际液相外延生长情况相符.

(7)式对于密封性很好的生长系统才严格成立<sup>[12]</sup>,文献[4]和[15]所报道的外延生长装置可以使汞耗散很少,因而理论曲线与实验点间的误差小.如果外延系统的设计不完善,使生长溶液中汞原子的挥发或吸附速率增加,则(7)式中的  $\varepsilon$  值会变大,而平衡汞源的温度也将与(4)式的计算结果不同.计算时应对外平衡汞源的温度作修正,并适当调节(6)式中扩散参数  $\mu$  和  $\varepsilon$  等,以求与实验结果符合.

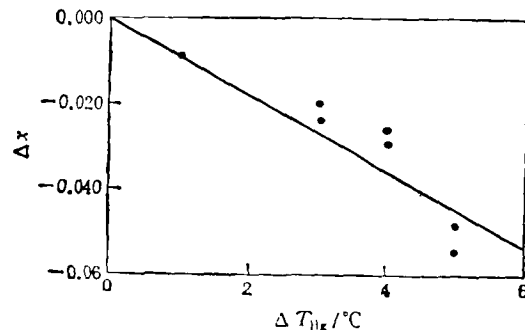


图3 汞源温度偏离量与  $(Hg, Cd)Te$  外延层组份变化 圆点为实验值<sup>[4]</sup>;实线为计算结果

### 4.3 生长溶液的相点移动

由(7)–(14)式可知, 汞压不平衡引起的相点移动随母液组成及生长条件的不同而异. 图 4(a),(b) 分别给出当溶液中 Te 含量  $y$  及 Cd 含量  $z$  改变时, 生长外延层组份改变的情况. 计算时所用参数为: 母液质量  $M = 4\text{g}$ , 平衡分凝系数  $k_0 = 4.4$ ,  $A = 0.02^{[14]}$ , 溶体面积  $S = 1.5\text{cm}^2$ , 高度  $h = 0.5\text{cm}$ , 熔源温度  $T_{\text{hom}} = 500^\circ\text{C}$ , 时间  $t_{\text{hom}} = 1\text{h}$ , 扩散参量  $\mu = 2.78$ .

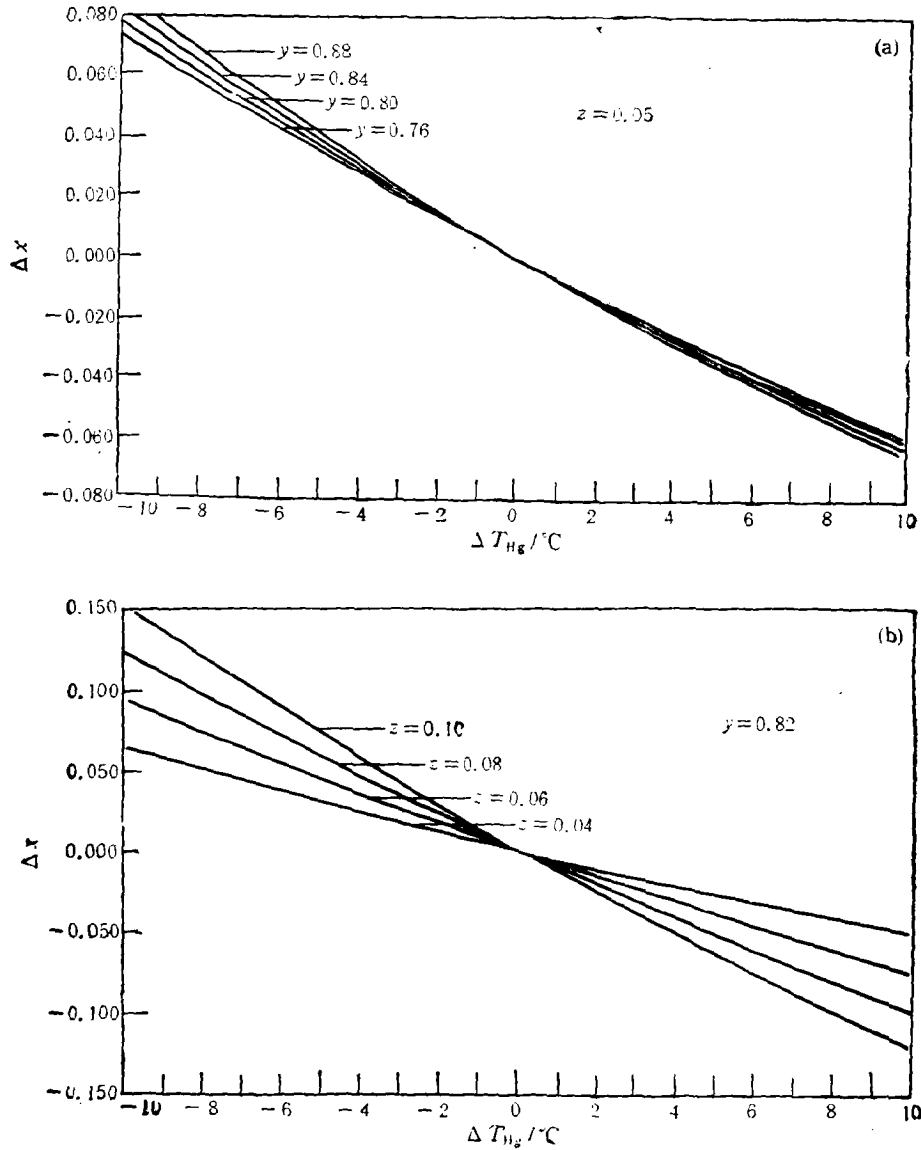


图 4  $(\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}$  溶液中 (a) Te 含量  $y$  和 (b) Cd 含量  $z$  不同时, 汞源温度偏离量与外延层组份的变化关系

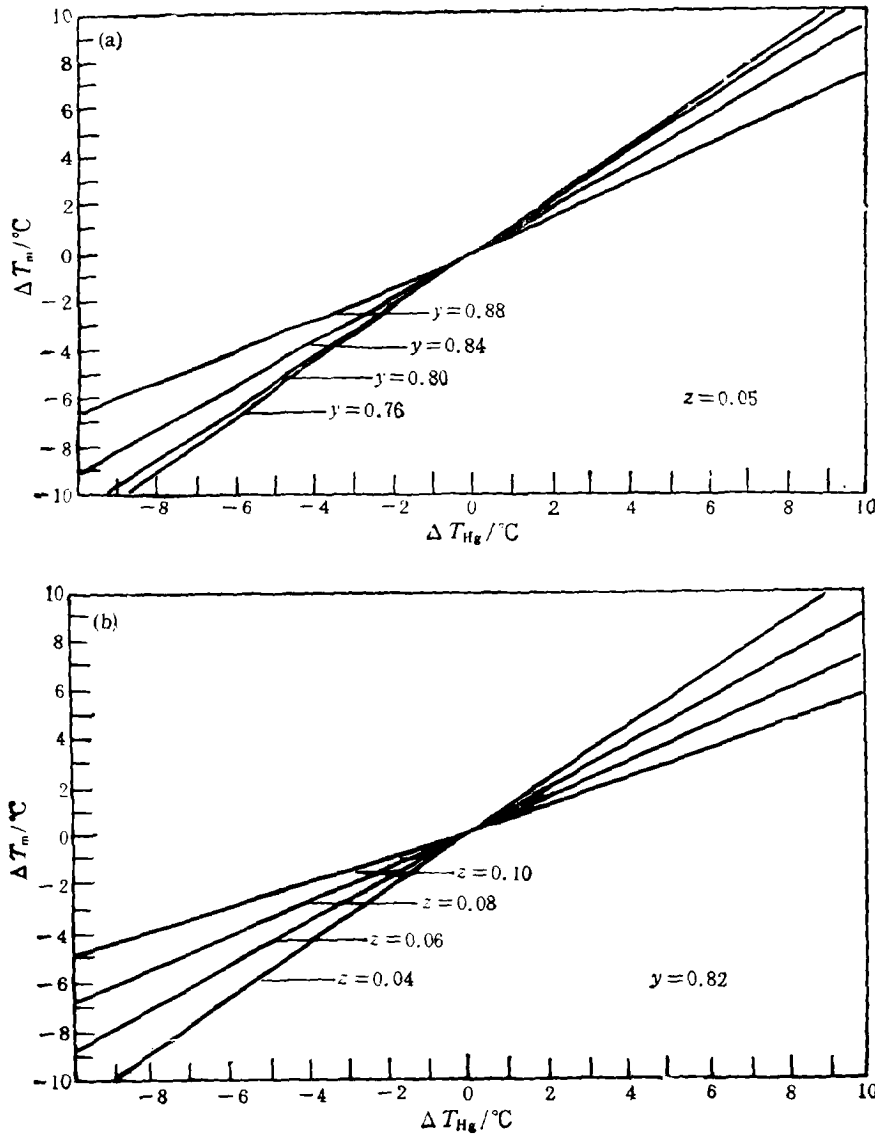


图5  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$  溶液中 (a) Te 含量  $y$  及 (b) Cd 含量  $z$  不同时, 汞源温度偏离量与液相线温度的变化关系

由图4可知,当汞源温度高于平衡温度时,外部 Hg 原子向溶液中扩散,生长溶液中 Hg 含量增加,外延层组份向长波方向移动;当汞源温度低于平衡温度时,溶液中的 Hg 原子减少,组份向短波方向移动。对于汞源温度的某一偏离量,  $y$  或  $z$  的增大都会使组份量偏移增加,尤以  $z$  变化的影响更显著。如当汞源温度偏离  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$  时,对于  $y = 0.82$ ,  $z = 0.06$  的溶液,生长的外延层组份偏离量  $\Delta x = 0.008$ ,但若  $z = 0.10$ ,则  $\Delta x = 0.013$ 。因为生长溶液中 Hg 含量为  $(1-z)(1-y)$ ,  $y$  和  $z$  的增加将使溶液所含的 Hg 原子及汞蒸汽压减少,因而对外加汞压的不平衡更敏感。

图 5(a),(b) 给出当溶液中 Te 含量  $y$  及 Cd 含量  $z$  改变时, 生长溶液的液相点温度随汞压不平衡量改变的情况, 计算中所用参数同上。由图 5 可知, 当汞源温度高于平衡温度时, 液相点温度降低; 当汞源温度低于平衡温度时, 液相点温度升高。  $y, z$  愈大, 液相点温度偏移愈小。

综合图 4 和 5 的结果可知, 在生长中短波的 (Hg,Cd)Te 时, 母液中的 Cd 含量  $z$  大, 因而汞压不平衡引起外延层组份的漂移较多, 重复生长的均匀性受到影响; 而在生长

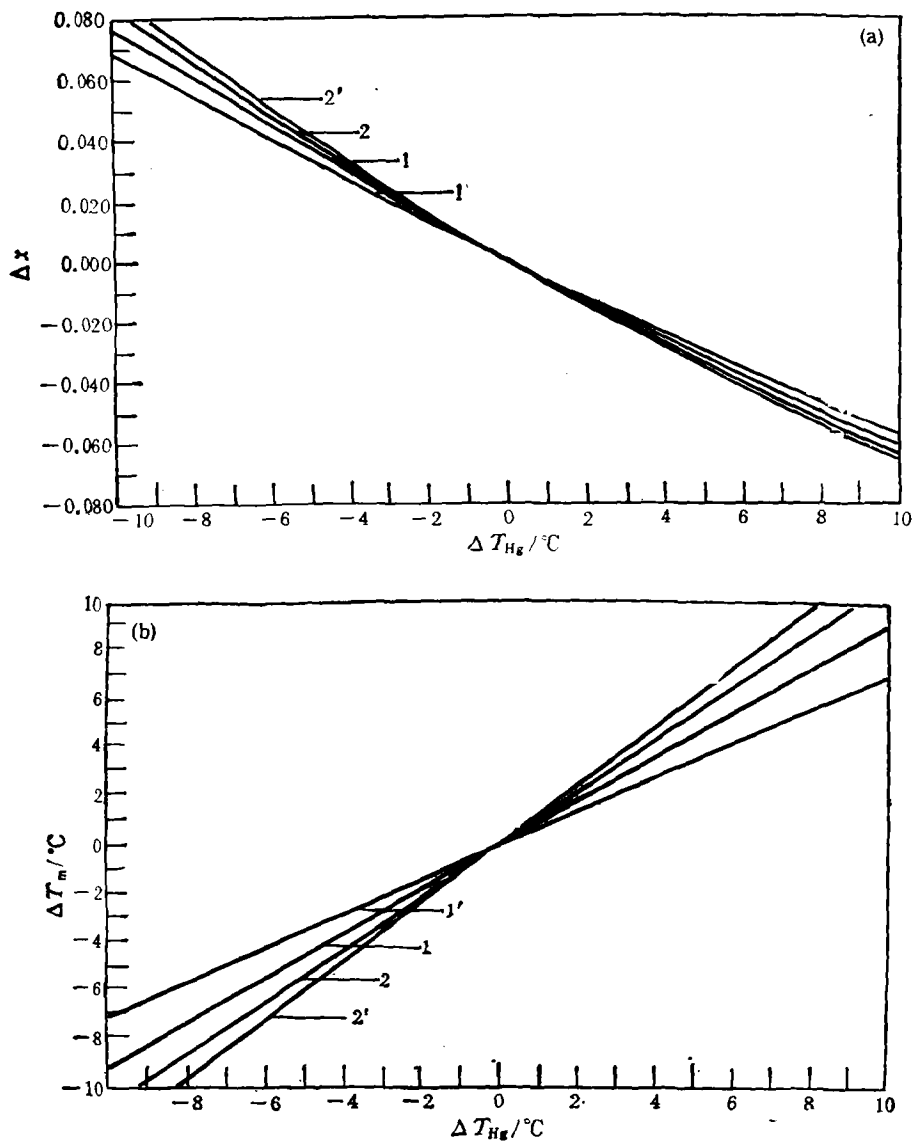


图 6 (Hg,Cd)Te 熔源条件改变时, (a) 外延层组份, (b) 液相线温度与汞源温度偏离量的关系  
 实线 1 为熔源温度  $T_{\text{hom}} = 480^\circ\text{C}$ , 时间  $t_{\text{hom}} = 1\text{h}$ , 实线 2 为  $T_{\text{hom}} = 520^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{hom}} = 1\text{h}$ ; 实  
 线 1' 为  $T_{\text{hom}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{hom}} = 0.5\text{h}$ ; 实线 2' 为  $T_{\text{hom}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{hom}} = 1.5\text{h}$ ;  
 $y = 0.82$ ;  $z = 0.05$

长波 (Hg,Cd)Te 时,  $z$  小, 则汞压不平衡对液相点温度的影响较明显, 容易在造成假生长或过冷太多的现象。在实际外延过程中, 除了正确选择平衡汞源的温度外, 可以通过配制不同生长母液的方法来克服这一现象。由图 4(a), 图 5(a) 可知, 减少短波溶液中的 Te 含量有利于缓和组份的移动, 而增加长波溶液中的 Te 含量有利于减少液相温度的漂移。

液相外延生长前必须充分均匀母液, 才能提高外延层的质量。长时间及高温熔源处理可使母液的均匀性好, 但若汞压不平衡, 则会引起相点较大的移动。图 6(a), (b) 给出了在不同的熔源温度及时间下, 液相线温度及固态组份随汞压不平衡量的变化关系。可见, 熔源温度提高、时间加长, 都会使相点移动量增大, 特别是液相温度的变化明显。仔细分析还可发现, 增加熔源时间引起的相点移动比提高熔源温度产生的相点移动大。如当汞源偏离平衡值  $1^{\circ}\text{C}$  时, 在  $500^{\circ}\text{C}$  熔源 0.5h, 产生的组份变化量  $\Delta x = 0.0062$ , 液相点温度变化  $\Delta T = 0.71^{\circ}\text{C}$ ; 熔源 1.5h, 则  $\Delta x = 0.0074$ ,  $\Delta T = 1.21^{\circ}\text{C}$ , 二者相差较大。而在相同的熔源时间内 (1h), 熔源温度从  $480^{\circ}\text{C}$  升至  $520^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta x$  由 0.0067 变为 0.0071,  $\Delta T$  由  $0.92^{\circ}\text{C}$  变为  $1.08^{\circ}\text{C}$ , 相点移动相对很小。因此, 在选择生长条件时, 适当地提高熔源温度并减少熔源时间, 既可使母液充分均匀, 又能减少因汞压不平衡造成的相点变化。

综上所述, 维持 (Hg,Cd)Te 溶液中的汞压平衡是生长高质量外延薄膜的前提。在进行液相外延生长时, 应根据 (4), (5) 式确定平衡汞源的温度 (该温度对具体的生长系统有一修正量) 及升降温速率, 以避免生长溶液的相点移动。在配制生长母液时, 减少短波溶液中的 Te 含量及增加长波溶液中的 Te 含量, 并选择适当的熔源条件, 有利于减少因汞压不平衡造成的液相线温度或外延层组份的变化。

## 5 结 论

本文根据缔合溶液模型及相图理论, 计算了与 (Hg,Cd)Te 溶液的汞分压平衡的汞源温度, 及由汞压不平衡引起的相点移动。当内外压不平衡时, 随着溶液中 Te, Cd 的含量  $y, z$  的减小, 外延层组份的偏离将增加, 而液相线温度的偏离将减小。在液相外延生长过程中, 采用配制不同的生长母液及选择合理的熔源条件等措施, 有利于减小汞压不匹配对相点移动的影响。

感谢黄醒良博士的有益讨论。

- [1] Daniel Amingual, *Proc. SPIE*, **1512**(1991), 40.
- [2] T. C. Harman, *J. Electron. Mater.*, **10**(1981), 1069.
- [3] T. C. Harman, *J. Electron. Mater.*, **9**(1980), 945.
- [4] C. D. Chiang, T. B. Wu and W. C. Chung, *J. Cryst. Growth*, **87**(1988), 161.
- [5] C. D. Chiang and T. B. Wu, *J. Cryst. Growth*, **94**(1989), 499.
- [6] B. Pellicciari, *J. Cryst. Growth*, **86**(1988), 146.
- [7] S. H. Suh, S. W. Moon, J. S. Kim, S. W. Lim, N. J. Kwak, H. K. Kim and J. M. Kim, *J. Cryst. Growth*, **121**(1992), 417.
- [8] R. F. Brobrick *et al.*, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. **19** (Academic Press, New York, 1983).



- [9] Tse, Tung *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 117.  
[10] D. E. Gray, American Institute of Physics Handbook (New York, McGraw-Hill, 1972).  
[11] D. Eger, N. Yellin and L. Ben Dor, *J. Electron. Mater.*, **15**(1986), 75.  
[12] H. Ruda, L. Jedral, J. Lagowski and H. C. Gatos, *J. Elecchem. Soc.*, **131**(1984), 1159.  
[13] J. C. Brice, *Prog. Crystal Growth and Character.*, **13**(1986), 39.  
[14] 黄醒良, 硕士论文(中国科学院昆明物理研究所, 1986).  
[15] M. G. Astles, N. Shaw and G. Blackmore, *Semicond. Sci. Technol.*, **8**(1993), 211.  
[16] J. C. Brice, Properties of Cadmium Mercury Telluride (EMIS Datareview No. 3) (London: INSPEC, IEE, 1987), p. 103.  
[17] M. G. Astles, N. Shaw, G. Blackmore and R. S. Hall, *J. Cryst Growth*, **117**(1992), 213.

## INFLUENCE OF MERCURY PRESSURE ON LIQUIDUS TEMPERATURE AND MOLE FRACTION OF (Hg, Cd)Te LIQUID PHASE EPITAXY

LI BIAO    CHU JUN-HAO    CHEN XIN-QIANG    LIU KUN  
CAO JU-YING    TANG DING-YUAN

(State Key Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Academia Sinica, Shanghai 200083)

(Received 19 April 1994)

### ABSTRACT

During the period of liquid phase epitaxy (LPE) growth of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  layers from Te-rich solutions, a way of maintaining equilibrium Hg pressure over the solution has to be set up, otherwise an excessive and uncontrolled equilibrium temperature change may occur that is detrimental to the quality of epilayers and run-to-run reproducibility. In this paper, a quantitatively calculation of the variations in the melting point and the mole fraction of the growth solution caused by the non-equilibrium Hg pressure is presented based on the associated solution model and phase diagram theory. Experimental data are also given for comparison. This result can be used directly to guide the liquid phase epitaxy of HgCdTe.

PACC: 0570; 8130B; 8115L