

不同邻晶面 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延 薄膜的特性分析

李 标 褚君浩 朱基千 陈新强 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)

(1996 年 7 月 24 日收到)

在取向不同的 CdTe 衬底上用液相外延技术生长了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜, 结合金相显微镜、红外显微镜、X 射线双晶衍射、红外吸收及 Raman 光谱等手段分析了不同邻晶面外延层的性质, 结果表明, 在“近平面”(衬底偏角 $\delta < 0.1^\circ$) 或“无台阶面”($\delta \approx 1.2^\circ$) 上生长的外延层的晶格质量及光学性能较好。

PACC: 6855; 8115L; 7280E

1 引 言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 具有带隙可调的特点, 适于制备各种波段的红外探测器. 液相外延 (LPE) 技术是生长大面积、组分均匀、缺陷少的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的主要方法^[1]. 用 LPE 生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的一个重要问题是如何获得平坦而无特征的外延层. 液相外延薄膜的表面形貌与衬底取向、生长温度、降温速度及成核方式等因素有关^[2-6]. 在这些因素中, 衬底取向的影响最基本也最为重要. 然而迄今为止, 尚缺少有关 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层的形貌及光电性能与衬底取向关系的系统研究. 本文报道了用一种包含不同取向的球形衬底结构生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层的工艺, 并结合金相显微镜、红外显微镜、X 射线双晶衍射、红外吸收及 Raman 光谱等方法对外延薄膜进行了分析.

2 实验内容

采用垂直浸渍液相外延系统生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜, 其装置图见文献[7]. 选用 $\text{CdTe}(111)\text{A}$ 面作为生长表面, 因为衬底取向差对 $(111)\text{A}$ 面的影响比 $(111)\text{B}$ 面的大^[6]. 将衬底仔细研磨出几个偏离 (111) 方向的晶面 (如图 1), 并按偏角 δ 的大小将不同的邻晶面编号为 1[#] ($\delta = 0.08^\circ$), 2[#] ($\delta = 0.4^\circ$), 3[#] ($\delta = 0.8^\circ$), 4[#] ($\delta = 1.2^\circ$), 然后进行外延生长. 样品的组分 $x \approx 0.32$, 未退火情况下生长在 4 个邻晶面上的外延层在 77 K 时的空穴浓度约为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率约为 $120 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

进行 X 射线双晶衍射测试时, 样品采用 (M, N) 排列, 其中 M 为 $\text{GaAs}(400)$ 晶体, 用 $\text{Cu K}\alpha_1(333)$ 衍射. Raman 测量采用 (111) 面反射, 由 2.41 eV 的 Ar^+ 离子激光激发. 红外

透射测量采用 PE 983 红外分光光度仪,在 $4\text{--}40\mu\text{m}$ 范围测量样品的透过率.由于在不同邻晶面上生长的外延层厚度不同,故需用文献[8]中的公式由透过率计算出吸收系数,以消除层厚的影响.

3 实验结果

用金相显微镜及红外显微镜对生长在不同取向衬底上的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜进行了观察,图 2 为不同外延层的表面形貌像.可见, $\delta=0.08^\circ$

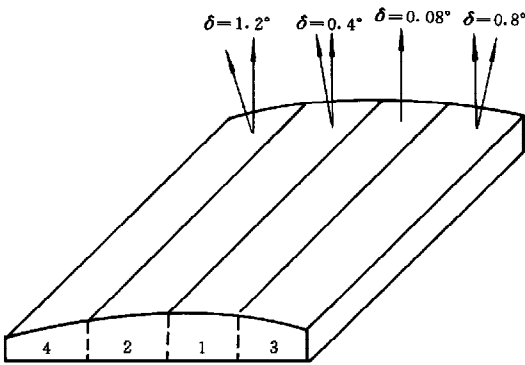
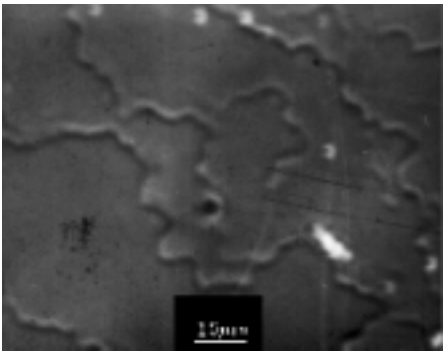
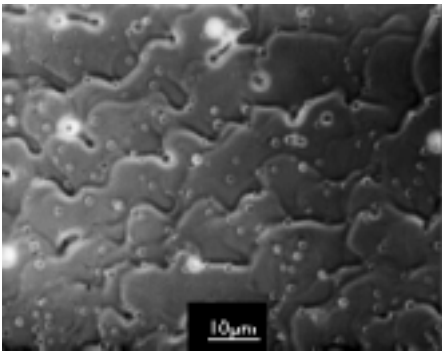


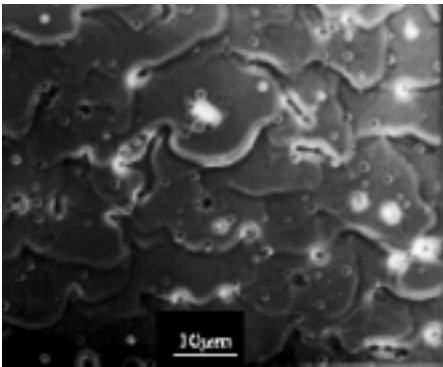
图 1 具有不同偏角的 CdTe 衬底 1[#]: $\delta=0.08^\circ$; 2[#]: $\delta=0.4^\circ$; 3[#]: $\delta=0.8^\circ$; 4[#]: $\delta=1.2^\circ$



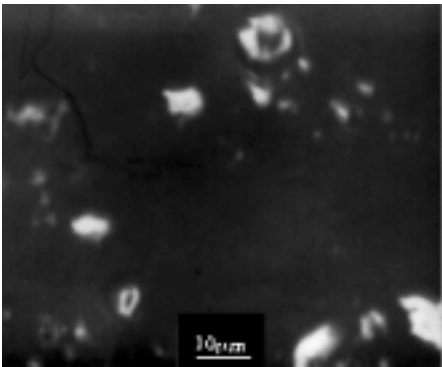
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2 在不同邻晶面上生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜的金相显微镜形貌像($\times 240$)
(a) $\delta=0.08^\circ$, (b) $\delta=0.4^\circ$, (c) $\delta=0.8^\circ$, (d) $\delta=1.2^\circ$

的 1[#] 邻晶面夹杂物少, 并有少量生长台阶; $\delta=0.4^\circ$ 和 $\delta=0.8^\circ$ 的 2[#], 3[#] 邻晶面中夹杂物较多, 生长台阶密; 而 $\delta=1.2^\circ$ 的 4[#] 邻晶面的夹杂物又减少, 生长台阶消失. 在红外显微镜下观察发现不同外延层中包含的 Te 沉淀不同, 生长台阶密的样品中 Te 沉淀物也多.

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中 Te 沉淀的浓度可以通过拟合样品的自由载流子吸收光谱进行估算^[8,9]. 图 3 为在不同邻晶面上生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜在 300 K (实线) 及 77 K (虚线) 的红外吸收光谱. 可见, 在自由载流子吸收区域, 样品 1[#], 2[#], 3[#] 的吸收系数比样品 4[#] 的大, 且 1[#], 2[#], 3[#] 样品与 4[#] 样品的透过率之差在 300 K 及 77 K 近似相等, 即这些样品中除了自由载流子吸收外, 还存在其他的光吸收机制. 由文献^[8,9]可知, 这部分附加的光吸收是由 Te 沉淀引起的. 表 1 列出了由文献^[8]的方法拟合得到的四块样品中 Te 沉淀的浓度.

表 1 衬底偏角 δ 不同时, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层中的 Te 沉淀浓度 C_{pre} 及双晶衍射 FWHM 值

$\delta/^\circ$	0.08	0.4	0.8	1.2
$C_{\text{pre}}/10^{18}\text{cm}^{-3}$	2	14	9	<1
FWHM/ $''$	112	261	131	96

图 4 为 77 K 时在不同邻晶面上生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜的 Raman 谱. 可见, 4 个样品中都存在 TO_2 (约 118 cm^{-1}) 声子模, 2[#], 3[#] 样品在 106 cm^{-1} 附近有一个 D 模, 2[#]

表 1 中还列出了不同外延薄膜的 X 射线双晶回摆曲线的半高宽 (FWHM) 值. 从表中可见, 在 $\delta=0.08^\circ$ 和 $\delta=1.2^\circ$ 衬底上生长的 1[#], 4[#] 样品晶体质量较好, FWHM 小; 而在 $\delta=0.4^\circ$ 和 $\delta=0.8^\circ$ 衬底上生长的 2[#], 3[#] 样品 FWHM 大, 晶体质量差.

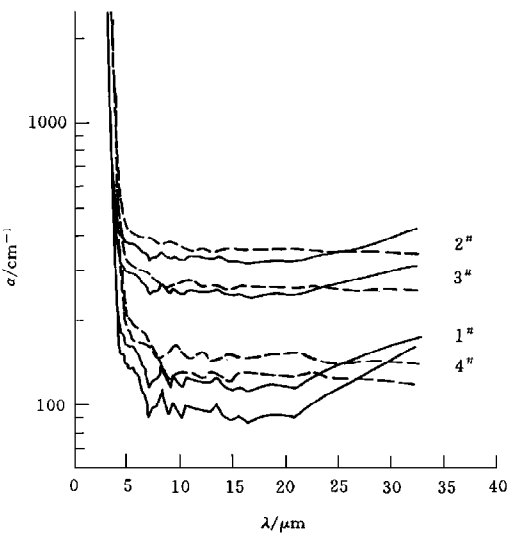


图 3 在不同邻晶面上生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜的红外吸收曲线 —— $T=300\text{ K}$, --- $T=77\text{ K}$

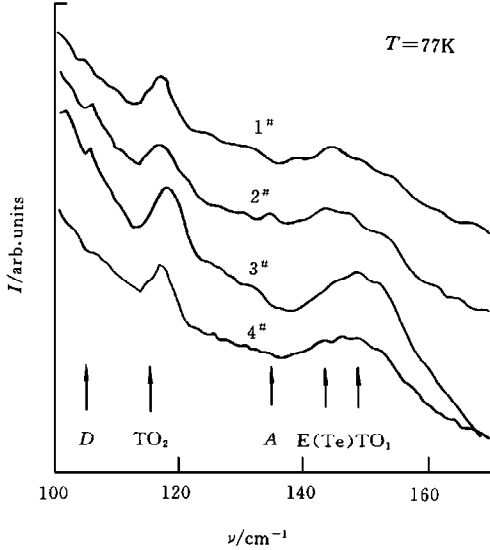


图 4 $T=77\text{ K}$ 时, 在不同邻晶面上生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜的 Raman 光谱

样品在 134 cm^{-1} 附近还出现一个 A 模. 此外, 在 $140\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内存在一个散

射带,随着衬底偏角的增加,这个散射带的最大峰位由约 143 cm^{-1} (记为 $E(\text{Te})$) 偏移至约 150 cm^{-1} (记为 TO_1). 这里 TO_1 模起源于声子振动,而 $E(\text{Te})$ 模则与样品表面的 Te 过剩有关^[10,11]. 散射带的峰值由 TO_1 向 $E(\text{Te})$ 移动意味着样品中 Te 沉淀物增多,导致声子振动模减弱.

4 分析与讨论

4.1 表面形貌

Bauser 根据偏角 δ 的大小,将 GaAs 液相外延衬底的邻晶面分为“平面”、“近平面”、“台阶面”、“无台阶面”4 种^[12]. 根据 Bauser 的观点,可以认为在我们的实验中,1[#] 样品 ($\delta=0.08^\circ$) 属“近平面”生长方式,其表面台阶较少;2[#] ($\delta=0.4^\circ$), 3[#] ($\delta=0.8^\circ$) 样品属“台阶面”生长方式,表面台阶较多;4[#] 样品 ($\delta=1.2^\circ$) 表面没有生长台阶,属“无台阶面”生长. 文献[5,6]也有类似现象的报道. 文献[5]发现,在正(111)方向的 CdTe 衬底上生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜,其表面平坦无特征;当偏角 $0.2^\circ < \delta < 1.1^\circ$ 时,生长的外延层中台阶和夹杂物急剧增加;而当偏角 $\delta=1.5^\circ$ 时,外延层表面形貌又变好. 文献[6]认为,衬底偏离(111)方向 2° 时生长的外延层表面比偏离 1° 的平整. 但文献[5,6]中都没有说明造成这一现象的原因. 我们认为,该现象符合 Rode 提出的表面再构理论^[13,14]. Rode 认为,存在一个临界非严格低指数面衬底取向,在这种衬底取向上无需分解为严格低指数面特征形貌,从而可以制得平坦的液相外延层. 在接近(100)和接近(111)B 的 GaAs 衬底上液相外延生长 GaAs/AlGaAs 异质结的实验,证实了 GaAs 衬底中临界角的存在^[2]. 本文的实验及文献[5,6]的结果说明用以 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延生长的 CdTe 衬底也存在一个临界偏角,其值在 $1.2^\circ\text{--}2.0^\circ$ 之间.

4.2 Te 沉淀

实验表明 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层中的 Te 沉淀分布与衬底取向有关,生长台阶密集的样品中 Te 沉淀物也多. 我们知道, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中的 Te 沉淀是与杂质^[15] 或位错环^[16] 紧密关联的. 液相外延溶液中不可避免包含有杂质,这些杂质原子很容易被台阶的升起面而不是梯平面吸附^[12];另外,生长台阶的边缘常伴随一些因位错或缺陷造成的环形凸起^[3], 这样,在生长台阶的边缘或台阶的升起面处就容易出现 Te 沉淀,台阶愈密集,Te 沉淀物也愈多.

4.3 晶格完整性

X 射线双晶衍射及 Raman 散射谱可以判定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的质量. 在图 4 的 Raman 光谱中,位于 134 cm^{-1} 处出现的 A 模与阳离子或空位的团聚有关,生长速度过快会产生此模^[10,11];该模仅在 2[#] 样品中出现,可见该晶面上外延生长速度较快,成核也不规则. 图 4 中另一个位于 106 cm^{-1} 的 D 模出现在以“台阶面”方式生长的 2[#], 3[#] 样品中,该模可能起源于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体中反位缺陷^[10],或因晶格无序导致的双声子过程^[17].

不管怎样, D 模的出现都与晶格的不完整性有关. $1^\#$, $4^\#$ 样品中未出现 D 模, 说明外延层中的缺陷较少, 晶格质量好, 双晶衍射测量的结果证实了这一点.

5 结 论

分析了不同邻晶面 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜的物性, 结果表明, “台阶面” ($0.1^\circ < \delta < 1.0^\circ$) 生长会导致外延层表面不平整, 且 Te 夹杂现象严重; “近平面” ($\delta < 0.1^\circ$) 或“无台阶面” ($\delta \approx 1.2^\circ$) 生长可以改善外延层的质量. 值得指出的是, “无台阶面”生长对衬底取向的要求不太严格, 衬底的临界角可以偏差几度^[12-14], 而“近平面”生长则要求衬底取向差必须小于 0.1° , 不然就会变为“台阶面”生长^[12]. 考虑到液相外延生长前衬底要经过研磨、抛光处理的过程, 要保持如此严格的衬底取向是很困难的, 因而“无台阶面”生长方式具有更大的优越性. 传统多采用“近平面”衬底生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜, 本文的结果为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的液相外延生长提供了新思路.

- [1] D. Amingual, *SPIE*, **40**(1991), 1512.
- [2] S. P. Keller, *Handbook on Semiconductors*, Vol. 3 (North-Holland Publishing Company, 1980), p. 415.
- [3] S. H. Suh and D. A. Stervenon, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **A6**(1988), 1.
- [4] Akihiro Takami, Z. Kawazu, T. Takiguchi *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **117**(1992), 16.
- [5] S. G. Parker, D. F. Weirauch and D. Chandra, *J. Cryst. Growth*, **86**(1988), 173.
- [6] D. D. Edwall, E. R. Gernter and W. E. Tennant, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 1453.
- [7] 李 标、陈新强、褚君浩等, 红外与毫米波学报, **14**(1995), 216.
- [8] B. Li, J. H. Chu, Z. H. Chen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 7738.
- [9] D. R. Qian, *Phys. Stat. Sol.*, **A94**(1986), 573.
- [10] P. M. Amirtharaj, N. K. Dhar, J. Barrs *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**(1990), S68.
- [11] A. Compaan, R. C. Bowman and D. E. Cooper, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**(1990), S73.
- [12] E. Bauser and H. P. Strunk, *J. Cryst. Growth*, **69**(1984), 561.
- [13] D. L. Rode, *Phys. Stat. Solid.*, **A32**(1975), 425.
- [14] D. Rode, W. R. Wagner and N. E. Schumaker, *Appl. Phys. Lett.*, **30**(1977), 75.
- [15] H. F. Schaaake and J. H. Tregilgas, *J. Electron. Mater.*, **12**(1983), 932.
- [16] R. D. S. Yadava, R. K. Bagai and W. N. Borle, *J. Electron. Mater.*, **21**(1992), 1001.
- [17] B. Li, J. H. Chu, H. J. Ye *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 3272.

CHARACTERIZATION OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ EPITAXIAL FILMS ON VARIOUS VICINAL PLANES

LI BIAO CHU JUN-HAO ZHU JI-QIAN CHEN XIN-QIANG

CAO JU-YING TANG DING-YUAN

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

(Received 24 July 1996)

ABSTRACT

The $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ films were prepared by a dipping liquid phase epitaxy technique on spherical CdTe substrate with several different misoriented facets. They were characterized by means of micrograph, infrared absorption spectra, Raman scattering, and X-ray double-crystal diffraction. The results show that “near-facet” ($\delta < 1^\circ$) and “terrace-free” ($\delta \approx 1.2^\circ$) growth modes are superior in both the planarity and the amount of precipitates.

PACC: 6855; 8115L; 7280E