

〈材料与器件〉

## 液相外延碲镉汞材料组分均匀性改善

吴 军, 毛旭峰, 万志远, 李 沛, 韩福忠

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 由碲镉汞薄膜材料的厚度不均匀性入手, 改进水平滑舟液相外延工艺, 从而改善了碲镉汞薄膜材料组分均匀性, 使距薄膜边缘 1.5 mm (衬底边缘 2.5 mm) 以内的薄膜材料组分均匀性得到了长足的提高, 增大了薄膜材料用于制备焦平面器件的利用率。中波碲镉汞材料 ( $\lambda_{1/2(77\text{ K})}=4.8\text{ }\mu\text{m}$ )  $\Delta x \leq 0.001$ , 与国外水平相当。

**关键词:** 石墨舟; 碲镉汞; 组分均匀性; LPE

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2014)12-0973-03

## Improvement of Compositional Uniformity of HgCdTe Grown by LPE

WU Jun, MAO Xu-feng, WAN Zhi-yuan, LI Pei, HAN Fu-zhong

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** Through improving the thickness uniformity of HgCdTe films by optimizing the art of LPE in the slider technique, we have upgraded compositional uniformity of films. Within the border of films 1.5mm, the films' composition is uniform. The area which can prepare for the infrared devices increases to a great extent.  $\Delta x$ -values of the MWIR films of HgCdTe ( $\lambda_{1/2(77\text{ K})}=4.8\text{ }\mu\text{m}$ ) are less than or equal to 0.001, which is same as the foreign level.

**Key words:** graphite slider boat, cadmium mercury tellurium, compositional uniformity, LPE

### 0 引言

组分均匀性是表征液相外延碲镉汞薄膜质量的重要参数之一, 其不但很大程度决定器件的响应特性<sup>[1]</sup>, 而且直接影响焦平面探测器的非均匀性以及背减薄工艺要求的应力均匀<sup>[2]</sup>。限于生长工艺, 水平推舟液相外延使用石墨舟作为碲镉汞母液容器, 边界效应不可避免, 获得的碲镉汞薄膜材料距边缘 4 mm 左右的面积组分不均匀  $\Delta x > 0.004$ , 差于垂直液相外延 (VLPE)<sup>[3]</sup>, 无法应用于焦平面器件制备, 减少了薄膜的利用率。如何减小边界效应影响范围, 提高碲镉汞薄膜的整体组分均匀性, 是水平滑舟液相外延的难点。

本文通过优化液相外延生长工艺, 降低薄膜厚度不均匀, 改善了碲镉汞薄膜材料组分均匀性, 使距薄膜边缘 1.5 mm (衬底边缘 2.5 mm) 以内的中波碲镉汞薄膜材料组分最大差值  $\Delta x \leq 0.001$ 。

### 1 理论分析

不考虑碲镉汞母液中碲和镉的变化, 水平推舟液相外延碲镉汞薄膜材料的组分不均匀产生原因如图 1 所示。

液相外延生长过程中, 母液温度和失汞的不均匀引起了薄膜的厚度差异, 影响了薄膜材料组分均匀性。边界效应在外延过程中必然存在, 无法消除, 只能通过石墨舟设计加工来弱化; 生长过程中的母液对流与生长槽的设计和温度控制相关。本文暂不考虑石墨舟设计的影响, 着重阐述如何优化生长工艺, 降低薄膜厚度不均匀, 改善表面组分均匀性。

以 B. Pellciari 的经典液相外延碲镉汞薄膜厚度公式<sup>[4]</sup>为基础, 通过大量的实验数据, 我们推导了适用于当前液相外延生长工艺的经验公式:

$$D = K(2At^{\frac{1}{2}} + \frac{4}{3}Rt^{\frac{3}{2}}) \quad (1)$$

收稿日期: 2014-10-05; 修订日期: 2014-11-19.

作者简介: 吴军 (1976-), 男, 云南人, 硕士, 高级工程师, 主要从事红外探测器材料的研究。

基金项目: 国防基础科研项目。

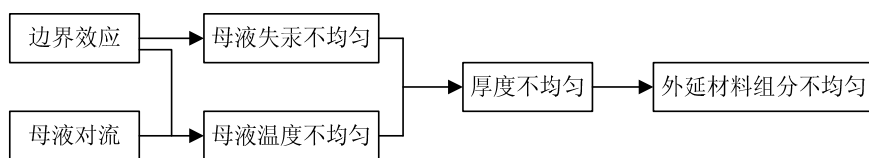


图1 外延材料组分不均匀产生

Fig.1 Causing of nonuniform composition of LPE films

式中： $D$  是薄膜厚度； $\Delta$ 是过冷度； $R$  是降温速率； $t$  是生长时间； $K$  是一个二项式经验常数，与不同石墨舟和加热炉相关。

考虑薄膜材料组分不均匀主要是由于失汞不均匀引起，而生长时间只能影响失汞总量，与失汞均匀性无关。我们通过调整过冷度与降温速率，即从温度控制方面着手，来优化液相外延生长工艺。

这里我们不得不对在外延生长过程中的过冷度变化问题进行分析。假设在单位时间内的失汞量只与温度有关系，外延温度高于  $470^{\circ}\text{C}$ ，那么根据汞平衡蒸气压公式(2)<sup>[5]</sup>和富碲碲汞理论熔点公式(3)：

$$\lg P(\text{atm}) = A\left(\frac{3099}{T} + 4.92\right) \quad (2)$$

式中： $A$  为根据实验结果拟合的常数。

$$T_0 = 1105 + 250z + 420yz - 785y \quad (3)$$

式中： $y$  和  $z$  分别是碲和汞的摩尔质量。

结合具体的碲汞源组分和质量配比以及外延过程中的温度变化，可以计算出单位时间内的过冷度变化。

## 2 外延实验

(111)B 面单晶碲锌镉(CZT)衬底  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ ，经过表面处理，表面平整度低于  $2\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  范围内粗糙度小于  $2\text{nm}$ ，衬底规格有  $36\text{mm} \times 38\text{mm}$  和  $20\text{mm} \times 25\text{mm}$ 。每次生长称量  $15\text{g}$  (小片) 或  $45\text{g}$  (大片) 合成碲汞源。实验石墨舟标号 C (小片外延舟) 和 H (大片外延舟)，外延设备为美国进口 CVD 水平液相外延炉，控温精度优于  $0.25^{\circ}\text{C}$ 。通过多组对比实验，确定生长条件为：过冷度  $2^{\circ}\text{C}$ ，降温速率  $0.20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，生长时间  $30\text{min}$ 。生长温度曲线如图 2 所示。

## 3 实验结果

图 3 为光学显微镜放大 50 倍拍下的图片对比。

从图 3 中可以看到，生长工艺优化后，碲汞汞薄膜表面粗大的起伏消失了，取而代之的是细而密的条纹，表面平整度得到了改善，图 4 的台阶仪扫描测试也清晰地表明了这一点。

图 4 是台阶仪测试图片对比，横坐标单位为  $\mu\text{m}$ ，扫描路径沿衬底对角线，衬底尺寸为  $20\text{mm} \times 25\text{mm}$ ，薄膜尺寸为  $18\text{mm} \times 23\text{mm}$ 。工艺优化后，边界效应引起两角突起约  $3\text{mm}$ ，相比工艺优化前，影响减小了约  $2\text{mm}$ 。

随着碲汞汞薄膜厚度不均匀降低，相应的材料组分均匀性也得到了改善，图 5 为大片和小片中波样品

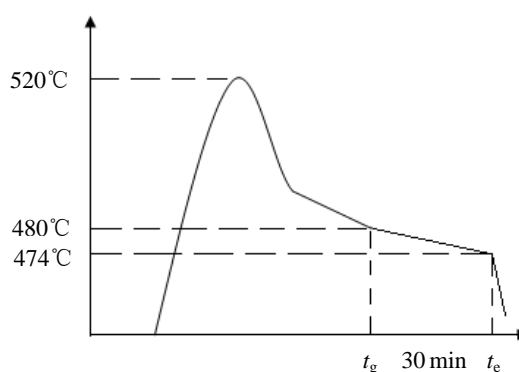
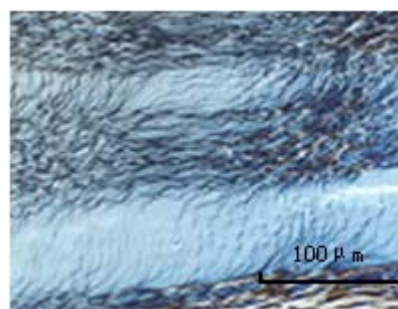
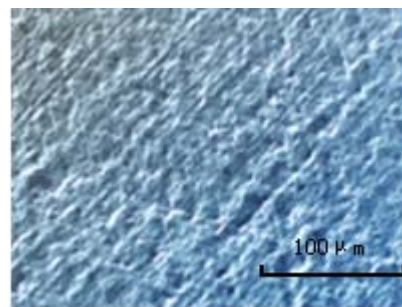


图2 生长温度曲线图

Fig.2 Thermal cycle of LPE growth



(a) 工艺优化前



(b) 工艺优化后

图3 工艺优化前后碲汞汞薄膜表面对比

Fig.3 Contrast of the surface morphology of films before and after the processes optimizing

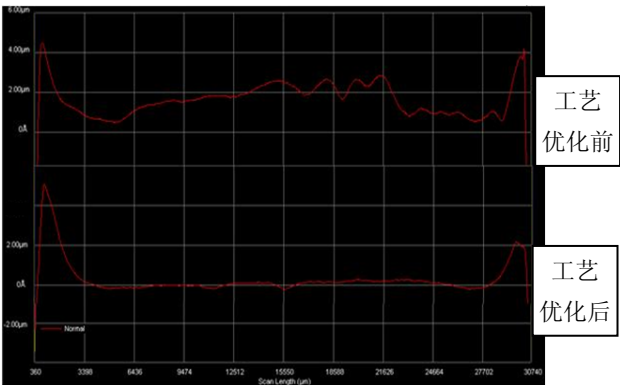


图4 P-15 轮廓仪扫描结果（沿衬底对角线）

Fig.4 Scanning result of films by P-15 profiler (scanning path along diagonal line of CZT)

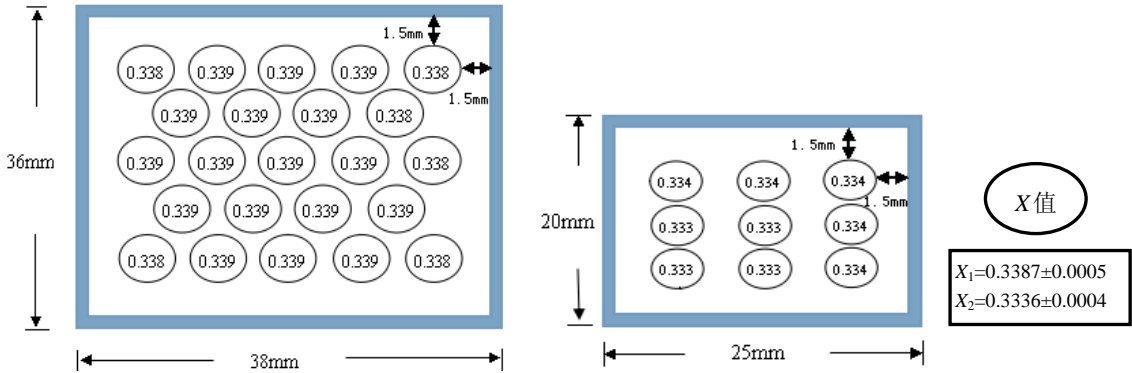


图5 中波碲镉汞薄膜材料傅里叶红外透射组分测试结果

Fig.5 Illustration of measured LPE films surface X-value by FTIR

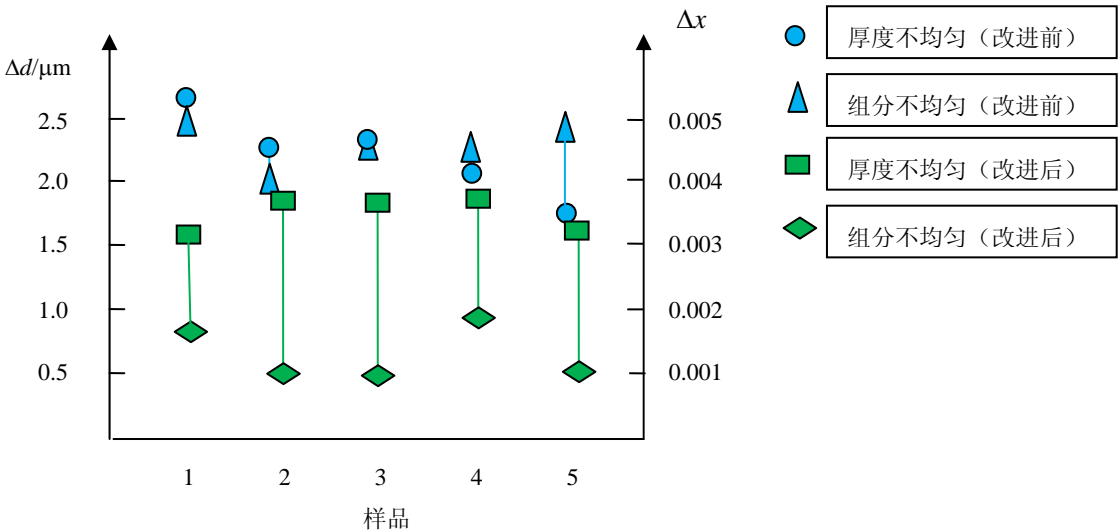


图6 工艺改进前后碲镉汞薄膜厚度和组分均匀性

Fig.6 Statistical data about thickness and composition of uniformity before and after the processes optimizing

参考文献:

[1] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.

[2] 田立萍, 朱颖峰, 刘湘云, 等. 背减薄工艺对中波 320×256 碲镉汞红外焦平面探测器组件可靠性的影响[J]. 红外技术, 2013, 35(10): 629-631.

[3] P R Bratt, S M Johnson, et al. Historical perspectives on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems[C]//Proceeding of SPIE. 2009, 7298:7298U-1.

[4] B Pellicciari. State of The Art of LPE HgCdTe at LIR[J]. Journal of Crystal Growth, 1988, 86: 146-160.

[5] Willardson R K, Beer A C. Semiconductors and semimetals[M]. London: Academic Press, 1983.