

摘要

在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 焦平面器件的制备工艺中,表面漏电是影响器件性能的一个突出因素,而对于截止波长大于 $10\mu\text{m}$ 的长波器件,表面(界面)漏电问题更为突出。目前主要是通过钝化技术来抑制器件表面漏电流,改进钝化技术则可以从器件和材料两方面进行努力。本论文的研究目的,便是从材料方面出发,通过原位生长组分异质结的方式,来抑制长波器件的表面漏电,提高长波焦平面器件的整体性能。

论文首先采用富 Te 水平推舟工艺,生长了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 双层异质液相外延薄膜,对所采用的生长系统以及生长过程进行了简要介绍,并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。采用化学染色法和母液化学配比推算的方法,结合傅立叶变换红外透射光谱仪的测试结果,确定了双层组分异质材料每层外延层的厚度和组分。采用 X 射线双晶衍射技术,测定了中波层,长波层以及衬底的双晶半峰宽(FWHM),并计算了中波层/长波层、长波层/衬底之间的晶格失配度,以样品 LPEL253 为例,测试结果显示:长波层与衬底之间的晶格失配度为 7.99×10^{-5} ,长波层的双晶半峰宽(FWHM)为 34.56 弧秒;中波覆盖层与长波层的晶格失配增大到了 3.04×10^{-4} ,相应的中波层的双晶半峰宽(FWHM)展宽到了 48.96 弧秒,双晶半峰宽(FWHM)与晶格失配度之间具有明显的对应关系。对所生长材料进行 EPD 实验的结果显示:中波层 EPD 处于 $\sim 10^5\text{cm}^{-2}$ 的量级,而长波层 EPD 则处于 $\sim 10^4\text{cm}^{-2}$ 的量级,即中波层腐蚀坑密度要高于长波层腐蚀坑密度,这与 X 光衍射测试的结果恰好一致,即随着长波层到中波层失配度的增大,双晶半峰宽(FWHM)逐渐展宽,同时腐蚀坑密度(EPD)也相应地增大。

其次,结合 SEM 扫描能谱分析结果和以往文献中所报道的组分分布模型,建立了一个新的纵向组分分布模型。采用多层模型和膜系传递矩阵理论,对理论计算结果与实验测量结果进行了数值拟合,结果显示:理论计算与实验结果吻合的很好,说明了该组分模型的正确性和可行性;采用剥层霍尔的方法,对材料的电学参数进行了测量,结果显示:双层异质液相外延样品中长波层的载流子迁移率较之单层液相外延样品略高,原因可能是中波覆盖层对长波外延层起到了钝化

的作用。

论文最后，研究了单层液相外延薄膜与衬底之间的晶格失配度、X 光衍射貌相以及红外焦平面器件探测率三者之间的关系，对于 HgCdTe 外延层的 X 光衍射貌相我们将其分为四类，分别是 I Crosshatch 貌相、II 混和貌相、III 均匀背景貌相、IV Mosaic 貌相。研究结果显示：红外焦平面器件的探测率对于材料的 X 光衍射貌相有一定的依赖关系，采用 Crosshatch 貌相和混合貌相所制备的红外焦平面器件，平均来说其探测率 (D^*) 较高。研究结果还显示：材料的 X 光衍射貌相与 HgCdTe 外延层和 CdZnTe 衬底之间的失配有明显的对应关系，当外延层与衬底的晶格失配度为 $\sim 0.03\%$ 时，外延层会呈现明显的 Crosshatch 貌相，而当失配度减小时，会逐渐呈现出混和貌相、均匀背景貌相，直至失配度为负值时出现 Mosaic 貌相。因此，对于特定截止波长的 HgCdTe 焦平面器件，可以通过控制 HgCdTe/CdZnTe 之间的失配，生长出符合我们要求的貌相的碲镉汞外延材料，从而来提高焦平面器件的性能。

关键词：HgCdTe，液相外延，双层组分异质结，化学染色法，红外透射光谱，X 光衍射，双晶半峰宽，晶格失配，探测率

作者：焦翠灵

学科：物理学

专业：凝聚态物理

导师：魏彦锋 副研究员

字数：约 36000 字

Technology of HgCdTe Double-layers Compositional

Heterojunction Grown by LPE

Jiao Cuiling(Condensed matter physics)

Directed by Prof. Wei Yanfeng

Abstract

In the fabrication of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ FPA devices, the surface leakage current is a critical factor which impact on the devices performance. For the devices with the cutoff wavelength larger than $10\mu\text{m}$, the problem of the surface (interface) leakage current is more prominent. At present, the efficient method for reducing surface leakage current focused on the passivation technology. And passivation technology can be improved from the aspects of devices or material. With respect to material, we can improve the passivation technology through the way of growing a component heterojunction in situ. This is the purpose of this research.

The HgCdTe epilayers used in this paper were double-layers compositional heterojunction grown by Te-rich liquid phase epitaxy in a horizontal slider system. We made a brief introduction on the growth system and process, and we also made a comprehensive characterization of this HgCdTe epilayer. The thickness of the epilayer was evaluated by the chemical staining method and the infrared transmission spectra measurements. The composition of the epilayer was calculated by the stoichiometry of the growth melt. The FWHM of the medium-wave layer, long-wave layer and the substrate was measured by the X-ray diffraction. And the lattice mismatch of medium-wave/long-wave layer, long-wave/substrate was also calculated. The results of X-ray diffraction show that there is a clear relationship between the FWHM and the lattice mismatch. For a typical sample, the lattice mismatch between the long-wave layer and the substrate is 7.99×10^{-5} , the FWHM of the long-wave layer is $34.56''$. And the lattice mismatch between the medium-wave layer and the long-wave layer is 3.04×10^{-4} , the FWHM of the medium-wave layer increased to $48.96''$ correspondingly.

The result of the etch pit densities (EPD) experiment on this HgCdTe epilayers shows that the EPD of the medium-wave layer is about $\sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$, the EPD of the long-wave layer is about $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$, the EPD of the medium-wave layer is higher than the long-wave layer. This result consistent with the higher FWHM of the medium-wave layer well.

Secondly, a phenomenological model was also established to characterize the profile of the Cd composition along the growth direction in the HgCdTe epilayers. This model was established on the basis of the analysis of SEM scanning energy spectrum and the previous model reported in the literature. Using the multi-layer model and the transfer matrix theory, a numerical simulation was carried out. The result of the numerical simulation shows that the theoretical calculations consistent well with the experimental data. This shows the correctness and feasibility of the new phenomenological model. The electrical property of this material was evaluated by Hall measurement. After removing the medium-wave cap layer, we found that the carrier mobility of the long-wave layer was slightly higher than that of the single-layer sample which was grown by almost the same conditions. The reason of the increase of the mobility maybe ascribe to the passive effect of the medium-wave cap layer.

The relationship among the lattice matching of HgCdTe/CdZnTe, the X-ray topography and the detectivity(D^*) of the IRFPA were also studied in this paper. For the X-ray diffraction topography of the HgCdTe epilayers, we will classify it roughly into four categories: Crosshatch pattern、mixing pattern、uniform background pattern and mosaic pattern. The result of our research showed that the IRFPA devices prepared with crosshatch or mixing pattern materials have higher detectivity on average. The result of our research also showed that the Crosshatch pattern will appear clearly when the lattice matching of HgCdTe/CdZnTe is about 0.03%, the Crosshatch pattern will change to mixing pattern、uniform background pattern gradually when the lattice matching of HgCdTe/CdZnTe decrease, and the Crosshatch will change to Mosaic structure when the epilayer lattice parameter is smaller than that of the substrate(negative mismatch). Therefore, for the devices with specific

cutoff wavelength, we can growth the epitaxy material with crosshatch pattern to improve the device performance by controlling the lattice matching of HgCdTe/CdZnTe.

Key words: HgCdTe, Liquid Phase Epitaxial, Double-layer Compositional Heterjunction, chemical staining method, infrared transmission spectra, X-ray diffraction, FWHM, Lattice mismatch, detectivity

Author: Jiao Cuiling

Subject: Physics

Major: Condensed matter physics

Director: Prof. Wei Yanfeng

Word count: About 36000

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：焦翠灵

2008年5月29日

学位论文授权使用说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：公开。涉密论文在解密后，以上学位论文授权使用说明适用。

论文作者签名：焦翠灵

2008年5月29日

指导教师签名：魏彦锋

2008年5月29日

第一章 文献综述

1.1 前言

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是一种重要的半导体材料, 通过调节 Cd 的组分 x , 其能带基本上可以覆盖任意的红外波段, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜是制备高性能红外焦平面探测器的首选材料^[1,2]。在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 焦平面器件的制备工艺中, 表面漏电是影响器件性能的一个突出因素, 对于截止波长大于 $10\mu\text{m}$ 的长波器件, 表面(界面)漏电问题更为突出。目前主要是通过钝化技术来抑制器件表面漏电流。改进钝化技术则可以从器件和材料两方面进行努力。器件工艺的重点是掌握高质量的 CdTe/ZnS 双层钝化工艺, 材料方面则可以通过组分异质结来抑制器件的表面漏电^[3]。双层异质结器件工艺是美国第二代 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 红外焦平面的常规工艺。在近期的报道中, 美国采用液相外延的方法, 不但生长出了双层异质结, 并且实现了原位的 P 型和 N 型掺杂技术。器件的吸收层(Absorber)是低 Cd 组份的长波材料, 覆盖层(Cap)是高 Cd 组份的中波材料。PN 结就在两种不同组分外延层的分界面处, 这种组分异质结构可以有效改善器件的漏电流问题^[3]。图 1.1 为美国 BAE SYSTEMS 公司所生长的双层异质外延薄膜结构和纵向组分分布示意图。

目前, 国内液相外延生长的大多是单层的 Hg 空位型材料, 分子束外延技术虽然具备生长多层异质结的优势, 但分子束外延多采用的是异质衬底(GaAs, Si), 分子束外延薄膜的位错密度比液相外延要高一个数量级, 而位错密度的高低是影响长波 HgCdTe 红外焦平面性能的主要因素, 理论上的解释是位错对器件漏电的贡献起到了主导作用^[4], 图 1.2 给出了位错密度对器件漏电流的影响。液相外延是目前最为成熟的一种 HgCdTe 薄膜生长技术, 可以采用晶格匹配的 CdZnTe 衬底, 生长出低位错密度薄膜材料。

本研究采用富 Te 水平推舟液相外延工艺, 通过在长波 HgCdTe 材料上原位生长一层高 Cd 组份 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 覆盖层的方法, 试图从材料方面为长波器件的研制探索出路, 提高 FPA 器件的整体性能, 减少光伏器件的表面漏电。

本章就 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延研究的现状方面, 对 HgCdTe 液相外延的生长以及外延材料的基本性能评价等做简单介绍, 进而引出本研究的主要工作内

容, 并对其中的关键技术进行粗略的分析。

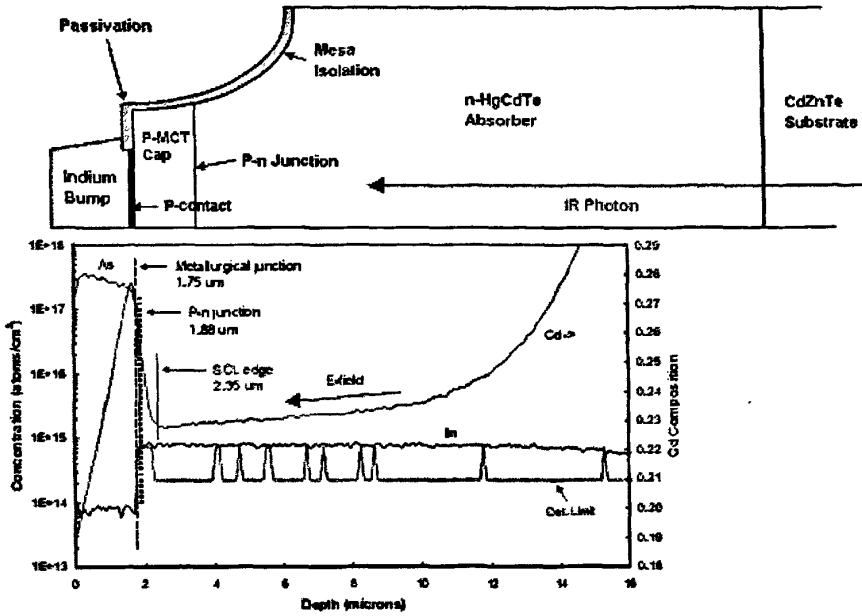


图 1.1 为美国 BAE SYSTEMS 公司所生长的双层异质外延薄膜结构和纵向组分分布示意图

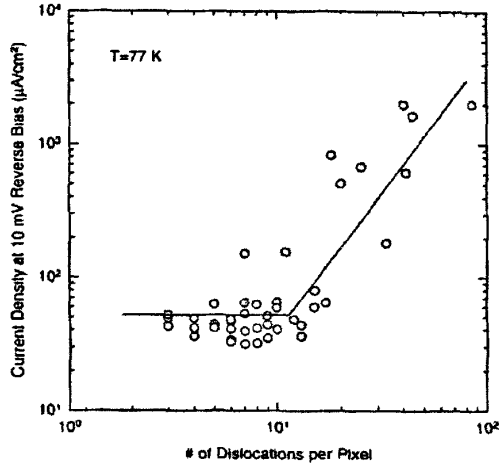


图 1.2 位错对漏电流的影响

1.2 碲镉汞液相外延生长

国外用 LPE 生长碲镉汞薄膜的研究从 1975 年开始, 目前已取得了很大的进展, 无论是用富汞^[5]还是富碲^[6]溶液, 均已长出了大面积、组分均匀性好、缺陷少的单晶薄膜, 其组分、结构及电学性能均达到了红外焦平面器件的设计要求。在 70K 时, 它是三种外延技术 (MBE、LPE、MOCVD) 之中做得最好的一种^[7],

目前性能最好的 512×512 元红外焦平面探测器列阵也是用液相外延的材料研制的^[8]。Pultz^[7]等利用 LPE 生长的 p-n 结,使长波红外探测器(LWIR)的响应波长达到了 $17\mu\text{m}$,器件的 R_0A 值达到了 $0.4\Omega\text{cm}^2$ 。

1.2.1 液相外延生长原理

液相外延是一种通过降温凝固,从饱和溶液中在单晶衬底上生长外延层的方法。由于溶质在溶剂内的溶解度随温度的降低而减小,当饱和溶液与单晶衬底接触后,将被冷却,这时就会有溶质析出,如果条件适宜,析出的溶质就外延生长在衬底上。由于 Te 和 Hg 都可做溶剂,因此 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的液相外延可以用富 Hg 溶液,也可以用富 Te 溶液,还可以用富 HgTe 溶液生长。碲镉汞液相外延的最大困难是生长状态下碲、镉、汞分压过高,通常需要一些特殊的技术来保持原材料成分不变。另外,固液之间组分的分凝系数较大也是液相外延的困难之一。

1.2.2 液相外延的主要生长方式

器件制备所需的外延材料一般较薄 ($5-30\mu\text{m}$),基于瞬态法比稳态法更易于获得厚度均匀的薄膜这一特点,较薄外延层的生长多采用瞬态外延技术。关于瞬态液相外延,主要有四种生长方式可以采用,分别为两相溶液冷却、过冷、分步冷却和平衡冷却^[9]。这四种方法的操作程序如图 1.3 所示。

两相溶液冷却技术是将温度下降到远低于 T_L ,足以在溶液中出现自发沉淀,再使衬底与溶液接触,以同样的速率连续地进行冷却。此时的液相点低于初始溶液组成相应的 T_L 。过冷技术是将衬底和溶液以恒定的速率冷却到低于 T_L 的某一温度,然后再使它们相接触,这个过程中要注意不能使溶液出现自发沉淀。然后继续以某一速率降温,直到生长终结为止。分布冷却技术是一开始使衬底与溶液冷却到低于 T_L 的某一温度,这个过程中同样不能使溶液有自发成核。然后让衬底与溶液接触,并在该温度下恒温,直到生长终止。之所以称为分布冷却,是因为整个生长过程相当于首先使衬底和溶液在 T_L 下达到平衡,然后再把他们冷却到较低的温度。平衡冷却技术则是在整个操作过程中采用恒定的冷却速率。当溶液温度达到液相点 T_L 时,使衬底与溶液接触,并开始降温生长。

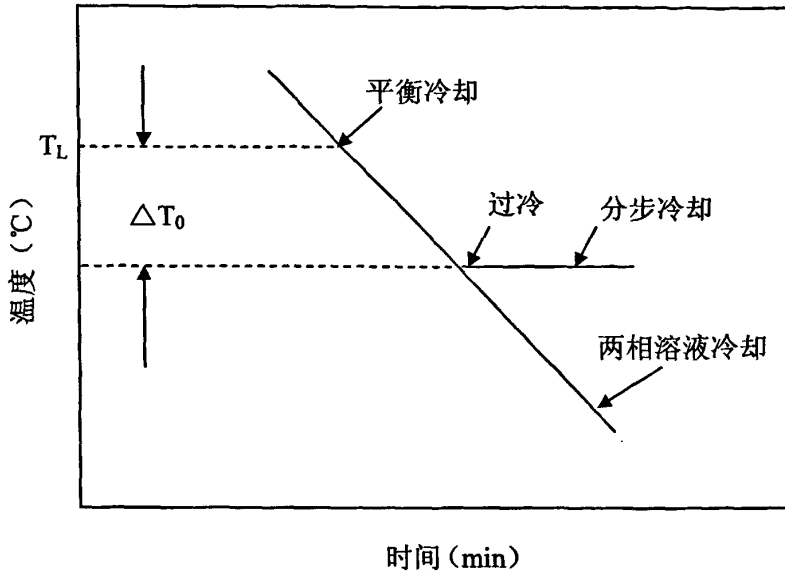


图 1.3 四种不同的液相外延生长技术的溶液冷却程序
(箭头表示生长溶液与衬底接触的时间)

1. 2. 3 常用的液相外延装置

为满足液相外延层生长厚度和组分均匀可控性的条件,要求所使用的实验装置能在可控的温度条件下,在确定的时间内让具有特定组分的生长溶液与衬底达到充分接触,并能在生长结束时能够方便地终止接触。常用的液相外延装置有三种,分别为倾斜、浸渍、滑舟装置。

倾斜法是液相外延初期使用的方法,其优点是设备简单,易于操作,缺点是有时溶液和生长晶体表面不能完全分离,并且生长层的厚度和组分均匀性难以控制。浸渍法的优点是可实现多片同时外延生长,生长结束后母液在重力作用下和晶体表面能够完全分离,生长层不沾溶液。缺点是不便于进行多层外延生长,而且外延层的厚度也不容易控制。滑舟法的优点是适用于单层、双层、单片、多片液相外延生长,缺点是母液粘连问题有时依然存在。

对碲镉汞液相外延来说,目前采用较多的是水平滑动石墨舟生长^[10],由于水平推舟工艺每次都使用新的母液,工艺的可重复性非常好,而且水平推舟还可以通过一次工艺实现 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 双层组分异质结构外延薄膜的生长^[11,12]。浸渍技术^[13]虽然可能会使外延层厚度及组分不均匀,但它可以有效的抑制母液粘连问题,故应用也较多。

1.2.4 碲镉汞液相外延生长

目前已经采用的生长碲镉汞外延层的方法有三种:

(1) 从富 Te 溶液中生长

Te 是一种很好的溶剂, Cd 和 Hg 在 Te 中有相当高的溶解度^[14], 且碲镉汞 $(\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}_y$ 溶体上的 Hg 分压较小^[15,16]。从富 Te 溶液中生长外延薄膜, 是一种普遍采用的液相外延生长方式。国外有许多家公司采用富 Te 溶液进行碲镉汞液相外延薄膜的生长, 并已制成了高性能的器件^[17]。国内主要有电子部 11 所、昆明物理所和上海技术物理所有液相外延生长。早些年, 上海技术物理研究所的褚君浩、陈新强、李标等对富碲垂直浸渍液相外延做了大量的研究^[18], 取得了一些成果, 由于设备和生长方法缺陷, 影响薄膜质量的进一步提高。近年来, 杨建荣、张传杰等人也对富 Te 垂直浸渍液相外延进行了大量研究, 目前已经生长出大面积、组分均匀、表面良好的外延薄膜, 但是外延薄膜生长厚度难以控制这一问题, 目前还未能完全解决。李标^[19]曾对富碲液相外延生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的情况做了总结, 见表 1.1。

另外, 用富碲溶液进行碲镉汞薄膜的 LPE 生长必须注意几个问题:

a) 汞压的控制

高性能器件的制备, 通常要求外延薄膜具有较好的组分均匀性。而外延薄膜生长的重复性和组分均匀性, 则要求在生长过程中具有恒定的汞压^[20]。一种有效的保持组分压力平衡的方法就是封管 LPE 生长^[21], 但其生长效率相对较低, 因为每次生长前都要封装石英管。

目前, 对于开管 LPE, Wang^[6]、Harman^[22]、Chiang^[23]等分别采用三种不同的方式解决了液相外延生长中汞压的控制问题。Wang 等采用高压填充气体 (Ar, H₂) 来控制生长溶液中汞的损失, 并首次用所生长的液相外延薄膜制得了第一只背光照碲镉汞异质二极管, 外延片面积为 6cm^2 ^[24]。Harman 等采用一个附加的汞源来控制溶液中汞的挥发和吸收, 纯汞源的温度取决于碲镉汞溶液的组成和生长温度, 为保证生长溶液的汞压为一恒定值, 系统间必须连接紧密。这种方法的优点是控制汞压的效果很好, 缺点则是每次生长所需要的汞量比较多, 造成了资源的浪费, 且生长系统内汞滴的凝聚也为清洗带来了困难; 另外, 汞压的高低和炉温的波动有关, 很难维持整个生长过程中汞压的平衡。Chiang 等则是

在水平滑动舟上固定一个有两臂的球形管（内装有 0.5 克液汞），其控制温度独立可调，用以平衡汞压。CdTe 源片用以保证溶液饱和，溶液中汞的补充和挥发都是在瞬态内完成，这就保证了生长过程中汞压的平衡。

除了用液态汞外，也可以用固态 HgTe 源来补偿生长溶液中汞的损失。在水平滑动舟系统中，HgTe 可以直接加入生长溶液中^[25]，也可以放在紧邻生长溶液之外^[26]。这种方法设计很简单，缺点是石墨舟与封盖之间的空隙容易造成汞的泄露，这一点要尤其注意。

b) 防止母液粘连

在进行外延生长时，若母液与外延层不完全分离，则会发生粘连，粘连的液滴在冷却时，由于和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的热应力不同，会导致位错和缺陷^[27]。减少母液粘连的关键是选择合理的晶体生长条件，而满足这一条件的温度范围是很窄的，因此，必须对生长时的热过程进行严格的控制，以保证生长结束后母液与外延层能够完全分离，提高整个外延薄膜表面的平整度。

(2) 从富 Hg 溶液中生长

从富 Hg 溶液中进行外延生长时，由于生长过程中 Hg 压过高 ($\geq 10\text{atm}$)，以及 Cd 在 Hg 溶液中的溶解度很小 ($\leq 10^{-3}\text{mol}\%$) 的问题，使得用有限的溶液生长 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜的结果往往不理想。要想获得质量较好的薄膜，需要保证 Cd 在溶液里有足够溶解及组分的基本恒定，Tung^[28]等采用无限溶液的垂直液相外延系统 (VLPE)，很好地解决了这一问题，并生长出了质量很好的外延薄膜。

从富 Hg 溶液中进行外延生长较之富 Te 溶液中进行外延生长的方式，有诸多优点^[29]：其中很重要的一点就是不需要退火处理，便可形成 n 型或 p 型外延片，且溶液可以保持很久，反复使用而其均匀性不变；另外从富 Hg 溶液中进行外延生长时，不存在母液粘连的问题，且由于生长过程中使用了纯汞源，使得杂质可以减少到最小；再次是从富 Hg 溶液中进行外延生长时，CdTe 衬底的回熔过程很慢，且易于控制，界面清晰，便于进行多层薄膜的生长。

(3) 从高温富 HgTe 溶液中生长

从高温富 HgTe 溶液中生长出的外延材料由于与体材料生长相比没有优点^[29]，目前采用此法的较少。

表 1.1 富碲 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 液相外延生长状况^[19]

单位	主要作者	生长炉	操作简程	主要结果	特点
Honeywell	J.E.Bowers	滑块式	外延生长在液相线温度以下进行,生长温度与组分有关,外延生长用三种方式进行,即分步冷却,平衡冷却和过冷冷却	$X=0.2, 0.3, 0.4$, 厚 $50\mu m$, 互扩散区 $3\mu m$, 表面组分 $\Delta x < 0.001$, 原生薄膜为 P 型, $P=2 \times 10^{17} cm^{-3}$, 退火后 $P \sim 2 \times 10^{15} cm^{-3}$	易于生长多层异质结构。改进:在石墨舟里加一盛 HgTe 源的井,滑块上加盖,防止 Hg 损失
以色列	Y.Nemirovsky	滑块式 (仿上)	仿上	77K 时 $P \sim 10^{17} cm^{-3}$ $\mu_p = 300 cm^2/Vs$	
Lincoln	T.C.Harman	滑块式	熔体平衡温度 $470 \sim 550^\circ C$, 时间 $2 \sim 3hr$. 生长温度: $450^\circ C$, 用分步冷却或过冷冷却法生长。	对 $x > 0.4$, 外延层质量高, 优于体晶。 $X < 0.3$, 质量中等。原位退火样品 77K 电子浓度 $8.6 \times 10^{15} cm^{-3}$, $\mu_n = 3 \times 10^5 cm^2/Vs$ 。	炉体为双温区, 分别控制 Hg 源及生长源。便于多层膜的生长及原位生长。
Rockwell	C.C.Wang	浸渍式	生长液 $y=0.745, z=0.053$. 炉中充 $14 \sim 21 atm$ 的 Ar 气。 $550^\circ C$ 时生长, 降温速度 $0.25^\circ C/min$	$x=0.2, 77K$ 时, 空穴迁移率为 $400 cm^2/Vs$, 外延层质量与衬底一致, 厚度 $\sim 15 \mu m$. 组分梯度区 $< 0.5 \mu m$	半开式竖直浸渍外延系统, 压力高, 温控精度高
Santa Babara Res.Center	K.Rliey	计算机控制浸渍式	用半无限熔体生长	外延层面积 $4 \sim 8 cm^2$	外延层厚度均匀性可精确控制
Texas Instruments	C.F.Wan	浸渍式	生长溶液重量 $> 100g$. 生长温度在结晶点上 $2^\circ C$. 降温速度 $0.02 \sim 0.05^\circ C/min$. 其支架可使源片垂直脱离母液, 水平生长。	$x=0.2 \sim 0.25$, 重复实验. $\Delta x = \pm 0.01$. 原生层 $p = 2 \times 10^{17} cm^{-3}$, $m_p = 280 cm^2/Vs$. 退火后为 n 型, $n = 2 \sim 20 \times 10^{14} cm^{-3}$.	半透明黄金炉, 可观察结晶温度。其衬底支架设计可减少母液粘连并使组分均匀。
Honeywell	J.Mcroczo wski	倾斜式	生长溶液轻度不饱和. 在 $700^\circ C$ 下使成分充分反应, $550^\circ C$ 生长。	$x=0.2, 0.3, 0.4$, 厚 $40 \mu m$. 性能可与体材料相比拟。	闭管, $700^\circ C$ 时 Hg 压达 $10 atm$, 无 Hg 损失

1.3 HgCdTe 外延材料基本性能的评价

1.3.1 组分的测量与评价

在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料以及器件的制备中,每层外延层组分和厚度都是必须掌握的基本参数,精确测定材料的基本参数,对于评价外延材料的均匀性和改进工艺提高材料性能是十分重要的。另外,在工作温度一定的情况下,碲镉汞材料组分上的偏离将会导致探测器截止波长的偏移,尤其在长波范围,截止波长随组分的变化尤为明显,而探测器截止波长的微小变化就能使整个带通内的响应率发生很大的变化^[30]。因此,精确地控制整个外延薄膜的组分均匀性,保证不同探测元和不同阵列组分的一致性,对于提高探测器的工作性能具有极为重要的意义。目前,用于表征和评价 HgCdTe 外延薄膜组分的测试手段主要有:红外透射光谱 (FTIR)、EDS (Energy Dispersive X-ray Microanalysis)、X 射线衍射 (XRD)、光反射 (Optical reflectance)、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 和 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 等^[31,32,33]。红外透射光谱是测试 HgCdTe 外延薄膜组分的重要手段,它具有非破坏性、操作简单等特点,能够给出薄膜组分、薄膜厚度以及器件的截止波长等参数信息^[31]。EDS 也是一种测定 HgCdTe 外延薄膜组分的重要方法,空间分辨率较之红外透射光谱技术略高,但 EDS 的测试标准是用红外光谱标定的,因此,EDS 的测试结果的准确性不可能超过红外光谱。光反射是测定材料表面组分 (100~300 Å) 的一种非常有效的方法。X 射线衍射测定组分的方法则是通过测定外延材料的晶格常数,进而计算出外延材料的组分。XPS 也可以测定薄膜表面组分,但测量误差大。SIMS 能够有效地测定薄膜纵向组分,缺点是具有较强的破坏性,且需要标样。

1.3.2 厚度的测量与评价

目前用于表征和评价外延薄膜厚度的方法主要有,红外透射光谱^[31]、光反射谱、椭圆偏振法^[34]、扫描电镜 (SEM)、化学染色法^[35]等。红外透射光谱和光反射谱法是测试 HgCdTe 外延薄膜厚度的两种重要手段,由于二者均具有非破坏性、操作简单等优点而被普遍采用。但使用此两种方法测试时,薄膜与衬底之间

的界面,或者两层不同组分外延薄膜之间的界面应比较明显,否则所测出的光谱会由于不同厚度的层所引入的调制结构不明显,而难以同时给出每层薄膜厚度的信息。另外二者均可以把测量谱和利用薄膜光学理论计算出的理论谱进行拟合比较,从而给出更精确的薄膜厚度的信息。椭偏仪的测厚原理是基于测量样品反射光束极性的变化,测量通常在较大的入射角下进行,以使测量灵敏度达到最大(具体的测量原理在此不作详细介绍,请参考文献[36]。)。测量谱的解释是根据模拟和回归程序,通过逐次减小实测数据与薄膜光学理论计算值之间的差异来进行的。椭偏光谱包含的信息比反射光谱多,它的灵敏度已可用于测量复杂的多层结构,当外延薄膜的层次和界面很清晰的时候,使用模拟器中对应的模型,在数分钟内可以获得薄膜厚度的计算结果。但是,如果界面的结构不十分明确,就必须对混合层进行模拟,这就需要对许多参数同时进行优化并使其收敛,往往需要花费数小时的时间。另外,椭偏光谱测量法并不是一种独立的分析技术,实际上,诸如所考虑的结构层数及其组分等参数都必须输入模拟器中,模拟器则尽量调节每一个参数以再现其实测数据。扫描电镜(SEM)可以通过对外延材料的解理面结构进行图像分析,从而来确定外延材料每层的厚度,但是此法缺点是具有破坏性,并且要求每层薄膜之间的界面足够清晰,否则SEM图像每层间的衬度差别会比较小,从而难以分辨出每层间的厚度。化学染色法则是通过化学腐蚀的方法,对外延材料的解理面(要求是新鲜且平滑的解理面)进行腐蚀。由于所用腐蚀剂对Cd组分的敏感性,从而使得具有不同组分的外延层呈现出不同的颜色,进而在光学显微镜下进行观察,通过标尺来确定外延材料每层的厚度。使用化学染色法来确定每层外延层的厚度,虽然直观,方便,但是对外延材料也具有极大的破坏性。

1.3.3 光电特性的测量与评价

HgCdTe材料是窄禁带半导体,由于其突出的光电特性,成为制备HgCdTe红外探测器的主要材料之一。目前用于研究光电特性的方法主要有:Hall法,红外光谱、喇曼光谱(Raman Scattering)、远红外透射谱和远红外反射谱、光致发光(PL)等。

Hall法是用以研究半导体材料电学性能的最基本方法,通过Hall法测试可

以方便地获得半导体材料电阻率、载流子浓度、迁移率等参数信息，缺点是对样品造成一定的损伤。因为进行 Hall 测试前需要制作欧姆接触，而接触的制作通常是利用 Au/In 在高温下直接焊接而成。通过红外光谱和光致发光 (PL) 测试可以获得 HgCdTe 半导体材料吸收系数、折射率以及能带等相关参数信息。而通过喇曼光谱 (Raman Scattering)、远红外透射谱和远红外反射谱等测试则可获得声子振动、载流子浓度以及分布等相关参数信息，而且这三种测量技术均属于无损测量。光学测试方法由于其非接触、非破坏性等特点，在研究半导体材料的电学特性方面仍具有广阔的开发和应用前景。

1.3.4 晶格完整性的测量与评价

衬底和外延层的失配、生长过程和冷却过程均会导致外延材料存在异常的应力和应变，而这些应力和应变的存在，常会使得所生长的薄膜材料中产生各种晶格缺陷，造成其晶格的不完整，应力和缺陷的存在是导致器件在应用过程中失效的重要机理之一。因此，研究晶格的完整性以及均匀性对于制备高性能，大面积的红外焦平面器件具有极为重要的意义。

目前用于评价 HgCdTe 外延薄膜晶体质量的测试技术主要有：X 射线衍射、EPD、X 射线貌像术、光学显微镜、扫描电镜 (SEM)、光致发光 (PL)、喇曼光谱 (Raman Scattering)、透射电镜 (TEM)、红外透射光谱、远红外透射谱、远红外反射谱等^[37,38,39]。X 射线衍射技术一直是评价材料晶体质量的重要手段，因其具有非破坏性、非接触、简单快捷、无需制样等优点，而被普遍采用。X 射线双轴衍射摇摆曲线的半峰宽 (FWHM) 是评价晶体质量的重要参数。EPD (Etch Pit Density) 是表征晶体中位错密度的重要参数，它是依靠表面化学腐蚀方法来实现的。X 射线貌相术能快速评价外延片的晶体质量，通过 X 射线貌相术可以获得晶片中的位错、沉淀物、堆垛层错和孪晶等缺陷信息，因其具有视场面积大和对样品无破坏性的优点，在半导体产业中得到了广泛的应用。光学显微镜和扫描电镜 (SEM) 可直接用于观察 HgCdTe 晶体的表面形貌和缺陷，操作简单，且无破坏性。透射电镜 (TEM) 是研究材料中位错类型、走向以及确定 Burgers 矢量最有效的方法，其缺点是具有破坏性，且样品制备非常困难。红外透射光谱的透射率和干涉条纹可定性地判断材料的晶体质量。喇曼光谱 (Raman Scattering)、

远红外透射谱和远红外反射谱等测试技术根据材料的声子振动行为来揭示材料中缺陷类型和电子行为。材料的晶体质量也可以通过光致发光 (PL) 的强度和半峰宽来直接反应, 而且它们均属于无损测量。

1.4 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 异质结构

HgCdTe 异质结构的理论分析早在 1983 年 Bratt P R 的文献中提到[40,41], 其基本的理论是在低 x 值的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜上生长一层高 x 值的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层, 并分别进行 p 型或 n 型掺杂。P 型掺杂剂选 As 或 Sb, n 型掺杂剂用 In, p-n 结的位置由两边的掺杂浓度决定。这种结构的生长需要配合富 Hg 溶液生长系统来完成, 因为富 Te 溶液的生长温度高, 且 p 型掺杂剂难以激活, 而若配合富 Hg 溶液生长, 则无需退火即可形成 p 型外延层。

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 异质结构既可用于形成光伏器件, 也可用于表面钝化, 以改善器件表面漏电流比较大的问题。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 异质结构的光伏器件性质一般优于用扩散法或离子注入形成的 p-n 结器件。Wang 等^[42]发现, p-on-n 或 n-on-p 异质结构的器件具有大的击穿电压, 高 R_0A 值及高的量子效率。Pultz 等^[7]研制出了波长长达 $17\mu\text{m}$ 的 p-on-n 和 n-on-p 结构长波探测器, 其器件参数, 特别是 R_0A 与其他外延工艺的材料相比甚佳。近期的报道中, 美国 BAE SYSTEMS 公司利用富 Te 与富 Hg 相结合的方法, 生长出的 p-on-n 双层异质结, 不仅具有较高的 R_0A 值, 还有效地改善了器件表面漏电流大的问题^[3]。

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 器件表面常用 CdTe、ZnS 钝化, 但由于界面处常存在电活性缺陷及由热、力损伤而引入的附加缺陷, 其钝化效果不是很好。而且由于 CdTe 钝化层与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层之间有较大的失配位错, 使得器件的漏电流也比较大^[43]。Yasumura 等^[11]报道了一种用 LPE 生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(0.25)/\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}(x=0.22)$ 钝化结构, 宽禁带的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层作为钝化层。这种方法可以减少空间电荷区及界面处的态密度, 表面处因禁带宽度较小, 漏电流也比较小。

1.5 关键技术分析和论文的构成

在用液相外延生长双层组分异质结的工艺中, 需要解决的关键技术有以下几

个方面：

1) 外延层厚度控制。

在液相外延生长过程中，无法对薄膜厚度进行实时监控，要通过母液配比、生长温度、生长时间等因素进行间接调控。对于不同组分的双层外延，需要两种不同配比成分的母液，这两种母液要满足特定的化学配比关系，才能生长出满足设计要求的薄膜。

2) 外延薄膜的组分和厚度测量。

对于以往的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 单层外延薄膜，通常采用红外透射光谱测试技术，来测定外延层的组分和厚度。但是对于双层组分异质结构的薄膜，若两层薄膜之间存在一个突变的界面，则关于长波吸收层的厚度，可以通过室温吸收光谱来测定；而我们预生长的中波覆盖层只有 $1\sim 2\mu\text{m}$ ，光谱测量中的干涉峰将不明显，并且由于受长波吸收层的影响，无法通过透射光谱测量中波层的带边，因此中波层的组分和厚度的确定会比较困难。假若所生长的薄膜结构中，中波层和长波层厚度均达到约 $10\mu\text{m}$ 左右，但是中波层与长波层之间存在着一个缓变的界面，也会使得由不同厚度的层所引入的调制结构很不明显，这样不仅中波层的组分和厚度的确定比较困难，同样长波层厚度的确定也将比较困难。

3) 双层组分异质结构薄膜的电学参数测量

对于双层组分异质结薄膜的电学参数，我们采用范得堡法测试材料的霍尔效应，从而来获得外延薄膜的相关电学参数方面的信息。但是由于长波层上面还覆盖一层中波外延层的关系，直接在材料上进行霍尔测试，所得数据为两层薄膜共同导电时相应的电学参数，这就需要对所生长的双层组分异质结材料进行一定的处理，我们采用剥层霍尔的方法，来获得长波外延层对应的电学参数。

4) 离子注入成结技术

在双层组分异质结器件的制备中，需要通过 B^+ 注入形成 PN 结，并且要求 PN 结位于中波和长波层的界面处，这就需要研究离子注入的能量、剂量对结深的影响。由于时间以及其他条件的限制，本文中对此不作研究。

本论文将针对以上部分关键技术开展相关的研究，主要集中在双层组分异质结材料的生长工艺、薄膜组分和厚度的测量与分析、以及相应的电学参数的测量与分析，并对单层外延材料的晶格失配与 X 光衍射貌相之间的关系进行了初步

研究。

论文主要分为五章，主要内容如下：

第一章，即本章，引言部分介绍了该课题的研究意义和目的，接下来就

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 液相外延研究的现状方面做了简要介绍，包括 HgCdTe 液相外延的生长方面的介绍、外延材料的基本性能评价、以及 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 异质结构的简单介绍。

第二章，对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 双层异质液相外延薄膜的生长工艺进行了分析，主要介绍了双层异质液相外延薄膜所采用的生长系统以及生长过程，并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。

第三章，对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 双层异质外延薄膜的光电特性进行了研究。首先结合 SEM 扫描能谱分析结果和以往文献中所报道的单层薄膜的组分分布模型，建立了一个新的纵向组分分布模型，并对理论计算结果与实验测量结果进行了数值拟合。其次是采用剥层霍尔测试的方法，获得了长波外延层的电学参数，并对其结果进行了讨论与分析。

第四章，首先采用 X 射线衍射貌相术，测量了双层组分异质样品中两层外延薄膜的貌相，并对两层外延层貌相之间的关系进行了简要的分析。其次，通过研究还发现，外延薄膜的貌相不仅与衬底和外延层之间的晶格失配有关，还与所采用的衬底的质量密切相关。最后研究了单层液相外延薄膜与衬底之间的晶格失配度、X 光衍射貌相以及红外焦平面器件探测率三者之间的关系，并对研究结果进行了较为深入的讨论与分析。

第五章，对全文进行总结。

第二章 碲镉汞双层异质液相外延薄膜生长与表征

液相外延 (LPE) 双层组分异质薄膜的生长工艺同单层液相外延薄膜一样, 按时间顺序可分为四个部分: 源材料 (母液和 HgTe) 的合成、衬底的处理、生长过程的控制和后道工艺 (取片和退火工艺)。每一部分又有很多道工序组成, 例如母液合成工艺中, 包括了石英试管清洗、石英管除气、母液称量、装料石英管再除气、在合成炉里合成和淬火等环节, 这里, 和单层的液相外延薄膜唯一不同的是, 这里需要长波和中波两种不同化学配比的母液, 才能完成双层组分异质液相外延薄膜的生长。以上这些工序共同构成完整的液相外延生长过程, 由于每一道工序都对生长出来的材料有一定的影响, 因此每道工序都应按照工艺流程标准来操作。我们通过研究可以找出生长材料的最佳工艺流程, 同样还要通过对材料的性能进行评价来判断工艺流程的好坏, 从而获得最佳的工艺参数和流程。

下面围绕双层异质液相外延的生长工艺过程展开讨论, 并采用红外透射光谱、化学染色法、X-ray 双晶衍射、金相显微镜及 Hall 测试等分析手段对生长后的双层组分异质液相外延薄膜进行了综合评价。同时对采用化学腐蚀法, 进行外延层减薄的厚度控制能力进行了简要分析。

2.1 碲镉汞双层异质液相外延薄膜的生长

2.1.1 水平石墨舟液相外延生长系统

本研究采用富 Te 水平石墨滑舟液相外延系统生长双层 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜, 这种系统可以生长出大面积, 组分均匀, 表面形貌好的样品, 且母液粘连易于控制^[44]。图 2.1 是双层异质液相外延水平石墨滑舟系统的结构示意图。

图 2.1 的石墨滑舟中有两个母液槽, 分别放置长波和中波两种母液。另外, 实验中我们所使用的石墨舟具有三个 HgTe 源, 其中有两个置于母液上方的, 用于补充生长时母液的 Hg 损耗, 在图 2.1 中未画出; 另一个 HgTe 源紧邻中波母液槽, 处于如图 2.1 所示位置, 用以补充生长结束后的 Hg 损耗。盖板用螺丝固定以减少两个母液、三个 HgTe 源的损耗。样品架上有一 $20 \times 30 \text{mm}^2$ 的方孔, 方孔

下部放置衬底，在放置衬底后留有外延层生长的空间，生长结束样品的厚度与样品架高度相当。并以水平滑舟的方式脱离生长母液，以减少衬底和母液粘连。整个石墨舟放置在内层石英管里，外层还有一层石英管。生长时，内石英管和内外石英管夹层都充氢气。外层石英管外部是一个半透明的黄金炉，能够有效的反射炉内的热辐射并保持炉温均匀。

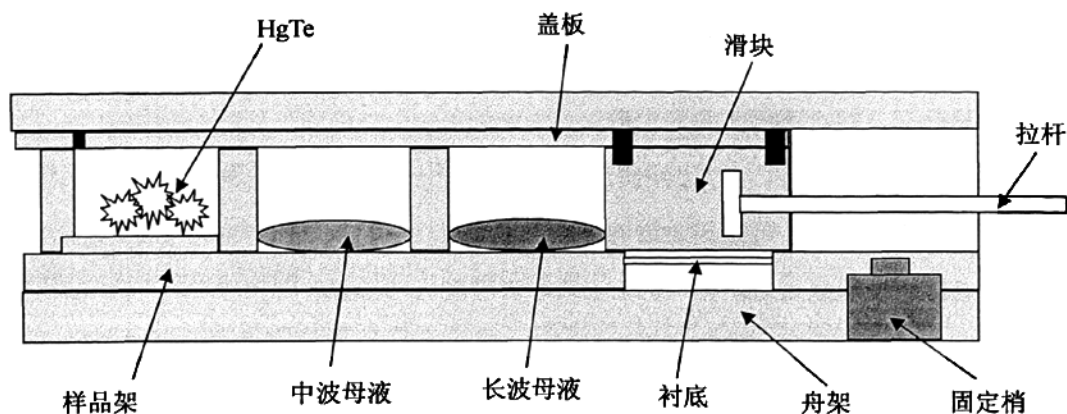


图 2.1 双层异质液相外延水平石墨滑舟系统示意图

2.1.2 双层异质液相外延生长过程

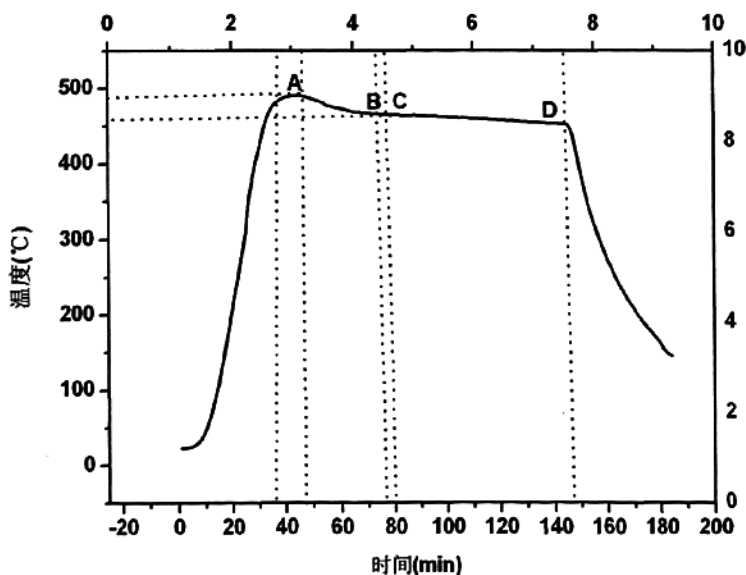


图 2.2 为 HgCdTe 双层异质液相外延过程中石墨舟的温度变化曲线

Hg_{1-x}Cd_xTe 液相外延生长所用母液由 7N 的 Te、Cd、Hg 经高温合成获得，生长时采用(111)晶向的 Cd_{1-y}Zn_yTe(y~0.04)材料作为衬底，衬底大小为 20×30mm²。CdZnTe 衬底经过有机试剂清洗、化学机械抛光等工艺处理后送入液相外延生长系统，用富 Te 水平推移方法，首先在 CdZnTe 衬底上生长一层厚度约为 10~15μm 长波外延层，然后再原位生长一层约 10μm 左右的高 Cd 组份的中波覆盖层，作为长波材料的钝化层，两层材料均为 P 型。其中长波层的生长工艺采用平衡冷却工艺，而中波层采用分步冷却工艺^[9]，过冷度约为 5℃，这样可以缩短中波层的生长时间，减少两层间的互扩散。

图 2.2 为 HgCdTe 双层异质液相外延过程中石墨舟的温度变化曲线。首先给石墨舟加温至高于母液和汞源的熔点以上 30℃~40℃，保持约 50~60 min，在该过程中使母液充分熔化，使之达到最大限度的均匀化，因为母液的均匀度直接影响外延薄膜的表面形貌和组分均匀性；然后再降温至长波母液的熔点附近，图中 AB 段降温速率在不断调整，直到达到生长时的降温速率 0.2℃/min，图中 BC 段为生长开始前的一个预生长过程，目的是为了保证生长能够以恒定的速率顺利进行；图中 CD 段为双层异质液相外延的生长过程，首先开始长波外延层的生长，采用的生长方式为平衡冷却，平衡冷却技术是在整个操作过程中采用恒定的冷却速率，当溶液温度达到液相点时 T_L 时，使衬底与溶液接触，并开始降温生长，长波外延层的生长时间约为 40 分钟，生长厚度为 10μm 左右；当温度降至中波材料的最佳生长温度时，拉动石墨舟滑块使中波母液与长波外延层接触，开始中波层的生长，此时采用过冷的生长方式，以达到外延层的快速生长，同时避免生长过程中长波/中波界面的互扩散严重，生长时间约为 5 分钟，生长厚度约为 10μm 左右。

生长结束后，要对生长后的 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料进行热处理，以调整其电学参数到合适的范围。用红外傅立叶光谱仪测定红外透射曲线确定材料的总厚度以及长波层的组份，用染色法分别确定长波层和中波层的厚度。表面形貌和表面缺陷通过 Olympus 金相显微镜评价。用腐蚀坑密度 (EPD) 来表征材料的缺陷密度，腐蚀时采用 Chen 腐蚀剂 (H₂O: HCl: HNO₃: K₂Cr₂O₇ =80ml:10ml:20ml:8g)。用范德堡法对材料的电学参数进行霍尔测试。

2.2 碲镉汞双层异质液相外延薄膜的综合表征

2.2.1 厚度的确定

在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料以及器件的制备中, 外延层的组份、厚度是最基本的参数。由于红外透射光谱具有非破坏性的特点, 因此在确定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组份、厚度参数方面被普遍采用。对于双层异质结构, 由于每层的厚度和折射率不同, 在透射光谱中, 应该可以看到不同厚度的层所引入的调制结构。例如, 在利用分子束外延所生长的双层结构中, 通过透射光谱可以得到每层的厚度, 但是在液相外延所生长的双层异质结构中, 却难以看到调制结构, 如图 2.3 所示。图 2.3 为双层组分异质结材料的室温红外透射光谱, 但从所测量的红外透射光谱曲线上却观察不到双层薄膜所引起的调制结构。分析原因, 可能是中波层与长波层之间的界面互扩散严重, 光在界面处的反射减弱, 导致无法在光谱中清晰分辨出调制结构。并且, 透射光谱中只能反映出长波层的吸收边, 无法确定中波层的吸收边。因此, 红外透射光谱只能测定外延材料的总厚度以及长波外延层的组份, 无法确定中波层的厚度和组份, 这是双层组分异质外延材料参数标定中的一个难点。本研究中采用了染色法^[35], 来确定液相外延所生长的组分异质结中两层外延层的厚度。我们利用一种对组份变化敏感的强氧化剂, 对材料的解理面进行染色(图 2.4 图 2.4), 在光学显微镜下观察, 从而来确定长波层和中波层的厚度。

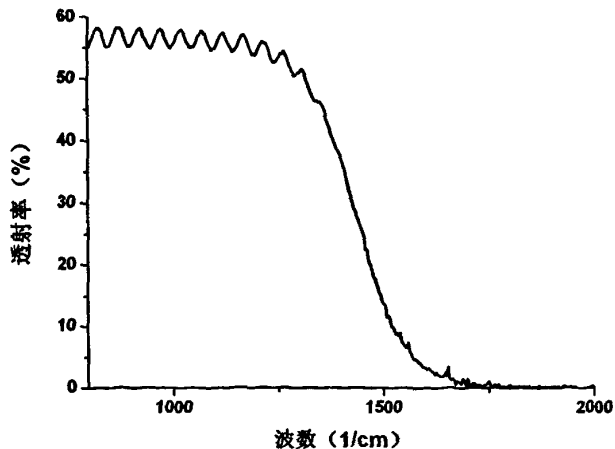


图 2.3 样品 LPEL248 室温红外透射光谱

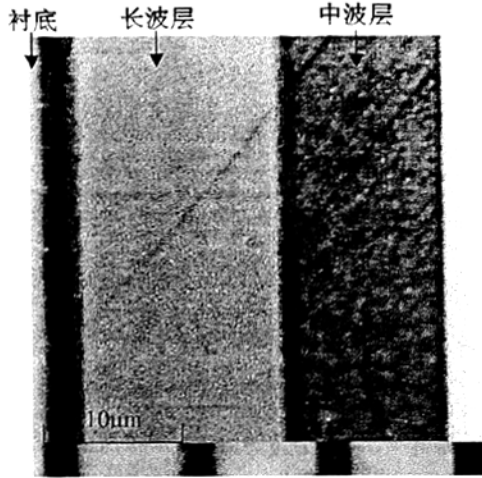


图 2.4 LPEL248 解理面染色结构图

图 2.4 为样品 LPEL248 解理面染色后的显微镜照片。图中所示从左到右依次为 CdZnTe 衬底、HgCdTe 长波层、HgCdTe 中波层。由图 2.4 可以看出，长波层厚度约为 $17\mu\text{m}$ 左右，中波层厚度 $13\mu\text{m}$ 左右，两层厚度相加为 $30\mu\text{m}$ 左右，与红外透射光谱技术测出的外延层的总厚度 $29.7\mu\text{m}$ 符合得很好。

2.2.2 组分的确定

由透射光谱的吸收边，可以直接确定长波层的组分，但是却无法得到中波层的组分；对于中波外延层的组分，这里我们根据母液化学配比推算得到。对于液相组份为 $(\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z)_{1-y}\text{Te}_y$ 的生长溶液，我们将其称之为母液，这里的 y, z 决定了配制母液时 Te、Cd 和 Hg 之间的摩尔比。Brice 给出了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层中 Cd 组份 x 与母液中 z 之间的关系^[45]：

$$x = \frac{z}{(0.220 + 0.780z)} \quad (2.1)$$

配制母液时，对于长波母液， $z_l = 0.0437$ ，而对于中波母液， $z_m = 0.062$ 。这里我们再假设 x_l 为长波外延层的 Cd 组分， x_m 为中波外延层中的 Cd 组分。则由式 (2.1) 可以得到

$$\frac{x_l}{x_m} = \frac{z_l(0.220 + 0.780z_m)}{z_m(0.220 + 0.780z_l)} \quad (2.2)$$

通过傅立叶红外透射光谱仪测出样品 LPEL248 长波外延层的平均组分 $x_T=0.2247$ ，由 (2.2) 式可以计算出样品 LPEL248 中波外延层的平均 Cd 组分为 $x_m=0.3008$ 。

2.2.3 X 射线双晶衍射

X 射线双晶衍射具有快速、非破坏性和灵敏度高等优点，是研究外延层晶体质量的主要手段之一。材料的双晶摇摆曲线 (DCRC) 的半峰宽 (FWHM) 是衡量其晶体质量的重要参数。另外，通过高分辨 X 射线衍射仪，可以方便地测定 HgCdTe 中波层和长波层、长波层和衬底之间的晶格失配。但是，由于 X 射线穿透 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的能力为 $2\mu m$ 左右^[46]，而我们所生长的液相外延样品为双层组分异质结构，而且不管是中波层还是长波层的外延层厚度，均大于它，因此常规的测试技术不能同时获得中波层、长波层以及衬底所对应的衍射峰。为了能够同时测定中波层与长波层、长波层与衬底的 X 射线衍射峰，我们需要对待测样品进行一定的处理，具体的处理过程参见第五章做单层外延薄膜测试时的样品处理过程，这里不再详述，只给出所测样品 LPEL253 的测试结果。

测试时我们利用双轴衍射技术，直接获得了衬底、长波层、中波层的双晶半峰宽 (FWHM) 数据。同时，通过对所测数据进行处理获得了 HgCdTe 中波层与长波层、长波层与 CdZnTe 衬底之间的晶格失配度。测试时所用的衍射面是 {333} 面，扫描方式采用 $2\theta-\omega$ 扫描，光斑大小为 $2\times 2mm^2$ 。测试结果见表 2.1 和图 2.5。

表 2.1 样品 LPEL253 X 射线双晶衍射测试结果

样品编号	中波层/长波层晶格失配	长波层/衬底晶格失配	中波层 FWHM (弧秒)	长波层 FWHM (弧秒)	衬底 FEHM (弧秒)
LPEL253	3.04E-04	7.99E-05	48.96	34.56	22.32

对于理想的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 单晶薄膜，半峰宽大约在 25 弧秒左右^[47]，但实际晶体都存在着结构缺陷特别是异质结外延材料，衬底的位错会延伸到外延层，长波层的位错同样会延伸到中波层，使得两层材料的半峰宽逐步展宽。图 2.5 为样品 LPEL253 中波层、长波层以及衬底的双晶摇摆曲线。在表 2.1 中，长波层与衬底之间的晶格失配度为 7.99×10^{-5} ，长波层的双晶半峰宽 (FWHM) 为 34.56 弧秒；中波覆盖层与长波层的晶格失配增大到了 3.04×10^{-4} ，相应的中波层的双晶半峰宽 (FWHM) 展宽到了 48.96 弧秒。可见，双晶半峰宽 (FWHM) 与晶格失配度之间有

明显的对应关系。

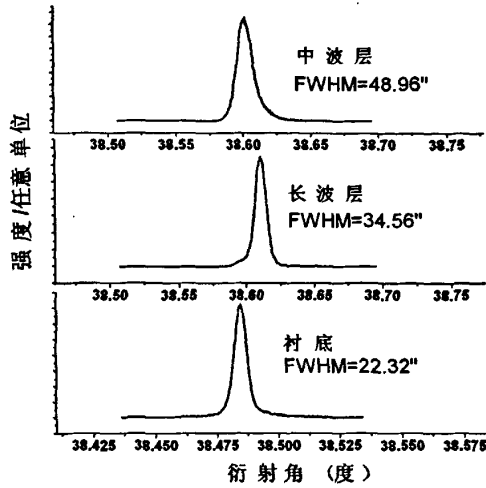


图 2.5 样品 LPEL253 中波层、长波层以及衬底的双晶摇摆曲线

2.2.4 腐蚀坑密度 (EPD)

虽然失配位错或晶格扭曲在外延层中会产生一定的失配位错，但我们生长的双层组分异质材料，中波层为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.3$)，长波层为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.2$)。中波层与长波层之间，以及长波层与所采用的衬底 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($y \sim 0.04$) 之间，在晶格上基本匹配，失配位错少。中波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ($x \sim 0.3$) 外延层与长波外延层的晶格失配为 $3.04\text{E-}04$ ，长波 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.2$) 外延层与 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($y \sim 0.04$) 衬底的晶格失配为 $7.99\text{E-}05$ ，均是处于正失配，即中波层的晶格常数大于长波层的晶格常数，长波层的晶格常数大于衬底的晶格常数，由于正失配的弹性应变范围大^[48]，因此失配位错也少。基于以上考虑外延层的位错主要来自于衬底，衬底的缺陷和位错会延伸到外延层中去，长波外延层的位错会相应地延伸到中波外延层中去。我们在生长以前通过对衬底的位错评价和筛选，来控制外延材料的位错。外延薄膜的位错是通过化学腐蚀的方法来获得的，然后通过 Olympus 相衬显微镜进行评价，用腐蚀坑密度 (EPD) 来表征材料的缺陷密度。图 2.6、图 2.7 为双层组分异质液相外延样品腐蚀后，中波层与长波层的位错腐蚀坑照片。

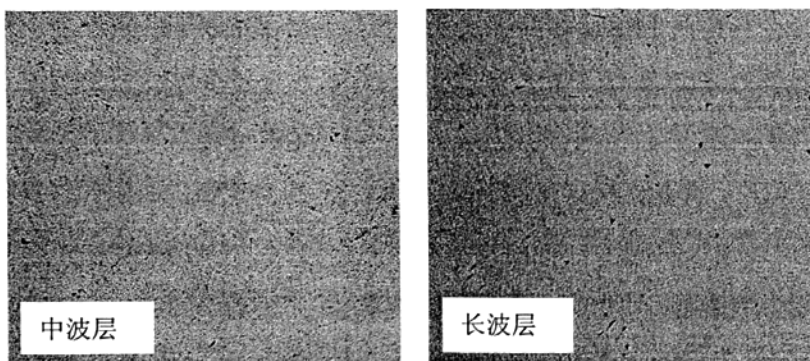


图 2.6 样品 LPEL248 中波外延层与长波外延层在同一条件下腐蚀时 EPD 图片

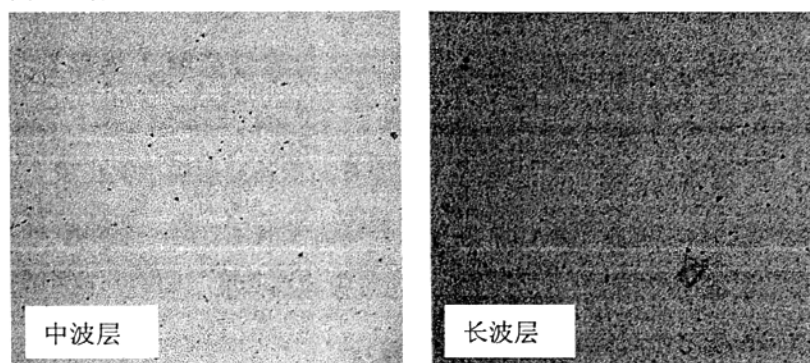


图 2.7 样品 LPEL248 中波外延层与长波外延层在不同条件下腐蚀时 EPD 图片

图 2.6 为样品 LPEL248 中波外延层与长波外延层在同一实验条件下，进行位错腐蚀，获得的 EPD 图片。实验前，我们用熔融的蜡将整个外延薄膜的一半保护起来，然后使用 2% 溴甲醇腐蚀液将另一半的中波层完全腐蚀掉，腐蚀时间要根据前面介绍的使用化学染色法测出的两层薄膜的厚度，以及利用薄膜光学理论计算出的薄膜厚度进行大致的估测。腐蚀后先用甲醇清洗，然后须用热的三氯乙烯对样品进行仔细的去蜡清洗，一般情况下，我们是进行三次三氯乙烯加热去油清洗，再经两次甲醇清洗，然后用 0.2% 左右溴甲醇腐蚀溶液漂洗 10Sec，漂洗的目的主要是为了去除外延材料表面的灰尘等黏附物，之后再次甲醇清洗，最后用去离子水冲洗待用。

外延层位错腐蚀液我们采用 Chen 腐蚀剂 $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 80\text{ml} : 10\text{ml} : 20\text{ml} : 8\text{g}$ ，样品腐蚀的温度被控制在 23°C 左右，腐蚀时间约为 5 分钟。整个腐蚀过程中，要注意样品与空气的完全隔绝，以防止腐蚀过程中氧化，腐蚀后经去离子水多次冲洗，然后去除表面水分以待观察。实验结果显示，中波外延层与长波外延层在同一实验条件下，进行腐蚀时，长波层 $8\sim 9 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ ，而中波层则是 $1\sim 2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。

图 2.7 为样品 LPEL248 中波外延层与长波外延层在不同条件下，进行位错腐蚀，获得的 EPD 图片。整个腐蚀过程与图 2.6 中所介绍的完全相同，唯一不同的是在于腐蚀前对样品的处理上，这里中波层的腐蚀是直接在清洗后的双层外延薄膜上进行，而长波层则是利用另一块样品，将其中的中波层完全腐蚀掉，继而进行长波层的位错腐蚀，腐蚀后经去离子水清洗，在 Olympus 金相显微镜下观察，实验结果显示，中波外延层与长波外延层在不同实验条件下，进行腐蚀时，长波层 $7\sim 9\times 10^4\text{cm}^{-2}$ ，而中波层则是 $2\sim 3\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 。总的来说，样品 LPEL248 的中波层 EPD 处于 $\sim 10^5\text{cm}^{-2}$ 的量级，而长波层 EPD 则处于 $\sim 10^4\text{cm}^{-2}$ 的量级。

对另一片样品 LPEL253 进行同样的位错腐蚀实验，也获得了和样品 LPEL248 类似的实验结果，中波层 EPD 处于 $\sim 10^5\text{cm}^{-2}$ 的量级，而长波层 EPD 则处于 $\sim 10^4\text{cm}^{-2}$ 的量级。即中波层腐蚀坑密度要高于长波层腐蚀坑密度，这与我们前面所进行的 X 光衍射测试，所获得的实验结果恰好一致，即随着长波层到中波层双晶半峰宽 (FWHM) 逐渐展宽，同时腐蚀坑密度 (EPD) 也相应地增大，这与文献所报道的结果也保持一致。

2.2.5 电学参数测量

在半导体材料的物理研究中，霍尔效应一直是一种重要而直接的手段。通过对磁阻电压 $V_\rho(I,T)$ 和霍尔电压 $V_H(I,T)$ 的测试分析，可以获得样品材料的一些基本物理参数，如载流子浓度 n 和迁移率 μ 等。并且通过研究这些物理参数随温度、磁场等外界条件的变化，可以对该材料的物理特性进行广泛的研究。

霍尔测试按照测量分析的目的不同，可以分为常规测试和变温测试。

常规测试是分别在常温和 77K 液氮温度两个条件下进行，液氮温度是通过把样品直接浸入到液氮中而得到的。常规测试用来对材料进行快速测量，得到材料的载流子浓度、迁移率等一些基本参数。通过常规测试，可以对材料的电性做出快速、初步的判断，从而可据此来调整材料的生长、退火等工艺。

变温测试是把样品接触良好地放置在可控温杜瓦的冷头上，冷头的背面放置有温度探测器，温度探测器要与冷头有良好热接触，以达到精确地控制温度的目的。氮循环 APD 制冷机和 Lakeshore330 温控仪控制冷头，即样品的温度。测量

时可以采用一边降温一边测量的方法测量霍尔系数、电阻率等随温度的变化,也可以采用一边升温一边测量的方法。通过变温霍尔测试,可以得到 N-P 转变温度、载流子浓度、电阻率、迁移率等随温度的变化,并且通过简单的计算可以得到受主能级(对 P 型碲镉汞而言),采用单受主模型用拟合的方法可以得到更精确的受主浓度、残余施主浓度和受主能级,从而可对材料的性质做出更深入、准确地评价。但是变温测试相比于常规测试,需要耗费更多的时间,我们这里只对所生长样品做一些基本的常规测试。

由于所测样品为双层组分异质样品,无法通过一次常规霍尔测试,同时获得两层外延材料的电学参数,我们这里采用剥层霍尔测试的方法,来获得双层异质样品对应的电学参数。详细测试流程与测试结果参见第三章,这里不作详细介绍。

2.2.6 外延层厚度减薄控制

由于本研究中所生长样品的中波覆盖层约为 $13\mu\text{m}$,而对于双层异质结构的器件制备,所需的 Cap 层一般只需 $1\sim 3\mu\text{m}$,这就需要对所生长样品的中波覆盖层进行减薄。因而,研究不同浓度的溴甲醇腐蚀液对 HgCdTe 外延层的垂直腐蚀速率,对于通过控制腐蚀时间来控制外延层厚度的减薄方法,就具有极为重要的意义。上海技术物理所魏彦锋副研究员曾用 0.2% 的溴甲醇溶液在常温下对 HgCdTe 外延层进行了剥层腐蚀。实验表明,室温下此种腐蚀液对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层的腐蚀速率约为 $1.0\sim 1.5\mu\text{m}/\text{分钟}$ 。

图 2.8 为利用 0.2% 的溴甲醇溶液腐蚀时,腐蚀时间与外延层厚度之间的关系。外延层厚度采用傅立叶变换红外透射光谱仪测定。图中的方点是通过红外透射光谱测量得到的厚度值,实线是对实验数据点的线性拟合。可以看到,腐蚀时间与厚度呈现很好的线性关系。当然,由于腐蚀过程中溶液浓度有略微变化等原因,相同的腐蚀时间,每一次的腐蚀速率略有差异,且对于不同的样品、样品的不同位置每次的腐蚀速率也会略有变化,但是总体来说,在室温下,对于 0.2% 的溴甲醇腐蚀液,平均腐蚀速率约为 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 左右;对于 0.1% 的溴甲醇腐蚀液,我们这里没有进行剥层腐蚀实验的验证,可以推测,若使用 0.1% 的溴甲醇腐蚀液,则腐蚀精度可以控制到更小的范围。这就说明,我们可以通过外延层减薄工艺,最终将中波覆盖层厚度控制在 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的范围之内,以满足双层异质

结构器件制备的要求。

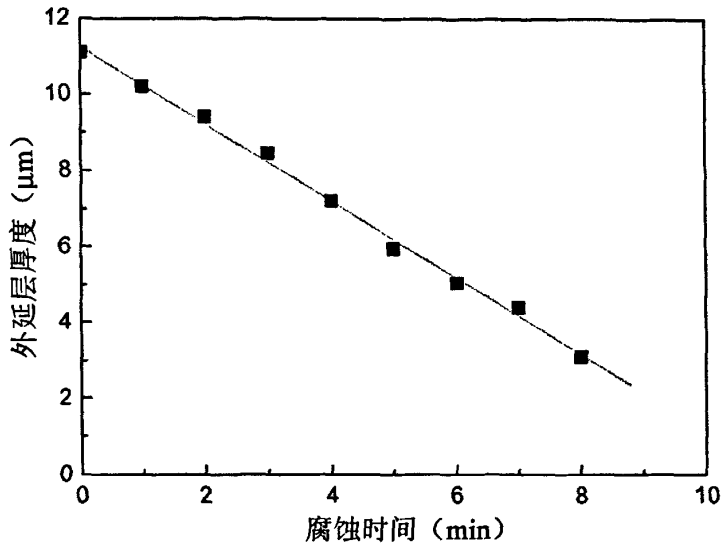


图 2.8 腐蚀时间与外延层厚度的关系

2.3 小结

本章主要介绍了双层异质液相外延薄膜的生长系统和生长工艺步骤，同时对生长后的外延薄膜进行了初步评价。采用化学染色法确定了中波层、长波层以及外延薄膜的总厚度，结果与利用红外透射光谱所测定的双层外延薄膜的总厚度保持一致；利用母液化学配比和红外透射光谱测试法确定了中波外延层和长波外延层的组分；采用 X 射线双晶衍射测试对外延薄膜的晶体质量进行了评价，使用 Chen 腐蚀剂对中波外延层和长波外延层的腐蚀坑密度 (EPD) 也进行了评价，实验结果显示，材料的双晶半峰宽 (FWHM)，晶格失配度 (Mismatch) 以及各层的腐蚀坑密度 (EPD) 三者之间的关系保持一致。最后，对采用化学腐蚀法，进行外延层减薄的厚度控制能力进行了简要分析，室温下，0.2% 的溴甲醇腐蚀液对 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延层的平均腐蚀速率约为 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 左右，说明通过外延层减薄工艺，我们可以将中波覆盖层厚度控制在 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的范围之内，从而来满足双层异质结构器件制备的要求。

第三章 碲镉汞双层异质外延薄膜的光电特性研究

3.1 HgCdTe 双层异质液相外延薄膜的红外透射光谱研究

在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料以及器件的制备中, 外延层的组份、厚度等是必须掌握的基本参数, 精确测定材料的基本参数, 对于评价外延材料的均匀性和改进工艺提高材料性能是十分重要的。由于红外透射光谱具有非破坏性的特点, 因此在确定 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 组份、厚度等参数方面被普遍采用。然而在液相外延所生长的双层组分异质结构中, 根据本文第二章中的分析, 红外透射光谱只能测定该外延材料的总厚度以及长波外延层的组份, 无法确定中波外延层的厚度和组份。为了证实第二章中 2.2.1 节中的推测, 中波层与长波层之间缓变界面的存在会导致透射光谱中调制结构的消失, 并且给出一个关于双层组分异质外延薄膜的一个更直观的纵向组分分布。我们对室温下, 通过傅立叶变换红外透射光谱仪所测试的透射谱, 进行了数值拟合。

3.1.1 理论模型

由于液相外延方法生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延材料通常存在纵向的组分不均匀性, 尤其是对于双层组分异质样品, 纵向组分梯度更为明显。而对于具有组分梯度的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 薄膜, 多采用多层模型来计算红外透射光谱。本文中采用导纳矩阵方法, 来对测试结果进行数值分析。基本的原理是将整个双层外延薄膜看作由不同组分的单层膜所构成的膜系, 各单层膜组分的差异导致其光学常数的不同。具体理论模型简述如下:

对于具有组分梯度的 HgCdTe 薄膜, 采用多层模型计算红外透射光谱, 假定每层膜内部具有相同的组分和光学常数。对于 m 层的膜系, 由多层模型和膜系传递矩阵理论可以得到^[49],

$$\begin{bmatrix} E_{0,t}^+ \\ E_{0,t}^- \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_{m+1/m,t}^+ \\ E_{m+1/m,t}^- \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

其中 $E_{0,t}^+$ 和 $E_{0,t}^-$ 分别为在入射介质中平行于界面的入射和反射电磁场矢量;

$E_{m+1/m,t}^+$ 和 $E_{m+1/m,t}^-$ 分别为出射介质中平行于界面的出射和反射电磁场矢量； M 为膜系传递矩阵，

$$M = \left(\prod_{k=1}^m V_{k-1}^{-1} V_k U_k \right) V_m^{-1} V_{m+1} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

V_k 为导纳矩阵，表达式为：

$$V_k = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \eta_k & \eta_k \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

V_k^{-1} 为 V_k 的逆矩阵， η 为光学导纳。

对于 P 偏振，

$$\eta_p = \frac{N}{\cos \theta} \quad (3.4)$$

式中 θ 为入射角； N 为复折射率，

$$N = n - jk \quad (3.5)$$

式中 n 为折射率； k 为消光系数。

对于 S 偏振，

$$\eta_s = N \cos \theta \quad (3.6)$$

U_k 为位相矩阵，

$$U_k = \begin{bmatrix} \exp j\delta_k & 0 \\ 0 & \exp j(-\delta_k) \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

其中 δ 为光程差，它与折射率和厚度的关系为，

$$\delta = \frac{2\pi N d \cos \theta}{\lambda} \quad (3.8)$$

由 (3.1) ~ (3.8) 式可以求出多层膜总的反射率（适用于 P 和 S 偏振），

$$R_{s,p} = \left| \frac{E_{0,t}^-}{E_{0,t}^+} \right|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.9)$$

对于 P 偏振，多层膜总的透射率为：

$$T_p = \left(\frac{N_{m+1} \cos \theta_0}{N_0 \cos \theta_{m+1}} \right) \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.10)$$

θ_0 和 θ_{m+1} 分别为入射角和出射角。而对于 S 偏振，多层膜总的透射率为，

$$T_s = \left(\frac{N_{m+1} \cos \theta_{m+1}}{N_0 \cos \theta_0} \right) \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.11)$$

因此，对于非偏振光，总的透射率则为：

$$T = \frac{1}{2}(T_p + T_s) \quad (3.12)$$

总的反射率为：

$$R = \frac{1}{2}(R_p + R_s) \quad (3.13)$$

对于双层异质结构的 HgCdTe 外延薄膜，生长时我们采用的是 CdZnTe 衬底，为了对红外透射光谱的实验结果进行更好的拟合，必须考虑到衬底的影响。由于 CdZnTe 衬底的厚度一般约为 1mm 左右，该厚度远大于光源的相干长度，且禁带宽度大于红外光谱仪测试波段的光子能量，因此，光在衬底中的传播只需要考虑光波强度的叠加^[49]。图 3.1 为光通过外延薄膜时的传播示意图。

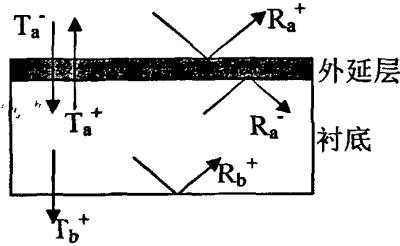


图 3.1 光通过外延薄膜时的传播示意图

根据图 3.1 中标记的符号，光在外延层上表面的总的反射率为：

$$R = R_a^+ (1-H) + T_a^+ T_a^- (1-H)^2 R_b^+ / [1 - R_a^- R_b^+ (1-H)] \quad (3.14)$$

光经过外延层和衬底后总的透射率为：

$$T = T_a^+ (1-H) T_b^+ / [1 - R_a^- R_b^+ (1-H)] \quad (3.15)$$

上两式中的 R_a^+ , R_a^- , T_a^+ , T_a^- 可以根据式 (3.1) ~ (3.13) 计算, T_b^+ 和 R_b^+ 可以由衬底和空气的折射率计算得到。H 是一个可调参数, 代表了外延层表面对光的散射损耗, 在本研究的数值拟合中取 $H=5\% \sim 9\%$ 左右, 通常可以得到较好的拟合结果。

计算中, 由于 CdZnTe 衬底中 Zn 的含量很少, 可以采用 CdTe 的光学常数,

HgCdTe 的折射率和吸收系数与波长的变化关系取自文献[50]，空气的折射率为 1。

3.1.2 理论计算结果与讨论

A SEM 能谱分析

在进行光谱拟合之前，我们还用带能谱分析的扫描电子显微镜（SEM）测量了样品横截面的组分变化。图 3.2 为样品 LPEL248 的能谱测量结果，图中的圆点是在解理面上测量的每一个扫描点的 Cd 组分，测量时沿着垂直于样品表面的方向，在解理面处从衬底到外延层逐点进行测量，测量间隔约为 $1\mu\text{m}$ ；实线是手工添加的，为的是表明组分变化的趋势。由图 3.2 可以看出，CdZnTe 衬底与 HgCdTe 长波层之间有一个很明显的突变界面，而长波层与中波层的界面却呈现缓变的趋势。原则上，SEM 可以同时确定组分和厚度，但是通过实验，我们发现由于长波层和中波层之间有过渡层，因此在 SEM 图像中两者的界面难以分辨，并且长波层与中波层的组分差别不大 (<0.1)，SEM 图像中两层的衬度差别也很小，用 SEM 确定组分和厚度比较困难。

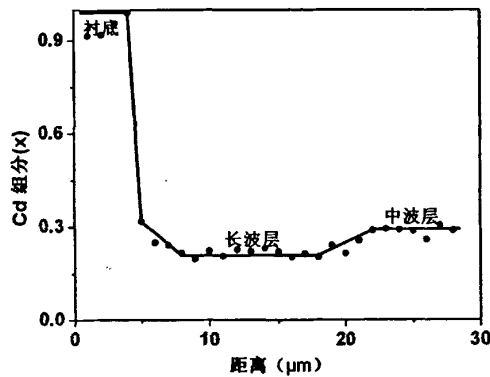


图 3.2 样品 LPEL248 的能谱测量结果

B 纵向组分分布模型

关于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光学常数的研究长期以来都是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料物理特性研

研究的重要课题。C.A.Hougen^[50]给出了液相外延生长的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdZnTe}$ 薄膜的纵向组分分布模型, 技物所魏彦锋副研究员在此基础上曾用一个新的模型来表示组分的纵向变化^[51]。综合考虑了外延层的干涉效应以及衬底对透射光强的影响后, 采用导纳矩阵理论, 对单层 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdZnTe}$ 结构薄膜的红外透射光谱进行了很好的拟合。由于本研究中所生长的样品为双层组分异质样品, 而对于 C.A.Hougen 和魏彦锋副研究员所建立的模型均只适用于单层 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdZnTe}$ 结构的外延薄膜, 而不能很好地拟合本研究中所采用的双层组分异质样品。因此, 我们根据能谱的测量结果, 又结合 C.A.Hougen 所建立的单层外延薄膜的组分模型以及文献[51]中所使用的组分模型, 建立了一个新的纵向组分分布模型,

$$x(z) = [1 - 2x_1 + pe^{-d_1/2} - p]e^{-4(z/\Delta z)^2} + [(x_1 + pe^{-d_1/2} + pe^{-z/2})e^{-z^2/2}] + \frac{x_2 - x_1}{2} [1 + \text{erf}(\frac{z - d_1}{q})] + x_1 \quad (3.16)$$

式中 z 为距衬底的距离 ($0 \leq z \leq d = d_1 + d_2$); $x(z)$ 为距衬底为 z 处的外延层的 Cd 组份; x_1 , d_1 为长波层的表面组份与厚度, x_2 , d_2 为中波层的表面组份与厚度, Δz 为衬底与长波外延层的互扩散区厚度; p 为可调参量, 其值取决于衬底/长波层之间的互扩散程度和长波层的组分梯度; q 也为可调参量, 其值取决于与长波层/中波层之间的互扩散程度和中波层的组分梯度, erf 为误差函数。由于组分互扩散通常能够用误差函数很好地描述, 因此该模型中, 长波层与中波层的组份互扩散区表示为与误差函数有关的参量。

C 计算结果与讨论

HgCdTe 外延薄膜的组分扩散区和组分梯度区由于具有不同的组分梯度, 因而对红外透射光谱产生不同的影响。关于 HgCdTe 长波外延层与 CdZnTe 衬底界面处组分互扩散对透射光谱的影响, 在王庆学的文章中已有研究^[52], 这里我们主要研究中波层与长波层之间的组分互扩散对红外透射光谱的影响。图 3.3 为中波层与长波层的组分互扩散区变化时, 外延薄膜整体的纵向组分分布, 组分互扩散区厚度的改变在公式 (3.16) 中通过改变 q 值来实现, q 值的增大或减小代表着组分互扩散区厚度的增大或减小。公式 (3.16) 中其他参量分别选取为 $x_1=0.2$, $x_2=0.3$, $p=0.1$, $\Delta z = 3.0$, $d_1=15$, $d=d_1+d_2=25$ 。由图 3.3 可以看出, 随着 q 值

的增大，即组分互扩散区的增大，中波层与长波层的界面逐渐从突变转为缓变， $q=0.001$ 时长波层与中波层界面处组分呈现明显的突变状态，而 $q=1.0$ 时界面处组分变化则呈现出明显的缓变趋势。图 3.4 为运用多层模型和膜系传递矩阵计算的理论透射光谱，图 3.4 (a) 对应的 q 值为 0.001，图 3.4 (b) 对应的 q 值为 1.0。由图 3.4 (a)、(b) 可以看出，长波层与中波层界面处组分的变化，对透射光谱的干涉条纹具有很大的影响。 $q=0.001$ 时界面处组分发生突变，光在界面处的反射较强，透射光谱呈现出很清晰的调制结构，而 $q=1.0$ 时界面处组分变化比较平缓，光在界面处的反射较弱，在计算出的理论透射光谱中看不到明显的调制结构，这就证实了我们前面的推测，缓变的界面确实会导致光谱调制结构的消失。

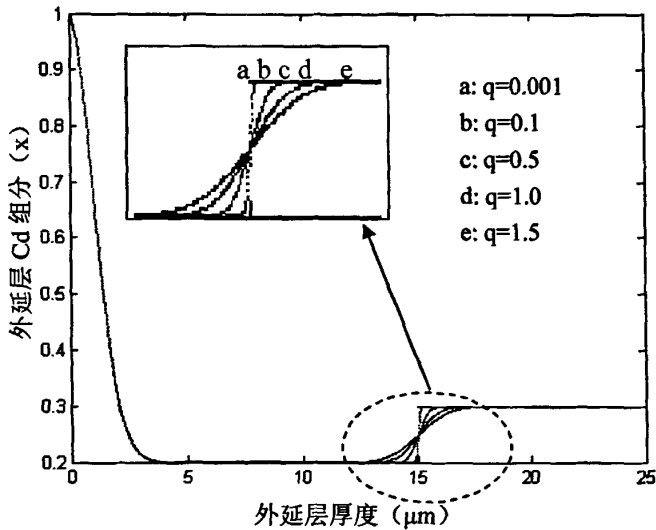
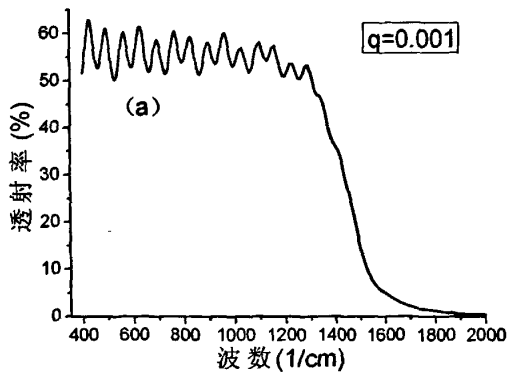


图 3.3 具有不同的组分互扩散区厚度的外延薄膜的纵向组分分布



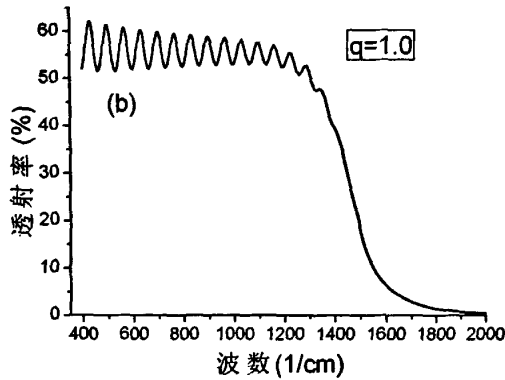


图 3.4 中波外延层与长波外延层界面处不同的组分互扩散区对红外透射光谱的影响

3.1.3 实验结果与理论拟合

为了证实该双层组分模型的正确性与可行性，我们运用公式 (3.16) 的组分模型，对本研究中所生长的双层组分异质样品的红外透射光谱进行了理论拟合。图 3.5 为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品 LPEL248 的红外透射光谱及理论拟和曲线。红外透射光谱用 Nexus670 傅立叶变换红外光谱仪测量，测量范围为 $800\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 。图 3.5 中的圆圈为实验值，可见，吸收边陡峭，最大透射率接近 60%，并且有明显的干涉条纹；实线为运用公式 (3.16) 中的组分模型以及多层膜系传递矩阵计算出的理论透射率曲线。可以看出，理论拟合与实验结果吻合的很好，说明了该组分模型的正确性和可行性。图 3.6 给出了理论计算与实验测量透射光谱最佳拟合时，运用公式 (3.16) 计算出的外延层纵向组分分布及所采用的拟合参数， H 为光波在外延层表面的散射损失，一般该参数在 5%~9% 左右。拟合得到的长波层表面组分为 0.2075，厚度为 $17.3\mu\text{m}$ ，中波层表面组分为 0.29，厚度为 $12.4\mu\text{m}$ ；根据第二章中染色法确定的长波层和中波层的厚度分别为 $17\mu\text{m}$ 和 $13\mu\text{m}$ 。由此可见，厚度的实验值和拟合值是一致的。

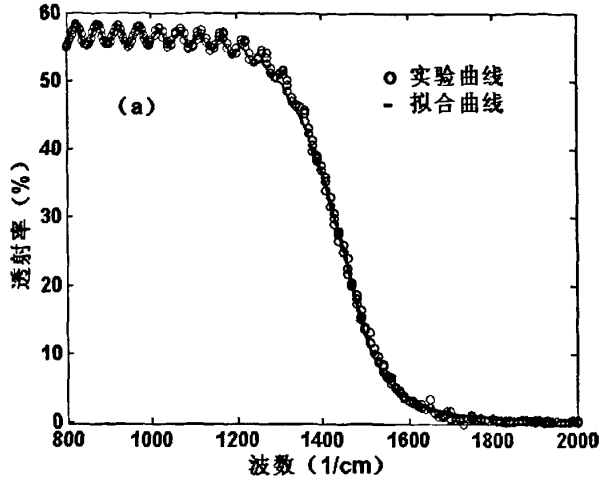


图 3.5 样品 LPEL248 的红外透射光谱及理论拟合曲线

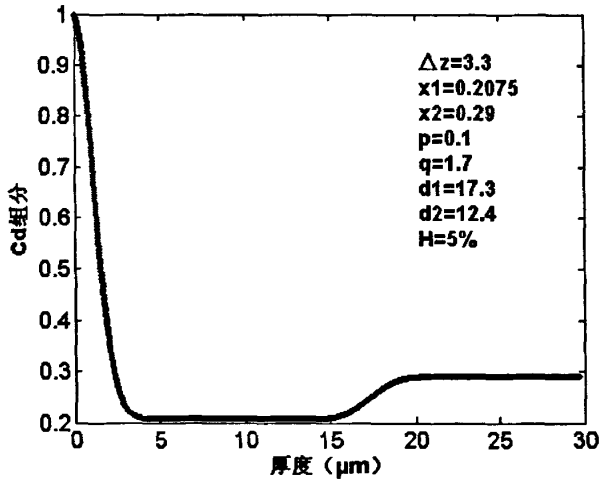


图 3.6 样品 LPEL248 纵向组分分布

这里需要解释的是，对实验测量的红外透射光谱的吸收边进行计算，所得到的组分我们将其称之为表观组分，这一组分与公式 (3.16) 中的表面组分有关系，但并不相等^[53]。由公式 (3.16) 可知，液相外延层的组分沿纵向是有梯度分布的，表观组分只是纵向组分分布的一个平均效应，表观组分的确定也有很多方法。本文中我们认为吸收系数为 500cm^{-1} 处是带边，再根据 hougen 公式^[50]计算出组分，可以看到，表观组分和拟合出的表面组分是有差异的。另外需要说明的是，本章中建立组分分布模型的意义是为了给出组分沿纵向分布的更为精确的描述，为器件的研制提供更详细的参数^[53]。

最后，为了进一步证实拟合结果的合理性，我们对理论曲线和实验曲线的

拟合误差也进行了粗略的分析。其中,拟合误差由理论曲线和实验曲线的吸收边以及两者干涉条纹相位的吻合程度来判断。在整个拟合过程中,由于空气中水汽干扰而形成的吸收峰不予考虑。拟合结果显示,长波层表面组分对吸收边的位置有很大的影响,随着长波层表面组分的增大或减小,吸收边位置将向右或向左移动;中波层表面组分主要对干涉峰的位置和相位造成影响,随着中波层表面组分的增大或减小,干涉峰位置将向右或向左移动;外延层总厚度主要影响红外透射光谱的干涉峰个数和相位偏移,若固定总厚度不变,中波层与长波层之间厚度的相对变化,对于干涉条纹的个数和峰位几乎没有什么影响;而中波层与长波层厚度的相对变化则主要对红外透射光谱的吸收边造成影响,若固定总厚度不变,随着长波层厚度的增大,中波层厚度的减小,吸收边向左移动,反之相反。以图 3.5 中所采用的样品 LPEL248 的拟合情况为例,总厚度拟合误差在偏离最佳拟合值 $\pm 0.15\mu\text{m}$ 的范围之内,如图 3.7 所示,当我们采用最佳拟合参数 $d=29.7\mu\text{m}$ 时,理论曲线和实验曲线干涉峰峰位和个数都吻合的很好,当我们改变总厚度 $d=30.2\mu\text{m}$ 时,理论曲线的干涉峰个数处于增加的趋势,同时理论曲线与实验曲线的干涉峰峰位发生明显的偏离。由于长波层表面组分、以及中波层与长波层厚度的相对变化,这几个参数同时对吸收边造成影响,因此,对于这些参数误差的判断就比较困难。我们只能通过采取固定其中一个参数的方式,来粗略判断一下另一个参数的拟合误差,同样以样品 LPEL248 的拟合情况为例,若固定长波层表面组分 $x_1=0.2075$ 不变,长波层与中波层厚度的拟合误差在偏离最佳拟合值 $\pm 1\mu\text{m}$ 的范围之内。若保持其他参数不变,则长波层表面组分的拟合误差在偏离最佳拟合值 ± 0.0012 的范围之内,而中波层表面组分在偏离最佳拟合值 ± 0.01 的范围内变化时,理论曲线与实验曲线能够很好的拟和,超出这个误差变化范围时,理论曲线与实验曲线也将出现较大的偏离。

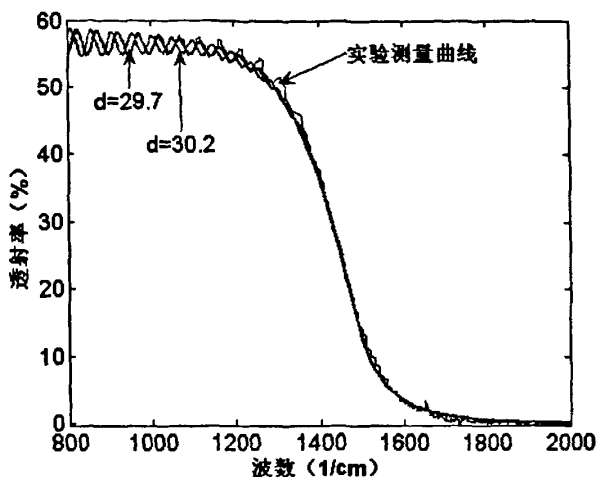


图 3.7 外延层总厚度对红外透射光谱的影响

3.2 HgCdTe 双层组分异质材料的电学性质研究

霍尔效应是 1897 年 HALL 在研究带电导体在磁场中受力的性质时发现的。在半导体材料测量中,霍尔效应一直有着广泛的应用。主要用它来研究半导体材料导电过程或输运现象,可提供材料的导电类型、载流子浓度、杂质电离能(包括浅、深能级杂质)、禁带宽度、迁移率及杂质补偿度等信息。由于霍尔系数与电子浓度间具有简单的关系,常被用来研究 Ge, Si 等半导体材料的导电过程。40-50 年代,在晶体的提纯技术中起到了重要的作用,1958 年 Van De Pauw^[54]将此法推广到测量均匀的、任意形状的材料,进一步扩大了该方法的适用性。其基本理论和测量方法简述如下。

3.2.1 霍尔效应

A 霍尔系数

如图 3.8,在一块矩形半导体样品上,两端通以电流密度为 j 的电流,然后在垂直于电流方向加上一磁场 H ,则速度为 v 的载流子就受到与电场、磁场方向垂直的洛伦磁力 $(H \times v)q$ 的作用而发生偏转,于是在边界上

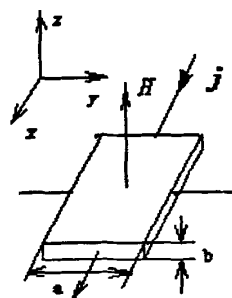


图 3.8 霍尔测试原理

产生电荷积累，积累的电荷产生一个电场 E_H ，与洛伦磁力相抗衡，直到达到动态平衡。 E_H 就是霍尔电场，大小与电流密度及磁场强度成正比^[55,56]，

$$E_H = RjH \quad (3.17)$$

式中的比例系数 R 就是霍尔系数。达到动态平衡时的霍尔电场可表示为

$$qE_H = q(H \times v) \quad (3.18)$$

由于

$$j = nqv \quad (3.19)$$

式中 n 为载流子浓度。结合式 (3.17) ~ (3.19) 可得

$$R = \pm \frac{1}{nq} \quad (3.20)$$

霍尔系数的符号与载流子性质有关。“+”指 P 型，“-”指 N 型，以此来判别材料的导电类型。

式 (3.20) 反映了霍尔系数与电子（或空穴）浓度之间具有的简单关系。如用量子统计来推导磁场存在时输运性质的普遍方程，可得到，

$$R = \pm \gamma \left(\frac{1}{nq} \right) \quad (3.21)$$

上式中的 γ 称 γ 因子，是霍尔迁移率与电导率的比值。 γ 因子与散射机构及能带结构有关，因此与材料的载流子浓度、离化杂质浓度、杂质种类、测试温度及磁场大小等因素有关，其数值在“1”左右。例如，在球型等能面的能带结构中， $\gamma = \frac{3}{8}\pi$ 。在足够高的磁场 ($\mu B \square 10^8 \text{ G}^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 下测量时， γ 近似为 1，而与散射机构无关。

以上仅考虑了一种载流子导电的情况。在本征导电，即电子与空穴同时导电的情况下，则

$$\sigma = pq\mu_p + nq\mu_n \quad (3.22)$$

$$R = \frac{\gamma(p - b^2n)}{(bn + p)^2} \quad (3.23)$$

式中 σ 是电导率， μ_n ， μ_p 分别是电子与空穴的迁移率， $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ 。

B 迁移率

载流子在电场作用下具有一定的漂移速度，其大小与电场强度成正比，

$$v = \mu E \quad (3.24)$$

其中 μ 就是迁移率，表示单位场强下的漂移速度，与电导率的关系为

$$\sigma = nq\mu \quad (3.25)$$

结合式 (3.21) 便得到

$$\mu_H = R|\sigma \quad (3.26)$$

由此得到 μ_H 定义为霍尔迁移率，而 (3.24)、(3.25) 中的 μ 定义为电导迁移率。

电导迁移率总为正值， μ_H 与 μ 之比为一数值因 γ 。

3.2.2 霍尔效应的测量

如图 3.9 所示为霍尔测试电路简图。图中 A 为恒流源 (mA)，V 为高低阻电位差计及检流计系统或数字电压表， \oplus 表示磁场系统。

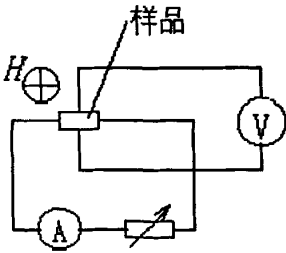


图 3.9 霍尔测试电路简图

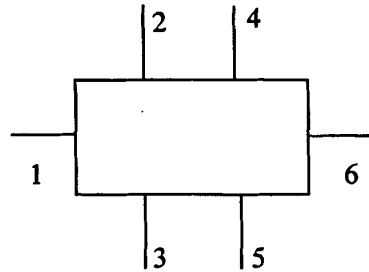


图 3.10 采用标准法时的样品形状

A. 标准法^[57]：

在一块宽为 b 、厚度为 d 的矩形样品上，做上 6 个电极，如图 3.10 在 1, 6 方向上通一电流 I ，在垂直于样品表面方向上加上磁场 H 。在 2, 3 或 4, 5 两端就可以测得霍尔电压。根据霍尔系数的定义，霍尔磁场 $E_H = RjH$ 。

$$\text{因为 } E_H = \frac{V_H}{b}, \quad j = \frac{I}{ab},$$

所以

$$R = \left(\frac{V_H d}{HI} \right) \times 10^8$$

式中各参数采用的单位为 V_H (V), d (cm), I (A), H (G), 则 R 的单位为 cm^3/C 。

为了达到较好的测量结果, 一般样品的长宽比要大于 5: 1。同时 2, 3, 4, 5 到样品两端的距离也要大于样品的宽度。结合电导率的测量 $\sigma = \frac{1}{V_o db}$, 则

$$\mu_H = R\sigma \text{ 单位 } (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})。$$

B. 范得堡法 (Van Der Pauw 法) [54]:

此法可测量任意形状的薄片材料, 但要求样品厚度均匀且无孤立孔洞。图 3.11 为其示意图。

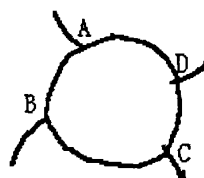


图 3.11 Van Der Pauw 法样品示意图

若在一块满足要求的样品边缘制作四个接触电极 (要求电极相对于样品本身的线度 越小越好, 并且尽量使 AC 垂直于 BD。详细见后面的讨论), 在电极 A, B 处通一电流 I , 在 C, D 处测量电压 V 。

$$\text{定义 } R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$$

$$\text{同样定义 } R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}}, \quad R_{CD,AB} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}}, \quad R_{DA,BC} = \frac{V_{BC}}{I_{DA}}。$$

如果样品厚度为 d , 则

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right) fd \tag{3.27}$$

式中 f 的数值在 0—1 之间, 是 $\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)$ 的函数, 满足关系

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right) \right] \tag{3.28}$$

f 与 $\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)$ 的函数关系如图 3.12 所示。

修正因子 f 是 $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ 的函数，其大小反映了样品的厚度、电阻率的均匀性。

一般地， f 应接近于 1，否则认为样品材料不均匀。

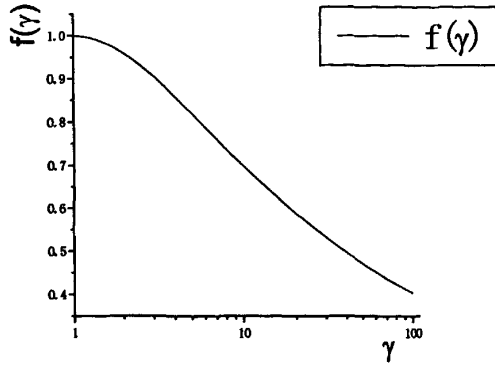


图 3.12 修正因子 f 与 $\gamma = \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$ 的函数关系

当外加磁场 H 时，霍尔系数可表示为

$$R = \frac{d}{H} [R_{AC,BD}(H) - R_{AC,BD}(0)] \quad (3.29)$$

C. 影响测量的几个因素^[12]

1) 样品形状及测量点的选择

我们测量时，样品的形状一般为大于 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 正方形材料。电极的焊点要足够小，而且电极焊在四个角上或是四边的中心即可保证式 (3.27) 中的修正因子 f 为 1，将 Van De Pauw 法测量中的几何误差减小到最小。若样品形状不是正方形样品，则制作电极时，应尽量是四个电极组成的对角线保持垂直，保证测量时式 (3.27) 中的修正因子接近 1。

2) 欧姆电极的制备。

在进行霍尔测量时，接触点必须是欧姆电极（我们这里使用 In 球来制作电极接触）。如果存在肖特基势垒，将导致很大的测试误差，特别对碲镉汞来说。因为碲镉汞是一种低阻材料，电阻率仅为 $10^{-3} - 10 \Omega \cdot \text{cm}$ ，如果电极是肖特基二极管，其空间电荷区将淹没测得的压降，引入较大的误差。

3) 电场强度

为满足欧姆定律,要求在 $E \leq 1 \text{ V/cm}$ 的弱场下进行测量,否则电场将引起注入,导致迁移率的改变,对高电阻率及高寿命材料的影响尤其严重。在我们的样品测试中,采用 Keithley220 恒流源,提供电流输出 1 nA 到 100 mA,电流选取为 0.5mA,满足材料所需的弱场条件。

4) 温度

由于材料的电学参数和温度密切相关,电学性能测量中对样品温度准确测定非常重要,误差主要来自两个方面,一是测温热电偶和温度计的误差,二是测温点与样品温度之间的温差,在变温测量中,后者要尤为引起重视。

5) 样品表面

霍尔效应是一整个样品的综合效应,对于高阻材料,需注意表面漏电。不同的表面处理会影响电阻率与霍尔系数的测量值,对于薄层材料,其影响更为严重。碲镉汞材料虽是一种低阻材料,但由于它是厚度仅为 10 微米左右的薄膜材料,也特别需要注意表面的影响。

3.2.3 剥层霍尔实验

剥层霍尔方法最早是 1955 年 Richard L. Petrizze^[58]研究半导体的空间电荷区时提出的。后来被用于离子注入半导体和热扩散掺杂半导体的纵向载流子浓度和霍尔迁移率的测量^[59,60]。其方法是用阳极氧化或者化学腐蚀法剥层,每剥去一定厚度后,用范得堡法测量剩余样品的表面载流子浓度,薄层霍尔系数和薄层电阻率,通过这些数据可以得到载流子的纵向分布。

A 实验准备

本实验所采用的样品是由富 Te 水平推舟法制备的双层组分异质结样品,生长时所采用的衬底为 (111) 晶向的 CdZnTe 材料,衬底大小为 $20 \times 30 \text{ mm}^2$ 。由于样品具有两种不同组分的外延层,且每层外延层厚度都约 $10 \mu\text{m}$ 左右,因此无法通过一次常规的霍尔测试,同时获得两层外延层的电学参数信息,这就要求我们对样品进行一定的处理,采用剥层霍尔测试的方法,来获取两层不同组分材料的电学参数信息。

实验前, 首先通过 HP-600 自动划片机或者手工切割一块面积大于 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 的正方形材料, 以保证所测结果的可信性, 这里我们所采用的样品大小约为 $7 \times 7 \text{mm}^2$ 。另外, 为了避免油污及其他杂质原子的玷污, 还需要对样品进行仔细的清洗, 然后对清洗后的样品进行红外透射光谱测试, 确定所测样品的总厚度, 以及相关组分的信息, 以便测试时输入霍尔测试程序。

详细的样品清洗步骤如下: 1) 三氯乙烯热浴三次, 2) 甲醇热浴三次, 3) 0.2% 溴甲醇腐蚀 30 秒, 以去除表面 cap 层, 4) 甲醇清洗, 5) 异丙醇加热取片。

样品清洗的过程虽然简单, 但也需要认真仔细的控制。不管表面油污还是样品腐蚀过程中的表面氧化, 都会对测量结果造成极大的影响, 所以腐蚀后样品的清洗一定要快速, 且注意与空气隔绝。

清洗后, 待样品厚度与组分的信息确定后, 开始在样品表面上制作电极, 进行第一次常规霍尔测试。测试结束, 根据自己的实验目的, 以及化学染色法所确定的两层外延层的厚度、所配制的溴甲醇腐蚀液的浓度, 来估计下一次腐蚀的时间和需要保留的厚度, 以便进行接下来的电学参数测试。另外要注意的是, 清洗和腐蚀后的样品, 最好尽快进行测试, 以免搁置太久造成表面的氧化或反型。

B 实验结果与讨论

表 3.1 为对我们所生长的双层组分异质样品进行剥层霍尔测试后的结果。由于实验的重点是要获得长波外延层的电学参数, 同时也顺便观察一下样品处于中波层与长波层同时导电模式时相应的电学参数。因此, 我们在进行剥层霍尔实验时, 对于每一次腐蚀掉的厚度并没有进行严格的控制, 只是根据第二章中所介绍的化学染色法测出的每层厚度, 和第三章中由红外透射光谱拟合出的两层外延层的厚度, 以及所用腐蚀液的浓度和对样品的腐蚀速率, 进行大致的估测, 来确定每一次需要腐蚀掉的外延层厚度。而每次剥层后样品的总厚度, 由傅立叶变换红外透射光谱仪测试而来。样品 LPEL248、LPEL253、LPEL252 原来的总厚度分别为 $29.7 \mu\text{m}$ 、 $22.76 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 左右, 长波层厚度分别为 $17.3 \mu\text{m}$ 、 $13 \mu\text{m}$ 、 $6.5 \mu\text{m}$ 左右, 而中波层厚度则分别为 $12.5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $3.5 \mu\text{m}$ 左右, 每次剥层后样品的总厚度参见表 3.1。

由表 3.1 可以看出, 77K 时, 三个样品不管是中波层与长波层共同导电还是

单纯的长波层导电模式下,载流子迁移率都较高,其中样品 LPEL248 77K 时的迁移率已经达到了 $802 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。而以往我们所生长的单层的汞空位型的长波 HgCdTe 外延材料,迁移率的范围一般来说为 $500\sim 700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。推测原因,可能是上面一层中波覆盖层在生长后的热处理过程中,对长波外延层起到了钝化和保护的作用,但是确切的原因还需进一步研究。而对于样品 LPEL252,测试时,由于测试系统发生故障,导致中波层存在时的霍尔测试数据丢失,这里仅给出只有长波层导电时的数据。

表 3.1 双层组分异质结样品 77K 温度下霍尔电学参数

样品编号	样品厚度(μm)	霍尔浓度(cm^{-3})	霍尔迁移率(cm^2/Vs)	导电方式
LPEL248	29.74	$7.61\text{E}+15$	$7.21\text{E}+02$	中波长波共同导电
LPEL248	21.01	$8.34\text{E}+15$	$7.27\text{E}+02$	中波长波共同导电
LPEL248	13.58	$7.97\text{E}+15$	$8.02\text{E}+02$	长波层导电
LPEL248	9.89	$7.08\text{E}+15$	$8.04\text{E}+02$	长波层导电
LPEL248	5.54	$4.97\text{E}+15$	$8.05\text{E}+02$	长波层导电
LPEL253	22.76	$1.16\text{E}+16$	$6.69\text{E}+02$	中波长波共同导电
LPEL253	16.68	$1.20\text{E}+16$	$7.28\text{E}+02$	中波长波共同导电
LPEL253	9.83	$1.48\text{E}+16$	$6.42\text{E}+02$	长波层导电
LPEL253	7.84	$1.22\text{E}+16$	$6.80\text{E}+02$	长波层导电
LPEL253	5.05	$1.18\text{E}+16$	$6.47\text{E}+02$	长波层导电
LPEL252	5.26	$7.29\text{E}+15$	$6.48\text{E}+03$	长波层导电
LPEL252	3.24	$7.85\text{E}+15$	$6.32\text{E}+02$	长波层导电

3.3 小结

本章首先利用 SEM 对双层异质结构外延材料的解理面进行了能谱分析,并根据能谱分析结果,以及以往文献中所介绍的关于单层外延薄膜的组分分布模型,建立了一个新的关于双层外延薄膜的纵向组分分布模型。利用新的组分分布模型,研究了中波层与长波层之间的组分互扩散对红外透射光谱的影响,结果显示长波层与中波层界面处组分的变化,对透射谱的干涉条纹具有很大的影响,证实了我们在第二章中的推测,中波层和长波层之间缓变的界面确实会导致光谱调制

结构的消失。同时我们利用特征矩阵方法把整个双层薄膜分成一个多层的模型，采用多层模型和膜系传递矩阵理论的计算方法，对红外透射光谱进行拟合计算，给出了双层外延薄膜的总厚度，中波层厚度、长波层的厚度以及外延薄膜的纵向组分分布参数，拟合结果与第二章所介绍的化学染色法测量的结果保持一致，说明了该组分模型的正确性和可行性。

其次介绍了霍尔效应的测试原理以及测试方法。本研究中我们采用范得堡法进行测量，通过对材料进行剥层霍尔测试，获得了双层异质样品整个外延层中波层和长波层共同导电和单纯长波层导电时的霍尔电学参数。测量结果表明，我们所生长的双层组分异质样品，77K 时样品迁移率超过 $800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，比常规的单层长波 HgCdTe 样品迁移率略高，原因可能是中波覆盖层在生长后的热处理过程中，对长波层起到了钝化和保护的作用。

第四章 HgCdTe/CdZnTe 晶格失配与 X 光衍射貌相的关系研究

外延薄膜与衬底之间的晶格失配会引起失配位错、应力和应变，这些缺陷最终会影响器件的整体光电性能。研究晶格失配，最直接的方法是采用高分辨 X 射线衍射技术测定衬底和外延层的晶格常数。近来的研究还表明，晶格失配度与外延材料的 X 射线衍射貌相有着明显的对应关系^[61]。X 射线衍射貌相是评价外延材料面分布均匀性的有效手段，外延材料的面分布均匀性对于大规模的焦平面器件来说尤为重要。而器件的探测率则是影响红外焦平面器件性能的另一大重要因素。因此，研究晶格失配与材料 X 光衍射貌相的关系，进而通过 X 光貌相技术对材料进行筛选，对于焦平面器件的研制有重要的现实意义。

由于目前的器件制备中，还未采用过液相外延所生长的双层薄膜，本章对于晶格失配与 X 光衍射貌相，以及外延层貌相与器件探测率之间的关系研究，主要集中在单层液相外延样品。我们仅采用 X 光衍射貌相技术，对所生长的双层外延薄膜的中波层与长波层貌相之间的关系进行简要的分析。重点是通过高分辨 X 射线衍射技术和 X 光衍射貌相技术，研究不同的晶格失配度与单层外延薄膜 X 光反射貌相的关系，并对单层薄膜的 X 光貌相与红外焦平面器件探测率之间的对应关系加以分析，以便通过控制衬底的晶格常数来获得呈现特定貌相的外延薄膜，从而达到提高红外焦平面器件性能的目的。

4.1 双层组分异质外延薄膜貌相分析

X 射线衍射貌相法是利用 X 射线在晶体中的传播及衍射，根据晶体中完整及非完整部分衍射的衬度变化及消光规律，来检查近完整晶体材料与器件的表面，以及内部微观结构缺陷的方法，它可显示位错，层错，沉淀，亚结构，畴界以及晶面弯曲等，是当前常用的缺陷观察和分析方法^[62]。对于我们所生长的双层组分异质样品，由于中波覆盖层的厚度较厚，甚至超过了 $10\mu\text{m}$ ，而 X 射线在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料中的穿透深度只有 $2\mu\text{m}$ ^[46]，因此我们无法通过 X 射线貌相术直接获得长波外延层的貌相，只能获得中波覆盖层的貌相。这就需要研究中波外延层与长波外

延层貌相之间的关系，进而通过获得的中波外延层貌相来推测长波外延层应该呈现的貌相，达到对长波吸收层缺陷分析的目的。

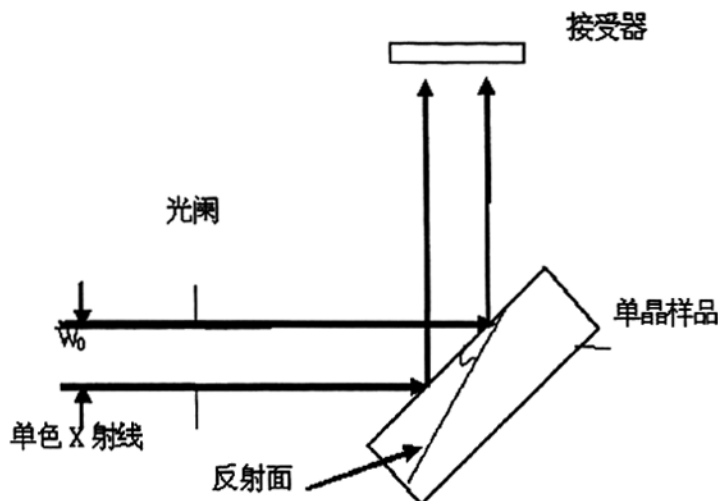


图 4.1 反射形貌术衍射几何关系示意图

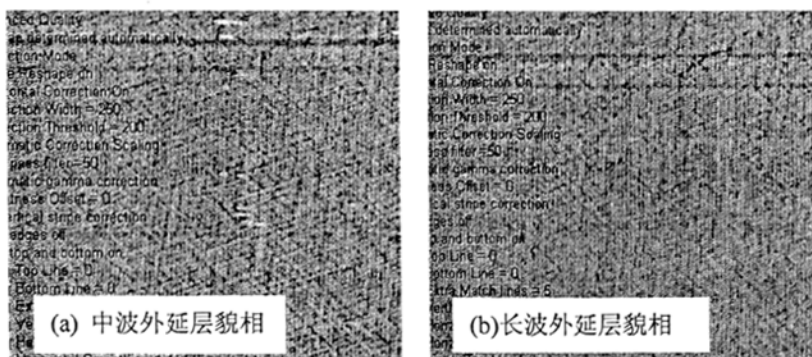


图 4.2 双层组分异质样品中波层与长波层貌相图

本研究所采用的样品为我们所生长的双层组分异质样品 LPEL253，首先通过傅立叶变换红外光谱仪测定样品的总厚度约为 $20.55\mu\text{m}$ ，根据第二章中所介绍的化学染色法来确定两层外延层的厚度，长波层厚度约为 $12\mu\text{m}$ ，中波层 $9\mu\text{m}$ 左右。在采用 X 光衍射貌相机获得中波外延层的貌相之后，采用 0.2% 左右溴甲醇腐蚀液腐蚀样品约 10 分钟，去除中波覆盖层，接下来进行长波外延层貌相的测量。

测量时采用 Bede Scan 高分辨 X 射线貌相机，此貌相机测量系统用 CCD 取代了传统的胶片，系统中 CCD 的分辨率为 $20\mu\text{m}$ 。测量时我们采用反射式貌相，衍

射面为 HgCdTe 的 (333) 面。图 4.1 为反射形貌术衍射几何关系示意图。

图 4.2 为采用 X 光衍射貌相机所测量的双层组分异质样品中波层与长波层貌相图。其中图 4.2 (a) 为中波外延层貌相, 图 4.2 (b) 为长波外延层貌相。由图 4.2 (a)、(b) 可以看出, 二者均呈现出较为明显的具有一定交叉角度的斜条纹状结构, 这种斜条纹状结构在文献中被称为 Crosshatch 结构貌相, 是碲镉汞外延层中所呈现的一种典型貌相, 其特征是线条具有一定的晶向, 互相呈 60° 的交叉阴影线。据文献报道, Crosshatch 貌相的出现是由界面处的晶格失配所引起的一种长程应力场造成的, 但是更确切的原因还不是特别清楚。在 X 射线衍射形貌照片上我们可以清楚地观察到表面 Crosshatch, 一般情况下, 在光学显微镜下有时也能观察到表面 Crosshatch^[61]。另外, 由图 4.2 (a)、(b) 还可以看出, 中波层与长波层貌相之间也呈现出相似的结构, 这是由于中波外延层与长波外延层之间本身的晶格失配小, 两者的貌相主要取决于衬底与长波层之间晶格失配所引起的长程应力场的大小。因此, 对于双层组分异质外延薄膜, 我们可以通过直接测量中波覆盖层貌相, 来间接推测出长波吸收层所应该呈现的貌相。

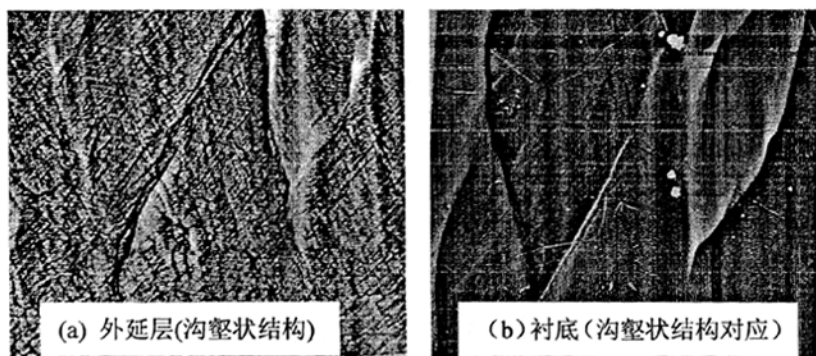


图 4.3 由衬底质量问题引起的沟壑状貌相

图 4.3 为我们所测量的其中一个单层液相外延样品的外延层以及衬底的貌相。由图 4.3 (a) 可以看出, 整个 HgCdTe 外延层貌相呈现出一种沟壑状的结构, 图 4.3 (b) 为与其对应的衬底貌相, 可以看出衬底貌相呈现出与外延层貌相极其相似的结构, 说明外延层貌相不仅与衬底和外延层之间的晶格失配有关, 还与所采用的衬底的质量密切相关。实际中我们可以对衬底进行筛选, 避免这一类具有明显质量问题的衬底的使用, 从而来减少此类外延层貌相的出现。

另外, 由于目前的器件制备中, 还未采用过液相外延所生长的双层薄膜。我们这里对双层组分异质样品所呈现的貌相, 不做过多深入的分析。下面主要是对

以往所生长的单层外延薄膜中晶格失配与外延层貌相之间的关系做较为深入的研究。

4.2 单层外延薄膜晶格失配与 X 光衍射貌相的关系

4.2.1 样品准备

本实验所采用的碲镉汞液相外延样品由富 Te 水平推舟法制备, 衬底为(111) B 晶向的 CdZnTe, 其中 Zn 的组分控制在 4% 左右。在 HgCdTe 外延材料生长过程中, 原材料为 Hg(7N)、Te(7N)、以及 Cd(7N), CdZnTe 衬底经过有机溶剂清洗、化学腐蚀等工艺处理后送入液相外延生长系统, 然后采用富 Te 水平推舟方法在 CdZnTe 衬底上生长厚度约为 10 μ m 左右的 Hg_{1-x}Cd_xTe 外延材料, 生长温度约为 460 $^{\circ}$ C。Hg_{1-x}Cd_xTe 中 Cd 的组分是通过调整母液化学配比来控制的。为了控制 Hg_{1-x}Cd_xTe 外延材料中的 Hg 空位浓度以及电学特性, 对生长后的原生片采用一定的热处理工艺, 热处理后 HgCdTe 外延材料的 Hg 空位浓度为 5~10 $\times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。外延材料的组分和厚度采用红外吸收光谱技术测定。

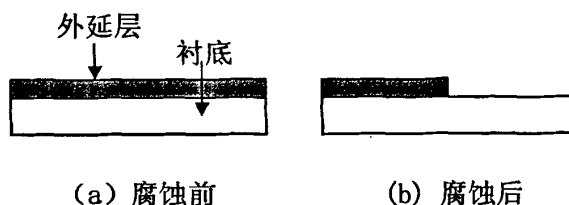


图 4.4 样品腐蚀流程图

由于外延薄膜厚度约为 10 μ m, 而 X 射线在 Hg_{1-x}Cd_xTe 材料中的穿透深度只有 2 μ m^[46], 因此常规的测试技术无法同时测定衬底和外延层所对应的衍射峰。为了同时测定衬底和外延层的 X 射线衍射峰, 我们利用 2% 溴甲醇腐蚀液腐蚀掉样品的一半, 腐蚀过程中样品的另一半使用光刻胶保护起来, 腐蚀后用丙酮去除表面光刻胶, 然后用甲醇清洗, 最后所获得的样品结构如图 4.4 所示。这样, 利用高分辨 X 射线衍射仪可以在腐蚀后的分界面附近同时测定外延薄膜和衬底的 X 射线衍射峰。

4.2.2 X 射线衍射技术测定晶格失配

X 射线衍射法是一种具有非破坏性、用途广泛的测试与研究方法。通过高分辨 X 射线衍射仪可以方便地测定 HgCdTe 外延层与其衬底的晶格失配。本实验所采用的高分辨 X 射线衍射仪是 Phillips 公司生产的 X'pert-MRD 高分辨 X 射线衍射仪。该衍射仪的光源为 Cu 靶, 经 Ge(220)准直单色器 (2 个晶体 4 个反射面) 单色后获得 $\text{Cu K}\alpha_1$ 射线, $\Delta\lambda/\lambda$ 为 5×10^{-5} 。实验时利用双轴衍射技术, 测定了外延层与衬底之间的晶格失配度。测量所用的衍射面是 {333} 面, 扫描方式采用 $2\theta-\omega$ 扫描, 光斑大小为 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 。

通过双轴衍射技术测出晶体的衍射角, 再利用关系式 (4.1) 计算出晶格失配。

$$m = -\frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \quad (4.1)$$

式 (4.1) 中 m 为晶格失配度, 其定义式为

$$m = \frac{(a_l - a_s)}{a_s} \quad (4.2)$$

式 (4.2) 中 a_l 、 a_s 分别为外延层与衬底的晶格常数, $\Delta\theta$ 为外延层与衬底衍射峰之差, θ 为布拉格衍射角^[61]。表 4.1 为我们所测的四个典型的样品的实验结果, 其中 m 的定义与上述一致。

表 4.1 X 射线双轴衍射技术测量的外延层与衬底之间的晶格失配

样品编号	晶格失配 m
LPES948	3.06E-04
LPEL123	3.08E-04
LPEL110	1.55E-04
LPEL132	-3.55E-04

另外, 实验中由于 X 射线衍射光斑是照射在腐蚀后样品的界面处, 这样外延层和衬底衍射峰的确也是一个很重要的问题, 判定的正确与否将直接对最后的计算结果造成影响。本实验我们采取固定衍射角和 X 射线源不动, 通过移动样品台, 使 X 射线光斑逐渐沿外延层→界面→衬底方向移动, 这里我们用坐标轴 Y 来给 X 射线衍射光斑定位, 其中 $Y=0$ 为样品最初放置时光斑所处的位置, Y 值每变

化±1 代表着样品台向下或向上移动了 1mm, 即光斑向外延层或衬底方向移动了 1mm (样品初始放置均按外延层部分在上方, 衬底暴露部分在下方来放置). 这样我们通过改变 Y 值即可实现光斑从外延层逐渐向衬底方向的移动, 继而通过观察外延层和衬底衍射峰之间的峰强变化来确定外延层与衬底的衍射峰, 最后我们选取光斑接近于界面处, 二者峰强接近时的测量结果进行高斯拟和, 分别得出外延层和衬底衍射峰所对应的 2θ 值, 利用关系式 (4.1) 计算出外延层与衬底之间的晶格失配。

图 4.5 为样品 LPES948 的 X 光衍射测试结果, 由图 4.5 可知, 当光斑完全照在外延层上时, 只有一个衍射峰出现, 随着光斑向衬底方向的移动出现了双峰, 并且右峰逐渐增强, 当光斑处于界面处时, 两峰强度接近, 逐渐靠近衬底时左峰减弱, 直到光斑完全照射到衬底上时只有一个单峰出现, 从而可以判断左峰为外延层的衍射峰, 而右峰为衬底的衍射峰。最后对图 4.5 中 $Y=-2$ 时衍射峰进行高斯双峰拟和, 得出外延层和衬底衍射峰所对应的 2θ 值, 利用关系式 (4.1) 进行计算, 结果参看表 4.1。

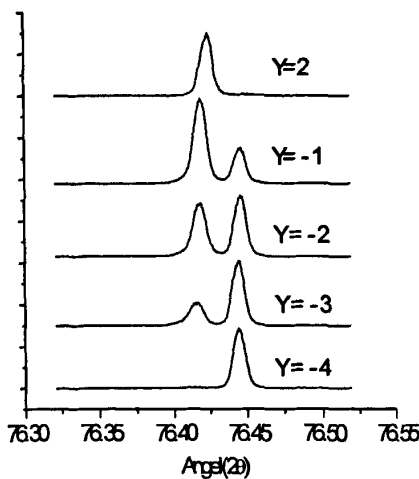


图 4.5 外延层与衬底衍射峰随 X 射线光斑照射位置变化的情况 (LPES948)

4.2.3 X 射线衍射貌相技术测定外延材料貌相

在进行样品腐蚀之前, 我们利用 X 射线衍射貌相仪测试了单层薄膜的样品外

延层表面貌相。所采用测量系统以及测量方式均同 4.1 节所介绍的双层组分异质结样品所采用的测量系统和测量方式。

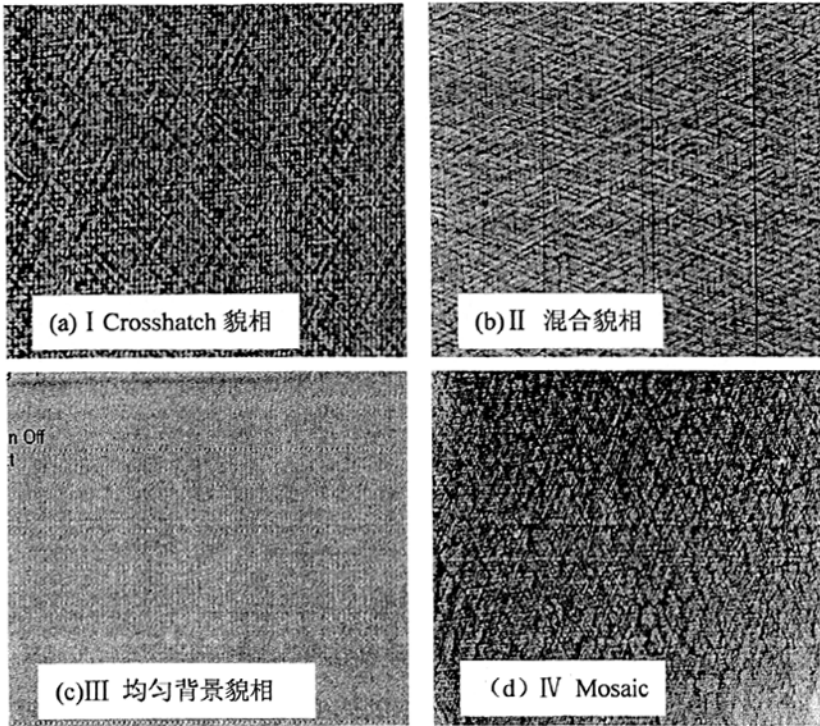


图 4.6 X 光衍射貌相分类

图 4.6 为我们所测量单层薄膜样品的 X 光衍射貌相图。图 4.6 (a)、(b)、(c)、(d) 分别代表着四种貌相，依次为 Crosshatch 貌相、混和貌相、均匀背景貌相和 Mosaic 貌相，我们分别编号为 I、II、III、IV 类。Tobin^[61]等人也对用 LPE 方法在 CdZnTe 衬底上外延 HgCdTe 的样品进行了研究，发现表面 Crosshatch 的程度和衬底与外延层的晶格失配有关。HgCdTe 在 CdZnTe (111) 衬底上外延，由于晶格失配程度的不同，表面形态也有所不同。Tobin 等人还指出当失配度 $m = (a_1 - a_2) / a_2$ 大约在 0.02% 左右时，HgCdTe 表面没有出现 Crosshatch；当失配度 m 远离 0.02% 时，外延层表面出现了 Crosshatch；当失配度 m 为负值时，Crosshatch 将会转变成没有一定晶向的 Mosaic 结构。本实验中我们根据 Crosshatch 清晰与否以及是否出现 Mosaic 结构将貌相分为四类，如图 4.6 (a)、(b)、(c)、(d) 所示。由图 4.6 可以看出，第 I 类的 Crosshatch 貌相一般具有比较清晰的斜条纹 (Crosshatch) 结构，如图 4.6 (a) 所示；第 II 类的混和貌相中也有斜条纹结构但不如 Crosshatch 貌相中的清晰，如图 4.6 (b) 所示；第 III 类的

均匀背景貌相一般整体看起来比较均匀，如图 4.6 (c) 所示；而 Mosaic 貌相一般都存在镶嵌 (Mosaic) 结构，如图 4.6 (d) 所示。

4.2.4 结果与分析

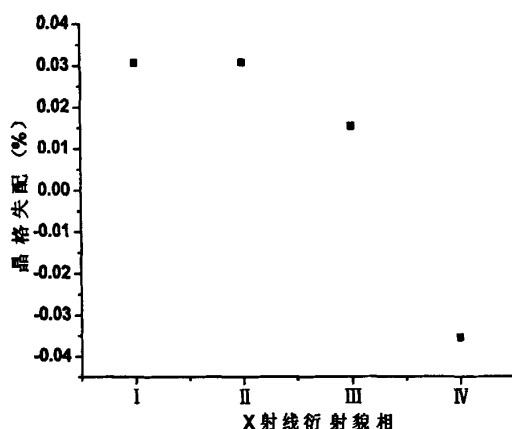


图 4.7 X 光衍射貌相与晶格失配之间的关系

图 4.7 为 X 光衍射貌相与晶格失配之间的关系。实验中所用材料编号分别为 LPES948, LPEL123, LPEL110, LPEL132, 对应的貌相类别分别为 I、II、III、IV。从图 4.7 可以看出, 当外延层与衬底的晶格失配度 $m = (a_l - a_s) / a_s$ 为 0.03% 左右时会呈现明显的 Crosshatch 貌相, 这一点与 Tobin 等报道的一致。而当失配度逐渐减小时, Crosshatch 条纹逐渐不明显, 貌相背景变得均匀, 直至失配度为负值时将出现 Mosaic 结构。而图 4.7 中 I、II 两个样品的晶格失配非常接近, 均为 0.03%。但由图 4.6 (a)、(b) 可以看出 II (图 4.6 (b)) 样品的 Crosshatch 条纹明显不及 I 样品 (图 4.6 (a)) 清晰。按照以上的分析, II 样品的晶格失配应该小于 0.03%, 但两者相接近, 其原因可能是衬底与外延层的晶格失配本来就很小, 实验误差对结果造成的影响就比较大。但是从整体来看, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延层 X 光衍射貌相随 HgCdTe/CdZnTe 晶格失配度从正到负的逐渐转变, 呈现出由 Crosshatch 貌相 → 混合貌相 → 均匀背景貌相 → Mosaic 貌相的逐渐转变的趋势。

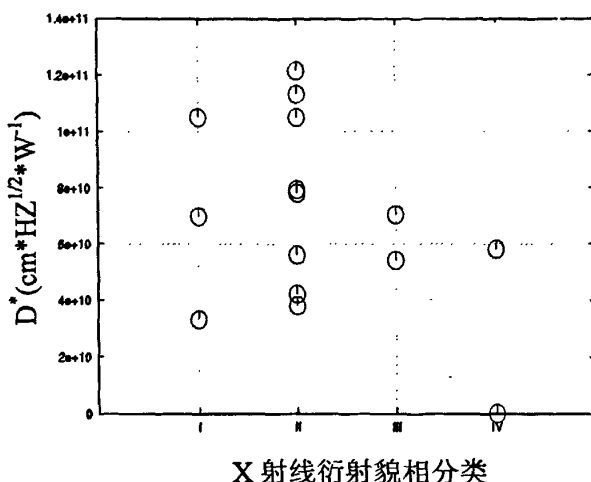


图 4.8 X 光衍射貌相与器件探测率之间的关系

图 4.8 为 X 光衍射貌相分类与焦平面器件探测率 (D^*) 之间的关系, 图中的圆圈都是同一阵列规模的器件。由图 4.8 可以看出, 对于 I、II 两类的外延材料, 材料的貌相图中可以看到 Crosshatch 结构, 用这两类外延材料, 有可能做出高探测率 (D^*) 的器件, 例如, 图 4.8 中探测率高于 $1 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{HZ}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的器件, 采用的都是这两类材料。当然, 采用这两类材料制备的器件, 有的探测率也比较低, 比如探测率在 $4 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{HZ}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的器件, 我们推断, 这可能是器件制备工艺中的其他因素引起的。而对于第 III、IV 类材料, 即: 貌相图中没有 Crosshatch 结构或者是呈现 Mosaic 结构的材料, 用这两类材料制备的器件, 其探测率都不高, 都没有超过 $8 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{HZ}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。综合以上分析, 我们认为, 用具有 Crosshatch 貌相的第 I、II 类材料, 才有可能制备出高探测率的器件。因此, 可以通过选择合适组分的衬底, 来调整外延层和衬底之间的失配度, 从而生长出具有 Crosshatch 貌相的外延材料, 来提高焦平面器件的探测率。

在图 4.8 中还有一个问题值得注意, 对于第 III 类外延材料, 从 X 射线衍射的数据来看(表 4.1 中的 LPE1110), 其外延层和衬底的晶格常数是最接近于匹配的。按照常理, 晶格之间越匹配, 外延材料的质量应该越好, 相应器件的性能也应该越好, 但是从图 4.8 中来看, 却不是这样, 即: 晶格最匹配的材料所制备的器件的探测率反而不是最高。其中的原因, 可能是我们所测量的均是室温下的晶格失配, 而外延材料却是在高温下生长, 外延材料和衬底的热膨胀系数是不同的, 据 Tobin 等人推断, Crosshatch 的出现很可能是在生长过程中形成的, 而 HgCdTe 外延层的热膨胀系数小于 CdZnTe 衬底的热膨胀系数^[61], 因此, 在高温生长过程

中，第 I、II 两类材料的晶格失配度会变小，接近匹配，外延材料的质量较高，而第 III、IV 类的外延材料可能已处于较大的负失配状态，导致外延材料的质量下降。

4.3 小结

本章首先采用 X 射线衍射貌相术，测量了双层组分异质样品中两层外延层的貌相，并对两层外延层貌相之间的关系进行了初步的分析。研究发现，双层组分异质样品中长波吸收层的貌相与中波覆盖层貌相之间，呈现出极为相似的结构。推测原因可能是中波覆盖层与长波吸收层之间本身的晶格失配小，对中波覆盖层貌相产生的影响也相对较小。也就是说，中波覆盖层貌相同长波吸收层貌相一样，可能主要取决于衬底与长波层之间晶格失配所引起的长程应力场的大小。这样，对于双层组分异质外延薄膜，我们就可以通过直接获得的中波覆盖层貌相，来间接推测出长波吸收层所应该呈现的貌相。

另外通过研究还发现，外延薄膜的貌相不仅与衬底和外延层之间的晶格失配有关，还与所采用的衬底的质量密切相关。实际中就需要对衬底进行筛选，避免具有明显质量问题的衬底的使用，从而来提高外延薄膜貌相的质量。

最后，采用由富 Te 水平推舟液相外延工艺在 CdZnTe 衬底上生长的 HgCdTe 单层外延薄膜，作为样品。研究了单层外延薄膜和衬底之间的晶格失配度、X 光衍射貌相以及红外焦平面器件探测率三者之间的关系。对于 HgCdTe 外延层的 X 光衍射貌相我们将其分为四类，分别是 Crosshatch 貌相、混和貌相、均匀背景貌相、Mosaic 貌相。研究结果表明红外焦平面器件的探测率对于材料的 X 光衍射貌相有一定的依赖关系。从实验结果来看，I、II 两类具有 Crosshatch 貌相的外延材料，做出的器件有可能具有较高的探测率，而 III、IV 两类貌相的外延材料，做出的器件其探测率则都不高。研究还表明，材料的 X 光衍射貌相与 HgCdTe 外延层和 CdZnTe 衬底之间的失配有明显的对应关系，X 射线双轴衍射的实验结果显示，当外延层与衬底的晶格失配度为 $\sim 0.03\%$ 时，外延层会呈现明显的 Crosshatch 貌相，而当失配度减小时，会逐渐呈现出混和貌相、均匀背景貌相，直至失配度为负值时出现 Mosaic 貌相。因此对于特定截止波长的 HgCdTe 焦平面器件，我们可以通过选择合适组分的 CdZnTe 衬底，调整外延层与衬底之间的

失配，生长出具有 Crosshatch 貌相的外延材料，从而提高焦平面器件的性能。

第五章 全文总结

双层组分异质液相外延材料生长过程中，存在着多种的影响因素，本论文对此并未作过多深入的研究，只是对所采用的生长系统和具体的生长过程进行了简略的介绍。采用化学染色法，红外透射光谱，X 光衍射，剥层霍尔测试，以及位错密度腐蚀的方法，对所生长的双层组分异质外延材料进行了综合评价。论文最后还研究了单层液相外延薄膜与衬底之间的晶格失配度、X 光衍射貌相以及红外焦平面器件探测率三者之间的关系，并对研究结果进行了讨论与分析。本论文获得的主要结果如下：

1. 采用富 Te 水平推舟工艺，生长了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 双层异质液相外延薄膜，并对生长后的外延薄膜进行了综合表征。结合傅立叶变换红外透射光谱仪的测试结果，采用化学染色法和母液化学配比推算的方法，确定了双层组分异质外延材料每层外延层的厚度和组分。
2. 采用 X 射线双晶衍射技术，测定了中波层，长波层以及衬底的双晶半峰宽（FWHM），并计算了中波层/长波层、长波层/衬底之间的晶格失配度，结果显示：双晶半峰宽（FWHM）与晶格失配度之间具有明显的对应关系，即随着长波层与衬底之间，中波层与长波层之间晶格失配度的增大，材料的双晶半峰宽（FWHM）从衬底到中波层也逐步展宽。
3. 采用 Chen 腐蚀剂对所生长的双层组分异质材料进行了位错腐蚀实验。结果发现：中波层 EPD 处于 $\sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 的量级，而长波层 EPD 则处于 $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 的量级，即中波层腐蚀坑密度要高于长波层腐蚀坑密度，这与 X 光衍射测试的结果恰好一致，即随着长波层到中波层双晶半峰宽（FWHM）逐渐展宽，同时腐蚀坑密度（EPD）也相应地增大。
4. 结合 SEM 扫描能谱分析结果和以往文献中所报道的组分分布模型，建立了一个新的纵向组分分布模型。采用多层模型和膜系传递矩阵理论，对理论计算结果与实验测量结果进行了数值拟合，结果显示：理论计算与实验结果吻合的很好，同时理论拟合的薄膜厚度与采用化学染色法所测量的两层薄膜的厚度也保持一致，说明了该组分模型的正确性和可行性。

5. 采用剥层霍尔的方法,对双层组分异质材料的电学参数进行了测量,结果显示:双层异质液相外延样品中长波层的载流子迁移率较之单层液相外延样品略高,原因可能是上面的中波覆盖层在生长后的热处理过程中,就对长波外延层起到了钝化和保护的作用,但是确切的原因还需进一步研究。
6. 采用 X 射线衍射貌相术,测量了双层组分异质样品中两层外延层的貌相,并对两层外延层貌相之间的关系进行了初步的分析。研究发现,双层组分异质样品中长波吸收层的貌相与中波覆盖层貌相之间,呈现出极为相似的结构。这样,对于双层组分异质外延薄膜,我们就可以通过直接获得的中波覆盖层貌相,来间接推测出长波吸收层所应该呈现的貌相。另外,通过研究还发现,外延薄膜的貌相不仅与衬底和外延层之间的晶格失配有关,还与所采用的衬底的质量密切相关。实际中须对衬底进行筛选,避免具有明显质量问题的衬底的使用,从而来提高外延薄膜貌相的质量。
7. 利用 X 射线双轴衍射技术和 X 光衍射貌相术,研究了单层液相外延薄膜与衬底之间的晶格失配度、X 光衍射貌相以及红外焦平面器件探测率三者之间的关系。实验中,我们将 HgCdTe 外延层的 X 光衍射貌相分为四类,分别是 I Crosshatch 貌相、II 混和貌相、III 均匀背景貌相、IV Mosaic 貌相。实验发现:红外焦平面器件的探测率对于材料的 X 光衍射貌相有一定的依赖关系,采用 Crosshatch 貌相和混合貌相所制备的红外焦平面器件,平均来说其探测率(D^*)较高。实验还发现:材料的 X 光衍射貌相与 HgCdTe/CdZnTe 之间的晶格失配度有明显的对应关系,当外延层与衬底的晶格失配度为 $\sim 0.03\%$ 时,外延层会呈现明显的 Crosshatch 貌相,而当失配度减小时,会逐渐呈现出混和貌相、均匀背景貌相,直至失配度为负值时出现 Mosaic 貌相。上述研究结果为提高具有特定截止波长的 HgCdTe 焦平面器件的性能,在材料制备工艺方面提供了参数依据。

参考文献

1. NORTON P.HgCdTe infrared detectors[J]. *Opto-electronics Review*,2003,10(3):159-174.
2. ROGALSKI.A. Infrared detectors:an overview[J]. *Infrared Physics &Technology*, 2002 (43):187-210.
3. Paul Lo Vecchio,Kwok Wong,Themis Parodos. Advances in Liquid Phase Epitaxial Growth of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ for SWIR through VLWIR Photodiodes. *Proc. Of SPIE Vol. 5564(2004)*. 65:72.
4. M.Johnson, D.R.Rhiger, J.P.Rosbeck. effect of dislocations on the electrical and optical properties long-wavelength infrared HgCdTe photovoltaic detectors. *J.Vac.Sci.Technol. B* 1992 10(4), Jul/Aug: 1499-1506.
5. Herning P E., Experimental Determination of the Mercury-Rich Corner of the Hg-Cd-Te Phase Diagram. *J. Electron. Mater.*, 1984 13(1) : 1-14
6. Wang C C, Shin S H, Chu M, Lanir M. Vanderwyck A.H.B., Liquid Phase Growth of HgCdTe Epitaxial Layers. *J.Electrochem.Soc: Solid-State Science and Technology.*, 1980, 127(1): 175-179.
7. Pultz G N, Norton P W, Krueger E E, Reine M.B., Growth and characterization of P-on-n HgCdTe liquid-phase epitaxy heterojunction material for 11-18 μ m applications. *J.Vac.Sci. Technol.*,1991 May/Jun, B9(3) :1724-1730.
8. Amingual D,SPIE,1991,1512:40-51.
9. J.J.HSIEH, Thickness and Surface Morphology of GaAs LPE Layers Grown by Supercooling, Step-Cooling, Equilibrium-Cooling, And Two-Phase Solution Techniques. *Journal of Crystal Growth* 27(1974), 49-61.
10. Wood R A, Hager R J, Horizontal slider LPE of (Hg, Cd)Te, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Volume 1, Issue 3, July 1983: 1608-1611.
11. Yasumura K, Murakmi T, Suita M, Takada H, Takahashi K, Nunoshita M, Kawazu Z, Cd(x)Hg(1-x)Te double-layers grown by Liquid Phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth(ISSN 0022-0248)*, vol.117, no.1-4, Feb. 1992: 20-23.
12. 徐庆庆, 中国科学院上海技术物理研究所硕士论文. 2007.
13. Wan C F, Weirauch D F, Korenstein R, Bylander E G, Castro C A, Supercooling studies and LPE growth of $Hg_{1-x}Cd_xTe$, *Journal of Electronic Materials*, vol.15, Issue 3, May 1986: 151-157.
14. Tung T, Golonka L, Brebrick R F, Thermodynamic Analysis of the HgTe-CdTe-Te System Using the Simplified RAS Model, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.128, Issue 7, July 1981: 1601-1612
15. Schwartz J P, Tung T, Brebrick R F, Partial Pressures Over HgTe-CdTe Solid Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.128, Issue 2, February 1981: 438-451.
16. Tung T, Golonka L, Brebrick R F, Partial Pressures Over HgTe-CdTe Solid Solutions. II. -Results for 10, 20 and 58 Mole% CdTe, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.128,no.2, Feb.1981: 451-456.
17. Harman T C, Liquidus isotherms, solidus lines and LPE growth in the Te-rich corner of the Hg-Cd-Te system, *Journal of the Electronic Materials*, vol.9, no.6,1980: 945-961.
18. B Li, J.H.Chu, X.Q.Chen, K Liu, J.Y.Chao, D.Y.Tang., *Journal of Crystal Growth*, vol.148,

- no.1, February 1995: 41-48.
19. 李标, 中国科学院上海技术物理研究所硕士论文. 1995.
 20. Bowers J E, Schmit J L, Speerchneider C J, Maciolek R B, Comparison of $\text{Hg}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Te}$ LPE layer growth from Te-, Hg-, and HgTe-Rich solutions, IEEE, Transactions on Electron Devices, vol.27, Issue 1, 1980: 24-28.
 21. Mroczkowski J A, Vydyanath H R, Liquid Phase Epitaxial Growth of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Te}$ from Tellurium-Rich Solutions Using a Closed Tube Tipping Technique, Journal of the Electrochemical Society, vol.128, Issue 3, March 1981: 655-661.
 22. Harman T C, Slider LPE of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ using mercury pressure controlled growth solutions, Journal of Electronic Materials, vol.10, no.6, 1981: 1069-1084.
 23. Chiang C D, Wu T B, Chung W C, Yang S J, Pang Y M, A new attachment for stable control of mercury pressure in the slider LPE of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, Journal of Crystal Growth, vol.87, 1988: 161-168.
 24. Lanir M Wang C C, Vanderwyck A H B, Backside-illuminated HgCdTe/CdTe photodiodes, Applied Physics Letters, vol.34, Issue 1, 1979: 50-52.
 25. Nagahama K, Ohkata R, Nishitani K, Murotani T, Journal of Electronic Materials, vol.13, no.1, 1984: 67-80.
 26. Tranchart J C, Latorre B, Foucher C, Le Gouge Y, Journal of Crystal Growth, vol.72, 1985: 468-473.
 27. Castro C A, Tregilgas J H, Recent developments in HgCdTe and HgZnTe growth from Te solutions, Journal of Crystal Growth, vol.86, no.1-4, 1988: 138-145
 28. Tung T, Kalisher M H, Stevens A P, Herning P E, Liquid-phase epitaxy of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from Hg Solution-A route to infrared detector structures, Materials for infrared detectors and sources, Proceeding of the Symposium, Materials Research Society., Pittsburgh, PA, 1987: 321-356.
 29. Brown M, Willoughby A F W, Diffusion in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ and related materials, Journal of Crystal Growth, vol.59, Issue 1-2, 1982: 27-39.
 30. 曹秀亮, 中国科学院上海技术物理研究所硕士论文. 2006.
 31. Stephen L Price and Philip R boyd. Overview of Compositional Measurement Techniques for HgCdTe With Emphasis on IR Transmission, Energy Dispersive X-ray Analysis and optical Reflectance. *Semicond.Sci.Technol.*, 1993, 8: 842-859.
 32. K.H.Herrmann, D.Genzow, A.F.Rudolph et al. Compositional Grading in Epitaxial layers $(\text{Hg,Cd})\text{Te}/\text{CdTe}$ -Consequences for Reflectance, Transmittance and photodiodes Special Characteristics. *Super-lattices and Micro-structures*, 1991, 9(3): 275-279
 33. K.H.Herrmann, M. Happ, H. Kissel et al. A new model for the absorption coefficient of narrow-gap $(\text{Hg,Cd})\text{Te}/\text{CdTe}$ that simultaneously considers band tails and band filling. *J.Appl.Phys.* 1993, 73(7): 3486-3492
 34. (比)J.P.考林基 (J.P.Colinge) 著, 武国英等译. SOI 技术: 21 世纪的硅集成电路技术. 科学出版社. 1993.12. 59-61.
 35. 孙以材 著 半导体测试技术 冶金工业出版社 1984.10 第一版 : 56-62.
 36. R.M.A. Azzam and N.M. Bashara. *Eiillipsometry and Polarized Light*. Elsevier Science Publishers. North-Holland Personal Edition. Chapter1. 1987.
 37. 姬荣斌. II-VI族化合物半导体的分子束外延与评价. 上海技术物理研究所博士后工作报告, 1998

38. V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach. High resolution X-ray scattering from thin films and multilayers. Springer-Verlag, 1999
39. Yang Jianrong, Chen Xinqiang and He Li. Study of dislocation in HgCdTe(111)B films. Proceeding of SPIE, 2002, 4795: 76-81.
40. Bratt P R, HgCdTe heterojunctions, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol.1, Issue 3, 1983: 1687-1691.
41. Bratt P R, Casselman T N., Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol.3, Issue 1, 1985: 238-245.
42. Wang C C, Mercury cadmium telluride junctions grown by liquid phase epitaxy, Journal of Vacuum Science & Technology B, Microelectronics and nanometer Structures, vol.9, Issue 3, May 1991: 1740-1745.
43. Chu M, Wang C C, Liquid phase epitaxial growth of CdTe/Hg_{1-x}Cd_xTe Multilayers(0.3<x<0.5), vol.51, Issue 4, Journal of Applied Physics: 2255-2257.
44. M.Astle, G.Blackmore, V. Steward, D.C. Rodway, P. Kirton, The use of in-situ wash melts in the LPE growth of (CdHg)Te, Journal of Crystal Growth, vol.80,no.1, 1987: 1-8.
45. J.C.Brice, A numerical description of the Cd--Hg--Te phase diagram. Progress in Crystal Growth and Characterization. 1986,13(1):39-61.
46. 魏彦锋 王庆学 陈新强 杨建荣 何力. Hg_{1-x}Cd_xTe 液相外延薄膜的 X 射线研究[J]. 半导体学报, 2004, 25 (8) :946-950.
47. S.Bernardi, C.Ferrari, P.Franzosi. X-Ray Characterization of LPE Mercury Cadmium Telluride Journal of Crystal Growth, Vol.89 (1988): 608-611.
48. 王玉田、庄岩, 激光集锦, 1994, 4 (3): 6-16.
49. 林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理. 北京: 国防工业出版社, 1990
50. Hougen C A. Model for infrared absorption and transmission of liquid-phase epitaxy HgCdTe. J Appl Phys, 1989, 66 (8) :3763.
51. 魏彦锋 王庆学 杨建荣. HgCdTe 液相外延薄膜红外透射谱分析. 第十六届全国红外科学技术交流会/全国光电技术学术交流会论文集, 2003:114-117.
52. 王庆学 魏彦锋 杨建荣等. 液相外延 HgCdTe 薄膜组分均匀性对红外透射光谱的影响. 半导体学报 2005 26 (5) :904-909.
53. 顾仁杰, 张传杰, 杨建荣等. HgCdTe 液相外延材料组分分布的红外透射光谱评价技术. 半导体学报 (已接收, 待发表).
54. Van De Pauw L.J., A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disc of arbitrary shape, Philips Research Reports, vol.13, 1958: 1-9.
55. 刘恩科 朱秉升 罗晋生等. 半导体物理学 (第四版). 国防工业出版社. 2005.8 301-308.
56. 吴俊, 中国科学院上海技术物理研究所博士论文. 2004
57. Putley E.H., The Hall Effect and related Phenomena. Semi-Conductor Monographs. (1960, London: Butterworth).
58. Richard L. Petritz, Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface, Physical Review, vol.110, Issue 6, 1958: 1254-1262.
59. W.K.Hofker, H.W.Werner, D.P.Oosthoek, N.J.Koeman, Boron implantations in silicon: A comparison of charge carrier and boron concentration profiles, Apply Physics A: Materials Science & Processing, vol.4, no.2, 1974: 125-133.
60. Cheol-seong Kim, Makoto Sakata, Diffusion Coefficient of Selenium in Silicon by Sheet Hall

- Coefficient Measurements, Japan, Japanese Journal of Applied Physics, vol.18, 1979: 247-254.
61. S.P.TOBIN. The Relationship Between Lattice Matching and Crosshatch in Liquid Phase Epitaxy HgCdTe on CdZnTe Substrates. Journal of Electronic Materialx, 1995, 24(9): 1189-1199.
62. 许顺生 冯端 X射线衍衬貌相学[M]. 科学出版社 1987 :103-155.

发表文章

1. 焦翠灵, 赵守仁, 陈新强, 魏彦锋. HgCdTe/CdZnTe 晶格失配与 X 光衍射貌相的关系研究. 激光与红外, 2007, Vol. 37, 增刊, Page: 910-914.
2. 焦翠灵, 徐庆庆, 赵守仁, 孙士文, 方维正, 魏彦锋. HgCdTe 组分异质结的生长与表征. 半导体学报, 已接收, 待发表.

致谢

首先,我要衷心地感谢我的导师魏彦锋副研究员,在回所后的这两年的时间里对我的关心和指导。在生活中,魏老师的默默关怀和热心帮助,使我在整个研究生学习阶段,不仅感受到极大的温暖,还时常会发自内心的感动。在实验研究和论文写作的过程中,魏老师给予了我精心的指导与建议,使我在工作态度以及写作能力方面有了很大的提高。另外,魏老师平时对我的激励与肯定,严厉与温和,都使我感受至深,终生难忘。在此论文即将完成之际,谨向魏老师致以深深的谢意。

同时,感谢杨老师在学习与生活上对我的关心与教诲。杨老师严谨的治学态度、积极的创新精神以及饱满的工作热情时时刻刻影响着我,杨老师的善意批评与表扬,促使我慢慢地改正自己的不足,发现自己的优势,并不断地取得进步。杨老师的慈祥与温和,生活与学习中给予的无私帮助和热情指导,都会使我铭刻在心,并不断地激励自己,以求在以后的工作与生活中能够取得更大的进步。

感谢陈新强老师、方维政老师、林春老师等在学习、工作与生活中给予的无私帮助以及热情指导;感谢徐庆庆、赵守仁、张传杰、曹妩媚、刘从峰等在实验以及论文写作方面给予的无私帮助和有益探讨;感谢杜美容、贺志良、乔怡敏老师在学习与生活上给予的热情指导与无私帮助;感谢徐华莲、陈晓静、孙士文、王晨飞、祝海滨等在学习和工作中给予的热情帮助。

感谢刘文永、赵晨、邓屹、岳婷婷、傅详良、魏青竹、周文洪、林加木、沈晓、刘非等同学给予的无私帮助。

感谢研究生部各位老师在生活和学习上给予的无私帮助和关心。

感谢我的家人多年来对我学业的关心、支持和鼓励。

最后,感谢各位专家于百忙之中对本论文的评阅和审议。

焦翠灵

二零零八年五月