

红外探测器的新型材料——HgCdTe 晶体的生长和应用

俞 振 中

(中国科学院上海技术物理研究所)

II-VI 族化合物 HgTe 与 CdTe 能无限互溶,形成赝二元系合金 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (以后简称 HgCdTe) 晶体材料。组分 x 可以从零到 1。材料的物理性质随组分 x 的变化可连续地从半金属改变到半导体。利用 HgCdTe 材料制作的红外探测器,有很宽的波长覆盖,它的特点是:介电常数小、光吸收系数大、电子-空穴迁移率比高等。这种晶体是目前最有发展前途的一种红外探测器材料^[1]。

一、HgCdTe 晶体研究的崛起

五十年代后期以来,随着对环境温度探测的需要,人们希望能得到一种红外材料,它既能响应 8—14 μm 的红外波段,又能在 77K 以上温区工作。这就要求这种材料能具有类似 InSb 晶体的性质,具有直接跃迁的能带结构与本征的光吸收机制。1959 年,英国的 Lawson 与 Nielson 等人首先获得了 HgCdTe 晶体,并预言这种材料可制作本征型的红外探测器^[2]。这一研究成果很快引起各发达国家军事与工业部门的广泛重视,从而推动了 HgCdTe 晶体本身的迅速发展。

1965 年, Kruse 研制成功实用的 HgCdTe 光电导器件^[3,4]。至七十年代,这种器件已趋于成熟,并发展了新一代称为 Sprite 的器件。与此同时,光伏型红外探测器方面也研制成功 HgCdTe-Si 混成红外 CCD 器件。

二、HgCdTe 晶体的制备

1. 体材料的生长

多年来,人们设计了许多生长晶体的工艺,以便很好地控制 Hg 蒸气压,抑制 Cd 的分凝。布里奇曼法、淬火-固态再结晶、Te 溶剂法是目前制备 HgCdTe 晶体的三种主要工艺。

布里奇曼技术是首先被采用的一种生长 HgCdTe 晶体的方法^[5]。用这种工艺实现的结

晶过程,简单地说,就是在一个温度梯度场内让晶体向低温区缓慢移动,从而使固液界面不断向熔体扩展。布氏法生长晶体的最大缺点在于难控制晶体的纵向与横向组分均匀性。Cd 的分凝使晶锭头部与四周的组分偏大,尾部及中心的组分偏低。增大长晶速率,可改善纵向均匀性,但横向均匀性会变得更差。这是由于 HgTe 比重较大,凹形固液界面四周析出的 HgTe 将向中心聚集,并由于较快的长晶速率而被冻结在晶体内。实践证明,如在界面处附加一个高温热源,强烈的热对流可明显改善晶体的径向组分分布。为改进 HgCdTe 晶体的组分均匀性,美国的 Kruse 等人于六十年代中期发展了一种称为淬火-固态再结晶的工艺^[4]。所谓淬火,即是将处于熔融状态的 HgCdTe 料以极快的速度冻结成固态,随后在接近熔点的温度下进行固态再结晶。淬火的目的是克服 Cd 的分凝,获得均匀组分的多晶体。再结晶过程是:根据晶体自发趋向自由能较低的稳定状态的热力学原理,不稳定的多晶界面随着晶粒长大在高温下不断移动,使在淬火过程中形成的富枝蔓晶 HgCdTe 多晶体逐渐演变为单晶。目前,美国的一些单位主要仍采用这种方法制备 HgCdTe 晶体,晶体的 X 光形貌质量已与 InSb 晶体相仿。

为进一步防爆,很好地控制 Hg 压,生长大直径、高组分的 HgCdTe 晶体,美国的 Steininger 于 1975 年创造了高压回流法淬火新工艺^[6]。所谓高压回流,即是在受控高压惰性气体作用下,使 Hg 蒸气在存在温度梯度的开口石英管内不断回流,从而避免 Hg 原子外逸,保证了材料的组分配比。

为避免熔体长晶所固有的 Hg 蒸气压高和长晶温度高等缺点,日本的植田隆一等人于 1971 年报道了一种采用 Te 作溶剂的垂直区溶法生长 HgCdTe 晶体的工艺^[7]。该技术由于采用了富 Te 溶区,从而具有长晶温度低、纵

向与径向组分均匀性好与杂质含量少等一系列优点。多年来,法国固体物理研究所的 Triboulet 等人采用该工艺制备 HgCdTe 和 CdTe 等晶体,取得了成功。

2. 薄膜晶体的生长

随着多元阵列红外器件的发展, HgCdTe 晶体无论在质量、成本及器件工艺各方面已越来越不相适应。六十年代后期,法国 Marfaing 等人开始采用等温密间隙气相外延工艺制备 HgCdTe 晶膜。七十年代中期以后,液相外延 (LPE) 成为制备 HgCdTe 薄膜的一种最为成熟的技术^[9]。目前,已生长了面积达 25 cm² 的 HgCdTe LPE 晶膜,其横向组分不均匀性 $\Delta x \leq 0.002$,膜层的过渡区小于 3 μm 。国外,已用 HgCdTe LPE 晶膜研制成功了 64 × 64 元以上的面阵器件。

LPE 是一种溶液长晶过程。通常, LPE 应安排在液相线附近的固-液-气三相平衡点进行。根据相律,此时应具有二个可独立变化的自由度。实际上,相应于溶液内确定的 Hg 和 Cd 含量,外延温度、Hg 压与外延层组分均将具有确定的值。因此,在 HgCdTe 的 LPE 过程中,很好地控制 Hg 压具有重要意义。在推舟式 LPE 过程中,可采用安置附加 Hg 源或设置热屏等技术,使反应器维持一定的 Hg 蒸气压,并与溶池的平衡 Hg 压相匹配。在浸渍式外延工艺中,通常可采用 Hg 蒸气回流的技术来维持溶池内的 Hg 量。

历年来, CdTe 晶体是进行 HgCdTe LPE 的常用衬底材料。然而,由于 CdTe 与 HgCdTe 晶体的晶格常数差异较大,使外延界面存在大量失配位错。实验表明, CdZnTe 与 CdSeTe 晶体的晶格常数可调配得与 HgCdTe 十分接近。因此,采用这些晶体作外延衬底,能使失配位错降低 2—3 个数量级。最近,国外有人采用白宝石片上外延 CdTe 作衬底,制备了大面积高质量的 HgCdTe 薄膜。他们认为,与 CdTe 晶体衬底相比,这种外延结构具有杂质含量低、缺陷分布均匀等优点。

八十年代起,分子束外延 (MBE)、金属有

机化合物气相沉积 (MOCVD) 等气相外延工艺已被作为制备平整优质的 HgCdTe 晶膜的更为重要的研究方向。与 LPE 工艺相比,气相外延具有生长温度低,界面互扩散少,表面平整,利于生长多层薄膜结构等优点。

有关 HgCdTe MBE 工作,首次报道于 1981 年。该工艺的一个独特优点是能采用多种谱议随时监控长晶过程。法国 Faurie 等人使用分别盛有 Te, Cd, Hg 的三个泻流炉,在 (111) 和 (100) 取向的 CdTe 衬底上生长了优质的 HgCdTe MBE 晶膜^[9],生长时衬底温度控制在 120—180℃ 范围,外延膜组分为 $x \approx 0.2$ 。n 型 MBE 晶膜的电子浓度可低至 $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$,电子迁移率高达 $1 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。用这些晶膜研制的光伏器件,峰值探测率 D_3 可达 $3.5 \times 10^{10} \text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 。与 MBE 比较,目前认为 MOCVD 生长 HgCdTe 薄层成本低,产额高,是一种很有潜力的长晶工艺。英国的 Mullin 等人于 1981 年首次报道了 MOCVD 生长 HgCdTe 晶膜的装置、生长过程与结果^[10]。他们利用一台气流装置,向加热的 CdTe 衬底通以 $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ 与 Hg 和 H_2 的混合气体。在高温下, $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ 发生热分解,分解的 Cd 与 Te 结合成 CdTe, Te 与气流中的 Hg 原子结合成 HgTe,沉积在衬底上。最近,美国 Smith 等人采用 MOCVD 技术获得了电子浓度低至 $4 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$,界面互扩散小于 1 μm 的 n 型晶膜,衬底面积达 18 cm²。然而,由于 MOCVD 的研究工作刚刚开始,要制备高质量的 HgCdTe 外延膜,尚有大量问题需要研究。

三、HgCdTe 晶体材料的研究动向

1. 短波 HgCdTe 材料的开拓

如上所述,开拓长波红外探测器,曾是 HgCdTe 晶体研究崛起的动力。然而,近几年来,随着光纤通信的发展,响应于近红外波段的富 Cd 的 HgCdTe 晶体材料的制备技术与特性研究受到关注^[11-13]。实验指出,由于光纤材料在 1.3 μm 与 1.55 μm 二个波段具有较低的传

输损耗,因此发展响应于这二个波段的低噪音、高优值的红外探测器已成为开拓远距离光纤通信的关键。Ge 与 GaInPAs/InP 的雪崩二极管首先在该领域获得了应用。但是由于富 Cd 的 HgCdTe 晶体具有合适的禁带宽度,很低的本征载流子浓度、小的带隙温度系数,以及与禁带宽度相匹配的自旋轨道分裂能量,因此这种材料十分适合于制作优质的光通信雪崩二极管。与 Ge 及 GaInPAs/InP 等雪崩二极管相比较,富 Cd 的 HgCdTe 二极管具有更高的量子效率、更低的暗电流与过剩噪音。近来,这种器件已在欧洲与美国应用成功。法国以响应于 $1.3\mu\text{m}$ 的 HgCdTe 光敏二极管作为接收器,分别在相距二十多公里的几个城市之间进行了无中转的光纤实验性通信,取得了满意的结果。通信的误码率与信息容量均十分理想。实验指出,这种器件稳定性很好,器件在 100°C 高温条件下,连续工作 5000 小时,暗电流没有明显增加。

由于富 Cd 的 HgCdTe 晶体熔点较高,考虑到高的 Hg 蒸气压,原则上不太合适用熔体方法生长这种晶体。Triboulet 等人用移动热区法(以 Te 作溶剂)生长了 $x = 0.7$ 的高质量 HgCdTe 晶体,晶体直径为 30—40mm,径向与纵向组分不均匀性分别为 0.02 与 0.002。也许,液相外延是制备优质富 Cd 的 HgCdTe 晶体的更为合适的工艺。最近,法国 Janik 等人采用浸渍工艺,研制了横向不均匀性低达 0.005 的 HgCdTe ($x = 0.7$) 外延膜,并已用此晶膜制成了优质的光伏器件。

2. CdTe-HgTe 超晶格

早在 1979 年, Schulman 等人曾预言^[13], HgTe-CdTe 超晶格将作为一种极为重要的红外探测器材料受到人们重视。此后,有人对这种结构从理论上进行了研究。1983 年, Guldner 用 MBE 技术首次获得了 HgTe-CdTe 的超晶格结构^[14]。

所谓 HgTe-CdTe 超晶格,即是在 CdTe 等衬底上交替地生长 HgTe 与 CdTe 的薄膜。如将每一个周期内 CdTe 的原子层数与 CdTe

及 HgTe 的总原子层数之比定义为 x ,那么与 HgCdTe 晶体相似,可以证明 HgTe-CdTe 超晶格的禁带宽度 E_g 随 x 值的增大而增大。研究进一步指出,具有最少原子层数的超晶格,其禁带宽度与同一 x 值的 HgCdTe 晶体相似。然而,随着 HgTe 原子层数的增加,虽然 x 值不变,但 E_g 值也将大幅度地减小。例如对于 $x = \frac{1}{3}$ 的超晶格,在每一个周期内,当 HgTe

为二个原子层(即 CdTe 为一个原子层)时, $E_g \sim 0.296\text{eV}$,此值与同一组分的 HgCdTe 晶体相近。但当 HgTe 原子层数增至 8(此时 CdTe 原子层数应为 4)时, HgTe-CdTe 超晶格的 E_g 值将迅速降至 0.03eV 以下。

与 HgCdTe 合金材料相比,在某种情况下, HgTe-CdTe 超晶格可能是一种更为优越的红外探测器材料。研究指出,对于长波红外器件,大的隧道电流与难于精细地控制的响应波段,是 HgCdTe 晶体的二个主要缺点。但是,从下面的讨论可知,采用 HgTe-CdTe 超晶格能有效地解决这些问题。

首先,对于 HgCdTe 晶体,当 $x \sim 0.16$ 时,峰值响应波长 λ_c 与组分 x 的关系趋向发散。对于 $x = 0.205$ 的 HgCdTe 晶体, 77K 时的峰值响应波长 $\lambda_c = 12.16\mu\text{m}$ 。但当 $x \rightarrow 0.16$ 时, $E_g \rightarrow 0$, $\lambda_c \rightarrow \infty$ 。因此,对于长波红外探测器,必须严格地控制晶体组分,否则 x 值的微小偏差将会引起 λ_c 的明显漂移。然而,对于 HgTe-CdTe 超晶格结构,仅当 HgTe 的原子层数趋于无穷大时, E_g 值才趋近于零。就是说,对于有限的 HgTe 厚度 d , λ_c 与 d 的关系不趋于发散。对应于一个确定的 λ_c 值,对 d 的控制精度要低得多。例如,要求 λ_c 的控制精度为 $12 \pm 2\mu\text{m}$,对于 HgCdTe 晶体,必须满足条件 $\frac{\Delta x}{x} < \frac{1}{20}$,而对于 HgTe-CdTe 超晶格,只

要满足条件 $\frac{\Delta d}{d} < \frac{1}{7}$ 就可以了。对于更长波长响应的探测器,其差异将更悬殊。

其次,计算表明, HgCdTe 晶体的有效质

量随响应波长增大而迅速减小。反之,对于 HgTe-CdTe 超晶格,垂直于界面的电子有效质量随响应波长的增大迅速增大。更有意义的是,相应于同一波长, HgTe-CdTe 超晶格的电子有效质量比 HgCdTe 晶体的值大数十倍, $\frac{m^*}{m_0} \sim 0.1-0.25$ 。而且,响应波长越长,差异也越大。这一优点有助于减小用它制备的光伏器件的 P 区扩散电流。同时,带间隧道电流也随有效质量的增大而变小。进一步的计算还指出, HgCdTe 合金的电子隧道长度随 E_g 的减小很快增加,可从 30 Å 增至 300 Å。但是,对于 HgTe-CdTe 超晶格,隧道长度基本上不随 E_g 变化。因此可以认为,用 HgTe-CdTe 超晶格材料制备光伏型红外探测器,对减小隧道电流与扩散电流将是十分有利的。

近三年来,各种层厚的 HgTe-CdTe 超晶格结构的长晶试验的进展表现在:界面扩散深度已小于 40 Å,吸收系数已高达 10^4cm^{-1} ,这为进一步的器件研制奠定了好的基础。

3. 新的汞基混晶材料的研究

除了较大的分凝效应外,最近的研究指出, HgCdTe 晶体内 Cd 原子的存在是造成 HgCdTe 晶体机械性能不良和电学特性不稳定的重要因素。根据 Harrison 等人提出的键稳定模型, Hg-Te 原子之间的束缚较弱,具有较大的金属键性,而 Cd-Te 之间的结合很强,具有较强的离子键性。当 HgTe 与 CdTe 形成合金时,由于电荷从 CdTe 向 HgTe 键的反键状态转移,使 Hg-Te 之间的束缚变得更弱。此外,计算指出,半导体的位错能与键长的 9 次方成反比,硬度与键长的 5—11 次方成反比。对于 HgCdTe 晶体,由于 CdTe 的键长 (2.804 Å) 大于 HgTe 的键长 (2.797 Å),使形成 HgCdTe 合金时, Hg-Te 键将变得更长,从而使晶体内金属空位与位错等缺陷的形成能变得更低,这会降低晶体的机械强度与稳定性。

近来,人们正致力于寻求其他元素,来替代 HgCdTe 晶体内的 Cd 和 Te 原子,形成一些新的三元 Hg 基混晶材料,以便研制比 HgCdTe

具有更佳性能的红外晶体。Arden Sher 等人推广了 Harrison 的方法^[15],计算了 HgTe 与某些 II—VI 族化合物形成合金后所产生的能量与键长变化^[16]。他们指出, CdTe, HgS, HgSe 均使 HgTe 的键合变弱,而 ZnTe 可增大 HgTe 的键合力,使其变得较为稳定。这是因为形成 HgZnTe 合金时,不存在从 Zn 原子向 Hg 原子的净电子转移。此外,由于 ZnTe 的键长 (2.643 Å) 比 HgTe 的短得多,因此 HgZnTe 晶体内位错等缺陷的形成能也将相应增大,减缓了位错环的形成与攀移趋向,机械性能显著改善。与 HgCdTe 晶体相似, HgZnTe 晶体的禁带宽度也随组分 x 变化。当 $x \sim 0.16$ 时, $E_g = 0.1 \text{eV}$ 。实验指出,对应于相同的禁带宽度, HgZnTe 与 HgCdTe 晶体具有完全相似的电学与光学特性。二者相比较,可以相信, HgZnTe 有可能成为更为优良的红外探测器材料。

半磁半导体 HgMnTe 可能是很有发展前途的另一种重要的红外探测器材料^[17]。虽然 Mn 不属于 II 族元素,但当 MnTe 含量不高于 0.35 时, HgMnTe 也可形成与 II—VI 族化合物相同的优质的闪锌矿结构晶体。它的能带结构、电学与光学特性与 HgCdTe 极为相似。原则上说,凡可用 HgCdTe 晶体实现的应用,均能用 HgMnTe 材料替代。与 Cd 相比, Mn 与 Hg 之间的 s 价电子具有更大的能量差异,这使 HgMnTe 的 E_g 值随组分 x 的变化速度比 HgCdTe 晶体大得多。为获得 $E_g \approx 0.1 \text{eV}$ 的材料,对于 HgCdTe 晶体, $x \approx 0.22$,而对于 HgMnTe 晶体, x 值仅为 0.11,这对于晶体生长与减小无序散射可能均是十分有利的。

HgMnTe 作为红外探测器材料,至少有二点正受到人们越来越大的关注: (1) 考虑到 Mn 与 Cd 的化学性质差异很大, HgMnTe 晶体内的原子结合状态肯定也有较大变化。与 HgCdTe 晶体相比, HgMnTe 晶体的稳定性与机械性能有可能获得改善。(2) 由于 Mn 作为磁性离子存在于晶体内,在磁场作用下,这种晶

(下转第 266 页)