

热壁外延与 IV - VI族半导体红外器件*

杨玉琨 李冬妹 陈海勇 于 三 邹广田

(吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130023)

摘 要 文章介绍了热壁外延(HWE)技术及其应用.主要介绍了用热壁外延技术制作的几种 IV - VI族半导体红外探测器和激光器,介绍了这方面国际上近年来的一些新进展,同时也介绍了我们自己的工作.

关键词 热壁外延, IV - VI族半导体, 红外探测器, 红外激光器

HOT WALL EPITAXY AND IR DEVICES MADE OF IV- VI SEMICONDUCTORS

Yang Yukun Li Dongmei Chen Haiyong Yu San Zou Guangtian

(National Laboratory of Super Hard Materials, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Hot wall epitaxy (HWE) technology and its application are described, with emphasis on several kind of IR detectors and lasers made by HWE. New developments in this field including our own work are presented.

Key words hot wall epitaxy, IV - VI semiconductor, IR detector, IR laser

现在,人们对半导体薄膜和异质结构材料很感兴趣,因为能用它们做出性能优良的电子器件,特别是光电器件.生长这类材料的技术主要是分子束外延(MBE)和金属有机化学气相沉积(MOCVD).但是这两种技术设备昂贵,工艺复杂,而热壁外延(hot wall epitaxy, HWE)设备简单,工艺简单^[1].我们^[1,2]对通用的HWE装置作了重大简化,使之更加简单.由于HWE是在接近热力学平衡条件下进行外延生长,因而能生长出晶体结构完美的单晶外延层.我们已用这种技术和自制的简化的HWE装置,生长了几种II - VI和IV - VI半导体薄膜^[3-5],异质结^[6,7]和超晶格^[8].

我们的HWE外延炉温度不高(不超过700℃),设备的极限真空度只有 1×10^{-4} Pa,还没有成分、晶体结构和膜厚的原位监测装置,但

是它却能胜任IV - VI族半导体材料的外延生长.这是因为:

(1) PbTe等铅盐化合物和Eu、Sr等元素在500—600℃便有较高的蒸汽压,易于加热蒸发,因而外延炉的温度不必很高;

(2) HWE炉内有大量的蒸发源的蒸汽,因而炉内残余气体的分压强比炉外真空环境要低得多,即炉内保持更清洁的环境^[1];

(3) 在室温下对PbS、PbSe和PbTe的(100)面充以 1×10^9 L(朗缪尔)的氧,氧的粘附系数分别为 4×10^{-13} , 4×10^{-11} 和 4×10^{-9} ,而砷稳的GaAs(100)面则为 10^{-6} ,即铅盐IV - VI族半导体氧的粘附系数至少比III - V族化合物

* 集成光电子国家重点联合实验室资助项目

1999 - 01 - 13 收到初稿, 1999 - 06 - 07 修回

低 3 个数量级,因而对真空度要求不苛刻;

(4) IV - VI 族化合物的离子键强,加热蒸发时不易离解,因而外延层的成分易于控制;

(5) 在 HWE 炉中,外延层的生长速率主要由蒸发源的温度决定,可以低到 $1\mu\text{m}/\text{h}$,蒸发源的温度恒定,外延层的厚度就由生长时间决定,我们通过生长时间精确控制外延层厚度,用 HWE 技术生长出 PbTe/PbSnTe 超晶格^[8].

用 IV - VI 族窄带半导体制作红外探测器已有几十年,但是这类材料同硅的晶格失配大,热膨胀系数相差也大,如 PbTe 和 Si 的晶格失配高达 17%,热膨胀系数相差 10 倍,因而人们认为不可能在硅上外延生长这类材料,而是用 BaF₂ 和 KCl 等单晶作衬底,这样就不可能实现光电集成.而且 IV - VI 族半导体的介电常数非常大,用这种材料制作的红外探测器响应太慢,因而 70 年代后期以来被碲镉汞(MCT)材料所取代.

MCT 等 II - VI 族窄带半导体材料难制备,稳定性差, Hg - Te 键的结合力弱,带来器件工艺中的一些困难问题.而 IV - VI 族窄带半导体材料易制备,稳定性好,没有处理汞的困难.用这种材料制作的红外探测器量子效率高,其灵敏度可以同 MCT 材料制作的器件相比较,甚至还要高些,而且器件的噪声低.可以通过掺杂锡、铟等元素来改变能隙,制作出覆盖 3 - 12 μm 的红外探测器. IV - VI 族半导体易于制作出大面积性能均匀的材料,以适应制作列阵的需要,所以近年来人们又开始关注 IV - VI 族窄带半导体.

为了在硅衬底上制作铅盐 IV - VI 族半导体红外探测器,以便和硅 CCD 相结合而发展成单片红外成像器件,必须克服在硅上外延生长 PbTe 和 PbSe 等 IV - VI 族半导体材料的困难. Masek 等人^[9]用 MBE 技术在 Si(111) 衬底上生长 CaF₂ - SrF₂ - BaF₂ 缓冲层,然后用 HWE 技术外延生长 PbTe,再镀上 Pb,做出了 Pb - PbTe 肖特基结红外探测器,295 K 温度下的探测率 D^* 达到 $2 \times 10^9 \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$,并制作出了线列阵.1993 年, Boschetti 等人^[10]用 HWE 技

术在硅上生长了 CaF₂ - BaF₂ 缓冲层,再外延生长 PbTe,制作出了 PbTe 的 p - n 结和 Pb - PbTe 肖特基结红外探测器,80 K 温度下的探测率 D^* 分别达到 $1.69 \times 10^{10} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 和 $1.79 \times 10^{10} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$. 这样便借助缓冲层克服了在硅上外延生长 IV - VI 族窄带半导体的困难.凝视焦平面列阵对响应时间要求相对放宽, IV - VI 族半导体完全能满足要求,因而近年来用 IV - VI 族窄带半导体制作红外探测器的研究工作又开始活跃起来.

近年来,人们开始试探直接在硅上外延生长 IV - VI 族半导体.我们^[2,11]用自制的简化的 HWE 装置在 Si 衬底上直接外延生长了 PbTe 单晶外延层,制备了 PbTe/Si 异质结. Müller 等人^[12]研究在硅上直接外延生长 PbSe. Ugai 等人^[13]用 HWE 技术在 Si(100) 衬底上生长出 PbTe(100) 单晶薄膜.1991 年, Scott 等人^[14]预言,可用 n - PbTe/p - Si 异质结制作成量子效率达到百分之三十几的中红外探测器.在他们的启发下,我们研制了 n - PbTe/p - Si 异质结中红外探测器,室温下量子效率达到 21%,探测率 D^* 达到 $1.6 \times 10^9 \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$.

1987 年, Jantsch 等人^[16]用 HWE 技术生长了 PbTe 掺杂超晶格,并制作成功光电导红外探测器.红外光照射产生的电子和空穴被分别限制在 n 型和 p 型层内,难于复合,使载流子寿命增加两个数量级,显示了极好的光电导响应,在 80 K 温度下峰值探测率 $D^* \geq 8 \times 10^{10} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$.

中远红外激光器在高分辨红外光谱、大气污染监测和工业生产过程的控制与监测等领域有着广泛的应用.近年来,随着红外光纤研究工作的进展,可望实现低损耗的远距离光纤通信.氟化物玻璃光纤的损耗比普通玻璃光纤低两个数量级,其最低损耗波长约为 3 μm ,因此要研制此波长的红外激光器,作为这种光纤通信的光源.实现 2 - 5 μm 波段激光输出最有希望的材料是 IV - VI 族铅盐化合物和 III - V 族的 GaSb 基化合物.在 2 - 2.5 μm 波段, III - V 族半导体激光器取得了较好的进展,但制作波长

更长的激光器, IV - VI族半导体就是最可用的材料,而且用这种材料制作的激光器具有谱线极窄和可调谐等优点,因而越来越受到人们的重视.

前些年人们就用 HWE 技术,用 PbTe, PbSe和 PbSnTe 等材料制作成功红外激光器.它们的输出波长为 6—30 μm ,工作温度都低于 200K.近年来报道了采用 PbEuTe, PbSrSe 和 PbSrS 等材料制作的激光器,这类激光器的输出波长为 2—8 μm .由于有效的载流子限制和较小的俄歇复合,它们的脉冲工作温度已经超过 200K.为了降低阈值电流和进一步提高工作温度,人们采用多量子阱(MQW)结构.因为在多量子阱中,为实现粒子数反转所要注入的载流子密度很小,而光学增益较大.

Pb_{1-x}Eu_xS 和 Pb_{1-x}Sr_xS 等材料的能隙随着 EuS 或 SrS 含量的增加很快增大,但晶格常数却不明显增大,同 PbS 接近匹配. Eu 等元素扩散系数小,有利于形成突变异质结. Ishida 等人^[17]于 1994 年用 HWE 技术制作了 PbSrS/PbS 多量子阱激光器.他们用 HWE 技术首先在 PbS 衬底上外延生长一层 PbS(2 μm),然后生长 Pb_{0.97}Sr_{0.03}S 限制层(2 μm)和用来作光学限制的 Pb_{0.98}Sr_{0.02}S 层(0.35 μm),再外延生长 MQW 有源区(0.3 μm).它是由 10 个周期的 Pb_{0.98}Sr_{0.02}S(200 Å)/PbS(100 Å) SL 构成.接着在有源区上外延生长 Pb_{0.98}Sr_{0.02}S(0.35 μm)和 Pb_{0.97}Sr_{0.03}S(2 μm)限制层,然后做成条形激光器,宽 50 μm ,长 300 μm .它的脉冲工作温度达到 255K(2.8 μm),这是报道过的以 PbS 为基的

激光器的最高工作温度.

参 考 文 献

- [1] 杨玉琨,孟庆巨,吴连民.物理,1990,19:494—496
- [2] Yang Yukun, Li Wenming, Lu Lei *et al.* Journal of Crystal Growth,1996,165:70—74
- [3] Yang Yukun, Wu Lianmin, Meng Qingju *et al.* Chinese Journal of Infrared & Millimeter Waves,1991,10:63—66
- [4] 杨玉琨,孟庆巨,杨慧等.吉林大学自然科学学报,1991,(1):51—54
- [5] 杨玉琨,杨易,赵斌等.发光学报,1992,13:249—255
- [6] Yang Yi, Yang Yukun, Li Wangcheng *et al.* Journal of Crystal Growth,1996,158:455—458
- [7] 杨玉琨,熊欣,李文明等.真空科学与技术,1995,15:343—346
- [8] 杨玉琨,李文明,熊欣等.辽宁大学学报自然科学版,1996,23:26—30
- [9] Masek J, Maissen C, Zogg H *et al.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research,1990,A 288:104—109
- [10] Boschetti C, Rappal P H O, Ueta A Y *et al.* Infrared Phys.,1993,34:281—287
- [11] 杨玉琨,李文明,于磊等.半导体学报,1995,16:594—597
- [12] Müller P, Fach A, John J *et al.* J. Appl. Phys.,1996,79:1911—1916
- [13] Ugai Y A, Samoylov A M, Sharov M K *et al.* Thin Solid Films,1998,336:196—200
- [14] Scott G, Mercer D E, Helms C R. J. Vac. Sci. & Technol.,1991,B 9:1781—1784
- [15] Yang Yukun, Li Wenming, Yu Lei *et al.* Infrared Physics & Technology,1997,38:9—12
- [16] Jantsch W, Lischka K, Eisenbeiss A *et al.* Appl. Phys. Lett.,1987,50:1654—1656
- [17] Ishida A, Sakurai N, Alkawa K *et al.* Solid State Electronics,1994,37:1141—1144