

文章编号: 1672-8785(2024)09-0001-06

分子束外延中波/中波双色 HgCdTe 材料研究

李 震 王 丹 邢伟荣 王 丛 周 睿 折伟林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 采用分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)法制备了高质量的 npn 型中波/中波双色 HgCdTe 材料。利用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)、二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)、X 射线双晶衍射仪(X-Ray double-crystal Diffractometer, XRD)分别测试了材料组分、厚度、元素分布和平均半峰宽等参数。结果表明, 材料底部 n 型吸收层的碲镉汞组分为 0.318, 厚度为 7.15 μm ; p 型层的组分为 0.392, 厚度为 2.47 μm ; 顶部 n 型吸收层的组分为 0.292, 厚度为 4.71 μm 。As 掺杂浓度约为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, In 掺杂浓度为 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 平均半峰宽约为 95 arcsec, 表明该材料具有良好的质量。利用聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、X 射线能谱仪(Energy-Dispersive X-ray spectrometer, EDX)测试表征了 HgCdTe 外延材料表面缺陷的形貌, 确认缺陷主要受生长温度和 Hg/Te 束流比等生长参数的影响。

关键词: HgCdTe; 表面缺陷; 原位掺杂

中图分类号: TN215; TB30 **文献标志码:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.09.001

Study on Medium-Wave/Medium-Wave Two-Color HgCdTe Materials by Molecular Beam Epitaxy

LI Zhen, WANG Dan, XING Wei-rong, WANG Cong, ZHOU Rui, SHE Wei-lin

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: High-quality npn medium-wave/medium-wave two-color HgCdTe materials were prepared by molecular beam epitaxy. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and X-ray double-crystal diffractometer (XRD) were used to test the material composition, thickness, element distribution, average half-peak width and other parameters. The results show that the HgCdTe composition of the bottom n-type absorption layer is 0.318 with a thickness of 7.15 μm , the composition of the p-type layer is 0.392 with a thickness of 2.47 μm , and the composition of the top n-type absorption layer is

收稿日期: 2023-10-19

作者简介: 李震(1995-), 男, 北京人, 工程师, 主要从事 MBE 硅基碲镉汞工艺研究。

E-mail: 15810084630@163.com

0.292 with a thickness of 4.71 μm . The As doping concentration is about $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, the In doping concentration is $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, and the average half-peak width is about 95 arcsec, indicating that it has good quality. The surface defects of the HgCdTe epitaxial layer were characterized by focused ion beam (FIB), scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) tests. It is confirmed that the defects are mainly related to growth parameters such as growth temperature and Hg/Te beam-current ratio.

Key words: HgCdTe; surface defect; in-situ doping

0 引言

HgCdTe 是一种制备红外探测器的性能优异的材料,是由 HgTe 和 CdTe 组成的连续固溶体。通过调节材料组分(CdTe 的含量),其禁带宽度在 -0.3 eV (半金属)至 1.6 eV (半导体)之间连续可调,响应波长覆盖整个红外波段。双色红外焦平面探测器是典型的第三代红外设备产品。与单色红外探测器相比,双色红外探测器探测的背景与目标对比度差异明显,可以提高人工干扰和复杂背景干扰下的目标识别能力^[1]。在现代战场中,一定波段内的目标发射率与环境差距较小时会导致对目标探测的对比度下降。与单色中波红外器件相比,中波/中波双色探测器具有更多的功能,比如在远程宽范围环境条件下更好地区分目标和背景杂波^[2-4]。

Si 基双色 HgCdTe 材料可通过对不同材料组分的调整,达到探测多个波段红外信号的目的。因此,为了满足不同组分的 HgCdTe 材料的生长条件,需对相关生长条件进行研究。对于具有不同响应波段的两个 pn 结,为了防止光生载流子导致不同波段之间的串音,需在两个吸收层之间生长高组分阻挡层。阻挡层不仅减少了串音的产生,还对整体材料质量有一定的影响。由于阻挡层要求生长组分高、厚度薄,考虑到其在结构中的位置,很难确定高质量阻挡层的生长条件^[5]。

本文通过设计不同的材料结构对生长条件进行了优化,并制备出高质量的具有 npn 结构的 3 in Si 基中波/中波双色 HgCdTe 材料;同时研究了中波/中波双色 HgCdTe 外延层表面缺陷的类型和形成原理以及缺陷与生长条件之

间的关系^[6]。

1 实验

采用 MBE 系统制备中波/中波双色材料。该系统配有 CdTe 源、Te 源和阀控 Hg 源、As 源、In 源。具体步骤如下:在 Si 基 CdTe 衬底材料上分别外延生长底部 In 掺杂中波 HgCdTe 吸收层、高组分 As 掺杂 HgCdTe 阻挡层、顶部 In 掺杂中波 HgCdTe 吸收层,如图 1 所示。由于阻挡层生长条件要求及其在结构中的位置,阻挡层的生长质量会影响整个双色材料的晶体质量。阻挡层采用平面直接掺杂的方法进行 As 掺杂,在生长 HgCdTe 材料时直接打开 As 源挡板,当 HgCdTe 材料生长结束时关闭所有源的挡板。

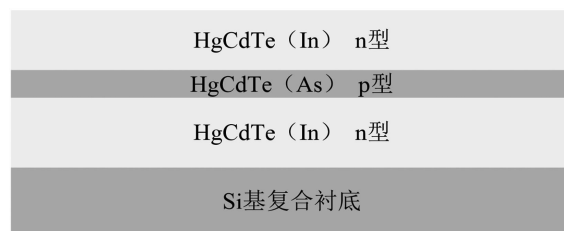


图 1 双色 HgCdTe 材料的结构示意图

HgCdTe 材料组分的稳定控制以及能否重复外延是材料制备的一大考验。为了获得性能良好的中波/中波双色 HgCdTe 材料,需要精确控制生长条件。其中,束流控制的精确性以及生长温度的稳定性和准确性对 HgCdTe 材料质量至关重要。

使用反射式高能电子衍射仪(Reflective High Energy Electron Diffractometer, RHEED)对外延片在外延时的表面状态进行监测,通过衍射出的不同条纹形态确定生长温度的准确性以及束流的稳定性。利用 FTIR 测试掺杂

HgCdTe 外延片的组分和厚度。使用 XRD 测试半峰宽, 表征外延质量。利用 SIMS 测试表征掺杂水平和掺杂元素面分布。使用光学显微镜和 SEM 表征 As 掺杂 HgCdTe 外延片的表面缺陷种类和分布情况, 并利用 FIB 获得缺陷横截面; 使用 EDX 测试缺陷元素。通过分析上述测试结果, 可对生长温度和束流状态进行调整和优化。

2 实验结果分析

双色 HgCdTe 材料结构复杂。不同吸收层、阻挡层由于组分不同、掺杂元素不同, 需要的生长参数不同。生长参数的不匹配极易导致缺陷的产生。对于 MBE 外延技术来说, 其原理是通过对束源炉加热, 使其中的原料蒸发出原子束或分子束, 不断地在衬底上进行多层沉积。所有的材料外延过程均需要在超高真空环境下进行。材料组分是在此过程中通过调整不同原料蒸发的比值来确定的。对于 HgCdTe 材料就是利用 Te 与 CdTe 的比值确定材料组分。通过调节不同束流源的温度, 可间接确定组分配比。材料的可重复性外延需要对束流源能否长时间稳定地输出束流进行监控。所以每次正式外延前都需要进行束流校正, 并且校正前需要进行 1 h 以上的除气, 尽可能使束流稳定。因此, 准确测量各束流源的束流以及如何准确控制对生长多层膜结构 HgCdTe 材料至关重要。

HgCdTe 材料制备主要包括生长过程参数设置、Hg/Te 和 CdTe/Te 比值的设定。Cd-

Te/Te 比值确定生长的 HgCdTe 组分, 可以使用相关公式计算。借鉴中波 HgCdTe 材料工艺的经验, 设计了阻挡层工艺。相对于束流值的稳定控制, 外延温度的精确控制对材料质量的变化也会产生很大的影响。对于 HgTe 晶体生长来说, 过高的温度会导致 Hg 的粘附系数下降, 进而使 Hg 原子脱离出去。此时, 晶体结构中会有大量 Te 原子残留, Te 原子的堆积会形成多晶。为了弥补这一问题, 在控制温度的同时也需使外延过程中具有高汞压的环境。而当生长温度过低时, 表面多余的 Hg 会和 Te 原子形成双晶结构, 影响材料质量。因此, 为了避免多种因素对晶体质量的影响, 我们固定了阻挡层生长过程中的 Hg/Te 比值, 只通过改变生长温度获得适合阻挡层生长的材料过程。

2.1 生长温度调控

由于使用的硅基复合衬底与背面热偶不接触, 且 CdTe 和 HgCdTe 表面的发射率存在较大的差异, 因此在生长初期, 表面发射率变化会导致样品表面的温度发生改变。这个温度变化远远超出了 HgCdTe 的生长窗口, 因此需在适当的温度下设置曲线^[7]。HgCdTe 材料质量对生长温度非常敏感, 其最佳生长温度通常在 185℃~190℃之间, 温度过高或过低都会导致生长失败。在双色 HgCdTe 材料生长过程中需通过 RHEED 在线观测, 对生长温度进行实时调整。图 2(a)所示的 RHEED 图像是在适当的温度条件下获得的。从中可以看到二维层状生

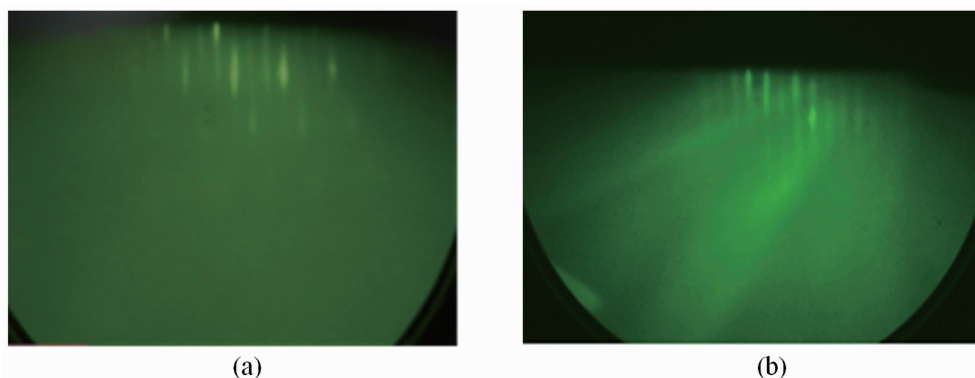


图 2 (a)温度适当条件下的 RHEED 图像; (b)生长完成后的 RHEED 图像

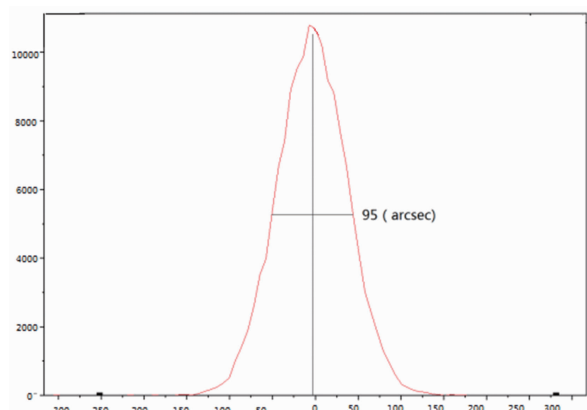


图 3 X 射线双晶衍射半峰宽测试图

长模式下清晰的线状条纹,表明生长过程中生长条件适合各波段生长高质量的 HgCdTe 晶体。在生长过程中通过控制衬底温度,可以使生长持续进行。图 2(b)为生长完成后的 RHEED 图像。

2.2 晶体质量表征

X 射线双晶衍射是研究材料晶体质量的重要手段,材料双晶摇摆曲线的半峰宽度可用于衡量晶体质量。晶体的完整性可以从双晶衍射曲线来加以判断。采用逐点测量双晶衍射的方法,获得样品不同点的双晶摇摆曲线。图 3 是 X 射线双晶衍射半峰宽测试图。结果表明,平均半峰宽约为 95 arcsec;摇摆曲线基本对称,没有多峰出现说明晶体质量较好。

2.3 组分及厚度测试

FTIR 测试材料的具体参数见表 1。硅基复合衬底的厚度约为 7 μm ;底层生长组分为 0.318 的 n 型吸收层(HgCdTe)的厚度为 7.15 μm ; p 型组分经测试分析为 0.392,厚度为 2.47 μm ;顶层 n 型吸收层的组分为 0.292,厚度为 4.71 μm 。

2.4 电学性能测试

SIMS 结果如图 4 所示。通过优化工艺控制,分析出掺杂浓度异常的原因在于生长温度变化以及 As 对温度的敏感性,解决了材料 As 掺杂浓度不均匀的问题。生长的 npn 双色 HgCdTe 材料的 As 掺杂浓度通过 SIMS 测试得出(结果见图 4)。异质结中的 As 掺杂浓度均在 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右, In 掺杂浓度为 4×10^{15}

cm^{-3} ;浓度分布较为均匀,掺杂浓度与傅里叶测试结果基本一致。

对于 MBE 生长的 HgCdTe 材料,由于生长温度较低, CdTe 缓冲层与 HgCdTe 外延层之间的互扩散区可以忽略不计,纵向组分基本上是均匀的。

2.5 表面缺陷控制

HgCdTe 材料表面的宏观缺陷密度会对 HgCdTe 红外探测器的最终性能产生直接影响。表面缺陷密度的控制由生长温度和源束流配比决定。这些参数的变化会使生长窗口产生偏差,引起不同类型缺陷的大量生成。

图 5 所示为用光学显微镜观察到的表面形貌。优化后的缺陷表征方法为光学显微镜方法。在材料表面选取多个视场后进行统计加权平均,通过计算得出表面缺陷密度数据。结果显示,所制备材料的缺陷密度在 500 cm^{-2} 以内。

表面缺陷是导致盲元增加的主要因素。缺陷还会使其周围的位错增殖,导致暗电流增大。随着焦平面器件的波长向长波发展,缺陷问题产生的影响更为显著^[8]。缺陷包括孔洞和其他的大缺陷,缺陷的形状通常是三角形或菱形。这些缺陷的大小和外观取决于起始点和生长条件。在顶层 In 掺杂中波 HgCdTe 吸收层设计中,缺陷可能更复杂,因为成分和掺杂变化需要调整 CdTe/Te 比值和衬底温度,以保持最佳的生长条件。

利用 SEM 观察制备的双色 HgCdTe 材料表面。图 6 所示的凹坑形貌缺陷是 MBE 生长 HgCdTe 材料中由于 Hg 缺乏而产生的一种主要结构缺陷。当 Hg/Te 束流比稍低或生长温度稍高时,凹坑形貌缺陷的产生越明显^[6]。从图 7 中可以看出,根据 EDX 面扫结果,缺陷区域的 Hg 含量远低于正常表面的 Hg 含量。Aoki T 等人^[9]的研究表明,导致 HgCdTe 外延层中表面坑缺陷的主要原因是在 Hg 缺乏的生长环境下 Te 会优先成核并开始生长。

表 1 测试材料参数

名称	组分	厚度	SIMS 测试浓度
HgCdTe (In)	0.292	4.71 μm	$4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
HgCdTe (As)	0.392	2.47 μm	$3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
HgCdTe (In)	0.318	7.15 μm	$4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Si 基复合衬底	—	7 μm	—

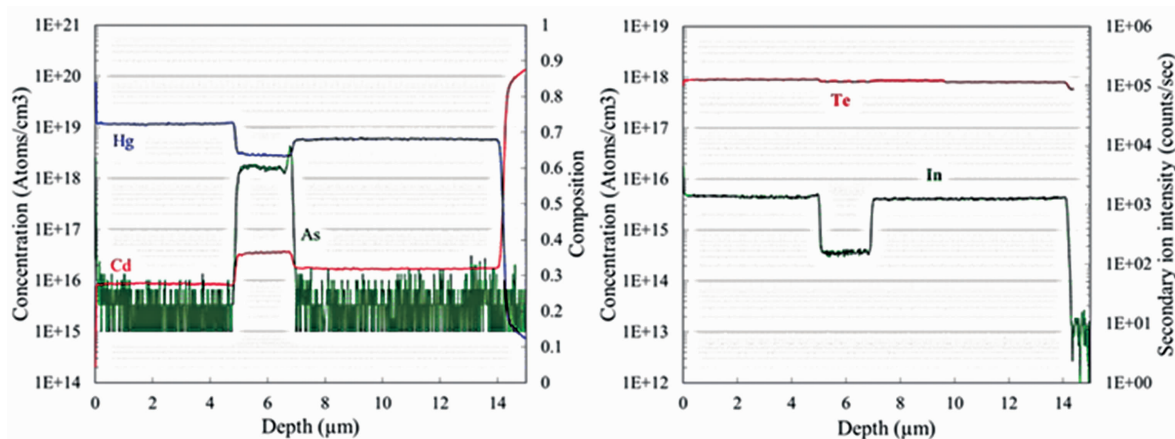


图 4 npn 双色硅基 HgCdTe 的 SIMS 图

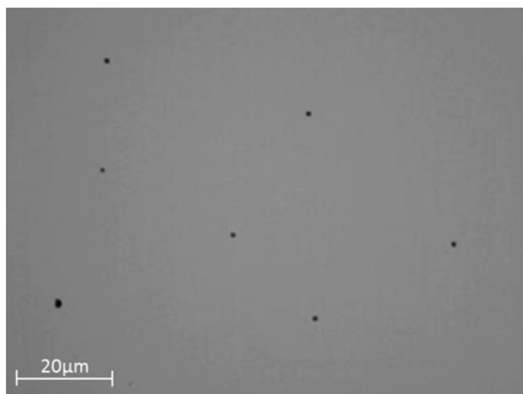


图 5 用光学显微镜观察到的 HgCdTe 材料表面形貌图

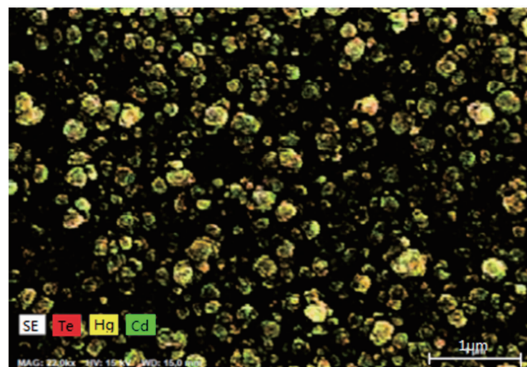


图 7 凹坑状缺陷多晶颗粒的 EDX 图

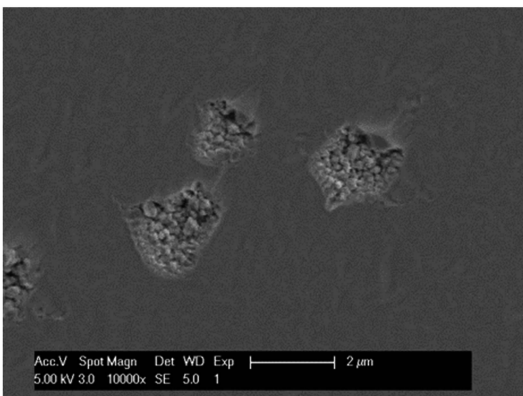


图 6 凹坑状缺陷的 SEM 图

为了研究双色 HgCdTe 材料表面缺陷的种类和起源, 利用 FIB 和 SEM 获得样品缺陷横截面的信息。图 8 为利用 FIB 结合 SEM 获得的该类缺陷横截面的 SEM 显微图像。可以看出, 缺陷起源于 p 型层, 在后续 n 型层生长过程中倾向于与 $[211]$ 生长方向成角度生长, 在表面形成缺陷型缺陷。由于 As 束流的变化会引起生长状态变化而形成小缺陷, 在 n 型层生长中, 生长温度和组分的变化能延伸到外延层顶部时, 由核心处向边缘过渡, 形成多晶颗粒堆积, 导致缺陷尺寸增大。此外, 发现起源于 p 型层的缺陷和 p/n 型层界面的两个缺陷在生

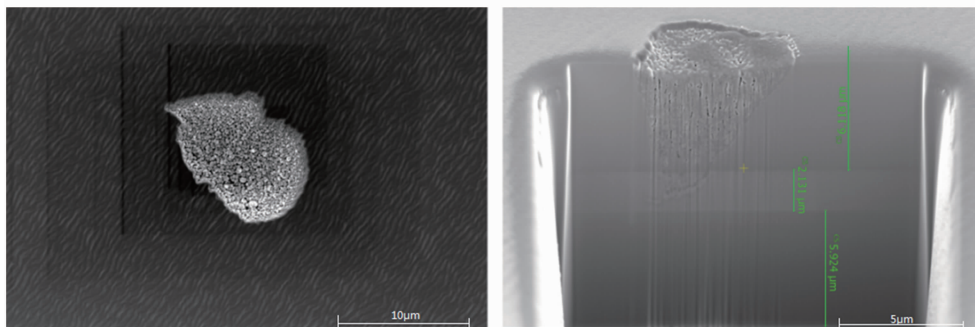


图 8 凹坑状缺陷的 SEM 图和 FIB 横截面的 SEM 图

长时可重新形成新缺陷的起源，在表面形成更大尺寸的缺汞型缺陷。

3 结束语

采用 MBE 法制备 npn 型中波/中波双色 HgCdTe 材料。经 SIMS 测试吸收层和阻挡层的 In、As 掺杂浓度，实现了双色材料的制备。可以通过设计不同层 HgCdTe 材料组分的变化，满足不同波段的双色 HgCdTe 材料制备。X 射线双晶衍射测试表明，该材料具有良好的晶体质量。利用 FIB、SEM、EDX 研究了双色材料表面缺陷的来源及类型，确认缺陷的产生与生长温度和 Hg/Te 束流比等生长参数有关，同时界面层的生长条件变化以及 As 束流的变化也会导致缺陷的产生。通过优化生长参数，可将双色 HgCdTe 外延层缺陷控制在 500 cm^{-2} 左右。双色材料的性能还有进一步优化的空间，本工作对提高 HgCdTe 外延层的质量具有一定的参考意义。

参考文献

- [1] 耿松, 杨晋, 李树杰, 等. 中长双色红外焦平面探测器组件技术研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2023, **42**(3): 292-299.
- [2] 张宏飞, 朱旭波, 李墨, 等. 碲化物中/中波双色红外探测器研究进展 [J]. *红外技术*, 2022, **44**(9): 904-911.
- [3] Reddy M, Wilde J, Peterson J M, et al. Study of Macrodefects in MBE-Grown HgCdTe Epitaxial Layers Using Focused Ion Beam Milling [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41**(10): 2957-2964.
- [4] Vilela M F, Buell A A, Newton M D, et al. Control and Growth of Middle Wave Infrared (MWIR) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ on Si by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 898-904.
- [5] 高达, 王经纬, 王丛. Si 基中短波双色 HgCdTe 材料生长及表征 [J]. *激光与红外*, 2017, **47**(5): 586-590.
- [6] 王丹, 高达, 李震, 等. 分子束外延 HgCdTe/CdZnTe(211)B 表面缺陷研究 [J]. *红外*, 2021, **42**(10): 9-15.
- [7] 中国电子科技集团公司第十一研究所. 一种硅基短/中波叠层双色碲镉汞材料及其制备方法: CN201610896191.3 [P]. 2017-02-08.
- [8] 高达, 王经纬, 王丛, 等. 低缺陷 Si 基碲镉汞分子束外延工艺研究 [J]. *红外*, 2018, **39**(10): 12-15.
- [9] Aoki T, Chang Y, Badano G, et al. Defect Characterization for Epitaxial HgCdTe Alloys by Electron Microscopy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **265**(1-2): 224-234.