

333-337

P型长波 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料 MBE 生长技术研究*

王善力 杨建荣 郭世平 于梅芳 陈新强 方维政 乔怡敏 袁诗鑫 何力

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室
半导体薄膜材料研究中心, 上海, 200083)

张勤耀 丁瑞军 辛田玲

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

TN213

①TN304.055

A **摘要** 用分子束外延的方法在 GaAs(211)B 衬底上研制了 P 型长波 $HgCdTe$ 材料, 及 32×32 小规模长波混成红外焦平面列阵, 其材料的均匀性以及生长材料的参数的可重复性良好, 在适当的热处理条件下, 材料 P 型电学参数达到了较高水平, 并具有良好的可重复性。

关键词 分子束外延, 红外焦平面, P 型 $HgCdTe$.

引言

③ 红外焦平面列阵(IRFPAs)探测器制备技术是国防现代化、空间技术领域中的关键技术之一。IRFPAs 技术的发展离不开 $HgCdTe$ 薄膜材料制备技术的进步。为获得这种探测器所需的大面积组分均匀的 $HgCdTe$ 薄膜材料, 从 20 世纪 80 年代开始, 人们研究发展了 $HgCdTe$ 材料的分子束外延技术(MBE)^[1]。由于 MBE 工艺具有超高真空环境以及低温生长的特点, 用 MBE 技术制备的材料性能近年来迅速提高, 并实现了 128×128 规模的长波红外 FPAs^[2], 它与现在常规的液相外延(LPE)技术相比, MBE 技术还具有灵活性, 可根据不同需要随时调整生长不同组分的外延薄膜或多层异质结构, 并具有在外延工艺中制备 PN 结和 CdTe 表面钝化层等优点, 有很大的发展潜力^[3,4]。

近年来由于 $HgCdTe$ IRFPA 技术的快速发展, 器件对材料面积、均匀性和电学性质等参数的要求迅速提高, 用 MBE 技术制备能够满足器件要求的实用材料, 把 MBE 技术推进成为实用化的、可适用于小规模生产型的技术是目前主要任务, 其重要标志是大面积材料的组分和厚度的均匀性, 高的晶体质量和电学性能, 组分 x 值以及电学参数的可重复性等。我们就上述问题进行了研究, 用 MBE 技术制备 $HgCdTe$ FPA 材料取得了初步研究结果。

1 实验

在 Riber 32P 分子束外延系统中, 我们用 2 英寸(211)B GaAs 材料作为衬底, 生长制备了 $HgCdTe$ 材料。在 $HgCdTe$ 材料的生长中使用了 CdTe(6N), Te(6N) 以及 Hg(7N)3 种束源材料。GaAs 衬底经过仔细的有机清洗、化学腐蚀等工艺处理后送入 MBE 系统, 经热处理

* 国家 863 高新技术和中国科学院资助项目
本文 1996 年 3 月 18 日收到, 修改稿 1996 年 4 月 25 日收到

后在 GaAs 上生长了厚度为 $3\sim 4\mu\text{m}$ 的 CdTe 缓冲层以降低失配位错,以及衬底中 Ga 外扩散的影响. 在 HgCdTe 的生长全过程中,通过旋转样品架提高材料组分和厚度的均匀性. 生长温度用标定过的红外辐射测温仪监测,并控制在 $183\text{ C}\pm 2\text{ C}$ 范围内. HgCdTe 外延层的生长速率为 $2.53\mu\text{m}/\text{h}$,厚度控制在 $10\sim 12\mu\text{m}$. 材料的组分 x 值是通过调整 CdTe 的束流来控制的.

对生长后的 HgCdTe 材料进行了 P 型热处理,以调整其电学参数到合适的范围. 用红外傅里叶光谱仪测试红外透射曲线确定材料的组分. 为了克服 CdTe 缓冲层对透射曲线的影响,提高组分的确定精度,我们建立了实验透射曲线的计算机模拟方法,以确定组分以及各层厚度. 用范德堡法对材料的电学参数进行了霍耳测试. 为减小测试电极尺寸对测试结果的影响,采用了面积较大的材料($15\times 15\text{mm}^2$)测试^[5]. 用双晶 X 射线衍射以及腐蚀坑密度 (EPD) 的方法对材料的缺陷密度进行了研究. 用 $\text{HNO}_3 : \text{K}_2\text{CrO}_7 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ 标准腐蚀液进行腐蚀.

2 结果与讨论

大量实验表明,生长高质量的 HgCdTe 材料必须将生长温度精确控制在一个很狭的最佳窗口上. 我们在多次实验的基础上确定了最佳温度窗口范围为 $180\sim 185\text{ C}$. 材料的组分以及表面形貌对生长温度具有很大的敏感性. 图 1 是一个不同温度下生长的 HgCdTe 材料表面形貌变化的典型例子. 其中,图 1(a)为在 190 C 下生长的样品表面微观结构的放大照片. 生长温度过高,造成富 Te 成核可能导致所示雪花状结构. 在 $180\sim 185\text{ C}$ 范围内生长的样品表面光亮,在显微镜下观测,除少数与衬底表面处理相关的缺陷外,没有观察到上述微观缺陷的存在(见图 1(b)). 腐蚀坑密度 (EPD) 研究表明, HgCdTe 材料的 EPD 为 $6\sim 8\times 10^6\text{cm}^{-2}$,与 x 射线双晶衍射半峰宽值 (FWHM) $60\sim 80\text{ arc sec}$ 的测试结果相当,并与文献 [6] 的报道一致. HgCdTe 材料上观测到的较高的 EPD 值是由于 HgCdTe 材料和 GaAs 衬底材料之间存在着较大的晶格失配 (14.6%) 而引起的.

用 MBE 技术制备的 HgCdTe 材料具有很好的组分和厚度均匀性. 图 2 是一个在 2 英寸面积上的典型测试例子. 其中图 2(a)为红外透射测试点位置示意图,测试光斑直径为 3mm . 图 2(b)为获得的材料组分 x 值以及厚度的分布结果. CdTe 以及 HgCdTe 各层的厚度值是通过实验透射曲线与理论计算的计算机模拟曲线相比较后获得的^[7]. 组分 x 值是根据吸收系数为 500cm^{-1} 处位置确定的^[8]. 该样品在 2 英寸面积上的组分平均值为 0.222,标准偏差 (STDDEV) 仅为 0.0004,相对偏差为 0.19%. HgCdTe 层厚度平均值为 $10.88\mu\text{m}$,标准偏差值为 $0.238\mu\text{m}$,相对偏差为 2.19% (见图 2(b)). 图 3 显示了 9 条红外透射曲线的例子,测量是在图 2(a) 样品中心 9 个测试点上得到. 各曲线基本重合,清楚地表明了组分及各层厚度的良好均匀性. 图 2 表示的均匀性测试结果优于文献 [9,10] 的报道.

通过稳定生长工艺的研究,我们发现 MBE 技术具有较好的组分可重复性. 图 4 表示连续 12 次样品生长的组分可重复性结果. 在这批料生长中, x 值控制目标是 $0.212\sim 0.244$,即材料的截止波长在 77K 下为 $8\sim 12\mu\text{m}$. 我们获得了组分 x 的平均值为 0.231,标准偏差值为 0.01,相对偏差为 4.33% (见图 4). 这批材料的组分合格率达到 92%. 我们相信,通过稳定生长参数的进一步研究可将组分合格率达到 100%,组分标准偏差值小于 0.005.



图 1 不同温度下生长的 HgCdTe 材料形貌变化典型实例
 (a)190°C 下生长的样品表面微观结构放大照片 (b)185°C 下生长的样品表面微观结构放大照片
 Fig. 1 A typical example of the surface morphology variation of HgCdTe grown at different temperatures

(a)and(b)are micro-photos of surfaces of samples grown at 190°C and 185°C, respectively.

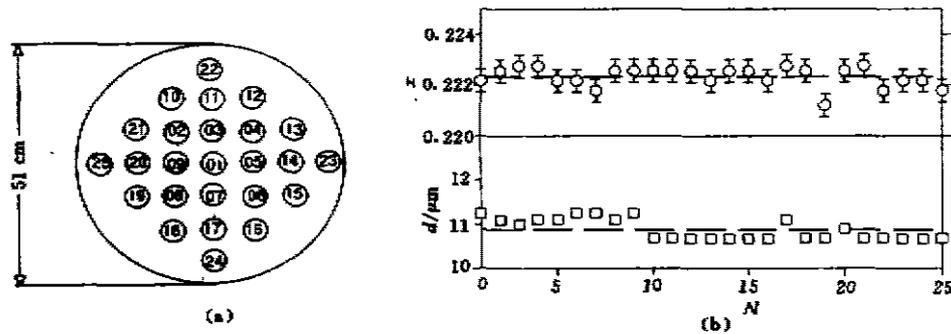


图 2 2 英寸 HgCdTe MBE 材料组分、厚度的面内分布
 (a)红外透射测试的测试点位置图 (b)材料组分及厚度的分布
 Fig. 2 Compositional and thickness uniformities of a 2in MBE grown HgCdTe
 (a)IR transmission measurement matrix (b)compositional and thickness distributions

MBE 生长的样品为 N 型导电. 为了获得适合于 FPAs 需要的 P 型材料, 我们进行了提高电学参数可重复性的 P 型热处理技术研究. 根据 FPAs 的需要, 我们对长波 P 型电学参数的控制目标是, 在 77K 温度下的空穴浓度为 $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 空穴迁移率大于 $600 \text{cm}^2/\text{Vs}$. 图 5 为对连续批号的不同样品(组分 x 值为 0.21~0.24)经先后退火后的电学参数的测试结果. 其中一些有意未退火处理的样品参数(N 型)没有在图中给出. 这批材料的电学参数合格率达到 80%(见图 5), 空穴浓度的平均值为 $1.35 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 标准偏差值为 $3.9 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. 空穴迁移率平均值为 $770.4 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 标准偏差值为 $184.3 \text{cm}^2/\text{Vs}$. 获得的高空穴迁移率反映了材料具有较低的背景杂质浓度和较高的晶格完整性. 为了进一步检验材料的性能, 我们用 MBE 制备的 P 型长波 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 材料试制了光伏型 32×32 小规模长波混成 FPA. PN 结是用 B 离子注入形成损伤层的方法制备的. 初步结果显示, 平均探测率 D_i^* 达到 $1.2 \times 10^{10} \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$. 温度分辨率 $NE\Delta T$ 为 0.1K. 图 6 为器件的响应率直方图. 像元响应的不均匀性小于 25%. 图 7(a), (b) 为人体以及室温物体凝视热成像的两个例子. 图中物体的温度用不同灰度表示, 人手表面温度分布的不同可以从图 7(a)中清晰地分辨出来. 实现室温目标凝视热成像标志着 MBE 生长的 HgCdTe 材料已经初步具备实用价值, 但还需

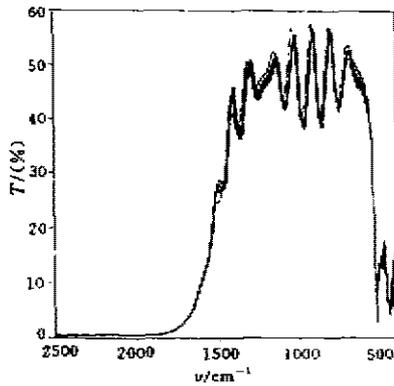


图3 9个测试点的红外透射曲线
Fig. 3 IR transmission curves measured at 9 different points

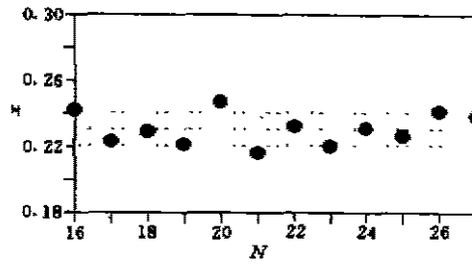


图4 12个连续生长长波 HgCdTe 样品组分的重复性
Fig. 4 Compositional reproducibility for 12 long-wavelength HgCdTe samples in a continuous growth run

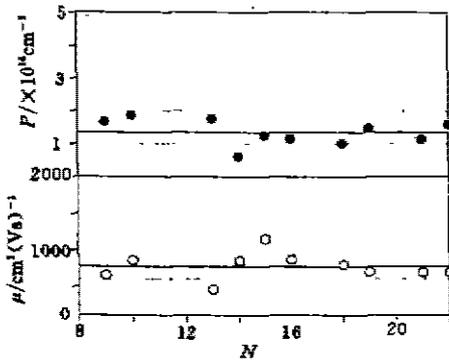


图5 P型热处理后的 HgCdTe 材料在 77K 下的电学参数的重复性
Fig. 5 Reproducibility of electrical parameters of HgCdTe at 77k after p-type annealing

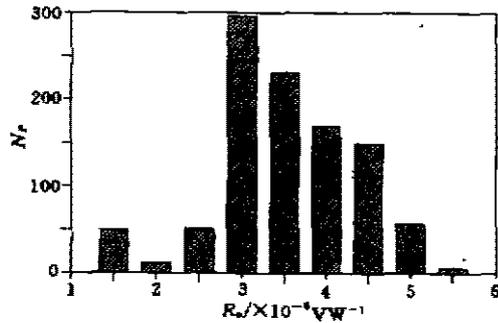


图6 78K 下 32x32 长波 HgCdTe 混成 FPA 电压响应率直方图
Fig. 6 Voltage responsivity histogram of a 32x32 long-wavelength HgCdTe hybrid-IRFPA at 78K

要在降低晶体位错缺陷以及提高器件加工技术水平等方面进行深入研究。

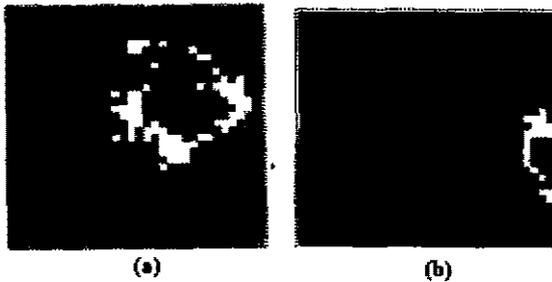


图7 32x32 长波 HgCdTe 混成 FPA 热成像实例
(a)人手成像照片 (b)室温尖嘴钳成像照片
Fig. 7 Thermal images of a 32x32 long-wavelength HgCdTe hybrid-IRFPA (a) a hand of man (b) a pair of pliers at room temperature

本文报道了我们用分子束外延的方法在 GaAs 衬底上制备长波 HgCdTe FPA 材料、MBE 材料的 P 型热处理以及制备 32x32 小规模长波 IRFPA 的初步研究结果。结果表明：用 MBE 技术制备的 HgCdTe 材料表面光亮，在合适的生长温度下可以减少表面的微观缺陷。MBE HgCdTe 材料的均匀性以及材料参数的生长可重复性良好。在适当的热处理条件下，P 型电学参数的可重复性好，其参数达到了较高水平。为了使 MBE 技术成为实用型生长技术，我们还需要进一步拓宽材料的波段，提高成品率，减小控制

偏差。虽然目前的结果还较为有限,但生长以及材料参数的可重复性研究的初步结果已经清楚地显示 HgCdTe MBE 技术完全有可能成为一种适用于小规模生产的材料制备技术。

在 GaAs 衬底上制备的 HgCdTe 薄膜中存在较高的位错密度,这严重地影响了红外探测器件性能(R_0A),采用晶格匹配的 CdZnTe 材料作为衬底是解决问题的一个方向。制备的混成 FPA 演示器件的性能距要求尚有较大的差距,还需要继续改善材料质量以及器件制备的工艺技术。

致谢 作者感谢俞锦陞,谢钦照,许颖璐,杜美荣在本项工作中的技术支持。

参考文献

- 1 Faurie J P, Million A J. *Cryst. growth*, 1981; **54**: 258
- 2 Arias J M, Pasko J G, et al. *Optical Engineering*, 1994; **33**: 1422
- 3 Arias J M, Pasko J G, et al. *SPIE*, 1994; **2228**: 210
- 4 Wu Owen K, et al. *Res Soc. Symp. Proc.*, 1993; **302**: 423
- 5 Fan Y, Han J, He L, et al. *J. Electronic Materials*, 1994; **23**: 245
- 6 Shin S H, Arias J M, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992; **B10**(4): 1492
- 7 杨建荣,王善力,等. *红外与毫米波学报*, 1996; **15**(5): 327
- 8 Hansen G L, Schmit J L, Casselman T N. *Appl. Phys.*, 1982; **53**: 7099
- 9 Wu Owen K, et al. *SPIE*, 1993; **2021**: 79
- 10 Arias J M, Zandian M, et al. *J. Appl. Phys.*, 1991; **69**: 2145

A STUDY OF MBE TECHNOLOGY FOR P-TYPE LONG WAVELENGTH $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}^*$

Wang Shanli Yang Jianrong Guo Shiping Yu Meifang Chen Xinqiang
Fang Weizheng Qiao Yimin Yuan Shixin He Li

(Research Center for Epitaxial Semiconductor Materials, National Laboratory for Infrared
Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Zhang Qinyao Ding Ruijun Xin Tianling

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of
Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The preliminary results on MBE growth of p-type long wavelength HgCdTe on (211) B GaAs substrates and fabrication of small scale 32×32 long wavelength hybrid infrared focal plane arrays were described. Excellent material uniformity and good growth reproducibility of material parameters were obtained. Under an appropriate thermal annealing condition, some good results on electrical properties of p-type HgCdTe were achieved, and they could be reproduced well.

Key words MBE, IRFPA, P- HgCdTe

* The project supported by the High Technology Plan of China and Chinese Academy of Sciences