

PbTe 中红外光伏探测器

魏晓东¹, 蔡春峰¹, 张兵坡¹, 胡炼¹, 吴惠桢^{1*}, 张永刚²,
冯靖文³, 林加木³, 林春³, 方维政³, 戴宁³

(1. 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050;

3. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要:利用自主的分子束外延(MBE)技术在 CdZnTe(111) 基底上生长 PbTe 半导体探测器材料, 通过在 PbTe 薄膜上沉积 In₂O₃ 透明导电薄膜、ZnS 绝缘保护层和 In 薄膜做电极, 制成 PbTe 结型中红外光伏探测器. 在 77 K 温度下, 器件响应波长为 1.5~5.5 μm, 实验测量的探测率为 $2 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$, 由 R_0A 值计算的探测器峰值探测率到达 $4.35 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$. 随着温度的升高, 截止波长发生蓝移, 探测率降低. 分析了影响探测器探测率和 R_0A 值的主要因素.

关键词: PbTe; 光伏探测器; 中红外

中图分类号: TN362 **文献标识码:** A

PbTe photovoltaic mid-IR detectors

WEI Xiao-Dong¹, CAI Chun-Feng¹, ZHANG Bing-Po¹, HU Lian¹, WU Hui-Zhen^{1*},
ZHANG Yong-Gang², FENG Jing-Wen³, LIN Jia-Mu³, LIN Chun³,
FANG Wei-Zheng³, DAI Ning³

(1. State Key Laboratory of Modern Optical Instrument, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

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

Abstract: PbTe thin films on CdZnTe(111) substrates were epitaxially grown by Molecular Beam Epitaxy. Prototype photovoltaic mid-IR detectors were fabricated using ZnS thin films as insulated materials, In₂O₃ as transparent conductive thin films, and metallic In thin films as the Ohmic contact electrodes. The wavelength response of the detectors covers the range from 1.5 μm to 5.5 μm at 77 K, and the detectivity is higher than $2 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$. The peak detectivity D_λ^* calculated using R_0A data reaches $4.35 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ at 77 K. The cut-off wavelength blue shifts and the detectivity decreases as the measurement temperatures rise. The main factors that influence the detectivity and R_0A parameters are discussed.

Key words: PbTe; photovoltaic detector; mid-IR

PACS: 73.61. Le, 07.57. Kp, 95.85. Hp

引言

中红外(MIR)和远红外(FIR)辐射的探测在很多领域都具有重要的意义^[1]. IV-VI族化合物半导体以 PbS、PbSe、PbTe 等为代表, 是一类禁带宽度为 0.1~0.4 eV 的窄禁带半导体, 用该系材料与 Sn 合金制作的中红外探测器探测波长在 2~30 μm, 具有较高的量子效率和低器件噪声等优点, 是一类重要

的中红外光电材料. 由于 IV-VI 族半导体材料在外延生长过程中原子层较易发生位错滑移, 晶格失配应力和热应力能够得到有效地释放, 这对提高外延材料的质量和器件稳定性有利; 同时, IV-VI 族半导体具有高的介电常数, 它能够有效地保护内建电场不受杂质离子的影响. 因此, 在获得相同高性能的光电器件的前提下, 对外延材料生长的要求没有像 HgCdTe 和 III-V 族半导体材料生长那样苛刻^[2-6].

收稿日期: 2010-09-22, 修回日期: 2011-04-07

Received date: 2010-09-22, revised date: 2011-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(10974174, 91021020); 国家重大基础研究计划(2011CB925603); 浙江省自然科学基金(Z6100117)

作者简介: 魏晓东(1986-), 男, 内蒙古人, 硕士研究生, 主要研究方向为半导体光电子器件, E-mail: weixiaodong1206@126.com.

* 通讯作者: E-mail: hzwwu@zju.edu.cn.

19世纪40年代初,以PbS为代表的中红外探测器问世,随后又出现了PbSe、PbTe探测器.二次世界大战后,随着半导体材料生长技术的发展,红外探测技术发展迅速,基于PbTe材料的中红外探测技术也取得了很大进展^[6-13].

光导探测器结构简单、易于制造、成本较低,但是功耗大、响应慢.光伏探测器与之相比则功耗小,响应快.本研究小组在CdZnTe基底上,外延生长PbTe单晶薄膜制成了中红外光电导探测器^[14].在真空低温条件下测试了器件的响应光谱和探测率.

1 实验

首先,采用分子束外延(MBE)技术在CdZnTe(111)基底上生长窄带隙半导体PbTe薄膜材料,薄膜厚度 $\sim 2.5\ \mu\text{m}$,载流子浓度 $\sim 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$,迁移率 $\sim 700\ \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.利用高分辨率X射线衍射(HRXRD)和原子力显微镜(AFM)对生长的外延薄膜进行表征;然后,采用磁控溅射方法在PbTe上沉积 In_2O_3 导电透明薄膜,厚度 $\sim 0.6\ \mu\text{m}$,载流子浓度 $\sim 5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.探测器采用光刻和感应耦合等离子体(ICP)干法刻蚀工艺制成正面进光台面结构(直径分别为200、300和500 μm),ICP刻蚀参数为 $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{CH}_4 = 7:10:8$,温度 20°C ,气压3.5 mTorr,RE功率200 W,ICP功率300 W;然后沉积ZnS薄膜做绝缘保护层,接着是光刻窗口图形、湿法腐蚀ZnS、光刻电极窗口、蒸镀In电极和剥离等工艺.最后,经过背面减薄处理和金丝引线与电极的连接,将探测器芯片封装于液氮金属杜瓦瓶的冷头上,抽真空,液氮制冷,在真空低温条件下测试芯片的性能.

采用KEITHLEY-2612型半导体特性测试仪,对探测器在不同温度下的*I-U*特性进行测量.探测器响应光谱的测量采用Nicolet Magna760傅里叶红外光谱仪,其输出信号直接输入到光谱仪的前置放大器中,测量器件在不同温度下的响应特性.探测器探测率的测量采用的是黑体温度800 K,孔径5 mm的黑体辐射源,调制频率800 Hz,噪声带宽80 Hz,辐射源与探测器表面距离172 mm,测试探测器在不同温度下的探测率 D^* .测试设备把电流信号转换成电压信号,记录电压值,数据处理时再转换成电流计算.

2 结果与讨论

外延生长的PbTe薄膜HRXRD衍射图见图1(a).由图可见,薄膜除了(111)、(222)和(444)晶

面衍射峰外,没有观察到其他晶面的衍射,表明CdZnTe基底上分子束外延生长的PbTe薄膜是单晶薄膜;AFM表征的PbTe薄膜表面形貌见图1(b).由图可见薄膜的表面很平整,均方粗糙度0.3 nm,表明PbTe探测器材料具有良好的晶体质量.表面出现的滑移线是由于PbTe和CdTe存在较大的热失配,在衬底降温过程中,晶格失配产生的剪切应力超过了临界值,位错沿着 $\langle 110 \rangle - \{100\}$ 主滑移线滑移.对于PbTe/CdTe热失配产生的应力以及由此导致的表面滑移线的产生,在以前的工作中已经进行了详细的讨论^[15].

对于红外遥感、传感以及成像等方面的应用而言,其对器件的响应速度并无太高的要求,光伏探测器在零偏压附近的特性是重要参数.图2所示为台面直径500 μm 的探测器在77 K温度条件下,加零偏压时的相对响应光谱,台面直径200 μm 和300 μm 的器件与之相似.由图可见,探测器50%截止波长为5.5 μm ,器件响应波长范围为1.5~5.5 μm .

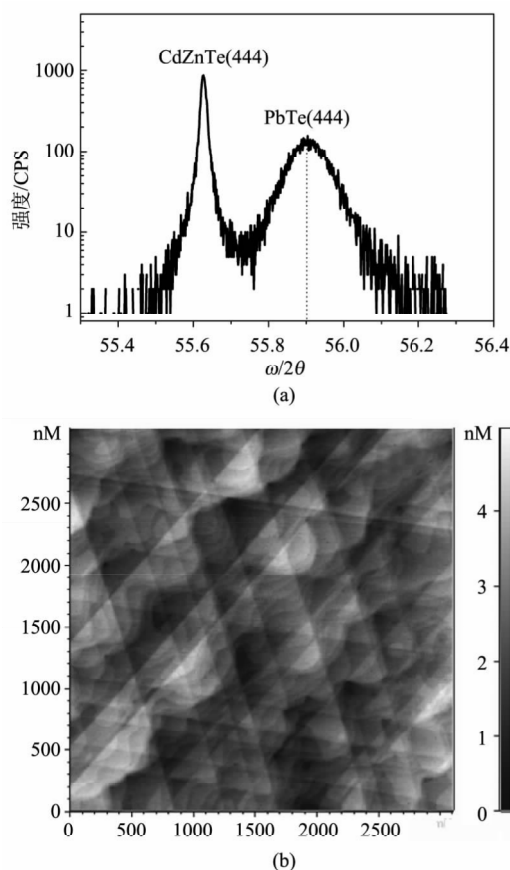


图1 PbTe薄膜的图样 (a)HRXRD衍射图 (b)AFM表面形貌图

Fig.1 The pattern of PbTe thin films (a)HRXRD (b)AFM image

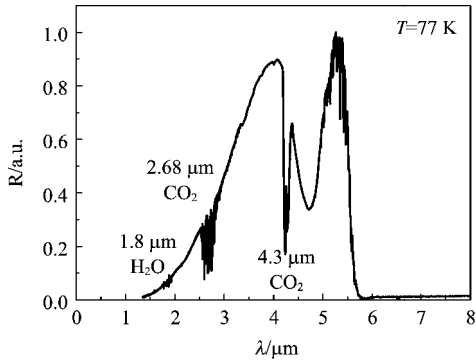


图2 探测器在零偏压下的相对响应光谱测量结果
Fig.2 The measured relative response spectrum of the detector at zero-bias

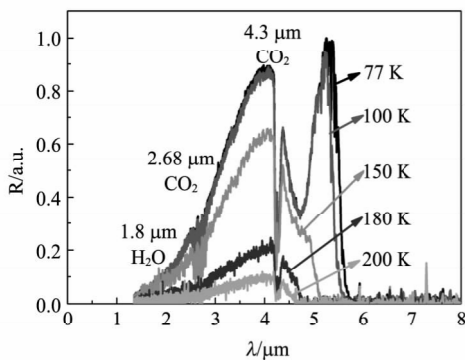


图3 探测器在不同温度下的相对响应光谱测量结果
Fig.3 Measured relative response spectra of the detector at different temperatures

中心波长位于 2.68 μm 和 4.3 μm 附近的吸收峰是由测量光路上的水汽和 CO₂ 气体吸收引起的。

为了测试探测器对温度的依赖关系,在不同的温度下测试器件的相对响应光谱,得到的谱线如图 3 所示. 由图可见,随着温度的升高,截止波长发生相应的蓝移,这是因为 PbTe 材料的禁带宽度具有正的温度系数,温度升高,禁带宽度变大. 此外,相对光响应强度随着温度的升高而降低,当温度上升至 200 K 以上时,信号电流变得很弱.

探测率的测试结果如图 4 所示. 选择了三个典型单元, #1、#2、#3 台面直径分别为 200 μm、300 μm 和 500 μm. 在 77 K 温度下,探测器 #1 的信号电压达到 12.2 mV,噪声电压为 20 μV,信号量程 10⁻⁵,噪声量程 10⁻⁶,得到光电流为 1.22 × 10⁻⁷ A,噪声电流为 2.0 × 10⁻¹¹ A,最终得到器件的探测率是 2 × 10¹⁰ cm · Hz^{1/2}W⁻¹;随着温度升高,噪声电压增大,探测率下降. 理想情况下,探测器峰值探测率不应与光敏元尺寸相关,但是在实际工艺过程中,不同尺寸的单元内

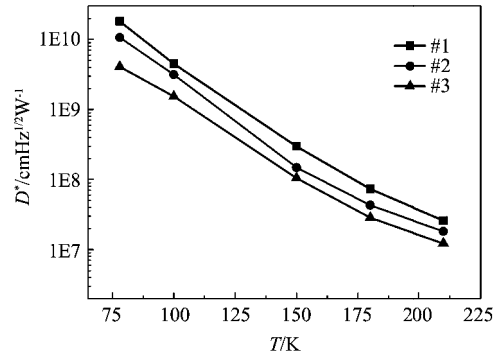


图4 探测器在不同温度下的探测率 D*
Fig.4 The measured detectivities D* of the detectors at different temperatures

部缺陷和杂质可能存在差异,导致器件性能有较大的不同. 即使是相同尺寸的单元,性能也不尽相同.

探测器在不同温度下的 I-U 特性测试结果见图 5(a),其温度变化范围为 77 ~ 210 K. 由图 5(a) 得出,探测器在零偏压下的电阻 R₀ 可以根据 I-U 特性曲线计算微分电阻 R = (dU/dI),并绘制微分电阻 R 关于电压 U 变化的特性曲线,见图 5(b). 在 U = 0 处的电阻值即为零偏电阻 R₀. 对于红外遥感、传感以及成像等方面的应用,光伏探测器的零偏电阻 R₀ 与其光敏面积 A 的乘积 R₀A 是反映器件综合性能的重要优值因子,结果见图 5(c).

光伏探测器的峰值探测率 D_λ^{*} 与 R₀A 的关系为

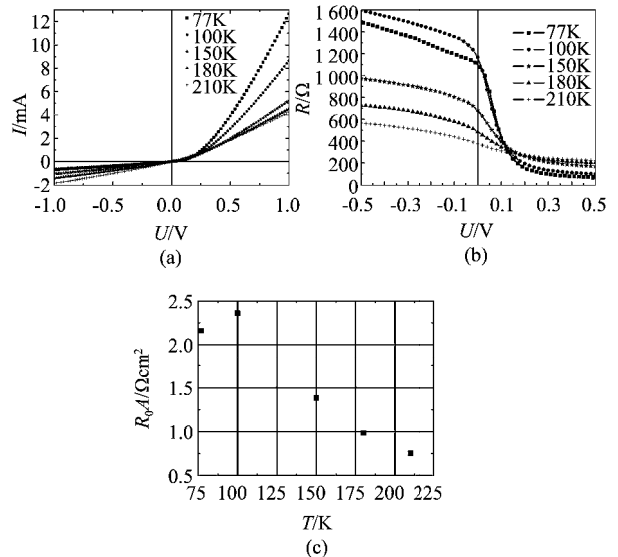


图5 探测器在不同温度下的测试结果及特性曲线 (a) I-U 特性测试结果 (b) 微分电阻 R 随电压 U 变化的特性曲线 (c) R₀A 乘积随温度变化的计算结果
Fig.5 The measured results and characteristics at different temperatures for the detectors (a) I-U characteristics (b) R-U characteristics (c) R₀A product versus temperatures

$$D_{\lambda}^* = q\eta \left(\frac{\lambda}{hc} \right) \sqrt{\frac{R_0 A}{4kT}}, \quad (1)$$

其中, η 为探测器的量子效率, λ 为其峰值响应波长, T 为温度, h 为普朗克常数, k 为玻耳兹曼常数, c 为光速, q 为电子电荷. 据此计算探测器的峰值探测率, 结果见表 1, 计算中设探测器的量子效率 $\eta = 0.6$, 峰值响应波长 $\lambda = 4 \mu\text{m}$.

表 1 不同温度下探测器峰值探测率的计算结果

Table 1 The measured D_{λ}^* at different temperatures for the detectors

T/K	R_0/Ω	$R_0 A/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$D_{\lambda}^*/\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$
77	1100	2.1588	4.35×10^{10}
100	1203	2.3609	3.99×10^{10}
150	704	1.3816	2.49×10^{10}
180	500	0.9813	1.92×10^{10}
210	384	0.7536	1.56×10^{10}

由表 1 可知, 根据 $R_0 A$ 计算的峰值探测率在 77 K 达到最大值 $4.35 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$. Hans Zogg 在 Si 基底上先后生长 CaF_2 缓冲层、p-PbTe 和 n-PbTe, 以此为基制作光伏探测器, 在 80 K 温度下其 $R_0 A \approx 20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[16]; Barros 在 BaF_2 基底上生长 PbTe p-n 结制作光伏探测器, 在 80 K 温度下其 $R_0 A$ 值为 $0.23 \sim 31.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, D_{λ}^* 值为 $5.96 \times 10^8 \sim 8.01 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ ^[11]. 文中研制的探测器性能还有进一步提高的可能, 原因在于该器件的尺寸较大, 缺陷的存在使漏电流较大; 该器件的电极引线采用导电银浆连接, 这也是导致暗电流偏大的原因.

3 结论

利用自主的分子束外延 (MBE) 技术在 CdZnTe (111) 基底上生长 PbTe 半导体探测器材料, 通过在 PbTe 薄膜上生长 In_2O_3 透明导电薄膜、应用 ZnS 作为绝缘保护层和 In 薄膜做电极, 制成 PbTe 结型中红外光伏探测器. 在 77 K 温度下, 器件响应波长为 $1.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$, 实验测量的探测率为 $2 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$, 随着温度的升高, 截止波长发生蓝移, 探测率降低. 根据 $I-v$ 特性曲线, 得到器件在不同温度下的优值因子 $R_0 A$ 值, 计算探测器的峰值探测率 D_{λ}^* , 在 77 K 温度下可达 $4.35 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$.

REFERENCES

[1] Sakoğlu Ü, Tyo J S, Hayat M M, et al. Spectrally adaptive

- infrared photodetectors with bias-tunable quantum dots [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2004, **21**(1): 7-17.
- [2] Rogalski A. Infrared detectors: an overview [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2002, **43**(3-5): 187-210.
- [3] Dashevsky Z, Kasiyan V, Mogilko E, et al. High-temperature PbTe diodes [J]. *Thin solid films*, 2008, **516**(20): 7065-7069.
- [4] Kumar S, Khan Z H, Majeed Khan M A, et al. Studies on thin films of lead chalcogenides [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2005, **5**(6): 561-566.
- [5] CAI Chun-Feng, WU Hui-Zhen, SI Jian-Xiao, et al. Mid-infrared photoluminescence of PbSe/PbSrSe multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy [J]. *Acta Phys. Sin.* (蔡春峰, 吴惠贞, 斯剑霄, 等. MBE 生长 PbSe/PbSrSe 量子阱结构的光致中红外发光的研究. *物理学报*), 2009, **58**(5): 3560-3564.
- [6] Zogg H, Fach A, Maissen C, et al. Photovoltaic lead-chalcogenide on silicon infrared sensor arrays [J]. *Opt. Eng.*, 1994, **33**(5): 1440-1449.
- [7] Zogg H. Photovoltaic IV-VI on silicon infrared devices for thermal imaging applications [J]. *Proc. SPIE*, 1999, **3629**: 52-62.
- [8] Zogg H, Alchalabi K, Zimin D, et al. Lead chalcogenide on silicon infrared Sensors: focal plane array with 96×128 pixels on active Si-chip [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2002, **43**(3-5): 251-255.
- [9] Zogg H, Alchalabi K, Zimin D, et al. Two-dimensional monolithic lead chalcogenide infrared sensor arrays on silicon read-out chips and noise mechanisms [J]. *IEEE T. Electron. Dev.*, 2003, **50**(1): 209-214.
- [10] Zogg H, Alchalabi K, Zimin D. Lead chalcogenide on silicon infrared focal plane arrays for thermal imaging [J]. *Defence Sci. J.*, 2001, **51**(1): 53-65.
- [11] Barros A S, Abramof E, Rappal P H O. Electrical and optical properties of PbTe p-n junction infrared sensors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(2): 024904(1-6).
- [12] Oyama Y, Tanabe T, Kato Y, et al. PbSnTe double-hetero junction laser diode and its application to mid-infrared spectroscopic imaging [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**(7-9): 1917-1922.
- [13] Wang J F, Hu J J, Becla P, et al. Resonant-cavity-enhanced mid-infrared photodetector on a silicon platform [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(12): 12890-12896.
- [14] HE Zhan, WEI Xiao-Dong, CAI Chun-Feng, et al. PbTe thin film mid-infrared photoconductive detectors grown by molecular beam epitaxy [J]. *Infrared and Laser Engineering* (何展, 魏晓东, 蔡春峰, 等. 分子束外延 PbTe 薄膜中的红外光电导探测器. *红外与激光工程*) 2010, **39**(1): 22-25.
- [15] Si J X, Wu H Z, Xu T N, et al. Observation of thermal-misfit strain relaxation in a PbTe semiconductor grown on $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (111) [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2008, **23**(12): 125021-125026.
- [16] John J, Zogg H. Infrared p-n-junction diodes in epitaxial narrow gap PbTe layers on Si substrates [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(6): 3364-3367.