

基于三代红外探测器的一种新型材料——硒镉汞

王经纬, 巩 锋

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要:介绍了一种新型的红外探测器材料硒镉汞(HgCdSe)的最新研究进展,以及其所使用的衬底材料 ZnTe/Si(211)和 GaSb(211)的最新研究情况。通过与碲镉汞(HgCdTe)材料的对比可看出,硒镉汞材料的性能优良,比碲镉汞性能更稳定、更易生长,并且有较为成熟的衬底材料,辅以在同是汞基材料—碲镉汞上面所取得的生长经验,有望成为替代碲镉汞的下一代红外探测材料,极具应用前景。

关键词:硒镉汞;分子束外延;第三代焦平面器件

中图分类号:TN213 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2013.10.02

New material for the third generation of IRFPA—HgCdSe

WANG Jing-wei, GONG Feng

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

Abstract:The recent development of a new type of Hg-based infrared material-HgCdSe is introduced, and the up-to-date research progress of its substrates including ZnTe/Si (211) and GaSb (211) is presented. Compared with HgCdTe, HgCdSe has higher performance, and its growth is easier, meanwhile it has mature substrate. It is considered that HgCdSe has the potential to be a powerful infrared material for the next generation detectors.

Key words:HgCdSe; MBE; 3rd generation IRFPAs

1 引 言

目前,第三代红外探测器正向着大面阵,双多色和低成本方向发展。但随着红外焦平面阵列规模的扩大,由于尺寸和成本的限制,传统的碲镉汞(CdZnTe)衬底逐渐成为碲镉汞(HgCdTe)红外焦平面探测器发展的瓶颈,大尺寸、低成本 Si 基 HgCdTe 材料应用而生。经过 20 多年的努力,分子束外延(MBE)生长 Si 基 HgCdTe 材料和器件获得了巨大的进步,尤其在中波和短波波段,美国 Teledyne 和 Raytheon 公司已研制出中波、短波 4K×4K 焦平面探测器,性能与 CdZnTe 基 HgCdTe 器件相当。然而,在长波波段,由于大晶格失配造成 Si 基 HgCdTe 材料的位错密度高于 CdZnTe 基 HgCdTe 材料两个量级以上,成为大规格长波碲镉汞探测器发展的瓶颈。

硒镉汞(HgCdSe)和 HgCdTe 性能相似,作为一

种极具发展潜力的红外探测材料已被发现多年,但是由于早期缺少合适的衬底、错误的晶向选择及外延技术不成熟等原因,结果不甚理想,研究被搁置。随着 III-V 族衬底制备及分子束外延 HgCdTe 技术的成熟,美国陆军实验室(ARL)在两年前重新开始 HgCdSe 材料的研究,随后 Texas 州立大学和 Arizona 州立大学也相继加入其中,并且获得了性能良好的材料,具有极佳的应用前景。

2 硒镉汞材料相比于碲镉汞的优势

HgCdSe 材料同 HgCdTe 一样,禁带宽度连续可调,能够吸收任何波长的红外辐射,此外,其还具有碲镉汞不具备的其他性能。

作者简介:王经纬(1983-),男,工程师,硕士,主要从事 HgCdTe, InSb 等红外探测材料生长技术的研究。E-mail: wjwsgdte@163.com

收稿日期:2013-03-20

HgCdSe 可以使用成熟的大面积半导体材料作为衬底。大面积、低成本的晶格匹配的衬底材料是制约 HgCdTe 发展的根本原因,而对 HgCdSe 材料来说,目前有两种已经可以商用化的 III-V 族二元半导体材料碲化镓 (GaSb) 和砷化铟 (InAs) 可用作 HgCdSe 生长的衬底材料。这两种衬底材料与 HgCdSe 几乎晶格匹配,且材料本身的质量很好,位错密度低于 CdZnTe 衬底。因此有理由相信通过条件合适的外延可以使生长出的硒镉汞材料中的位错密度控制在非常低的水平,甚至优于碲镉汞基碲镉汞材料,从而大大改进焦平面阵列的性能。此外作为一种成熟的替代衬底,ZnTe/Si 的晶格和 HgCdSe 晶格匹配很好。

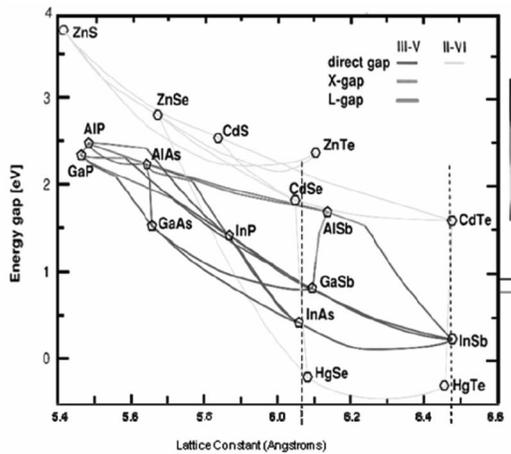


图 1 禁带宽度与晶格常数示意图

硒-镉 (Cd-Se) 的键能要远高于碲-镉 (Cd-Te) 的键能,使 HgCdSe 材料本身更不易产生位错,这是 HgCdSe 优于 HgCdTe 另一个优势。HgCdSe 材料生长温度低,结晶质量高。研究发现,HgCdSe 的最佳生长温度在 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间,并且 HgCdSe 的表面形态与衬底的表面形态类似,在 GaSb 衬底上会形成非常光滑的表面;同时不管选用何种衬底,可观察到的缺陷都非常少,材料结晶质量高。此外,研究人员发现,在 GaSb 或 ZnTe/Si 衬底上生长的 HgCdSe 材料中没有气孔缺陷,而这种缺陷在 HgCdTe 材料中相当普遍,并会严重影响红外焦平面阵列的性能。

因此,HgCdSe 材料有望在长波波段甚至在全波段取代 HgCdTe。

3 硒镉汞材料的发展及最新成果

早在 20 多年前,就有过 HgCdSe 材料研究的相关报道,但受衬底制备、材料外延技术等所限,结果并不理想。近年来随着 Type-II 的发展,

GaSb 单晶生长和表面制备技术都得到了长足进步;同时 ZnTe/Si 复合衬底和分子束外延技术的成熟,美国陆军实验室等研究机构在 2009 年前后重新开始了 HgCdSe 研究,2011 年相关文章陆续发表。

3.1 衬底研究进展

HgCdSe 分子束外延使用 GaSb、InAs 和 ZnTe/Si 复合衬底材料,(211) 晶向由于 Hg 消耗量少、有利于孪晶抑制和掺杂等独特的优势,是分子束外延生长 Hg-基材料的择优晶向。

3.1.1 III-V 族衬底

对于 GaSb 衬底,首先需要解决的问题是氧化层的去除。由于通常的 Hg-MBE 设备中没有 Ga 和 Sb 源,GaSb 衬底的预处理需在 III-V 族腔室中进行,处理后再转移到 Hg-MBE 中进行 HgCdSe 材料外延。方法为在 III-V 腔室中,先将衬底加热到约 590°C 去除氧化层;去除后,衬底温度降到约 500°C 生长一层约 0.2 微米厚的 GaSb。这样即可获得一个适合 HgCdSe 外延的、清洁、平整的 GaSb 表面。为了防止在衬底转移到 II-VI 腔室过程中,GaSb 表面被再次氧化,在 GaSb 生长结束后,在衬底降到室温前,在其表面再次生长一层 As。进入到 II-VI 腔室后,通过对衬底加热去除掉表面的 As 层。过程中需要注意的是,衬底温度和加热时间需要严格的控制,来确保 As 和 O 被完全去除,同时 GaSb 表面的组分比良好。

目前 GaSb 衬底的表面处理技术还不理想,不论相对成熟的 GaSb(100) 还是 GaSb(211) 衬底的表面都会存在 20nm 左右的小坑,主要是在衬底表面磨抛过程中产生的。虽然 X 射线双晶衍射半峰宽一般分别在 20 和 30 arcsec 左右,最好可以达到 18 arcsec,但表面粗糙度和小坑会在一定程度上影响外延层的质量。

尽管 GaSb 和 HgCdSe 晶格失配很小,但是仍然有 0.7%。而根据图 1,如在 GaSb 上生长 HgCdSe 前,先在其上面生长一层 $\text{ZnTe}_{0.99}\text{Se}_{0.01}$ 缓冲层,可使其二者之间晶格完全匹配。当在 ZnTe 中加入 Se 进而进行 ZnTeSe 生长时候,晶体质量会随着组分产生急剧的变化。从图 2 中可以看出 Se 的组分变化很小,但是材料的半峰随着晶格失配的增大展宽很严重。其中当 Se 组分为 1% 时,ZnTeSe 和 GaSb 的衍射峰完全重合,半峰宽为 34 arcsec;表面缺陷密度降到 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。

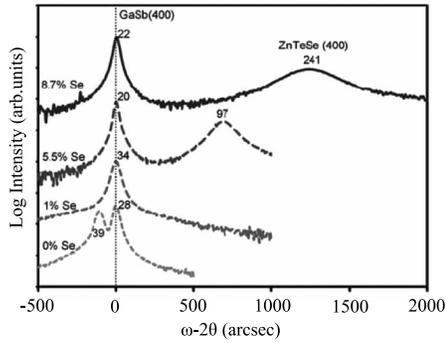


图2 ZnTeSe 不同组分半峰的变化

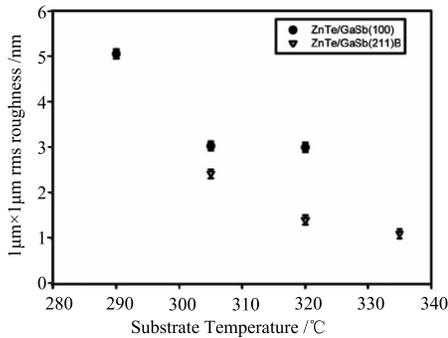


图3 ZnTeSe 不同晶向表面粗糙度随衬底温度的变化

图3中可以看出衬底温度对于 $ZnTe_{0.99}Se_{0.01}$ 的表面形貌的影响是非常大的,不论在(100)还是(211)晶向,高温下生长表面更加平整。对于在GaSb(211)衬底上的生长,在不同的生长温度,并没有观察到组分和半峰的任何变化。当温度为335度时候(211)晶向获得的最低表面粗糙度为1.1 nm。RHEED图显示在更高的温度下尽管衍射条纹仍清晰,但会导致表面粗糙度的变差。随着 $Zn/(Te + Se)$ 束流比的增加,从1到1.13,表面粗糙度从1.5 nm减小到1.4 nm。但是 Zn 蒸汽压增加到一定程度,表面形貌又会变差:当束流比增加到1.3时候,表面粗糙度增大到2.6 nm;因此生长 $ZnTe_{0.99}Se_{0.01}$ 缓冲层需要略富 Zn 的条件。

3.1.2 ZnTe/Si 复合衬底

ZnTe/Si 作为一种晶格匹配的大面积低成本衬底被认为未来的发展方向。ZnTe/Si 衬底生长前表面处理相对简单,同 Si 基 CdTe 复合衬底相同,首先采用 RCA 工艺处理硅衬底,用以降低材料的去氧化层温度;去氧化层后在降温过程中,使用 As 对表面进行钝化;最终衬底降至 ZnTe 的生长温度进行生长。

2011年,美国陆军实验室系统的研究了 Si 基衬底上生长 ZnTe 并在此基础上生长 HgCdSe。在研究中找到了在 ZnTe/Si(211)衬底上生长 HgCdSe 材料

的最佳窗口,并获得了质量很好的材料,低缺陷密度,位错密度,极佳的表面形貌。获得的 ZnTe/Si 复合衬底的半峰宽达到 70 arcsec,位错密度在 10^5 cm^{-2} 量级,缺陷密度在 1000 cm^{-2} 左右。

ZnTe 在约 300°C 左右生长,开始采用 MEE 的生长模式;成核过程结束后,升温到 420°C 在 Te 保护下进行退火,之后使用 ZnTe 源进行缓冲层的生长约 6 μm;生长速率约为 0.6 μm 每小时。在生长过程中,周期性的进行几次退火,在 Te 保护下,460°C 下进行,用来提高 ZnTe 的质量。研究重点在成核、生长温度和 ZnTe 生长过程的 II-VI 束流比。

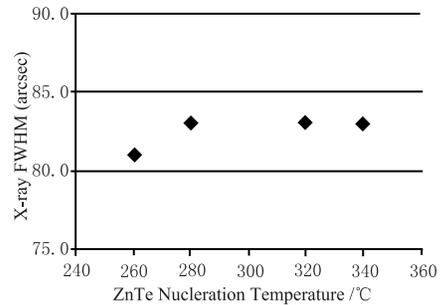


图4 材料半峰与成核温度的关系

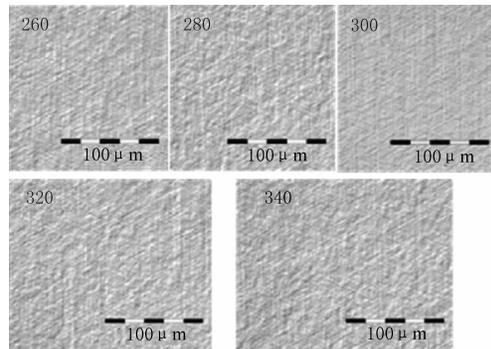


图5 不同成核温度下的表面形貌

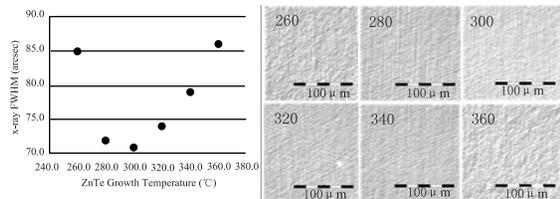


图6 300°C成核温度、不同生长温度下的半峰和表面形貌

图4是双晶衍射半峰宽和成核温度间的关系。所有的样品均在260和360°C之间,使用MEE的生长过程,然后使用ZnTe源在300°C生长缓冲层。从结果来看,材料的半峰宽对衬底温度的变化不敏感即ZnTe的成核温度窗口很宽。这可能因为MEE的过程是一个自限制的过程,对温度的容忍度较高。相似的,研究了表面形貌和成核温度之间的关系,如图5所示,300°C下的表面看起来比其他的温度要更

好。基于成核温度和晶体质量、表面形貌的关系,可以认为:对于在 Si(211) 衬底上生长 ZnTe 材料,300°C 左右是最佳的成核温度。

在研究 ZnTe 生长温度的实验中,选用的样品均使用 300°C 的成核温度,然后在不同的温度下进行生长。结果的晶体质量和表面形貌如图 6 所示。结果可以明显的看出,在 280°C 到 320°C 之间有一个明显的生长窗口。在这个窗口外生长的 ZnTe 材料表面粗糙,且半峰宽较大,显示出其晶体质量出现明显的下降。表面粗糙度在低温条件下的变大是由于原子在衬底表面的迁移不够所导致,这会使材料表面的晶体无序度增加;而在高温条件下的变差则是由于粘附系数的降低,导致表面三维生长。对于(211)晶向,表面的三维生长多为(111)晶面。因此,在材料的表面通常形成三角形的缺陷。结果可以明显看出如果生长温度过高表面的缺陷会明显的增加。

对于异质外延 II-VI 族材料,优化的生长条件通常要有确定的 II/VI 束流比,因为对于这两族元素来说,其粘附系数不同。对于 ZnTe 来说,Zn 位于周期表第四周期,Te 位于第五周期,因此增加了二者热动力学性质的不平衡,因此表面的形貌对于二者的束流比更加的敏感。美国陆军实验室研究了在 Si(211) 上生长 ZnTe(211) 的束流比对于材料表面形貌和晶体质量的影响。所有的 ZnTe 成核和生长温度均为 300 度,II/VI 族元素的束流比分别选择 0.5、1 和 2 三种条件的结果如图 7 所示。

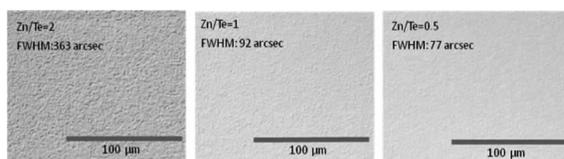


图 7 不同 Zn/Te 束流比下的半峰和表面形貌

结果表明,富 Zn 生长条件的结果明显比其他的两个结果要差。在最优的生长条件下,富 Zn 生长的表面即使裸眼看也是明显的粗糙,半峰宽达到其他两种实验条件的 4 倍。EPD 的腐蚀结果显示富 Te 条件生长的材料质量明显好于富 Zn 条件下的结果(图 8 所示);同时在富 Zn 生长结果中发现许多的结构缺陷,同样可以归结到大量的位错和较大的半峰上面。这也说明了位错密度和材料的半峰之间存在着相关关系。

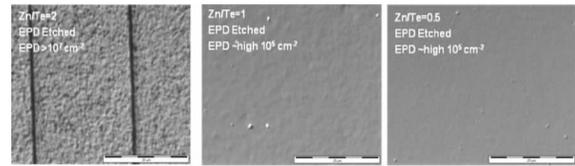


图 8 不同 Zn/Te 束流比下的 EPD 对比

3.2 硒镉汞材料研究进展

2011 年美国陆军实验室率先对 HgCdSe 生长的研究进行了报道。HgCdSe 的生长使用 Hg、Cd、Se 作为源材料,在研究生长条件(如缺陷)的过程中需要调整 Hg 的束流。为了生长出确定波长的材料,Cd 和 Se 源的束流在较小的范围内调整。主要的生长参数是衬底温度,材料的厚度控制在 4μm 左右。

由于 Hg 的粘附系数特别低,在生长 Hg 基化合物时候衬底温度是十分敏感,因此首先通过研究合适的生长温度确定在特定的束流条件下的生长数率。图 9 中可以看出 HgCdSe 生长速率和衬底温度的关系。在衬底温度不高于 130°C 时候,生长速率稳定在 1.5 ~ 2.0 μm 每小时之间;当生长温度升高到高于 130°C 以后,生长速率会急剧降低。相比同样的生长速率 HgCdTe 的优化生长温度 185°C, HgCdSe 的生长温度要低得多。由于 Se 和 Te 的不同,HgCdTe 和 HgCdSe 的生长动力学完全不同,这很可能是由于 Se 的饱和蒸汽压远高于 Te。

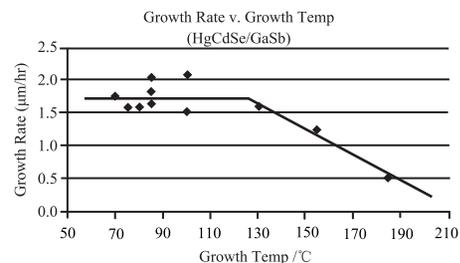


图 9 HgCdSe 生长速率与生长温度关系

其次,美国陆军实验室研究了 HgCdSe 生长的表面形貌,这能够反应出晶体质量,同时在器件制备过程中有着很大的影响,结果如图 10 所示。75°C 下生长的 HgCdSe 表面十分粗糙,RHEED 显示在此温度下,尽管生长的开始阶段是处于较好的晶体生长模式,但是随后开始了三维生长,最终变为非晶生长;在 RHEED 图上显示为由条纹状变为点状,最终衍射条纹消失变为昏暗的多晶环。虽然此温度下 HgCdSe 的生长速率和较高温度的完全相同,但是很显然,在这样低的温度下不再是晶态的生长。

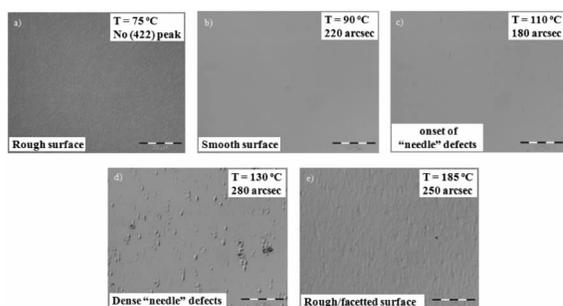


图10 不同生长温度下 HgCdSe 表面形貌

在更高的 80 ~ 100℃ 范围内, HgCdSe 可能处于最佳的生长窗口内。材料表面的 RHEED 条纹较长, 而与衬底是 GaSb 还是 ZnTe/Si 无关, HgCdSe 材料表面形貌良好, 缺陷较少。X 射线双晶衍射测试结果得到材料的半峰宽为 GaSb 衬底上 220arcsec, ZnTe/Si 衬底上 280arcsec。

当生长温度接近 130℃, 材料的半峰宽出现比较大的变化。GaSb 衬底和 ZnTe/Si 衬底的半峰宽分别为 180arcsec 和 250arcsec。然而针状缺陷在材料的表面开始出现。随着温度的升高, 针状缺陷的数量还在增加; 而在 100℃ 左右, 这种缺陷几乎没有。很显然, 通过这个实验过程可以看出, 针状缺陷的形成和衬底的选择无关。由不同的衬底选择得到相似的结果可以看出: 缺陷的形成只和 HgCdSe 的生长过程相关; 尽管 GaSb 衬底处理过程没有优化, 但是如果生长条件合适, 并不是制约 HgCdSe 生长的条件。此外, 尽管生长速率相同, 但是如果生长温度高于 100℃, 会对材料的表面形貌产生致命的影响。当温度上升到高于 130℃, 表面看起来极其粗糙, X 射线半峰也变大。同时, 尽管 RHEED 的条纹显示其仍然是二维生长, 但是图像特别昏暗。很显然, 此时的温度不在优化的温度窗口内。

一个比较令人惊喜的发现是不论何种衬底上生长 HgCdSe 都没有发现经典的 Void 缺陷, 甚至在 HgCdTe 生长的最优条件 185℃ 的高温下生长也没有发现。没有 Void 缺陷的一种可能的解释可能是由于 Se 相对 Te 大的多的蒸汽压, 尽管生长温度较低, 但是其表面的迁移速率仍然较快, 可以避免表面 Se 团簇的形成, 也就没有了 Void 缺陷形成的种子, 而这正是在 HgCdTe 生长中产生较多 Te 团簇从而产生 Void 缺陷的原因。通常, 对于 HgCdSe 来说主要的缺陷是针状缺陷, 不论衬底是 GaSb 还是 ZnTe/Si。除了与生长温度相关, 针状缺陷的形成

还与 Hg 的流量相关。下图 11 中可以看到在相同衬底温度、Se 流量和 Cd 流量的条件下, 2 倍 Hg 流量和普通 Hg 流量的对比图。较高 Hg 流量的材料表面更加的平滑; 这和我们前面观察到的针状缺陷随着温度升高而增加是一致的。由于 Hg 粘附系数随着温度变化十分敏感, 更高的温度就意味着更少的 Hg 量。同时需要注意的是, Hg 流量的变化并没有导致材料组分的变化, 意味着过量的 Hg 并没有进入到材料的体内。

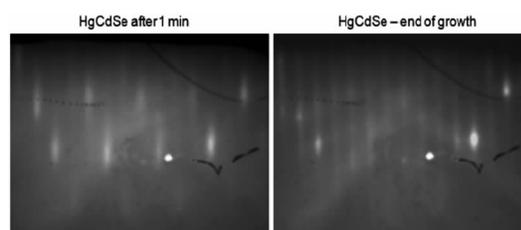


图11 Hg 流量增加 2 倍前后 HgCdSe 表面形貌图

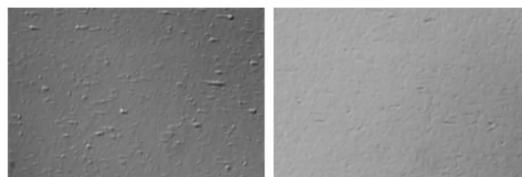


图12 生长 1 分钟后和生长结束前 RHEED 图对比

Hg 基材料的外延由于 Hg 的粘附系数对温度的变化十分敏感, 因此生长温度是生长过程中最为重要的参数。生长过程中的 RHEED 图如图 12 所示。图中分别是生长 1min 和 2 小时的 RHEED 图。可以看出, 在 GaSb 衬底上生长的 HgCdSe 在成核过程中表面非常平整, 可见 GaSb 衬底的表面平整度非常好。HgCdSe 材料的质量取决于生长温度、束流, 与衬底使用何种材料无关。此外, 不论选择哪种衬底, 材料表面的缺陷密度都非常低。通过实验可以看出, HgCdSe 是一种可信的红外材料, 可以生长在晶格几乎匹配的大面积衬底上。尽管衬底的表面并不重复, 但是最终的结果相当的一致: 仅和材料的生长温度相关。

4 展 望

虽然 HgCdSe 的红外性能与当前军用红外探测器广泛使用的 HgCdTe 材料的红外性能相当, 但是 HgCdSe 可以利用分子束外延技术在当前成熟商用的大面积晶格匹配 GaSb 等衬底上生长, 可以获得位错密度较低的材料, 进而解决大面阵长波材料的难题; 而且 HgCdSe 材料生长温度低, 结晶质量高, 无气孔缺陷, 可以使用成熟的大面积半导体材料作

为衬底等优点是 HgCdTe 所不具备的;此外 HgCdSe 的生长只取决于生长温度和材料流量,对衬底质量要求不高,从而克服了 HgCdTe 用于第三代红外探测器的衬底限制问题;这些优点对于促进第三代红外探测器的发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] G Brill, Y Chen, et al. Material characteristics of HgCdSe grown on GaSb and ZnTe/Si substrates by MBE [J]. SPIE, 2011, 8155(12): 1-9.
- [2] Y Chen, G Brill, et al. MBE growth of ZnTe and HgCdTe on Si; a new IR material [J]. SPIE, 2011, 8155(11): 1-6.
- [3] Y Chen, G Brill, et al. Study of HgCdTe material grown by molecular beam epitaxy [J]. J. Electro. Mater, 2011, 40(8): 1679-1685.
- [4] J Chai, K LEE, et al. Growth of lattice-matched ZnTeSe alloys on (100) and (211)B GaSb [J]. J. Electro. Mater, 2012, 41(10): 2738-2744.
- [5] J Chai, O Noriega, et al. Critical thickness of ZnTe on GaSb (211)B [J]. J. Electro. Mater, 2012, 41(11): 3001-3006.
- [6] Y Chen, S Simingalam, et al. MBE-growth ZnTe/Si, a low-cost composite substrate [J]. J. Electro. Mater, 2012, 41(10): 2917-2924.
- [7] W F Zhao, G Brill, et al. Microstructural characterization of HgCdSe grown by molecular beam epitaxy on ZnTe/Si (211) and GaSb(211) substrates [J]. J. Electro. Mater, 2012, 41(10): 2852-2856.