

doi:10.3788/gzxb20154408.0831002

# Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 梯度带隙薄膜材料生长 及红外透射光谱研究

焦翠灵, 王仍, 张莉萍, 林杏潮, 邵秀华, 杜云辰, 陆液

(中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

**摘 要:**利用气相外延法生长了 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 梯度带隙薄膜材料,通过小光点红外透射光谱测试,研究了材料的横向组分波动.利用多层模型和膜系传递矩阵对该薄膜材料的红外透射光谱和气相外延薄膜材料的纵向组分分布进行计算,计算结果与实验吻合,材料纵向组分分布与通过能谱测量的样品截面组分变化趋势一致.用光伏器件的制作工艺,选取气相外延生长的 Au 掺杂中波材料,制备了 10 元线列器件,测试结果表明器件性能较好,95 K 黑体 D<sub>3σ</sub> 可达 4.20×10<sup>11</sup> (cm·Hz<sup>1/2</sup>·W<sup>-1</sup>).

**关键词:**碲镉汞;梯度带隙;雪崩光电二极管;红外透射光谱;气相外延薄膜

中图分类号:O472+.3

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2015)08-0831002-4

## Study on the Growth of HgCdTe Graded-Gap Films and the Infrared Transmission Spectra

JIAO Cui-ling, WANG Reng, ZHANG Li-ping, LIN Xin-chao,  
SHAO Xiu-hua, DU Yun-chen, LU Ye

(Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te graded-gap films were grown by the method of vapor phase epitaxy, and the transverse composition non-uniformity of the films was researched by infrared transmission spectra. Applying the multilayer model and transfer matrix, the infrared transmission spectra and compositional profiles of the HgCdTe epilayers were calculated, the calculated values were consistent with the experimental results. The theoretical calculated compositional profile of the vapor phase epitaxy layers was corresponding to variation tendency of the experimental data measured by energy spectrum. Based on traditional photovoltaic technique, the 10×1 linear focal plane arrays detectors were prepared by using Au-doped Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te film materials. Performances of the detectors are favorable, and the detectivity of the detector can be achieved 4.20×10<sup>11</sup> / (cm·Hz<sup>1/2</sup>·W<sup>-1</sup>)@95 K.

**Key words:** HgCdTe; Graded-gap; Avalanche photodiode; Infrared transmission spectra; Vapor phase epitaxy films

**OCIS Codes:** 310.6860; 310.6188; 160.0160; 310.0310

## 0 引言

利用大型红外焦平面阵列探测不同波段,实现主/被动二维/三维成像,以及在弱信号下提高分辨率<sup>[1]</sup>是红外系统发展的趋势.为了使器件具有较高的增益和

极高的频率响应特性,一般选用雪崩二极管<sup>[2]</sup>.梯度带隙雪崩光电二极管<sup>[3]</sup>具有“软击穿”特征,与均匀带隙二极管相比,其增益稳定性更好.气相外延材料内部具有组分梯度,能够对电子碰撞离化和空穴碰撞离化的阈值能量产生影响,使电子与空穴的碰撞离化系数比

**基金项目:**国家自然科学基金(Nos. 61106097, 61204134, 11304335)、中科院三期创新项目(No. CX-26/Q-ZY-87/Q-ZY-88)和中国载人航天工程资助

**第一作者:**焦翠灵(1982-),女,助理研究员,硕士,主要研究方向为光学薄膜生长与测试. Email: jclx\_1112@163.com

**通讯作者:**王仍(1980-),女,副研究员,博士,主要研究方向为II-IV族半导体材料生长. Email: rwang@mail.sitp.ac.cn

**收稿日期:**2014-12-10; **录用日期:**2015-06-05

<http://www.photon.ac.cn>

进一步加大,有利于雪崩倍增噪声的降低,并使电场增强<sup>[4]</sup>,获得更高的雪崩增益和更快的响应速度.本文利用气相外延(Vaper Phase Epitaxy, VPE)技术生长具有较大纵向组分梯度的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  外延薄膜,并给出纵向组分分布曲线,及横向组分均匀性信息;利用气相外延制备出中波光伏型器件,为梯度带隙雪崩器件的制备提供了技术基础.

## 1 材料生长

采用自主研发的气相外延生长系统,将炉温控制在  $510\text{ }^\circ\text{C}$  左右,温度波动小于  $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 4 h,进行气相外延材料的生长.对  $\text{CdZnTe}$  衬底,进行双面研磨和精抛,用三氯乙烯、乙醇等去蜡去油清洗,经 1:100 溴乙醇漂洗,去除损伤层,最后用大量去离子水清洗,  $\text{N}_2$  吹干,备用.将高压合成好的富 Te 的高纯  $\text{HgTe}$  多晶作为生长源,同衬底一起放入高纯石墨盒中.将高纯石墨盒放入高纯石英管中,再将高纯石英管放入气相外延生长系统中,反复冲高纯  $\text{N}_2$  抽真空多次,启动程序升温,待温度升至  $400\text{ }^\circ\text{C}$  左右,关掉真空手阀,冲  $\text{N}_2$  至常压.待温度升至设定生长温度,开始保压气相生长.生长结束后直接通高纯  $\text{N}_2$  快速降温,完成梯度带隙薄膜材料的生长.

## 2 光谱测试及理论计算

利用傅里叶变换红外光谱仪,对生长出的气相外延材料进行红外透射光谱测试,测量的光谱范围为  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ .图 1 为所测材料的红外透射光谱曲线.从图中可以看出其干涉条纹光滑清晰,说明生长出的薄膜质量较好<sup>[5]</sup>.通过红外透射光谱曲线计算出所测材料组分  $x$  为 0.26,厚度约为  $10.2\text{ }\mu\text{m}$ .

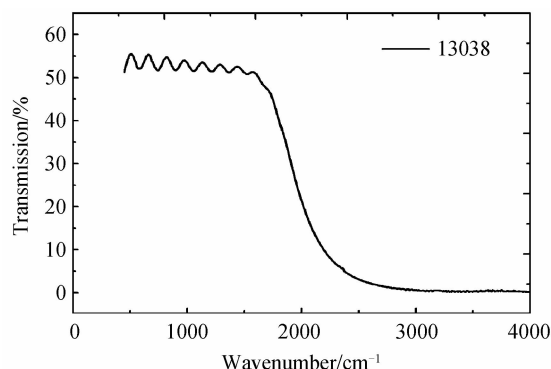
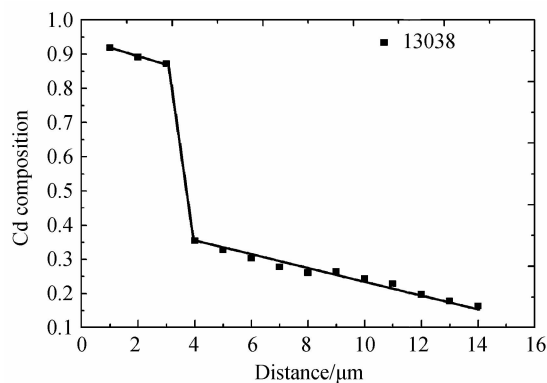


图 1 样品 13038 红外透射光谱

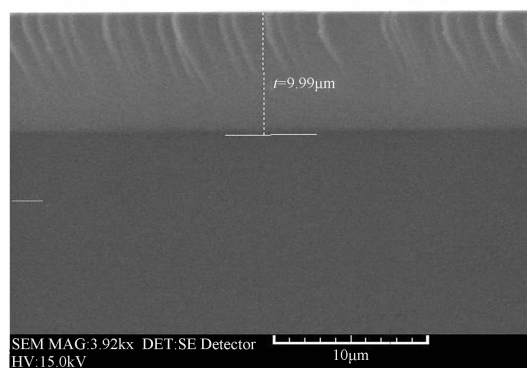
Fig. 1 Infrared transmission spectra of sample 13038

采用扫描电镜对该样品的解理面进行能谱测试,图 2(a) 为沿样品解理面进行能谱测试的结果.图中的圆点是在解理面测量的每一点的 Cd 组分,测量时沿垂直于样品表面的方向,沿解理面从衬底到外延层逐点进行测量,测量间隔约为  $1\text{ }\mu\text{m}$ ;图 2(b) 为该样品解理

面的 SEM 照片.从图 2 可以看出,样品 13038 外延层与衬底之间界面清晰,从  $\text{CdZnTe}$  衬底到  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  外延层之间有一个很明显的突变界面,且在整个外延层表面呈现出较大的组分梯度.



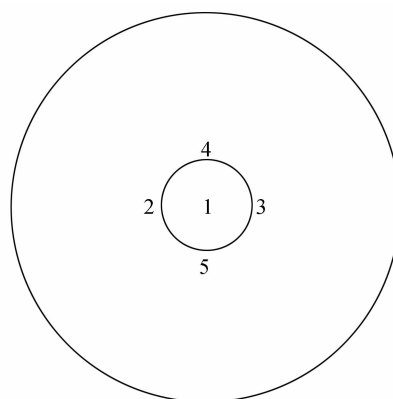
(a) Experimental data measured by energy spectrum



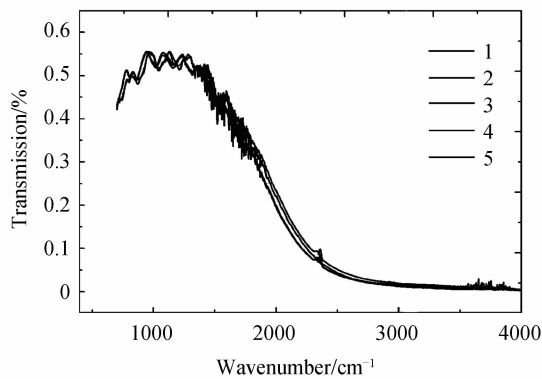
(b) The section picture of sample 13038

图 2 样品 13038 沿解理面的能谱测试结果及相应的截面图  
Fig. 2 The section picture and experimental data measured by energy spectrum of 13038

横向组分波动主要影响红外透射光谱的吸收边<sup>[6]</sup>,组分均方差  $\sigma$  越大,透射光谱吸收边的斜率越小,组分均方差小于 0.005 时,横向组分波动对透射光谱的影响很小<sup>[7]</sup>.为了观察材料的横向组分波动,利用傅里叶变换光谱仪,对样品 13038 进行小光点红外透射光谱测试,光斑大小为  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ ,测试点之间距离为 1 mm.在如图 3(a) 所示的圆圈内选取 5 点进行测试,测试结果如图 3(b).



(a) The schematic diagram of small spot test



(b) Infrared transmission spectra measured by small spot test

 图3 样品 13038 小光点测试选点示意图及红外透射光谱  
 Fig. 3 The schematic diagram and Infrared transmission spectra of sample 13038 by small spot test

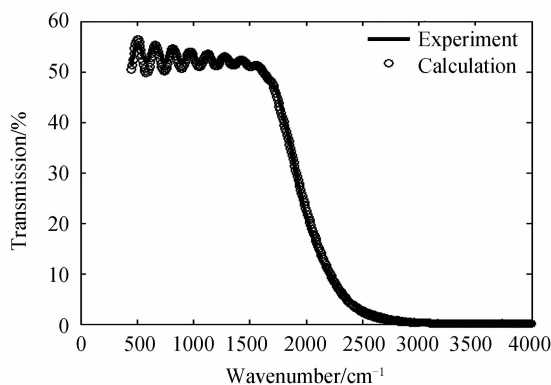
对测试结果进行组分偏差计算,结果见表 1.  $X_1 \sim X_5$  为红外透射光谱计算出的 5 点的 Cd 组分,  $\sigma$  为 5 点的组分均方差. 计算时选取最大透过率 50% 处是带边,再利用 Hougen 公式<sup>[8]</sup> 计算出组分. 从表 1 可以看出,这 5 点的组分均方差为 0.003 2,说明通过 VPE 方法生长出的薄膜材料横向组分均匀性很好.

表 1 小光点测试组分均方差计算

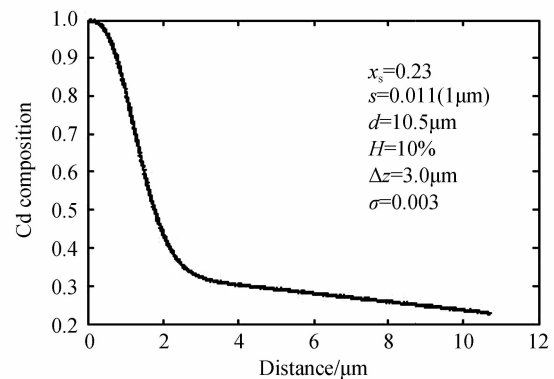
Table 1 Calculation of component mean square error by small spot test

13038	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$\sigma_5$
50%	0.258	0.256	0.260	0.252	0.261	0.0032

根据实验结果,利用多层模型和膜系传递矩阵<sup>[9-11]</sup>,对该薄膜材料的红外透射光谱进行理论拟合,结果见图 4(a). 由图 4(a)可以看出,理论计算曲线与实验曲线能够较好的吻合. 图 4(b) 给出该样品的纵向组分分布曲线,及与实验光谱获得最佳匹配时的拟合参量. 由图 4(b)可以看出,外延薄膜的纵向组分分布存在较大的组分梯度,这一点与通过能谱测试所绘制出的纵向组分分布(图 2(a))变化趋势保持一致. 代表横向组分波动的组分均方差  $\sigma=0.003$ ,与利用小光点测试红外透射光谱所计算出的组分均方差也保持一致. 通过计算所得到的最佳拟合厚度  $10.5 \mu\text{m}$ ,与通过



(a) Transmission spectra and theoretical fitting line



(b) Longitudinal composition profile

 图4 样品 13038 红外透射光谱拟合结果及纵向组分分布  
 Fig. 4 Transmission spectra of sample 13038 and theoretical fitting line and the corresponding Longitudinal composition profile

实验曲线计算出的厚度  $10.2 \mu\text{m}$  基本达到一致;而通过计算所获得的表面组分  $x=0.23$ ,与根据实验曲线计算出的组分  $x=0.26$  则有所偏差. 这是因为气相外延层的组分沿纵向是有梯度分布的,而根据实验曲线计算出的组分只是纵向组分分布的一个平均效应<sup>[12]</sup>. 通过计算所获得的组分,则是纵向组分从衬底和外延层之间的界面,缓变到外延层表面时的表面组分. 所以,两者之间存在着一定的差异.

### 3 器件制备与性能

为了给梯度带隙雪崩器件的制备提供研制基础,利用气相外延法生长了梯度带隙薄膜材料,研制了常规光伏器件. 并对背照射和正照射时器件性能的差异进行了分析. 王仍<sup>[13]</sup>等利用 VPE 生长的金掺杂短波材料制备了单元器件,截止波长  $\lambda_c=2.5 \mu\text{m}$ ,黑体  $D_{\text{IP}}^*$  达到  $4.67 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ . 本文选取 VPE 生长的 Au 掺杂中波材料制备了 10 元线列器件,器件制作过程采取常规光伏流片工艺. 经过表面清洗,溴腐蚀之后,通过热蒸发生长 ZnS 阻挡层,然后进行  $\text{B}^+$  离子注入(注入条件为  $150 \text{ KeV}, 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ),制备 n 型层,最后进行 P 电极和 N 电极的生长,完成器件制备. 对制备好的器件在 500 K 黑体辐照,测试距离 30 cm,孔径  $0.8 \text{ cm}$ ,器件尺寸  $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  下进行测试,响应光谱见图 6. 由图 6 中可以看出,器件响应峰值  $\lambda_p$  为  $2.7 \mu\text{m}$ ,截止波长  $\lambda_c$  为  $3.2 \mu\text{m}$ ,器件的响应光谱背照射比正照射时,短波区域有明显提高,这与材料内部的组分梯度有很大关系. 正照射时,光从长波区域(组分小)入射到短波区域(组分较大),入射光在表面长波区域便被吸收掉,到达不了短波区域. 而背照射时,光从短波区域(组分较大)入射到长波区域(组分小),吸收的光远远多于正照射时,因此背照射时,响应光谱比正照射时有明显提高. 从正照射与背照射时的黑体  $D_{\text{IP}}^*$  的测试结果来看,正照射时,95 K 黑体  $D_{\text{IP}}^*$  为  $2.68 \times$

$10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ;而背照射测试时,95 K,  $D_{\text{AP}}^*$  可以达到  $4.20 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ,黑体峰值探测率  $D_{\text{AP}}^*$  提高了 1.57 倍.正是由于组分梯度的存在,使得器件的响应光谱和黑体  $D_{\text{AP}}^*$  背照射比正照射时有明显提高.由此说明,组分梯度在这里确实起到了极为关键的作用.

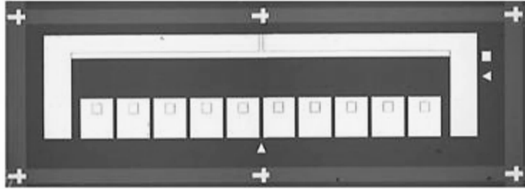


图 5 10 元线列器件实物图

Fig. 5 The photograph of  $10 \times 1$  linear focal plane arrays detector

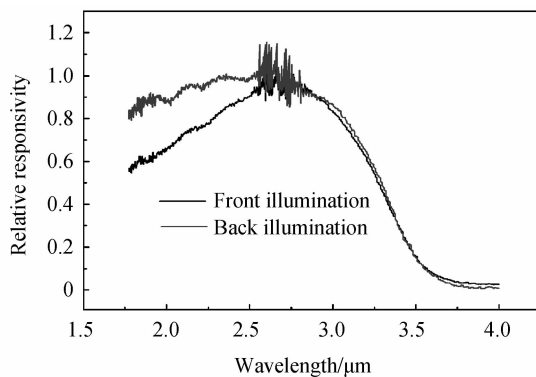


图 6 10 元线列器件背照射与正照射响应光谱对比

Fig. 6 The comparison of front illumination and back illumination spectrum response of  $10 \times 1$  linear focal plane arrays detector

## 4 结论

本文利用自主设计的气相外延设备,成功实现了梯度带隙薄膜材料的生长,并对其红外透射光谱进行了研究.结果表明气相外延材料内部存在较大的纵向组分梯度,这一点正是制备梯度带隙 HgCdTe -APD 器件的一项关键材料参量.同时研究了气相外延薄膜的横向组分波动,结果表明,利用气相外延方法生长出的薄膜材料,其横向组分波动较小,说明该材料的横向组分均匀性较好.同时本文研究也给出了气相外延薄膜材料的纵向组分分布曲线,为材料的纵向组分变化提供了较为直观的表述,为梯度带隙雪崩光电器件的制备提供了极为重要的材料基础.最后,利用所生长的 Au 掺杂中波气相外延材料,制备了 10 元线列器件,该器件性能较好,背照射测试时,  $D_{\text{AP}}^*$  可以达到  $4.20 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ,为 HgCdTe 梯度带隙 APD 器件的研制提供了重要技术基础.

## 参考文献

- [1] LIU Xing-xin. Status of HgCdTe avalanche photodiode arrays [J]. *Laser & Infrared*, 2009, **39**(9): 909-913.  
刘兴新. 碲镉汞雪崩光电二极管发展现状[J]. 激光与红外, 2009, **39**(9): 909-913.
- [2] GU Ren-jie, ZHANG Chuan-jie, YANG Jian-rong, *et al.* MBE growth HgCdTe avalanche photodiode based on PIN structure[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2013, **32**(2): 136-140.  
顾仁杰, 张传杰, 杨建荣, 等. MBE 生长的 PIN 结构碲镉汞红外雪崩光电二极管[J]. 红外与毫米波学报, 2013, **32**(2): 136-140.
- [3] 江剑平 孙成城. 异质结原理与器件[M]. 电子工业出版社, 2010.
- [4] CUI Bao-shuang, WEI Yan-feng, SUN Quan-zhi, *et al.* Effect of composition distribution in the HgCdTe film on spectral response of device[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2013, **32**(3): 225-230.  
崔宝双, 魏彦锋, 孙权志, 等. HgCdTe 薄膜材料组分分布对器件响应光谱的影响[J]. 红外与毫米波学报, 2013, **32**(3): 225-230.
- [5] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2012.
- [6] CUI Bao-shuang, WEI Yan-feng, SUN Quan-zhi, *et al.* Effect of composition un-uniformity of LPE HgCdTe film on response spectral of device[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, **42**(4): 845-849.  
崔宝双, 魏彦锋, 孙权志, 等. 液相外延 HgCdTe 薄膜组分均匀性对器件响应光谱的影响[J]. 红外与激光工程, 2013, **42**(4): 845-849.
- [7] LIU K. CHU J H. LI B. TANG D Y. Measurement of composition in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  epilayers[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, **64**(21): 104-106.
- [8] HOUGEN C A. Model for infrared absorption and transmission of liquid-phase epitaxy HgCdTe[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, **66**(8): 3763.
- [9] 林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理[M]. 北京:国防工业出版社, 1990.
- [10] 王之江. 光学技术手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1994.
- [11] WANG Qing-xue, WEI Yan-feng, ZHU Jian-mei, *et al.* Infrared transmission spectroscopy of  $\text{B}^+$  implanted HgCdTe epilayers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(8): 1179-1182.  
王庆学, 魏彦锋, 朱建妹, 等.  $\text{B}^+$  注入 HgCdTe 外延材料的红外透射光谱分析[J]. 光子学报, 2005, **34**(8): 1179-1182.
- [12] GU Ren-jie, ZHANG Chuan-jie, YANG Jian-rong, *et al.* Evaluation of the composition profile of HgCdTe LPE films by IR transmission spectrum [J]. *Journal of Semiconductors*, 2008, **29**(3): 534-538.  
顾仁杰, 张传杰, 杨建荣, 等. HgCdTe 液相外延材料组分分布的红外透射光谱评价技术[J]. 半导体学报, 2008, **29**(3): 534-538.
- [13] WANG Reng, JIAO Cui-ling, XU Guo-qing, *et al.* Growth and raman spectrum of Au-doped  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  epitaxial crystals[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, **43**(9): 3046-3050.  
王仍, 焦翠灵, 徐国庆, 等. 金掺杂碲镉汞外延材料生长及拉曼光谱研究[J]. 红外与激光工程, 2014, **43**(9): 3046-3050.