

一种新型的红外探测器材料——碲锌镉汞*

齐卫笑 林杏潮 沈 杰 龚海梅

(中国科学院上海技术物理研究所, 传感技术国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 本文介绍了国外在新型红外探测器材料 HgCdZnTe 的基本性质、材料生长和性能以及光电探测器研制和性能方面的研究现状和发展前景, 突出说明了 HgCdZnTe 相对于 HgCdTe 在结构性能尤其是稳定性方面的优势。从国外众多理论研究和实验结果来看, HgCdZnTe 是一种具有很大应用潜力和研究价值的新型红外探测器材料, 尤其是在室温或近室温红外探测方面有着重要的应用前景。

关键词 HgCdZnTe 红外探测器 结构稳定性

1 引言

碲镉汞 (HgCdTe 或 MCT) 是目前用来制作光子型红外探测器的最重要的本征半导体材料, 在航天和防务等高新技术的红外探测方面有着广泛的应用, 是继硅和砷化镓之后位居第三的半导体材料。然而, 尽管在材料制备质量和器件性能方面有了很大进步, HgCdTe 的晶体生长以及器件制作仍然存在着很多困难和局限性。例如, 由于晶格、表面和界面的不稳定性, 在晶体生长和器件工艺中容易引入各种缺陷; 通常需要将探测器致冷到近液氮温度才能发挥其优良的性能, 并且容易在较高的温度环境下变得不稳定; 均匀性和成品率也是一个比较突出的问题。因此, 近十几年来, 国外众多学者一直致力于研制性能更加稳定的新型红外探测器材料, 例如 HgZnTe, HgMnTe 等^[1]。

众多研究表明^[2-4], CdTe 的存在使已经较弱的 HgTe 键变得更加不稳定, 而 ZnTe 加入到 CdTe 和 HgTe 中能够增强这些合金中较弱的化学键并稳定其物理性能, 因此, HgZnTe 曾经被建议作为 HgCdTe 的替换材料用于制作红外探测器件而受到了一系列的研究。同样, 研究表明^[5], 加入少量 ZnTe 到 HgCdTe 中可

以强化晶格并减少位错密度, 这表明四元合金 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ (HgCdZnTe 或 MCZT) 可能是 HgCdTe 的另一种替换材料, 用该材料制作红外探测器有望改善探测器的稳定性和可靠性, 实现探测器更高的工作温度以及更长的工作寿命。另外, 理论研究进一步表明^[6], 具有较低 Zn 组分的 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 的电子输运性能与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 非常相似, 同时, 通过改变 CdTe 和 ZnTe 的摩尔分数可以调制半导体的禁带宽度, 从而控制探测器的响应波长。因此, 四元固溶体 HgCdZnTe 是一种具有很大应用潜力和研究价值的新型红外探测器材料。国外包括俄罗斯、美国、日本、波兰以及法国等国家围绕该四元合金已经进行了众多的理论和实验研究, 而国内目前尚处于空白状态。本文介绍了国外在该新型红外探测器材料的基本性质、材料生长和性能以及光电探测器研制和性能方面的一些研究进展情况。

2 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 材料的基本性质

四元合金材料研究的主要困难一直是缺乏有关物理参数(例如禁带宽度)与合金组分、温度之间关系的近似分析。一般可以利用用于 A^3B^5 半导体系列的众所周知的惯例来评价四元固溶

* 中国科学院国防科技创新基金资助项目 (CXJJ-72); 上海市光科技专项计划资助项目 (022261024)

体的上述物理参数^[7]。根据该方法，四元固溶体的物理参数 $\Omega(x, y)$ 可以使用相应的三

种三元固溶体的 Ω_i 的组合进行计算。对于 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ ，我们得到：

$$\Omega(x, y) = \frac{xy\Omega_{(Cd_uZn_{1-u}Te)} + yz\Omega_{(Hg_{1-v}Zn_vTe)} + xz\Omega_{(Hg_{1-w}Cd_wTe)}}{xy + yz + zx}$$

其中， $u = 0.5(1 - y + x)$ ； $v = 0.5(1 - z + y)$ ； $w = 0.5(1 - z + x)$ ； $x + y + z = 1$ 。

因此，为了得到 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 某一组分 (x,y)、某一温度 (T) 的禁带宽度 $E_g(x, y, T)$ ，可以把这三种三元固溶体的禁带宽度与组分、温度的常用经验公式与上式结合起来进行计算。表 1 为根据该方法得到的 $HgCdZnTe$ 禁带宽度的计算值与实验值进行比较的一些数据^[7]。从表中可以看出，实验值和计算值之间的误差小于 2%。

表 1 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 的禁带宽度

样品	x	y	T(K)	$E_g(\text{calc.})(\text{eV})$	$E_g(\text{exp.})(\text{eV})$
A205	0.17	0.07	95	0.332	0.328
A207	0.20	0.07	95	0.382	0.383
A210	0.18	0.12	95	0.416	0.409

对于 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 的本征载流子浓度 n_i ，为了推导出它与合金组成、温度之间的近似表达式，Bazhenov 等^[7]利用 Kane 模型的 k · p 理论，对 n_i 值进行计算并选择合适的表达式以减少拟合误差，最终得到了 n_i 的近似表达式：

$$n_i = [5.62 - 6.62x - 4.35y + 1.053 \times 10^3 \cdot T \cdot (1 + x + y)] \cdot 10^{14} T^{3/2} \cdot E_g^{3/4} \cdot \exp(-E_g/2k_B T)$$

其相对拟合误差小于 3.5%。

关于晶格常数，对于四元合金 $HgCdZnTe$ ，一般可以根据 Vegard 定律通过下式进行估算^[8]：

$$a_{HgCdZnTe} = (1 - x - y)a_{HgTe} + (x)a_{CdTe} + (y)a_{ZnTe}$$

式中，二元合金 $HgTe$ 、 $CdTe$ 和 $ZnTe$ 的室温晶格常数分别为 6.4615\AA 、 6.4815\AA 、 6.1004\AA 。

3 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 材料生长技术

由于外延技术在晶体材料生长方面的不断发展，目前国外主要采用液相外延 (LPE)、汽相外延 (VPE) 以及分子束外延 (MBE) 等多种先进的外延生长技术进行 $HgCdZnTe$ 的材料生长。据报道，这些方法均能生长出高质量的 $HgCdZnTe$ 薄膜材料，并能扩大到成批生长。

与 $HgCdTe$ 相似，用于 $HgCdZnTe$ 材料生长的最为普遍的外延生长技术是液相外延 (LPE) 法^[9]。LPE 工艺采用的装置比较简单，很容易进行材料生长，所以成本较低。并且，它是一种接近平衡的热力学过程，生长的材料晶体缺陷和杂质较小，可以提供具有较好结构完整性的生长薄膜。它的缺点是不能生长突变结，并且可能出现非均匀生长，以及熔融夹带和形成台阶等。同样，与 $HgCdTe$ 相似，为了减少衬底与生长层之间的晶格失配，从而减少或消除生长界面上的失配位错以及潜在的扩展位错，一般采用 $CdZnTe$ 或 $CdTeSe$ 作为其衬底材料。可以在富碲或富汞条件下进行该材料的液相外延生长，生长原理和工艺步骤也与 $HgCdTe$ 相似，此处暂不加以赘述。

VPE 方法基于蒸发 - 互扩散的机理，因此也是用来生长外延薄膜的相对简单和低成本的方法，并且可以用来成批生产薄膜。采用该工艺可以获得厚度和组分非常均匀的外延薄膜，合金组分可以灵活控制，例如可以生长组分缓变的材料。一般采用半闭式的开管等温汽相外延 (ISOVPE) 方法生长 $HgCdZnTe$ 材料， $HgTe$ 与 $CdTe$ 以一定的比例混合作为 ISOVPE 的生长源， $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 作为 GaAs 衬底上的缓冲层材料，并在系统中以一定的流速通入高纯的 H_2 。同样，为了缓解较大的晶格失配并防止杂质从衬底向外扩散，从而改善生长外延层的结构性

能，一般采用晶格匹配的 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ (具有合适的 y 值)作为衬底材料。因此，ISOVPE 工艺是 Hg 和 Te₂ 从生长源到衬底的汽相迁移过程以及各组分在生长层中的互扩散过程的一个结合。由于 ISOVPE 的生长机理不同于其他的外延方法，CdZnTe 衬底的厚度在高质量外延层的 ISOVPE 生长中是一个非常重要的因素，只有在具有合适厚度的衬底上才能生长出高质量的外延层。此外，由于 ISOVPE 外延层从衬底的表面向内生长，因此 ISOVPE 外延层的晶体质量更多地依赖于衬底表面而不是界面^[4]。

MBE 是一种更为灵活的汽相生长技术，生长环境清洁，可以生长单原子层。生长薄膜的厚度、组分和掺杂浓度可以精确控制，并且具有极好的均匀性，可以在较低的温度下进行材料生长。其缺点是设备昂贵，工艺复杂，需要超高真空，而且生长速度较慢。在 HgCdZnTe 的 MBE 生长工艺中，一般采用 CdTe 和 ZnTe 随同 Te 和 Hg 作为生长源，(112) CdZnTe 作为衬底材料，并可以采用 In 和 As 分别进行 n 型和 p 型的原位掺杂^[8]。

4 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 材料的性能

4.1 结构特性

红外探测器件应用的不断发展要求材料在结构上比较稳定，能够承受不断变化的操作条件。如前所述，HgCdZnTe 较之 HgCdTe 比较突出的优势是 Zn 的加入对晶体结构稳定性的有效作用，国外研究学者通过一系列的实验研究和理论分析得出了这个结果。首先，Colombo 发现加少量 Zn 到 HgCdTe 中可以强化晶格并减少位错密度，然后，Qadri 观察到 HgCdTe 中 Zn 的加入可以增加材料的弹性模量^[5]。在他们研究的基础上，Sher 等^[6]预测这些效应很明显是因为 Zn 在晶格中的存在引起了键能的增加，他利用 Harrison 方法的一个延伸方法对这些合金各成分的键长和键能的变化进行了计算，结果表明，CdTe 使原本已经较弱的 HgTe 键变得更加不稳定(减弱程度约为 15% ~ 18%)，而 ZnTe 可

以使它稳定。在 Zn 与 Cd 之间的这种差别是因为在 Cd 的情况下，从 Cd 到 Hg 有一个净电子迁移，而在 Zn 的情况下，没有这样的迁移。由于 HgTe 上的键合态已经满了，这些额外的迁移电子必须占据反键合态，因此，实际结果(包括其它的能态迁移)就是使 HgTe 变得不稳定。因此，HgCdZnTe 的晶体结构稳定性优于 HgCdTe。

Sher 等还对合金的位错能和硬度进行了计算，结果表明，单位长度的位错能与 d^{-9} 成正比(d 表示键长)，而硬度与 $d^{-5} \sim d^{-11}$ 成正比，并且硬度与位错交互作用的能量有关。可见，合金的位错能和硬度与合金各成分的键长之间呈较高的负幂级变化，ZnTe 的键长(2.406 Å)比 HgTe(2.797 Å) 和 CdTe(2.804 Å) 短约 14%，因此，加入较短的 ZnTe 键可以增加位错能和硬度，从而改善 HgTe 和 CdTe 的结构性能。此外，Ekpenuma 和 Myles^[5]结合了固溶体强化模型、临界应力与组分的依赖关系以及临界应力与显微硬度之间的经验关系后进一步对 HgCdTe 与 HgCdZnTe 的显微硬度进行了计算。计算结果表明，HgCdZnTe 的显微硬度比 HgCdTe 要高很多。例如，对于 $Hg_{0.8-y}Cd_{0.2}Zn_yTe$ ，当 y=0.01 与 0.1(设定 x=0.2) 时，该四元合金显微硬度分别为 38 kg/mm² 和 63 kg/mm²，而 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 约为 34 kg/mm²。这进一步说明了 HgCdZnTe 在结构稳定性和完整性上优于 HgCdTe。

Koo 等^[4]采用 ISOVPE 方法在 (100) $Cd_{1-y}Zn_yTe/GaAs$ 衬底上生长了 $Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe$ 外延层，并通过与 HgCdTe 进行比较研究了 Zn 的加入对合金硬度和 X 射线摇摆曲线半峰宽(FWHM) 的影响，实验结果分别如图 1 和图 2 所示，为了方便比较，图中将 HgCdZnTe 表示为 $Hg_{1-x}(Cd_{1-y}Zn_y)_xTe$ 。可见，合金的硬度随 x 的增大而增加，而 HgCdZnTe 的硬度随 x 的增加幅度比 HgCdTe 大很多，因此 Zn 的加入使合金的硬度有了较大程度的增加，并与 Zn 的含量比例成正比，这与前面的理论结果是一致的。HgCdZnTe 的 FWHM 为 36 至 72 弧秒，比 HgCdTe 小很多，可见 Zn 的加入使合金的结构完整性和

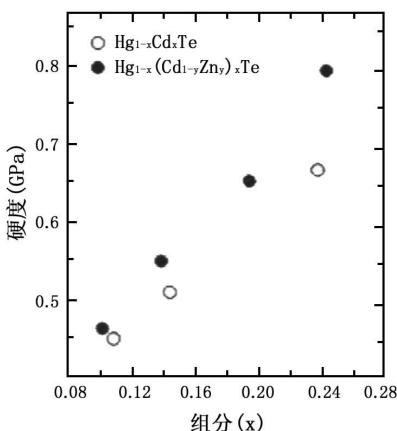


图1 MCZT 和 MCT 的硬度与组分的关系

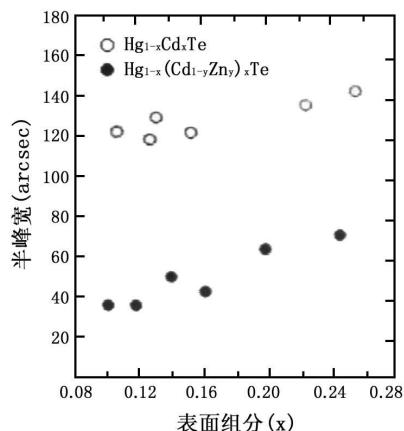


图2 MCZT 和 MCT 的 FWHM 与组分的关系

结晶性有了较大程度的改善。

综上所述，众多的理论研究和实验结果表明，Zn 在 HgCdTe 中的加入不但可以稳定 HgTe 键，而且可以增加位错能和硬度，从而改善合金的结构稳定性、完整性以及结晶性，可以认为，四元合金 HgCdZnTe 的结构性能优于 HgCdTe。

4.2 电学性能

Ekpenuma 等^[10] 还对 Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe 的电子结构以及 Zn 对电子和空穴有效质量的影响进行了研究，他将 ZnTe 作为一个附加的合金成分，并采用虚拟晶体近似 (VCA) 和相干势近似 (CPA) 对该四元合金进行建模。结果表明，电子和空穴有效质量本质上与 y 值 ($y < 0.15$) 无关，这说明在 Hg_{1-x}Cd_xTe 晶格中加入一部分的 Zn 不会明显改变合金的电子或空穴迁移率。一系列的实验研究证实了该理论结果。图 3 为用 ISOVPE 生长的 HgCdZnTe 与 HgCdTe 的霍尔电子迁移率的比较^[4]，可见，两者之间没有明显的差别，约为 $0.43 \sim 1.86 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。因此，可以认为，具有较低 Zn 组分的 Hg_{1-x-y}Cd_xZn_yTe 的电子输运性能与 Hg_{1-x}Cd_xTe 比较相似。

4.3 组分均匀性

Uchino 等^[11] 对 HgCdZnTe 的组分均匀性进行了研究，并将之与 HgCdTe 进行比较。HgCdZnTe 和 HgCdTe 外延层均采用富汞液相外延方法在 (110)CdTe 衬底上制成，典型的纵向

组分分布分别如图 4(a) 和图 4(b) 所示。可见，对于 HgCdZnTe，除了外延层和衬底之间的界面外，在外延层生长方向组分比较均匀，EPMA 测试同样显示了生长平面上的组分分布比较均匀。相比之下，HgCdTe 样品在生长方向上的组分变化较大。结果表明，HgCdZnTe 样品的组分均匀性通过在 Hg 溶液中加入 Zn 而得到改善，这可能是由于 Zn 的共存引起了生长动力学的变化。另外，HgCdZnTe 的生长速度比 HgCdTe 慢十几倍，也是两者在组分均匀性上的差别的一个可能原因。

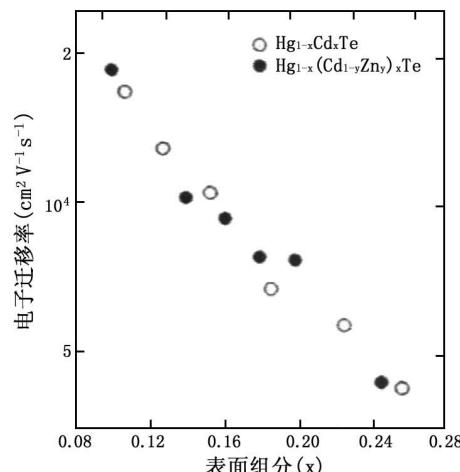


图3 MCZT 和 MCT 的霍尔电子迁移率 (300K) 与组分的关系

5 光电探测器研究进展

为了灵敏地探测红外辐射量的微弱变化，

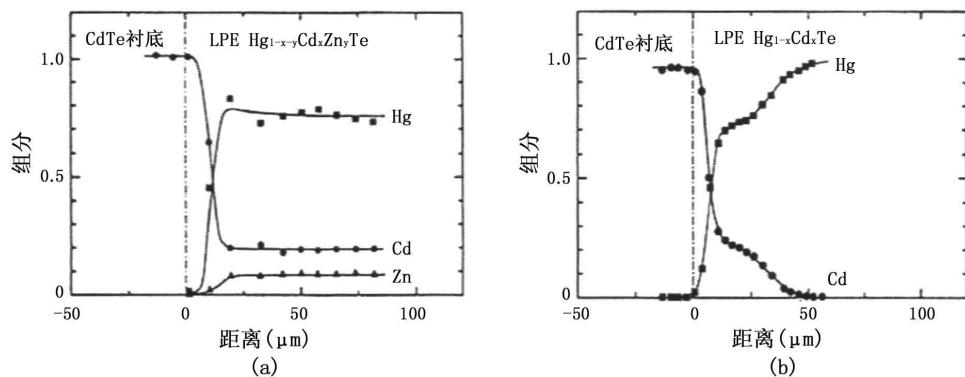


图4 外延层的纵向组分分布: (a) HgCdZnTe ; (b) HgCdTe

红外光电探测器一般都需要制冷到近液氮温度才能发挥其优良性能，因而带来了器件封装与使用上的诸多不便，在应用方面也受到了很多限制。如果探测器能在室温工作，不需要真空杜瓦瓶低温制冷系统和制冷电源，就可以大大减轻系统的重量和功耗，使用方便，价格便宜，在军事上和国民经济各领域乃至人们的日常生活中均可得到广泛的应用。目前，室温工作的红外器件通常采用热探测器，由于利用热效应原理进行探测，其响应速度便远远低于光子型器件。因此，随着各方面需求的增加，室温或近室温工作的光子型红外探测器已成为当前国内外研究的热门课题。

如前所述，由于 HgCdZnTe 相对于 HgCdTe 在结构性能尤其是稳定性上的优势，国外围绕该四元合金进行了大量的器件研制工作，尤其是室温或近室温红外探测器件的研究。在研究的早期阶段，Kaiser 和 Becla 利用 HgCdZnTe 外延层制作了高质量的 p-n 结^[12]。HgCdZnTe 材料采用 ISOVPE 技术在 CdZnTe 衬底上制成，并通过将原生 p 型样品在 305 °C Hg 饱和蒸汽中退火 0.5 ~ 1h 形成 p-n 结。对制成的光电二极管进行了器件性能测试，包括台面结在不同温度下的 I-V 特性、R₀A 值以及探测率 D* 等。结果表明，标准二极管方程 $I = I_s[\exp(qV/\beta kT) - 1]$ 中的系数 β 在 63K ~ 193K 的温度范围内从 1.6 变化到 1.9，说明电流的主要机制是空间电荷区产生 - 复合电流。77K 时截止波长为 2.2μm 的

光电二极管在 77K 和 300K 的最大探测率分别约为 $10^{12} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 和 $6 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ，二极管的视场角 (FOV) 为 60deg，f = 12Hz，T_B = 300K。可见该光电二极管的性能可以与高质量的 HgCdTe 光电二极管的性能相媲美。

目前，国外在 HgCdZnTe 室温或近室温红外探测器方面的研制最具代表性的是波兰的 VIGO System 公司^[13]，他们在计算机控制的生长系统中采用 ISOVPE 技术在 CdZnTe 衬底上生长 HgCdZnTe 薄膜，然后进行器件制作。为了提高探测率，大部分器件使用了浸没透镜技术，即采用超声波加工和传统的机械加工技术直接在透明 (n=2.7) 衬底上形成浸没透镜。其研制生产的 HgCdZnTe 探测器包括光电导型、光伏型、光扩散型以及光电磁型等，典型的探测器性能如表 2 所示。可见，室温和近室温 (热电制冷) 最佳探测波长 (λ_{op}) 分别可以延伸到 10.6μm 和 12μm，二级热电制冷中波光伏型探测器的最高探测率达到 $1 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ，二级热电致冷 10.6μm 光电导型探测器的探测率最高水平为 $3 \times 10^9 \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ，其 10.6μm 处的探测率为 $1 \times 10^9 \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ，室温长波 (10.6μm) 光电导型探测器的探测率最高水平为 $3 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ，10.6μm 处的探测率为 $1 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ，响应时间在 1ns ~ 20ns 左右。

此外，对于 HgCdZnTe 合金在 HgCdTe 多层和多色器件结构中的应用也引起了国外研究者

表 2 VIGO System 公司研制的 HgCdZnTe 光电探测器的性能

产品型号 探测器特性	PDI-2TE-4	PDI-2TE-8	PDI-2TE-10.6	PCI-L-2TE-3	PCI-L-3	PCI-2TE-12
探测器类型	PV	PV	PV	PC	PC	PC
λ_{op} (μm)	4	8	10.6	10.6(2 ~ 12)	10.6(2 ~ 12)	12
工作温度 (K)	220 ~ 240	220 ~ 240	220 ~ 240	230	环境温度	220 ~ 230
λ_{op} 、 λ_p 处探测率 ($\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$)	λ_p $\geq 1 \cdot 10^{11}$ λ_{op} $\geq 4 \cdot 10^{10}$	$\geq 3 \cdot 10^9$	$\geq 6 \cdot 10^8$	$\geq 3 \cdot 10^9$	$\geq 3 \cdot 10^8$	$\geq 1 \cdot 10^9$
响应率 (V/W)	≥ 900	≥ 7	≥ 1	≥ 30	≥ 1	≥ 10
响应时间 (ns)	≥ 20	≤ 7	≤ 3	≤ 10	≤ 1	≤ 10

的较多关注。在 HgCdTe 多层和多色器件结构中，各层 HgCdTe 具有不同的 x 值，从而具有不同的晶格参数，亦即存在晶格失配。可见，随着 HgCdTe 多层或多色结构的波段数量和复杂性的增加，为了减少或消除这些界面上可能降低器件性能的失配位错以及潜在的扩展位错，减少器件结构内生长界面上的晶格失配至最小是非常重要的。由于 HgCdZnTe 具有独立可调的晶格常数和禁带宽度，因此可以与 HgCdTe 结合形成各层之间晶格匹配的多层或多色探测器结构。例如，Johnson 等^[8] 利用 HgCdZnTe 材料制作了晶格匹配的双色三层探测器，采用的是 n-p-n MWIR/LWIR 双色三层异质结结构，用以研究宽禁带的 p 型 HgCdZnTe 吸收层与 HgCdTe MWIR 和 LWIR 吸收层之间的晶格匹配效果，并与未采用四元合金的结构进行比较。结果表明，可以通过在 MBE 生长中添加少量 Zn($y < 0.015$) 到 HgCdTe 中使器件结构的晶格匹配，初步的研究结果表明在多色探测器结构中使用 HgCdZnTe 合金具有较好的应用前景。

6 结束语

四元合金 HgCdZnTe 相对于 HgCdTe 在结构性能尤其是稳定性上具有较大优势，而 Zn 的加入对合金电学性能没有明显影响，因此被认为是一种具有很大应用潜力和研究价值的新型红外探测器材料，尤其是在室温或近室温红外探测方面有着重要的应用前景。国外围绕该四元合金进行了众多的理论和实验研究，利用该材料制作的室温和近室温红外探测器性能达

到了较高水平，并且实现了产品化，而国内目前尚处于空白状态，因此，本文介绍了国外在 HgCdZnTe 材料基本性质、材料生长和性能以及光电探测器研制和性能方面的一些研究进展情况，以期为国内发展新型红外探测器材料和高性能器件打下良好的基础。

参考文献

- [1] Piotrowsk J, Rogalski A. Sensors and Actuators, A67, 1998: 146~150.
- [2] Koo B H, et al. Mater. Sci. Eng. B, 1999, 66: 70~74.
- [3] Andrukhiv A, et al. J. Crystal Growth, 1999, 198/199: 1162~1164.
- [4] Koo B H, et al. Mater. Sci. Eng. B, 1999, 56: 40~45.
- [5] Ekpenuma S N, Myles C W. J. Vac. Sci. Technol. A, 1992, 10(1): 208~216.
- [6] Sher A, et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1985, 3(1): 105~111.
- [7] Bazhenov N L, et al. Infrared Phys., 1993, 34(4): 357~364.
- [8] Johnson S M, et al. J. Electro. Mater., 2000, 29(6): 680~686.
- [9] Andrukhiv A, et al. Thin Solid Films, 1995, 267: 126~128.
- [10] Ekpenuma S N, Myles C W. J. Vac. Sci. Technol. A, 1989, 7(2): 321~325.
- [11] Uchino T, Takita K. J. Vac. Sci. Technol. A, 1996, 14(5): 2871~2875.
- [12] Rogalski A. New Ternary Alloy Systems for IR Detectors, Bellingham : SPIE , 1994: 164~166.
- [13] VIGO System S. A. Http://www.vigo.com.pl/.