

640×512 规模碲化汞量子点中波红外焦平面阵列 (特邀)

谭伊玫^{1,2}, 张 硕², 罗宇宁^{1,2}, 郝 群¹, 陈梦璐¹, 刘雁飞², 唐 鑫^{1*}

(1. 北京理工大学 光电学院, 北京 100081;
2. 中芯热成科技(北京)有限责任公司, 北京 101102)

摘 要: 中波红外成像在军事侦察、遥感测绘、航天航空等领域发挥了重要作用。现有中波红外焦平面主要采用碲镉汞、二类超晶格、铋化铟等块体半导体材料,其性能优异、稳定性高。然而,其复杂的材料制备及倒装键合工艺限制了块体半导体焦平面阵列的批量化制备及低成本应用。胶体量子点作为一种新兴液态半导体材料,具有光谱调控范围“宽”、合成规模“大”、制备成本“低”、以及加工工艺“易”等优势,为新型红外焦平面阵列研发提供了全新的思路。碲化汞量子点采用“热注法”合成,并通过旋涂方法实现与硅基读出电路的直接电学耦合,阵列规模及像元间距为 640×512 及 15 μm。在 80 K 工作温度下对焦平面阵列进行了性能测试,碲化汞焦平面阵列响应截止波长达到 4.6 μm、比探测率为 2×10^{10} Jones、噪声等效温差 51.26 mK($F\#=2$)、响应非均匀性 3.42% 且有效像元率高达 99.99%,展现了较好的成像性能,为非倒装键合体制中波红外成像焦平面的制备提供了新的方案。

关键词: 红外成像技术; 量子点焦平面阵列; 捕获型器件; 中波红外; 热成像
中图分类号: O434.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230377

0 引 言

红外成像系统在军事、航天、遥感测绘、自动驾驶及医疗卫生等诸多领域^[1-2]有着不可或缺的应用。在现有铟镓砷、碲镉汞及碲化铟等块体半导体技术架构下,短波红外、中波红外及长波红外等多种焦平面阵列相继研制成功并获得广泛运用。现有块体半导体技术所制备的焦平面阵列性能优异,但需要经过倒装键合等多项复杂工艺才能实现与读出电路的信号耦合。随着像元尺寸的减小与阵列规模的增加,耦合成功率急剧降低。由此可见,红外材料的制备工艺及焦平面阵列加工方法成为了限制焦平面阵列发展的核心问题。

着眼于下一代红外焦平面技术需求,各国研究机构及相关公司近年来已把注意力转向新型红外焦平面阵列的发展。例如,在 2015 年,美国国防高级研究计划局 (DARPA) 启动了针对低成本、大阵列、高性

能的红外焦平面阵列的研究计划 (Wafer Scale Infrared Detectors Program, WIRED program), 提出研发非倒装键合体制低成本红外焦平面阵列。

胶体量子点^[3-5]作为一种新兴液态半导体材料,具有光谱调控范围“宽”、合成规模“大”、制备成本“低”、以及加工工艺“易”等优势,为红外焦平面阵列研发提供了全新的思路,可使用旋涂、滴涂等方法将其与读出电路直接耦合。由于无需铟柱沉积及键合绑定,胶体量子点焦平面像素尺寸与阵列规模仅取决于读出电路电极加工精度,有望解决目前传统焦平面成本高、工艺复杂及阵列规模小等瓶颈问题,为大阵列焦平面的研发提供工艺基础。

早期胶体量子点研究主要集中于硫化铅 (PbS)、碲化镉 (CdTe)、硒化镉 (CdSe) 等材料^[6],其探测波长局限于可见光及近红外波段,主要用于太阳能电池、显示等应用场景。中波红外胶体量子点的研究起源于 2011 年,芝加哥大学 Philippe Guyot-Sionnest 教授

收稿日期:2023-06-25; 修订日期:2023-07-12

基金项目:国家重点研发计划项目 (2021YFA0717600); 国家自然科学基金项目 (62035004)

作者简介:谭伊玫,女,硕士生,主要从事中波红外量子点探测技术方面的研究。

导师(通讯作者)简介:唐鑫,男,教授,博士,主要从事胶体量子点红外探测及焦平面成像方面的研究。

课题组采用油胺作为溶剂,首次合成了吸收波段达到 5 μm 的碲化汞 (HgTe) 量子点^[7],并在 2014 年及 2023 年采用带间跃迁及带内跃迁方式完成了长波红外碲化汞量子点合成及探测器制备工作,探测波长达到 12 μm^[8]。

2009 年,西门子公司与 University of Linz 合作,报道了基于硅薄膜晶体管的硫化铅量子点 256 pixel×256 pixel 阵列焦平面阵列,并实现了近红外成像^[9]。2017 年,西班牙光子中心的 Stijn Goossens 课题组通过使用石墨烯及 PbS 量子点晶体管结构,完成了近红外焦平面阵列制备,阵列规模 388×288,像元间距 35 μm^[10]。2022 年,华中科技大学报道了一种基于 PbS 量子点的近红外焦平面阵列,并展示了 940 nm 光照下的成像效果^[11]。

与 PbS 量子点相比,HgTe 量子点在探测波长方面展现了明显优势。2016 年,受美国国防高级计划研究局 (DARPA) 资助,Sivananthan Laboratories, Inc 与芝加哥大学 Guyot-Sionnest 课题组合作,实现了 320×256 阵列规模胶体量子点中波红外(截止波长 5 μm)焦平面阵列,并获得了人体热成像图像,噪声等效温差 (NETD) 为 102 mK^[12]。2022 年,北京理工大学光电学院报道了 8 in (1 in=2.54 cm) 晶圆级 HgTe 量子点制备方法,阵列规模 320×256、像元间距 30 μm,室温下实现截止波长 2.5 μm 的短波红外成像^[13]。同年,北京理工大学团队报道了基于直接量子点光刻方法的紫外-短波红外双波段焦平面阵列,阵列规模 320×256、像元间距 30 μm^[14]。2023 年,北京理工大学团队报道了基于 HgTe 量子点、截止波长达到 2.5 μm 的 1280×1024 阵列规模百万像素短波红外焦平面阵列,相关研究证明了胶体量子点非倒装键合硅基直接集成的工艺方法及技术可行性。

文中报道了首个 640×512 规模 HgTe 量子点中波红外焦平面阵列。采用捕获型器件结构,逐层沉积 450 nm 厚度的本征型及 50 nm 的电子掺杂型 HgTe 量子点。通过引入掺杂梯度,在量子点薄膜内构建垂直内建电场,实现光生载流子“自驱动”分离,延长了载流子寿命,提升探测器的量子效率。在 80 K 工作温度下,采用 600 °C 黑体作为光源,对 HgTe 量子点焦平面阵列进行了性能测试及表征。焦平面阵列响

应非均匀性为 3.42%、有效像元率为 99.99%、平均峰值比探测率为 2×10¹⁰ Jones。在冷屏 F 数为 2 的条件下,器件噪声等效温差为 51.26 mK,在热成像及探测领域展现了良好的前景。

1 结果与讨论

1.1 HgTe 量子点合成及表征

HgTe 量子点合成用油胺作为反应溶剂。在 100 °C 条件下,将无机汞盐及单质碲分别溶解于油胺及三辛基膦中。在无水无氧环境中将其混合,通过控制反应时间,量子点尺寸可以得到精确控制,进而实现对响应波长的准确调节。图 1 所示为笔者实验所用 HgTe 量子点的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图片,其直径约 8 nm。使用傅里叶红外光谱仪,可以对其吸收截止波长进行精准测量,室温下吸收截止波长约 3.8 μm(图 1)。图 2 所示为量子点室温和 80 K 下的响应光谱。在 80 K 工作温度下,量子点探测器的响应截止波长达到 4.6 μm。

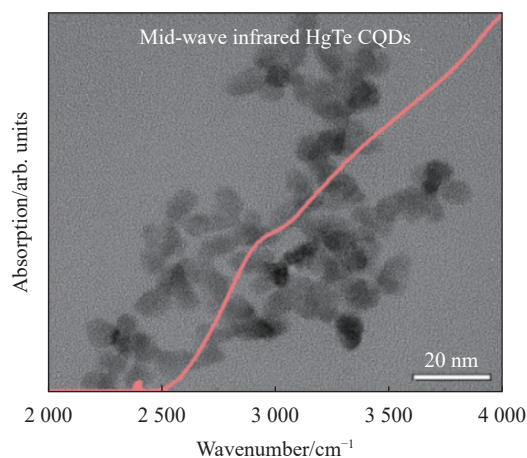


图 1 HgTe 量子点的透射电子显微镜图片和室温下的吸收光谱
Fig.1 TEM image and absorption spectra of HgTe quantum dots (CQDs) at room temperature

为了精确控制 HgTe 量子点的掺杂,可采用混合相配体交换法,包括液相配体交换、无机盐掺杂改性和固相配体交换。在液相配体交换过程中,HgTe 量子点中需加入 β-巯基乙醇取代原有的油胺配体。同时,HgTe 量子点会从非极性的正己烷溶液转移到极性溶液 N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-Dimethylformamide, DMF)。然后,在量子点/DMF 混合物中加入 HgCl₂ 或

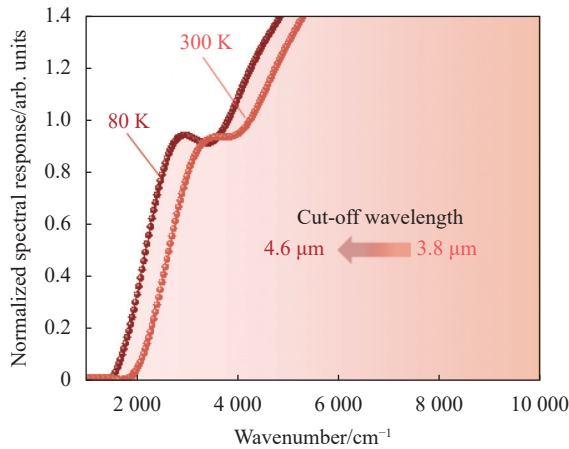


图 2 HgTe 量子点探测器室温和 80 K 下的响应光谱

Fig.2 Response spectra of HgTe CQDs-based photodetectors at room temperature and 80 K

(NH₄)₂S, 以进行电子或空穴掺杂, 进而实现本征、n 型、p 型 HgTe 量子点的制备。

1.2 HgTe 量子点焦平面阵列制备

HgTe 中波红外探测器采用捕获模式光电探测器结构。器件结构及能带示意图如图 3 所示。

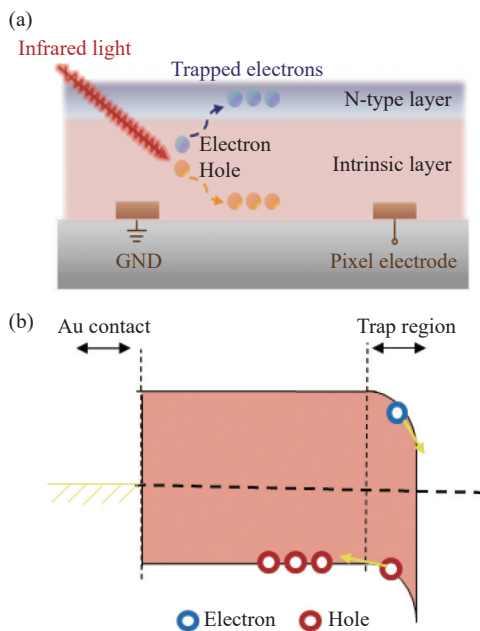


图 3 (a) 捕获型器件结构示意图; (b) 捕获型器件能带示意图

Fig.3 (a) Device structure diagram of trapping-mode photodetectors;

(b) Energy band diagram of trapping-mode photodetectors

捕获型器件在本征量子点通道的顶部添加了 n 型重掺杂 HgTe 量子点作为电子陷阱层, 进而在

n 型及本征层量子点界面处产生耗尽层, 并在垂直方向产生内建电场。当入射光子被吸收后, 产生光生电子及空穴。由于内建电场的存在, 光生电子被驱动至 n 型量子点层附近, 空穴被驱动至本征量子点层。在外加偏压作用下, 空穴横向移动被电极收集, 形成光电流。光生电子由于内建电场作用, 被短暂捕获于 n 型量子点层内, 使得空穴复合概率降低, 产生了光电流增益。探测器中的每个像素包括一对电极, 即像素电极及地电极。偏置电压施加在像素电极和地电极之间以产生横向电场来分离和驱动激活的空穴和电子。捕获型光电探测器将外部电场和内部电场结合在一起促进了载流子的移动和传输^[15-16]。

HgTe 量子点可与读出电路直接耦合, 实现晶圆级探测器制备。将 8 in 的焦平面读出电路晶圆用丙酮进行清洗, 旋涂本征型 HgTe 量子点溶液使其均匀地平铺在晶圆表面。通过多次旋涂, 在本征型 HgTe 量子点薄膜厚度达到 450 nm 之后, 旋涂 50 nm 厚度的 n 型 HgTe 量子点。最终, 将 8 in 晶圆裁切成单独的成像器芯片。

如图 4 所示, 将裁切出的成像芯片粘贴到 PCB 转接板上, 并用铝线键合机进行线绑定引出信号, 在液氮杜瓦瓶中进行降温测试, 采用 F 数为 2 的冷屏屏蔽噪声信号。

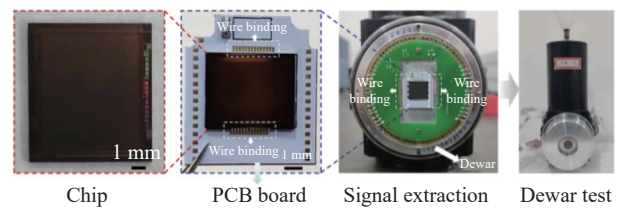


图 4 器件的信号引出和杜瓦测试封装示意图

Fig.4 Diagram of device signal extraction and Dewar test package

1.3 HgTe 量子点焦平面阵列性能表征

对捕获型红外焦平面探测器的性能进行定量分析, 测试参数包括响应非均匀性、噪声电压、比探测率、有效像元率等。使用校准后的黑体作为激发光源, 用反馈控制电路稳定黑体的温度。黑体的发射腔直径约为 4 cm, 成像仪与发射腔之间的距离约为 25 cm。黑体辐射源辐照在焦平面探测器上的红外光可保证各个像元受到均匀辐照, 图 5(a) 为探测器的响应分布图和统计直方图, 由图中的颜色分布可知各个像素点

的响应均匀。响应统计直方图横坐标为像素点的响应电压值,纵坐标为该响应电压值下的像素点个数。直方图的半高宽越窄说明探测器的像素点之间的响

应越相近,实验结果表明量子点焦平面阵列器件的响应非均匀性低至 3.42%。

探测器的噪声是衡量性能的重要指标,由读出电路本身噪声和探测器像素点薄膜厚度的均匀性决定,晶圆级旋涂工艺提高了单片器件的薄膜厚度均匀性,也降低了器件噪声。由图 5(b) 可知探测器的噪声整体较低,在积分时间 2 ms、器件偏压 2.3 V 时,平均噪声电压低至 0.66 mV。图 5(c) 为探测器比探测率分布图,平均峰值比探测率约为 2×10^{10} Jones。图 6 为探测器的盲元图,蓝色代表死像元,红色代表过热像元,有效像元率可达 99.99%。

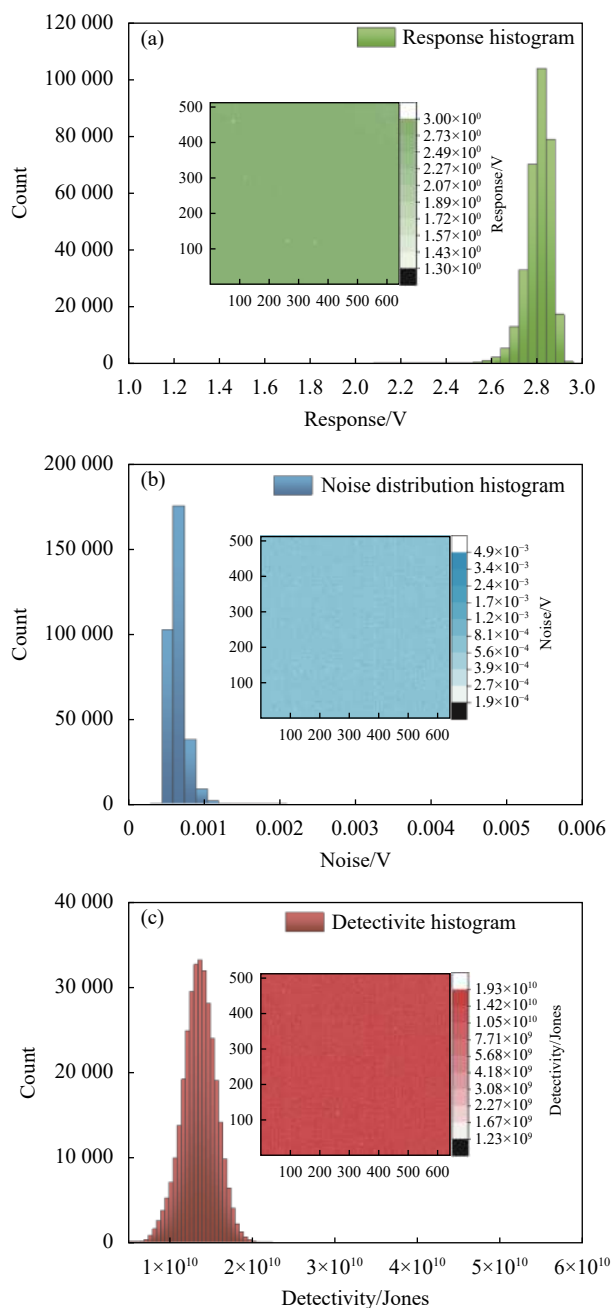


图 5 探测器的 (a) 响应分布图和响应统计直方图、(b) 噪声分布图和噪声统计直方图、(c) 比探测率分布图和比探测率统计直方图

Fig.5 (a) Response distribution diagram and response statistics histogram, (b) noise distribution diagram and noise statistics histogram, (c) detectivity distribution diagram and detectivity statistics histogram of photodetectors

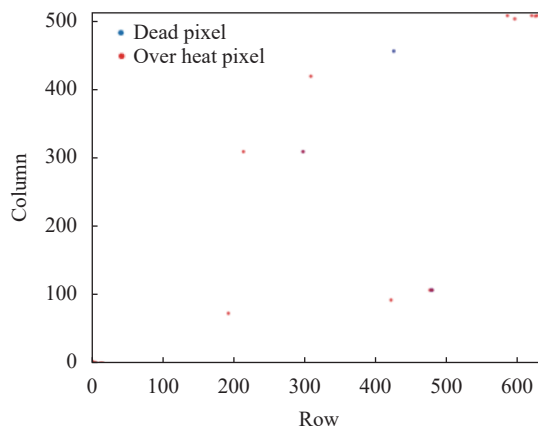


图 6 探测器的过热像元和盲元分布图

Fig.6 Over heat pixels and dead pixels mapping of CQDs FPA

噪声等效温差 (*NETD*) 是红外热探测器不同于可见光探测器的主要指标之一,反映了探测器的温度灵敏度。将方形面源黑体采集探测器在 20 °C 和 35 °C 温度下的响应电压值,代入公式 (1) 计算探测器的平均噪声等效温差。

$$NETD = \frac{1}{M \times N - (d+h)} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left(\frac{T - T_0}{V_s(i,j)/V_N(i,j)} \right) \quad (1)$$

式中: M 为像元总行数; N 为像元总列数; d 为死像元; h 为过热像元; T 为高的黑体温度; T_0 为低的黑体温度; $V_s(i,j)$ 为黑体温差下的响应电压值; $V_N(i,j)$ 为低温下输出的电压值。图 7 为探测器积分时间与 *NETD* 的关系图,由于增加积分时间探测器的信噪比获得提升, *NETD* 值不断减少,探测器的温度灵敏度增加。当积分时间增加至 8 ms 时,探测器的 *NETD* 为 51.26 mK。

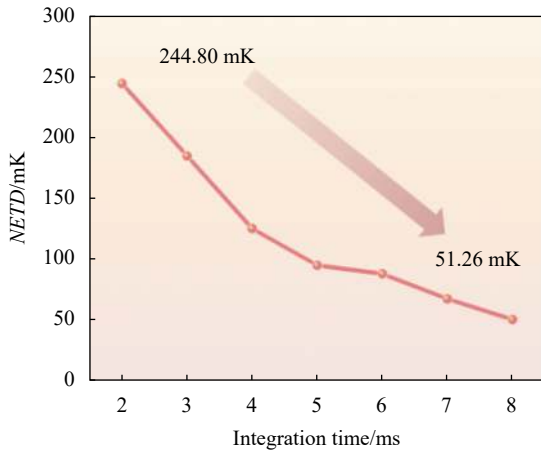


图 7 积分时间与 NETD 的关系曲线图

Fig.7 Relationship curve between integration time and NETD

1.4 HgTe 量子点焦平面探测器成像结果

捕获型中波红外探测器可进行红外热成像。图 8(a) 为 50 °C 热水和 200 °C 电烙铁的成像图。图 8(b) 从左到右分别为装有 50、0、25 °C 水的水杯热成像图。图 8(c) 和 (d) 分别为人体热成像和手持手机的人体热成像图。

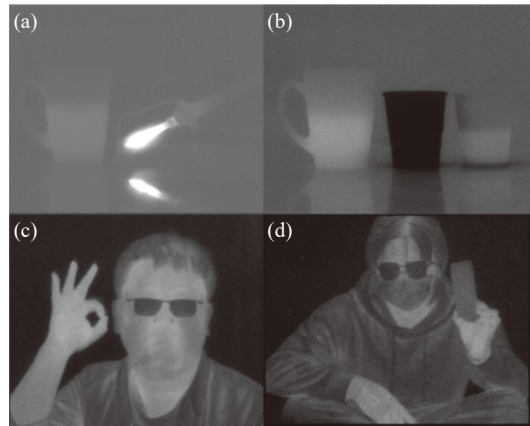


图 8 (a) 50 °C 热水和 200 °C 电烙铁的成像图; (b) 从左到右分别为装有 50、0、25 °C 水的成像图; (c) 人体热成像; (d) 手持手机的人体热成像图

Fig.8 Thermal images of (a) 50 °C water and 200 °C soldering iron, (b) bottles with water at temperature of 50 °C, 0 °C and 25 °C (from left to right); (c) human body and (d) human body with phones

如表 1 所示, 文中所介绍中波 HgTe 量子点焦平面相比 PbS 及光导型 HgTe 中波焦平面, 在探测波长及 NETD 等核心参数指标方面, 具有领先优势。

表 1 文中工作与前期量子点焦平面阵列指标对比

Tab.1 Device performance comparison between this work and the previous CQDs-based focus plane arrays

Ref.	Materials	Wavelength/ μm	Array scale	Detectivity/Jones	NETD/mK
[9]	PbS CQDs	1.8	256×256	2.3×10^9	-
[10]	PbS CQDs	0.3-2.0	388×288	10^{12}	-
[11]	PbS CQDs	0.94	640×512	2.1×10^{12}	-
[17]	HgTe CQDs	1.8	640×512	-	-
[12]	HgTe CQDs	4.5	320×256	-	102-199
This work	HgTe CQDs	4.6	640×512	2×10^{10}	51.26

2 结 论

文中报道了硅基读出电路兼容的捕获型 HgTe 量子点中波红外热成像焦平面, 并且展示了红外热成像能力。在 80 K 工作温度下, 噪声等效温差为 51.26 mK ($F\#=2$)、响应非均匀性低至 3.42%, 有效像元率高达 99.99%, 响应截止波长为 4.6 μm , 峰值比探测率可达 2×10^{10} Jones。通过晶圆级集成, 基于 HgTe 量子点中波红外热成像探测器有望解决焦平面制备成本高、工艺复杂及阵列规模小等瓶颈问题, 为低成本、大阵列焦平面的研发提供工艺基础。未来, HgTe 量子点还将

与 3D 纳米结构压印等加工技术相结合, 开发多功能、多模态的红外探测器。

参考文献:

[1] Jiang Y, Karpf S, Jalali B. Time-stretch lidar as a spectrally scanned time-of-flight ranging camera [J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(1): 14-18.

[2] Liu J, Dai J, Chin S L, et al. Broadband terahertz wave remote sensing using coherent manipulation of fluorescence from asymmetrically ionized gases [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 627-631.

- [3] Tang X, Ackerman M M, Guyot-sionnest P. Thermal imaging with plasmon resonance enhanced HgTe colloidal quantum dot photovoltaic devices [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7362-7370.
- [4] Tang X, Ackerman M M, Chen M, et al. Dual-band infrared imaging using stacked colloidal quantum dot photodiodes [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(4): 277-282.
- [5] Ackerman M M, Tang X, Guyot-sionnest P. Fast and sensitive colloidal quantum dot mid-wave infrared photodetectors [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7264-7271.
- [6] Rogalski A. History of infrared detectors [J]. *Opto-electronics Review*, 2012, 20: 279-308.
- [7] Keuleyan S, Lhuillier E, Guyot-sionnest P. Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow mid-IR emission and detection [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(41): 16422-16424.
- [8] Zhang H, Peterson J C, Guyot-sionnest P. Intraband transition of HgTe nanocrystals for long-wave infrared detection at 12 μm [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(8): 7530-7538.
- [9] Rauch T, Böberl M, Tedde S F, et al. Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(6): 332-336.
- [10] Goossens S, Navickaite G, Monasterio C, et al. Broadband image sensor array based on graphene-CMOS integration [J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(6): 366-371.
- [11] Liu J, Liu P, Chen D, et al. A near-infrared colloidal quantum dot imager with monolithically integrated readout circuitry [J]. *Nature Electronics*, 2022, 5(7): 443-451.
- [12] Buurma C, Pimpinella R E, Ciani A J, et al. MWIR imaging with low cost colloidal quantum dot films[C]//Optical Sensing, Imaging, and Photon Counting: Nanostructured Devices and Applications 2016, 9933: 993303.
- [13] Zhang S, Bi C, Qin T, et al. Wafer-scale fabrication of CMOS-compatible trapping-mode infrared imagers with colloidal quantum dots [J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(3): 673-682.
- [14] Zhang S, Bi C, Tan Y, et al. Direct optical lithography enabled multispectral colloidal quantum-dot imagers from ultraviolet to short-wave infrared [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 18822-18829.
- [15] Keuleyan S, Lhuillier E, Brajuskovic V, et al. Mid-infrared HgTe colloidal quantum dot photodetectors [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(8): 489-493.
- [16] Lan X, Chen M, Hudson M H, et al. Quantum dot solids showing state-resolved band-like transport [J]. *Nature Materials*, 2020, 19(3): 323-329.
- [17] Charlie G, David D, Victor P, et al. Photoconductive focal plane array based on HgTe quantum dots for fast and cost-effective short-wave infrared imaging [J]. *Nanoscale*, 2022, 26(14): 9359-9368.

640×512 HgTe colloidal quantum-dot mid-wave infrared focal plane array (*invited*)

Tan Yimei^{1,2}, Zhang Shuo², Luo Yuning^{1,2}, Hao Qun¹, Chen Menglu¹, Liu Yanfei², Tang Xin^{1*}

(1. School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Zhongxinrecheng Science and Technology Co., Ltd., Beijing 101102, China)

Abstract:

Objective Mid-wave infrared imaging plays an important role in various fields including military reconnaissance, remote sensing, and aerospace. The existing mid-wave infrared focal planes mainly use bulk semiconductor materials such as mercury cadmium telluride, type-II superlattices, and indium antimonide, which have excellent performance and high stability. However, the complex material preparation and flip-chip bonding processes limit the production volume and their usage in cost-sensitive application. As an emerging infrared semiconductor material, colloidal quantum dots (CQDs) have the advantages of wide spectral tunability, large-scale synthesis, and low-cost preparation, providing a new route towards high-performance and low-cost infrared focal plane arrays. For this purpose, HgTe CQDs have been investigated and a mid-wave infrared focal plane array imager has been proposed in this paper.

Methods Oleylamine was used as the reaction solvent for the synthesis of HgTe CQDs. Inorganic mercury salts and tellurium were dissolved in oleylamine and trioctylphosphine, respectively, at 100 °C. After mixing them in an anhydrous and oxygen-free environment, the size of the HgTe CQDs can be precisely controlled by the reaction time, thus the response wavelength can be accurately adjusted. The transmission electron microscopy (TEM) image of the HgTe quantum dots used in this experiment is shown (Fig.1), with a diameter of about 8 nm. The response spectra of quantum dots at room temperature and 80 K are shown (Fig.2). The response cut-off wavelength of the quantum dot detector reaches 4.6 μm at 80 K. The HgTe CQDs mid-wave infrared detector uses a trapping-mode photodetector configuration. The device structure and energy band diagram are shown (Fig.3).

Results and Discussions The diagram of signal extraction and dewar test package is shown (Fig.4). The performance of the trapping-mode infrared focal plane detector is quantitatively analyzed by testing parameters including photoresponse non-uniformity, noise voltage, specific detectivity, and operable pixel rate. A calibrated blackbody is used as the excitation light source, and the temperature of the blackbody is stabilized with a feedback control circuit. The blackbody emitting cavity is about 4 cm in diameter and the distance between the imager and the emitting cavity is about 25 cm. The experimental results show that the non-uniformity of the photoresponse of the focal plane array device is as low as 3.42% (Fig.5(a)). The noise of the detector is an important indicator of performance, which is determined by the noise of the readout circuit itself and the uniformity of the film thickness of the detector pixel points. The overall noise of the detector is low, and the average noise voltage is as low as 0.66 mV at an integration time of 2 ms and a device bias of 2.3 V (Fig.5(b)). The distribution of the specific detectivity, and the average peak specific detectivity is about 2×10^{10} Jones (Fig.5(c)). The operable pixel rate can reach 99.99% (Fig.6).

Conclusions In this paper, we report a CMOS-compatible trapping-mode HgTe CQDs mid-wave infrared focal plane and demonstrate the infrared thermal imaging capability. With a noise equivalent temperature difference of 51.26 mK ($F\#=2$), a low photoresponse nonuniformity of 3.42%, an operable pixel rate of 99.99%, a response cutoff wavelength of 4.6 μm , and a peak specific detectivity of 2×10^{10} Jones at 80 K, the HgTe CQDs-based focal plane array is expected to potentially solve the bottlenecks faced by traditional bulk semiconductors. In the future, HgTe CQDs will be combined with 3D nanostructure embossing and other processing technologies to develop multi-functional and multi-mode infrared detectors.

Key words: infrared imaging technology; quantum-dot focal plane arrays; trapping-mode devices; mid-wave infrared; thermal imaging

Funding projects: National Key R&D Program (2021YFA0717600); National Natural Science Foundation of China (62035004)