

文章编号: 1672-8785(2022)04-0001-08

长波 p-on-n 碲镉汞红外焦平面器件研究进展

郝 斐 赵 硕 杨海燕 胡易林

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 与 n-on-p 材料相比, p-on-n 材料具有更低的暗电流和更高的工作温度, 更适于长波以及高温工作碲镉汞红外焦平面器件。介绍了法国 Sofradir 公司、美国 Raytheon Vision Systems 公司以及国内的华北光电技术研究所和昆明物理研究所在长波 p-on-n 器件上的研究进展。

关键词: 碲镉汞; 长波; p-on-n

中图分类号: TN305 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.04.001

Research Progress of Long Wave p-on-n HgCdTe Infrared Focal Plane Devices

HAO Fei, ZHAO Shuo, YANG Hai-yan, Hu Yi-lin

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

Abstract: Compared with n-on-p materials, p-on-n materials have lower dark current and higher operating temperature, and are more suitable for long wave and high temperature HgCdTe infrared focal plane devices. The research progress on long wave p-on-n devices by French Sofradir Company, American Raytheon Vision Systems Company, North China Research Institute of Electro-Optics and Kunming Institute of Physics is introduced.

Key words: HgCdTe; long wave; p-on-n

0 引言

红外探测技术的成熟使红外探测器在军事、安全、科学和空间领域的各种应用成为可能。高性能红外敏感光伏器件最常用的材料是基于 II-VI 族元素的碲镉汞(HgCdTe)材料。作为一种非常独特的红外探测材料, HgCdTe 的多功能性在于, 其带隙可以在晶格参数无显著

变化的情况下进行改变。该半导体合金和与其晶格匹配的天然衬底——碲锌镉(CdZnTe)相结合, 可以覆盖整个红外波段: 从近红外(NIR, 2 μm 截止)到中波红外(MWIR, 5 μm 截止)、长波红外(LWIR, 10 μm 截止), 直至甚长波红外(VLWIR, 截止波长大于 14 μm)。

与短波、中波波段相比, 长波器件具有以下特点: (1)在目标温度与环境温度相差较小

收稿日期: 2021-10-25

作者简介: 郝斐(1994-), 男, 山西忻州人, 助理工程师, 主要从事液相外延碲镉汞薄膜材料方面的研究。
E-mail: haofei20008@163.com

时,长波器件的成像能力更强。例如,当背景环境温度为 20 °C、目标物体温度为 25 °C 时,7.7~9.5 μm 长波(Long Wave, LW)带宽的亮度大约是 3.7~4.8 μm 中波(Mid-Wave, MW)带宽亮度的 15 倍,LW 波段的亮度变化约为 MW 波段的 7.5 倍。(2)波长越长,受到的散射越少。LW 光子路径受到的影响小于 MW 光子,因此 LW 器件成像更少受烟雾、灰尘和其他遮挡物的影响。如图 1 所示,LW 成像更加清晰。(3)LW 波段的积分时间比 MW 波段短^[1]。



图 1 LW 与 MW 成像对比^[1]

传统的长波碲镉汞红外焦平面器件一般基于 n-on-p 结构。随着技术进步,红外探测器的发展趋势是设计非常小的像元,使其无论在哪个波段都具有更高的可实现工作温度,同时保持探测器的可操作性、图像质量和范围^[2]。实现这些性能的关键在于降低暗电流。对于扩散受限光电二极管,低偏压下的电流-电压特性为指数形式^[3]。根据式(1):

$$J = J_{\varphi} + J_{sat} [e^{qV/kT} - 1] \quad (1)$$

式中, q 和 k 分别是电子电荷和玻尔兹曼常数, J_{φ} 是光电流, J_{sat} 是饱和电流。这仅意味着,在此温度下,暗电流主要由 p 型层的少数载流子主导,而不是由其他电流泄漏(如隧道电流)控

制。换句话说,暗电流密度等于饱和电流密度,其定义为^[3]

$$J_{sat} = q \sqrt{\frac{D_e n_i^2}{\tau_e N_A}} \quad (2)$$

式中, D_e 为 p 型层少数载流子扩散常数, n_i 为本征载流子浓度, N_A 为 p 型层受体浓度, τ_e 为 p 型层少数载流子寿命, q 为电子电荷。可以发现,少数载流子寿命是一个重要参数。对于 HgCdTe 材料,少数载流子寿命主要受到 SRH 复合和俄歇复合的限制^[4],寿命与掺杂平方成反比($\tau_e \propto 1/N_A^2$)。p-on-n 结构的优势在于可以获得更低的暗电流水平。本文将对 4 家国内外单位在 p-on-n 器件方面的研究进展进行介绍。

1 法国 Sofradir 公司

在过去 30 年中, Sofradir 公司开发了基于 n-on-p 平面同质结结构^[5]的传统 HgCdTe 技术,并使其实现了工业化。该技术涵盖了战术和空间应用的所有光谱波段。通过利用 HgCdTe 的多功能性、高量子效率和辐射不敏感性,最长可达到长波和甚长波波段。过去十年,为了应对更高性能的挑战, Sofradir 公司与法国原子能委员会电子与信息技术实验室(CEA-Leti)合作开发了 p-on-n 光电二极管材料。该结构中 n 型层的少数载流子(空穴)寿命和迁移率导致暗电流较低,因此可实现较高的工作温度^[6]或低通量检测^[7]。这一主要优势可降低制冷系统所需的电功率,或在宽光谱范围内探测微弱红外源。

p-on-n 光电二极管结构使用在富碲(Te)条件下通过水平滑块液相外延生长的 HgCdTe 材料。HgCdTe 外延在晶格匹配的 CdZnTe 上进行,其中 Zn 的比例取决于 Cd 的组分,从短波红外(SWIR)到 VLWIR 波段在 1%~5% 范围内变化。作为基底的 n 型层的掺杂是通过非本征掺杂获得的。HgCdTe 在液相外延过程中会自然掺杂 Hg 空位,但掺杂浓度难以控制,且与 p 型掺杂步骤不兼容。铟(In)在这个基底层中用作施主,掺杂在外延过程中完成,In 在

HgCdTe 中自然激活。In 浓度在 $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ at/cm³ 之间变化。它直接影响少数载流子的寿命, 从而影响载流子的扩散长度和暗电流。研究表明, 根据 In 浓度的不同, 少数载流子复合过程可以从俄歇复合变为肖克莱-里德-霍尔 (Shockley-Read-Hall, SRH) 复合, 导致不同水平的暗电流^[8]。p-on-n 光电二极管是通过砷(As)离子注入制造的^[9], 如图 2 所示。注入后需经过两步退火: 一是修复离子轰击产生的缺陷并激活 As; 二是在高压 Hg 蒸汽下消除 Hg 空位, 提高晶格质量。

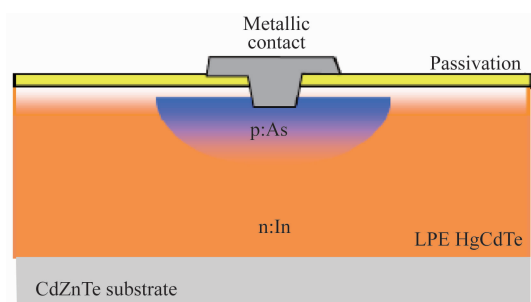


图 2 p-on-n As 和 In 掺杂 HgCdTe 平面器件的横截面图^[2]

2005 年, Sofradir 公司开发了像元间距为 25 μm 、像元数为 384×288 的 VENUS-LW 器件 (见图 3)^[10]。该器件的响应波段为 7.7 ~ 9.5 μm , 噪声等效温差 (Noise Equivalent Temperature Difference, NETD) 为 18 mK, 平均直流 (Direct Current, DC) 电平为 1.5 V (中动态), 色散变化值为 5.8% (没有视场校正)。有 76 个缺陷 (0.07%) 在 DC 平均值的 $\pm 40\%$ 范围内, 89 个缺陷 (0.08%) 在 DC 平均值的 $\pm 30\%$ 范围内。该器件能在 77 ~ 85 K 温度范围内工作, 同时仍具有高水平的性能。使用的 K508 制冷器采用了改进的 HYB18 驱动电子设备。当环境温度从 +71 $^{\circ}\text{C}$ 变化到 -40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 它可将工作温度设定点的漂移降低到 1.1 K 以下, 从而实现长波红外焦平面阵列的稳定性能。

在后续发展中, Sofradir 公司设计了一种旨在降低饱和电流的工艺^[11]。该工艺过程中, 少数载流子的寿命提高了一个数量级以上, 使饱和电流降低。图 4 所示为改进前后从 78 K

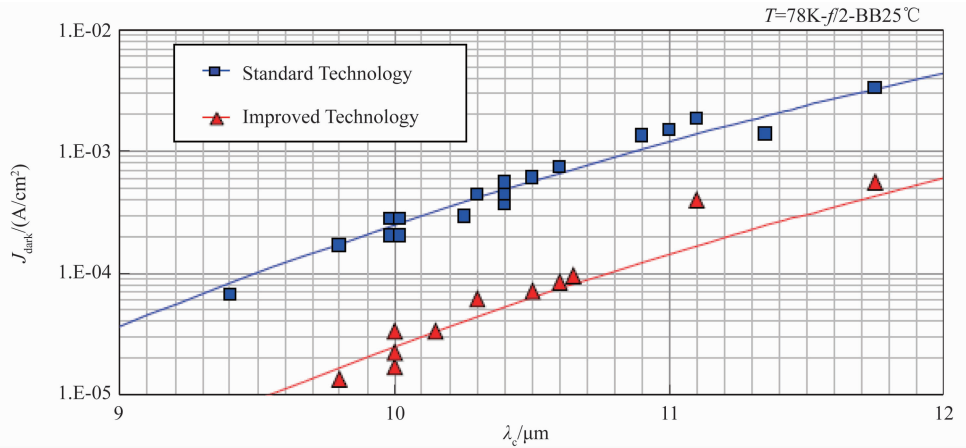
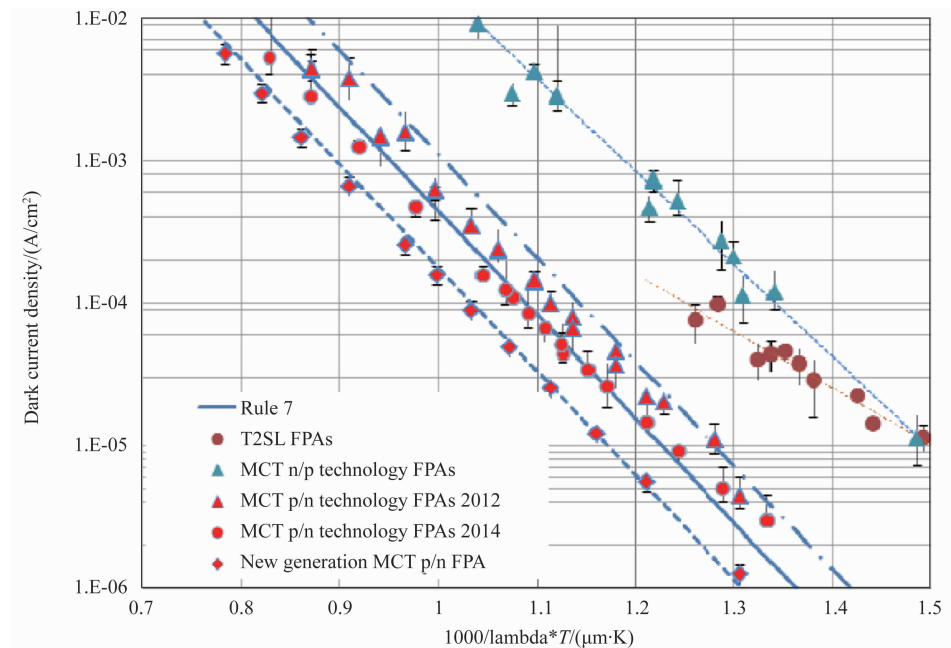


图 3 VENUS-LW 探测器^[10]

下 10 μm 截止波长到 50 K 下 12 μm 截止波长的暗电流变化^[12]。可以看出, 暗电流明显下降。

2014 年, Sofradir 公司通过控制温度分布以及镉(Cd)压来生产位错密度在 1×10^4 cm⁻² 范围内的高质量 CdZnTe 晶体, 在其中未观察到大于 1 μm 的微缺陷 (如沉淀)。他们使用高质量 CdZnTe 晶体外延获得高质量 HgCdTe 晶体。同时, 在液相外延过程中, 将 In 的掺杂浓度控制在 1×10^{15} cm⁻³ 范围内, 以减小扩散暗电流; 在 As 离子注入过程中对注入区的形状和深度进行优化, 以限制空间电荷区的生成-复合电流; 再持续优化少数载流子寿命。图 5 所示为改进后 LWIR 器件的暗电流与传统的 n-on-p 焦平面阵列 (Focal Plane Array, FPA)、以色列 SCD 公司的 II 类超晶格 (Type-II Superlattice, T2SL) FPA 以及 Rule 07 的对比情况。可以看出, 与传统的 n-on-p 技术相比, 改进后 LWIR 器件的暗电流极大地减小; 与 T2SL FPA 相比, 暗电流降低了 4/5^[13]; 与上一代产品的 Rule 07 相比, 减小了 2/3。

图 6 所示为 NETD 的实际值与理论值以及噪声比随温度的变化。可以看出, 由于对暗电流进行了优化, 获得了非常平滑的 NETD 温度依赖性。90 K 时 NETD 为 18.3 mK, 无任何帧平均。工作温度到 125 K 时 NETD 保持在 30 mK 以下, 在 130 K 时遵循理论值, 在 130 K 后出现过量噪声。这就解释了实际值与理论值在 130 K 以上时出现偏差的原因。

图 4 标准工艺和改进工艺的暗电流^[12]图 5 LWIR FPA 与传统技术、Rule 07 和 T2SL FPA 的暗电流比较^[1]

2 美国 Raytheon Vision Systems 公司

图 7 所示为 Raytheon Vision Systems (RVS) 公司的典型器件结构——双层平面 p-on-n 型结构。

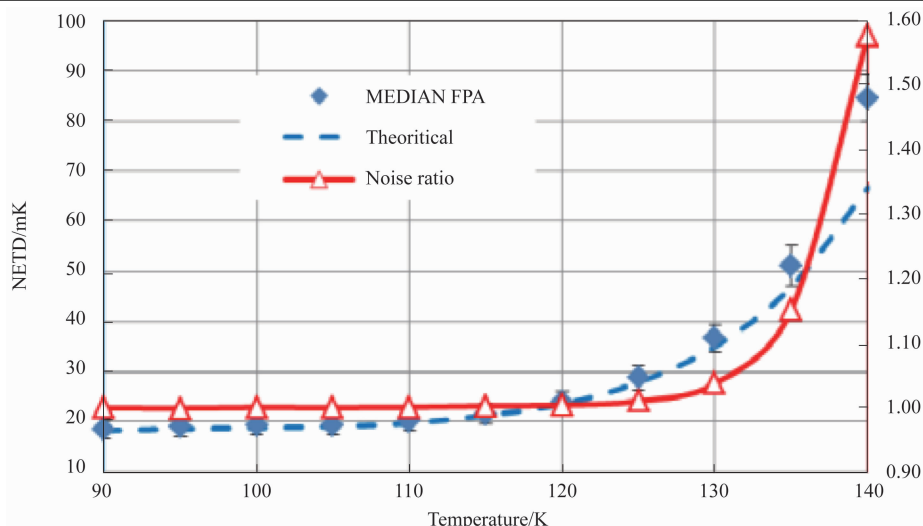
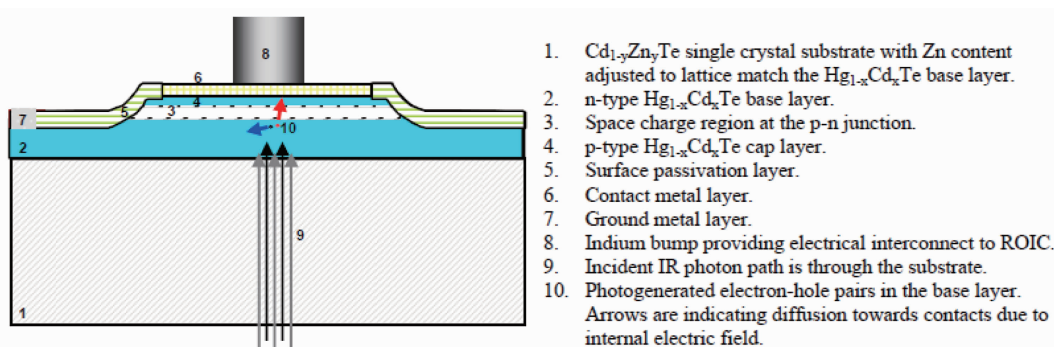
通过水平液相外延生长一层 In 掺杂的 HgCdTe n 型层(掺杂浓度在 $1.0 \times 10^{15} \sim 3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 范围内), 然后通过垂直液相外延生长一层 As 掺杂的 p 型层(掺杂浓度为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)^[14]。

RVS 公司的优势是其阵列的设计跨越, 使刻蚀工艺像素相互独立, 从而减少电学串音。由于只是去除了部分吸收层, 像素之间的

刻蚀区域仍然可以吸收光子, 所产生的载流子被最近的像素 pn 结收集。这种设计提供了近似 100% 的像素填充因子。基于该技术, RVS 公司制作了长波 p-on-n 器件(性能见图 8)。从图中可以看出, 当截止波长从 $10 \mu\text{m}$ 变化到 $17 \mu\text{m}$ 时, 其探测器的 R_0A 值处于较高水平。

3 华北光电技术研究所

华北光电技术研究所主要使用垂直液相外延生长原位掺杂的 p-on-n 材料。与离子注入成结材料相比, 它具有以下优势: (1) 在其耗尽区以及表面, 产生-复合电流较小, 这得益于原位生长对材料损伤小。(2) 能带结构被裁剪,

图 6 NETD 的实际值与理论值以及噪声比随温度的变化^[1]图 7 RVS 公司的典型器件结构^[14]

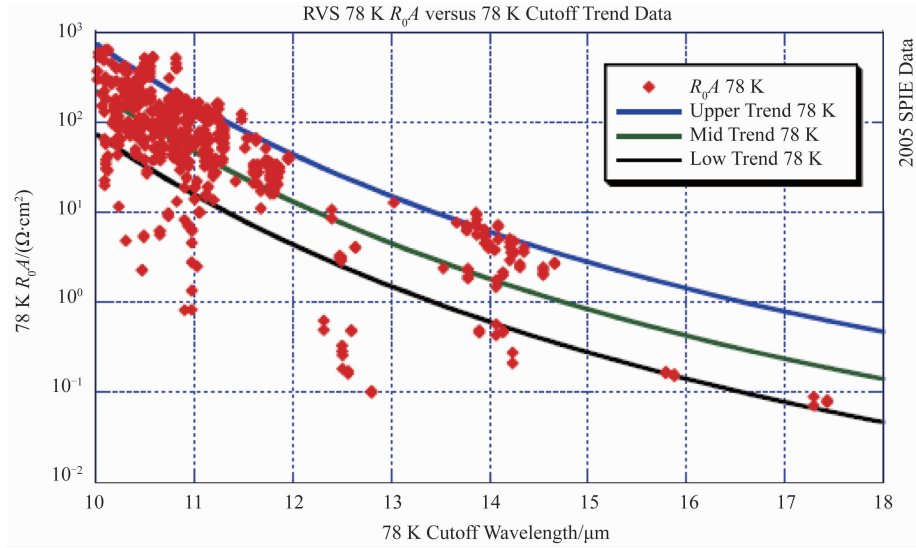
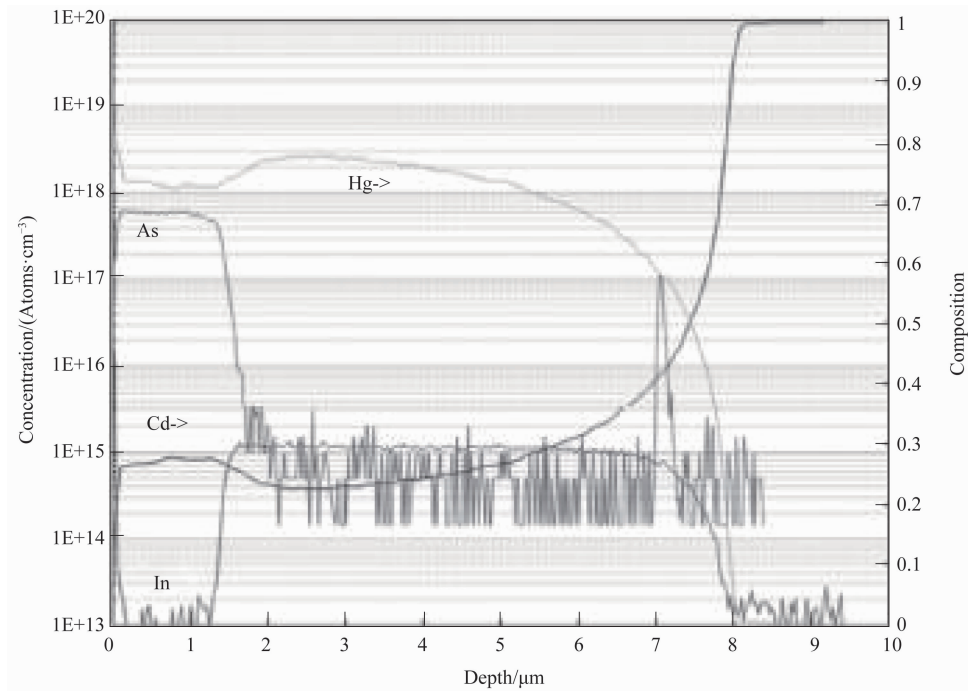
可以减小隧穿几率, 从而降低器件的暗电流^[15-17]。因此, 器件可以具有更高的工作温度。

工艺先采用富 Te 水平液相外延法生长 n 型层。In 在富 Te 生长溶液中可以任意比例溶解, 生长后的材料无需热处理就可以实现 In 元素的 100% 激活。In 掺杂浓度控制在 $5 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 范围内, 生长出的 n 型碲镉汞材料的双晶衍射半峰宽小于 30 arcsec, 位错密度低于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ^[18]。p 型材料采用富 Hg 垂直液相外延技术, 其难度在于富 Hg 生长溶液中 Cd 含量极稀少, 一般为万分之几。外延过程中 Cd 耗尽较明显, 导致 p 型层存在较大组分梯度。p 型掺杂的浓度一般在 $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 范围内, p 型层的厚度在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间。图 9 所示为二次离子质谱仪 (Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS) 的测试结果。可以

看出, p 型层的厚度约为 $1.6 \mu\text{m}$, As 掺杂浓度约为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

2018 年, 华北光电技术研究所采用以上工艺制备长波碲镉汞器件, 获得了像元间距为 $30 \mu\text{m}$ 的 p-on-n 材料。77 K 下的测试结果表明, 该器件的响应截止波长为 $12.3 \mu\text{m}$ ^[19], 它要长于国外的同类探测器。在波长正常的情况下, 暗电流和 NETD 保持在较高水平, 因此对工艺的要求更加严格。

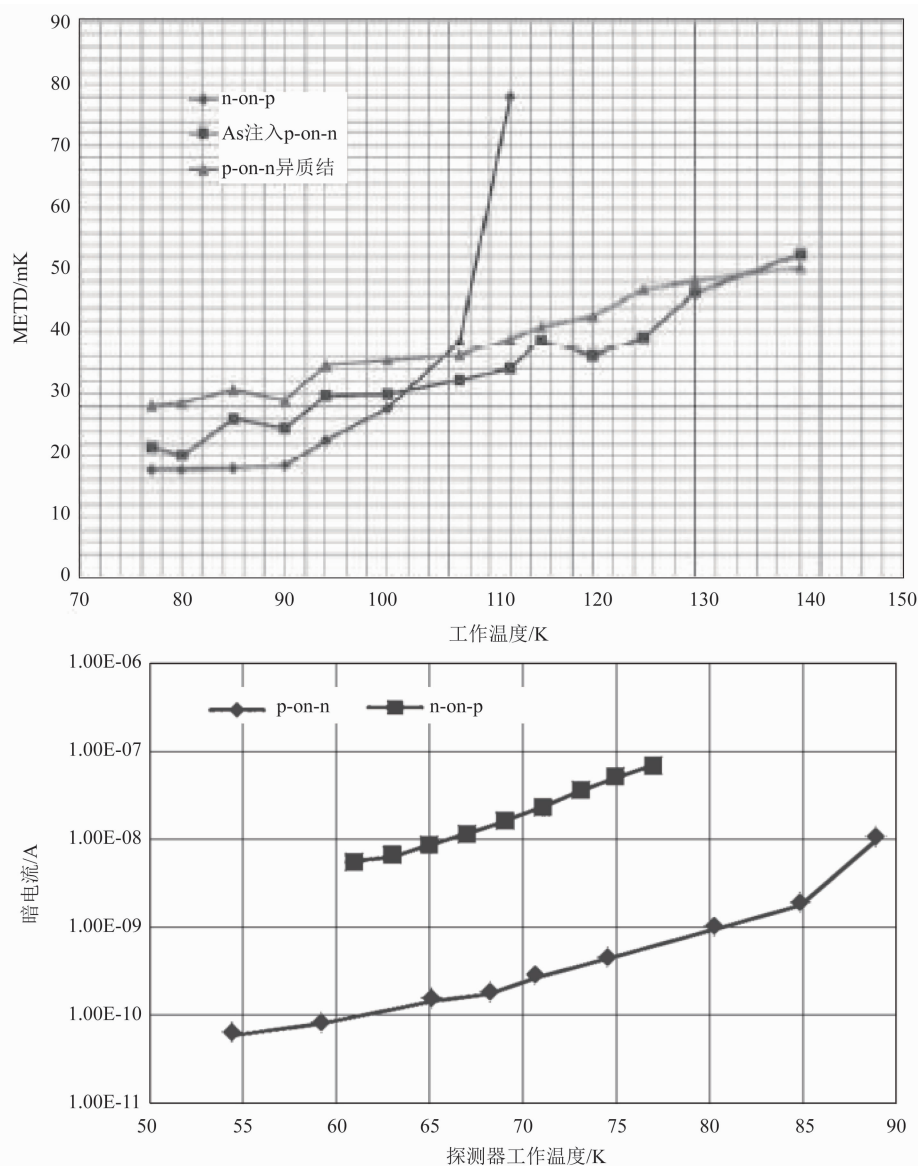
图 10 所示为基于 n-on-p 材料、离子注入和 p 型层生长 p-on-n 这三种方法获得的器件性能的对比如况。可以看出, 随着温度升高, n-on-p 材料的 NETD 以及盲元率相较于 p-on-n 材料有一个明显变化, 且温度到 100 K 时, 变化尤其明显。对于用这两种方法制备的 p-on-n 材料, 当温度低于 130 K 时, 采用 As 离子注入获得的器件性能要优于生长获得的 p 型材料

图8 RVS长波器件性能^[14]图9 p型层材料掺杂浓度的SIMS测试结果^[18]

器件。随着温度继续升高，生长获得的p型材料性能显示出优势。在工作温度达到130 K时，华北光电技术研究所制备的长波探测器的NETD与国外同类探测器的性能相当。当工作温度继续升高时，华北光电技术研究所制备的长波探测器的NETD更具优势。同时对截止波长为14.3 μm的探测器的暗电流进行了测量。结果表明，其水平与国外探测器相当^[20]。

2020年，华北光电技术研究所报道了一

款像元数为320×256、像元间距为30 μm、截止波长为14.3 μm、平均峰值探测率为 $8.98 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 、有效像元率大于等于94.5%的器件^[20]。2021年，华北光电技术研究所研制出两款器件。其中一款的像元数为640×512，像元间距为25 μm，截止波长为12 μm，NETD小于等于30 mK，有效像元率大于等于98%；另一款器件的像元数为640×512，像元间距为25 μm，截止波长为14 μm，NETD小于

图 10 不同工作温度下的器件性能^[20-21]

等于 30 mK, 有效像元率大于等于 98%。

4 昆明物理研究所

昆明物理研究所采用水平液相外延法生长 n 型层, 然后通过离子注入形成 p-on-n 器件。其外延用的 CdZnTe 晶片是经过筛选的。筛选指标如下: 半峰宽(Full Width at Half Maxima, FWHM)小于 25 arcsec, 表明平整度(Peak Value, PV)小于等于 $5 \mu\text{m}@40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, 表面粗糙度小于等于 1 nm。基于经过筛选的 CdZnTe 晶片, 水平液相外延生长低 FWHM 的材料, 且碲镉汞薄膜的位错腐蚀坑密度小于等于 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 。

2021 年, 昆明物理研究所报道了两款器件的性能。其中一款的像元数为 640×512 , 像元间距为 $15 \mu\text{m}$, 截止波长为 $10 \mu\text{m}$, NETD 小于等于 25 mK, 有效像元率大于等于 99%; 另一款器件的像元数为 640×512 , 像元间距为 $25 \mu\text{m}$, 截止波长为 $10 \mu\text{m}$, NETD 小于等于 25 mK, 有效像元率大于等于 99%。

5 总结

HgCdTe 仍然是长波红外焦平面探测器研发所关注的主要材料。在过去的几年中, 人们投入了大量的精力来改进材料质量(CdZnTe 晶片和 HgCdTe 材料)和光电二极管工艺(从 n-

on-p 器件到 p-on-n 器件), 使长波红外探测器的性能得到有效提升。数家国内外公司通过离子注入、原位生长方式制备的长波 p-on-n 材料所表现出的性能均优于 n-on-p 材料, 尤其在抑制暗电流方面。可以预见, 人们未来会在 p-on-n 材料上投入更多精力, 使其在甚长波和高温工作 HOT 器件中表现出更出色的性能。

参考文献

- [1] Rubaldo L, Taalat R, Berthoz J, et al. Latest Improvements on Long Wave p-on-n HgCdTe Technology at Sofradir [C]. *SPIE*, 2017, **10177**: 101771E.
- [2] Castelein P, Baier N, Gravrand O, et al. Latest Developments in the p-on-n HgCdTe Architecture at DEFIR [C]. *SPIE*, 2014, **9070**: 90702Y.
- [3] Sze S M. Physics of Semiconductor Devices [J]. *Physics Today*, 1981, **51**(1): 38.
- [4] Reine M B. Semiconductors and Semimetals [M]. Cambridge: Academic Press, 1981.
- [5] Destéfánis G L. Electrical Doping of HgCdTe by Ion Implantation and Heat Treatment [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **86**(1-4): 700-722.
- [6] Vuillermet M, Billon-Lanfrey D, Reibel Y, et al. Status of MCT Focal Plane Arrays in France [C]. *SPIE*, 2012, **8353**: 83532K.
- [7] Gravrand O, Mollar D L, Boulade O, et al. Ultra Low Dark Current CdHgTe FPAs in the SWIR Range at CEA and Sofradir [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41**(10): 2686-2693.
- [8] Baier N, Mollard L, Rothman J, et al. Status of p-on-n HgCdTe Technologies at DEFIR [C]. *SPIE*, 2009, **7298**: 729823.
- [9] Hansen G L, Schmit J L, Casselman T N, et al. Energy Gap Versus Alloy Composition and Temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, **53**: 7099-7101.
- [10] Mollard L, Destefanis G, Bourgeois G, et al. Status of p-on-n Arsenic-Implanted HgCdTe Technologies [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1830-1839.
- [11] Manissadjian A, Tribolet P, Destefanis G, et al. Long Wave HgCdTe Staring Arrays at Sofradir: from 9 μm to 13+ μm Cut-offs for High Performance Applications [C]. *SPIE*, 2005, **5783**: 231-242.
- [12] Tribolet P. HgCdTe Technology in France [J]. *Comptes Rendus Physique*, 2003, **4**(10): 1121-1131.
- [13] Tennant W E. Interpreting Mid-wave Infrared MWIR HgCdTe Photodetectors [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2012, **36**(2-3): 273-292.
- [14] Gilmore A S, Bangs J, Gerrish A, et al. Advancements in HgCdTe VLWIR Materials [C]. *SPIE*, 2005, **5783**: 223-230.
- [15] Hess G T, Sanders T J. HgCdTe Double-layer Heterojunction Detector Device [C]. *SPIE*, 2000, **4028**: 353-364.
- [16] Wenus J, Rutkowski J, Rogalski A. Two-Dimensional Analysis of Double-Layer Heterojunction HgCdTe Photodiodes [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2001, **48**(7): 1326 - 1332.
- [17] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [18] 田震, 宋淑芳, 王小菊, 等. 碲镉汞 p-on-n 长波异质结探测器材料的制备研究 [J]. *激光与红外*, 2018, **48**(6): 730-734.
- [19] 田震, 肖昕, 宋淑芳, 等. 低暗电流高温工作碲镉汞红外探测器制备技术 [J]. *激光与红外*, 2019, **49**(7): 861-865.
- [20] 谭振, 刘世光, 田震, 等. 双层异质结碲镉汞甚长波红外焦平面探测器研究进展 [J]. *红外*, 2020, **41**(4): 7-13.