

## 碲镉汞双色材料技术发展及现状

高达, 王丛

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

**摘要:**介绍了从1990年至今国外主要科研机构在HgCdTe双色材料方面的发展及其现状。重点从材料结构和性能两个方面介绍各研究机构的技术路线。当前HgCdTe双色材料的发展方向是高性能、大尺寸、低成本。但各研究机构的技术路线各不相同,不论是Raytheon的n-p-n结构、DRS的HDVIP还是法国的准平面结构,都是根据自身的技术特色,开发适合自身特色的HgCdTe双色材料结构。

**关键词:**碲镉汞; 双色; 材料技术

**中图分类号:** TN213    **文献标识码:** A    **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2013.08.003

### History and status of dual-color HgCdTe material technology

GAO Da, WANG Cong

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

**Abstract:** The history and status of dual-color HgCdTe material technology in the foreign scientific research institution have been introduced. It focuses on introducing the technique approach from the structure and the performance of materials. The present direction of dual-color HgCdTe materials is higher performance, larger array and lower cost. All institutes develop the dual-color HgCdTe technology based on their own advantages and characteristics.

**Key words:** HgCdTe; dual band; material technology

#### 1 引言

从20世纪90年代初首次报道HgCdTe红外双色探测器以来,双色探测器一直是红外焦平面领域的一个研究热点,并且在红外探测器系统中实现了应用。双色探测器系统提供两个波段信息,可以抑制目标复杂背景。根据双波段信号,能够提取目标的热力学温度,因此在目标辨认,信号识别及抗干扰方面性能优于单色探测器。在地球物理、卫星遥感、军事预警跟踪方面有重要的应用价值。

双色探测器的材料主要有HgCdTe和量子阱(QWIPs)两种,两种材料各有优点。量子阱技术基于成熟的A3B5材料生长技术,由于这种技术在工业中应用较广,拥有很好的技术基础。因此QWIPs具有很高的产额,生长过程有很好的操作性,有利于降低成本和保证产品的一致性。HgCdTe红外探测

器由Lawson等人于1959年首次报道,其禁带宽度随组分连续变化( $-0.14 \sim 1.56$  eV),可以包含整个红外波段,这对于制备双色探测器件至关重要。HgCdTe还具有本征载流子浓度低( $n_i \sim 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>),电子有效质量小( $m_e^* \sim 0.007 m_0$ ),电子迁移率高( $\mu_e \sim 10^5$  cm<sup>2</sup>/V·s),载流子寿命长( $\tau \sim 10^{-6}$  s),吸收系数大( $\sim 10^3$  cm<sup>-1</sup>)等特点,因此相对QWIPs具有更高的量子效率,更高的工作温度和更高的工作性能。在五十多年的研究中,HgCdTe技术已经积累了丰厚的技术成果,基本上满足双色红外探测器对材料的要求。

从1993年Santa Barbara Research Center

作者简介:高达(1988-),男,硕士研究生,主要从事红外焦平面材料的研究。E-mail:330589421@qq.com

收稿日期:2013-01-05

(SBRC)第一次使用液相外延(LPE)技术,制备HgCdTe双色器件以来<sup>[1]</sup>,HgCdTe双色材料技术在近20年的研究中已经越来越成熟,制备出了高性能的双色器件用于各种军用或民用系统中。这其中,发达国家在HgCdTe双色器件方面的研究路线值得学习和借鉴,这也是本文写作的初衷,希望能在回顾国外研究机构在HgCdTe双色材料方面的技术路线中得到启发。

## 2 国外主要研究机构 HgCdTe 双色材料技术发展

### 2.1 简介

HgCdTe 双色材料出现在 20 世纪 90 年代初,由于当时分子束外延(MBE)技术路线还不成熟,制备 HgCdTe 双色材料使用的是 LPE 技术。如 SBRC 在 1993 年使用 LPE 技术制备的  $64 \times 64, 61 \mu\text{m}$  双色 HgCdTe 器件,以及随后 1994 年制备的  $128 \times 128, 50 \mu\text{m}$  双色 HgCdTe 器件<sup>[1]</sup>。但是由于 LPE 不能生长相近波段的 HgCdTe 材料,SBRC 中止了 LPE 生产双色探测器的工作。但是 LPE 作为比较成熟的 HgCdTe 生长技术,没有被排除在双色材料的生长技术之外,这部分我们将在下面继续讲到。1995 年, Hughes Research Laboratories (HRL)最早使用 MBE 技术生长出了 HgCdTe 双色材料<sup>[2]</sup>。相比而言,MBE 技术在发展 HgCdTe 双色材料方面更有优势:①可以精确控制厚度、结构与成分,形成陡峭的异质结构等,这符合双色探测器对于多层结构材料的需求;②外延生长的温度低,因此降低了界面热膨胀引入的晶格失配效应和衬底杂质对外延层的自掺杂扩散影响,这在一定程度上提高了材料性能;③MBE 是一个超高真空的物理沉积过程,可以对生长和中断进行瞬时控制。因此,膜的组分和掺杂浓度可随源的变化而迅速调整。这对于双色材料不同组分吸收层的生长至关重要。发展到现在,HgCdTe 双色技术已经有了长足的进步, Raytheon 公司已经可以生长出  $8\text{cm} \times 8\text{cm}$  CdZnTe 衬底和 6in Si 衬底高性能 HgCdTe 双色材料<sup>[3]</sup>。

### 2.2 美国 Raytheon 公司

Raytheon 在 HgCdTe 双色材料的研究可以追溯到 SBRC 和 HRL,在先后合并了以上两家研究机构后, Raytheon 继承了两家研究机构在双色 HgCdTe 材料方面的技术。Raytheon 的 HgCdTe 双色器件始于 SBRC 使用 LPE 生长技术制备的双色 HgCdTe 材料。随着 MBE 技术的成熟,逐渐取代 LPE 成为制备双色 HgCdTe 材料的主要手段。

1995 年开始 HRL 用 MBE 技术陆续生长出 HgCdTe 双色材料,并在之后的时间里一直提高性能、降低成本,发展大面积、高性能的 HgCdTe 双色材料。

Raytheon 公司制备 HgCdTe 双色材料采用的是 VG-Semicon 系列的 MBE 系统,最大尺寸为 10 英寸,使用光学椭偏仪严格控制组分和厚度,从衬底处理到薄膜生长各个步骤精益求精,力求达到材料的极限性能。Raytheon 公司 HgCdTe 双色材料为 n-p-n 结构,生长在 CdZnTe 或 Si 衬底上,如图 1 所示。这个结构中,较长的波段处在整个结构的上方。整个结构可以在 MBE 生长条件下一次生长完成,并且在 MBE 生长过程中进行 N 型和 P 型掺杂。其中 N 型和 P 型掺杂剂分别为 In 和 As。N 型吸收层可以从短波到甚长波的任何一种波长。N 型掺杂浓度为  $1 \sim 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。P 型掺杂因为 As 在生长过程中低的粘附系数和容易落到 Hg 空位中两个原因,一直是 HgCdTe 技术的一个难点。Raytheon 公司在 HgCdTe P 型掺杂的过程中,CdTe 源和 Te 源处于周期性的打开状态,而 As 源一直处于打开状态,束流为  $10^{15} \text{atm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,Hg 源也一直打开,从而加强 Hg-As 之间的键合。生长完成之后在  $250^\circ\text{C}$  下退火,As 掺杂浓度稳定在  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。<sup>[2]</sup>

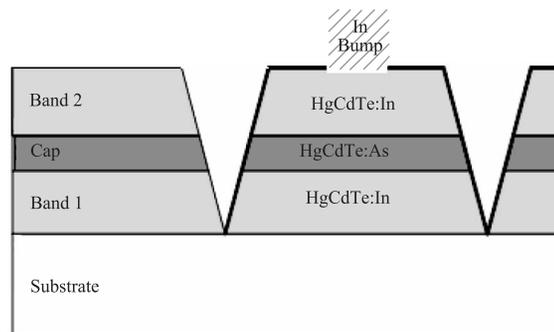


图1 Raytheon 公司 n-p-n 结构示意图

从表 1 中可以看出, Raytheon 公司在将 HgCdTe 双色材料发展到一定程度之后没有一味追求制作大面阵的器件,而是从提高材料性能、节约成本出发,降低材料缺陷,发展 Si 基衬底。

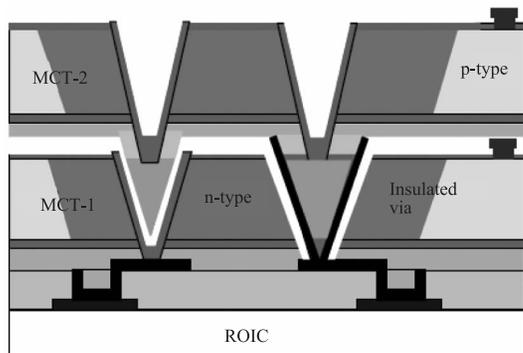
### 2.3 DRS

DRS 技术公司的 HgCdTe 双色器件可追溯到德克萨斯仪器公司红外防御集团。主要依靠 LPE 技术生长 HgCdTe 材料,并依靠 HDVIP 结构发展 HgCdTe 双色器件。DRS 的 HgCdTe 双色器件的性能与 HDVIP 结构息息相关。这里,先简单描述一下 HDVIP 结构。

表 1 Raytheon 公司 HgCdTe 双色材料性能表<sup>[2-9]</sup>

时间	衬底	材料尺寸	波段	缺陷密度	EPD	器件规格
1997	CdZnTe	2cm × 2cm 或 2.5cm × 3cm	MW/MW	<2000	4 ~ 7 × 10 <sup>6</sup>	-
1998	CdZnTe	2cm × 2cm 或 2.5cm × 3cm	MW/MW	<2000	5 × 10 <sup>6</sup>	128 × 128
2000	CdZnTe	2.5cm × 3cm	MW/MW	<1000	2.5 × 10 <sup>5</sup>	128 × 128
2003	CdZnTe	3cm × 3cm 或 4cm × 4cm	MW/MW	<1000	<5 × 10 <sup>5</sup>	256 × 256
2006	CdZnTe	6cm × 6cm	MW/LW	<1000	-	1280 × 720
2009	CdZnTe	6cm × 6cm	LW/LW	1500	-	512 × 512
2010	CdZnTe	6cm × 6cm	MW/LW	1000	1.5 × 10 <sup>5</sup>	640 × 480
2010	Si	100mm 或 150mm(直径)	MW/LW	300	-	640 × 480

单色 HDVIP 器件是将钝化的 HgCdTe 薄膜用环氧树脂胶合于 Si 读出电路上,在 HgCdTe 薄膜刻蚀通道的过程中把一部分 P 型 HgCdTe 转变成 N 型 HgCdTe,同时形成 PN 结。然后将金属沉积在通道中形成 N 型区与读出电路上的焊点互联。简单来说,HgCdTe 双色器件就是两个单色 HDVIP 结构的叠加,如图 2 所示。单色 HDVIP 和双色主要有两个不同:①每层 HgCdTe 上多刻蚀出一个通道,并且为了互联与上一层 HgCdTe 之间的绝缘,两层之间需要沉积 ZnS;②ZnS 抗反膜沉积在结构的最上层,另外一片 HgCdTe 薄膜用环氧树脂胶合在第一个薄膜的上面。其中一个通道在上层的 HgCdTe 薄膜中刻蚀出来,同时在 P 型 HgCdTe 上产生 N 型区域。一个通道一直向下刻蚀到底层绝缘通道的金属层中。这是为了上一层的 HgCdTe 能够互联到读出电路当中。另一个通道没有实际作用,只是为了保证上下 HgCdTe 薄膜的一致性。随后金属沉积在上层薄膜的 N 型区和读出电路中形成互联。最后在整个器件表面镀上一层抗反膜,也就完成了整个器件的制作<sup>[10]</sup>。

图 2 双色 HDVIP 结构示意图<sup>[10]</sup>

由于 DRS 的器件所用的材料是由 LPE 生长得到,HgCdTe 材料的最优性能取决于 CdZnTe 衬底的

质量。CdZnTe 衬底的位错密度一般为  $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ,HgCdTe 薄膜的位错密度在  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ 。满足长波材料在 77K 工作温度对于位错密度小于  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  的要求。

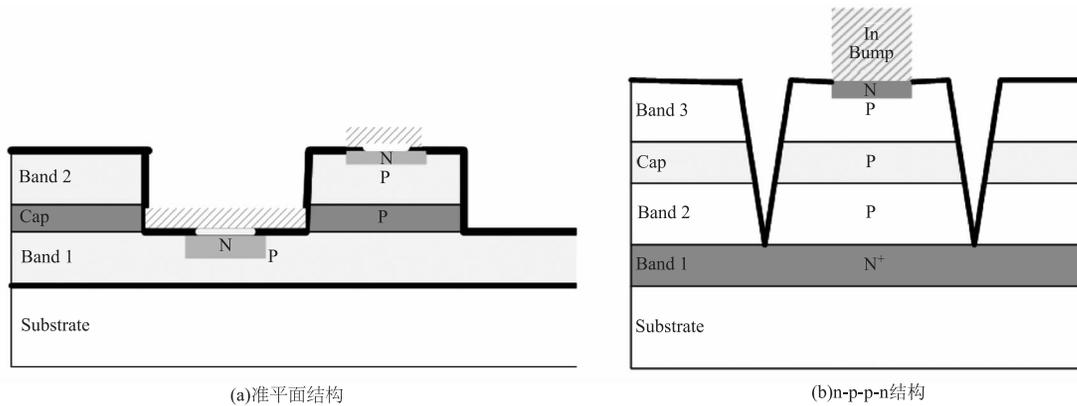
DRS 公司没有和大部分研究机构一样,用 MBE 技术生长 HgCdTe 材料,而是使用 LPE 技术,依靠 HDVIP 结构制作双色器件。对于双色 HgCdTe 探测器,材料性能和器件结构同样重要,缺一不可。目前,DRS 公司声称其可以依靠 HDVIP 结构制作三色乃至四色器件。

#### 2.4 Sofradir

就双色 HgCdTe 而言,法国的主要参与者是 CEA-Leti 和 Sofradir。两个机构是合作关系,CEA-Leti 定期将研究成果移交给 Sofradir 公司。

CEA-Leti 在 1998 年制成第一批 n-p-n 结构中波红外双色二极管<sup>[11]</sup>,之后以 n-p-p-n 结构为基础构建 HgCdTe 双色红外焦平面器件<sup>[12]</sup>。如图 3(a)所示,它可以理解为将两个 n on p 二极管背靠背连接,P 型层中间以势垒层隔开。通过调节正反偏压,两个 n on p 二极管顺序的读出,这样也就可以读出一个或者两个波段的信号。第一层是 In 掺杂浓度为  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  的 N 型层,之后为三层组分不相同的非掺杂 P 型层。Band 3 为组分较大的势垒层,其他两层为吸收层。在 Band4 表面注入 In 形成另外一个 PN 结<sup>[13]</sup>。

2005 年,CEA-Leti 为双色探测器开发出准平面工艺<sup>[14]</sup>,如图 3(b)中所示。这种新技术较为简单,因为器件结构由用 MBE 生长的简单非掺杂三层结构组成,n-p-p-n 材料结构相比少了一层 N 型层,其他生长过程基本相似,减少了生长过程中的步骤,提高了材料性能。在两个探测器中采用标准平面离子注入工艺制作二极管。

图3 Sofradir 双色 HgCdTe 材料结构剖面图<sup>[12,15-17]</sup>

时间	衬底	材料尺寸	波长	缺陷密度	器件规格
2000	CdZnTe	-	MW/MW	-	8 × 8
2002	CdZnTe	2 cm × 2.5 cm	MW/MW	< 500	128 × 128
2005	CdZnTe (Ge*)	2 cm × 2.5 cm	SW/MW	< 1000	256 × 256
2006	CdZnTe (Ge*)	2 cm × 2.5 cm	MW/MW	< 1000	256 × 256
2006	CdZnTe (Ge*)	2 cm × 2.5 cm	MW/LW	< 1000	256 × 256
2008	CdZnTe (Ge*)	2 cm × 2.5 cm	MW/MW	< 200	640 × 480
2009	CdZnTe (Ge*)	2 cm × 2.5 cm	MW/LW	< 100	640 × 480

注：\* Sofradir 于 2004 年开始使用 Ge 基制备 HgCdTe 双色材料，数据常与 CdZnTe 一起报道，没有详细数据，但可以推测，Ge 基 HgCdTe 双色材料性能略低于 CdZnTe 基。

Sofradir 公司制备 HgCdTe 双色材料采用的是 Riber 系列 MBE 制备系统。Sofradir 公司生长双色 HgCdTe 材料主要解决如何控制不同组分的生长，组分的变化会导致材料缺陷密度的增加（大部分由 Te 沉积导致）。通过严格控制生长不同组分 HgCdTe 的衬底温度的方法来解决这个问题，并且得到了不错的效果。解决了组分变化的问题之后，Sofradir 公司开始寻求更大面积和更降低成本的复合衬底，在这个过程中，是与美国 Raytheon 公司相似的，不过 Sofradir 公司使用的是他们更加熟悉的 Ge 作为复合衬底。

## 2.5 SELEX

英国作为 HgCdTe 材料的发源地，在 HgCdTe 技术方面有着深厚的理论基础。Selex 公司继承了英国在 HgCdTe 方面技术理论，并于 2006 年研发出双色和三色 HgCdTe 红外探测器件<sup>[18]</sup>。与主流双色 HgCdTe 材料生长方式不同，Selex 公司选择在 (100) GaAs 衬底上使用 MOVPE 的方式生长 HgCdTe。与 MBE 生长方式相比，MOVPE 具有更高的生长速率，因此更加提高生产效率和节省成本。Selex 公司

MOVPE 工艺生长温度较高，在 350℃ 以上，与 Si 基 HgCdTe 相似，先在 300℃ 温度下在 GaAs 衬底上生长一层 CdTe 缓冲层，然后再生长 HgCdTe<sup>[19]</sup>。与 Raytheon 公司技术路线相似，Selex 选择 n-p-n 结构制作 HgCdTe 双色器件。不同于 Raytheon 的 In、As 双掺杂，Selex 用 I、As 双掺杂，掺杂浓度均为  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。如图 4 所示。

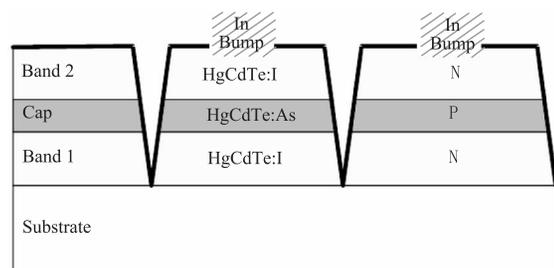


图4 SELEX HgCdTe 双色器件结构示意图

表 3 列举了 Selex 双色 HgCdTe 探测器的主要性能参数。可以看出，Selex 公司 MOVPE 生长的 HgCdTe 双色探测器在性能上已经不低于 MBE 生长的 HgCdTe 双色探测器的性能。

表3 SELEX HgCdTe 双色探测器<sup>[19]</sup>

探测器型号	规格	中波波段		长波波段	
		NETD/mK	Operability/%	NETD/mK	Operability/%
CONDOR I	320 × 256	12.1	99.50	20.4	97.80
CONDOR II	640 × 512	11.0	99.92	21.0	99.89
CONDOR III	640 × 512	13.0	99.84	26.0	99.92

### 3 结论

通过总结国外研究机构在 HgCdTe 双色材料方面的成就,不难看出,每个研究机构的 HgCdTe 双色材料的发展是在其 HgCdTe 单色材料的技术基础上发展出来的。根据自身的技术特点寻求适合自身的技术路线才是发展 HgCdTe 双色材料正确的道路。材料性能是制备 HgCdTe 双色探测器的首先需要克服的困难,之后还有诸如刻蚀、读出电路、互联等一系列的问题需要解决。发展 HgCdTe 双色探测器技术,任重而道远。

### 参考文献:

- [1] J A Wilson, et al. Integrated two-color detection for advanced FPA applications [J]. SPIE, 1994, 2274: 117 - 125.
- [2] R D Rajavel, et al. Molecular beam epitaxial growth and performance of integrated two-color HgCdTe detectors operating in the mid-wave infrared band [J]. Journal of Electronic Materials, 1997, 26: 478 - 481.
- [3] E A Patten, et al. High-performance MWIR/LWIR dual-band 640 × 480 HgCdTe/Si FPAs [J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39: 2215 - 2219.
- [4] R D Rajavel, et al. Molecular beam epitaxial growth and performance of HgCdTe based simultaneous-mode two-color detectors [J]. Journal of Electronic Materials, 1998, 27: 747 - 751.
- [5] R D Rajavel, et al. Status of HgCdTe-MBE technology for producing dual-band infrared detectors [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214/215: 1100 - 1105.
- [6] Edward Smith, et al. Two-color HgCdTe infrared staring focal plane arrays [J]. SPIE, 2003, 5209: 1 - 13.
- [7] E P G Smith, et al. Status of two-color and large format HgCdTe FPA technology at raytheon vision systems [J]. SPIE, 2006, 6127: 61271F - 1 - 61271F - 10.
- [8] E P G Smith, et al. Large format HgCdTe focal plane arrays for dual-band long-wavelength infrared detection [J]. SPIE, 2009, 7298: 72981Y - 1 - 72981Y - 7.
- [9] M Reddy, et al. HgCdTe growth on 6cm × 6cm CdZnTe substrates for large-format dual-band infrared focal-plane arrays [J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39: 974 - 980.
- [10] Peter D Dreiske. Development of two-color focal-plane arrays based on HDVIP [J]. SPIE, 2005, 5783: 325 - 339.
- [11] Philippe Bensussan, et al. 50 years of successful MCT research and production in france [J]. SPIE, 2009, 7298: 72982N - 1 - 72982N - 31.
- [12] J PZanatta, et al. Single and two color infrared focal plane arrays mad by MBE in HgCdTe [J]. SPIE, 2000, 4130: 411 - 451.
- [13] G Destefanis, et al. Status of HgCdTe bicolor and dual-band infrared focal arrays at LETI [J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36: 1031 - 1044.
- [14] J Baylet, et al. TV/4 Dual-Band HgCdTe infrared focal plane arrays with a 25 - μm pitch and spatial coherence [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35: 1153 - 1158.
- [15] Jacques Baylet, et al. Recent advances in the development of infrared multispectral 128<sup>2</sup> FPAs [J]. SPIE, 2002, 4721: 134 - 143.
- [16] G. Destefanis, et al. Bi-color and dual-band HgCdTe infrared focal plane arrays at DEFIR [J]. SPIE, 2006, 6206: 62060R - 1 - 62060R - 15.
- [17] Gérard Destrifanis, et al. Advanced HgCdTe technologies and dualband developments [J]. SPIE, 2008, 6940: 69402P - 1 - 69402P - 14.
- [18] L G Hipwood, et al. Three-color MOVPE MCT diodes [J]. SPIE, 2006, 6206: 620612 - 1 - 620612 - 8.
- [19] P Abbott, et al. Advances in dual-band IRFPAs made from HgCdTe grown by MOVPE [J]. SPIE, 2010, 7660: 766035 - 1 - 766035 - 11.