〈综述与评论〉

碲镉汞近年来的研究进展

王忆锋,唐利斌

(昆明物理研究所,云南 昆明 650223)

摘要:第三代红外系统的主要特点包括更多的像素、更高的帧频、更好的温度分辨率、双色甚至多色 探测以及其他(芯)片上信号处理功能。尽管面临着其他材料例如相近的汞合金 HgZnTe 和 HgMnTe、 硅测辐射热计、热释电探测器、SiGe 异质结、GaAs/AlGaAs 多量子阱、InAs/GaInSb 应变层超晶格、 高温超导体等的有力竞争,碲镉汞(MCT)仍然是制备第三代红外光子探测器最重要的材料。在基本 性质方面,其他材料仍然难与碲镉汞相竞争。主要通过对 2000 年以来部分英语期刊文献的归纳分析, 介绍了近年来在 MCT 异质结、材料生长、掺杂方法、衬底制备、均匀性、电学性质及数值模型等方 面的研究进展。

关键词:碲镉汞;红外光子探测器;红外探测器 中图分类号:TN304.2⁺5 文献标识码:A 文章编号:1001-8891(2009)08-0435-08

Developments of Mercury Cadmium Telluride in Recent Years

WANG Yi-feng, TANG Li-bin

(Kunming Institute of Physics, Kunming Yunnan 650223, China)

Abstract: Third generation IR systems provide enhanced capabilities such as a larger number of pixels, higher frame rates, better thermal resolution as well as multicolour functionality and other on-chip functions. Mercury cadmium telluride (MCT) remains the most important material for the fabrication of third generation infrared photon detectors despite numerous attempts to replace it with alternative materials such as closely related mercury alloys (HgZnTe, HgMnTe), silicon bolometers, pyroelectric detectors, SiGe heterojunctions, GaAs/AlGaAs multiple quantum wells, InAs/GalnSb strained layer superlattices, high temperature superconductors and etc. None of these competitors can compete with MCT in terms of fundamental properties. By summarizing and analyzing of related papers published in English periodicals since 2000, this review describes the progresses in the development and exploitation of third generation MCT detectors such as heterostructure, crystal growth, doping processes, substrates fabrication, uniformity, electronic properties, numerical modeling and etc.

Key words: mercury cadmium telluride; infrared photon detector; infrared detector

引言

近年来,红外探测器已发展到第三代,其主要 特点包括更多的像素、更高的帧频、更好的温度分 辨率、双色甚至多色探测以及其他(芯)片上信号 处理功能^[1,2]。碲镉汞(Hg_{1-x}Cd_xTe, x为材料组分, 以下简记为MCT)材料的电子有效质量小,本征载流 子浓度低,由其制成的MCT探测器具有噪声低、探测 率高、响应时间短和响应频带宽等优点,尽管面临着 其他材料的有力竞争,MCT仍然是第三代红外探测器 的主要研发对象^[3]。本文主要介绍了 2000 年以来部分 英语期刊文献中有关MCT的研究进展。

1 关于 MCT 异质结

红外探测所用的MCT器件大体可分为光导器 件^[2-11]和光伏器件^[2-4,12-38]两类。pn结是光伏器件的

收稿日期: 2009-02-23: 修改日期: 2009-08-05.

作者简介: 王忆锋(1963-), 男,湖南零陵人,高级工程师,目前主要从事器件仿真研究。

核心。结两边用同一种半导体材料构成的pn结称为 "同质结"。结两边用两种不同材料构成的pn结称为 "异质结",与之对应的英语术语有heterojunction^[2]和 heterostructure^[4,12-18,39-41]。两种材料禁带宽度以及其他 特性的不同, 使得基于异质结的器件可以实现某些同 质结无法具有的功能。MCT的晶格常数与组分x的关 系可以表示为(6.461+0.020x)^[42],由于x取值在 0~1 之间,可以认为MCT的晶格常数几乎为定值,这一 点对于以异质结为基础的新器件研发十分重要[13]。 以对材料禁带宽度E。和晶格常数进行柔性剪裁的半 导体能带工程为基础,衍生出了多(pn)结 (multijunction)^[12-14,31]的概念。文献[31]指出,液相 外延 (LPE) 可实现多结结构。近年来,已有较多兴 趣集中在MCT异质结上^[4,12,13,17,18,39-41,43]。利用包括分 子束外延(MBE)和金属有机气相沉积(MOCVD) 在内的外延生长技术,已可制备几乎理想设计的MCT 异质结^[13]。MCT异质结探测器的波长覆盖了从中波到 甚长波 (VLWIR, 12~25 µm)^[3]的范围,并且具有在 这些波段内实现多色探测的能力。甚长波红外探测器 对于空间红外系统的研发具有关键作用^[44]。

2 关于材料生长

MCT可大致分为体材料^[6,8,27,39,45,46]和薄膜材 料^[20,47,48]。文献[49]报道,利用两步工艺和压力布里 奇曼方法,在 680~720℃的温度下,生长了直径为 40 mm、并且沿生长方向组分均匀的MCT(x=0.214) 大晶锭。由于晶体尺寸及空间均匀性等因素的限制, 体材料较难用于制备大面阵焦平面器件。

LPE^[26,30,31,38,41]、MBE^[9,15,50-57]和MOCVD^[12,13]均 可用于MCT材料的外延生长。高质量的MCT外延层生 长需要详细了解和控制形成缺陷的各种因素。可以观 察到缺陷类型包括位错、孪晶以及堆垛层错、表面丘 包(hillock)^[12]、表面凹坑(crater)^[7,48]、沉淀物以 及制备方法引入的寄生效应形成的缺陷等。文献[58] 介绍了用MBE生长的MCT外延层中的V形缺陷的性 质。文献[59]根据第一性原理,计算了富Te条件下MBE 生长的MCT中As团簇的缺陷形成能。通过调节生长条 件例如衬底生长温度、Hg束流、生长速率和组分等可 以控制缺陷密度^[7]。文献[37]报道,当衬底和外延层 中的位错密度<1×10⁵ cm⁻²时,已可满足高质量焦平 面器件制备的需要。

MOCVD 必须采用互扩散多层处理 (interdiffused multilayer process, IMP) 技术, 文献[12]以 IMP 技术 为重点, 介绍了在 CdTe/GaAs 衬底上用 MOCVD 制 备 MCT 异质结的进展。由于在 MOCVD 方法中, CdTe

和 HgTe 之间的晶格失配导致外延材料位错密度增殖 的问题尚未完全解决,因此使用较多的是 LPE 和 MBE。

LPE可以用Hg溶液、富Te溶液^[31]或富HgCd溶液, 其中以富Te溶液生长较为普遍。MCT晶片的表面平坦 度对于使用倒装焊工艺制备大规格FPA器件十分重 要。由于温度难以精确控制,LPE生长的MCT表面会 出现固有波纹,使得表面不平整,需要做表面平坦化 处理。文献[26]报道,用溴甲醇(Br-MeOH)腐蚀容 易去除MCT表面平坦化处理中出现的反型缺陷层;经 过单点金刚石打磨(single-point diamond turning, SPDT)方法处理后,LPE MCT晶片的表面粗糙度显 著降低,320×256 IRFPA的倒装焊效率从 89.43%提高 到 99.99%。 文献 [41] 介绍了对 LPE 制备的 HgCdTe/Cd(Zn)Te异质结做红外光致发光光谱(PL) 成像研究的结果。将电子显微镜与其他表征方法例如 原位椭偏仪、FFT红外光谱仪、空穴测量等结合,可 以进一步改善MCT外延层质量,满足制作大面积FPA 器件的要求^[48]。

材料晶片减薄是器件制备过程中的一个重要环 节。在许多半导体器件中,真正的器件功能其实只用 到芯片表面数十微米甚至不足一个微米的薄层。对于 MCT器件,该薄层的厚度约在 5~30 μm之间;一般 需要将MCT材料减薄到10~15μm。减薄的方法有锯、 激光、化学腐蚀、离子研磨等^[20,21,23,39,40,60],其中离子 研磨技术可使晶片做得更薄,并且表面损伤小,有益 于提高探测器性能。文献[39,40]报道了离子研磨对于 空位掺杂和As掺杂p型MCT(x≈0.22)电学性质的影 响。文献[60]指出,离子研磨形成的施主复合体对薄 膜导电类型转换的稳定性有影响。

MCT经减薄形成功能层后,需要通过光刻和刻蚀 工艺勾画出探测器的轮廓。腐蚀坑密度(EPD)可用 于描述晶体质量^[52,61,62]。文献[61]研究了在CdZnTe衬 底上生长的化学腐蚀的MCT外延层。文献[63]研究了 化学腐蚀及原位电化学腐蚀对MCT表面形貌的影响。 文献[20]介绍了电感耦合等离子体反应离子束刻蚀 (ICPRIE)在MCT材料反型中的应用。含溴材料常用 于刻蚀^[26,64]。

文献[65]研究了飞秒脉冲激光对MCT表面的辐照 作用。文献[66]分析测量了MCT晶体表面的激光损伤 阈值及形貌变化,根据受热模型计算出来的损伤阈值 与测试数据吻合良好。文献[55]用纳米印压 (nanoindentation)研究了MCT(x=0.3)的弹塑性特 征,其弹性模量约为50GPa,硬度约为0.66GPa。在 低载荷下,MCT对于纳米印压的反应为纯粹的弹性反

436

应;而当载荷较大时,弹性响应和塑性响应分别约占 10%和90%,并且出现明显蠕变。塑性与位错的均匀 成核及分布有关。

3 关于掺杂

LPE生长的MCT材料多为强p型,器件应用要求 其为弱p型;MBE生长的MCT材料一般为n型。为了制 作pn结等光电器件,需要通过掺杂或退火等方法控制 或转变MCT材料的电学特性^[20-23,40,45, 47,59,60]。In^[31,51]、 I^[12]等元素是常用的n型掺杂材料;常用的p型掺杂元 素有As^[12,39,53,54,59,67]、Sb^[31,60]等。

MBE一般选用As注入方法实现掺杂。以往有关研 究一般集中在束源炉(effusion cell)的使用上,通过 寻找最佳生长条件来提高掺入效率(incorporation efficiency)。由于裂解炉(cracker cell)在优化的生长 条件下,具有较高的As掺入效率,目前它成为一种使 用较多的MCT掺杂方法。文献[67]研究了裂解炉温度、 衬底温度等生长条件对As掺入量的影响。As具有两性 掺杂行为,当占据阳离子Hg或Cd的格点时表现为施 主;当占据阴离子Te的格点时表现为受主。在富Te生 长条件下,As有很大的概率进入到阳离子位置处。为 了避免这种情况的发生,可以采用超晶格结构^[52,53,68]。 δ掺杂可以生长出只有几个原子层厚度的掺杂层。超 晶格可用δ掺杂实现^[53]。

掺入杂质在禁带中产生浅能级和深能级电子态。 在了解杂质缺陷导电性的基础上,确定杂质缺陷的电 离能就是一个重要问题。文献[54]用PL方法研究了As 掺杂MCT的浅能级,确定了As_{Te}、As_{Hg}和As_{Hg}-V_{Hg}复 合体浅能级的电离能分别为 11.0、8.5 和 33.5 meV, As_{Hg}-V_{Hg}复合体的形成能约为 10.5 meV。文献[69]报 道了等离子体氢化对于低阻未掺杂CdZnTe晶体浅能 级及深能级的影响。

Hg 元素比 Cd、Te 元素容易挥发,当温度达到 50℃ 时,Hg 即会扩散逸出,随之产生 Hg 空位缺陷 (void defect)。在生长或退火过程中容易生成 Hg 空位缺陷 是 MCT 材料的特征之一。一方面,Hg 空位缺陷可以 作为非故意掺杂的 p 型半导体的受主而实现导电类型 的转换;另一方面,Hg 空位缺陷又易于与其他杂质原 子或离子形成复合体,或被其他杂质原子占据,构成 捕获电子、影响载流子寿命的深能级杂质。文献[61] 介绍了 CdZnTe 衬底位错对于 Hg 扩散的影响。文献[70] 通过研究贫 Hg 条件下制备的样品,分析了 Hg 空位 缺陷的形成机制。文献[22]报道,贫 Hg 条件下退火 可使 n 型 MCT 反型为 p 型 MCT。

退火对于材料中的杂质激活有影响。具有接近

100%激活的有效As掺杂需要在接近饱和的Hg蒸气中 做离位退火^[12]。文献[67]介绍了高温退火对原生材料 中As杂质激活的影响。文献[71]介绍了一种As受主热 激活的模型,通过阳离子-Te空位对(双空位)的内扩 散提供的Te空位来实现激活过程。

4 关于衬底

衬底类型、衬底晶向、生长期间的衬底温度等因 素对于薄膜形貌有着显著影响。常用的衬底材料有 CdZnTe^[7,31,38,41,47,52,56,57,61,67-70,78] CdMnTe^[62] Si^[17,51,72-77]、GaAs^[15,39,40,43,47]以及CdTe/GaAs^[12,79]复合 衬底等。在适当条件下,CdZnTe衬底的(211)B面 [7,52,56,68,77] 台阶密度高,生长速率快,还能抑制孪晶和 微缺陷的产生,是MCT较为理想的MBE生长晶面取向 ^[42]。生长在非平坦衬底上的MCT外延层,其表面粗糙 且不完整,呈现很多凹坑。在衬底上先外延生长一层 缓冲层可以降低缺陷密度。例如,在CdZnTe(211) B面衬底上引入HgTe/CdTe超晶格界面层,可平滑衬底 表面粗糙度^[52,56,78],抑制线位错从衬底延伸进入MCT 外延层,实现MCT在CdZnTe上的高质量生长^[52,56,68]。 在用MBE生长MCT时,将CdZnTe 作为缓冲层沉积在 GaAs衬底上^[15]。在GaAs衬底上外延生长MCT的一个 关键阶段是CdTe成核^[12]。文献[70]报道,在成核前用 原位(in situ)椭偏仪研究衬底,发现在成核前的椭 偏仪信号与表面形貌之间存在着某种关联,提出了一 种能较好地反映衬底表面物理特征的模型。文献[68] 指出,衬底可能已再次成为MBE生长MCT质量进一步 改善的瓶颈。

或许是因为多年来在Si基器件方面的巨额投入, 人们总是希望半导体技术中的每一个领域都能与已 经十分成熟的Si工艺相融合。具体到MCT,主要就是 在Si衬底^[17,51,57,72-77]制备MCT器件,以利用标准的Si 工艺和设备,实现量产,降低成本。文献[75]报道, 以Si衬底上生长的MCT制备的FPA器件与在GaAs衬 底上制备的器件性能相当。文献[17]报道,用MOVPE 在Si (100)衬底上制备的长波MCT异质结构制备了 均匀性很好的阵列器件。

文献[47]指出, 衬底性质对于 MCT 的稳定性具有 显著作用, 用 MBE 在 GaAs 衬底上生长的 MCT 薄膜 在超声的作用下参数仍然保持稳定, 而用 LPE 在 CdZnTe 衬底上生长的 MCT 薄膜经超声处理则出现了 导电类型转变。

5 关于均匀性

外延层的均匀性对于长波红外和甚长波红外

第31卷 第8期	红外技术	Vol.31 No.8
2009年8月	Infrared Technology	Aug. 2009

MCT焦平面器件质量有着重要影响^[3]。均匀性包括材料组分、外延层厚度及光学吸收的均匀性。作为LPE的一种替代方法,气相外延(VPE)^[39,76,80]的生长温度较低(例如 200℃),有利于控制组分。文献[21]从试验及理论上研究了离子研磨制备的空位掺杂MCT中,导电类型转变深度与材料组分和处理温度之间的依赖关系。文献[68]报道,在CdZnTe衬底上引入超晶格界面层,可以获得非常高的组分均匀性和厚度均匀性。文献[43]介绍了一种用于MBE生长速率原位测量的集成式分析控制系统,可将组分x的变化范围控制在±0.0005。文献[57]介绍了一种基于红外显微镜和透射率曲线自动拟合,测量MCT外延层组分和厚度分布的方法。文献[33]研究了外延层厚度对于最大光谱灵敏度位置的影响。文献[81]利用红外光谱仪研究了MCT外延层光学吸收的均匀性。

吸收边附近的吸收系数为:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \frac{1 - R(h\nu)}{T(h\nu)} \tag{1}$$

式中: T为透射率; R为反射率; d为薄膜厚度。a(hv) 在低能一侧呈现带尾状,称为Urbach带尾或Urbach能 量,其出现的主要原因是缺陷和掺杂引起的结构无 序。离子注入和高温退火对MCT薄膜造成的晶格无 序,可以从吸收带尾中反映出来。文献[82]提出了一 种引入Urbach带尾贡献的MCT吸收模型,该模型可以 平滑地拟合从Urbach带尾区域到能隙上方 300 meV的 本征吸收区域的实验吸收系数曲线。文献[68]报道, 不管是对于大面积(大至 20 mm×20 mm)衬底还是 小面积(小至 200µm×200µm)衬底,与结构无序相 关的Urbach能量都是不均匀的。

组分x与禁带宽度Eg之间的关系可以通过双光子 吸收(two-photon absorption, TPA)^[42]等方法获得。 在窄禁带材料中,TPA系数对于光生载流子浓度有明 显的依赖性^[83]。半导体在电场中的光吸收问题,常称 为Franz-Keldysh效应^[42]。文献[19]报道,利用引入 Franz-Keldysh效应的pn结模型可以很好地解释TPA系 数与pn结内建电场的依赖性。

禁带宽度E_g处在本征吸收带开始、吸收边终止的 能量位置。要得到这一位置,必须测量包括本征吸收 区、指数吸收区、自由载流子吸收区以及声子吸收区 等在内的完整的吸收光谱,其中又以本征吸收尤为重 要。当半导体由于载流子浓度增加而引起费米能级移 入导带后,本征光吸收边就会向短波方向移动(即蓝 移),这种现象称为Burstein-Moss效应。文献[23]报道, 在用离子研磨工艺形成的n-on-p反型区的PL谱中,可 以观察到Burstein-Moss效应。在用H等离子体诱导反 型的MCT样品中,也观察到这种现象,甚至在退火后 还观察到蓝移^[22]。文献[46]研究了吸收边的反常温度 依赖性,指出只要Hg空位存在,特别是当温度高于 77 K时,通常所用从吸收光谱中确定Eg的方式并不足 够精确。

文献[78]研究了能隙Eg的空间非均匀性引起的内 建电场对于杂质扩散的影响。文献[84]研究了Eg呈梯 度变化的MCT/CdTe外延层的光学及光电性质。

6 关于电学性质

红外探测应用要求MCT材料的迁移率尽量高。文 献[45]报道,在200keV离子能量和1×10¹⁴ions/cm²的 离子束流条件下,对空位掺杂p型MCT体晶材料做Be 离子注入,然后在150℃的N₂气氛中做时间不同的退 火,可形成具有较好电子迁移率的n型区。

实际的MCT探测器中,除了表面电子和体电子 外,还存在其他的多种载流子,例如轻空穴、重空穴; 由于MCT材料本身的不均匀性,每种载流子的迁移率 并非唯一,而是有一定的展宽效应^[42]。文献[67]使用 数值迁移率谱分析技术,分离出了样品中各种载流子 对于总的导电率的贡献。文献[8]研究了n型MCT光导 探测器中,多数载流子重积累产生的表面电场对表面 迁移率的影响;此外,还研究了横向电场对表面迁移 率的影响。文献[51]报道,氢化处理可增加电子迁移 率。文献[50]利用 14 带k·p方法计算了电子迁移率。 文献[24]介绍了一种可以精确计算迁移率的数值分析 方法。文献[4]考虑了载流子迁移率起伏对于噪声的影 响。

噪声是信号上附加的无规则起伏。文献[4]介绍了一种基于输运方程的噪声产生机制数值分析方法,其中考虑了温度起伏、背景辐照度起伏、热产生-复合起伏(包括俄歇、辐射及 S-R 机制)以及电子和空穴迁移率起伏等的光谱密度。数值模型的结果显示了在所测量的总的器件噪声中,各种起伏源的空间分布和相对分布。文献[84]用蒙特卡罗方法对 MCT (x=0.2)的扩散系数、噪声谱密度及噪声温度做了一阶动态计算,指出碰撞电离产生的过噪声具有重要影响。文献[32]分析了 MCT 位错对于 1/f 噪声的影响。文献[6]指出,在 MCT 光导探测器的噪声模型中,需要引入在 MCT/阳极氧化界面的积累层构成的等效并联电阻。

表面钝化^[18,22,27,29,63,69]一直是器件工艺中备受关 注的问题之一,它可以控制隧道漏电和结漏电,防止 合金组分随时间变化。文献[27]研究了突变 CdTe/HgCdTe钝化异质界面对于暗电流的影响。钝化 层可以是原生氧化物、原生氟化物、SiO₂、Al₂O₃、 ZnS等。文献[29]报道,在制备基于MCT的肖特基二 极管时,在金属一半导体界面上生长一个厚度小到允 许自由载流子隧穿的钝化层,可以减小或者消除费米 能级钉扎效应。钝化前的表面处理具有重要作用。文 献[18]研究了硫化对于MCT表面的影响。

大部分用于 MCT 光导探测器的钝化工艺都会形成具有较高电导率的表面重积累层,使得器件本征电阻减小,器件性能降低。文献[8]介绍了 n型 MCT 光导探测器中,由于钝化固定电荷密度产生的表面并联电阻的计算结果。文献[5,86]在计算 MCT 载流子浓度时,考虑了钝化产生的表面重积累层的影响。

在高纯情况下,MCT材料的电学参数完全取决于 偏离化学计量比所形成的点缺陷浓度等因素^[42]。氢化 处理是一种较新的钝化方法。文献[69]介绍了在低阻 未掺杂CdZnTe晶体中,等离子体氢化效应在钝化本征 点缺陷等方面的影响。氢化效果可通过霍尔效应及光 电导寿命测量来评价^[51]。

暗电流机制是影响MCT光伏器件性能的关键之 一。文献[27]指出,当反偏电压大于 30 mV时,隧穿 效应是主要的漏电流机制。文献[38]研究了等离子体 诱导反型形成的n-on-p结的暗电流特征。文献[25]分析 了载流子的简并性和能带的非抛物性对暗电流机制 的影响。零偏电阻是表征光伏器件性能的重要参数。 文献[30]系统研究了用LPE外延层制备的 n^+ p MCT (x ≈0.22) 二极管中, 暗电流与所加偏压、温度和结尺 寸的函数关系,指出,通过对零偏动态电阳的温度依 赖性测量并不足以确定其中的载流子输运机制,应详 细测量各种温度下的1-17特性。文献[35]对MCT pn结中 的暗电流机制进行了分析,介绍了各种暗电流机制相 对贡献量的析取方法。文献[36]分析了MCT pn结中并 联电阻的温度依赖性。根据并联电阻与温度之间的函 数关系,可以分析表面漏电流和结中位错贡献的影响 [34]

7 关于数值模型

MCT 数值模型的核心是求解定态薛定谔电子波 动方程:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) = 0$$
 (2)

式中: ∇²称为拉普拉斯算子; 𝔅(r)为自由电子的波函 数; r为位置矢量; m为自由电子的质量; ħ为约化普 朗克常数; E为能量。在绝大多数情况下,半导体器 件所涉及的电子运动只是集中在能量极值附近很小 的范围之内(导带底和价带顶)。在这样一个很小的

能量范围内,能量E与波数矢量k之间通常具有抛物性 关系。但对于MCT材料,随着k的增大,就要考虑能 带的非抛物性。服从费米统计规律的半导体称为简并 半导体。近年来有关MCT数值模型的工作, 一般都考 虑了非抛物性^[5,8,24,25,52,82,86]和简并性^[5,24,25,86]的影响。 文献[8]指出,对于窄带的n型MCT,载流子简并及能 带非抛物性的影响不能忽略。文献[25]指出,忽略简 并性和非抛物性会给MCT器件的仿真带来较大的误 差,特别是对于重掺杂的LWIR器件。薛定谔方程本 身只有几种简单的情况易于求解,引入非抛物性后则 更为复杂,对算法选择和程序设计均有较高要求。各 种算法大体可以分为两类,一类是纯粹的计算数学方 法,例如有限差分法、有限元法、变分法、蒙特卡罗 法等。另一类是有一定物理背景的方法,如k·p微扰法 ^[50,82]、WKB近似方法^[84]、准自由电子近似方法、紧 束缚电子近似方法等。文献[14]利用标准的牛顿迭代 方法对连续性方程和泊松方程进行了自治求解。

8 结束语

近年来,有关HgZnTe、HgMnTe,SiGe异质结、 GaAs/AlGaAs多量子阱、量子线、量子点、非晶态^[87]、 InAs/GaInSb应变层超晶格、高温超导体、热探测器例 如热释电探测器和硅测辐射热计^[77]等方面的研究取 得了显著进展,但是MCT仍然是最重要的红外光电探 测材料,在基本性质方面,其他材料仍然难与MCT相 竞争^[13]。此外,一些此前较少出现于红外光电器件的 创意或概念不断引入MCT,例如,可以实现电子自旋 操控、优化器件性能的Rashba效应^[88-90]、有助于提高 器件性能的微腔效应^[9]、将MCT与红外光纤技术融为 一体构成的光纤耦合MCT探测器^[91]等,显示了新的研 究深度和广度,对理论与实践也提出了更高的要求。

从产业角度来看,MCT器件至今已发展了三代。 一代为一维光导线列,其中有 60、120 或 180 元器件, 8 元 SPRITE 器件等;二代为二维光伏阵列器件,如 240×4、288×4 和 480×4 等;320×256 面阵凝视阵 列称为 2.5 代;三代则为二维光伏大面阵凝视器件, 例如 640×480、640×512 等。三代 MCT 涉及的关键 技术包括:大面阵 FPA 及降低成本所需要的大尺寸(4 英寸以上)晶片、MCT 材料的 MBE 生长、成结工艺、 干法刻蚀、混成及读出电路。目前国外 MCT 材料的 生长技术已经成熟,即使在 VLWIR 波段也可以获得 优异的组分均匀性。基于 MBE 生长的 MCT 材料已可 获得大尺寸锗基晶片(法国)和硅基晶片(美国)。 MBE 生长的 MCT 性能已经可与二代及 2.5 代器件相 比。依据目前的发展趋势,三代 MCT 有望三、五年

内达到量产的水平。

参考文献:

- Antoni Rogalski. Toward third generation HgCdTe infrared detectors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 371(1): 53-57.
- [2] A. Rogalski. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook[J]. Reports on Progress in Physics, 2005, 68(10): 2267-2336.
- [3] A. Rogalski. Material considerations for third generation infrared photon detectors[J]. Infrared Physics and Technology, 2007, 50(2/3): 240-252.
- [4] Krzysztof Józwikowski, Richard Sewell, Charles Musca, et al. Noise modeling in HgCdTe heterostructure devices[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(10): 6541.
- [5] Sudha Gupta, R.K. Bhana, V. Dhar. Unified carrier density approximation for non-parabolic and highly degenerate HgCdTe semiconductors covering SWIR, MWIR and LWIR bands[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2008, 51(3): 259-262.
- [6] R. K. Bhan, V. Gopal, R. S. Saxena, et al. Noise modeling of shunt resistance in HgCdTe photoconductor detectors[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2004, 45(2): 81-92.
- [7] Y. Chang, G. Badano, J. Zhao, et al. Formation mechanism of crater defects on HgCdTe/CdZnTe (211) B epilayers grown by molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(23): 4785.
- [8] R. K. Bhan, V. Dhar. Improved model for surface shunt resistance due to passivant for HgCdTe photoconductive detectors[J]. Semiconductor Science and Technology, 2003, 18(12): 1043-1054.
- [9] J. G. A. Wehner, C. A. Muscaa, R. H. Sewell, et al. Responsivity and lifetime of resonant-cavity-enhanced HgCdTe detectors[J]. Solid State Electronics, 2006, 50(9): 1640-1648.
- [10] E. P. G. Smith, C. A. Musca, L. Faraone. Material considerations for third generation infrared photon detectors[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2000, 41(3): 175-186.
- [11] M. Kalafi, H. Tajallia, M. S. Akhoundi, et al. Realization of an uncooled photoconductor based on Hg_{1-x}Cd_xTe operating in the 2~6μm spectral range[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2000, 41(5): 293-297.
- [12] A. Piotrowskia, P. Madejczyk, W. Gawron, et al. Progress in MOCVD growth of HgCdTe heterostructures for uncooled infrared photodetectors[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2007, 49(3): 173-182.
- [13] Antoni Rogalski. Heterostructure infrared photovoltaic detectors[J]. Infrared Physics and Technology, 2000, 41(4): 213-238.
- [14] Krzysztof Jozwikowski. Computer simulation of non-cooled long-wavelength multi-junction (Cd,Hg)Te photodiodes[J]. Infrared Physics and Technology, 2000, 41(6): 353-359.
- [15] V. V. Vasilyeva, A. G. Klimenkoa, I. V. Marchishin, et al. MCT heteroepitaxial 4×288 FPA[J]. Infrared Physics and Technology, 2004, 45(1): 13-23.
- [16] Antoni Rogalski. Infrared detectors: an overview[J]. Infrared Physics and Technology, 2002, 43(3/5): 187-210.
- [17] D. J. Hall, L. Buckle, N. T. Gordon, et al. High-performance long-wavelength HgCdTe infrared detectors grown on silicon substrates[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(11): 2113.

- [18] Yong-Chul Junga, Se-Young An, Sang-Hee Suh, et al. Ammonium sulfide treatment of HgCdTe substrate and its effects on electrical properties of ZnS/HgCdTe heterostructure[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 483(1): 407-410.
- [19] H. Y. Cui, Z. F. Li, Z. L. Liu, et al. Modulation of the two-photon absorption by electric fields in HgCdTe photodiode[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(2): 1128.
- [20] B. A Park, C. A. Musca, R. J. Westerhaut, et al. MWIR HgCdTe Photodiodes based on high-density plasma-induced type conversion[J]. Semiconductor Science and Technology, 2008, 23(9): 5027.
- [21] V. V. Bogoboyashchyy, I. I. Izhnin, K. D. Mynbaev. The nature of the compositional dependence of p-n junction depth in ion-milled p-HgCdTe[J]. Semiconductor Science and Technology, 2006, 21(2): 116-123.
- [22] K.Yang,Y. S. Lee, H. C. Lee. Annealing behavior of hydrogen-plasma-induced n-type HgCdTe[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(11): 1905.
- [23] F. X. Zha, Jun Shao, J. Jiang, et al. "Blueshift" in photoluminescence and photovoltaic spectroscopy of the ion-milling formed n-on-p HgCdTe photodiodes[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(20): 1112.
- [24] M. Karimia, M. Kalafia, A. Asgari. Numerical optimization of an extracted HgCdTe IR-photodiodes for 10.6µm spectral region operating at room temperature[J]. *Microelectronics Journal*, 2007, 38(2): 216-221.
- [25] Z.J. Quan, G.B. Chena, L.Z. Sun, et al. Effects of carrier degeneracy and conduction band non-parabolicity on the simulation of HgCdTe photovoltaic devices[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2007, 50(1): 1-8.
- [26] M. Y. Lee, Y. H. Kim, G. H. Kim, et al. A new surface-flattening method using single-point diamond turning (SPDT) and its effects on LPE HgCdTe photodiodes[J]. Semiconductor Science and Technology, 2006, 21(1): 40-43.
- [27] A. Jozwikowska, K. Jozwikowski, J. Antoszewski, et al. Generation-recombination effects on dark currents in CdTe-passivated midwave infrared HgCdTe photodiodes[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(1): 4504.
- [28] Evangelos Theocharous, Juntaro Ishii, Nigel P. Fox. A comparison of the performance of a photovoltaic HgCdTe detector with that of large area single pixel QWIPs for infrared radiometric applications[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2005, 46(4): 309-322.
- [29] Vesna Damnjanovic, V. P. Ponomarenko, Jovan M. Elazar. Electrical characteristics of HgCdTe Schottky diode photo-detectors with passivation layers transparent to free carriers[J]. Semiconductor Science and Technology, 2007, 22(2): 137-144.
- [30] A. Zemel, I. Lukomsky, E. Weiss. Mechanism of carrier transport across the junction of narrow band-gap planar np HgCdTe photodiodes grown by liquid-phase epitaxy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(5): 4504.
- [31] W. Gawron, A. Rogalski. HgCdTe buried multi-junction photodiodes fabricated by the liquid phase epitaxy[J]. Infrared Physics and Technology, 2002, 43(3/5): 157-163.

万方数据

440

- [32] Vishnu Gopal, Sudha Gupta. Contribution of dislocations to 1/f noise in mercury cadmium telluride infrared photovoltaic detectors [J]. Infrared Physics and Technology, 2006, 48(1): 59-66.
- [33] A.G. Golenkov, F.F. Sizov, Z.F. Tsybrii, et al. Spectral sensitivity dependencies of backside illuminated planar MCT photodiodes[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2006, 47(3): 213-219.
- [34] Vishnu Gopal, Sudha Gupta, R. K. Bhan, et al. Modeling of dark characteristics of mercury cadmium telluride n + -p junctions[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2003, 44(2): 143-152.
- [35] V. Gopal, S. K. Singh, R. M. Mehra. Analysis of dark current contributions in mercury cadmium telluride junction diodes[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2002, 43(6): 317-326.
- [36] Vishnu Gopal, Sudha Gupta. Temperature dependence of ohmic shunt resistance in mercury cadmium telluride junction diode[J]. Infrared Physics and Technology, 2004, 45(4): 265-271.
- [37] J. Ziegler, M. Bruder, M. Finck, et al. Advance sensor technologies for high performance infrared detectors[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2002, 43(3/5): 239-242.
- [38] M. H. Rais, C. A. Musca, J. Antoszewski, et al. Characterisation of dark current in novel Hg_{1-x}Cd_xTe mid-wavelength infrared photovoltaic detectors based on n-on-p junctions formed by plasma-induced type conversion[J]. Journal of Crystal Growth, 2000(214/215): 1106-1110.
- [39] M. Pociask, I. I. Izhnin, S. A. Dvoretsky, et al. Ion-milling-assisted study of defect structure of acceptor-doped HgCdTe heterostructures grown by molecular beam epitaxy[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2008, 23(9): 5001.
- [40] I. I. Izhnin, S. A. Dvoretsky, N. N. Mikhailov, et al. Conductivity type conversion in ion-milled p-HgCdTe:As heterostructures grown by molecular beam epitaxy[*I*]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(13): 2106.
- [41] N. V. Sochinskii, V. N. Babentsov, P. J. McNally, et al. Infrared photoluminescence imaging of infrared materials: HgCdTe/Cd(Zn)Te heterostructures[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2004, 46(1): 181-184.
- [42] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [43] N. N. Mikhailov, S. V. Rykhlitski, E. V. Spesivtsev, et al. Integrated analytical equipment for control of film growth in MBE technology[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 80(1/3): 41-45.
- [44] M. Z. Tidrow, W. R. Dyer. Infrared sensors for ballistic missile defense[J]. Infrared Physics & Technology, 2001, 42(3/5): 333-336.
- [45] Rachna Manchanda, R. K. Sharma, A. Malik, et al. Be ion irradiation induced p- to n-type conversion in HgCdTe[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(11): 6102.
- [46] Fangyu Yue, Jun Shao, Xiang Lü, et al. Anomalous temperature dependence of absorption edge in narrow-gap HgCdTe semiconductors[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(2): 1912.
- [47] R. K. Savkina, A. B. Smirnov, F. F. Sizov. The effect of high-frequency sonication on charge carrier transport in LPE and MBE HgCdTe layers[J]. Semiconductor Science and Technology, 2007, 22(2): 97-102.
- [48] T. Aoki, Y. Chang, G. Badano, et al. Defect characterization for epitaxial HgCdTe alloys by electron microscopy[J]. Journal of Crystal Growth,

2004, 265(1/2): 224-234.

- [49] Yue Wang, Quanbao Li, Qinglin Han, et al. A two-stage technique for single crystal growth of HgCdTe using a pressurized Bridgman method[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 263(1): 273-282.
- [50] Y. Chang, C. H. Grein, J. Zhao, et al. Carrier recombination lifetime characterization of molecular beam epitaxially grown HgCdTe[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(19): 2111.
- [51] P. Boieriu, C. H. Grein, S. Velicu, et al. Effects of hydrogen on majority carrier transport and minority carrier lifetimes in long wavelength infrared HgCdTe on Si[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(6): 2106.
- [52] Yong Chang, Jun Zhao, Hisham Abad, et al. Performance and reproducibility enhancement of HgCdTe molecular beam epitaxy growth on CdZnTe substrates using interfacial HgTe/CdTe superlattice layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(13): 1924.
- [53] G. K. O. Tsen, C. A. Musca, J. M. Dell, et al. Arsenic δ-doped HgTeHgCdTe superlattices grown by molecular beam epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(8): 2107.
- [54] Fangyu Yue, Junhao Chu, Jun Wu, et al. Modulated photoluminescence of shallow levels in arsenic-doped HgCdTe (x≈0.3) grown by molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(12): 1916.
- [55] M. Martyniuk, R. H. Sewell, C. A. Musca, et al. Nanoindentation of HgCdTe prepared by molecular beam epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(25): 1905.
- [56] Changzhen Wang, Xiaojin Wang, Jun Zhao, et al. Microstructure of interfacial HgTe/CdTe superlattice layers for growth of HgCdTe on CdZnTe (211)B substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 309(2): 153-157.
- [57] Yong Chang, G. Badano, E. Jiang, et al. Composition and thickness distribution of HgCdTe molecular beam epitaxy wafers by infrared microscope mapping[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 277(1): 78-84.
- [58] I.V. Sabinina, A.K. Gutakovsky, Yu.G. Sidorov, et al. Nature of V-shaped defects in HgCdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 274(3/4): 339-346.
- [59] He Duana, Xiaoshuang Chen, Yan Huang, et al. First-principles study of arsenic impurity clusters in molecular beam epitaxy (MBE) grown HgCdTe[J]. Solid State Communications, 2007, 143(10): 471-475.
- [60] V. V. Bogoboyashchyy, I. I. Izhnin, K. D. Mynbaev, et al. Relaxation of electrical properties of n-type layers formed by ion milling in epitaxial HgCdTe doped with V-group acceptors[J]. Semiconductor Science and Technology, 2006, 21(8): 1144-1149.
- [61] Shiv Kumar, A.K. Kapoora, A. Nagpal, et al. Effect of substrate dislocations on the Hg in-diffusion in CdZnTe substrates used for HgCdTe epilayer growth[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 297(2): 311-316.
- [62] Jijun Zhang, Wanqi Jie, Tao Wang, et al. Vertical Bridgman growth and characterization of CdMnTe substrates for HgCdTe epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(13): 3203-3207.
- [63] Ragini Raj Singha, Diksha Kaushika, Dhirendra Gupta, et al. Investigation of passivation processes for HgCdTe/CdS structure for

infrared application[J]. Thin Solid Films, 2006, 510(1): 235-240.

- [64] Min Yung Lee, Yong Soo Lee, Hee Chul Lee. Behavior of elemental tellurium as surface generation-recombination centers in CdTe/HgCdTe interface[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(20): 4101.
- [65] V. V. Semak, J. G. Thomas, B. R. Campbell. Drilling of steel and HgCdTe with the femtosecond pulses produced by a commercial laser system[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37(20): 2925-2931.
- [66] C. S. Chen, A. H. Liu, G. Sun, et al. Analysis of laser damage threshold and morphological changes at the surface of a HgCdTe crystal[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2006, 8(1): 88-92.
- [67] G. K. O. Tsen, R, H. Sewell, A, J, Atanacio, et al. Incorporation and activation of arsenic in MBE-grown HgCdTe[J]. Semiconductor Science and Technology, 2008, 23(1): 15014.
- [68] Yong Chang, C. Fulka, J. Zhao, et al. Molecular beam epitaxy growth of HgCdTe for high performance infrared photon detectors[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2007, 50(2): 284-290.
- [69] S. Sitharaman, R. Raman, L. Durai, et al. Effect of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdZnTe substrates and HgCdTe epitaxial layers[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 285(3): 318-326.
- [70] G. Badano, J. Zhao, Y. Chang, et al. Ellipsometric study of the nucleation of (211) HgCdTe on CdZnTe(211)B[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 258(3/4): 374-379.
- [71] D. Shaw. An activation model for the As acceptor in HgCdTe[J]. Semiconductor Science and Technology, 2008, 23(8): 5014.
- [72] M. Liua, B.Y. Mana, X.C. Lin, et al. Effects of pressure on pulsed laser deposition of HgCdTe films[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2008, 108(2): 274-277.
- [73] P. Sagana, G. Wisza, M. Bester, et al. RHEED study of CdTe and HgCdTe thin films grown on Si by pulse laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2005(480/481): 318-321.
- [74] J. R. Lindle, W. W. Bewley, I. Vurgaftman, et al. HgCdTe negative luminescence devices with high internal and external efficiencies in the midinfrared[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(24): 1119.
- [75] L. He, L. Chena, Y. Wu, et al. MBE HgCdTe on Si and GaAs substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2007(301/302): 268-272.
- [76] M. K. Haigh, R. Nash, T. Gordon, et al. Long-wavelength HgCdTe on silicon negative luminescent devices[J]. *Infrared Physics Letters*, 2005, 86(1): 1910.
- [77] J. L. Tissot. Advanced IR detector technology development at CEA/LETI[J]. Infrared Physics & Technology, 2002, 43(3/5): 223-228.

- [78] Yong Chang, C. H. Grein, J. Zhao, et al. Improve molecular beam epitaxy growth of HgCdTe on CdZnTe (211)B substrates using interfacial layers of HgTe/CdTe superlattices[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(11): 4316.
- [79] 杨玉林,赵俊,杨字,等. CdTe/GaAs (111) B 薄膜的 MBE 生长研究 [J]. 红外技术, 2007, 29(2): 88-90.
- [80] A. P. Vlasov, B. S. Sokolovski, L. S. Monastyrskii, et al. The effect of built-in electric field on As diffusion in HgCdTe graded-band-gap epitaxial layers[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 459(1/2): 28-31.
- [81] J. D. Phillips, K. Moazzami, J. Kim, et al. Uniformity of optical absorption in HgCdTe epilayer measured by infrared spectromicroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(18): 3701.
- [82] Yong Chang, Christoph H. Grein, Sivalingam Sivananthan, et al. Narrow gap HgCdTe absorption behavior n ar the band edge including nonparabolicity and the Urbach tail[J] *Applied Physics Letters*, 2006, 89(6): 2109.
- [83] Srinivasan Krishnamurthy, Zhi Gang Yu, Leonel P. Gonzalez, et al. Accurate evaluation of nonlinear absorption coefficients in InAs, InSb, and HgCdTe alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(11): 3104.
- [84] Z. F. Ivasiv, V. V. Tetyorkin, F. F. Sizov. Optical and photoelectrical properties of Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe epitaxial films with graded band gap[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2001, 42(2): 61-67.
- [85] C. Palermo, L. Varani, J. C. Vaissière, et al. Monte Carlo calculation of diffusion coefficient, noise spectral density and noise temperature in HgCdTe[J]. AIP Conference Proceedings, 2005, 780(1): 151-154.
- [86] R. K. Bhan, V. Dhar. Carrier density approximation for non-parabolic and highly degenerate HgCdTe semiconductors[J]. Semiconductor Science and Technology, 2004, 19(3): 413-416.
- [87] 孔金丞. 非晶态碲镉汞薄膜的射频磁控溅射生长及其晶化过程研究
 [J]. 红外技术, 2007, 29(10): 559-562
- [88] V.F. Radantsev, V.V. Kruzhaev. Rashba splitting of kinetically bound states in gated HgCdTe surface quantum wells[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2006, 34(1/2): 340-343.
- [89] YangWen, Kai Chang, Shou-Cheng Zhang. Intrinsic spin hall effect induced by quantum phase transition in HgCdTe quantum wells[J]. *Physical review letters*, 2008, 100(5): 6602.
- [90] V. F. Radantsev, V. V. Kruzhaev, G. I. Kulaev. Rashba polarization in HgCdTe inversion layers at large depletion charges[J]. *Physica E:* Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2004, 20(3): 396-399.
- [91] I. Yu. Lartsev, M. S. Nikitin, et al. Fibre coupled Hg₁-, xCd_xTe detectors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 371(1/2): 37-41.