新型低维结构锑化物红外探测器的研究与挑战

王国伟*, 徐应强, 牛智川

中国科学院半导体研究所, 超晶格国家重点实验室, 北京 100083

*联系人, E-mail: wangguowei@semi.ac.cn

收稿日期: 2013-09-14; 接受日期: 2013-11-27; 网络出版日期: 2014-02-14

国家重大科学研究计划(编号: 2013CB932904, 2011CB922201)和国家自然科学基金(批准号: 61290303, 61274013, 61306013)资助项目

摘要 红外光电探测器已经历了半个多世纪的发展, 先后出现了机械扫描式单元及线列探测器和凝视型红外焦平面探测器两代探测器技术, 并形成了一个庞大的红外探测器器件家族. 近年来人们逐渐提出了以高探测率、大面阵、低成本、多光谱为技术特点的第三代红外探测器概念. 锑化物红外探测材料以其具备的优越光电性能: 量子效率高, 暗电流小, 微带带隙可调, 均匀性高、成本低等, 成为第三代红外焦平面探测器的最优选材料. 本文回顾了近年来国内外第三代红外探测器材料与器件的研究发展历程, 重点阐明了锑化物 II 类超晶格红外探测材料在技术上的优势及其国内外发展现状. 通过分析多个重点研究机构的技术发展历程, 阐明了锑化物材料与器件研究的发展趋势, 面临的挑战以及今后数年内该领域的研究重点.

关键词 锑化物, 6.1 Å 族材料, II 类超晶格, 红外探测器, 焦平面, 量子阱

PACS: 61.72.uj, 78.20.-e, 73.21.Cd, 73.21.Fg, 77.55.Px

doi: 10.1360/SSPMA2013-00061

1 引言

自从 1800 年红外光被 Herschel^[1]发现, 红外探测技术已经历了两个多世纪的发展. 从二次世界大战开始军事装备应用的迫切需求极大地促进了红外光电探测器技术的发展, 先后出现两代红外探测器, 如图 1 所示. 第一代红外光电探测器以机械扫描方式实现对目标成像; 第二代凝视型焦平面探测器, 其探测单元数量比第一代探测器高 3 个数量级以上, 通过覆晶工艺(Flip-Chip)和 CMOS 读出电路技术实现对目标的快速电扫描成像、识别和追踪. 进入 21 世纪,

随着红外光电材料和器件制备研究的不断创新突破, 各类红外系统装备的性能得到快速提升, 其应用领域越来越广, 已发展成为当代信息化社会及信息化军事装备等诸多领域不可替代的重要技术.

红外焦平面技术的发展也遵循类似硅基 CMOS 技术发展所遵循的摩尔定律, 如图 2. 以碲镉汞(HgCdTe 或 MCT)和 InSb 焦平面探测器为例, 约每 19 个月红外焦平面的规模就要提高一个数量级^[2]. 目前, 红外光电材料、器件制备及装备应用研究正处于向第三代技术, 也就是不仅具备大面阵、高像素、同时具备多波段、高帧频目标识别、以及光电对抗等多

引用格式: 王国伟, 徐应强, 牛智川. 新型低维结构锑化物红外探测器的研究与挑战. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 368–389
Wang G W, Xu Y Q, Niu Z C. Development of high-performance novel low-dimensional structure antimonide infrared FPAs: challenges and solutions (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 368–389, doi: 10.1360/SSPMA2013-00061

图 1 (网络版彩图) 红外探测器与系统的发展 (第一代系统是机械线扫系统; 第二代为凝视电扫系统; 第三代发展以多色化、多种片上功能集成为技术特点的探测器系统^[2])

Figure 1 (Color online) History of the development of infrared detectors system: The first generation (mechanical line scanning systems); the second generation (staring systems-electronically scanned) and the third generation (multicolor functionality and other on-chip functions [2]).

图 2 (网络版彩图) 红外焦平面探测器器件规模的发展遵循 19 个月像素增大一倍的摩尔定律

Figure 2 (Color online) The number of pixels on an infrared array has been in accordance with Moor's Law with a doubling time of approximately 19 months.

种功能的新一代技术的关键发展时期。

主要包括三项技术要求:

2 第三代红外探测器的技术要求及挑战

第三代红外探测器最早在 20 世纪 90 年代提出,

- (i) 高工作温度、高探测率、高量子效率;
- (ii) 多光谱、高分辨率、大面阵;
- (iii) 低成本、较低的制备难度。

与第二代红外探测器相比, 第三代红外探测器更加突出多波段探测, 高性能和低成本制备. 目前二代红外探测器在 $f1/2$ 的成像条件下, 噪声等效温差(NETD) 大约是 20–30 mK, 第三代红外探测器的发展目标是提高 NETD 到 1 mK 左右. 这对红外材料制备技术、器件结构设计、读出电路设计、器件工艺技术四方面都提出了极高要求. 特别是红外材料制备和器件结构设计技术几乎直接决定红外探测器的最终性能上限.

2.1 第三代红外探测器材料体系发展概况

二次世界大战后半导体材料技术的发展进一步推动了红外技术的发展, 先后出现了 PbTe, InSb, HgCdTe, Si 掺杂、PtSi 等探测器. 早期研制的红外探测器基本都存在波长单一、量子效率低、工作温度低等问题, 极大地限制了红外探测器的应用. 1959 年英国^[3]发明碲镉汞红外探测器, 碲镉汞材料以其优良的红外探测性能使得红外探测器呈现出蓬勃发展的局面, 时至今日其依然作为高性能红外光电探测器的

首选材料之一. 为此, 美国、英国、法国、德国、以色列以及中国等国家的研究人员对碲镉汞红外探测器的发展投入了极大的精力, 至今针对该类红外探测器的技术研究项目仍然持续不断. 碲镉汞材料加上后续出现的两类 III-V 族半导体材料构成了目前国际上认可的可以适应第三代红外探测器技术要求的材料, 即: II-VI 族碲镉汞材料, GaAs 基的量子阱材料(QWIP), 以及 GaSb 基的碲化物超晶格材料.

从第二代红外光电探测器阶段开始, 红外探测器芯片的基础制备材料主要基于 MCT 材料、量子阱(QWIP)材料以及 InSb 材料. 在以 MCT, QWIP 等材料为基础的第三代探测器技术研究过程中人们发现: MCT 材料虽然性能优异但制备大面阵器件难度大, 制备成本极高; GaAs 基或 InP 基量子阱材料虽然克服了材料制备技术, 但其光电效率较低, 无法适应快速目标响应的要求. 上述几类材料均遇到了极大的技术难题. 近年来发展起来的 II 类超晶格技术被人们寄予厚望成为第三代红外探测器的最优选材料.

如图 3, 红外探测器(MCT)的制备技术发展至今

图 3 (网络版彩图)MCT 红外探测器材料制备技术和工艺制备技术的发展^[4]

Figure 3 (Color online) The development of the material growth and the device fabrication for MCT infrared detectors [4].

先后经历了从体材料制备到人工调制晶体、从注入成结到外延成结的制备发展历程. 在第三代红外探测技术对红外材料制备技术提出更高要求的背景下, 以半导体能带工程为核心的外延技术必将成为第三代红外探测材料的核心制备技术. 目前上述第三代红外探测器材料都可以采用分子束外延技术制备.

2.1.1 碲镉汞材料探测器

碲镉汞材料属于直接带隙半导体材料, 电子吸收外来光子从价带跃迁到导带. 半导体体材料的带边态密度远远高于其他人工调制晶体的单一或微带结构的态密度, 因此在这种跃迁方式下材料光吸收系数大, 量子效率可高达 90% 以上, 器件光响应大、响应率高. 另外, 通过调节碲镉汞材料中 Cd 组份的数值大小, 碲镉汞材料的禁带宽度随之变化, 从 HgTe 半金属逐渐变到禁带宽度约 1.5 eV 的 CdTe 半导体, 理论上对应的响应波长连续可调. 另外, 碲镉汞材料电子有效质量小, 迁移率高, 响应速度快, 可作高速响应器件. 碲镉汞材料具有的以上优点使之成为红外 3–20 μm 波段最重要的红外探测器材料.

但是, 碲镉汞材料的缺点也是明显的主要体现在: (i) 碲镉汞材料是一种主要由离子键结合的三元半导体合金材料, 其构成元素汞非常不稳定, 容易从碲镉汞材料中析出, 因而外延制备的碲镉汞材料极易形成大面积缺陷, 材料和器件的不均匀性极高. 这是碲镉汞材料本身固有的问题, 不存在通过技术手段改进的可能性. 这从根本上限制了碲镉汞材料的成品率. (ii) 碲镉汞材料是通过改变由 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料中 Cd 元素的含量来控制器件响应波长. 随着波长增加组份变化导致波长增加的速度逐渐加快. 以截止波长为 15 μm 的 MCT 探测器为例, 其 Cd 组份变化 $\Delta x=0.002$, 截止波长变化约 0.56 μm ; 而对于截止波长为 7 μm 的中波红外探测器, 其组份变化 $\Delta x=0.002$, 截止波长仅变化约 0.12 μm , 两者变化速率接近 5 倍. 由此可见, 在长波红外波段, 由于碲镉汞组份的不均匀导致的器件性能不均匀将更加严重. (iii) 随着碲镉汞器件响应波长的增加, 器件带间隧穿电流, 俄歇复合暗电流等暗电流机制, 呈几何级数增加^[5,6], 且从材料本身并无有效的抑制手段. (iv) 碲镉汞薄膜材料分子束外延生长的外延衬底是碲锌镉 (CdZnTe) 衬底, 但目前产品化的碲锌镉衬底最大直径不超过 90 mm, 而且其价格昂贵. 欲获得更大尺寸

的衬底和碲镉汞材料, 必须考虑替代衬底, 如 GaAs, Si 等. 但替代衬底上生长的 MCT 材料由于晶格失配其光学质量, 特别是在长波段的质量仍然需要进一步改进和提高. 上述四方面问题导致 MCT 探测器的成品率极低, 器件制备成本很高. 综合碲镉汞的优点和缺点可见, 碲镉汞材料无法满足第三代红外探测器中低成本的技术要求.

2.1.2 量子阱材料

量子阱红外探测器 (QWIP) 的名称来源于其构成材料在能带结构上形成对电子或空穴的势阱, 外来光子引起的电子或空穴跃迁属于子带间跃迁, 在外加电场的作用下光生载流子被收集形成光电流, 其工作原理见图 4.

目前已经获得稳定生产并广泛应用的量子阱红外探测器主要是 GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器. GaAs/AlGaAs 量子阱红外探测器基于成熟的 III-V 族材料生长技术和器件工艺技术, 通过分子束外延 (MBE) 或有机化学气相沉积 (MOCVD) 薄膜材料生长系统在晶格匹配的 GaAs 衬底进行材料生长. 目前产品化的 GaAs 衬底尺寸可以达到 6 in (1 in = 2.54 cm) (150 mm) 以上, 可生长大面积、均匀性极高的量子阱材料; GaAs/AlGaAs 材料化学稳定性较高, 可耐受空天装备的高能离子辐射, 适于制备空天装备用红外探测器. 通过改变材料组份、厚度可人工调节势阱内的能级位置, 器件响应波长从中波 3 μm 到甚长

图 4 (网络版彩图) QWIP 探测器工艺技术及实现方式^[2]
Figure 4 (Color online) The QWIP technology and the realization method [2].

波 $30\text{ }\mu\text{m}$ 连续可调, 理论上, 量子阱探测器能够响应至 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上的太赫兹波段^[7].

与碲镉汞红外探测器相比, 量子阱材料红外探测器突出的优势有两个方面: (i) 量子阱材料均匀性好, 可制备高质量大面积的量子阱材料. 特别是在长波段, 红外探测器均匀性高、成品率高、可靠性好, 经过后续读出电路简单的处理, 即能获得非常均匀的成像画面, 目前已制备出 1024×1024 像元的长波、中波红外探测器以及 1024×1024 像元中长波双色焦平面探测器^[8], 其中 1024×1024 像元的长波量子阱焦平面探测器已经有市售产品. 国内的研究团队采用长波量子阱材料在较短时间内也研制出具有较好性能的 320×256 像元量子阱焦平面探测器, 并获得了较好的成像效果^[9]. (ii) 量子阱红外材料易于制备双色或多色大面阵红外探测器, 通过生长材料时调节材料组份、厚度, 可依次生长不同波段的红外探测器材料实现双色或多色探测. 目前世界上最多的多色探测就是采用量子阱材料, 实现了四色探测, 面阵规模达到 640×512 ^[10], 获得了比较好的器件性能.

但是量子阱红外探测器存在的不足也很明显. 这种缺点根源于量子阱红外探测器的工作方式. 量子阱材料吸收光子为子带间跃迁, 导带基态的载流子完全靠外部掺杂提供, 通常其数量级最多为 $10^{18}\text{--}10^{19}\text{ cm}^{-3}$, 与价带提供的电子相比, 数量级差 3–4 个量级, 这意味着 QWIP 探测器的量子效率不高. 另外, 由于跃迁矩阵元的选择定则, 只有平行于表面的入射光才能被量子阱材料吸收, 因此 QWIP 探测器需要在每个像元上制备精细的光栅结构, 如图 5, 这不仅增加了工艺上的难度同时也进一步降低了器件的量子效率, 导致红外光信号大部分损失掉. 以上两因素是导致量子阱红外探测器量子效率低的根本原因, 一般量子阱探测器的量子效率约为 8%, 远远小于碲镉汞材料, 因此在相同的积分时间和光学系统条件下, 量子阱红外探测器性能比碲镉汞长波红外探测器低. 为了提高其性能, 只能通过延长积分时间, 牺牲响应时间, 所以量子阱长波红外探测器只能应用到响应不要求很快的场合.

低量子效率和积分时间的增加也带来了另外一个问题: 为了在较长的积分时间下不至于读出电路饱和, 必然要求器件有较低的暗电流性能, 因此量子阱红外探测器通常在较低的温度下工作, 工作温度一般在 $65\text{--}73\text{ K}$ 范围, 这大大提高了对制冷系统

图 5 (网络版彩图)QWIP 红外探测器需要在每个像元上制备复杂精细的光栅结构

Figure 5 (Color online) QWIP needs to prepare a complicated and fine structure on each pixel.

的要求, 不仅增加了系统的功耗而且降低了制冷机的寿命.

2.1.3 InSb 材料探测器

InSb 探测器只能在 $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ 波段响应, 77 K 截止波长为 $5.5\text{ }\mu\text{m}$. 与 MCT 材料类似由于光吸收属于本征吸收, 其量子效率与 MCT 材料相当. 20 世纪 90 年代 InSb 红外焦平面列阵器件发展成熟, 目前在凝视型军用系统中占据主导地位. InSb 焦平面列阵的规模和产量能够迅速发展, 得益于 InSb 体晶生长加工技术和芯片背减薄技术的成熟与完善, 现在限制列阵均匀性成品率和成本的因素, 已经不是材料本身的质量和尺寸而是晶片表面加工的技术和质量. InSb 材料在适应第三代红外探测技术要求中的主要问题在于, 带隙不可调整, 无法实现多光谱探测. 但是伴随着铋化物分子束外延技术的进步 InSb 外延技术在一定程度提高了该类材料的高温工作性能, 图 6 为以色列 SCD 公司在利用外延技术的高温型 InSb 探测器领域取得的最新技术成果, 工作温度的提高将极大的拓展该类探测器在各应用领域中的应用^[11,12].

2.2 铋化物低维材料的技术优势

铋化物低维结构材料是指以 InAs/GaSb 超晶格材料为核心的一族红外探测材料体系, 也称 $6.1\text{ }\text{\AA}$ 族材料. 国际上通常采用界面控制能力较高的分子束外延设备在 GaSb 衬底上生长 InAs/GaSb 超晶格材料.

图 6 以色列 SCD 公司 XBn 结构 InSb/InAsSb 材料在 103 和 225 K 的成像结果 F/3.2

Figure 6 Images at FPA temperatures between 103 and 225K using InSb/InAsSb SLs for XBn structure by the Israeli SCD company.

材料延方式类似于量子阱红外探测器材料,但超晶格的势阱和势垒层均为超薄层结构,约为 3–20 个单分子层厚度.超晶格的超薄层结构不能将电子和空穴限制在其中某一个量子阱中,如图 7 电子和空穴通过势垒隧穿形成微带,电子吸收红外光在微带之间跃迁及形成光生载流子.通过调节组份、厚度以及界面的应变可调节微带的位置,从而达到调节类似材料“禁带宽度”的效果.理论计算结果显示 II 类超晶格具有覆盖 2.7–30 μm 波段红外探测能力.因此单纯从材料制备难度来讲,超晶格材料非常适应双色,多色探测的需要^[4,13,14].

超晶格材料这种吸收特性的优越性主要体现在一下四方面:

图 7 (网络版彩图)超晶格材料的人工调制微带结构

Figure 7 (Color online) Band alignment of the superlattice.

(i) 它具有独特的 II 型能带结构,因此也称 II 类超晶格,通过对超晶格周期的控制可以实现吸收截止波长覆盖 2.7–30 μm 范围的红外谱响应,不存在像 QWIP 材料中对入射光方向的选择性问题.理论预计中波段超晶格探测效率与 MCT 探测器相当,长波及甚长波段的探测效率甚至高于 MCT 材料探测器.

(ii) 不同截止波长的锑化物超晶格材料晶格匹配,意味着超晶格易于设计制备多波段探测器.

(iii) 超晶格材料结构设计空间大,适当的材料结构可以有效抑制空穴电子俄歇复合,从而可以达到抑制器件暗电流的目标.因此,理论上它具备了制备高温(>110 K)、高速工作红外探测器的潜力.图 8 显示了截止波长为 10 μm 超晶格可以具有显著不同轻重空穴带分离.

(iv) 锑化物为 III-V 族化合物半导体材料,可以采用先进的分子束外延生长技术,实现单原子层(ML)精度的控制,与目前器件工艺兼容性好、成熟度高,预计规模化后器件制备成本将要远低于 MCT 材料.表 1 对比了目前三种红外材料制备的 10 μm 探测器主要性能.这种通过微带实现红外光吸收的人工晶体,正好克服了碲镉汞和量子阱红外探测器存在的根本性问题,同时具备两者的优势,即具有超越碲镉汞的性能和量子阱红外探测器的产业化优势,成为被国际上看好的第三代红外探测器的最佳选择^[2].

与碲镉汞材料相比,II 类超晶格材料的优势体现

图 8 (网络版彩图)3 种 10 μm 截止超晶格材料能带结构

Figure 8 (Color online) Three kinds of energy band structure of the superlattices which the cut-off wavelengths all reach 10 μm.

表 1 10 μm 波段第三代红外探测器材料红外探测器性能对比

Table 1 The essential properties comparison between HgCdTe, QWIPs, and type-II InAs/(In,Ga)Sb SLS detectors at the cut-off wavelength of 10 μm

参数	HgCdTe	OWIP	InAs/Ga(In)Sb
红外吸收	常规入射	E_{optical} 垂直于阱面	常规入射
量子效率	$\geq 70\%$	$\leq 10\%$	$\geq 40\%$
谱宽	宽光谱	窄光谱(FWHM $\approx 1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$)	宽光谱
光生载流子寿命	$\approx 1\text{ }\mu\text{s}$	$\approx 10\text{ ps}$	$\geq 0.1\text{ }\mu\text{s}$
R_0A	$200\text{ }\Omega\text{ cm}^2$	$10^4\text{ }\Omega\text{ cm}^2$	$200\text{ }\Omega\text{ cm}^2$
探测率	$2\times 10^{12}\text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$	$2\times 10^{10}\text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$	$8\times 10^{11}\text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$

在以下几方面:

第一 其属于 III-V 族材料材料体系中 6.1Å 材料家族, 采用分子束外延技术对该族材料的外延制备技术已经相对成熟, 在晶格匹配的 GaSb 衬底上, 能够外延出大面积均匀性极高的 II 类超晶格红外探测器材料.

第二 6.1Å 材料家族, 如图 9 所示, 这一组材料晶格常数非常接近, 最大晶格失配小于 7%, 材料能带排布多样, 低维异质结构分子束外延制备难度相对较低, 因此在能带工程上具备广阔的材料及器件设计空间^[15]. 因此锑化物低维结构材料应用在红外探测器领域是一组以 InAs/GaSb II 类超晶格材料为核心的庞大的材料借组. 以为分子束外延技术为手段通过材料应变、结构等参数对能带结构进行人为可控的技术设计, 能有效降低红外器件暗电流提高载流子有效寿命, 提高器件性能. 在相同的响应波长以及掺杂条件下, 与碲镉汞材料相比, 由于重轻空穴分离, II 类超晶格材料的俄歇复合降低. 以上两个因素导致在长波以及甚长波范围 II 类超晶格红外探测器能够

实现更高的器件性能和工作温度. 理论计算结果显示在相同截止波长条件下 II 类超晶格探测器的性能超越碲镉汞红外探测器, 如果保持相同的性能, II 类超晶格长波红外探测器将比碲镉汞长波红外探测器提高 30°C 的工作温度, II 类超晶格中波红外探测器比碲镉汞中波红外探测器将提高 10°C 的工作温度^[6].

第三 II 类超晶格材料的电子有效质量大, 在长

图 9 (网络版彩图)6.1 Å 化合物半导体能带排布

Figure 9 (Color online) The Band alignment of the 6.1 Å family.

波范围约为碲镉汞的 3 倍, 尤其在甚长波, 随着波长增长, 碲镉汞的电子有效质量变小, 而 II 类超晶格材料的电子有效质量却不变. 由此决定了 II 类超晶格探测器带间隧穿电流小, 器件暗电流小.

第四 II 类超晶格材料材料稳定性好, 对工艺的要求大大降低, 器件产业化优势明显, 成本可望大大低于碲镉汞红外探测器.

虽然理论上铋化物超晶格材料量子效率不可能超过 MCT 材料, 但总体来讲铋化物超晶格材料同时具备了 MCT 材料和 QWIP 材料的优势, 且几乎不存在类似上述两种材料的根本上的缺点.

3 铋化物超晶格材料与红外探测器技术

3.1 铋化物红外探测器总体发展概况

国外对 II 类超晶格材料及器件的研究最早可追溯到 1977 年, Sai-Halasza 等人^[16]第一次在理论上提出了 InAs/GaSb 超晶格的概念. 从 1979 年至 20 世纪 90 年代中后期研究人员经历了尽 20 年的时间才在理论和材料制备实验上形成对 InAs/GaSb 超晶格应用于红外探测领域的共识.

从 2000 年开始至今铋化物分子束外延技术逐步改进提高, 极大提高了 InAs/GaSb 超晶格材料的制备质量, 国际上不断涌现出以超晶格材料为基础的理论研究、材料制备研究及器件研究. 主要有: 德国弗朗霍夫研究所 (Fraunhofer-Institut für Angewandte

Festkörperphysik, IAF) 和 AIM (Infrarot-Module GmbH)、美国西北大学 (Northwestern University) 量子器件中心 (Center for Quantum Devices, CQD)、新墨西哥大学 (University of New Mexico) 高技术材料研究中心 (Center for High Technology Materials, CHTM)、空军实验室 (Air Force Research Laboratory, ARL)、海军实验室 (Naval Research Laboratory, NRL)、喷气推进实验室 (Jet Propulsion Laboratory, JPL)、国家反导机构、波音国防和太空研究中心、陆军实验室、马里兰大学 (University of Maryland) 等研究机构对高质量的 InAs/GaSb II 类超晶格材料设计与生长、器件物理机理和焦平面探测器研制等进行了全面研究. 并在 InAs/GaSb II 类超晶格材料系统的理论基础研究和材料应用方面取得了重大突破. 如图 10 显示从 1977 年开始至今铋化物超晶格红外探测器重要技术发展节点.

上述实验室的研究使得 InAs/GaSb 二类超晶格材料应用到第三代红外探测器上的技术优势得到了充分验证. 主要体现在探测器制备规模的发展、探测率的提高、暗电流不断下降, 器件工作温度不断提高 4 个方面. 图 2 说明从器件像素规模上讲, 铋化物超晶格红外焦平面的发展从材料制备技术取得实质性突破开始, 其发展速度要明显快于 MCT 材料和 InSb 材料探测器. 探测器探测率方面, 图 11 展示截止到 2011 年实验室内得到从 3–16 μm 超晶格红外探测器 D^* 与 MCT 探测器的比较^[23]. 超晶格探测器的实际实

图 10 (网络版彩图) 铋化物红外探测器的重要技术突破年份^[17–22]

Figure 10 (Color online) The time of the important technological breakthrough for antimonide infrared detectors^[17–22].

图 11 (网络版彩图) 目前实验室制备的二类超晶格红外探测器探测率与 MCT 探测器对比

Figure 11 (Color online) The comparison of the detectivity between type-II superlattice infrared detectors and MCT.

验值已经非常接近 MCT 探测器在 78 K 时的理论值。

在焦平面探测器像元阻抗及暗电流方面, 图 12 展示的是截止到 2011 年上述研究结构得到从 3–16 μm 超晶格红外探测器 R_0A 与 MCT 探测器的比较, 显示两者的阻抗值已经非常接近。同样探测率水平的长波段超晶格探测器的阻抗性能或暗电流水平已经超过了 MCT 探测器。

图 13 为目前从可见光至红外波段 30 μm 各种探测材料及对应探测器的可工作波段。中波段超晶格探测器的工作温度基本覆盖了 77–160 K 的范围, 长

图 12 (网络版彩图) 实验室环境下碲化物超晶格探测器阻抗与 MCT 探测器对比^[24]

Figure 12 (Color online) The performance comparison between T2SL in laboratory environment and state-of-the-art MCT detectors [24].

图 13 (网络版彩图) 各个波段探测器工作温度对照

Figure 13 (Color online) The operating temperature comparison of various types of detectors at each infrared regime.

波段超晶格探测器的工作温度范围、作性能也已经非常接近各类 MCT 探测器的水平, 在长波或甚长波则超过 MCT 探测器^[25]。

3.2 国外重点研究机构技术发展概述

碲化物超晶格探测器技术能够迅速成为当前国际上红外探测器研制的新热点, 主要得益于以碲化物材料分子束外延技术为核心的材料制备技术发展完善, 其中以德国弗朗霍夫研究中心、美国西北大学量子器件中心以及美国三大军事实验室的研究成果最为突出。

3.2.1 德国弗朗霍夫研究所(FIA)与 AIM 公司

该研究所在 InAs/GaSb 超晶格红外探测器焦平面的研究方面一直处于世界领先水平, 且其在超晶格红外眼探测器领域的研究一直以应用为导向。2005 年在该研究所世界上首次展示了实用型 GaSb 基双色中波(3–5 μm)焦平面红外探测器^[26]。该 FPA 的噪声等效温差(NETD)小于 10 mK, 像元尺寸为 40 $\mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, 像元均匀性很高。随后该研究所针对 CO₂ 4.27 μm 吸收峰进行了双色超晶格焦平面的研究。其原理是利用不同周期厚度的 InAs/GaSb 探测不同波长的红外辐射。首先在 GaSb 衬底上生长 330 周期的 InAs (7.5 ML)/GaSb (10 ML) 超晶格, 其吸收波长小于 4 μm 的红外辐射, 称其为“蓝色通道”, 然后生长 500 nm 厚的 p 型 GaSb 接触层, 再生长 150 周期 InAs (9.5 ML)/GaSb (10 ML) 超晶格, 它吸收波长小于 5 μm 的红外辐射, 称为“红色通道”, 其中感光像元利用湿法和干法刻蚀成结。图 14(a)–(d)依次显示了双色 FPA

图 14 双色 FPA 像元制备工艺流程和超晶格像元电镜图

(a) 台面, (b) 器件钝化, (c) 金属接触, (d) In 柱

Figure 14 Basic processing steps of fabrication of dual-color FPAs and the SEM of the superlattice's pixel. (a) mesa, (b) the passivation of the device, (c) metal contact, (d) In column.

每个像元所经历的制备过程. 像元尺寸 $40\ \mu\text{m}$, 每个像元需要制作 3 个电极以分别获取两个红外吸收通道的信号.

该红外超晶格材料的整个有源区厚度仅有 $4.5\ \mu\text{m}$, 而 MCT-FPA 探测器材料的有源区有 $15\ \mu\text{m}$ 厚. 薄的有源区虽在一定程度上降低了器件的量子效率但大大降低了器件工艺技术上的难度. 超晶格材料

利用湿法和干法刻蚀制作台面结构, 并钝化, 淀积完电极后的照片如上图 14(d)所示.

然后用 In 倒装焊技术将探测器芯片与硅读出电路互连(图 15). 倒装完成后利用机械研磨、湿法化学抛光、湿法化学刻蚀等技术将衬底减薄至 $20\ \mu\text{m}$, 这样做, 一是可以减小 GaSb 衬底中的自由载流子对红外辐射的吸收, 提高进入有源区的红外光能量. 二是减小热辐射在芯片内产生的应力, 可使低温工作时探测器芯片与硅读出电路之间的热应力降低到最小. 最后将探测器与一个装有直线型斯特林制冷机的冷指装配在一起进行测试. 最终双色 FPA“蓝色通道”和“红色通道”的 NETD 分别小于 30 和 $17\ \text{mK}$.

双色 InAs/GaSb 超晶格的一个重要应用就是探测二氧化碳气体. 二氧化碳气体在 $4.2\ \mu\text{m}$ 附近有一个强的吸收线, 正好处在该红外相机的“红色通道”范围之内, 而“蓝色通道”不能探测到二氧化碳气体. 如果将“蓝色通道”获得的信号从“红色通道”的信号中减去, 这样我们就可以得到只包含二氧化碳的信息, 从而得到二氧化碳的分布情况. 图 16 就是利用该热像仪拍摄的人呼出二氧化碳的情形, 经过数据处理之后二氧化碳的分布非常明显.

上述超晶格红外探测器的工艺流程(图 14 和 16)与普通 MCT 探测器、InSb 探测器的工艺流程基本一致, 仅在某些单步工艺中稍有区别. 那么整个研究的

图 15 超晶格材料 256×256 中波焦平面红外探测器工艺过程示意图

Figure 15 Basic processing steps of fabrication of 256×256 FPAs for superlattice materials.

图 16 中波 InAs/GaSb 超晶格红外相机成像及图像融合后识别 CO₂ 分布

Figure 16 Image recognition of CO₂ distribution with InAs/GaSb MWIR camera.

核心问题集中于材料结构的设计与以及分子束制备技术上. 因此很快此后于 2010 年该研究所继续在上世界上首次报道了其完成的实用型 GaSb 基 InAs/GaSb 超晶格双色中波 288×384 焦平面列阵红外探测器. FPA 像元的增加, 对材料生长外延的均匀性提出更为苛刻的要求.

弗朗霍夫和 AIM 的研究员 Walther 等人^[27]在 288×384 双色超晶格焦平面芯片的研究中就指出, 他们在降低 InAs/GaSb 超晶格材料外延缺陷上遇到了很大困难. 图 17 为他们外延的样品在表面出现表面缺陷. 但是经过对材料结构及外延方法不断的优化, 当表面缺陷密度逐渐降低降低到一个合理的范围, 这一类型的缺陷对焦平面制备及性能的影响逐渐消失.

图 18 为该 288×384 焦平面热像仪拍摄的照片, 成像极其清晰, 人所穿的衣服的织构, 毛发等细微结构都很完整的呈现出来, 这表明该利用超晶格材料制备的探测器具有很好的空间分辨率和很低的串扰.

图 17 (网络版彩图)光学显微镜下 FIA 制备的超晶格样品存在的大量表面缺陷

Figure 17 (Color online) The superlattice sample grown by FIA exists a large number of surface defects under the observation of optical microscope.

图 18 AIM 利用 288×384 焦平面热像仪拍摄的人的“黑白”照片

Figure 18 AIM uses 288×384 FPAs superlattice camera to capture people with “black and white” picture.

滤光片及眼镜镜片仅在其中一个通道内是“透明的”, 说明两个通道的成像也具有非常明显的双色特征.

3.2.2 西北大学量子器件中心

由 Rogalski 领导的西北大学量子器件中心(Center for Quantum Devices, Northwestern University), 是美国从事超晶格探测器研究的顶尖研究机构. 该研究机构在国际上最早提出了“M”性超晶格结构, 并成功将“M”性超晶格应用高温型超晶格红外探测器的研究中.

2004 年由该研究组魏亚军等人提出了利用经验的紧束缚方法计算超晶格的材料能带特征获得了于该研究组实验结果十分匹配的结果. 并指出了超晶格材料在不同界面组份情况下的带隙宽度^[13].

随后经过 Nugen 等人^[13]的不断的发展, 该研究模型逐渐显现出其在超晶格材料学研究方面的重要意义. 图 19 显示了利用该计算模型计算的中波超晶格在不同界面组份下的带隙变化情况. 图 8 也是利用上述两人提出的计算模型得到超晶格能带结构. 理

图 19 (网络版彩图)短波段超晶格带隙与界面组份的关系
Figure 19 (Color online) The relationship between the band gap of short-wavelength superlattice and the components of the interface.

论表明随着界面组份的变化, 超晶格材料的应变及吸收波长均发生相应的移动.

随后在分子束外延过程中他们也碰到了与 FIA 技术人员同样的问题. 如图 20 所示, 在约 1 mm^2 的超晶格外延材料表面密布着尺寸在 50 μm 量级的缺陷. 而且这些缺陷在不进行外延技术改进的情况下随着超晶格生长厚度的增加, 密度逐渐增大, 体积逐渐增大. 当密度达到一定程度该类缺陷将对红外探测器的性能产生极大的影响. 这种缺陷的产生一方面是由于分子束外延技术中源炉控制不当等人为因素的结果, 另外一个重要的原因则是超晶格界面生长所引起的界面互混, 及界面应力引起的.

经过在材料结构理论设计和材料外延生长上不断的优化, 该小组于 2011 年报道了 GaSb 基截止波长 (光谱响应曲线下降到最大值的 80% 时所对应的波长)

图 20 (网络版彩图)CQD 的超晶格材料表面密布着由界面生长所引起的缺陷亮场(a)及暗场显微镜照片(b)
Figure 20 (Color online) Growth defects under optical microscope at CQD laboratory. (a) Bright field, (b) dark field.

为 9 和 12 μm 的长波红外探测器. 77 K 时 8.5 μm 和 11 μm 处的峰值探测率均超过 $1 \times 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$. 少数载流子寿命为 26 ns , 比相同带宽、相同载流子浓度的 MCT 探测器高一个数量级. 图 21 为该双色探测器的响应谱.

随后同样利用 M 型超晶格作为势垒结构, 2012 年, 美国西北大学研制出第一款 640×512 双波段远红外 FPA 相机^[29]. 他们在世界上第一次实现了 640×512 长波双波段红外焦平面, 图 22 为利用该焦平面的成像结果, 随着像元数目的提高, 探测波长增加其成像质量比弗朗霍费研究所中波红外双色焦平面更加清晰. 77 K 工作温度各通道等效噪声温差分别达到 15 mK (蓝色通道) 和 20 mK (红色通道).

2011 年在 GaSb 衬底上该研究组制作了一个 50% 截止波长为 16 μm (80 K) 的甚长波红外探测器. 该器件在 80 K 时的探测率为 $1.51 \times 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$, 量子

图 21 (网络版彩图)长波双色超晶格探测器两个通道的响应谱(蓝色通道 9 μm 截止, 红色通道 12 μm 截止)^[28]
Figure 21 (Color online) Spectral responsivity of long-wavelength with dual-color (the blue line with the cut-off wavelength of 9 μm , the red with the cut-off wavelength of 12 μm . [28]).

图 22 640×512 长波双色超晶格红外焦平面
Figure 22 Pictures realized with 640×512 LWIR dual-color FPAs.

效率为 35%, 与有源区厚度相同的 MCT 探测器相当. 2012 年该研究再次在世界上第一次实现了大规模 1024×1024 像元长波段焦平面探测器的研制^[30]. 其像元尺寸 $18 \mu\text{m}$, 中心间距 $20 \mu\text{m}$. 光谱响应 44% 截止波长 $10 \mu\text{m}$, 50% 截止波长 $9 \mu\text{m}$, 像元 R_0A 达到 $2000 \Omega \text{cm}^2$.

该焦平面在 77 K 时 20 mV 偏压下的平均量子效率 50%, 在 81 K 下 NETD 小于 27 mK. 整个 FPA 的面积超过 400mm^2 . 设计如此大尺寸的 FPA 一方面可见该研究单位已经实现对 InAs/GaSb 超晶格的外延均匀性, 质量, 缺陷的严格控制, 同时也得益于他们对碲化物材料结构上的精细设计. 图 23 为该焦平面的成像结果.

3.2.3 新墨西哥大学高技术材料中心及美国三大军事实验室

新墨西哥大学高技术材料中心是美国较早从事 InAs/GaSb 超晶格材料及探测器的研究的机构. 该研究小组以 nBn 势垒型超晶格材料及器件主要研究方向. 2006 该研究小组年报道了一个截止波长为 $4.6 \mu\text{m}$ 的 GaSb 基 InAs/GaSb 超晶格中波红外探测器. 有源区由 625 个周期的 InAs(8 ML)/GaSb(8 ML) 构成, 总厚度达到了 $3 \mu\text{m}$. 分别固定 As 或 Sb 的辐照时间, 改变另一种 V 族元素的辐照时间, 结果发现 As 分子束的辐照时间的极小改变对超晶格一级峰的半缝宽

图 23 西北大学量子器件中心制备的长波 $9 \mu\text{m}$ 截止波长 1024×1024 像元 FPA

Figure 23 $9 \mu\text{m}$ cut-off wavelength infrared images from the 1024×1024 SLS FPA at QCD.

(FWHM) 和晶格失配度都有很大影响, 这是因为在 Sb 照射的 InAs 表面上 Sb-As(形成 InSb-like IF) 交换没有 As 照射的 GaSb 表面上 As-Sb(形成 GaAs-like IF) 交换剧烈(根本原因是 GaAs 的结合能较 InSb 的大). InAs 与 GaSb 之间的界面为混合型(mixed-like). 300 K 黑体辐射的噪声功率谱密度测试得到了器件的白噪声归一化探测率和 $1/f$ 噪声归一化探测率, 分别为: $5.2 \times 10^{10} \text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ 和 $3 \times 10^{10} \text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ (工作温度为 80 K). 2013 年, 新墨西哥大学报道了 GaSb 高指数面(111)B 上外延的 InAs/GaSb 超晶格探测器在室温下 D^* 达到 $8.5 \times 10^9 \text{J}^{[31]}$.

美国三大军事实验室: 海军实验室、空军实验室、喷气推进实验室, 各自从事研究 InAs/GaSb 超晶格材料的研究接近 20 年的时间. 特别是海军实验室是全球最早从事碲化物材料分子束外延研究的机构. 这些机构的研究方向主要集中于碲化物材料理论、分子束外延及分析技术上. 实验方面, JPL 以及俄亥俄州莱特-帕特森(Wright-Patterson AFB, OH, USA) 空军基地的空军研究实验室一直在开展 InAs/GaSb 超晶格红外探测器的研究, 他们也都相继报道甚远红外探测器及红外焦平面探测器等^[32,33].

新墨西哥大学及美国三大军事实验室在进行超晶格材料外延的同时, 为了指导实验都各自以 k.p 微扰方法为理论研究手段^[34-37] 对超晶格材料界面效应进行了理论分析. 如图 24 所示, 该理论方法指出超晶格界面对重空穴-自旋轨道界面耦合的影响非常明显, 这一研究结果为研究通过界面控制抑制超晶格中俄歇复合提供了理论依据. 通过 k.p 微扰及赝势理论计算模拟和实验研究了不同 InAs、GaSb 子层厚度以及引入 In 组份对超晶格截止波长和器件性能的影响, 发现调整原子层厚度和 In 组份不仅能改变禁带宽度^[38-41], 也能改变能带结构. 这些研究单位的理论计算工作对优化超晶格材料结构起到了极大的推动作用.

2004-2010 年 Haugan 等人^[42,43] 从超晶格界面生长的: 界面组份、界面平整度、应力平衡等多个角度分析了界面在影响超晶格光电性质上起的作用. 实验发现生长 InAs 层时, As 会置换下层 GaSb 中的 Sb, 结果在 InAs 和 GaSb 层之间形成了 GaAs 界面, 而 GaAs 界面对于红外探测器的性能是不利的. 因此他们通过控制快门顺序以及 V 族元素的辐照时间故意形成了一层 InSb 界面, 高分辨 X 射线衍射和扫描隧

图 24 (网络版彩图)两种超晶格拥有不同的界面类型(其电子空穴波函数耦合程度受到超晶格周期、界面应力等多因素的影响)

Figure 24 (Color online) Superlattices with two different interfaces (The overlap of electron/hole wave functions depend on the interface and the thickness of the superlattice).

道显微分析都证明了在超晶格相连的子层中形成了原子尺度陡峭的界面. 同时自 1998 年起空军实验室与 Rockwell Scientific 公司合作^[36,44,45], 以 STM 为实验研究手段观察到了超晶格中明显的 As/Sb 互混, Ga/In 互混下现象, 其结果如图 25 所示. 从图 25 中可以清楚的看到各个子层, 超晶格的界面平滑、陡峭. 在 InAs 和 GaSb 层中间有很薄的一层亮色原子层, 这就是故意形成的 InSb 界面. 超晶格 InAs/GaSb 的衬度明显. 交替生长过程中引起的 As/Sb 及 Ga/In 互混原子明显.

美国喷气推进实验室于 2006 年报道了他们制作的 GaSb 基 InAs/GaSb II 型超晶格长波红外光电二极管. 80 K 时器件的探测率为 $8 \times 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$, R_0A 超过了 $6 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, 探测器截止波长为 $12 \text{ } \mu\text{m}$. 无抗反射

图 25 Rockwell Scientific Company 及 ARL 报道的超晶格的暗场 STM 图像

Figure 25 Cross-sectional STEM dark field images of superlattice reported by Rockwell Scientific Company and ARL.

层的正入射器件在 $10\text{--}11 \text{ } \mu\text{m}$ 范围的量子效率高达 30%. 2009 年喷气推进实验室完成了 640×512 中波红外 FPA 的研制.

除了上述提到的几大重点研究机构之外美国南加州大学^[46]、佛罗里达大学^[47]、法国蒙彼利埃大学^[48]的研究小组也分别发展了基于 $k \cdot p$ 微扰理论及分子束外延的材料学研究.

3.3 国内铟化物材料与器件研究概况

相比国外铟化物超晶格材料器件的研究, 国内研究起步较晚. 特别是面对西方国家在红外技术方面的封锁, 我国自身半导体红外技术产业发展不成熟, 在很多产业链的关键环节、关键设备上依然要依赖进口. 尽管如此, 从 2007 年开始中国科学院半导体研究所率先在国内开始超晶格探测器的研究^[49,50], 随后国内多个研究机构也逐渐开展铟化物材料的研究工作, 主要包括: 中国科学院上海技术物理研究所、华北光电技术研究所、中国空空导弹研究院、昆明物理研究所、哈尔滨工业大学、长春理工大学等. 受限制于国内铟化物材料研究基础薄弱, 国内研究机构的研究内容涉及到 GaSb 基片材料、InAs/GaSb 超晶格材料及探测器、铟化物量子阱材料及激光器、铟化物高迁移率电子学材料及 InAs/AlSb 沟道高电子迁移率 (HEMT) 器件等多个方面. 特别是中国科学院上海技术物理研究所和中国科学院半导体研究所近年来相继在铟化物 InAs/GaSb 超晶格探测器与焦平

面器件的研究工作中, 已经取得阶段性成果. 如 2007 年中国科学院半导体研究所报道了 GaAs 基 InAs/GaSb 超晶格材料和光导探测器^[50], 2010 和 2011 年先后实现了 5 和 9 μm 波段光伏探测器等^[51,52]. 2013 年中国科学院半导体研究所和中国科学院上海技术物理研究所相继制备完成 128×128 像元焦平面探测器^[53,54].

3.4 碲化物超晶格材料与器件技术问题与发展瓶颈

纵观国内外在碲化物材料与器件领域的研究, 美国及德国的相关研究机构在材料及器件方面之所以在短短十年的时间内取得如此巨大的进步, 其核心技术主要有两点: (i) 依赖于先进的超晶格材料与器件设计和高质量的材料外延技术、(ii) 先进的器件微加工工艺. 碲化物材料良好的均匀性和 III-V 族材料较成熟的加工工艺决定了超晶格材料的能带理论及分子束外延中的多种控制技术成为该类器件及系统研究的核心技术. 这些技术涵盖了材料结构的设计、掺杂控制技术、超晶格界面控制技术、材料载流子寿命特别是少子寿命控制技术、外延缺陷密度控制技术等等.

4 碲化物超晶格材料与器件技术展望与发展趋势

探测器技术发展以及人们对探测器更高性能的追求, 总是使得探测器技术向更高响应速度、更高工作温度、更高分辨率、已经更低噪声和更高灵敏度的方向发展. 碲化物探测器技术的发展也同样遵循这样的发展路径. 因此具备更高灵敏度和响应速度的碲化物光电倍增管(APD)、具备更高工作温度的势垒结构(BIRD 以及 CBIRD)红外探测器、以及特殊材料设计的极低噪声的红外探测器将是碲化物红外探测器重要发展方向.

激光雷达技术是近年来受到广泛重视且迅速发展起来的一种主动探测技术, 其不仅具有与传统红外成像系统一样的“二维平面”成像性能, 还具有高分辨率的“距离”和“强度”成像性能. 同时具备抗干扰性强、跟踪算法简单等独特优点, 图 26 是激光雷达成像及探测的基本原理^[55]. 激光雷达系统可以应用于空间遥感、精确制导、风速测量、直升机防撞、环境监测等诸多领域. 激光雷达系统的探测成像元件

图 26 (网络版彩图)激光雷达 3D 成像原理示意图

Figure 26 (Color online) Schematic diagram of the laser radar 3D imaging.

通常要求具有高速度、高灵敏、低噪声、体积小等特性, 而半导体雪崩光电二极管(APD)就成为可以满足要求的高性能小型化激光雷达系统最理想的接收元件. 随着应用需求的不断发展和扩大, 要求激光雷达系统可以在更宽光谱范围内和复杂气象条件下工作, 其波长需要从可见光($0.6 \mu\text{m}$)、近红外区域($1.0\text{--}1.6 \mu\text{m}$)向中远红外光谱($2\text{--}5 \mu\text{m}$)区域拓展, 迫切要求其探测元件的工作范围必须能够覆盖中远红外区域. 近年来基于硫化物和氟化物的光纤已经制备成功, 可以实现在大气窗口 $2\text{--}4 \mu\text{m}$ 范围内的极低损耗远距离传输($10^{-2}\text{--}10^{-3} \text{ dB/km}$)^[56], 那么基于中红外的自由空间通信技术应用成为可能. 在此基础上的高保密量子通信技术在军事应用领域具有重大潜在应用价值. 因此基于上述用途研制的中红外半导体雪崩二极管(APD)器件成为新一代宽谱响应激光雷达系统、自由空间通信系统等应用领域的关键器件之一^[56].

目前, 工作在可见光和近红外波段的 APD 器件主要采用 Si($\leq 1.1 \mu\text{m}$)、Ge($\leq 1.9 \mu\text{m}$)和 InGaAs 材料($\leq 2.6 \mu\text{m}$), 其性能优异, 已经实现商业化生产和规模化应用如激光雷达^[55]、光纤通信, 激光测距, 条形码扫描, 医疗卫生等领域. $2\text{--}5 \mu\text{m}$ 的中红外波段 APD 器件主要采用 HgCdTe 材料^[57]. HgCdTe 红外焦平面阵列探测器(FPA)在高性能中远红外焦平面探测器市场中处于主导地位, 也是制造中红外 APD 理想材料. 如美国 Raytheon vision system 公司和法国 Sofradir 公司分别开发了 256×256 和 320×256 HgCdTe APD 面阵器件^[58,59]激光雷达系统. 但目前这类器件高昂的价格使得这类 HgCdTe 红外器件主要限于高端军用装备. InAs/GaSb 超晶格材料为代表的 $6.1 \text{ \AA}$ 族碲化物材

料是否成为替代 HgCdTe 材料的新一代红外光电倍增管材料^[60]?

前文已经指出适当地控制超晶格材料(InAs/GaSb, InAs/AlSb 等)及多元体材料($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ 等)内部应力可以增强其红外光吸收能力. 同时锑化物材料体系中的 GaSb 和 InAs 可以实现极高的电子空穴非对称离化率^[61], 如图 27 所示. 理论上半导体材料的电子和空穴离化率之比越大, APD 探测器的响应速度越高, 低噪声水平越低. 因此这一材料体系非常适于制备高速、低噪声的 APD 探测器^[56].

参照 HgCdTe 材料红外器件的发展历程, InAs/GaSb 超晶格材料红外器件研发正在经历从前期探测器研究, 向 FPA 器件、激光器、和 APD 器件全面发展的关键阶段. 最近, 国际上已演示了锑化物 InAs/GaSb 超晶格红外 APD 单管器件^[62]和四元锑化物 2.0

图 27 超晶格材料制备的极低噪声中波段 APD 探测器和响应波长 5.5 μm ^[62]

Figure 27 The Mid-wave APD detector using superlattice material showed very low noise at the response wavelength of 5.5 μm ^[62].

μm 32×32 阵列 APD^[63], 其相关的理论模型、材料生长、器件工艺等都有初步进展. 其中特别是美国 MIT 的林肯实验室, 已经以四元锑化物材料为基础制备出 32×32 像元的探测阵列成像, 见图 28 实现了 2.0 μm 锑化物 APD 暗计数(77 K)低于 10^2 , 如图 29^[63].

图 28 (网络版彩图)MIT 林肯实验室制备的 32×32 APD 阵列(a)三脚架上的金字塔和 2 μm 激光雷达 3D 成像结果(b)与 2 μm 波段成像的多角度视角成像数据(c)

Figure 28 (Color online) The 32×32 APD FPA prepared by MIT Lincoln Laboratory. (a) a tripod pyramid, (b) the 3D imaging result using a 2 μm laser radar, (c) the image data with a multi-visual angle.

图 29 (网络版彩图)32×32APD 阵列平均暗计数率和相对探测效率(a)及器件照片(b)

Figure 29 (Color online) 32×32 APD FPA. (a) The average dark count rate and the relative detectivity, (b) the schematic diagram of the detector.

探测器的工作温度是制约探测器组件尺寸大小、功耗大小、工作可靠性的主要因素。这不仅限制了红外探测器在众多军事装备及工业领域的应用也是探测器生产成本居高不下的主要因素。

目前常用的碲化铟、碲化汞红外探测器, 其最佳工作温度范围为 60–80 K, 随着器件工作温度提高, 器件性能急剧衰减。与碲化铟、碲化汞红外探测器相比, InAs/GaSb II 类超晶格材料通过能带结构的优化, 可望实现高温工作的高性能中波红外探测器; 为高工作温度第三代红外探测器系统提供了一种新的选择。图 30 为西北大学、瑞典 IRnova 公司设计的势垒(BIRD)以及互补势垒(CBIRD)型超晶格红外探测材料能带结构。这一结构利用 6.1 Å 族材料中的宽带隙超晶格或宽带隙材料阻挡探测器中多数载流子, 同时分散探测器中的内建电场分布。两种效应的作用大大降低了探测器中多种载流子复合机制。且随着器件工作温度的提高这种效应持续发生作用。从而使超晶格探测器的工作温度得以提高。

2011 年西北大学利用 pMp 型势垒结构制备 320×256 像元 FPA, 在 86–170 K 测试表明, 如图 31 超晶格在 120 K 时 10.2 ms 积分时间下依然保持 10 mK 的等效噪声温差。

采用相同的结构图 30(d)中的双势垒型结构瑞典 IRnova 公司制备第一支商用化高温探测器器件^[31], 器件工作效果如图 32, 改型器件已经成为该公司第一支商业化产品。

另外探测器的噪声水平是红外探测技术在天文观测等特殊领域中应用的重要限制因素。以美国 Teledyne Imaging Sensors 公司为哈勃望远镜等观测项目设计的 HAWAII 系列探测器为例^[65,66], 其读出噪声水平可以控制在低于 10 e⁻ rms, 暗电流小于 0.1 e⁻/s, 量子效率大于 70%, 响应波段 1–5 μm。目前制备超晶格材料其载流子寿命大多在 100 ns 量级, 约为 MCT 材料的十分之一。近年来利用碲化物低维结构材料在材料结构设计方面的灵活性优势, 设计和制备长少子寿命和极低噪声的红外探测材料及器件

图 30 (网络版彩图)互补型势垒((a)–(c) BIRD 和(d) CBIRD)超晶格探测器能带结构
Figure 30 (Color online) The energy band structures of superlattice detectors ((a)–(c): BIRD and (d) CRIRD).

图 31 “M” 型势垒超晶格探测器高工作温度超晶格器件^[64]

Figure 31 Pictures taken by M-structure superlattice FPA at different temperatures [64].

图 32 (网络版彩图)IRnova 互补型势垒(CBRID)超晶格探测器焦平面器件成像和工作温度(110 K)

Figure 32 (Color online) Image taken at 110 K with a CBRID superlattice FPAs by IRnova company.

也取得了一定的进展^[67,68], 随着研究的不断深入铋化物超晶格材料必将在天文观测等特种应用领域发挥其潜在价值。

5 结论

高性能红外光电探测器的发展已经进入第三代红外探测器的发展阶段。第三代红外探测技术将极大拓展红外探测器件在现代军事装备及信息化工业

社会中的应用领域。碲镉汞、量子阱和铋化物Ⅱ类超晶格红外材料是目前国际上公认的第三代红外探测材料, 这三类材料在物理特性及器件性能上各具优势, 同时也面临着各自的技术挑战。新型低维结构铋化物超晶格材料以其独特的红外技术特征成为是第三代红外探测器的最优选材料。

尽管铋化物材料的技术优势已经明显, 且不存在类似碲镉汞、量子阱材料的基础性缺陷, 但充分发挥该材料铋化物优越性能及器件设计方面的巨大灵活性, 依然是当前实验室研究面临的主要技术挑战。例如: 如何进一步提高铋化物材料的载流子寿命、如何发展更为有效和可靠的器件钝化技术等等。这些材料制备技术及器件工艺技术中的挑战将决定着今后铋化物超晶格材料基光电倍增探测器、高工作温度探测器、极低噪声探测器的性能参数, 必将是今后实验室研究的重要发展方向。

经过二十多年的发展, 尽管铋化物低维结构材料与器件的许多问题还没有解决, 铋化物超晶格红外探测器却已经出现了明显的产业化趋势。2009 年, 美国国防部先进研究项目局(DARPA)专门设立 FASTFPA 计划^[60,69], 囊括了美国西北大学、新墨西哥大学、海军实验室、喷气推进实验室、英国 IQE 公司、雷神公司、FLIR 系统公司、BAE 系统等

所有英、美半导体材料红外器件和系统制造的大型研发机构, 开始全面实施 InAs/GaSb 超晶格红外焦平面器件与系统的研制和产业化. 瑞典 IRnova 公司则在

2013 年直接推出了高温型红外探测器的产品. 可以相信, 碲化物超晶格红外探测器的实验室研究及产业化都具备广阔的前景.

致谢 感谢国家科学技术部、教育部、国家自然科学基金委员会等部门给予超晶格国家重点实验室的一贯支持.

参考文献

- 1 Herschel W. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. *Philos Trans R Soc London*, 1800, 90: 284–292
- 2 Rogalski A. New material systems for third generation infrared detectors. *SPIE Proc*, 2009, 7388: 73880J
- 3 Lawson W D, Nielsen S, Putley E H, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe. *J Phys Chem Solids*, 1959, 9(3-4): 325–329
- 4 Rogalski A, Antoszewski J, Faraone L. Third-generation infrared photodetector arrays. *J Appl Phys*, 2009, 105(9): 091101
- 5 Bajaj J, Sullivan G, Lee D, et al. Comparison of type-II superlattice and HgCdTe infrared detector technologies - art. no. 65420B. *Infrared Technology and Applications Xxxiii*, 2007, 6542: B5420
- 6 Tidrow M Z, Zheng L, Barcikowski H, et al. Recent success on SLS FPAs and MDA's new direction for development. *Proc SPIE Int Soc Opt Eng*, 2009, 72981O
- 7 Luo H, Liu H C, Song C Y, et al. Background-limited terahertz quantum-well photodetector. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(23): 231103
- 8 Gunapala S D, Bandara S V, Liu J K, et al. 1024×1024 pixel MWIR and LWIR QWIP focal plane arrays and 320×256 MWIR:LWIR pixel colocated simultaneous dualband QWIP focal plane arrays. *Infrared Technol Appl XXXI*, SPIE, 2005, 789–803
- 9 Shi Y L. Development and application of large format QWIP FPA. *SPIE Proc*, 2009, 7383: 738303
- 10 Bandara S V, Gunapala S D, Liu J K, et al. Four-band quantum well infrared photodetector array. *Infrared Phys Technol*, 2003, 44(5–6): 369–375
- 11 Glozman A, Harush E, Jacobsohn E, et al. High performance InAlSb MWIR detectors operating at 100 K and beyond - art. no. 62060M. *Infrared Technology and Applications Xxxii*, Pts 1 and 2, B.F. In: Andresen G F F, Norton P R, eds. Bellingham: Spie-Int Society Optical Engineering, 2006, M2060
- 12 Klipstein P C, Gross Y, Aronov D, et al. Low SWaP MWIR detector based on XBN focal plane array. *SPIE Proc*, 2013, 8704: 87041S
- 13 Wei Y J, Razeghi M. Modeling of type-II InAs/GaSb superlattices using an empirical tight-binding method and interface engineering. *Phys Rev B*, 2004, 69(8): 085316
- 14 Nguyen B M, Bogdanov S, Pour S A, et al. Minority electron unipolar photodetectors based on type II InAs/GaSb/AlSb superlattices for very long wavelength infrared detection. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(18): 183502
- 15 Kroemer H. The 6.1 angstrom family (InAs, GaSb, AlSb) and its heterostructures: A selective review. *Phys E*, 2004, 20(3-4): 196–203
- 16 Sai-Halasz G A, Tsu R, Esaki L. A new semiconductor superlattice. *Appl Phys Lett*, 1977, 30(12): 651–653
- 17 Sai-Halasz G A, Esaki L, Harrison W A. InAs-GaSb superlattice energy structure and its semiconductor-semimetal transition. *Phys Rev B*, 1978, 18(6): 2812–2818
- 18 Smith D L, Mailhot C. Proposal for strained type II superlattice infrared detectors. *J Appl Phys*, 1987, 62(6): 2545–2548
- 19 McGuire G E, Fuchs J, Han P, et al. Surface characterization. *Anal Chem*, 1999, 71(12): 373–388
- 20 Gin A, Wei Y, Hood A, et al. Ammonium sulfide passivation of Type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(12): 2037–2039
- 21 Huang E K W, Haddadi A, Chen G, et al. Type-II superlattice dual-band LWIR imager with M-barrier and Fabry-Perot resonance. *Opt Lett*, 2011, 36(13): 2560–2562
- 22 Furlong M J, Martinez R, Amirhaghi S, et al. Multiwafer production of epitaxy-ready 4" GaSb: Substrate performance assessments pre- and post-epitaxial growth. *SPIE Proc*, 2013, 8704: 870411
- 23 Rogalski A. New material systems for third generation infrared photodetectors. *Opto-Electron Rev*, 2008, 16(4): 458–482
- 24 Razeghi M, Pour S A, Huang E K, et al. Type-II InAs/GaSb photodiodes and focal plane arrays aimed at high operating temperatures. *Opto-Electron Rev*, 2011, 19(3): 261–269

- 25 Becker L. Current and future trends in infrared focal plane array technology. *SPIE Proc*, 2005, 5881: 588105
- 26 Walther M, Rehm R, Fuchs F, et al. 256×256 focal plane array midwavelength infrared camera based on InAs/GaSb short-period superlattices. *J Electron Mater*, 2005, 34(6): 722–725
- 27 Walther M, Rehm R, Schmitz J, et al. Defect density reduction in InAs/GaSb type II superlattice focal plane array infrared detectors. *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VIII*. SPIE Proc, 2011, 7945: 79451N
- 28 Huang E K W, Razeghi M. World's first demonstration of type-II superlattice dual band 640×512 LWIR focal plane array. *SPIE Proc*, 2012, 8268: 82680Z
- 29 Chen G, Nguyen B M, Hoang A M, et al. Suppression of surface leakage in gate controlled type-II InAs/GaSb mid-infrared photodetectors. *SPIE Proc*, 2012, 8268: 826811
- 30 Haddadi A, Ramezani-Darvish S, Guanxi C, et al. High operability 1024×1024 long wavelength infrared focal plane array base on type-II InAs/GaSb superlattice. *IEEE J Quantum Electron*, 2012, 48(2): 221–228
- 31 Asplund C, von Würtemberg R M, Lantz D, et al. Performance of mid-wave T2SL detectors with heterojunction barriers. *Infrared Phys Technol*, 2013, 59(0): 22–27
- 32 Haugan H J, Grazulis L, Brown G J, et al. Exploring optimum growth for high quality InAs/GaSb type-II superlattices. *J Cryst Growth*, 2004, 261(4): 471–478
- 33 Hill C J, Soibel A, Keo S A, et al. Demonstration of large format mid-wavelength infrared focal plane arrays based on superlattice and BIRD detector structures. *Infrared Phys Technol*, 2009, 52(6): 348–352
- 34 Martyniuk P, Wróbel J, Plis E, et al. Performance modeling of MWIR InAs/GaSb/B-Al_{0.2}Ga_{0.8}Sb type-II superlattice nBn detector. *Semicond Sci Technol*, 2012, 27(5): 055002
- 35 Szmulowicz H H F, Brown G J. Effect of interfaces and the spin-orbit band on the band gaps of InAs/GaSb superlattices beyond the standard envelope-function approximation. *Phys Rev B*, 2004, 69(15): 155321
- 36 Haugan H J, Brown G J, Grazulis L. Effect of interfacial formation on the properties of very long wavelength infrared InAs/GaSb superlattices. *J Vacuum Sci Technol B*, 2011, 29(3): 03C101
- 37 Haugan H J, Szmulowicz F, Brown G J, et al. Pushing the envelope to the maximum: Short-period InAs/GaSb type-II superlattices for mid-infrared detectors. *Phys E*, 2006, 32(1-2): 289–292
- 38 Szmulowicz F, Haugan H J, Brown G J, et al. Interfaces as design tools for short-period InAs/GaSb type-II superlattices for mid-infrared detectors. *Opto-Electron Rev*, 2006, 14(1): 71–77
- 39 Szmulowicz F, Elhamri S, Haugan H J, et al. Demonstration of interface-scattering-limited electron mobilities in InAs/GaSb superlattices. *J Appl Phys*, 2007, 101(4): 043706
- 40 Ting D Z, Hill C J, Soibel A, et al. Antimonide-based Barrier Infrared Detectors. Orlando: SPIE, 2010. 76601R
- 41 Wang L W, Wei S H, Mattila T, et al. Multiband coupling and electronic structure of (InAs)*n*/(GaSb)*n* superlattices. *Phys Rev B*, 1999, 60: 5590–5596
- 42 Haugan H J, Elhamri S, Mitchel W C, et al. Control of residual background carriers in undoped mid-infrared InAs/GaSb superlattices. In: *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VI*. San Jose: SPIE, 2009. 72220Y-9
- 43 Haugan H J, Brown G J, Pacley S D, et al. Study of Strain Balance in Long Wavelength Infrared InAs/GaSb Superlattice Materials. San Diego: SPIE Proc, 2010, 7808: 780806
- 44 Harper J, Weimer M, Zhang D, et al. Cross-sectional scanning tunneling microscopy characterization of molecular beam epitaxy grown InAs/GaSb/AlSb heterostructures for mid-infrared interband cascade lasers. *J Vacuum Sci Technol B*, 1998, 16(3): 1389–1394
- 45 Sullivan G J, Ikhlassi A, Bergman J, et al. Molecular beam epitaxy growth of high quantum efficiency InAs/GaSb superlattice detectors. *J Vacuum Sci Technol B*, 2005, 23(3): 1144–1148
- 46 Nucho R N, Madhukar A. Tight-binding study of the electronic structure of the InAs-GaSb (001) superlattice. *J Vacuum Sci Technol*, 1978, 15(4): 1530–1534
- 47 Kim S H, Li S S. Theoretical investigation of InAs/GaInSb type-II superlattice infrared detectors for long wavelength and very long wavelength infrared applications. *Phys E*, 2003, 16(2): 199–208
- 48 Ben R S, Debbichi M, Said M, et al. Optical performances of InAs/GaSb/InSb short-period superlattice laser diode for mid-infrared emission. *J Appl Phys*, 2010, 108(9): 093107
- 49 Hao R T, Xu Y Q, Zhou Z Q, et al. Growth of GaSb layers on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy. *J Phys D-Appl Phys*, 2007, 40(4): 1080–1084

- 50 Hao R T, Xu Y Q, Zhou Z Q, et al. MBE growth of very short period InAs/GaSb type-II superlattices on (001) GaAs substrates. *J Phys D-Appl Phys*, 2007, 40(21): 6690–6693
- 51 Wang G, Xu Y, Wang L, et al. Complete fabrication study of InAs/GaSb superlattices for long-wavelength infrared detection. *J Phys D-Appl Phys*, 2012, 45(26): 265103
- 52 Wang G W, Xu Y Q, Guo J, et al. Growth and characterization of GaSb-based type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes for mid-infrared detection. *Chin Phys Lett*, 2010, 27(7): 077305
- 53 Chen J, Zhou Y, Xu Z, et al. InAs/GaSb type-II superlattice mid-wavelength infrared focal plane array detectors grown by molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2013, 378(0): 596–599
- 54 Guowei W, Wei X, Yingqiang X, et al. 基于 InAs/GaSb 超晶格的中波段红外焦平面材料生长与器件制备. *半导体学报*, 2013, 34(11): 114012
- 55 Albota M A, Aull B F, Fouche D G, et al. Three-dimensional imaging laser radars with Geiger-mode avalanche photodiode arrays. *Lincoln Lab J*, 2002, 13(2): 351–70
- 56 Mikhailova M P, Andreev I A, Kunitsyna E V, et al. Sensitivity of a receiver using GaInAsSb/AlGaAsSb SAM avalanche photodiode for long-wavelength optical communication systems in the mid-infrared spectral range. *SPIE Proc*, 2009: 735511–735511
- 57 Singh A, Srivastav V, Pal R. HgCdTe avalanche photodiodes: A review. *Opt Laser Technol*, 2011, 43(7): 1358–1370
- 58 McKeag W, Veeder T, Wang J, et al. New developments in HgCdTe APDs and LADAR receivers. *SPIE Proc*, 2011, 8012: 801230
- 59 De Borniol E, Castelein P, Guellec F, et al. A 320×256 HgCdTe avalanche photodiode focal plane array for passive and active 2D and 3D imaging. *SPIE Proc*, 2011, 8012: 801232
- 60 Zheng L, Tidrow M, Bandara S, et al. Update on III-V antimonide-based superlattice FPA development and material characterization. *SPIE Proc*, 2011, 8012: 80120S
- 61 Dutta P S, Bhat H L, Kumar V. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. *J Appl Phys*, 1997, 81(9): 5821–5870
- 62 Banerjee K, Ghosh S, Mallick S, et al. Midwave infrared InAs/GaSb strained layer superlattice hole avalanche photodiode. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(20): 201107
- 63 Diagne M A, Greszik M, Duerr E K, et al. Integrated array of 2-μm antimonide-based single-photon counting devices. *Opt Express*, 2011, 19(5): 4210–4216
- 64 Nguyen B, Chen G, Hoang A M, et al. Effect of contact doping in superlattice-based minority carrier unipolar detectors. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(3): 033501
- 65 Loose M, Beletic J, Garnett J, et al. High-performance focal plane arrays based on the HAWAII-2RG/4G and the SIDECAR ASIC. *SPIE Proc*, 2007, 6690: 66900C
- 66 Hall D N B, Atkinson D, Beletic J W, et al. Performance of the first HAWAII 4RG-15 arrays in the laboratory and at the telescope. *SPIE Proc*, 2012, 8453: 84530W
- 67 Steenbergen E H, Connelly B C, Metcalfe G D, et al. Significantly improved minority carrier lifetime observed in a long-wavelength infrared III-V type-II superlattice comprised of InAs/InAsSb. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(25): 251110
- 68 Zuo D, Qiao P, Wasserman D, et al. Direct observation of minority carrier lifetime improvement in InAs/GaSb type-II superlattice photodiodes via interfacial layer control. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(14): 141107
- 69 Zheng L, Tidrow M, Aitcheson L, et al. Developing high-performance III-V superlattice IRFPAs for defense: Challenges and solutions. *SPIE Proc*, 2010, 7660: 76601E

Development of high-performance novel low-dimensional structure antimonide infrared FPAs: challenges and solutions

WANG GuoWei^{*}, XU YingQiang & NIU ZhiChuan

State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

Infrared photodetectors and technology have experienced half a century of development. Two generation detectors have appeared: the first generation is mechanical scanning unit or linear array detectors, the second-generation is staring focal plane array detectors. It has formed a huge family of infrared detectors. Recent years, people gradually raised to the technical concept of third-generation infrared detectors which have high detectivity, large format, low-cost, and multi-spectral response. Antimonide based type-II InAs/GaSb superlattice has several fundamental properties that make it suitable for third-generation infrared detection technology: high quantum efficiency, low dark current density, tunable bandgap, high uniformity, and low cost. In this paper, we review the recent domestic and international research in third-generation infrared detector material and devices. and we focus on clarifying advantages of antimonide based type II superlattice material and the development status at home and abroad. By analyzing the technology development process in a number of key research institutions, we hope to clarify the challenges and research trends of antimonide material in the next few years.

antimonide material, 6.1 Å family, InAs/GaSb superlattices, infrared detector, FPA, quantum wells

PACS: 61.72.uj, 78.20.-e, 73.21.Cd, 73.21.Fg, 77.55.Px

doi: 10.1360/SSPMA2013-00061