

文章编号: 1672-8785(2025)08-0001-06

中电科 11 所碲镉汞富汞垂直液相 外延技术研究进展

郝 斐 折伟林 杨海燕 胡易林 邢晓帅

杨美华 邢伟荣 孙 浩

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 介绍了一种改进的富汞垂直液相外延(Liquid-Phase Epitaxy, LPE)技术。该技术通过石墨舟设计优化和生长母液调控, 实现了碲镉汞材料的生长。通过流场模拟计算对温场进行优化, 显著提升了材料质量。材料的厚度标准偏差低于 0.23, 组分标准偏差低于 0.001。该技术成功实现了单次多片 36 mm×42 mm 碲镉汞双层异质结材料的生长, 并可稳定批量化产出。所得材料在厚度均匀性、掺杂浓度、表面缺陷等关键性能指标上满足大面阵 p-on-n 红外焦平面探测器的研制需求。

关键词: 碲镉汞; 富汞垂直液相外延; p-on-n; 异质结

中图分类号: TN305; TN213 **文献标志码:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2025.08.001

Research Progress on Mercury-Rich Vertical Liquid Phase Epitaxy Technology for HgCdTe in the 11th Research Institute of CETC

HAO Fei, SHE Wei-lin, YANG Hai-yan, HU Yi-lin, XING Xiao-shuai,

YANG Mei-hua, XING Wei-rong, SUN Hao

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

Abstract: An improved mercury-rich vertical liquid-phase epitaxy (LPE) technique is described. This technique achieves the growth of HgCdTe materials through the optimization of graphite boat design and the control of growth solution. By optimizing the temperature field with flow field simulation calculations, the material quality is significantly improved. The material's thickness standard deviation is less than 0.23, and its composition standard deviation is less than 0.001. This technique successfully achieved the growth of multiple 36 mm×42 mm HgCdTe bilayer heterojunction materials in a single operation, with stable mass production. The obtained material meets the requirements for the development of large-array p-on-n infrared focal plane detectors in terms of key performance indicators such as thickness uniformity, doping concentration, and surface defects.

Key words: HgCdTe; mercury-rich vertical liquid phase epitaxy; p-on-n; heterojunction

收稿日期: 2024-11-24

作者简介: 郝斐(1994-), 男, 山西忻州人, 硕士, 主要从事液相外延碲镉汞薄膜方面的研究。

E-mail: haofei20008@163.com

0 引言

富汞垂直液相外延技术是一种用于生长碲镉汞(HgCdTe)红外探测器材料的关键技术,它在提升红外探测器性能方面具有显著的优势。这项技术能够在高压汞环境下生长出高组分厚度的 p 型覆盖层,形成 p-on-n 型碲镉汞异质结构材料,从而优化探测器的性能^[1-2]。通过这种方式,垂直液相外延技术能够提高红外探测器的工作温度,减小组件的体积、重量和功耗,提高可靠性,为高性能红外探测器开拓了更多的应用领域^[3-4]。

目前,利用液相外延技术制备的 HgCdTe 红外焦平面探测器主要分为同质结和双层异质结两种器件结构。与同质结红外探测器相比,双层异质结红外探测器由于采用禁带较窄的 n 型层作为吸收区,而 p 型层的禁带宽度较宽,能有效抑制 p 型材料中光生载流子和热发射载流子的产生。通过在生长过程中降低吸收区的掺杂浓度,可以有效地控制器件的暗电流和光致电流,使得双层异质结具有更高的 R_0A 值和更小的暗电流,更适合于波长较长以及对灵敏度要求更高的 HgCdTe 红外探测器。采用这种工艺制备的长波和甚长波 HgCdTe 探测器在性能上具有明显优势,其 R_0A 值比传统的 n-on-p 同质结器件高出近一个数量级(见图 1),因此成为近年来各国研究高性能 HgCdTe 红外焦平面探测器材料的主要方向^[5]。

富汞垂直液相外延技术的难点主要有两个:一是在富汞条件下,溶质的溶解度很低,溶质含量的变化可能会导致工艺重复性降低;二是生长腔室中存在汞的回流现象,这可能导致生长系统的温度波动以及不同区域的温度差异。美国的 Raytheon Vision Systems 公司(以下简称“RVS 公司”)采用富汞垂直液相外延和富碲水平液相外延技术生长双层异质结材料,其生长的材料尺寸为 45 mm×72 mm,且单次生长两片材料^[4]。

本文报道了中国电子科技集团公司第十一研究所(以下简称“中电科 11 所”)采用富汞液

相外延技术生长的 36 mm×42 mm 碲镉汞双层异质结材料的最新进展。通过对垂直液相外延的石墨舟和生长温场进行改进,在富汞垂直液相外延系统上实现了 36 mm×42 mm 的材料生长;通过对生长过程进行优化,制备的材料质量得到明显提升;基于上述技术提升,最终实现了碲镉汞双层异质结材料的批量化产出。

1 实验方案

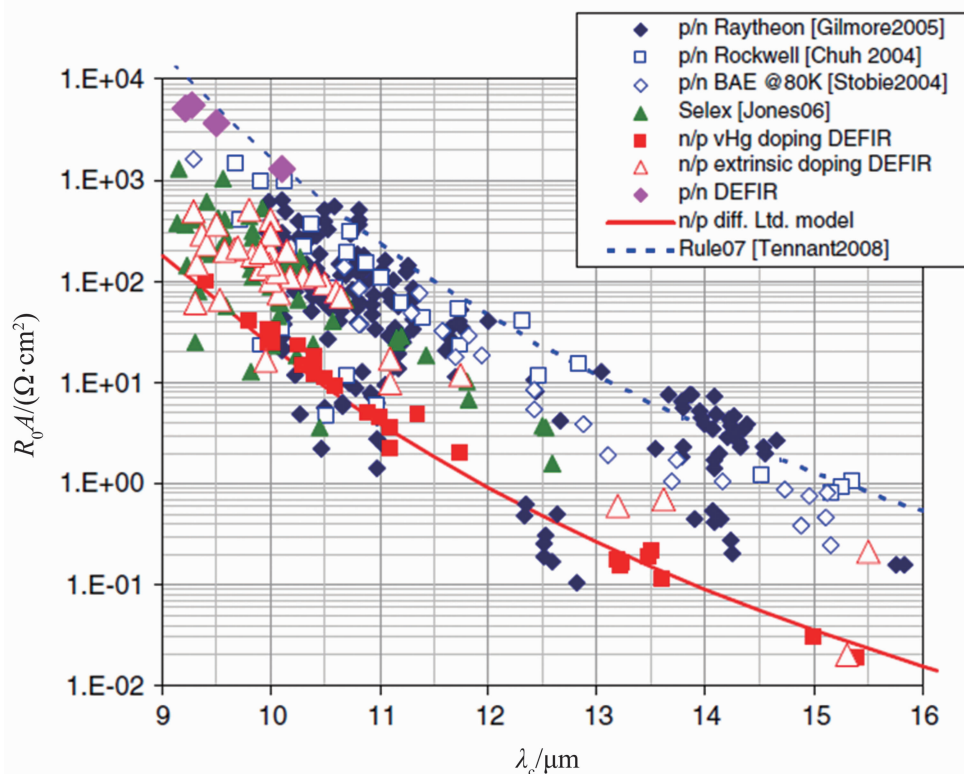
本文采用水平液相外延和垂直液相外延两种工艺生长外掺杂的 p-on-n 型双层异质结薄膜材料。其中, n 型吸收层由富碲水平液相外延制备。为了保证高量子效率和陡峭的光谱截止曲线,其典型厚度为 8~12 μm , 铟掺杂浓度控制在 $2\times 10^{14}\sim 2\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 。p 型帽层由富汞垂直液相外延制备,其厚度为 2~3 μm , 砷掺杂浓度为 $2\times 10^{17}\sim 2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 。

1.1 n 型吸收层的材料制备

n 型吸收层制备采用富碲水平液相外延技术。首先配置铟掺杂的水平液相外延生长母液,因为铟可以在生长母液中以任意比例溶解,同时铟的引入并不影响母液本身的性质。母液配置完成后,在约 450 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行水平液相外延。外延过程中生长出来的铟掺杂碲镉汞薄膜材料无需经过退火处理,就能实现铟的 100% 激活。生长材料的厚度约为 10 μm ; 根据不同器件的需求,覆盖 5~20 μm 波段。n 型材料的掺杂浓度为 $2\times 10^{14}\sim 2\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$, 低于通常 p 型掺杂所能控制的浓度范围($2\times 10^{17}\sim 2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)。这种较低的掺杂浓度可以有效控制暗电流和光致电流的大小,使得其 R_0A 值比 n-on-p 同质结构的探测器组件高出近一个数量级。由于我们在富碲水平液相外延技术方面有着长期的研究成果和较高的技术成熟度,因此对于铟掺杂的 36 mm×42 mm n 型层材料的生长过程,可以参照之前发表的文献[1, 6], 这里就不再详述。

1.2 p 型帽层的材料生长

采用富汞垂直液相外延技术生长 p 型帽层。富汞垂直液相外延可以通过原位生长方式

图 1 不同结构的长波及甚长波红外探测器的 R_0A 值^[5]

实现 As 掺杂并直接将其激活成受主。对于富汞垂直液相外延来说,其技术难点主要有两点:一是材料生长温度在 $400 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,在该温度区间下,镉在富汞生长溶液中的溶解度极低(通常为万分之几),导致生长过程中镉耗尽现象尤为明显;二是控制外延过程的生长温度梯度,只有保证材料的生长环境处于高汞蒸气压的状态,才能实现 As 占据 Te 位而形成受主杂质。由于生长区域存在温度梯度,生长区温度较高,生长区上部温度较低,导致汞蒸气向上部的低温区域移动。汞蒸气在移动到特定位置后会凝结成液态汞珠,并顺着管壁向下流动。同时,这些液态汞珠又会逐步蒸发成汞蒸气,形成所谓的汞回流现象。汞回流的存在对生长系统的温度分布产生影响,导致温度差异。温度差异会影响帽层材料的厚度均匀性。富汞垂直液相外延在国内的开展时间较晚,技术难度高。针对上述两个难点,在生长 $36\text{ mm} \times 42\text{ mm}$ 碲镉汞双层异质结材料时重点研究富汞垂直液相外延技术。

2 实验结果与讨论

在生长体系中,为了满足装载 $36\text{ mm} \times 42\text{ mm}$ 材料的要求,在之前报道的工作基础上^[7],优化了石墨舟结构,调整了生长母液的容量。

调整生长母液容量主要影响了生长母液中 Hg、Te 和 Cd 的配比。对于 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_y\text{Te}_{1-y}$ 溶液,其液相组分为 (y, x) 。设其中 Hg、Cd、Te 的量分别为 M_1 、 M_2 、 M_3 ,则当溶液中汞量由 M_1 变为 $M_1 + \Delta M_1$ 时,母液组分将由 (y, x) 变为 (y', x') 。其中

$$x' = M_2 / (M_1 + M_2 + \Delta M_1) \quad (1)$$

$$y' = M_3 / (M_1 + M_2 + M_3 + \Delta M_1) \quad (2)$$

由于生长母液组分改变,生长母液熔点的变化为

$$\Delta T = (dT/dx)_y \Delta x + (dT/dy)_x \Delta y \quad (3)$$

式中, $(dT/dx)_y$ 和 $(dT/dy)_x$ 分别指 x (Cd 含量) 和 y (Te 含量) 方向的温度梯度。我们结合生长相图(见图 2)可以获得最终的该配比下的生长参数。

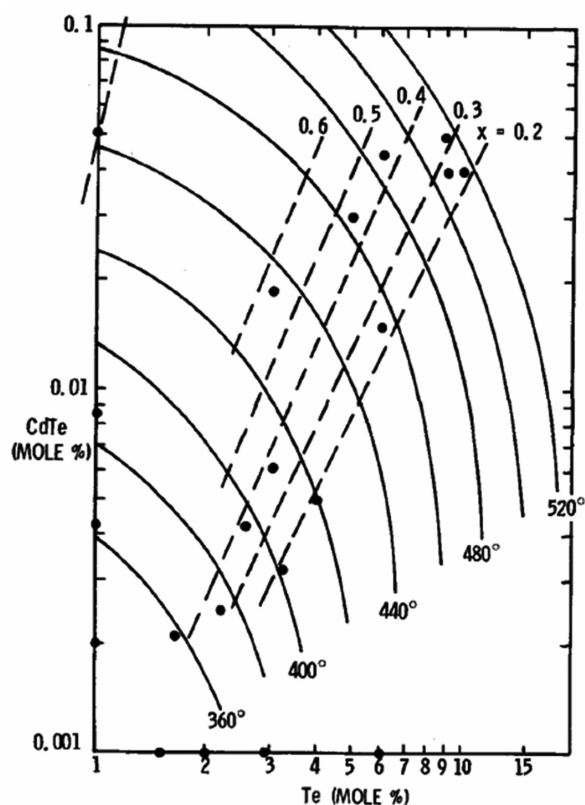


图 2 富汞液相外延生长相图^[5]

材料尺寸增大至 36 mm×42 mm，生长系统本身的温度纵向差异导致大尺寸材料生长均匀变得更为困难。针对该难点，依托于模拟软件并结合实际工艺，根据流体速度的不同将生长系统分为多个区域，包括汞蒸气冷凝区和材料生长区域。基于模拟结果，调整不同区域的加热温度和降温速率，使得装载衬底的石墨舟上下温差缩减至调整之前的十分之一，进而提升材料的均匀性。

图 3 是单次生长的多片 36 mm×42 mm 碲镉汞双层异质结材料的表面形貌图。可以看出，材料表面光亮平整，无液滴残留。光学显微镜下以不同倍数观察到的外延材料表面上，几乎没有宏观缺陷。

在生长过程中，左右两侧位于反应管的上下位置。受汞回流影响，反应管内的上下位置有一定温差，影响帽层厚度。因此取左右两侧的点测量帽层的厚度以及整个材料的掺杂浓度，从而评估温场的均匀性。图 4 所示为二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectroscopy,

SIMS) 测试结果。可以看出，材料左侧的厚度为 2.41 μm，右侧的厚度为 2.49 μm，两侧厚度相差很小，表明改进后温场均匀性较好。在该温场作用下，富汞垂直液相外延生长材料的厚度均匀性较好。As 掺杂浓度为 $1.12 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，与设计相符。

采用 SIMS 测试方法对单次生长的多片材料的帽层厚度进行测试，同样选择左右两侧进行测试。测试结果如表 1 所示。可以看出，同批次生长的材料厚度一致性较好。从每批次选取一片 (共计连续四个批次)，然后测试材料的厚度和组分情况。从测试结果 (见图 5) 中可以看出，每批次生长材料的厚度和组分均匀性较好，同时批次间的厚度和组分差异较小。这表明通过该技术实现的材料生长工艺较为稳定，可以连续生长多批次、大尺寸碲镉汞双层异质结材料。同时从 SIMS 测试结果中可以看出，帽层的组分要大于 n 型材料的组分，这符合碲镉汞双层异质结材料的设计。这样的结构使得 n 型与 p 型之间存在带隙，可以阻挡多子，有利于少子吸收。

采用缺陷扫描显微镜对材料的表面缺陷进行统计。统计尺寸小于等于 45 μm 的缺陷个数，然后将其除以材料的面积，获得材料表面缺陷密度。经统计图 3 中的所有材料，缺陷密度均小于等于 10 个/平方厘米，材料表面缺陷密度较低。

基于上述技术提升，实现了 36 mm×42 mm 碲镉汞双层异质结材料的批量化制备，如图 6 所示。批次间材料的组分标准偏差和厚度标准偏差较小，且表面没有明显宏观缺陷。对于碲镉汞红外探测器工艺来说，材料的表面缺陷和缺陷尺寸与器件的盲元率及盲元分布有关，材料的厚度均匀性与器件的响应非均匀性有一定关联，因此表面缺陷尺寸小、密度低且均匀性好的材料更有利于低盲元率、低响应非均匀性器件的制备。

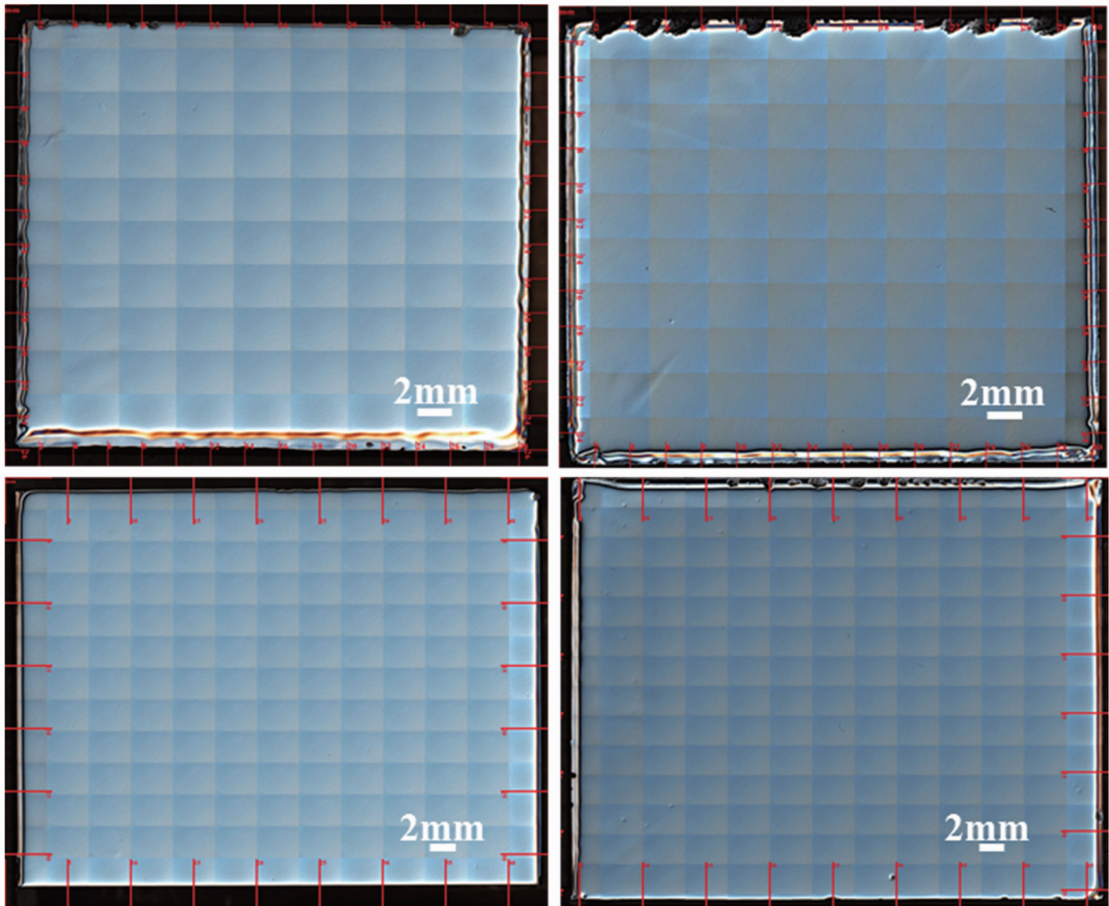


图 3 单次生长的多片 36 mm×42 mm 碲镉汞双层异质结材料在显微镜下的表面显微形貌

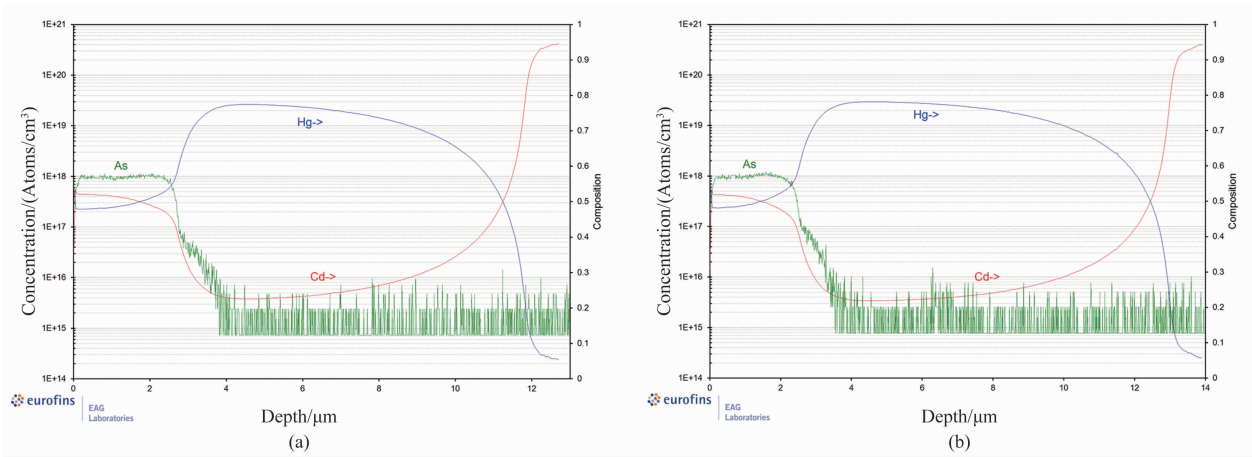


图 4 SIMS 测试结果：(a)材料左侧；(b)材料右侧

表 1 单次生长的多片材料的 SIMS 测试结果

编号	左侧帽层厚度/ μm	右侧帽层厚度/ μm
样品 1	2.33	2.47
样品 2	2.29	2.43
样品 3	2.46	2.61
样品 4	2.37	2.54

厚度测试						
标准偏差: 0.0004			组分均值: 0.2140			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	0.2143	0.214	0.2138	0.2141	0.2145	0.2139
Y=24	0.2134	0.2139	0.2144	0.2149	0.2144	0.2139
Y=18	0.2135	0.2134	0.2142	0.2145	0.2144	0.2148
Y=12	0.2136	0.2133	0.2138	0.2144	0.2142	0.2143
Y=6	0.2135	0.2135	0.2137	0.2139	0.2143	0.2144

组分测试						
标准偏差: 0.1881			厚度均值: 11.5848			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	11.2229	11.4567	11.7005	11.7005	11.4567	11.8263
Y=24	11.7005	11.4567	11.4567	11.2229	11.4567	11.7005
Y=18	11.8205	11.7005	11.4567	11.2229	11.4567	11.2229
Y=12	11.8862	11.8263	11.7005	11.4567	11.4567	11.5773
Y=6	11.7862	11.3263	11.7005	11.7005	11.5773	11.5773

厚度测试						
标准偏差: 0.0007			组分均值: 0.2108			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	0.2105	0.2105	0.2105	0.2107	0.2108	0.2118
Y=24	0.2108	0.2109	0.2111	0.2112	0.211	0.2118
Y=18	0.211	0.2109	0.211	0.2112	0.2113	0.2119
Y=12	0.2099	0.2102	0.2107	0.2108	0.2108	0.2118
Y=6	0.2092	0.2096	0.21	0.2097	0.2107	0.2118

组分测试						
标准偏差: 0.2295			厚度均值: 11.3204			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	11.4982	11.3578	11.2205	11.2205	11.0862	10.8263
Y=24	11.6419	11.6419	11.4982	11.2205	11.2205	10.9548
Y=18	11.4982	11.7889	11.6419	11.4982	11.2205	11.0862
Y=12	11.3578	11.4982	11.4982	11.4982	11.2205	11.0862
Y=6	11.2205	11.2205	11.0862	11.2205	11.2205	11.0862

厚度测试						
标准偏差: 0.0009			组分均值: 0.2130			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	0.2141	0.2142	0.2133	0.2137	0.2126	0.212
Y=24	0.2131	0.2128	0.2126	0.2126	0.2119	0.2123
Y=18	0.2122	0.2129	0.2124	0.2121	0.2128	0.2133
Y=12	0.2116	0.2127	0.2127	0.2135	0.215	0.2135
Y=6	0.2118	0.2125	0.2126	0.213	0.2153	0.2136

组分测试						
标准偏差: 0.1762			厚度均值: 11.2181			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	10.9984	11.1095	11.1095	11.2229	11.2229	11.3386
Y=24	11.3386	11.2229	11.2229	11.2229	11.3386	11.3386
Y=18	11.4567	11.2229	11.3386	11.3386	11.2229	10.9984
Y=12	11.5773	11.4567	11.2229	11.2229	10.8781	10.9085
Y=6	11.4567	11.3386	11.2229	11.1095	10.9747	10.9085

厚度测试						
标准偏差: 0.0005			组分均值: 0.2116			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	0.2114	0.2115	0.2111	0.211	0.2109	0.2113
Y=24	0.2113	0.2125	0.2117	0.2114	0.2118	0.2115
Y=18	0.2107	0.2111	0.2116	0.2124	0.2119	0.2121
Y=12	0.2112	0.2109	0.2121	0.2123	0.2117	0.2116
Y=6	0.211	0.2112	0.2124	0.2121	0.2124	0.2116

组分测试						
标准偏差: 0.2029			厚度均值: 11.1058			
步长(mm)	X=6	X=12	X=18	X=24	X=30	X=36
Y=30	11.4567	10.9984	10.8895	10.9984	11.1095	11.2229
Y=24	11.4567	11.2229	10.9984	10.9828	10.9828	10.9895
Y=18	11.3386	11.3386	10.9984	10.9828	10.9781	10.8781
Y=12	11.4567	11.3386	10.9984	10.9828	10.9781	10.8781
Y=6	11.5263	11.3386	10.9984	10.9828	10.9828	10.8895

图 5 批量化生长的四个批次 36 mm×42 mm 碲镉汞双层异质结材料的厚度和组分测试结果

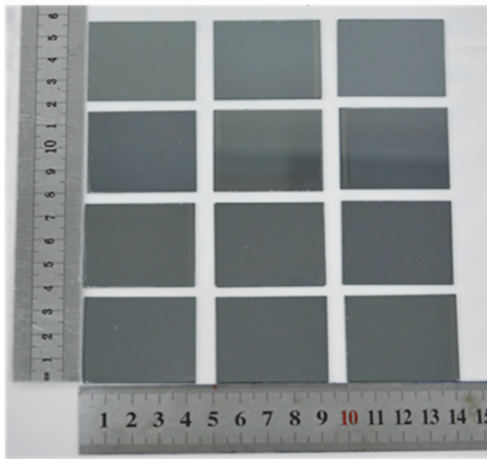


图 6 批量化生长的 36 mm×42 mm 双层异质结材料

3 结束语

基于上述研究和实验结果, 本文通过石墨舟设计、材料生长相图的深入分析以及流体分布模拟计算的优化, 对材料生长区域的流体和温场进行了精确调整。这些技术的结合最终使得我们能够采用富汞垂直液相外延工艺实现 36 mm×42 mm 大尺寸双层异质结材料的生长。所生长材料的厚度偏差控制在小于 0.23 μm 的水平, 组分标准偏差小于 0.001,

表面缺陷密度低, 掺杂浓度符合预期要求。这些成果不仅展示了我们在材料生长技术方面的进步, 而且为大规模、大面阵 p-on-n 红外焦平面探测器的研制提供了坚实的基础。

参考文献

- [1] 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): 5.
- [2] Hess G T, Sanders T J. HgCdTe double layer heterojunction detector device [C]. SPIE, 2000, 4028: 353–364.
- [3] Wenus J, Rutkow S J, Rogalski A. Two-dimensional analysis of double-layer heterojunction HgCdTe photodiodes [C]. SPIE, 2001, 4288: 335–344.
- [4] Vilela M F, Hogan J, Brian T F. Infinite-Melt Vertical Liquid-Phase Epitaxy of HgCdTe from Hg Solution: from VLWIR to SWIR [J]. Journal of Electronic Materials, 2022, 51(9): 4731–4741.

(下转第 48 页)

- (2): 47–52.
- [8] 贺小琼, 肖世德, 赖焕杰, 等. 基于激光雷达的隧道轮廓拟合方法研究 [J]. *现代雷达*, 2023, **45**(7): 70–74.
- [9] 李琨, 卢小平, 朱宁宁, 等. 基于激光点云的隧道断面连续提取与形变分析方法 [J]. *测绘学报*, 2015, **44**(9): 1056–1062.
- [10] 陈长军. 车载移动测量系统集成关键技术研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2013.
- [11] 姚连璧, 钱瑾斐. 基于移动最小二乘法的轨迹拟合切线方位角计算 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2018, **46**(11): 1589–1593.
- [12] 周旭廷, 刘剑琴. 3D 点云测量中的点云滤波 [J]. *计算机时代*, 2022, **40**(12): 70–72.
- [13] 赵德鹏, 刘永生, 赵涵. 基于统计滤波与双边滤波的点云降噪算法 [J]. *现代机械*, 2024, **51**(2): 35–39.
- [14] 姚连璧, 陈启超, 吴杭彬, 等. 一种利用隧道环缝的移动激光测量系统里程校正方法: CN201810054838.7 [P]. 2021–09–03.
- [15] 袁琴, 许正文, 姚连璧. Tlsd 移动激光扫描系统与应用 [J]. *测绘技术装备*, 2021, **23**(4): 1–6.

(上接第 6 页)

- [5] Fulk C, Radford W, Buell D, et al. State-of-the-Art HgCdTe at Raytheon Vision Systems [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(9): 2977–2980.
- [6] 田震, 宋淑芳, 邢艳蕾, 等. 甚长波碲镉汞红外探测器制备研究 [J]. *激光与红外*, 2022, **52**(10): 1527–1531.
- [7] 郝斐, 折伟林, 杨海燕, 等. 高质量碲镉汞双层异质结材料制备 [J]. *激光与红外*, 2024, **54**(8): 1258–1262.