

文章编号: 1672-8785(2018)10-0016-06

石墨烯基碲镉汞复合材料技术研究

刘 铭¹ 杜云章² 周 朋¹ 陈慧卿¹ 喻松林¹

周立庆¹ 游聪雅³ 张永哲³

(1. 华北光电技术研究所, 北京 100015;

2. 空军驻华北地区军事代表室, 北京 100015;

3. 北京工业大学, 北京 100124)

摘 要: 随着红外技术的发展, 未来红外探测器向着 mK 或亚 mK 灵敏度红外探测系统方面发展, 传统探测器已经很难满足需求, 光电探测器的响应度亟待提高。主要基于石墨烯材料的独特能带结构、超高载流子迁移率、超宽光谱吸收的特性, 结合碲镉汞光电探测材料的极高量子效率性能, 研究了具有极高红外辐射响应度、超宽光谱响应范围的新一代石墨烯基复合红外探测材料。

关键词: 石墨烯; 碲镉汞; 复合材料

中图分类号: TN2 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.10.003

Study of Graphene-based MCT Composite Materials

LIU Ming¹, DU Yun-zhang², ZHOU Peng¹, CHEN Hui-qing¹,

YU Song-lin¹, ZHOU Li-qing¹, YOU Cong-ya², ZHANG Yong-zhe²

(1. North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China;

2. Air Force Military Representative Office in Huabei Area, Beijing 100086, China;

3. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: With the development of infrared technology, infrared detectors will develop toward mK or sub-mK sensitivity infrared detection systems in the future. Since traditional detectors are difficult to meet these development requirements, the responsivity of photoelectric detectors needs to be improved urgently. On the basis of the unique energy band structure, ultra-high carrier mobility and ultra-wide spectral absorption characteristics of graphene materials, a new generation of graphene-based composite infrared detection materials with extremely high infrared radiation responsivity and ultra-wide spectral response range are studied in combination with the extremely high quantum efficiency of HgCdTe photoelectric detection materials.

Key words: graphene; HgCdTe; composite material

收稿日期: 2018-09-15

作者简介: 刘铭(1985-), 男, 江西永新人, 高级工程师, 主要从事红外探测器材料制备以及新型器件技术开发等研究。E-mail: dy0602105@126.com

0 引言

由于 HgCdTe 红外探测器的光电性能优异, 经过近 50 年的发展, 其已成为高性能红外探测器的第一选择, 广泛应用于军事跟踪、军事侦察、红外制导、红外预警、天气预报和资源检测等^[1]。经多年的研究, 其性能也得到了较大的改善, 探测器的灵敏度得到大幅提升。其中温度灵敏度已经达到 10^{-2} K 量级, 较好地满足了目前装备的需求^[2]。但是未来高性能红外探测器向着 mK 或亚 mK 灵敏度方向发展, 传统碲镉汞红外探测器已经难以满足要求, 光电探测器的响应度亟待提高。作为一种碳纳米材料, 石墨烯具有特殊的能带结构(零带隙, 零有效质量)、高达 $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高载流子迁移率以及从可见光到远红外的超宽光谱吸收特性, 在光电探测方面展现出从紫外到红外的宽谱响应及超快探测的性能潜力^[3-6]。

本文主要基于石墨烯材料的独特性能, 结合碲镉汞光电探测材料的极高量子效率性能, 研究具有极高红外辐射响应度、超宽光谱响应范围的新一代石墨烯基复合红外探测材料。

1 实验方法

采用化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 制备大面积、高品质探测器用石墨烯单晶材料, 用液相外延法制备低缺陷中波碲镉汞材料。按照光吸收与电荷传输分离的思路, 采用微区定点转移方法制备石墨烯基碲镉汞复合红外探测材料。通过光刻、刻蚀、钝化以及电极制备等工艺制备石墨烯基碲镉汞红外探测器, 以获得高响应率的红外探测材料。最后用光电性能表征石墨烯基碲镉汞红外探测器。

2 实验结果及其分析

2.1 石墨烯基复合红外探测器模型构建

碲镉汞是一种直接带隙的半导体材料, 它具有高吸收系数、高量子效率等优点, 被广泛应用于红外探测器研究中。石墨烯是一种透明、高导电的二维材料, 在室温下其电子迁移率高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。以此迁移率计算

(取载流子浓度为 10^{12} cm^{-2}), 其电阻率可达 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 方块电阻可达 $30 \Omega/\text{sq}$ 。单层石墨烯仅吸收约 2.3% 的光。由于石墨烯是零带隙材料, 因此在红外波段, 石墨烯的透过率约为 97.7%。石墨烯的表面没有悬挂键, 大大降低了表面缺陷的形成概率; 并且其内部载流子浓度和功函数可通过外场可控调节, 使得石墨烯适于制备高性能光电器件。

对于光导型石墨烯 HgCdTe 红外探测器结构, 本文设计了图 1 所示的石墨烯基碲镉汞复合红外光导型探测器的结构。光导结构的两侧金属电极层分别接触石墨烯薄膜像元的两端, 但不与 HgCdTe 直接接触。石墨烯材料与 HgCdTe 材料之间存在功函数差, 在接触处会产生势垒差; 光照条件下 HgCdTe 作为吸收层, 会产生光生激子, 激子在势垒差的作用下抽取出光生电子和空穴; 分离的光生电子(或空穴)转移到石墨烯薄膜, 空穴(或电子)则留在 HgCdTe 内, 形成光栅效应, 因此大幅延长了 HgCdTe 材料中光生载流子的寿命。另一优势是石墨烯的高载流子迁移率使光生载流子在复合前可超快传输, 从而提高了器件的光电导增益。此外, 由于石墨烯对红外光具有较高的透过率, 采用前照式和背照式两种不同入射方式均可实现较高的量子效率。实际情况下可依据实际信号读出方式需要进行选择^[7]。

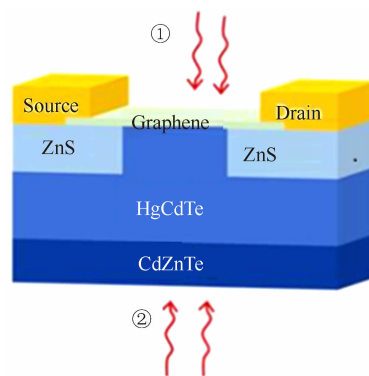


图 1 光导型石墨烯基复合红外探测器的结构

2.2 石墨烯基复合红外探测材料与探测芯片制备技术研究

2.2.1 材料制备

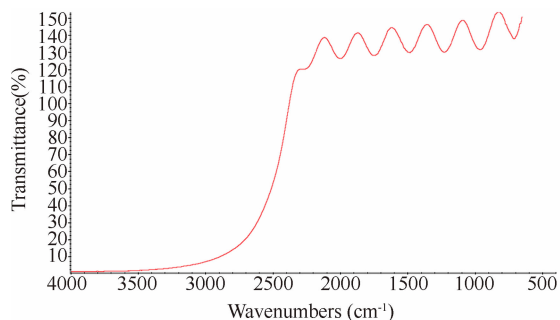


图 2 碲镉汞原生片材料的红外透过曲线

碲镉汞材料通过碲锌镉基水平液相外延方式获得, 原生片材料的性质如图 2 所示。其厚度为 $5.66\ \mu\text{m}$, 组分为 $0.3076(\text{Cd})$, 截止波长为 $4.86\ \mu\text{m}$ 。

材料经 n 型退火(或 p 型退火)、正面平坦化和划片等处理。

经 Hall 测试 n 型材料的参数是, 常温下载流子浓度为 $4.54 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $5.90 \times 10^3\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 低温下载流子浓度为 $1.43 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $2.06 \times 10^4\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

经 Hall 测试 p 型材料的参数是, 常温下载流子浓度为 $3.3 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $81.4\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 低温下载流子浓度为 $5.06 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $297\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

石墨烯材料的参数是, CVD 单层多晶石墨烯的大小为 $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$, Si 衬底上迁移率为 $1.45 \times 10^3\ \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.2.2 器件制备

采用中波碲镉汞材料作为光敏层, 石墨烯作为载流子输运层, 通过制备的单元器件进行石墨烯基复合材料的光电性能测试。

碲镉汞器件的具体工艺流程如下:

设计像元尺寸为 $320\ \mu\text{m} \times 320\ \mu\text{m}$ 的光刻版图, 涂覆 $4\ \mu\text{m}$ 厚的光刻胶, 曝光显影后形成所需图形; 湿法腐蚀碲镉汞, 腐蚀深度为 $3000 \sim 4000\ \text{\AA}$; 不去除光刻胶, 使用热蒸发设备生长 $3000\ \text{\AA}$ 的 ZnS; 采用剥离工艺去除光刻胶, 获得所需的碲镉汞器件结构。

随后进行石墨烯复合, 具体工艺流程如下:

将铜箔上用 CVD 法生长的石墨烯转移



图 3 光刻版图的示意图



图 4 器件工艺流程图

到去离子水中并清洗; 配制 $0.05\ \text{vol}\%$ 溴甲醇, 将碲镉汞浸泡 $10\ \text{s}$, 以去除碲镉汞表面的氧化层; 将 CVD 石墨烯薄膜转移至碲镉汞, 自然风干; 第一次光刻采用正胶工艺, 低温 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干; 采用等离子体刻蚀将石墨烯薄膜隔离成分立的单元; 第二次光刻采用胶工艺光刻出电极图案, 低温 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干, 电极大 pad 与 ZnS 钝化层对准; 在石墨烯两端电子束蒸镀金属极 ($\text{Ti}/\text{Au}=10\ \text{nm}/60\ \text{nm}$)。

图 5 为石墨烯复合 MCT 器件的模型图和实物图。器件采用交叉电极与石墨烯直接接触方式, 通过钝化层不与碲镉汞直接接触, 使器件的光电响应不受碲镉汞本身光电响应的影响, 结果为石墨烯和碲镉汞相互作用后共同的光电响应。

2.3 石墨烯基探测芯片的光电性能测试

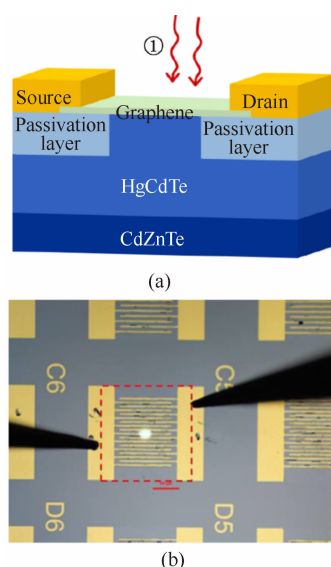


图 5 石墨烯复合 MCT 器件

对石墨烯复合 nMCT 器件进行光电测试, 结果如图 6 所示。测试条件是, 偏压为 $200\ \mu\text{V}$, 光源为不同功率的 $1500\ \text{nm}$ 近红外光, 光斑直径为 $40\ \mu\text{m}$, 器件沟道的总面积 (未排除金属电极面积) 为 $360\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m} = 82800\ \mu\text{m}^2$, 有效光敏面积 (未排除金属电极) 为 $1257\ \mu\text{m}^2$, 常温、大气环境中测试。

图 6 中, 在 $0.52\ \mu\text{W}$ 的光功率下器件的响应度为 $76\ \text{mA/W}$ 。将石墨烯复合 ZnS 钝化 nMCT 器件与 ZnS 钝化 nMCT 器件本身的光电响应进行对比, 结果见表 1 和表 2。表 1 和表 2 的编号中, 同一字母表示叉指电极间距相同。例如, a 代表叉指电极的间距为 $20\ \mu\text{m}$, b 代表叉指电极的间距为 $15\ \mu\text{m}$ 。对于叉指电极间距相同的器件, 可以看出, 石墨烯复合 ZnS 钝化 nMCT 器件的响应度和探测率大于 ZnS 钝化 nMCT 器件的响应度。经分析, 原因为石墨烯改善了金属电极和 nMCT 之间的接触。

3 结论

开展了光导型石墨烯基复合红外探测器的理论模拟工作, 研究了不同石墨烯基复合材料的组分、厚度以及基底等对石墨烯界面调控机制和器件性能的影响规律, 并完成了石墨烯基碲镉汞原理芯片制备以及测试分析, 通过器件制备证明了器件工艺的可行性。对探测机理和

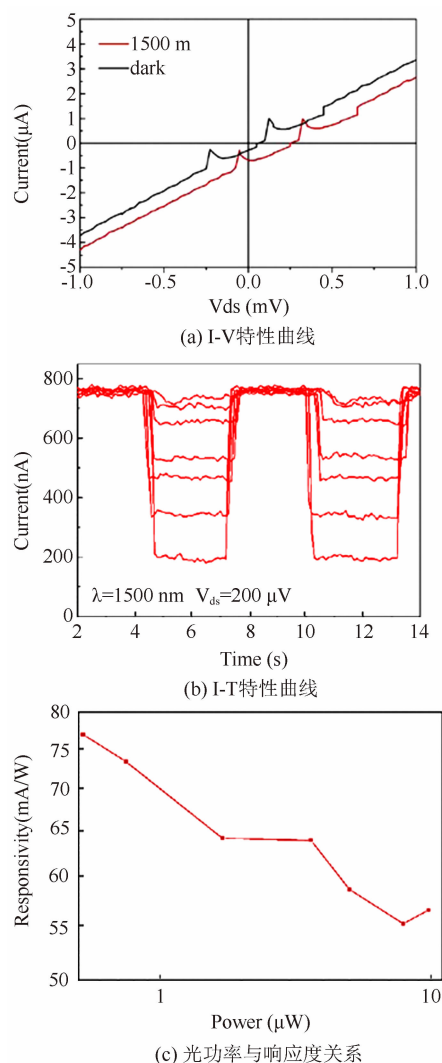


图 6 石墨烯复合 nMCT 器件的光电性能

理论模拟结果进行了验证, 初步验证了芯片的光电性能。测试分析表明, 复合石墨烯具备更高的光电响应度。

参考文献

- [1] Rogalski A, Chrzanowski K. Infrared Devices and Techniques [J]. *Opto-Electron Rev*, 2002, **10** (2): 111-136.
- [2] Destefanis G, Baylet J, Ballet P, et al. Status of HgCdTe Bicolor and Dual-band Infrared Focal Arrays at LETI [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **36**(8): 1031-1044.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [J]. *Science*, 2004, **306**(5896): 666-669.

表 1 石墨烯复合 ZnS 钝化 nMCT 器件的光电测试结果

编号	V _{ds} (V)	暗电流 (nA)	总电流 (nA)	光电流 (nA)	响应度 (mA/W)	探测率 (cmHz ^{1/2} W ⁻¹)
a1	0	-60	-140	-80	2.72	5.65E+08
a1	100 μ	260	180	-80	2.72	2.71E+08
a2	0	-70	-120	-50	1.70	3.27E+08
a2	100 μ	225	165	-60	2.04	2.19E+08
a3	0	-60	-110	-50	1.70	3.53E+08
a3	100 μ	245	175	-70	2.38	2.45E+08
a4	0	-55	0	55	1.87	4.06E+08
a4	100 μ	205	270	65	2.21	2.48E+08
a5	0	-100	250	350	11.90	1.91E+09
a5	100 μ	280	615	335	11.39	1.10E+09
a6	0	-70	0	70	2.38	4.58E+08
a6	100 μ	240	310	70	2.38	2.47E+08
a7	0	-60	185	245	8.33	1.73E+09
a7	100 μ	185	415	230	7.82	9.25E+08
a8	0	-90	95	185	6.29	1.07E+09
a8	100 μ	300	490	190	6.46	6.00E+08
b6	0	-200	-1050	-850	28.91	3.29E+09
b6	100 μ	295	-500	-795	27.04	2.53E+09
b6	-100 μ	-500	-1380	-880	29.93	2.15E+09
b6	200 μ	610	-85	-695	23.64	1.54E+09
b6	250 μ	760	35	-725	24.66	1.44E+09
b6	300 μ	850	230	-620	21.09	1.16E+09
b6	400 μ	1380	600	-780	26.53	1.15E+09
b6	500 μ	2180	1250	-930	31.63	1.09E+09
b6	1 m	3650	2900	-750	25.51	6.79E+08
b6	-1 m	-3350	-4000	-650	22.11	6.14E+08
b6	10 m	36800	36200	-600	20.41	1.71E+08
b6	-10 m	-36700	-37400	-700	23.81	2.00E+08
c6	0	-290	-690	-400	13.61	1.29E+09
c6	100 μ	350	0	-350	11.90	1.02E+09
c6	-100 μ	-1150	-1550	-400	13.61	6.45E+08
c6	1 m	7600	7250	-350	11.90	2.20E+08
c6	-1 m	7970	-8370	-400	13.61	2.45E+08
c6	10 m	72800	72500	-300	10.20	6.08E+07
c6	-10 m	-74 800	-75300	-500	17.01	1.00E+08

表 2 ZnS 钝化 nMCT 器件本身的光电测试结果

编号	V _{ds} (μ V)	暗电流 (nA)	总电流 (nA)	光电流 (nA)	响应度 (mA/W)	探测率 ($\text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$)
a9	0	-90	-15	75	2.55	4.33E+08
a9	100	350	425	75	2.55	2.19E+08
b9	0	-35	-65	-30	1.02	2.77E+08
b9	100	400	360	-40	1.36	1.09E+08
c9	0	-450	-590	-140	4.76	3.61E+08
c9	100	540	400	-140	4.76	3.30E+08
d9	0	-330	-370	-40	4.00	3.54E+08
d9	100	320	280	-40	4.00	3.60E+08
f9	0	-70	-90	-20	2.00	3.85E+08
f9	100	44	28	-16	1.60	3.88E+08
g9	0	-260	-280	-20	2.00	2.00E+08
g9	100	160	140	-20	2.00	2.54E+08
h9	0	-280	-320	-40	4.00	3.85E+08
h9	100	180	140	-40	4.00	4.80E+08
i9	0	-280	-300	-20	2.00	1.92E+08
i9	100	150	130	-20	2.00	2.63E+08

[4] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.

[5] 姜娟, 黄婷, 钟敏霖, 等. 激光与石墨烯相互作用的研究现状及发展趋势 [J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0201002.

[6] 杨花, 曹阳, 贺军辉, 等. 石墨烯红外光电探测器研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52:110003.

[7] 喻松林, 刘铭, 张永哲, 等. 一种石墨烯基碲镉汞材料及其制备方法技术: 中国, 201611019-083.4 [P]. 2016-11-19.