



西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



红外探测器材料

——电子材料导论课堂展示



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



引言

在现代战争所用电子装备中，红外热成像技术对提高夜视、防空和侦察能起着十分重要的作用。20世纪70年代末期和80年代初研制的第一代HgCdTe光导通用组件在军事电子装备中得到了广泛应用，目前正面临着进一步提高性能和降低成本的要求。为满足夜视、火控、侦察、监视、精确制导和光电对抗等军事应用，需要发展高密度的第二代焦平面探测器和第三代大规格、多色、非制冷的焦平面探测器，这对红外探测器及其材料提出了新的更高的要求，必须提高原有探测器材料的性能，并开发新型的材料。



红外探测器的发展历程

- 进入 20 世纪90 年代以后，采用MBE 技术实现了材料的能带工程构造技术，该技术在III-V 族半导体材料的能带构造技术方面进展迅速，并取得了重要进展。材料能带工程的进展在红外领域引发了2次新材料热潮。
- 第1 次是在1990~2000 年期间，出现了以AlGaAs/GaAs 为代表的第1类超晶格红外探测器材料及其相应的红外探测器，也即：量子阱红外探测器；
- 第2 次是在2000~2010 年左右，即为众所周知的第2类超晶格材料热，应运而生的是以GaSb/InAs 为代表的第2类超晶格材料和相应的二类超晶格红外探测器。



- 纵观红外探测器材料与器件发展的历程，红外领域中最重要、最有意义的发明仍然是20世纪50年代末HgCdTe的发明，至今为止，大多数实用红外光电探测器材料的优质与HgCdTe相比，均有几个数量级的差距。HgCdTe从发明至今，一直是第一代、第二代、第三代高性能红外探测器的最佳选择。p-on-n型HgCdTe红外探测器优异的高灵敏度和高温特性，能在红外短波、中波和长波3个波段上全面满足未来红外系统对高性能红外探测器的需求。

目前，国外主要发展的红外探测器材料有

1. 碲镉汞红外探测器材料
2. 量子阱红外探测器材料
3. 非制冷型红外探测器材料



西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



无线红外幕帘探测器



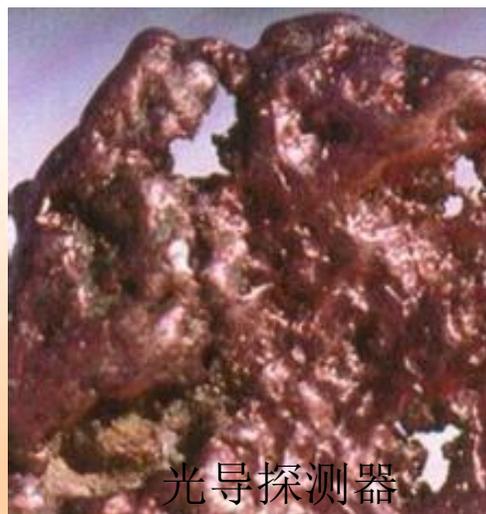
红外火焰探测器



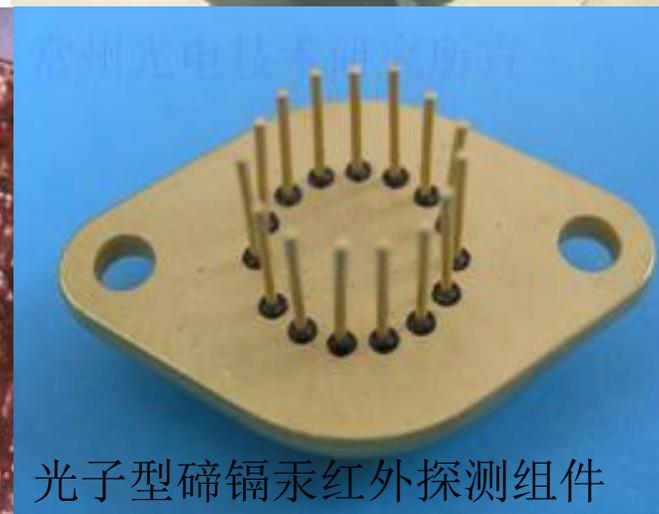
光电传感器



无线红外烟雾探测器



光导探测器



光子型碲镉汞红外探测组件



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



红外探测器从探测机理上可以分为两大类：

1.光子探测器：

利用光电效应制成的辐射探测器。探测器中的电子直接吸收光子的能量，使运动状态发生变化而产生电信号，常用于探测红外辐射和可见光。



2.热探测器：

用探测元件吸收入射辐射而产生热造成温升，并借助各种物理效应把温升转换成电量的原理而制成的器件

HgCdTe 探测器是光子探测器



西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



碲镉汞红外探测器材料

- 碲镉汞红外探测器的特点
- n-on-p型与p-on-n型HgCdTe红外探测器
- 碲镉汞红外探测器的应用



1. HgCdTe红外探测器的特点

碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) 是直接带隙半导体，具有量子效率高、响应速度快等特点在制备过程中适当地控制组分的 x 值，就可使其带隙在 $0\sim 1.45\text{eV}$ 间变化，使它的光电响应覆盖 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 、 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 三个红外“大气窗口”以及 $18\ \mu\text{m}$ 以上长波红外波段。具有中波红外、长波红外和超长波红外的波长灵活性和多色能力。碲镉汞的有效质量小、电子迁移率高，能够达到 **80%** 左右的高量子效率。是红外探测器中应用最广泛、最重要的材料。



hgcdie红外探测器-碲镉汞

碲镉汞中外探测器





西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY

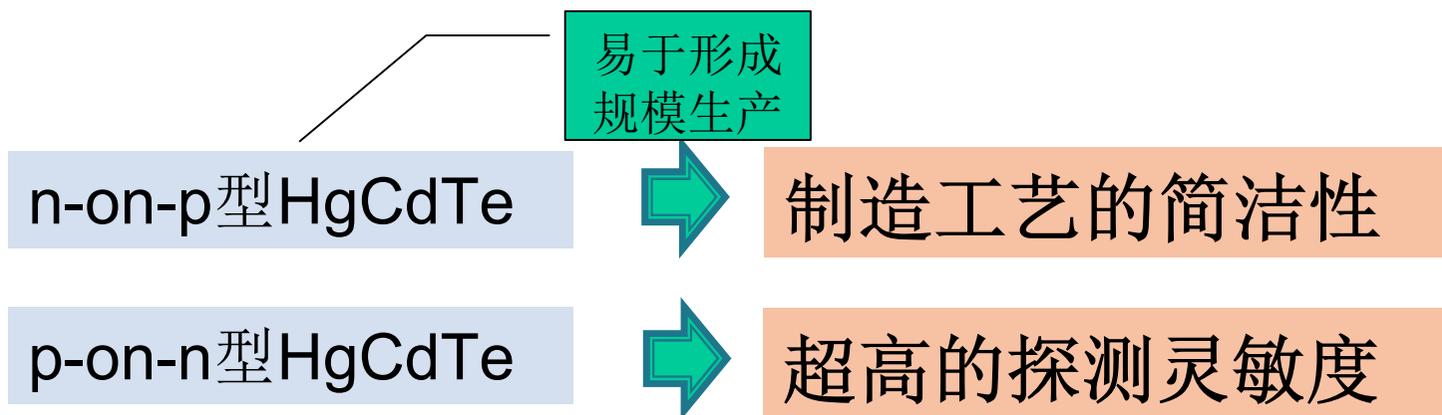


碲镉汞红外探测器材料

- 碲镉汞红外探测器的特点
- n-on-p与p-on-n模式HgCdTe红外探测器
- 碲镉汞红外探测器的应用

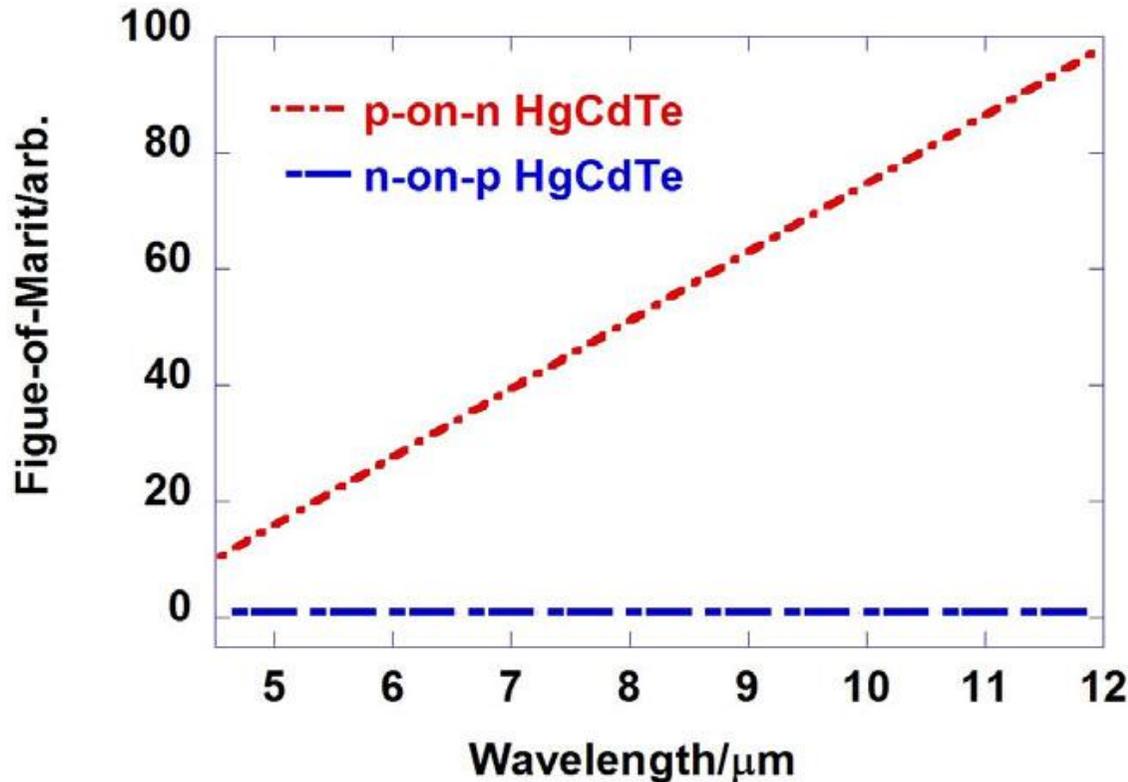


2. n-on-p与p-on-n模式HgCdTe红外探测器



比较n-on-p 和p-on-n这两种模式HgCdTe 探测器，得出了基本的结论：

- 1.在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 红外中波波段，n-on-p型HgCdTe 探测器与p-on-n HgCdTe探测器相比，有一个数量级的差距；
- 2.在 $8\sim 12\ \mu\text{m}$ 红外长波波段，n-on-p型HgCdTe探测器与p-on-n HgCdTe 探测器之间的差距逐渐拉大至接近2 个数量级。



图一：Sofradir n-on-p HgCdTe 探测器与p-on-n HgCdTe 探测器器件品质比较示意图，探测器截止波长为4.5~12 μm

图中对n-on-p HgCdTe 探测器的器件品质做了归一化处理，即：在图1中n-on-p HgCdTe 探测器的器件品质的器件品质为1。相应的中波p-on-n HgCdTe 探测器的器件品质为10，有1个数量级的增幅；长波p-on-n HgCdTe 探测器的器件品质随波长的增加逐步增加为100，增加幅度为2 个数量级。



西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



碲镉汞红外探测器材料

- 碲镉汞红外探测器的特点
- n-on-p与p-on-n模式HgCdTe红外探测器
- 碲镉汞红外探测器的优缺点及应用

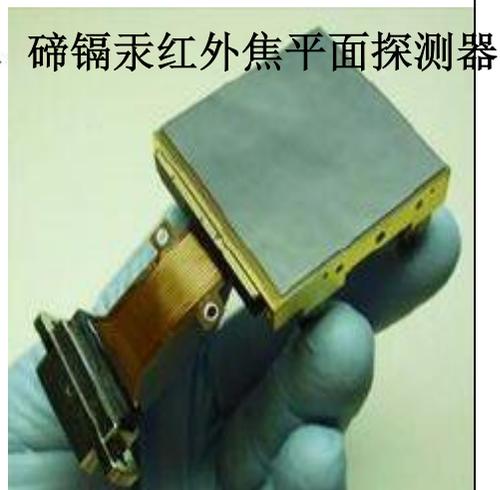
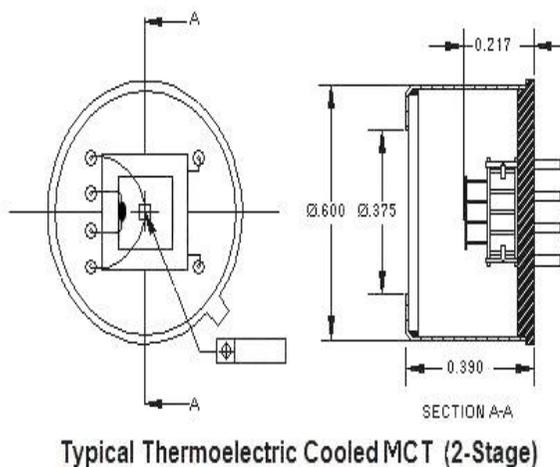


3. 碲镉汞探测器的优缺点及应用

3.1 碲镉汞红外探测器优势及应用

碲镉汞载流子浓度低，常数小等有利于探测器少数载流子寿命长，电子空穴有效质量比大，电子迁移率高，介电性能。用来制备高性能红外探测器-碲镉汞探测器。红外探测器应用于非接触式的温度测量，气体成分分析，无损探伤，热像检测，红外遥感以及军事目标的侦察、搜索、跟踪和通信等。

还可用于太空领域，如空间卫星电子侦查，地球资源探测，大气环境监测，全球气象监测和预报，及外层空间宇宙探测等。





3. 2碲镉汞红外探测器应用实例

碲镉汞 (MCT) 带放大的红外探测器



特性：可探测的中红外光波波段为**2.0 - 5.4微米**
低通滤波器带宽高达**160kHz**
内置热电冷却器提高灵敏度
1毫米x1毫米的热电冷却探测元件



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



热成像技术



驯鹿有发光的鼻子

红外探测成像技术具有探测距离远、抗干扰性强以及工作时间不受限制等优点,已被广泛应用于军事、民用和科学领域。

原理：利用红外探测器和光学成像物镜接受被测目标的红外辐射能量分布图形反映到红外探测器的光敏元件上，从而获得红外热像图。热图像上面不同颜色代表被测物体的不同温度。



热成像技术拍摄日本石卷遭灾前后对比图



3. 3碲镉汞晶体材料的缺点

- (1)相图液线固线分离大，分凝引起径向、纵向组分不均匀；
- (2)高Hg压使大直径晶体生长困难，晶格结构完整性差；
- (3)重复生产成品率低。

虽然优质碲镉汞材料制备困难、均匀性差、器件工艺特殊，成品率低，因而成本高一直是困扰碲镉汞IRFPA的主要障碍。人们始终没有放弃寻找材料的努力，但迄今还没有一种新材料能超过碲镉汞的基本优点。为满足军事应用更高的性能要求，碲镉汞FPA仍然是首选探测器。



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



非制冷型红外探测器材料——氧化钒

- 氧化钒的晶体结构和相变特性
- 氧化钒薄膜的制备及掺杂原理与工艺
- 氧化钒薄膜的优势及应用



1.1 氧化钒的晶体结构

钒可以和氧结合形成以 V_xO_y 状态存在的多种氧化物。钒的氧化物是个很复杂的体系，其氧化物根据钒的价态由高到低依次为 V_2O_5 - VO_2 - V_2O_3 - VO ，并存在 V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$)和 V_nO_{2n+1} ($3 \leq n \leq 6$)的中间相，它们的光电性能的差异是由于其晶体结构和空间排列各不相同而引起的。 VO_2 尤其在光电子和微电子领域中具有很广泛的应用。

表 1-1 VO_2 和 V_2O_5 晶体的主要性质

性质	VO_2	V_2O_5
颜色	蓝黑	橙、砖红
熔点 (°C)	1967	690
密度 (g/cm ³)	4.339	3.357
反应热 (kJ/mol)	-1428	-1551
熵 (J/K·mol)	102	131
磁化率 $10^6 \times 1h$ (cgs)	99	66
磁矩 (B.M.)	0.41	~0
构型	正方晶系金红石型	畸变的四方棱锥型
V-O 距离(pm)	176~205	158.5~202



1.2 氧化钒的相变特性

一级位移型相变

1958年，科学家 Morin 在贝尔实验室发现了氧化钒材料具有半导体金属相变特性。实验表明：氧化钒的相变通常与结构相变相联系。发生相变时，氧化钒的结构畸变到较低的对称形式。在常温下 VO_2 薄膜呈现半导体状态具有单斜结构，对光波有较高的透射能力。当温度升高到 68°C 时，发生从低温的半导体、反磁体、畸变金红石型结构单斜相转变到高温的金属、顺磁、金红石型结构四方晶体结构的突变，相变时电阻率 ρ 跳变 **3~4** 个数量级，对光波具有较高的反射。



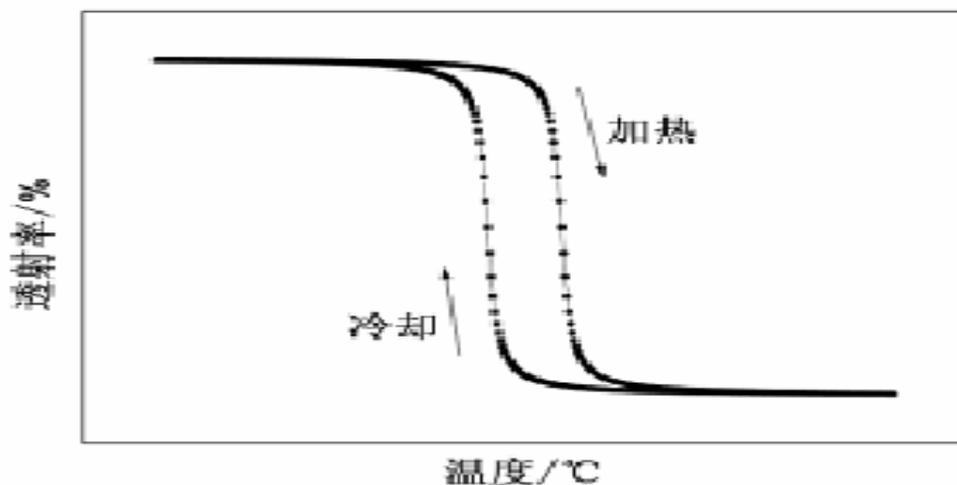
相变特性一：相变温度

- 一般情况下， VO_2 的相变温度为 68°C ，但其相变温度可以通过掺杂和合金化的方法加以改变。
- 掺杂方式：高能离子注入技术、溶胶凝胶溶液掺杂技术等
- 掺杂材料：Mo、W、Ta、Nb、F、P、Cr以及稀土元素等
- 以上材料中，加入1%的W可以将相变温度降低到 21°C ，Mo可以降低到 12°C 。稀土元素的降温可以达到 18°C ，而Cr的加入则引起二氧化钒相变温度的提高。



相变特性二：光学性质

- 常温下， VO_2 薄膜对可见光、红外光及微波等波具有比较高的光学透过率
- 高温下发生相变转换为金属态以后，透过率变低
- 红外透过率在相变点处发生突变，同时升温与降温曲线存在滞后现象（如下图）
- VO_2 薄膜的光学反射率也存在突变现象，相变前后薄膜在红外区域的半导体相的反射率小于在金属相的反射率，其反射率的变化幅度随光波长及薄膜厚度的不同而异，但在 $10.6 \mu\text{m}$ 处的反射率最大
- 薄膜的折射率在相变点处也呈突变现象。

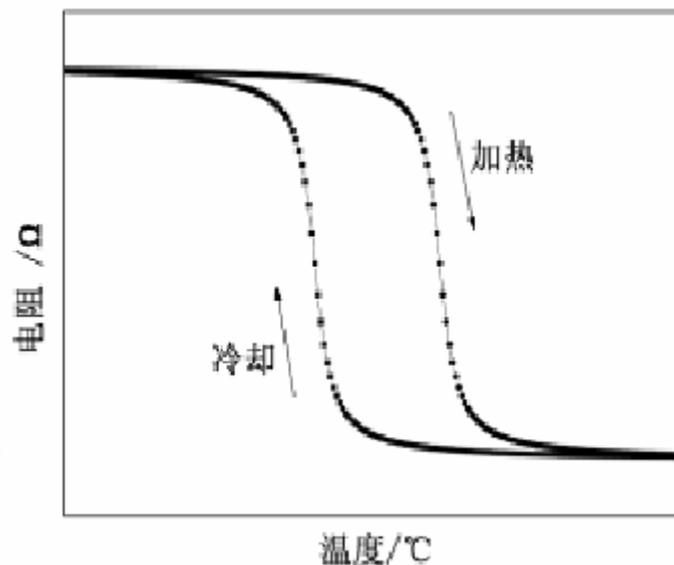


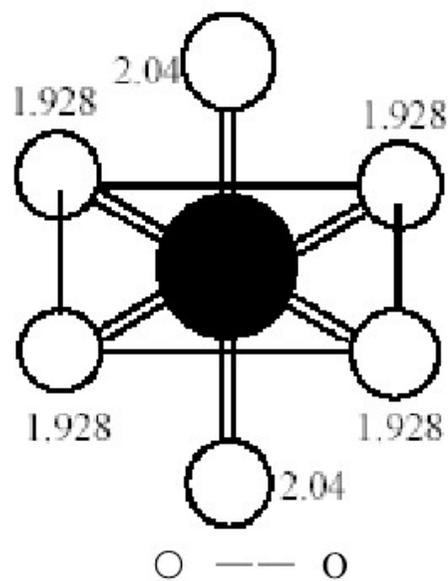


相变特性三：电阻突变性质

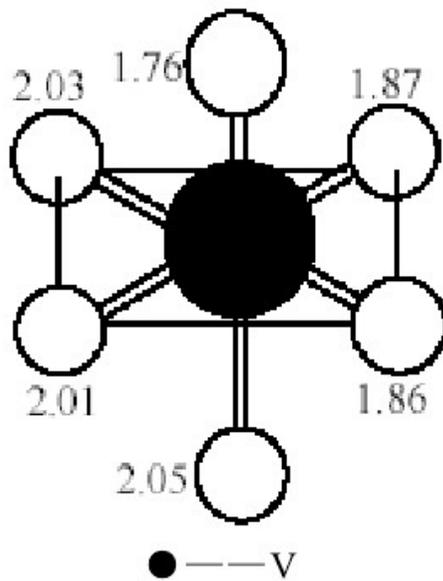
- VO_2 薄膜在相变前后的电阻将发生突变现象，通常变化幅度约为2-3个数量级，有时可以达到5个数量级。
- 相变同样存在温度滞后现象
- 影响相变的因素：
 1. 掺杂：能较大的改变薄膜的电阻及影响薄膜的相变温度
 2. 衬底材料：非晶态衬底上制备得到的 VO_2 薄膜的电阻突变幅度最高约2-3个数量级，如玻璃、釉质等；而在蓝宝石衬底上制备得到的薄膜电阻突变幅度可以达到5个数量级。对于衬底表面进行处理（抛光、刻蚀等）也会产生影响

VO_2 薄膜的电阻随温度变化的关系曲线

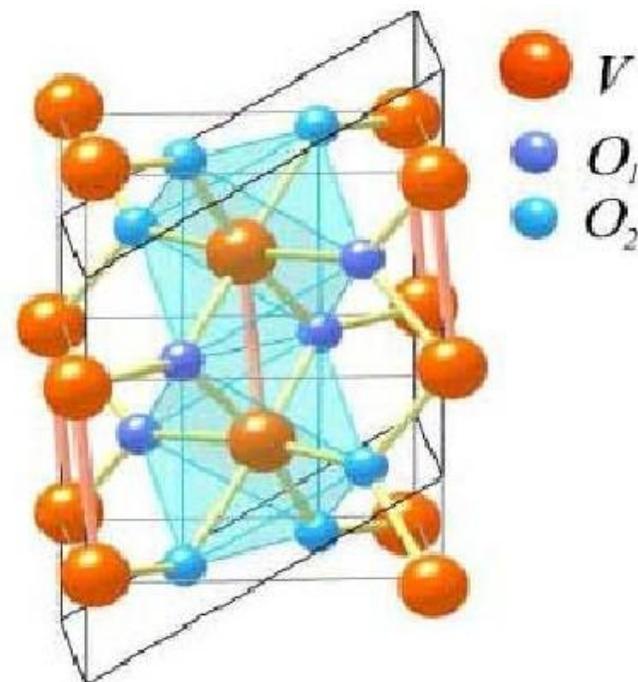




(a)



(b)



(b)

图 2.3 VO₂ (A) 相变时的氧八面体变化

(a)

由于晶系结构的变化, 二氧化钒的光电性能发生了很大的变化, 而且相变迅速, 使得二氧化钒成为一种有广泛应用前景的光电转换材料、光存储、激光保护和智能窗材料。



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



从 VO_2 的相变特性可以看出， VO_2 材料在变逆过程中显示晶体转变的一般倾向，转变温度取向由高到低。薄膜材料在发生相变后，从单斜晶变为四方晶系，由V-V共价键变为金属键，由反铁电态变为顺电态。同时薄膜的电导率、光吸收、磁化率、折射率及比热容等物理性质均有较大改变。





非制冷型红外探测器材料——氧化钒

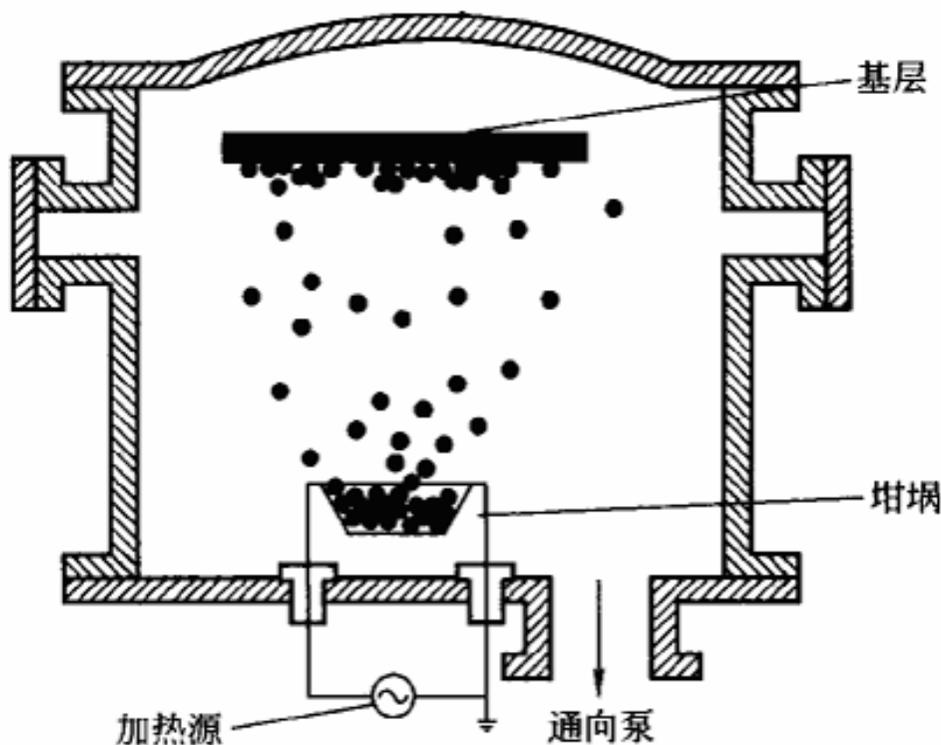
- 氧化钒的晶体结构和性质
- 氧化钒薄膜的制备及掺杂原理与工艺
- 氧化钒薄膜的优势及应用



2.1 氧化钒薄膜的制备

2.1.1 蒸发法

基本原理：在真空室中，加热蒸发容器中的材料至融化并蒸发，蒸气分子入射到衬底表面沉积形成薄膜。通入一定的反应气体，如氧气，则蒸气分子会与氧分子在衬底上进行化学反应形成氧化物薄膜。



制备过程：一般采用加热纯金属钒，通入反应气体氧气，使其沉积到衬底上成膜，真空蒸发经常采用的原料为 V_2O_5 粉末，一般制备得到的氧化钒薄膜为缺氧的 V_2O_5 薄膜，然后在不同浓度的氧气气氛下进行退火处理，就可以得到所需的氧化钒薄膜。

优点：操作简单，沉积速率快、效率高，薄膜的厚度易控制

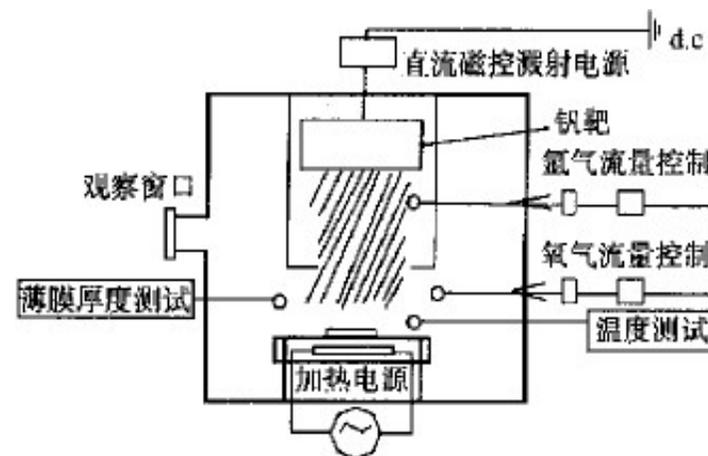
不足：薄膜的相变特性不理想。不易于微机械电子系统（MEMS）工艺兼容



2.1.2 磁控溅射法

基本原理：利用带有电荷的离子在电场加速后具有一定的能量去轰击靶材，使靶材表面的原子溅射出来，在衬底上沉积形成薄膜。

存在问题及解决方法：溅射生成物一般情况下含有钒的其它氧化物。可影响了薄膜的相变性质。适当控制工艺条件，通过调节氧分压和溅射温度，以及采用退火处理等，可以提高薄膜中 VO_2 的含量。研究表明，退火可大大提高薄膜相变的电导率的跃变幅度，获得高质量的 VO_2 薄膜。



优点：

(1) 工艺参数易于控制

(2) 膜的重复性好。

(3) 制备得到的薄膜与衬底的附着性好，薄膜比较致密，且表面比较平滑；

(4) 可以制备大面积、均匀性好的薄膜，适合批量生产。亦可以制备掺杂的氧化钒薄膜改性。

不足：设备昂贵，组份难控制，所获得的 VO_2 薄膜的纯度不高等。





西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



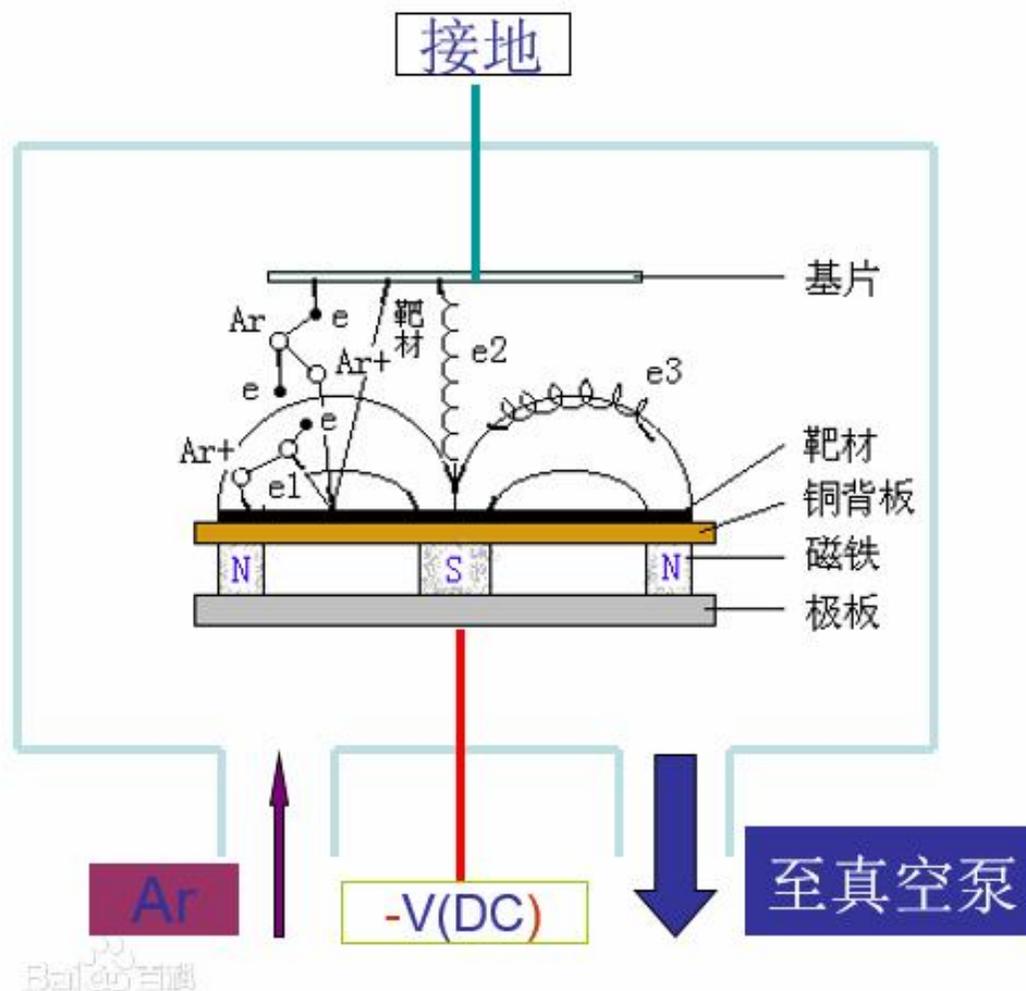
靶材：纯度很高的金属钽

反应气体：氧气

工作气体：氩气

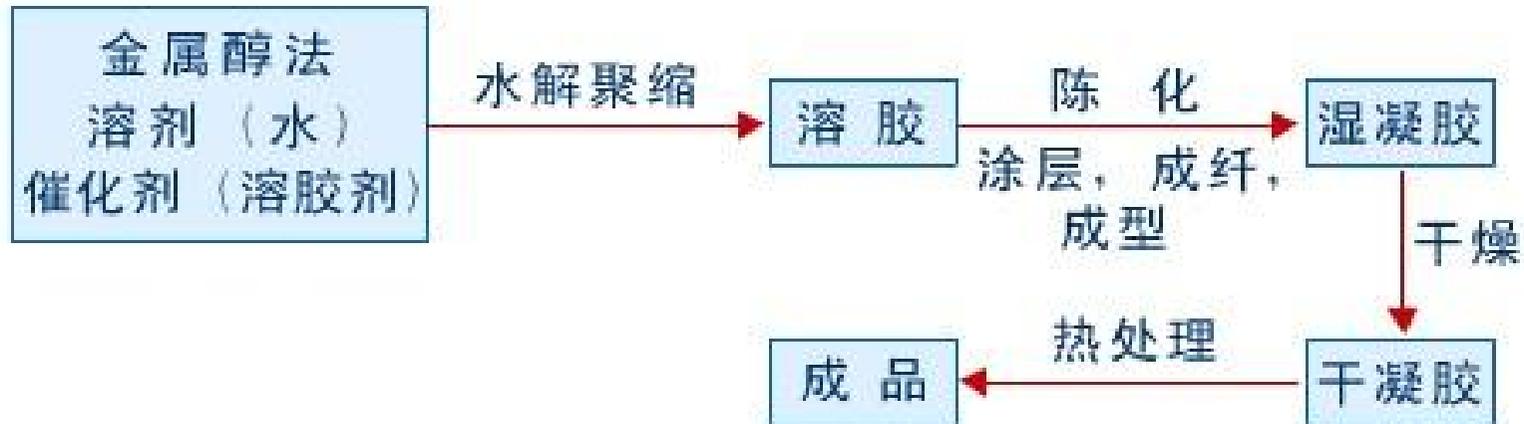
基片：载波片、 SiO_2 /
Si、蓝宝石单晶等。

工作过程：溅射时，利用加速的氩离子去轰击金属钽靶表面，使其钽原子溅射出来与氧分子发生反应并沉积在衬底上形成所需的氧化钽薄膜。





2.1.3 溶胶-凝胶法(Sol-Gel)



有机溶胶-凝胶法：采用钒的醇盐与适当的溶剂和水，按比例混合后，搅拌均匀制成溶胶。

无机溶胶-凝胶法：使用 V_2O_5 熔体淬水制成胶体，通过旋涂法将溶胶涂覆于衬底上，再通过干燥、退火处理等工艺制备所需的薄膜。

优点：

- 1, 所需设备简单、且对操作要求不高，适合批量生产；
- 2, 容易在大面积、各种不同形状、不规则形状及不同材质衬底上制备薄膜
- 3, 可以有效的控制薄膜的成份，且易于对薄膜进行掺杂。

缺点和不足：

一般所制备的薄膜对衬底的附着力差、孔隙较多、纯度较差等缺点，而且都要经过较高温度的退火处理，与硅集成工艺不兼容。



2. 2氧化钒薄膜的掺杂

1. 离子注入法

采用高能量的杂质离子束流注入到已经制备好的 VO_2 薄膜中，通过改变离子束的能量来获得不同掺杂浓度的 VO_2 薄膜。离子注入掺杂法可以对薄膜的局部区域进行掺杂，能很方便的选择杂质原子种类，精确控制掺杂浓度等工艺参数，但是它不能完成对较厚薄膜的掺杂，且高能量的离子注入会对薄膜造成损伤。

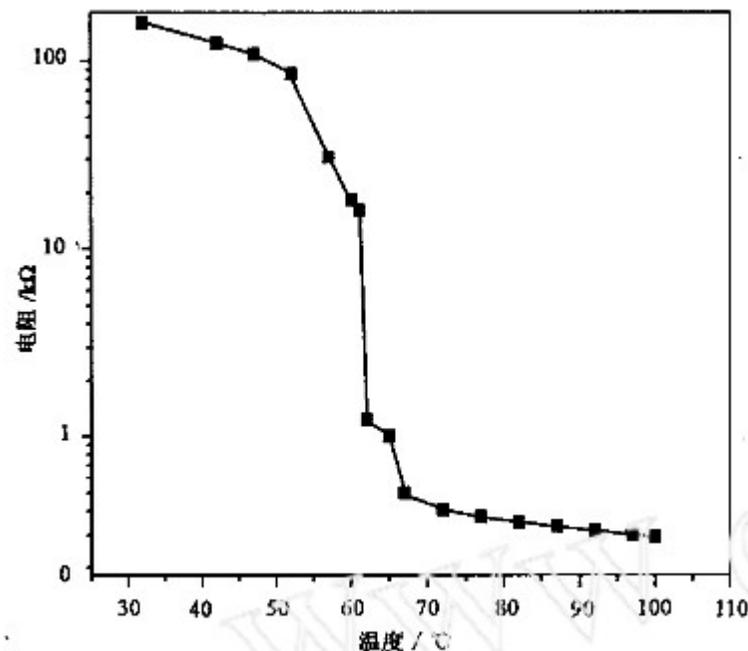


图4 掺钨 VO_2 薄膜电阻-温度曲线(升温)

2. 有机物的混合制备

一般应用于溶胶-凝胶法，首先配制掺杂的溶胶，在制成凝胶之后，采用旋涂法把凝胶旋涂在衬底上，然后通过退火处理制备得到所需的掺杂薄膜，一般可以获得符合化学计量比的化合物。根据前驱体材料的特性，也分为无机溶胶-凝胶法和有机溶胶-凝胶法。



3, 无机物的直接配比

应用于反应溅射，在反应溅射法制备 VO_2 薄膜的基础上，将一定面积的掺杂杂质，例如将钨或钼等杂质小片放在钒靶上进行反应溅射，其余制备过程与制备 VO_2 薄膜的过程一样。可以通过调整杂质所占靶材的面积来改变薄膜中的掺杂含量，但是这样会导致掺杂的不均而影响薄膜的性能。采用钒和杂质的合金靶进行溅射，则会使得制备的薄膜中杂质的含量是确定的，不能获得不同浓度的掺杂氧化钒薄膜。

郭江涛等人采用反应磁控溅射法和真空退火处理相结合的方法在玻璃基片上制备了掺钨氧化钒薄膜，研究了掺钨对 VO_2 薄膜相变的影响，结果表明，掺钨 VO_2 薄膜的相变温度随着掺钨量的增加以 $24^\circ\text{C}/\text{at.}\%W$ 的速率降低，当掺钨量为 $2.1\text{at.}\%$ 时，薄膜的相变温度为 14°C 。

表 5-9 9[#]~11[#] 样品的相变特征参数。

样品号	掺钨量 x	相变温度 $T_c/^\circ\text{C}$	加热阶段的相变温度 $T_2/^\circ\text{C}$	突变量级 ΔS	热滞回线宽度 $\Delta T/^\circ\text{C}$
9 [#]	0	62	66	2.1	10
10 [#]	0.9%	41.3	44.5	1.9	6.4
11 [#]	2.1%	≈ 14	≈ 15	≈ 1.1	≈ 2

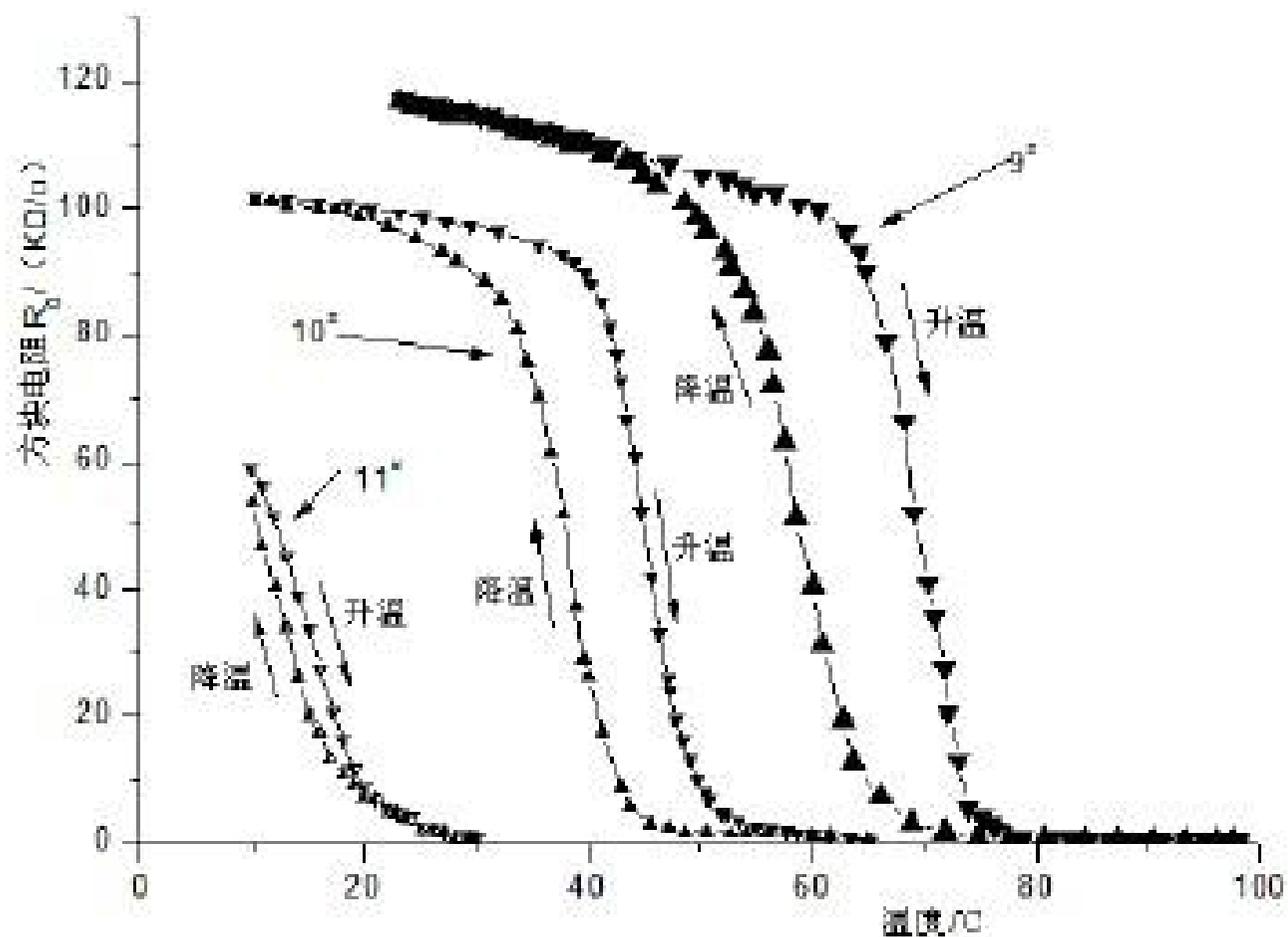


图 5.16 9#~11# 样品的温度-电阻曲线



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



非制冷型红外探测器材料——氧化钒

- 氧化钒的晶体结构和性质
- 氧化钒薄膜的制备及掺杂原理与工艺
- 氧化钒薄膜的优势及应用



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



3. 氧化钒的优势及应用

3.1 热触发开关电路

利用氧化钒薄膜的电阻受温度激发而发生突变的特性，可以把它制成一些光电开关材料，其转变温度通过掺杂等工艺手段可不断接近室温。

优势：体积小 重量轻 构造简单 作用特殊 造价相对低廉

3.2 激光防护

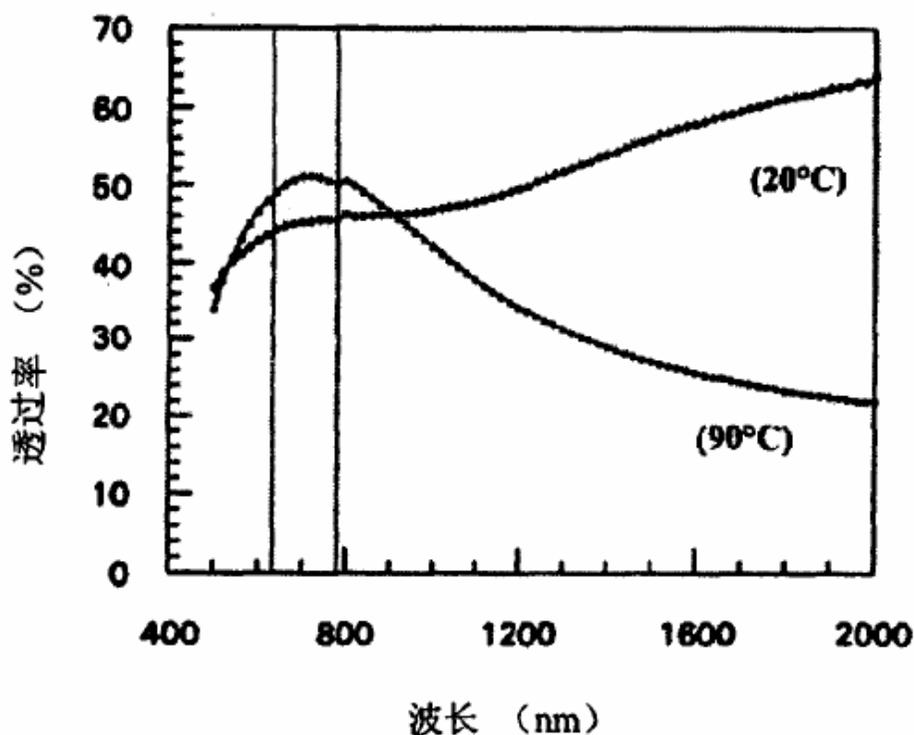
利用激光辐射可以激发相变的特点，氧化钒膜层采用多层膜结构，涂在红外光电传感器和光电探测器装置的窗口上，并使其置于热偏置条件下，作为红外器件的保护膜

典型应用：红外脉冲激光保护膜



3.3 节能材料

氧化钒薄膜在低温半导体相时能透过近红外光、在高温金属相时能反射近红外光，能起到自动调节室外太阳辐射能流和室内因热传递、对流、辐射损耗的热量，避免室内过热或过冷，同时不影响室内的采光。



可见光和红外光
区间的透过率随着温
度的改变而自动发生
变化



典型应用：
建筑物节能窗
太阳能控制材料

图 1-3 VO₂ 薄膜在 20°C 和 90°C 下透过率随可见光波长的变化关系



3.4 红外热敏电阻材料

- (1) 可以用来制作各种MEMS器件；
- (2) 氧化钒作为热敏层使用时, 有利于降低热容, 提高器件的热时间常数: 薄膜用作红外探测器的方块电阻一般为10—50K Ω , 不会引起过多的能耗和噪声；
- (3) 低频噪声较低, 有利于信号的检测；
- (4) 在红外波段具有良好的吸收特性, 还可以通过优化设计薄膜的厚度以及探测器的结构提高氧化钒热敏层的红外吸收率。

3.5 存储介质材料

利用氧化钒薄膜的相变特性存在热滞现象, 且相变是可以重复发生的, 制成数据存储材料

3.6 诱导变色材料或红外调制材料

氧化钒薄膜在温度发生变化的时候, 薄膜表面的颜色会发生变化。在一个温度变化周期内, 氧化钒薄膜通常会呈现浅黄色、金黄色、深黑色等不同色彩。通过光或热的作用可以诱导氧化钒颜色的变化。



问题讨论

1. **HgCdTe**材料应用于红外探测器有哪些优点？有哪些不足？应用有哪些？热成像技术的原理是什么？
2. 氧化钒的相变特性是什么？对其光电性能有何影响？
3. 氧化钒薄膜的制备方法和掺杂方法各包括哪些？掺杂的主要目的是什么？氧化钒薄膜主要有哪些应用，试举出**3**例。



西北工业大学
NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY



THANKS