

HgCdTe 红外探测器 CdTe 钝化蒸发生长改进

徐竟杰^{1,2}, 陈兴国¹, 周松敏¹, 魏彦锋¹, 林 春¹, 杨建荣¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:在液相外延生长(LPE)的碲镉汞(HgCdTe)外延薄膜(111)方向上蒸发生长碲化镉(CdTe)钝化层。在70~250℃范围内的各个不同的温度环境下进行碲化镉钝化膜的蒸发生长。根据需要,对各样本进行150~300℃各个温度下的后期退火处理。运用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、二次离子质谱(SIMS)、X射线衍射(XRD)观测技术表征碲化镉钝化膜的形貌结构、成分分布、晶体质量。结果表明,加热环境下蒸发生长碲化镉钝化膜可以消除常规蒸发生长中的柱状多晶结构,显著提高钝化品质;后期的退火处理还能进一步提高钝化膜质量。

关键词:碲化镉;碲镉汞;钝化;扫描电镜;透射电镜;二次离子质谱;X射线衍射

中图分类号:TN215 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2012.11.014

Advanced CdTe passivation layer deposited by evaporation on HgCdTe infrared detectors

XU Jing-jie^{1,2}, CHEN Xing-guo¹, ZHOU Song-min¹, WEI Yan-feng¹, LIN Chun¹, YANG Jian-rong¹

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: CdTe surface passivation layers were deposited by evaporation on (111) liquid phase epitaxy (LPE) grown HgCdTe epilayers. The processes of CdTe layer deposition were carried out at different temperatures ranging from 70 °C to 250 °C. Furthermore, prepared samples were annealed at a temperature range between 150 °C and 300 °C. Scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were used to evaluate the profile and structure of CdTe passivation layers. The compositional properties were surveyed by secondary ion mass spectroscopy (SIMS). X-ray diffraction (XRD) characterized the crystal quality. The experimental results show that heating during the deposition process can eliminate the columnar and polycrystalline structure in course of general evaporation, and effectively improve the quality of CdTe passivation layers. The annealing treatment can provide further improvement.

Key words: CdTe; HgCdTe; passivation; SEM; TEM; SIMS; XRD

1 引言

HgCdTe 材料能带可裁剪,吸收系数大、量子效率高,探测器件的响应速率高,工作温度高^[1],这些卓越性能使得 HgCdTe 成为红外焦平面探测器制造中一种非常重要而且常用的材料。表面效应很大程度上决定了 HgCdTe 红外焦平面探测器的性能,尤其对于禁带宽度更窄的长波器件,因此表面钝化处理就成为高性能 HgCdTe 红外焦平面探测器制备过

程中的关键工艺^[2-3]。相比于其他钝化材料, CdTe 与 HgCdTe 晶格匹配度高,又具有良好的热稳定性^[4]。同时, CdTe 钝化可以很好地减少表面电荷以及表面产生 - 复合中心,从而抑制表面漏电^[5]。因此,生长 CdTe 是一种比较理想的 HgCdTe 红外焦平

作者简介:徐竟杰(1984 -),男,博士研究生,主要从事红外半导体材料与器件工艺研究。E-mail:jingjie00304071@163.com

收稿日期:2012-03-21

面探测器件表面钝化处理^[6]。

HgCdTe 表面 CdTe 钝化的生长方法有很多,有各自的优缺点。离子束溅射沉积可以得到致密的 CdTe 钝化膜,但是离子束对 HgCdTe 表面的轰击会对红外探测器件的性能产生影响,特别是 Cd 组分低的长波红外器件性能衰减非常明显。分子束外延(MBE)或是金属有机化学气相沉积(MOCVD)都可以得到高质量的 CdTe 钝化膜,但作为芯片制造工艺步骤来说处理相对复杂繁琐。真空蒸发生长成本低廉、操作简单方便,但是钝化质量不尽如人意,得到的 CdTe 致密性不佳,有明显的柱状多晶结构,同时与 HgCdTe 表面的黏附性也不好。

在综合考虑 HgCdTe 表面 CdTe 钝化各种生长方法的优劣势,同时结合自身工艺的可行性与适用性,选择了将蒸发生长作为 CdTe 钝化膜的基本生长方式。而本文即是在此基础上,研究如何克服蒸发生长得到的钝化膜质量不佳的问题。蒸发薄膜的晶体质量与生长温度有关,一般在较高温度下得到的薄膜晶体质量更好。但同时,HgCdTe 作为一种敏感、活跃的材料,尤其化合物中的 Hg 活性很强,必须考虑到 CdTe 生长温度过高会对 HgCdTe 产生影响。本文通过改变蒸发生长温度条件(70 ~ 250 °C),研究在不同生长温度下 CdTe 钝化膜以及 CdTe/HgCdTe 界面的材料成分结构性质,以期得到改善蒸发生长 CdTe 钝化膜质量的生长条件。退火处理一方面可以进一步改变 CdTe/HgCdTe 结构,另一方面可以将晶体材料中的一些结构信息放大,便于宏观观测。对上述各条件下的样品运用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、二次离子质谱(SIMS)、X 射线衍射(XRD)技术观测得到 CdTe 钝化膜的形貌结构、成分分布、晶体质量。实验结果表明:在加热条件下,蒸发生长得到的 CdTe 钝化膜质量提高非常明显。

2 实验方法

2.1 样品的制备

在 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 衬底(111)面上液相外延生长 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜,外延层厚度大约在 10 μm ,Cd 组分 x 大约 0.23。经过表面清洗以及 Br 有机溶液漂洗的表面处理之后,在表面真空蒸发生长 CdTe 钝化层。生长速率控制在大约每分钟 20 nm,生长厚度大约为 500 nm。利用生长炉内的腔体加热装置控制生长温度条件,稳定温度下的温

度波动小于 ± 0.5 °C。得到常规蒸发生长样品以及 70 ~ 250 °C 范围内各个不同温度下蒸发生长的样品。在生长过程中腔体的真空度与温度有关,腔体温度越高,真空度会越差,所有样品的生长真空度都控制在 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa 量级范围内。

将得到的各个不同生长温度条件下的样品再进行划切,分别作不退火或 150 ~ 300 °C 不同温度下的退火处理。退火过程在 N_2 气体氛围保护下进行。在经过一个约 50 °C/min 的快速升温过程后,达到稳定退火温度,温度波动在 10 °C 以内。退火时间 2 ~ 6 h 不等,最后经过 20 ~ 45 min 的降温过程后样品回到常温。

2.2 样品的测试

为了观察 CdTe 钝化膜以及 CdTe/HgCdTe 界面的形貌,将样品解理后,用扫描电镜(SEM)观察样品解理截面。20 kV 电子发射,10 万倍放大条件下,样品表面几十纳米的结构可以清楚地分辨。利用聚焦离子束(FIB)技术可以得到截面的超薄样品,在透射电镜(TEM)下可以看到更精细的结构^[7]。

二次离子质谱(SIMS)灵敏度高,可以半定量的给出元素在样品中随深度的变化分布^[8]。由此可以分析 Cd, Te, Hg 各元素在 CdTe 钝化层、CdTe/HgCdTe 界面、HgCdTe 表层的成分分布与变化。

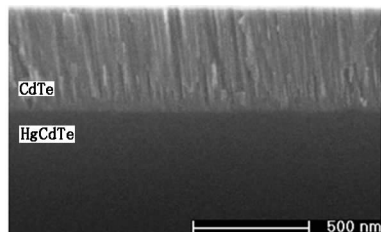
X 射线衍射用于评价晶体质量。由于 CdTe 厚度仅 0.5 μm ,使用的衍射仪对于 HgCdTe 材料的工作深度可达 3 ~ 6 μm ,会得到更多关于 HgCdTe 的信息。为凸显 CdTe 钝化层的信息, 2θ 取最接近掠入射的 CdTe(111) 衍射极大条件。对 ω 扫描得到的摇摆曲线上 CdTe 峰的半高宽(FWHM)直接反映了 CdTe 钝化层的晶向一致性。

3 实验结果与分析

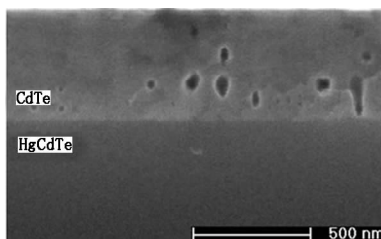
3.1 形貌结构

图 1 为常规蒸发生长 CdTe 钝化层的样品以及相同样品在退火处理后的截面 SEM 图像。从图 1(a)中可以明显看到 CdTe 钝化层柱状多晶结构,各晶柱间的分界在解理之后显现。由图 1(b)可以发现,常规蒸发生长的 CdTe 在经过退火处理后,多晶晶界消除,不致密的晶界空隙在热作用下聚集形成孔洞。图 2 给出了更精细的 TEM 图像结果。在 CdTe/HgCdTe 界面处,图 2(a)显示常规蒸发生长的 CdTe 钝化层与 HgCdTe 材料的黏附并不紧密,分界相当明显。图 2(b)中,CdTe 与 HgCdTe 的分界在退

火后开始弥合,证明热处理能改善 CdTe 与 HgCdTe 的结合。图 1(a)中各 CdTe 晶柱的晶向各异,在 20 nm/min 的慢速生长条件下晶粒尺寸在几十到百纳米左右。经过退火,图 2(b)中 CdTe 的晶向趋于一致,说明退火处理对于改善晶体质量有效果。但由于 CdTe 结构的不致密而容易形成孔洞,因此常规蒸发生长材料直接退火处理还无法满足提高钝化质量的要求。



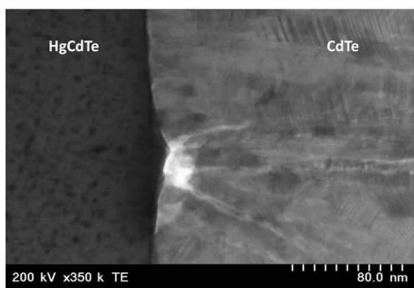
(a) 未退火
(a) without annealing



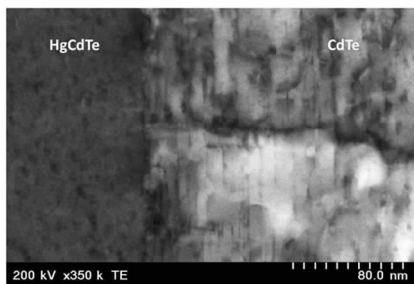
(b) 200 °C 退火
(b) annealing at 200 °C

图 1 常规蒸发生长 CdTe 样品截面 SEM 图

Fig.1 sectional SEM images of samples with general CdTe growth



(a) 未退火
(a) without annealing

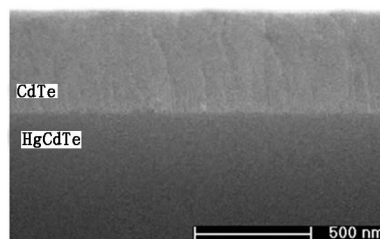


(b) 200 °C 退火
(b) annealing at 200 °C

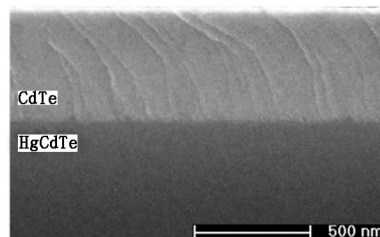
图 2 常规蒸发生长 CdTe 样品截面 TEM 图

Fig.2 sectional TEM images of samples with general CdTe growth

图 3 为加热条件下蒸发生长 CdTe 钝化层的样品以及相同样品在退火处理后的截面 SEM 图像。对比图 1 可以发现,在 150 °C 加热环境下蒸发生长得到的 CdTe 钝化层不再是多晶结构,除了少量层错,没有看到多晶晶界,证明加热环境可以使生长得到的 CdTe 钝化膜晶体质量显著提高。更重要的一点是,图 3(b)中,样品经过退火后没有出现孔洞,说明加热环境生长得到的 CdTe 钝化膜相当致密,解决了单纯的直接退火处理无法解决的问题。



(a) 未退火
(a) without annealing



(b) 200 °C 退火
(b) annealing at 200 °C

图 3 150 °C 加热蒸发生长 CdTe 样品截面 SEM 图

Fig.3 sectional SEM images of samples with 150 °C heating CdTe growth

3.2 成分分布

图 4 给出了常规蒸发生长样品 CdTe 钝化层、CdTe/HgCdTe 界面、HgCdTe 表层中 Cd, Te, Hg 元素的二次离子质谱 (SIMS) 结果。经过比较可以发现,图 4(b)中,样品在退火后 Hg 元素在交界处的 HgCdTe 表面富集。这极有可能是由于常规蒸发生长的 CdTe 钝化层与 HgCdTe 结合不紧密造成的,在 TEM 图像中已得到证实。使得 CdTe/HgCdTe 界面形成了大量的悬挂键,在退火过程中,性质更活跃的 Hg 在扩散过程中与这些悬挂键结合,造成 HgCdTe 表面 Hg 富集。由此带来的结果是, CdTe/HgCdTe 交界处形成一个 Cd 组分 x 略低,禁带宽度略窄的能带陷阱,容易在此产生固定或非固定的界面电荷,对器件性能造成不良影响。

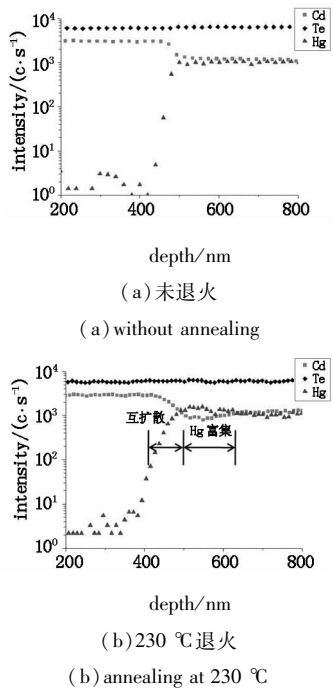


图4 常规蒸发生长 CdTe 样品 SIMS 结果

Fig. 4 SIMS results of samples with general CdTe growth

图5给出了加热环境下蒸发生长 CdTe 钝化层样品的 SIMS 结果。对比图4 可以看到,最初生长的近 100 nm 的钝化处 Cd、Te 的数密度有一个明显的突增。CdTe 在与 HgCdTe 表面密结合过程中形成了一个过渡或是致密结构。由于它的存在,减少了 HgCdTe 表面的悬挂键,抑制了 Hg 富集。在经过退火后,图 5(b)中 HgCdTe 表面 Cd、Hg 组分没有明显

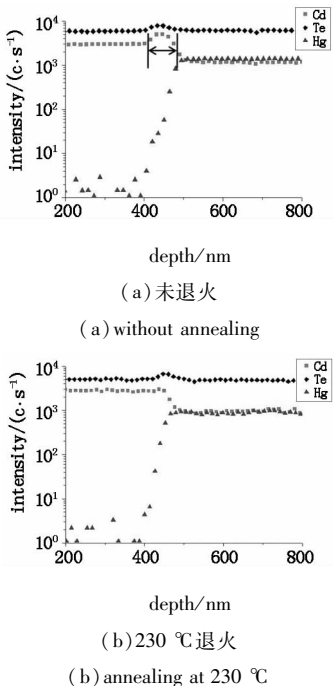


图5 150 °C 加热蒸发生长 CdTe 样品 SIMS 结果

Fig. 5 SIMS results of samples with 150 °C heating CdTe growth

变化,不会出现能带陷阱,相反, CdTe 的能带壁垒会驱使电子、空穴远离表面,免受表面效应的影响。该结果表明,加热环境蒸发生长钝化层可以强化 CdTe 与 HgCdTe 表面的结合性与致密度,减少悬挂键,抑制 Hg 富集,得到更有利的成分分布。

3.3 晶体质量

由 X 射线衍射对 ω 扫描得到的摇摆曲线可以反映晶体质量的信息,对应衍射峰的展宽越窄,则晶向一致性越好。从图 6 中可以看到,常规蒸发生长的样品 CdTe 峰展宽非常大,呈现为晶向各异的非晶, SEM 与 TEM 的图像可以印证;加热环境下生长的样品 CdTe 峰明显收束,趋于单晶。说明常规蒸发生长在表面各个核心局部随机生长,而加热环境下 CdTe 生长过程中原子更趋于长程有序排列。表 1 列出了不同生长方式及退火处理下样品摇摆曲线 CdTe 衍射峰半高宽 (FWHM) 的数据。可以发现

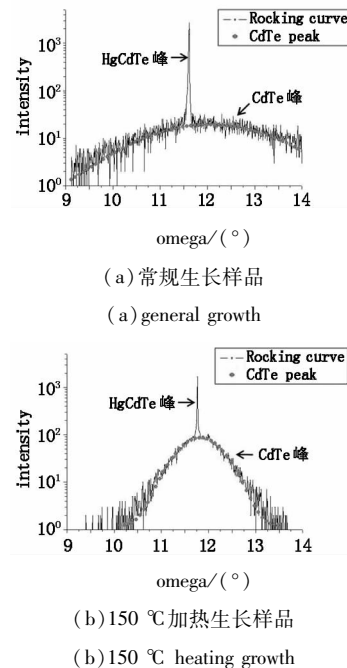


图6 不同 CdTe 钝化样品的摇摆曲线

Fig. 6 rocking curves of samples with different CdTe passivation

表1 不同样品摇摆曲线 CdTe 峰半高宽数据

Tab. 1 CdTe peak FWHM data of different samples

样品名称	生长方式	退火处理	CdTe 峰半高宽/(°)
GE	常规生长	-	>2.500
TE100	100 °C 加热生长	-	2.097
TE150	150 °C 加热生长	-	0.925
GEA-3d	常规生长	200 °C	1.364
TE100A-4b	100 °C 加热生长	220 °C	1.204
TE150A-5a	150 °C 加热生长	230 °C	0.702

一定范围内,加热环境温度越高,CdTe 峰半高宽越小,晶向越一致,晶体质量越好,且达到一定温度时效果特别明显;退火处理可以促使 CdTe 内部原子重排,趋于一致晶向,进一步提高晶体质量。

4 结 论

常规蒸发生长得到的 CdTe 钝化膜不致密,黏附性差,呈柱状多晶结构。直接退火处理可以消除多晶,提高晶体质量;但是会在钝化层中形成孔洞,降低钝化质量,在 CdTe/HgCdTe 界面 Hg 富集,形成能带陷阱,影响器件性能。改进生长方式,在加热环境中进行,可以得到致密的、单晶的 CdTe 钝化层,并能有效地减少 HgCdTe 表面悬挂键,抑制 Hg 富集,晶体质量显著提高。在一定范围内,随着加热温度升高,晶体质量更好,之后的退火处理可以进一步改善 CdTe 钝化层质量。

参考文献:

- [1] Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: history, status, and outlook[J]. Rep. Prog. Phys, 2005, 68(10): 2267 - 2336.
- [2] Nemirovsky Y, Burstein L, Kidron I. Interface of p-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ passivated with native sulfides[J]. Appl. Phys, 1985, 58(1): 366 - 373.
- [3] Kumar V, Pal R, Chaudhury P K, et al. A CdTe passivation process for long wavelength infrared HgCdTe photo-detectors[J]. Electron. Mater, 2005, 34(9): 1225 - 1229.
- [4] Yuan S, He L, Yu J, et al. Infrared photoconductor fabricated with a molecular beam epitaxially grown CdTe/HgCdTe heterostructure[J]. Appl. Phys. Lett., 1991, 58(9): 914 - 916.
- [5] Ariel V, Garber V, Rosenfeld D, et al. Electrical and structural properties of epitaxial CdTe/HgCdTe interfaces[J]. Electron. Mater, 1995, 24(9): 1169 - 1174.
- [6] Sarusi G, Cinader G, Zemel A, et al. Application of CdTe epitaxial layers for passivation of p-type $Hg_{0.77}Cd_{0.23}Te$ [J]. Appl. Phys, 1992, 71(10): 5070 - 5076.
- [7] Overwijk M H F, Van den Heuvel F C, Bulle-Lieuwma C W T. Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam[J]. Vac. Sci. Technol. B, 1993, 11(6): 2021 - 2024.
- [8] Sheng J, Wang L, Lux G E. SIMS characterization of HgCdTe and related II - VI compounds[J]. Electronic Materials, 1996, 25(8): 1165 - 1171.