

文章编号: 1672-8785(2021)02-0021-08

碲镉汞表面钝化研究进展

戴永喜 吴立明 祁娇娇 刘世光

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 碲镉汞(MCT)红外探测器近些年的发展非常迅速。随着相关技术的不断进步, 对探测器的要求也越来越高。MCT 探测器的表面对杂质、缺陷、损伤、温度等因素非常敏感, 而器件的很多性能直接由其表面的性质决定, 因此 MCT 材料表面的钝化被看成是红外探测器制备的关键工艺之一。为了提高器件表面的稳定性, 最常用的方法就是对 MCT 材料表面进行钝化处理。主要介绍了几种常见的 MCT 材料表面钝化方法, 然后结合国内外文献重点介绍了常见的介质膜钝化方法, 并对以后的工作进行了展望。

关键词: 碲镉汞; 红外探测器; 钝化

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.02.004

Research Progress on Surface Passivation of Mercury Cadmium Telluride

DAI Yong-xi, WU Li-ming, QI Jiao-jiao, LIU Shi-guang

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

Abstract: HgCdTe (MCT) infrared detectors have achieved very rapid development in recent years. With the continuous progress of related technology, the requirements for detectors are getting higher and higher. The surface of the MCT detector is very sensitive to factors such as impurities, defects, damage and temperature. Many performances of the device can be directly determined by the properties of its surface, so the passivation of the surface of the MCT material is regarded as the key process for the preparation of infrared detectors. In order to improve the surface stability of the device, the most commonly used method is to passivate the surface of the MCT material. This article mainly introduces the common passivation methods on the surface of MCT materials, focuses on the common dielectric film passivation methods combined with domestic and foreign literature, and prospects for future work.

Key words: mercury cadmium telluride; infrared detector; passivation

0 引言

红外探测器在近些年取得了快速的发展, 已经从原来的第一代(单元器件)发展到了第三

代。第三代红外探测器具有高性能、高分辨率、多波段探测等主要特点。MCT 三元系合金材料的禁带宽度可调, 探测波长可以覆盖 1

收稿日期: 2020-09-18

作者简介: 戴永喜(1991-), 男, 山东临沂人, 硕士, 主要从事碲镉汞探测器研究。

E-mail: BJUTYXD@163.com

~3 μm 、3~5 μm 、8~14 μm 三个重要的红外波段。MCT 材料的电子有效质量小, 本征载流子浓度低, 所以由其制成的 MCT 探测器具有噪声低、探测率高、响应速度快和响应频带宽等优点。这使 MCT 成为主要的红外探测器材料。在制备 MCT 器件的过程中, 材料表面钝化对器件性能的影响很大。因此, MCT 材料表面钝化是红外探测器制备的关键工艺之一。本文主要介绍常用的 MCT 材料表面钝化方法, 并对以后的工作进行展望。

1 研究现状

MCT 红外探测器在近些年得到了快速发展, 但 MCT 材料本身的物理化学性质不稳定, 禁带宽度较窄(0.1~0.4 eV), 仅为 Si 材料的十分之一。另外, MCT 材料本身的 Hg-Te 键较脆弱, 容易断开。断开以后, 材料内部的 Hg 会逸出。因此, 材料表面会出现大量的 Hg 缺陷。而且 MCT 表面经过处理后若在空气中暴露, 则容易被氧化而生成氧化物。Varesi J B 等人^[1]研究发现, 该氧化物的主要成分为 TeO_2 和 CdO , 且会直接影响器件性能, 因此 MCT 材料表面不能与外界直接接触。目前用于阻止其表面直接接触外界的常用方法是对 MCT 表面进行钝化处理。国内外的许多科研小组^[2-4]对 MCT 材料表面钝化进行了大量研究, 并取得了不错的成果。

通过研究 MCT 材料的物理化学及电学性质发现, 用于该材料的钝化膜需满足以下几个条件: (1) 化学性质稳定, 结构致密; (2) 热稳定性和绝缘性要好; (3) 具有合适的介电常数和折射率; (4) 能够在低温下生长, 且生长过程中不会引起 MCT 晶体的晶格变化; (5) 具有较低的界面态密度和表面固定电荷密度。

目前, MCT 表面钝化方法主要分为两大类: 第一类是生长自身钝化膜; 第二类是生长较厚的介质膜并将其作为钝化膜。

2 生长自身钝化膜的钝化方法

生长自身钝化膜的钝化方法主要有阳极氧

化法、阳极硫化法、阳极氟化法等几种常见方法。

2.1 阳极氧化法

阳极氧化法是一种电化学方法, 也是一种湿法极化处理。把 MCT 作为阳极, 室温下在 0.1 M 的 KOH 溶液(90% 的乙二醇和 10% 的去离子水)中进行表面钝化^[5]。在钝化过程中, MCT 表面处的 Hg-Te 和 Cd-Te 悬挂键被打断^[6], 生成较稳定的氧化物。经研究发现, 所生成钝化膜的主要氧化物为 CdTe_2O_3 和 CdTe_2O_5 。阳极氧化法比较简单, 且重复性强。钝化层中的正电荷密度较高($5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)。由于过高的正电荷密度可以使 MCT 有电子积累, 该钝化层适用于 n 型 MCT 探测器的表面钝化。但阳极氧化法所生成膜层的热稳定性较差。超过 75 $^{\circ}\text{C}$ 时, 膜内固定电荷密度和表面电导会增加, 从而影响整个器件的性能^[7]。

2.2 阳极硫化法

以阳极氧化为根据, Nemirovsky Y 等人^[8]提出了阳极硫化法。他们利用无水硫化钠进行表面钝化, 所生成的阳极硫化膜的主要成分为 CdS 和 HgS (约为 7:3)。该硫化膜的热稳定性比阳极氧化膜高, 但一般也不应超过 95 $^{\circ}\text{C}$ 。用阳极硫化法生成的钝化膜的固定电荷密度较低, 因此可以作为 p 型 MCT 探测器的表面钝化膜层。

2.3 阳极氟化法

与前面介绍的阳极氧化法相似, 阳极氟化法采用 KF 溶液。所产生的钝化膜成分比较复杂, 主要为 CdF_2 。与阳极氧化法和阳极硫化法相比, 用该方法生成的钝化膜的热稳定性较好, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 时依然保持良好的稳定性^[9]。但 KF 溶液的配比比较麻烦, 且该溶液对操作人员的危害较大。因此, 从安全性能来说, 阳极氟化法不是一种好的钝化方法。

上述几种生长自身钝化膜的钝化方法各有优缺点。从热稳定性来看, 阳极氟化法比阳极氧化法和阳极硫化法更好一些; 从安全性能来

看, 阳极氧化法似乎更佳。但每一种钝化方法都存在各自的优缺点。从目前的结果来看, 它们都不是理想的 MCT 钝化方法。

3 几种常用的介质膜钝化方法

常用的介质膜钝化方法主要利用 ZnS、CdTe、CdTe/ZnS、SiN_x、SiO₂、SiO₂/Si₃N₄、CdS/CdTe 和 Al₂O₃ 等常见钝化膜系。

3.1 ZnS 钝化层

ZnS 是一种应用较早的 MCT 钝化膜系, 其生长方法主要有磁控溅射法、离子束溅射沉积法、热蒸发法等。ZnS 钝化层的厚度可根据实际工艺要求来加以调整。作为一种应用较早的 MCT 钝化层, ZnS 的自身优势比较明显, 比如介电常数适中, 绝缘性能优异, 红外波段透过率较高, 有负固定电荷以及可调节能带等。从另一个角度来看, ZnS 钝化膜层的热稳定性较高, 暴露在空气中时容易吸潮且易氧化; 工艺过程中会产生表面态, 从而影响器件的 $1/f$ 噪声。Deng Y 等人^[10]研究发现, 在不同的烘烤温度下, ZnS 单层的钝化效果不佳。图 1 所示为单层 ZnS 钝化与 CdTe/ZnS 双层钝化在不同烘烤温度下的 R-V 特性曲线^[10]。综合 ZnS 材料的性能来看, 单独使用 ZnS 钝化膜不是一种最佳的 MCT 钝化方法。但是在 MCT 增透方面, ZnS 是一个不错的选择, 它可以有

效地减少入射光的反射, 进而增大探测器的信号值。

3.2 CdTe 钝化层

CdTe 钝化层是目前 MCT 红外探测器使用最普遍的一种钝化层, 其生长方法主要有磁控溅射法、热蒸发法、MOCVD 法等。CdTe 的优势在于它与 MCT 材料的晶格常数相似 (CdTe 的晶格常数为 $6.48 \text{ \AA}$, MCT 的晶格常数为 $6.46 \sim 6.48 \text{ \AA}$)。CdTe 钝化层与 MCT 材料表面的粘附性较高, 不易脱落。Cd 的热稳定性和绝缘性较好, 表面固定电荷面密度约为 50 cm^{-2} 。CdTe 是一种典型的直接带隙半导体。但是在 MCT 表面钝化一层 CdTe 后会产生富含 Te 的化合物。当完成钝化及后续热处理时, 在显微镜下可观察到材料表面有物质析出。这种析出物或许是 Te 的化合物。它的存在会使器件的盲元增多, 从而影响器件性能。因此, 单层 CdTe 膜层也不是最佳的 MCT 钝化方法。

3.3 CdTe/ZnS 双膜层

在进一步研究 MCT 钝化之后, Sun T 等人^[11]研究发现 CdTe/ZnS 双膜层更适合 MCT 钝化层。选择 CdTe/ZnS 双层钝化膜层, 就是利用了 CdTe 较好的界面特性和 ZnS 较好的介电特性。与单层 ZnS 钝化层相比, 双层 CdTe/

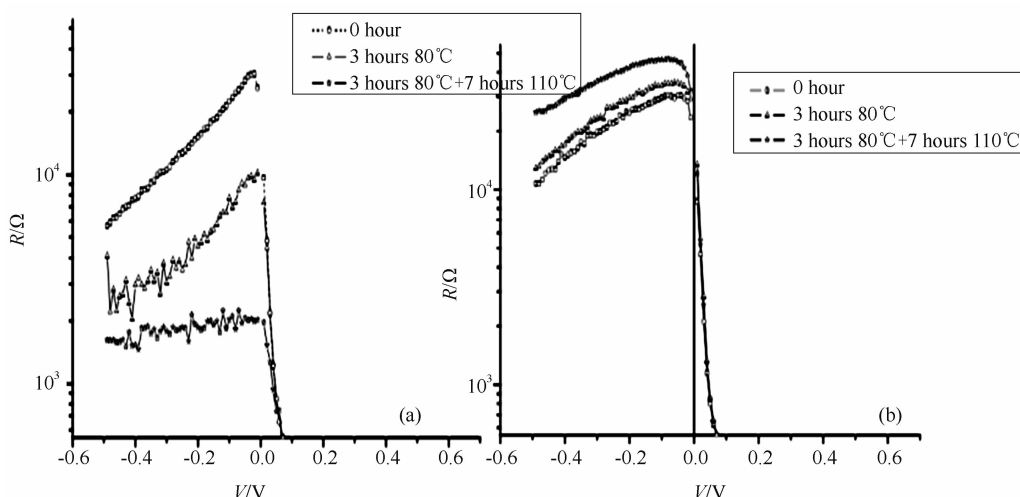


图 1 (a) ZnS 钝化在不同烘烤温度下的 R-V 特性曲线; (b) CdTe/ZnS 双层钝化在不同烘烤温度下的 R-V 特性曲线

ZnS 钝化层的缺陷更少。孙涛等人^[12]利用 X 射线中的倒易点阵技术(RSM)研究发现,在单层 ZnS 钝化层的 MCT 外延层上存在大量缺陷,使器件表面产生较大的表面漏电流和 $1/f$ 噪声。图 2 为 ZnS 单层钝化的倒易空间图^[12],图 3 为 CdTe/ZnS 双层钝化的倒易空间图^[12]。由图 2 可知,钝化完的衍射圆在 OY 方向上轻微展宽,说明钝化后在 MCT 表面上产生了缺陷。图 3 显示,钝化前后衍射圆无明显展宽,说明 MCT 呈现较好的晶格完整性。通过对比发现,双层钝化层的钝化效果更好。

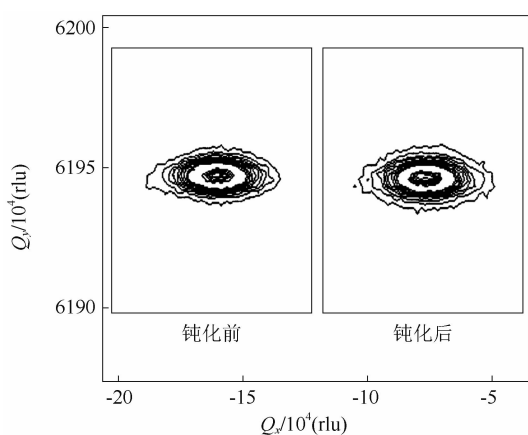


图 2 ZnS 单层钝化前后的 RSM 图

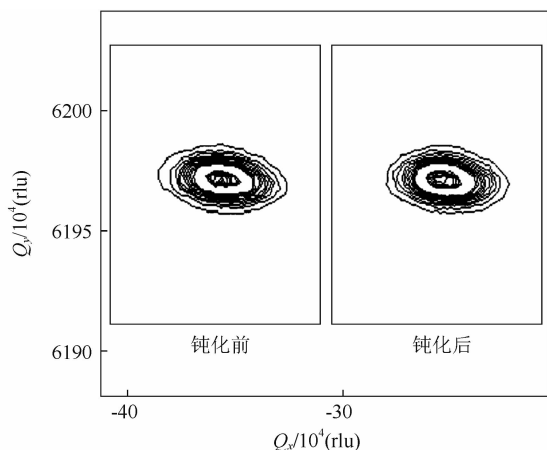


图 3 CdTe/ZnS 双层钝化前后的 RSM 图

杨朝臣等人^[13]研究发现, CdTe/ZnS 双层钝化层可以有效地减小长波碲镉汞器件的表面漏电流,从而实现良好的反向结特性。图 4 所示为 CdTe/ZnS 双层钝化时 MCT 长波线列的 I-V 特性曲线^[13]。可以看出,线列各像元随所加偏压变化的一致性较好。反向偏压从 0 V 变

化到 -0.05 V 的过程中,线列的动态阻抗不断上升;在阻抗达到最大值后,反向偏压从 -0.05 V 变化到 -0.5 V 时,动态阻抗的下降趋势变得不明显,基本没有变化。这种现象说明器件的反向结特性很好。当反向偏压从 0 V 到 -0.5 V 变化时,暗电流密度的上升趋势也不明显,说明器件的表面漏电流很小。从电学性能来看, CdTe/ZnS 双层钝化是一种合适的钝化方法。

3.4 CdS/CdTe 双层钝化层

CdS 材料的禁带宽度为 2.45 eV, CdS 薄膜的热稳定性较好。Licausi N 等人^[15]尝试将 CdS/CdTe 双层介质膜作为 MCT 的钝化层,通过化学气相沉积法沉积 CdS,并用 ALD 设备生长 CdTe 膜层。图 5 为不同钝化层的少子寿命对比图^[15]。通过对无钝化层、CdS 单层钝化层、CdS/CdTe 双层钝化层三种情况进行对比试验,发现 CdS/CdTe 双层钝化层可以显著提高少数载流子寿命,且在 77 K 下效果更加明显。

3.5 SiN_x 钝化层

Zhang J 等人^[16]对用于 MCT 材料表面钝化的 SiN_x 薄膜进行了研究。在衬底温度相对较低的情况下,用等离子体增强化学气相沉积(ICPECVD)系统沉积具有高致密度和低离子能量的 SiN_x 薄膜。经研究发现,具有高 [Si-H] 和低 [N-H] 键浓度的 SiN_x 薄膜更适于 MCT 钝化层。SiN_x 膜层可以有效阻止水汽和可移动离子的扩散,保护芯片免受潮气、划伤和沾污的影响。另外, SiN_x 也是一种很好的绝缘介质,其结构致密、硬度大,介电强度高,化学稳定性好。所以单从稳定性来说, Si₃N₄ 是一种较好的钝化层,可以保证器件的稳定运行。

3.6 SiO₂ 钝化层

SiO₂ 是一种较常见的钝化层。一般采用等离子增强化学气相沉积、磁控溅射等方法生长 SiO₂ 薄膜。SiO₂ 的绝缘性和抗腐蚀性较好,介电常数约为 4.0 。但 SiO₂ 的吸水性较强,与大气中的水蒸气反应后会影

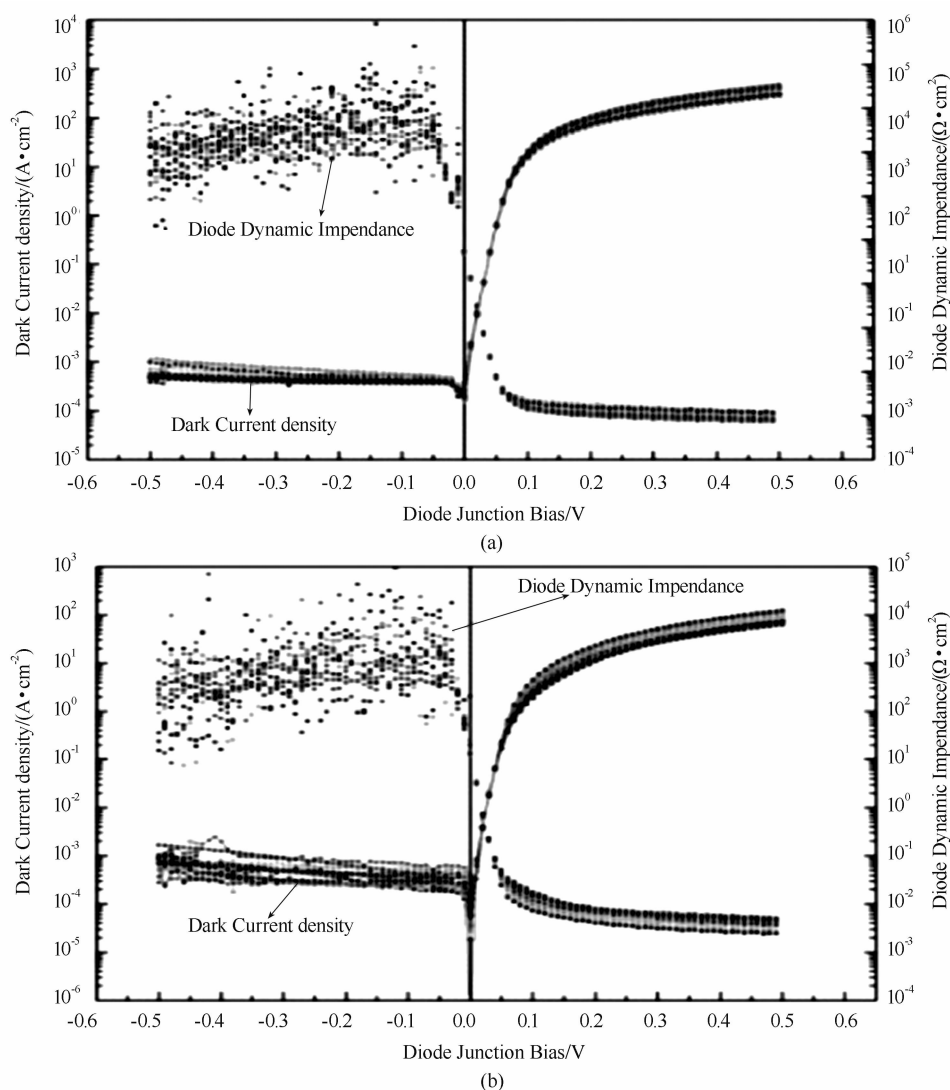


图 4 CdTe/ZnS 双层钝化时 MCT 长波线列的 I-V 特性曲线

膜层容易脱落, 且脱落后无法保护芯片, 导致器件运行不稳定。因此, 单独将 SiO_2 作为 MCT 钝化层的方法未被广泛应用。

3.7 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合钝化层

经进一步研究后, Ovsyuk V N、Voitsekhovskii A V 等人^[17-18]发现, $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合钝化层可以用作 MCT 钝化层。 SiO_2 和 Si_3N_4 两种膜层都可以用等离子体化学气相沉积法 (PE-CVD) 来生长。生长 SiO_2 时, 通入 SiH_4 和 N_2O 两种气体; 生长 Si_3N_4 时, 通入 SiH_4 、 N_2O 、 NH_3 三种气体。使用 SiH_4 和 N_2O 的混合气体, 生长钝化膜层。轰击到 MCT 表面的离子的动能小于 20 eV, 所以对该表面几乎没

有损伤^[19]。但是生长钝化层的过程中需要用到 SiH_4 和 NH_3 等易燃易爆的危险气体。工艺过程有一定的危险性, 并且还要进行尾气处理, 较为繁琐。因此, 该方法在大量的生产工艺中未被广泛应用。

3.8 CdTe/ Al_2O_3 钝化层

Voitsekhovskii A V、Fu R 等人^[20-21]在研究中发现, Al_2O_3 薄膜也符合用作 MCT 红外探测器的钝化层材料的条件。作为钝化层来讲, Al_2O_3 薄膜是一种高硬度化合物, 其 Al-O 键结合能力强, 抗腐蚀性能好, 化学性质稳定。 Al_2O_3 薄膜具有良好的绝缘性能, 其介电常数适中 (约为 8.1), 与 ZnS 的介电常数 (约为

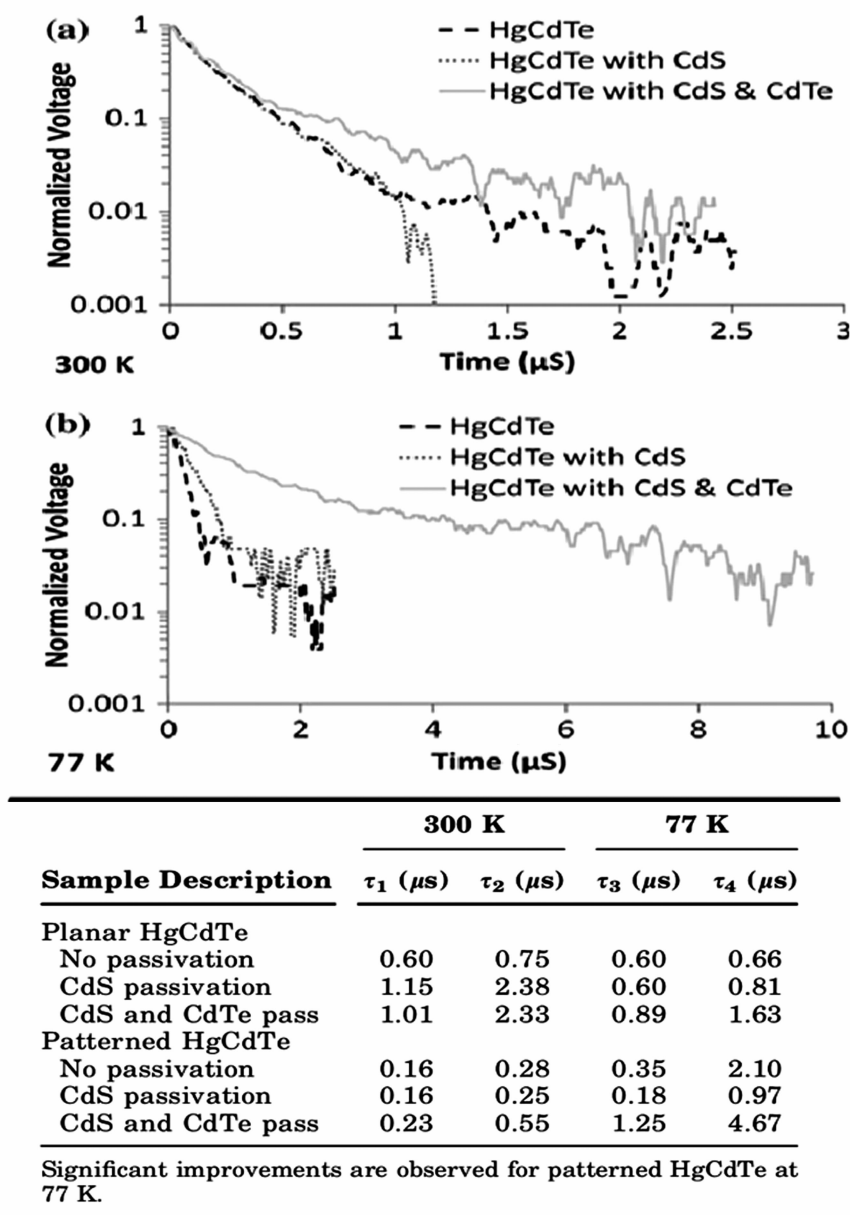


图 5 不同钝化层的少数载流子寿命

8.3)相近,比 SiO_2 薄膜的介电常数(约为4.0)高。除此之外, Al_2O_3 还具有低漏电流等优点。对于纯度要求很高的 Al_2O_3 来说,可用阳极氧化法等电化学方法沉积 Al_2O_3 薄膜。同时应用更多的是磁控溅射、等离子增强原子层沉积等多种方法,可选择的生长方法较多。随着研究的进一步深入,Voitsekhovskii A V等人通过制作MIS器件来测试C-V特性,以表征 Al_2O_3 钝化层的钝化效果。在MIS器件结构中,在HgCdTe与 Al_2O_3 之间生长了一层厚度

约为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的CdTe打底层(测试结果见图6)^[20]。在偏置电压较小的变化范围内,没有发生磁滞现象。在零偏压下会出现堆积现象。随着偏置电压的增大,当增加到10 V时,磁滞现象开始出现,但不会发生透过CdTe膜层的电荷转移现象。当采用CdTe/ Al_2O_3 双层钝化层时,探测器的性能变得稳定。因此, Al_2O_3 适合作为MCT探测器的钝化层。我们认为 Al_2O_3 钝化层是未来MCT钝化的研究方向。但就目前来说, Al_2O_3 薄膜钝化器件的烘

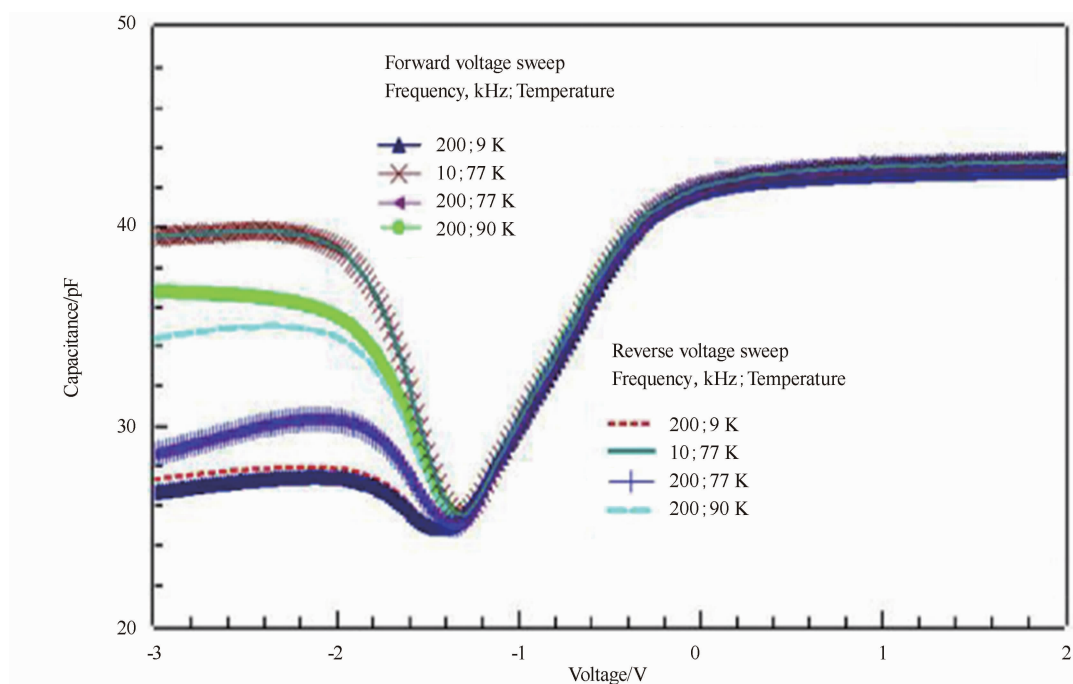


图 6 基于 CdTe/Al₂O₃ 双层钝化层制作的 MIS 结构在不同频率与不同温度下的 C-V 测试结果

烤性能与 CdTe/ZnS 器件有一定差距,且在台面钝化中也存在许多问题,值得我们作进一步研究。

4 总结

钝化层的选择会直接影响器件性能。到目前为止, CdTe/ZnS 复合钝化层是钝化效果较好、应用最广泛的一种 MCT 钝化层体系。但随着研究的进一步深入,该钝化层的问题也越来越突出。在器件测试结果的分析过程中发现了由噪声引起的零散盲元。经进一步研究可知,这些盲元是由芯片面阵的局部钝化失效引起的。MCT 钝化膜系的未来发展方向多种多样,其中 Al₂O₃ 薄膜由于性能优越可作为 MCT 钝化的重点研究方向。采用 MBE 法或者原子层沉积技术在 MCT 表面上沉积 CdTe/Al₂O₃ 薄膜并将其作为钝化层。但目前的试验结果表明, Al₂O₃ 薄膜钝化器件的烘烤稳定性低于 CdTe/ZnS 薄膜钝化器件。因此,如何优化 Al₂O₃ 薄膜的生长工艺,使其达到更好的钝化效果,仍是我们需要解决的问题。同时,表面钝化工艺的进步也需要我们对 MCT 材料进行更加深入的研究。

参考文献

- [1] Varsei J B, Benson J D, Jaime-Vasquez M, et al. Investigation of MCT Surface Films and Their Removal [J]. *J Electron Mater*, 2006, **35**(6): 1443-1448.
- [2] Banerjee S, Su P Y, Dahal R, et al. Surface Passivation of MCT Using Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of CdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8): 2624-2628.
- [3] Bubulac L O, Tennant W E, Bajaj J, et al. Characterization of CdTe for MCT Surface Passivation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1175-1182.
- [4] Zhang J, Umanamembreno G A, Gu R J, et al. Investigation of ICPECVD Silicon Nitride Films for MCT Surface Passivation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(9): 2990-3001.
- [5] Catagnus P C, Baker C T. Passivation of Mercury Cadmium Telluride Semiconductor Surfaces by Anodic Oxidation: US3977018 [P]. 1976-08-24.
- [6] Makky W H, Siddiqui A. Growth, Composition and Surface Structure of Hg_{1-x}Cd_xTe Plasma Oxides[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1986, **4**(6): 3169-3173.

- [7] White A M. In of Surface-Properties on Minority Carrier Lifetime and Sheet Conductance in Semiconductors [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1981, **14**(1): L1-L3.
- [8] Nemirovsky Y, Burstein L. Anodic Sulfide on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. *Applied Physics Letter*, 1984, **44**(4): 443.
- [9] Mainzer N, Weiss E, Laser D, Shaanan M. Effects of Anodic Fluorine-Oxide on the Thermal-Stability of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Photoconductive Arrays [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1989, **7**(2): 460.
- [10] Deng Y, Ying F, Cheng X G, et al. Vacuum-baking Effects on the I-V Characteristics of LWIR HgCdTe Photodiodes With Different Passivation [C]. *SPIE*, 2009, **7158**: 715808.
- [11] Sun T, Li Y, Chen X, et al. The Dark Current Mechanism of MCT Photovoltaic Detector Passivated by Different Structure [C]. *SPIE*, 2005, **5640**: 26-33.
- [12] 孙涛, 陈国兴, 胡晓宁, 等. MCT 长波光伏探测器的表面漏电流及 $1/f$ 噪声研究 [J]. *物理学报*, 2005, **54**(7): 3357-3362.
- [13] 杨朝臣, 张冰洁, 杜宁, 等. CdTe/ZnS 双层钝化碲镉汞长波探测器的制备与研究 [J]. *激光与红外*, 2018, **48**(9): 1118-1122.
- [14] Zhang X C, Zheng G Z, Guo S L, et al. Interface Electrical Characteristics of Passivation Films on MCT [C]. *SPIE*, 1998, **3175**: 31750H.
- [15] Licausi N, Rao S, Bhat I. Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of CdS and Atomic Layer Deposition of CdTe Films for MCT Surface Passivation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1668-1673.
- [16] Zhang J, Umana-membreno G A, Gu R, et al. Investigation of ICPECVD Silicon Nitride Films for MCT Surface Passivation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(9): 2990-3001.
- [17] Ovsyuk V N, Yartsev A V. Analysis of Voltage-capacitance Curve of MIS-structure Based on n-and p-MBE MCT [C]. *SPIE*, 2007, **6636**: 663617.
- [18] Voitsekhovskii A V, Nesmelov S N, Dzyadukh S M. Hysteresis Phenomena in MIS Structure Based on Graded-gap MBE MCT With a Two-layer Plasma-chemical Insulator $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ [J]. *Russian Physics Journal*, 2015, **58**: 540-551.
- [19] Singh R, Gupta A K, Chhabra K C. Surface Passivation of Mercury-Cadmium-Telluride Infrared Detectors [J]. *Defence Science Journal*, 1991, **41**(3): 205-239.
- [20] Voitsekhovskii A V, Nesmelov S N, Dzyadukh S M, et al. Electrical Characterization of Insulator-semiconductor Systems Based on Graded Gap MBE MCT with Atomic Layer Deposited Al_2O_3 Films for Infrared Detector Passivation [J]. *Vacuum*, 2018, **158**: 136-140.
- [21] Fu R, Pattison J, Chen A, et al. Mercury Cadmium Telluride (MCT) Passivation by Advanced Thin-Conformal Al_2O_3 Films [C]. *SPIE*, 2012, **8353**: 83532I.

(上接第 20 页)

- [29] Izhnin I I, Mynbaev K D, Voitsekhovsky A V, et al. Arsenic Implantation-induced Defects in HgCdTe Films Studied with Hall-effect Measurements and Mobility Spectrum Analysis [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, **98**: 230-235.
- [30] Bonchuk O Y, Savytskyi H V, Izhnin I I, et al. Nano-size Defect Layers in Arsenic-Implanted and Annealed HgCdTe Epitaxial Films Studied with Transmission Electron Microscopy [J]. *Applied Nanoence*, 2020, **10**: 4971-4976.