

文章编号: 1672-8785(2024)12-0019-07

CdTe/ZnS 膜层致密度对碲镉汞器件性能的影响研究

徐 港 戴永喜 何 斌 郑天亮 王 娇

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 采用 CdTe/ZnS 双层钝化工艺对长波 HgCdTe 衬底进行表面钝化及工艺优化, 并利用不同的工艺条件进行背面增透膜生长。通过对各工艺条件下制备的二极管器件膜层进行扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)、 $I-V$ 表征分析, 研究了不同工艺条件下沉积 CdTe/ZnS 膜层的致密度对器件性能的影响。结果表明, 致密度更高的 CdTe/ZnS 钝化膜层均匀, 具有更好的表面状态; 致密度更高的背面增透膜层附着力更强, 表面缺陷更少, 制备出的 LW640-15 探测器具有更高的性能。

关键词: 碲镉汞; 表面钝化; 背面增透; 致密度

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.12.003

Study on the Influence of CdTe/ZnS Film Density on the Performance of HgCdTe Devices

XU Gang, DAI Yong-xi, HE Bin, ZHENG Tian-liang, WANG Jiao

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

Abstract: The CdTe/ZnS double-layer passivation process was used to passivate the surface of the long-wave HgCdTe substrate and optimize the process, and different process conditions were used to grow the backside anti-reflection film. The film layers of the diode devices prepared under various process conditions were characterized by scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM) and $I-V$ curves, and the effect of the density of the CdTe/ZnS film layer deposited under different process conditions on the device performance was studied. The results show that the CdTe/ZnS passivation film layer with higher density is uniform and has a better surface state; the backside anti-reflection film layer with higher density has stronger adhesion and fewer surface defects, and the prepared LW640-15 detector has higher performance.

Key words: HgCdTe; surface passivation; backside anti-reflection; density

收稿日期: 2023-11-23

作者简介: 徐港(1997-), 男, 北京人, 硕士, 主要从事碲镉汞材料器件、硅基器件工艺方面的研究。

E-mail: 1148885276@qq.com

0 引言

随着红外技术近年来的不断进步以及在空间遥感方面的发展, HgCdTe 红外探测器已被广泛应用于卫星、遥感和夜视等相关领域, 尤其在导弹防御、导弹精确制导以及全球目标侦查与监视等国防体系中表现出明显优势。另外, 该探测器也广泛应用于地球资源探测、气象和自然灾害监测与预报等与国民经济发展相关的重大工程项目中^[1-3]。

HgCdTe 红外探测器的性能除了与材料性质相关外, 还取决于 HgCdTe 表面与钝化层之间的界面特征^[4]。暗电流对红外探测器的性能起着重要作用, 常被用作决定红外探测器性能的主要参数。暗电流有许多成因, 其中最重要的因素之一是表面产生电流。在表面处理和钝化过程中可能会在材料表面和钝化层界面处引入杂质、悬挂键以及晶体缺陷等, 诱导形成高密度的固定电荷、快界面态和慢界面态, 产生少数载流子的复合中心, 进而带来过剩的暗电流^[5]。

钝化前的表面处理会对钝化层的生长质量造成直接影响。一般用 Br₂/CH₃OH 腐蚀液对 HgCdTe 材料表面的氧化层进行选择性的腐蚀, 为钝化提供良好的界面环境, 减少表面复合中心的产生, 降低暗电流。由于 CdTe 的化学组分、晶格常数、晶体结构与 HgCdTe 接近且稳定性高, 同时 ZnS 具有良好的绝缘性, 因此 CdTe/ZnS 双层钝化技术一般用作理想的 HgCdTe 材料表面钝化手段^[6-8]。

热蒸发、磁控溅射和分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)技术都可以实现表面钝化薄膜的高质量沉积^[9-10]。但是, 目前先进的红外焦平面探测器大多采用高深宽比的微台面结构。热蒸发和 MBE 这两种沉积方式具有很强的方向性, 无法保证在高深宽比的微台面上实现均匀覆盖。用磁控溅射方式制备的钝化膜层均匀, 薄膜质量高, 被广泛应用。通过优化溅射功率、背景压力、生长温度等关键工艺参数, 可以降低表面钝化生长过程造成的损伤

以及生长过程中的热量积累, 获得低缺陷、高致密度的高质量复合钝化膜层^[11]。

本文用 Br₂/CH₃OH 腐蚀液对长波 HgCdTe 衬底进行表面处理, 然后采用 CdTe/ZnS 双层钝化工艺进行表面钝化及工艺优化, 另外采用不同的工艺条件进行了背面增透膜生长。通过对各工艺条件下制备的二极管器件膜层进行 SEM、AFM、*I-V* 特性曲线表征分析, 研究了不同工艺条件下沉积 CdTe/ZnS 膜层的致密度对器件性能的影响。测试分析表明, 致密度更高的 CdTe/ZnS 钝化膜层均匀, 内部无空洞现象出现, 密度高, 具有更好的表面状态; 更高致密度的背面增透膜层的附着力更好, 在液氮冲击下具有更佳表现; 高致密度膜层表面缺陷少, 制备出的 LW640-15 探测器在 795 mV 时实现 4.8 nA 的反向饱和电流和 99.86% 的有效像元率。

1 实验

利用液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)技术在 CdZnTe 基底上层生长长波 HgCdTe 材料的外延层后, 通过退火将导电类型为 p 型的 HgCdTe 材料转变为 n 型。接着通过磁控溅射在 HgCdTe 上层生长 CdTe/ZnS 双层表面钝化膜, 并在表面钝化后进行 p 型热退火处理。三组不同膜层生长条件下的样品参数如表 1 所示。优化工艺适当降低了溅射功率, 并提高了沉积过程中通入的 Ar 流量。

表 1 a、b、c 三组样品的关键工艺条件

	溅射功率/W	Ar 流量/sccm
a 组	150	25
b 组	80	25
c 组	80	35

生长钝化层后, 采用离子注入法在 HgCdTe 材料上形成 pn 结, 并利用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)刻蚀设备在 HgCdTe 以及钝化层表面刻蚀出金属电极的接触孔, 接着采用离子束沉积技术在刻蚀好的接触孔上淀积一定厚度的金属电极层, 完成图 1 所示的样品制备。然后利用 SEM 表

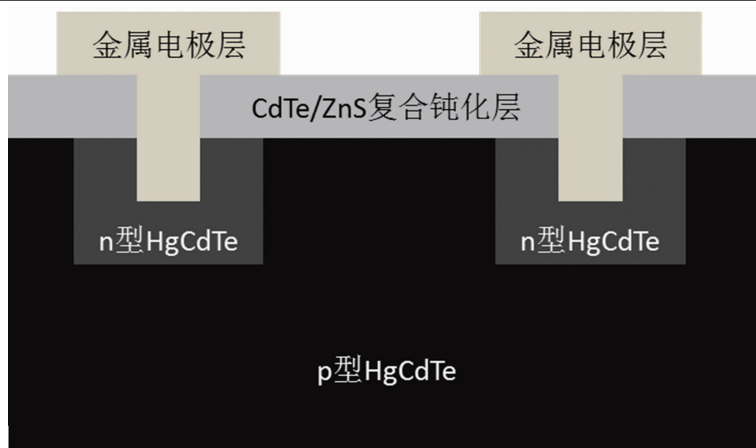


图 1 碲镉汞红外探测芯片的模型图

征样品的 CdTe/HgCdTe 界面特征, 并通过半导体参数测试仪采集器件的 $I-V$ 特性曲线。

基于不同的工艺条件, 在去除 CdZnTe 衬底后的 HgCdTe 背面溅射生长 ZnS 增透膜层, 利用 AFM 进行表面粗糙度测试, 并采用液氮冲击实验方法进行膜层附着力检验。将样品完全浸入液氮环境 1 min 后, 拿出并马上使用氮气枪持续吹 1 min, 记为 1 次液氮冲击实验过程。对样品反复进行 30 次液氮冲击实验过程后, 记录表面膜层状态。

2 实验结果与讨论

2.1 溅射功率和 Ar 流量对膜层生长速率的影响

在磁控溅射生长 CdTe/ZnS 复合钝化膜层的过程中, 溅射功率和 Ar 流量是影响膜层质量的关键因素^[12-13]。其中, 溅射功率的大小会影响发生辉光放电的区域、被溅射离子携带的能量、膜层的整体均匀性和粘附力等工艺变量。过高的溅射功率使得高能溅射离子轰击材料表面而产生损伤。这是 HgCdTe 器件钝化层生长后表面暗电流的主要来源。Ar 流量改变会引起 Ar 分压、靶电压、真空度等参数随之变化, 影响膜层沉积质量。

实验过程中, 控制 Ar 流量、靶基距、温度和磁场等主要溅射参数, 使其保持一致; 只调整溅射功率, 进行结果对比, 从而获得磁控溅射功率与膜层沉积速率之间的关系。如图 2 所示, 溅射功率从 70 W 升高到 90 W 的过程

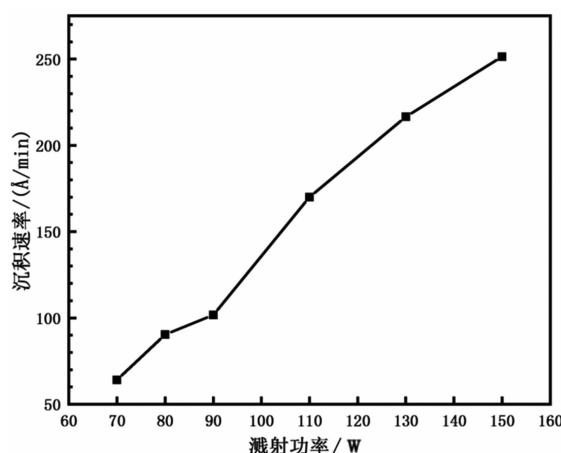


图 2 溅射功率与沉积速率的关系

中, 膜层沉积速率随溅射功率的升高而逐渐加快。这是因为氩气的电离程度随溅射功率升高而升高, 更多的靶材原子在电离过程中被碰撞出来, 溅射速率也随之提升。同时, 携带更高能量的靶材原子在基片上沉积, 增加了靶材原子溅射到基片上的密集程度, 使得整体成膜质量提高。当溅射功率从 90 W 升高到 150 W 时, 膜层沉积速率进一步加快。这是因为随着靶材原子轰击基片时携带能量提高, 基片温度提升, 使得膜层沉积速率提高, 但是过快的沉积速率可能会降低膜层质量^[14]。

当其他工艺参数不变而只改变 Ar 流量时, 得到 Ar 流量与沉积速率的关系图(见图 3)。其中, 沉积速率随通入 Ar 流量的增大而减小, 并且 Ar 流量在 25 sccm 以上时减小趋势加快。这是因为当 Ar 流量在 25 sccm 以下时, 通入 Ar 整体流量较小, 可以电离出的 Ar^+ 很少,

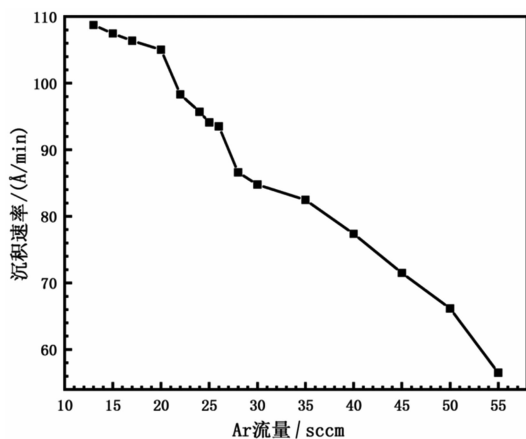


图 3 Ar 流量与沉积速率的关系

溅射速率过低时甚至无法辉光放电。当 Ar 流量从 13 sccm 提高到 25 sccm 时, 气体分子与靶材原子的碰撞次数增多, 靶材原子损失能量增大, 致使靶材原子与基片的吸附能变小、沉积速率降低。当 Ar 流量从 25 sccm 提高到 55 sccm 时, 由于腔室内的气体分子数量大大增多, 靶材原子与气体分子的碰撞过程会损失大量能量, 使得靶材原子与基片的吸附能过小, 甚至无法到达基片, 导致沉积速率大大降低^[15]。

2.2 膜层致密度对 CdTe/HgCdTe 界面特性的影响

为了观察 CdTe/HgCdTe 界面特征, 采用聚焦离子束与扫描电镜对不同溅射功率下生长膜层的表面形貌进行了表征。从图 4 中可以看出, 膜层的表面形貌为大小较均匀且形状无规则的球形颗粒状, 表现出明显的“岛状”形貌。由此可以确定, 通过磁控溅射沉积的 CdTe/ZnS 膜层的生长模式是“岛状”堆叠。处于辉光放电区域中的粒子, 在电场的加速作用下到达碲镉汞材料表面, 然后被吸附在材料表面的能量谷底成核, 逐渐凝聚生长成小岛。随着磁控溅射沉积时间延长, 独立的小岛又相互兼并连通, 最终合并为整体并形成膜层。

如图 4(a) 所示, 溅射功率为 150 W 时, 膜层表面颗粒形成的“岛状”团簇极不规律, 颗粒间隙大小不一且均匀性差, 部分区域的颗粒间隙大小出现急剧变化, 膜层表面出现“花

斑”现象。当溅射功率从 150 W 减小到 80 W 时, 如图 5(b) 所示, 球形颗粒尺寸逐渐减小且膜层更加致密, 膜层表面状态正常。这是因为更高的溅射功率使得辉光放电区域的氩气离子化率增大, 溅射粒子具有的能量急剧增大, 导致溅射速率过快。溅射到 HgCdTe 表面处的粒子未能充分迁移进入晶格位置, 使得 CdTe 膜层较为疏松。同时由于溅射产生的粒子能量非常高, 会对材料表面造成过高的能量轰击, 导致基片温度急速升高, 引起一定的反溅射现象, 也会造成表面膜层的致密度降低, 使样品表面形成空洞、位错、位错团等缺陷。

图 5 为不同 Ar 流量生长膜层在聚焦离子束与扫描电镜下的 CdTe/HgCdTe 界面截面图。如图 5(a) 所示, 通入 Ar 流量为 25 sccm 时, CdTe/HgCdTe 之间的界面清晰, 界面结合状态差且存在大量空洞。而如图 5(b) 所示, 通入 Ar 流量增加到 35 sccm 时, CdTe/HgCdTe 界面不明显, 界面结合状态好且无空洞现象出现。这是由于通入 Ar 流量过大时, 膜层溅射速率快, 溅射原子未能充分迁移, 导致膜层中伴随产生大量微型空洞, 降低了膜层的致密度。严重时微型空洞还会发生合并, 形成较大的空洞, 产生界面固定电荷和界面态, 影响器件的性能^[16]。

采用不同的工艺条件溅射生长 ZnS 增透膜层, 通过 AFM 对优化前后钝化工艺制备的膜层表面进行分析(结果见图 6)。使用常规工艺生长膜层的粗糙度 R_a 为 1.12 nm, 而用优化工艺生长膜层的粗糙度 R_a 为 2.93 nm。测试结果表明, 适当降低溅射功率、提高通入 Ar 流量可以降低膜层粗糙度, 提高致密度。

液氮冲击实验中, 原工艺条件下生长的增透膜在 30 次内发生鼓起、膜层脱落等现象, 而优化后的工艺在 30 次后依然保持正常状态。另外, 对不同生长温度下溅射的背增透膜层进行液氮冲击实验后发现, 生长温度过高、温度波动剧烈都会导致膜层致密度异常, 发生膜层脱落现象, 即更高致密度的背面增透膜层的附

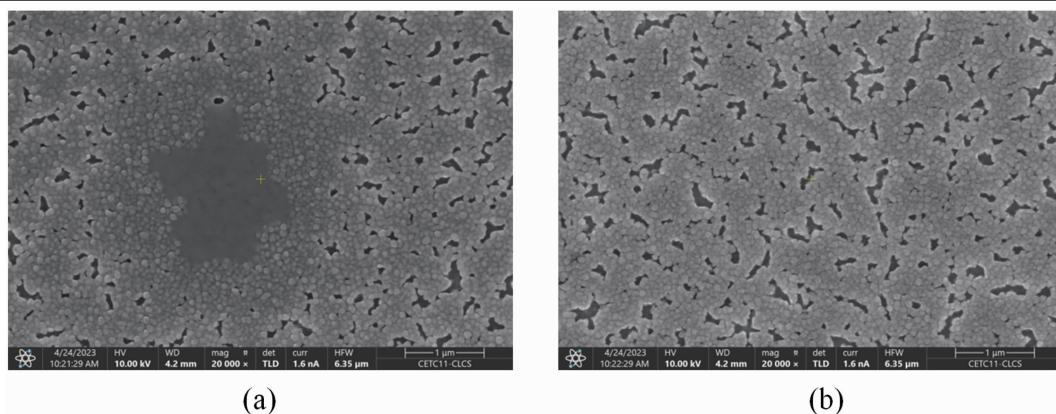


图 4 不同溅射功率生长膜层在聚焦离子束与扫描电镜下的表面形貌:(a) 150 W;(b) 80 W

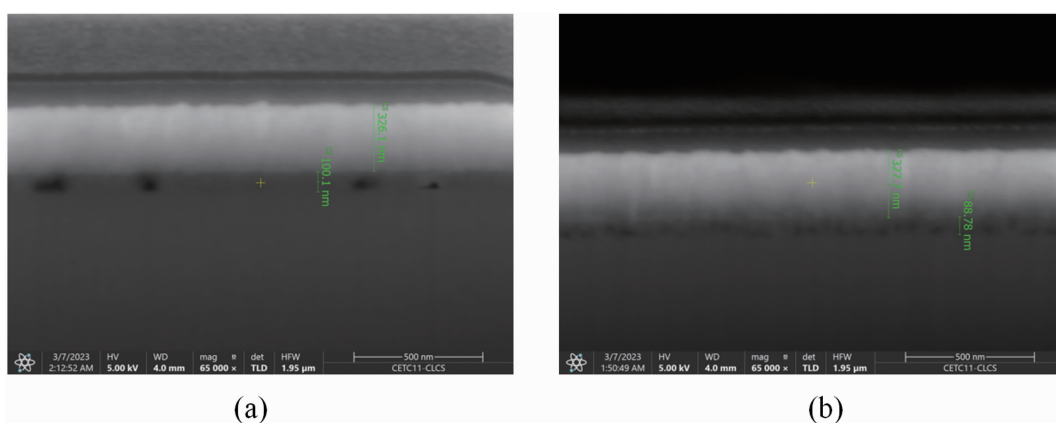


图 5 不同 Ar 流量生长膜层在聚焦离子束与扫描电镜下的界面截面图:(a) 25 sccm;(b) 35 sccm

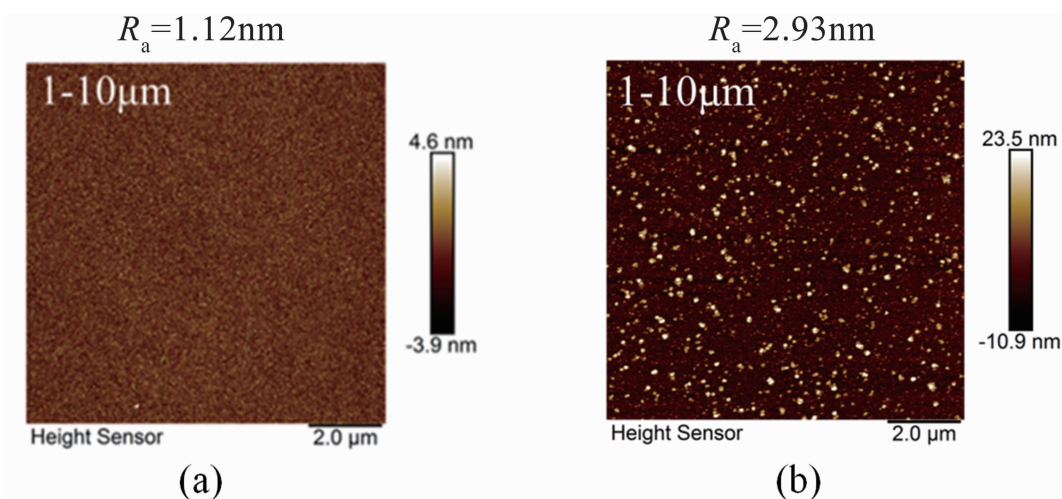


图 6 不同工艺生长膜层在 AFM 下的粗糙度:(a)常规工艺;(b)优化工艺

着力更好,在液氮冲击下具有更好的表现。这是因为适当降低溅射功率、升高衬底温度可以减慢膜层的生长速率,使得沉积到高温表面的原子充分迁移至晶格位置,显著改善晶格结构有序度,增强膜层的致密度,加大靶材原子

与基片的附着力^[17]。

2.3 膜层致密度对探测器 $I-V$ 曲线、盲元数量的影响

采用优化前后的工艺参数进行 CdTe/ZnS 复合钝化膜层表面钝化和 ZnS 背面增透膜生

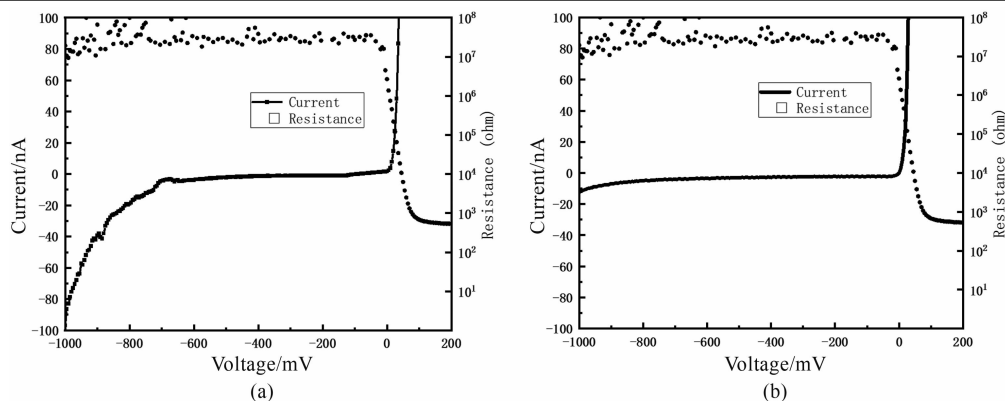


图 7 基于不同工艺生长膜层制备探测器的 I - V 曲线：(a)常规工艺；(b)优化工艺

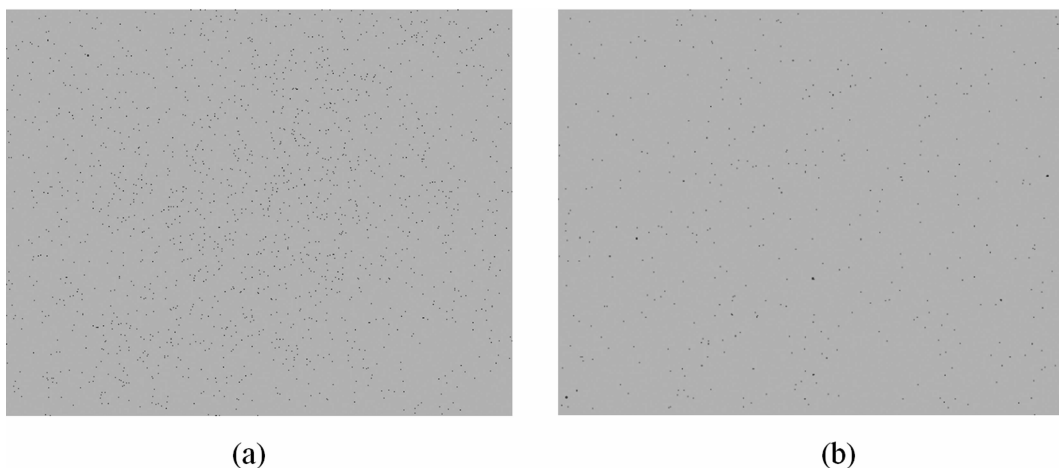


图 8 用不同工艺生长膜层制备的 LW640-15 探测器的盲元图：(a)常规工艺；(b)优化工艺

长, 然后使用半导体参数仪测得 77 K 下制备的 HgCdTe 红外探测器的 I - V 曲线(见图 7)。如图 7(a)所示, 优化前反向平坦电压为 705 mV, 反向饱和电流为 4.9 nA; 如图 7(b)所示, 优化后反向平坦电压为 795 mV, 反向饱和电流为 4.8 nA。pn 结的反向击穿电压通常与 pn 结两端的掺杂浓度有关, 呈现高掺杂、窄空间电荷区的特点。当 pn 结两端外加反向偏压时, 窄空间电荷区内易产生较高的电场强度。当电场强度超过雪崩击穿发生的阈值条件时, 器件内部就会发生雪崩击穿。使用优化工艺钝化的器件具有更高的反向平坦电压, 说明优化后的高致密度膜层受溅射过程的损伤较小, 具有更好的 CdTe/HgCdTe 界面特征。

图 8 为用不同工艺生长膜层制备的 LW640-15 探测器芯片经封装后测得的器件盲元图。如图 8(a)所示, 盲元数量较多且分布密

集, 有效像元率为 99.46%; 如图 8(b)所示, 盲元数量少且呈零星分布, 有效像元率为 99.86%。可以看出, 用优化工艺生长膜层制备的探测器芯片的有效像元率高, 器件性能更高。这是因为用优化前工艺生长的膜层的致密度较低, 样品表面出现空洞、位错、位错团等缺陷的概率较大, 这些都是引发盲元出现的因素。

3 结束语

本文采用 CdTe/ZnS 双层钝化工艺对长波 HgCdTe 衬底进行表面钝化及工艺优化, 并利用不同的工艺条件进行背面增透膜生长。通过对各工艺条件下制备的二极管器件膜层进行 SEM、AFM 表征分析, 总结了溅射功率和 Ar 流量对膜层生长速率的影响。适当降低溅射功率、升高通入 Ar 流量后生长的膜层均匀, 内部无空洞现象出现, 膜层密度高, 具有更好的

表面状态和更高的致密度, 器件性能大大提高。通过优化生长条件获得更高致密度的膜层, 高致密度也提高了背面增透膜层的附着力, 在液氮冲击下具有更好的表现。同时, 高致密度膜层的表面缺陷少, 制备出的 LW640-15 探测器在 795 mV 时实现了 4.8 nA 的反向饱和电流和 99.86% 的有效像元率。由于 CdTe/ZnS 膜层在致密度更高时具有相对更好的表现, 生长高致密度膜层的设备参数和热处理条件优化将成为以后的研究重点。

参考文献

- [1] 叶振华, 李辉豪, 王进东, 等. 红外光电探测器的前沿热点与变革趋势 [J]. 红外与毫米波学报, 2022, **41**(1): 15-39.
- [2] 李燕兰, 高达, 李震, 等. 大尺寸碲镉汞材料研究现状与趋势 [J]. 激光与红外, 2022, **52**(8): 1204-1210.
- [3] 陈正超, 唐利斌, 郝群, 等. HgCdTe 多层异质结红外探测材料与器件研究进展 [J]. 红外技术, 2022, **44**(9): 889-903.
- [4] 王忆锋, 刘黎明, 孙祥乐, 等. 碲镉汞材料表面钝化研究的发展(下) [J]. 红外, 2012, **33**(4): 7-13.
- [5] 孙涛, 陈文桥, 梁晋穗, 等. 不同钝化结构的 HgCdTe 光伏探测器暗电流机制 [J]. 半导体学报, 2005, **26**(1): 143-147.
- [6] 戴永喜, 吴立明, 祁娇娇, 等. 碲镉汞表面钝化研究进展 [J]. 红外, 2021, **42**(2): 21-28.
- [7] 赵晓燕, 鲁正雄. CdTe 和 CdZnTe 室温探测器钝化方法概述 [J]. 红外技术, 2005, **27**(4): 324-327.
- [8] 惠迎雪, 杭凌侠, 徐均琪. 磁控溅射薄膜沉积速率的研究 [J]. 西安工业学院学报, 2005, **25**(4): 4-7.
- [9] 解晓辉, 林春, 陈路, 等. 分子束外延的 CdTe 在碲镉汞中波器件中钝化效果 [J]. 红外与毫米波学报, 2022, **41**(2): 413-419.
- [10] 王丹, 高达, 李震, 等. 分子束外延 HgCdTe/CdZnTe(211)B 表面缺陷研究 [J]. 红外, 2021, **42**(10): 9-15.
- [11] 史伟民, 李冬梅, 钱永彪, 等. 碲镉汞物理与化学钝化界面的 AES 研究 [J]. 红外与毫米波学报, 2002, **21**(1): 23-27.
- [12] 郝晓亮. 磁控溅射镀膜的原理与故障分析 [J]. 电子工业专用设备, 2013, **42**(6): 57-60.
- [13] 邱清泉, 励庆孚, 苏静静, 等. 工作参数对平面磁控溅射系统沉积速率的影响 [J]. 真空科学与技术学报, 2009, **29**(1): 46-51.
- [14] 林占文, 韩福忠, 李雄军, 等. CdTe 钝化膜溅射功率对 HgCdTe 器件性能的影响研究 [J]. 红外技术, 2018, **40**(8): 733-738.
- [15] 王璘, 余欧明, 杭凌侠, 等. 磁控溅射镀膜中工作气压对沉积速率的影响 [J]. 真空, 2004, **41**(1): 9-12.
- [16] 李雄军, 韩福忠, 李东升, 等. CdTe/ZnS 复合钝化层对长波碲镉汞器件性能的影响研究 [J]. 红外与激光工程, 2016, **45**(9): 66-72.
- [17] 周咏东, 方家熊, 李言谨, 等. ZnS 薄膜的溅射沉积及其 XPS 研究 [J]. 无机材料学报, 2000, **15**(6): 1127-1130.