

文章编号: 1672-8785(2025)02-0013-07

磁控溅射碲镉汞表面钝化模拟研究

高志富 王 文 李树杰 耿 松* 何 胤

桂希欢 左大凡 李雄军

(昆明物理研究所, 昆明 650223)

摘 要: 碲镉汞(HgCdTe)表面钝化层的化学计量比对器件性能具有至关重要的影响。通过 SRIM 软件模拟了 Ar^+ 溅射能量和入射角度对表面钝化层化学计量比的影响。模拟结果表明, 在 300~500 eV 能量范围内, CdTe 和 ZnS 对 Ar^+ 的核阻止本领远大于电子阻止本领, 且 ZnS 的核阻止本领优于 CdTe; 离子入射角在 60° 附近时 CdTe 有最大溅射产额, 入射角在 70° 附近时 ZnS 有最大溅射产额; 溅射过程中存在择优溅射现象, Cd、Zn 元素为择优溅射元素。基于模拟结果, 长波碲镉汞表面钝化层的质量得到明显改善。该方法建立了钝化层计量比与溅射能量、入射角度之间的关系, 为实际工艺过程提供了指导方向。这对于高性能碲镉汞红外探测器的研制具有一定的实际意义。

关键词: 磁控溅射; 阻止本领; 表面钝化; 溅射产额; 择优溅射

中图分类号: O484 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2025.02.002

Simulation Study on the Surface Passivation of HgCdTe by Magnetron Sputtering

GAO Zhi-fu, WANG Wen, LI Shu-jie, GENG Song*, HE Yin,

GUI Xi-huan, ZUO Da-fan, LI Xiong-jun

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: The stoichiometric ratio of the surface passivation layer of mercury cadmium telluride (HgCdTe) has a crucial influence on the device performance. The influence of Ar^+ sputtering energy and incident angle on the stoichiometric ratio of the surface passivation layer is simulated by SRIM software. The simulation results show that in the energy range of 300–500 eV, the nuclear stopping power of CdTe and ZnS for Ar^+ is much greater than the electron stopping power, and the nuclear stopping power of ZnS is better than that of CdTe; the maximum sputtering yield of CdTe is found near the ion incident angle of 60° , and the maximum sputtering yield of ZnS is found near the incident angle of 70° ; there is a preferential sputtering phenomenon in the sputtering process, and Cd and Zn elements are the preferential sputtering elements. Based on the simulation results, the quality of the passivation layer on the long-wave HgCdTe surface is significantly improved. This method establishes the relationship between the stoichiometric ratio of the passivation layer and the sputtering energy as well as the incident angle, which provides a guiding direction for the actual process. This has certain

收稿日期: 2024-09-23

作者简介: 高志富(1997-), 男, 云南人, 硕士研究生, 主要研究方向为双色焦平面组件。

*通讯作者: E-mail: 93892203@qq.com

practical significance for the development of high-performance HgCdTe infrared detectors.

Key words: magnetron sputtering; stopping power; surface passivation; sputtering yield; preferential sputtering

0 引言

随着红外探测技术的不断成熟,红外系统被广泛应用于国防军事、环境监测、科学医疗、航空航天等领域。先进的红外系统对探测器提出了较高的要求,其中包括更小的像元间距、更高的分辨率、大面阵、双/多色探测和智能化等特性^[1-4]。半导体器件的性能与表面状况之间存在密切的联系。尤其针对窄带隙半导体,在决定器件性能的诸多因素中,表面效应的影响不容忽视,表面钝化常常被用来改善材料表面态以优化器件的性能和稳定性^[5]。

因此,表面钝化处理在窄禁带碲镉汞器件制备过程中占据举足轻重的地位。优异的表面钝化膜层可以有效地减小器件表面损伤,降低界面态,减少表面漏电流,降低器件表面复合速度及 $1/f$ 噪声,并提高器件的动态电阻和反向击穿电压,进而提升探测器芯片的性能^[6-8]。经过不断的发展,CdTe/ZnS 复合钝化膜已经逐渐成为应用广泛的表面钝化膜系。这归功于 CdTe 与碲镉汞的晶格匹配度较高。CdTe 钝化膜可以显著降低界面电荷,减少碲镉汞表面损伤,降低器件表面漏电流;与此同时,ZnS 膜层具有良好的绝缘作用。目前,碲镉汞钝化膜制备工艺主要采用热蒸发、磁控溅射、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)以及原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)等手段。本文以磁控溅射为例,对磁控溅射过程进行模拟。

磁控溅射是一个涉及诸多因素的复杂过程,包括薄膜沉积的过程及结果、电磁场分布、等离子体分布以及溅射行为等^[9]。当高能离子撞击表面并在固体中传播时,会发生溅射现象。在此过程中,离子与固体中的原子之间发生一系列碰撞,从而产生碰撞级联效应。部

分级联可能会导致原子直接向表面溅射。若反弹原子的动能超过表面结合能,则该原子可能会从材料中弹出。碰撞的随机性导致不同数量的原子向不同方向发射。这些原子的分布取决于撞击离子的能量、质量和角度以及目标材料的特性。目前,相关研究主要集中在薄膜沉积的过程及结果的模拟,而对溅射行为本身的模拟较少。针对溅射行为的模拟方法包括分子动力学法、蒙特卡洛法等^[10]。本文基于蒙特卡洛法对溅射行为进行计算机模拟以深入研究这一现象。

1 SRIM 计算程序简介

作为一套专门为离子与物质相互作用问题设计的程序,SRIM 利用量子力学处理离子原子碰撞,从而计算离子以 $10\text{ eV} \sim 2\text{ GeV}$ 能量进入物质时的停止距离和散射范围。SRIM 程序由 SR 和 TRIM 两个主程序组成^[11]。SR 主要关注离子在目标材料上能量损失的确定及其总体分布,这与晶格原子的运动有关。SR 可以给出不同能量下入射离子在单位路径上的能量损失(dE/dx)等信息。TRIM 则是一种基于蒙特卡洛方法的计算机程序。它不仅考虑了离子减速过程中对目标造成伤害的各种特征,而且还涉及溅射的薄膜沉积过程^[12-13]。

SRIM 通常用于对重离子与目标材料的相互作用进行模拟。利用二元碰撞近似的蒙特卡洛模拟来预测预期范围、沉积涉及的能量以及离子辐照的其他物理特征。SRIM 程序详细计算了与粒子传播相关的所有动力学现象,包括靶损伤、传播粒子的能量损失、溅射等。在溅射方面,该程序还提供了溅射总产率和平均原子能量的数据^[14]。

总的来说,SRIM 提供了一种专门用于离子与物质相互作用问题的解决方案,具有很高

的专业性和准确性。它的应用领域涵盖了物理、化学、材料科学等多个方面, 对于深入理解和研究离子与物质的相互作用具有重要意义。

2 阻止本领

阻止本领反映了原子和核外电子对入射离子的阻止能力。核阻止本领主要反映了入射离子与晶格原子核发生弹性碰撞时的能量损失; 而电子阻止本领反映了入射离子与晶格的核外电子碰撞时引发的非弹性能量损失^[15]。为了研究 CdTe/ZnS 对不同入射能量 Ar^+ 的阻止本领, 我们计算了 300~500 eV 能量范围内 Ar^+ 垂直入射靶材时靶材对其的阻止本领。计算结果如图 1 和图 2 所示。可以看出, 随着能量的增加, 靶材的核阻止本领呈现出上升趋势, 且 ZnS 的核阻止本领比 CdTe 的核阻止本领大。这表明在溅射过程中, 入射离子的能量损失主要来自于氩离子与原子核的弹性碰撞能量损失, 且 ZnS 薄膜的制备难度比 CdTe 薄膜的制备难度大。电子阻止本领随能量增加的变化十分微小, 远远小于核阻止本领。因此, 在 Ar^+ 溅射过程中, CdTe/ZnS 对入射离子的阻止和慢化主要源于核阻止。

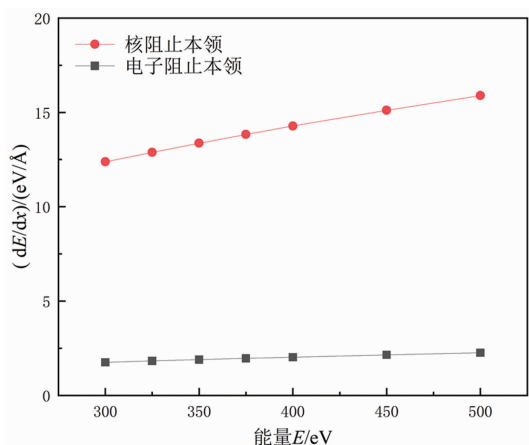


图 1 不同能量下 CdTe 晶体对氩离子的阻止本领

3 溅射产额随离子入射角度的变化

溅射理论旨在描述入射离子与物质原子相互作用的物理过程。根据碰撞原子或离子动能的不同, 相继发生在靶的表面和深度上, 从而

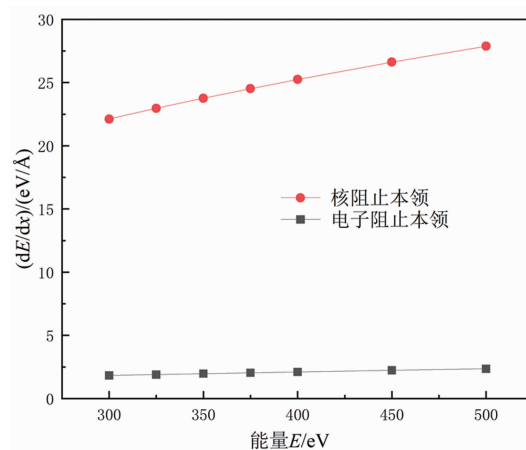


图 2 不同能量下 ZnS 晶体对氩离子的阻止本领
导致原子的抛射。溅射产额的定义是溅射原子的数量 N_t 与入射离子的数量 N_i 的比值, 即

$$Y = \frac{N_t}{N_i} \quad (1)$$

溅射机制理论得到广泛研究, Yamamura Y 等人^[16]给出了一个常用的分析溅射产额的公式:

$$Y(E) = 0.042 \frac{Q(Z_2)\alpha^*(M_2/M_1)}{U_s} \times \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0.3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right] \quad (2)$$

式中, E 为入射溅射离子能量, Z 为原子序数, M_1 、 M_2 分别为入射离子和靶材原子的质量, U_s 为靶表面结合能, E_{th} 为溅射阈值能量, $S_n(E)$ 为停止功率, Γ 、 Q 和 α^* 为(拟合)参数。溅射仅在靶材原子获得足够能量而克服表面结合力后才发生, 即超过一个阈值能量 E_{th} 。这个能量阈值是表面原子结合能 U_s 的函数:

$$\frac{E_{th}}{U_s} = \frac{6.7}{\gamma}, M_1 \geq M_2 \quad (3)$$

$$\frac{E_{th}}{U_s} = \frac{1 + 5.7 \frac{M_1}{M_2}}{\gamma}, M_1 \leq M_2 \quad (4)$$

式中,

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (5)$$

我们模拟计算了 Ar^+ 溅射下 CdTe/ZnS 靶材在 300~500 eV 能量范围内的溅射产额 $Y(\theta, E)$ 随入射角度的变化关系, 如图 3 和图 4 所

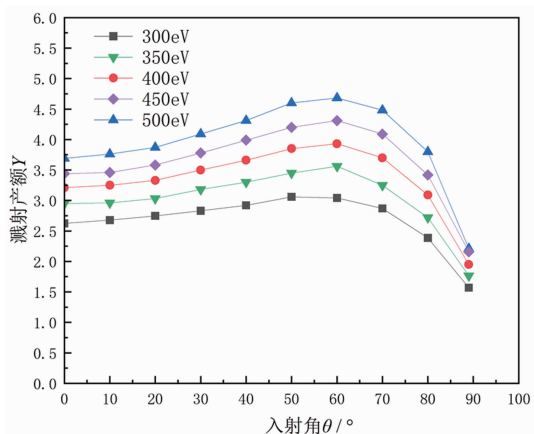


图3 CdTe 靶材的溅射产额随入射角度的变化

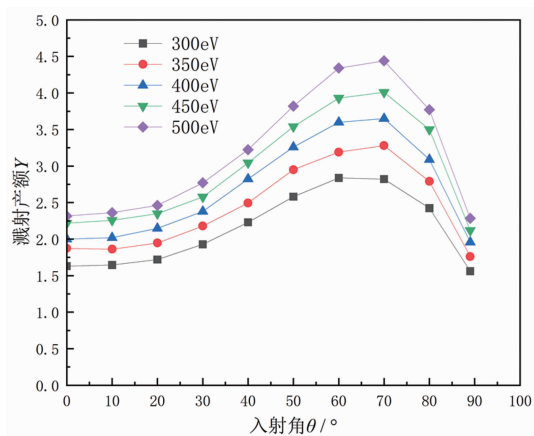


图4 ZnS 靶材的溅射产额随入射角度的变化

示。可以看出,随着入射能量的增加,CdTe/ZnS 靶材的溅射产额均呈现增加趋势。溅射产额随入射角度的增大呈现出先增大后减小的趋势,且随着能量的增加,该趋势更加明显。CdTe 靶材的溅射产额在 60° 入射角附近出现最大值,而 ZnS 靶材的溅射产额在 70° 入射角附近出现最大值。

4 靶材的择优溅射

在 CdTe/ZnS 靶材的溅射过程中,构成靶材的各元素的溅射行为存在明显差异,导致靶材表面成分与溅射前相比发生了变化,呈现出择优溅射现象。溅射过程中,元素原子的溅射并非按照元素在靶材中的比例进行,而是呈现出明显的选择性。对于 CdTe 靶材,选择最佳入射角 60° ,对不同元素在不同入射能量下的溅射产额进行模拟计算(结果见图 5)。图 6 所示为不同元素的溅射产额比随入射能量的变化

关系。对于 ZnS 靶材,选择最佳入射角 70° ,其模拟结果如图 7 和图 8 所示。模拟结果表明,随着离子入射能量的增加,各元素的溅射产额均呈现上升趋势。其中,Cd 元素的溅射产额高于 Te 元素的溅射产额,Zn 元素的溅射产额高于 S 元素的溅射产额。这意味着,通过调整靶材的元素组成和比例,可以灵活控制不同元素的溅射产额,从而给工程中不同型号器件提供相应比例的表面钝化层。

优异的 CdTe 钝化膜可以显著降低器件的表面漏电流。在实际工艺过程中,由于元素的溅射未按照元素在靶材中的比例进行,磁控溅射 CdTe 靶材所制备的钝化膜中 Cd、Te 元素的比例并非 1:1,而是呈现出富 Cd 的现象。这对器件的性能造成了不利的影响。我们通过在 CdTe 靶材旁边额外放置一小块 Te 靶,从而改变了钝化膜富 Cd 现象。

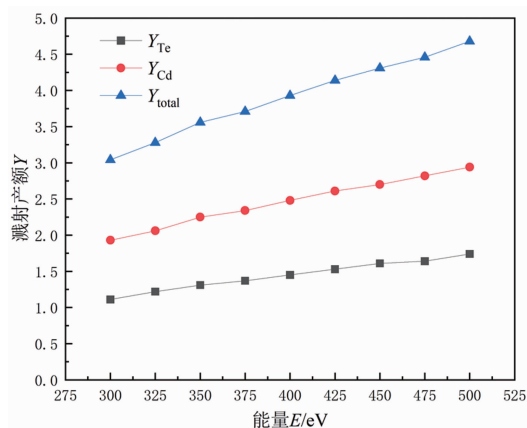


图5 不同入射能量下 CdTe 靶材元素的溅射产额

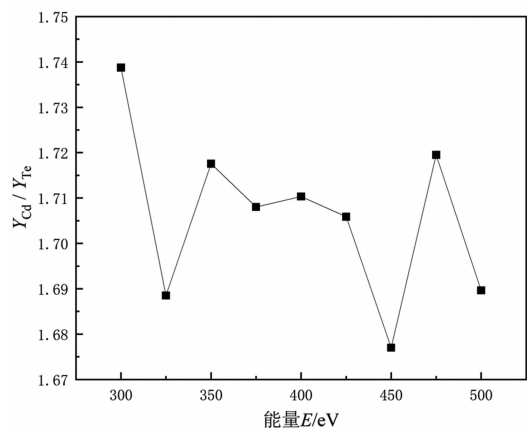


图6 不同入射能量下 CdTe 靶材元素的溅射产额比

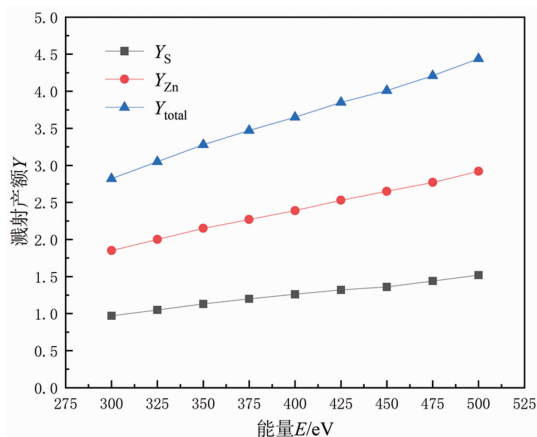


图 7 不同入射能量下 ZnS 靶材元素的溅射产额

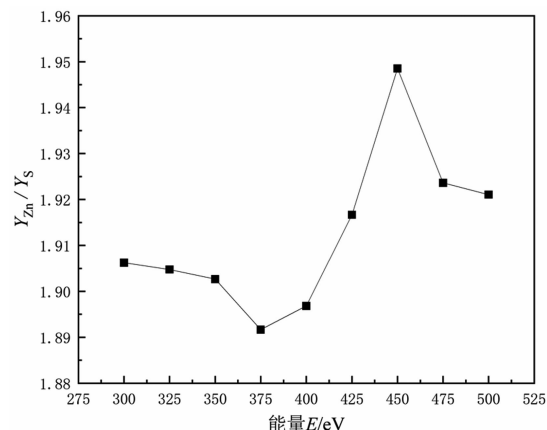


图 8 不同入射能量下 ZnS 靶材元素的溅射产额比

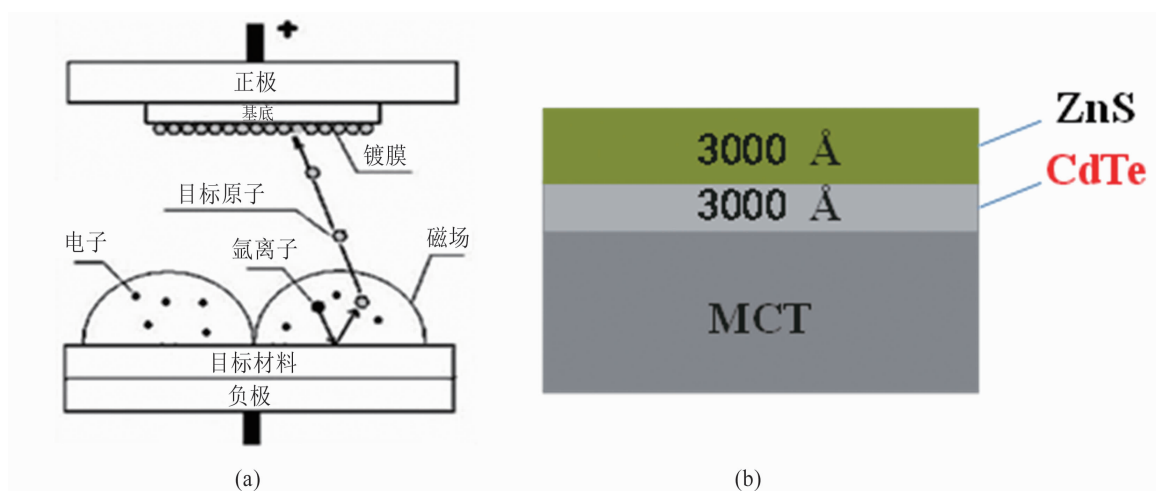


图 9 (a)磁控溅射的原理示意图; (b)钝化层的结构示意图

5 钝化层优化实验

本文采用磁控溅射的方式沉积制备钝化膜层。图 9(a)为磁控溅射生长的原理示意图, 图 9(b)为基于长波碲镉汞表面钝化层的结构示意图, CdTe 和 ZnS 的厚度均为 3000 Å。通过在惰性气体下互扩散退火调控 P 型碲镉汞材料的电学参数时, 发现钝化层(CdTe)内部出现图 10(a)所示的大小不一的孔洞。在金属孔刻蚀过程中, 孔洞的存在导致刻蚀速率偏差太大, 使得碲镉汞表面存在刻蚀损伤的风险, 从而造成器件漏电流增大。通过优化调节离子入射的能量(315 eV)以及离子入射角度(60° (CdTe)、 70° (ZnS)), 互扩散退火后钝化层的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)截面图如图 10(b)所示。可以看出, 膜层的致密性得到明显的改善, CdTe 膜层中的孔洞比正

常工艺明显减少且主要集中在上界面。这可能主要归功于磁控溅射 Te 和 Cd 的化学计量比差异, 使得互扩散退火过程中 CdTe 膜层重结晶发生差异。

为了进一步探究优化的钝化工艺对长波碲镉汞器件性能的影响, 分别基于正常和优化后的钝化工艺制备了长波单元器件。图 11(a)所示为正常工艺下的器件 $I-V$ 性能, 图 11(b)所示为经钝化工艺优化后的器件 $I-V$ 性能。可以看出, 优化后长波器件的 $I-V$ 反向特性优于正常工艺, 尤其是反向偏压高于 150 mV 的区域。这主要是由于正常工艺下钝化膜层内部和界面处存在孔洞, 使得固定电荷累积, 导致碲镉汞能带发生弯曲, 从而造成长波器件的漏电流变大。

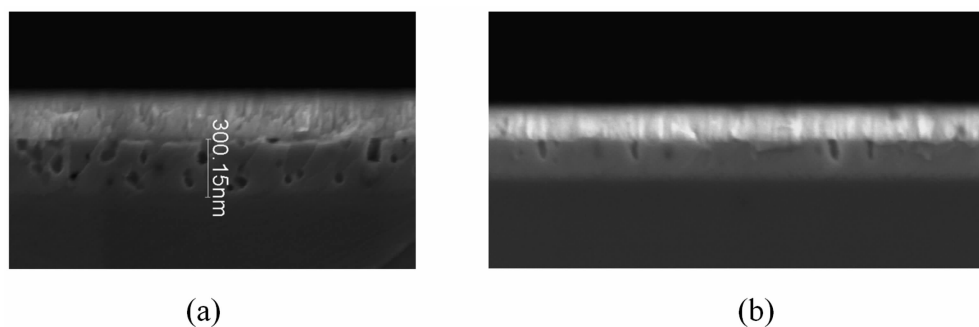
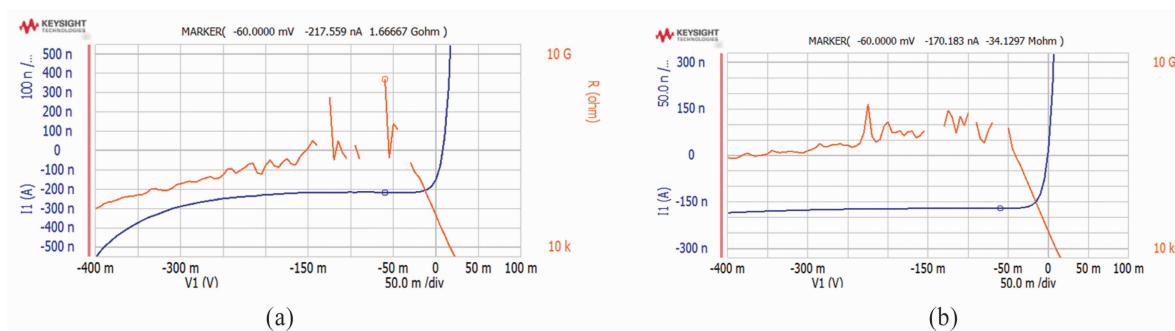


图 10 (a)标准工艺; (b)优化工艺

图 11 (a)标准工艺下的器件 I - V 性能; (b)优化工艺下的器件 I - V 性能

6 结束语

用磁控溅射法生长的表面钝化膜的化学计量比和膜层质量对碲镉汞红外器件的性能起着至关重要的作用。通过 SRIM 软件模拟出 Ar^+ 的入射能量和入射角度与钝化膜化学计量比的关系; 同时, 溅射产额随 Ar^+ 入射能量的增加而逐渐增大; 在 60° 入射角附近时, CdTe 具有最大的溅射产额; 而在 70° 入射角附近时, ZnS 呈现出最大溅射产额。基于改进的磁控溅射方法制备长波碲镉汞表面钝化层, 经互扩散退火后膜层的质量明显提高。此外, 所制备长波红外器件的 I - V 性能在反向漏电流方面得到显著改善。后续将进一步细化影响钝化膜化学计量比的其他关键参数, 建立起它们之间的联系, 并将其应用于不同类型的碲镉汞红外焦平面器件。

参考文献

[1] Tribolet P, Destefanis G. Third Generation and Multicolor IRFPA Developments: A Unique Approach Based on DEFIR [C]. *SPIE*, 2005,

6075: 607544.

- [2] Martyniuk P, Antoszewski J, Martyniuk M, et al. New Concepts in Infrared Photodetector Designs [J]. *Applied Physics Reviews*, 2014, 1 (4): 041102.
- [3] 刘杰, 黄也, 袁祖浩, 等. 红外件钝化膜专用磁控溅射系统镀膜工艺研究 [J]. *电子工业专用设备*, 2024, 53(2): 33-38.
- [4] Rogalski A. Next Decade in Infrared Detectors [C]. *SPIE*, 2017, 10433: 104330L.
- [5] Xu Q F, Tang H J, Gong H M. The Side-passivation Research on LWIR HgCdTe Detector [C]. *SPIE*, 2007, 6835: 68351M.
- [6] 何力, 杨定江, 倪国强, 等. 先进焦平面技术导论 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [7] 耿松, 杨晋, 李树杰, 等. 中长双色红外焦平面探测器组件技术研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2023, 42(3): 292-299.
- [8] 韩福忠, 耿松, 史琪, 等. 碲镉汞红外焦平面器件表面复合膜层钝化技术 [J]. *红外技术*, 2015, 37(10): 864-867.
- [9] 王晓倩, 赵晋, 刘建勇. 磁控溅射薄膜生长模拟方法 [J]. *表面技术*, 2022, 51(2): 156-164.

- [10] 张德根. Ar^+ 入射 Cu 靶溅射产额的计算与分析 [J]. 蚌埠学院学报, 2015, **4**(3): 39–41.
- [11] 杨海林. 磷酸钾镁水泥用于高放废液应急固化的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- [12] Al-Malkawi G H, Al-Ajlony A B, Al-Shboul K F. Simulation of Ranges and Sputtering of Low Energy Helium and Argon Ions Irradiation on Tungsten Surface [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2024, **214**: 111296.
- [13] Mahne N, Ćekada M, Panjan M. Energy Distribution of Sputtered Atoms Explored by SRIM Simulations [J]. *Coatings*, 2023, **13**(8): 1448.
- [14] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, **268**(11–12): 1818–1823.
- [15] 朱勇. 钛酸钡辐射损伤的计算机模拟研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
- [16] Yamamura Y, Tawara H. Energy Dependence of Ion-induced Sputtering Yields from Monatomic Solids at Normal Incidence [J]. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1996, **62**(2): 149–253.