

表面处理工艺对于 N 型 HgCdTe 材料和光导器件的影响

张立瑶^{1,2}, 乔辉¹, 李向阳¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:报导了采用溴腐蚀和溴抛光两种表面处理工艺对于 HgCdTe 材料表面的影响, 测试了材料的载流子浓度随迁移率分布曲线和迁移率变温曲线, 将材料制成光导器件后测试了器件的电阻变温曲线, 比较了溴腐蚀和溴抛光所得器件电阻变温曲线最大电阻值所对应的温度. 上述实验均表明, 采用溴腐蚀的材料, 表面电子较多, 电离杂质散射较为严重, 所制得器件性能较差, 而采用溴抛光的材料, 表面电子较少, 以晶格散射为主, 所制得器件性能良好.

关键词: HgCdTe; 溴抛光; 迁移率; 电阻变温

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A

The difference between etching bromine and polishing on HgCdTe material and photoconductive detector

ZHANG Li-Yao^{1,2}, QIAO Hui¹, LI Xiang-Yang¹

(1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Etching and polishing with bromine are two different surface treatments for HgCdTe material. To evaluate the effectiveness of the surface treatment, both the mobility dependence of carrier concentration and temperature dependence of the mobility were investigated. Then, the material treated with the two different methods was fabricated into detectors. Resistivity as a function of temperature was measured. The experiments indicated that there are more surface electrons and ionized impurity scattering in the material treated by bromine etching than that treated by polishing, wherein lattice scattering plays a major role. Thus the performance of the final detector made of material treated by polishing is much better.

Key words: HgCdTe, bromine polishing, mobility, resistivity versus temperature

PACS: 07.57.Kp

引言

HgCdTe 材料一直以来都是制备红外探测器的优良材料. 随着对 HgCdTe 探测器性能要求越来越高, 如何通过技术改进获得高响应率、探测率的 HgCdTe 探测器, 一直是科研人员关注的问题. 工程用 HgCdTe 光导探测器一般厚度均在 10 μm 量级, 因此, 材料的表面状况对于最终器件的影响非常重要, 而材料的表面状况与前期表面处理工艺息息相关, 为了获得优质的表面, 前期的表面处理工艺必须进行优化. HgCdTe 材料在进行化学机械抛光之后, 表面有一定的剩余损伤, 采用传统的溴-乙醇进行腐

蚀可以去除部分损伤, 但是溴对 HgCdTe 材料的选择性腐蚀, 会造成表面出现凹凸不平, 若腐蚀时间过长, 甚至会造成表面出现塌方现象^[1], 但如若腐蚀时间较短, 表面的损伤无法完全去除. 因此, 采用溴腐蚀, 无法满足制备高品质 HgCdTe 材料表面的要求, 必须采用其他方法给予取代. 采用溴-甲醇化学机械抛光方法, 在溴与 HgCdTe 进行化学腐蚀的同时, 由于存在一定的机械作用, 可以及时去除未反应的部分, 从而避免表面出现塌方现象, 获得光亮平整、损伤小的优质表面. 本文进一步从溴抛光和溴腐蚀造成的 HgCdTe 材料散射机制以及表面电子浓度的差异, 对这两种表面处理方法进行了研究.

收稿日期: 2012-09-11, 修回日期: 2013-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(61204134, 61106097)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China(61204134, 61106097)

作者简介(Biography): 张立瑶(1988-), 女, 湖北潜江人, 博士, 主要研究领域为红外探测器. E-mail: zhangly9@gmail.com

Received date: 2012-09-11, revised date: 2013-04-02

1 实验

实验所采用的材料采用区熔法生长. 生长出的多晶材料置于约 300 °C 的饱和 Hg 蒸气中退火后切割成晶片. 选取四片材料, 编号为 1#、2#、3#、4#, 其中, 1#、2# 为同一锭条 0967 的两片材料, 3#、4# 分别为锭条 1055 和 1038 上的两片材料. 将 4 片材料首先进行化学机械抛光, 之后 1#、3# 样品采用溴-甲醇进行进一步的化学机械抛光, 2#、4# 样品采用溴-乙醇进行化学腐蚀. 然后四片样品采用相同的条件进行自身阳极氧化. 对氧化后的 1#、2# 样品进行变温变磁场霍尔测试, 3#、4# 样品仅测试变温霍尔. 变磁场测试的条件为: 在 77 K 的温度下进行变磁场测试, 磁场变化范围为 0 ~ 1.4 T, 通过计算模拟得到迁移率谱; 变温霍尔的测试条件为: 磁场固定为 2000 G, 温度在 15 ~ 300 K 范围内变化, 每隔 15 K 测试一次, 得到电子浓度、迁移率以及电阻率随温度的变化结果. 最后, 将 3#、4# 两片材料制成光导探测器, 对每片材料所制得的光导探测器, 均选取两个性能较好以及一个性能较差的器件测试其电阻率随温度的变化曲线.

2 实验结果与讨论

2.1 迁移率谱

1#、2# 两片材料进行变磁场测试后, 对所测数据进行计算拟合, 得出 77 K 时材料的迁移率谱, 根据迁移率谱的结果作为初值, 进行多载流子拟合, 得到材料的载流子浓度随迁移率分布^[2], 见图 1.

图 1(a) 为 1# 材料的电子浓度随迁移率分布曲线, 图 1(b) 为 2# 材料的电子浓度随迁移率分布曲线. 从上图可以发现, 两片材料的电子浓度-迁移率曲线中均有两个尖锐的峰, 分别对应体电子 n_1 和表面电子 n_2 . 图 1(a) 中体电子浓度 n_1 为 $1.76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $2.2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 表面电子浓度 n_2 为 $6.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $8.5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; 图 1(b) 中体电子浓度 n_1 为 $4.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 表面电子浓度 n_2 为 $1.13 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. 由此可以看出, 采用溴抛光处理的材料表面电子相对较少, 与体电子浓度数量级相当; 而采用溴腐蚀处理的表面, 表面电子浓度远高于体内电子浓度, 已达近两个数量级. 同时, 可以看出, 1#、2# 材料虽然是同一锭条上的两片材料, 但体电子浓度相差较大, 这有可能是体材料生长不均造成的.

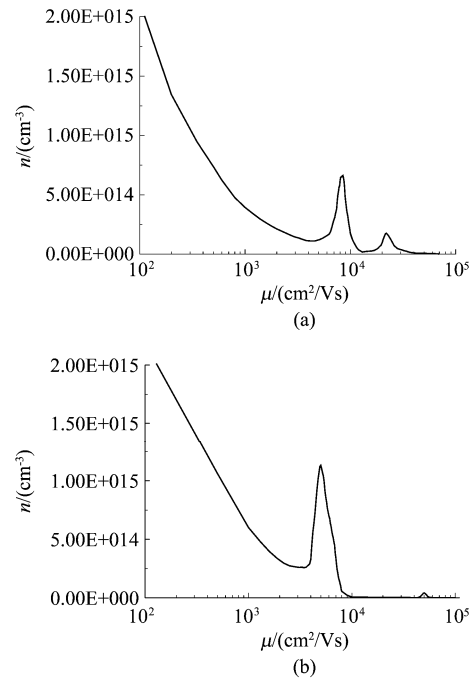


图 1 不同表面处理的 HgCdTe 材料载流子浓度随迁移率分布曲线 (a) 1# 溴抛光, (b) 2# 溴腐蚀
Fig. 1 Carrier concentration distribution with mobility of HgCdTe treated with different methods (a) 1# bromine-methanol polishing, and (b) 2# bromine-ethanol etching

HgCdTe 体材料生长出来切割成晶圆后, 表面较为粗糙, 需要对表面进行机械化学抛光, 才能进行工程应用. 简单的机械化学抛光在表面留下一定的剩余损伤, 如果表面损伤较大, 则会引起大量的表面电子, 从而增大了表面复合速度, 进而降低了材料的少子寿命, 最终影响器件的响应率和探测率. 因此, 在进行了简单的机械化学抛光后, 必须再经过一些处理步骤, 将剩余损伤去除. 溴腐蚀和溴抛光均为去除表面损伤的有效方法. 溴与 Hg、Cd、Te 三种元素的反应速度不同, Cd 反应最快, Hg 其次, Te 最慢^[3], 因此, 在进行溴腐蚀时, HgCdTe 材料表面的 Cd 先生成化合物溶于溶液中, 随着反应时间的增加, HgCdTe 表面的 Cd 脱落越来越多, 而 Te 脱落较少, HgCdTe 表面会形成凹凸不平的坑状结构, 严重时, 会造成塌方现象. 这就限制了溴腐蚀的浓度和时间, 无法将表面损伤完全去除, 从而会得到较大浓度的表面电子, 当表面电子浓度过大时, 器件响应率严重受损, 无法使用. 而在溴与 HgCdTe 反应的同时外加一个机械作用, 使得表面未与溴反应的 Te 以及部分 Hg 在外力的作用下与其他元素之间的键更容易断裂, 从而溶于抛光液中. 在腐蚀与机械抛光的共同作用下, 溴抛光得

到的表面不会造成凹凸不平,也能更好的去除表面的损伤.

2.2 变温霍尔测试

仅仅使用 77 K 时 HgCdTe 的电学参数不足以反映材料的真实品质^[4],所以,进一步展开了变温物理研究,观察材料内部的载流子散射机制. 1#、2# 材料变温霍尔测试结果见图 2.

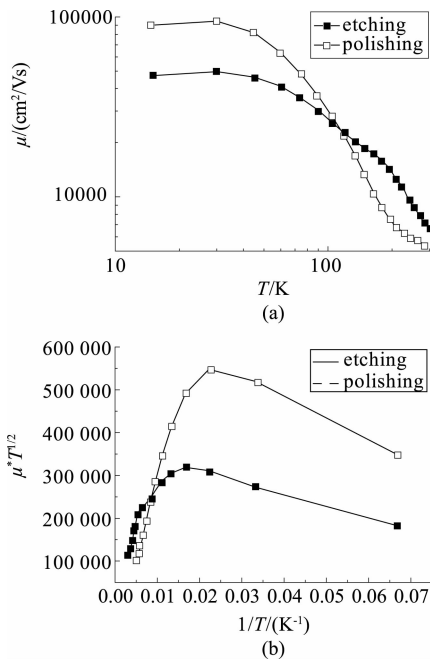


图2 材料迁移率与温度的关系 (a) 迁移率变温曲线, (b) $\mu T^{1/2} \sim T^{-1}$ 曲线

Fig.2 Carrier mobility of material vs temperature (a) $\mu \sim T$ curve (b) $\mu T^{1/2} \sim T^{-1}$ curve

图 2(a) 为两片材料的迁移率-变温曲线,图 2(b) 为将(a)做 $\mu T^{1/2} \sim T^{-1}$ 后的图形. 由电离杂质散射所决定的迁移率 $\mu_i \propto T^{3/2}$, 由声学波散射决定的迁移率 $\mu_s \propto T^{-3/2}$. 从图 2(b) 看出, 在 T^{-1} 为 $0.05 \sim 0.13 \text{ K}^{-1}$ 的范围内, 也即 T 为 $77 \sim 200 \text{ K}$ 的范围内, 溴抛光所得到的材料, 电子迁移率满足 $\mu T^{1/2} \propto T^{-1}$, 载流子散射基本以声学波散射为主; 而溴腐蚀处理的材料, 其 $\mu T^{1/2}$ 与 T^{-1} 的线性并不是很好, 载流子散射除了声学波散射之外, 还包含很大程度的电离杂质散射. 虽然溴腐蚀的材料在低温部分迁移率更高, 但其散射机制以电离杂质散射为主, 以该材料制备的光导器件相对于以溴抛光材料制备的光导器件, 性能较差^[4]. 根据前面变磁场的测试结果可知, 溴腐蚀过程对于表面损伤去除程度不高, 表面的缺陷划痕等极易形成相当于电离杂质的带电中心, 因此, 会造成较大的电离杂质散射.

2.3 器件的电阻变温特性

探测器的性能与最大电阻温度有对应关系, 最大电阻温度低的探测器有高性能, 反之则是低性能或无性能的^[5], 因此器件电阻变温曲线所对应的最大电阻温度可以作为衡量器件性能的一个指标.

将 3#、4# 材料流片制作光导器件, 对制得的光导器件进行性能测试, 3# 材料选取三个器件 A_1 、 A_2 、 A_3 , 4# 材料选取三个器件 B_1 、 B_2 、 B_3 , 其中器件 A_1 、 B_1 性能较差, 响应率均在 10^2 量级, 探测率在 10^8 量级; 器件 A_2 、 A_3 、 B_2 、 B_3 性能较好, 响应率在 10^3 量级, 探测率在 10^9 量级. 测试器件的电阻率随温度的变化曲线, 器件的电阻率随温度变化曲线与材料的电阻率随温度变化曲线形状相似, 当温度从 15 K 升高时, 器件的电阻随之升高, 当达到某个温度时, 器件的电阻率达到最大, 随着温度继续升高, 器件的电阻率开始下降. 最大电阻率所对应的温度值为拐点温度. 材料以及器件的电阻-温度变化曲线见图 3.

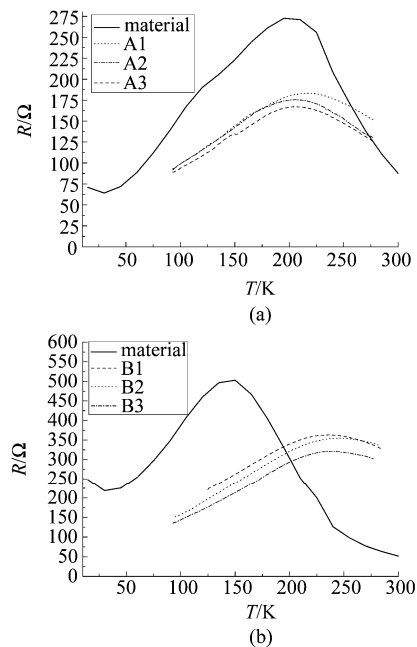


图3 材料及器件的电阻温度变化曲线 (a) 3#溴抛光, (b) 4#溴腐蚀

Fig.3 Temperature dependence of the resistance of the HgCdTe material and its detector; (a) 3# bromine-methanol polishing, and (b) 4# bromine-ethanol etching

由图 3 可以看出, 无论溴抛光还是溴腐蚀的材料, 在制成器件之后器件的最大电阻率所对应的拐点温度值均变大, 但溴腐蚀制得的器件拐点温度值升高的更大. 将图 3(a)、(b) 中材料以及器件的电阻-温度变化曲线的拐点温度值归纳见表 1.

表 1 不同表面处理方法所得 HgCdTe 材料和器件电阻变温曲线拐点温度值

Table 1 Temperature at the maximum of resistance at the $R \sim T$ curve of HgCdTe material and detector treated with different methods

		拐点温度/K
材料	3#	201
	4#	143
器件	A ₁	218
	A ₂	207
	A ₃	205
	B ₁	246
	B ₂	239
	B ₃	237

由表 1 可以看出,采用溴腐蚀工艺的材料,当其制成器件之后,无论性能好还是性能差的器件,拐点温度均发生大幅度的偏移,数值增加很大,此外,性能差的器件较性能好的器件拐点温度更高;而对于溴抛光材料,当其制成器件后,拐点温度变化不大,升高较小,性能差的器件拐点温度同样比性能好的器件拐点温度更高。

拐点温度值的差异反映了探测器材料的载流子和散射机制有所不同。高性能的探测器,其拐点温度和原始材料的拐点温度相差较小,而低性能的探测器,其拐点温度比原始材料的拐点温度大很多。

在高温区,热激发产生的电子浓度很高,随着温度降低,本征载流子呈指数形式迅速衰减,在此区域,迁移率主要受晶格振动散射影响,因此迁移率会随着温度降低而升高,但本征载流子的减小幅度大于迁移率的增加幅度,因此,电阻率迅速增加;当温度继续降低时,热激发产生的电子浓度继续减小,杂质电离产生的电子不可忽略,此时,由于电离杂质散射作用加强,迁移率增加的幅度变慢,电子浓度和迁移率综合作用得到的电阻率变化幅度较小;随着温度的继续降低,由于低温时的浅杂质能级的热冻结效应很弱,继续降温,载流子浓度不再随温度变化。在此区域,迁移率主要受电离杂质散射作用影响,随着温度的下降,迁移率开始下降,所以电阻率随之下降。电阻率-温度变化曲线所对应的拐点温度的大小情况反映了材料热平衡电子浓度的高低情况。拐点温度越大,材料的热平衡电子浓度越高,在低温时,

载流子之间的散射作用越强,使得载流子的迁移率和寿命变小,则制得器件的性能也就越差。

此外,在前述的实验中,曾经根据 $\mu T^{1/2} \sim T^n$ 预测过器件性能。所得结果与前面的预测相吻合。

3 结论

通过对 HgCdTe 表面采用溴腐蚀和溴抛光两种不同的表面处理方式,测量了迁移率谱,通过计算得到了载流子浓度随迁移率分布曲线,同时测试了迁移率变温曲线,以及制得光导器件的电阻变温曲线。测量结果均表明,采用溴腐蚀的材料表面缺陷较多,引发的表面电子浓度较高,且电离杂质散射所占比重较高,难以制得高性能的光导器件。采用溴抛光的材料,由于化学腐蚀与机械压力的共同作用,使得表面形貌良好,表面损伤去除度高,最终获得表面平整光亮,表面电子浓度较低,以晶格散射为主,能制备高性能的光电导器件。

致谢:感谢上海技术物理研究所红外器件室的林杏朝老师提供了 HgCdTe 材料,张可峰老师在霍尔测试方面给予的帮助,对于朱龙源、赵水平、刘诗嘉、汤亦聘、周青、蔡子健在器件制备上给予的帮助,表示衷心感谢。

REFERENCES

- [1] Chang W H, Lee T, Lau W M. An x-ray photoelectron spectroscopic study of chemical etching and chemo-mechanical polishing of HgCdTe [J]. *Appl. Phys*, 1990, **68** (9): 4816 - 4819.
- [2] Antoszewski J, Seymour D J, Faraone L, *et al.* Magneto-transport characterization using quantitative mobility-spectrum analysis [J]. *Electron. Mater*, 1995, **24** (9): 1255 - 1262.
- [3] Srivastav V, Pal R, Sharma B L, *et al.* Etching of mesa structures of HgCdTe [J]. *Electron. Mater*, 2005, **34** (11): 1440 - 1445.
- [4] ZHENG Wei-Jian, ZHU Xi-Chen, LIANG Hong-Lin, *et al.* Study of LWIR photoconductive phenomenon of MCT at different temperature [J]. *J. Infrared Millim. Waves.* (郑为建,朱惜辰,梁宏林,等. 变温长波碲镉汞光电导现象研究. *红外与毫米波学报*), 1996, **15** (3): 189 - 194.
- [5] CAI Yi, ZHENG Guo-Zhen, ZHU Xi-Chen, *et al.* The transport properties of the long-wavelength photoconductive HgCdTe detectors [J]. (蔡毅,郑国珍,朱惜辰,等. 长波光导 HgCdTe 探测器的输运特性. *红外与毫米波学报*), 1996, **15** (2): 118 - 122.