

# 碲镉汞阳极氧化膜界面的研究

许振嘉 王佑祥 陈维德

(中国科学院半导体研究所)

方 家 熊

(中国科学院上海技术物理研究所)

**摘要**——用 X 射线光电子能谱方法研究了  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  样品的厚度为 35、50、55、和 65 nm 的阳极氧化膜。结果表明阳极氧化膜的成分中：O 为 58~60%，Te 为 22~26%，Cd 为 10~13%，Hg 为 3~4%。在氧化膜与基体界面半导体一侧存在缺汞区，比正常值少 14~34%。

## 一、引 言

$\text{HgCdTe}$  是一种用于红外探测器的极受重视的半导体材料。目前器件工艺中常用阳极氧化方法使表面钝化，以减少表面复合中心，从而减少表面漏电流，保证  $\text{HgCdTe}$  器件的可靠性和稳定性。

近年来已有不少人开始对  $\text{HgCdTe}$  阳极氧化膜及其界面进行了研究<sup>[1~5,8]</sup>。但迄今为止，关于氧化膜的组成还没有得出一致的结论，主要认为有  $\text{TeO}_2$ <sup>[4,5,8]</sup>、 $\text{CdTeO}_3$ <sup>[1,2]</sup>、 $\text{CdTeO}_3 + \text{HgTeO}_3$ <sup>[3]</sup> 等几种可能性。另一个重要问题是  $\text{HgCdTe}$  基体与阳极氧化膜界面是否存在缺汞层<sup>[1,2]</sup>，这个缺汞层可导致局域表面态，形成复合中心，而降低了器件性能。

方家熊与严申生等人<sup>[8]</sup>对国内生长的  $\text{HgCdTe}$  阳极氧化膜组分进行过研究。本工作在进一步测定阳极氧化膜成分的基础上，侧重于对界面缺汞区进行研究，其主要检测手段是 X 射线光电子能谱方法 (XPS)，这种表面分析技术的检测深度小于 2 nm。PHI 能谱仪 X 光束直径为 2~3 mm，检测面积为 mm 级。与俄歇电子能谱相比，该方法没有电子束轰击表面可能带来的表面成分变化、电子束损伤、脱附等各种副作用。

## 二、实 验

$\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  样品经长期低温退火 (195°C、170h、Hg 气氛) 后进行阳极氧化。电解液为 0.1 克分子 (乙二醇 90%、纯水 10%) 的 KOH 溶液，电流密度为 0.3 mA/cm<sup>2</sup>，分别长成

本文 1985 年 10 月 15 日收到。修改稿 1986 年 3 月 29 日收到。

35、50、55 和 65 nm 的氧化膜。

用 PHI 550 多功能电子能谱仪进行 XPS 检测。仪器真空室真空度为  $2.7 \times 10^{-7}$  Pa, X 光源是  $MgK\alpha$ , 功率为 360 W。XPS 能量分辨率  $\geq 0.88$  eV, 作深度分析时用  $Ar^+$  离子刻蚀, 分别检测  $Te3d_{5/2}$ 、 $Cd3d_{5/2}$ 、 $Hg4f_{7/2}$ 、 $O1s$  等光电子峰。差分离子枪参数为: 束压 2 kV、发射电流 20 mA、气压  $20 \times 10^{-3}$  Pa、剥离面积  $8 \times 8$  mm<sup>2</sup>。剥一层作一次多道分析, 然后从相应光电子峰面积和离化截面求元素原子浓度。用 PDP 11 型专用计算机搜集数据并用点绘仪绘制谱图。

XPS 定量计算采用的灵敏度因子与文献[1]相同, 即  $O1s$  为 0.45,  $Cd3d_{5/2}$  为 2.3,  $Te3d_{5/2}$  为 4.0,  $Hg4f_{7/2}$  为 2.19。这些灵敏度因子值与光电子谱手册<sup>[10]</sup>对照, 只有元素  $O1s$  有较大区别。Sun 等人使用的是 PHI 548 仪器。他们用高纯度  $CdO$ 、 $TeO_2$  粉末和  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  ( $x=0.2, 0.3$  和  $1.0$ ) 单晶和多晶标样, 实测了上述光电子发射的相对灵敏度因子。他们发现除 O 元素外, 实测值与光电子谱手册其它数据很一致 (误差在 8% 以内)。他们把  $O1s$  相对灵敏度因子差别较大归结为  $O1s$  强度可能与氧化物键合性质有很强的依赖关系, 故本文采用他们再次校准的相对灵敏度因子值。

### 三、实验结果与讨论

#### 1. 阳极氧化膜成分

图 1 中  $E_B$  表示结合能,  $N(E)$  表示强度。从图 1 可见  $Te3d_{5/2}$  光电子峰在过渡区域呈现双峰。在  $HgCdTe$  中峰值为 571.8 eV, 在阳极氧化膜中为 575.6 eV, 化学位移为  $\Delta E = 3.8$  eV, 这是 Te 在阳极氧化膜中价键状态已发生变化的一个有力证据。而  $Cd3d_{5/2}$  及  $Hg4f_{7/2}$  光电子峰在 XPS 谱图上分别位于 404.0 eV 与 99.3 eV, 在  $HgCdTe$  中和在氧化物中没有区别。 $O1s$  光电子峰溅射刻蚀后是典型的高斯分布, 未溅射刻蚀的原始表面的  $O1s$  光电子峰 (参看图 2) 在高结合能方向反常增高, 左边出现一个台阶。这表明表面存在严重的有机物污染<sup>[6]</sup>。

Sun 等人<sup>[3]</sup>发现, 除掉表面沾污后 Hg 成分下降。Danis 等人<sup>[2]</sup>重新发表的数据表明, 溅射刻蚀前后表面 Hg 成分没有变化。Farrow 等人<sup>[4]</sup>则发现溅射清洁后 Hg 成分上升。我们实验中发现有的样品溅射后 Hg 成分下降, 有的几乎不变, 有的上升。由于原始表面可能存在严重沾污, 我们认为不能简单地比较溅射前后 Hg 信号强弱来确定是否有择优溅射, 溅射开始时所取得的数据只应作参考。

设  $Te^{+4}$  与  $Te^{-2}$  分别代表 Te 在氧化物和  $HgCdTe$  中的价键状态, 对应的  $3d_{5/2}$  光电峰能量分别为 575.6 eV 和 571.8 eV。从实验数据计算可得到 35、50、55 和 65 nm 阳极氧化样品的 XPS 深度分布曲线。其中 55 nm 的深度分布曲线示于图 3, 图 3 中  $t$  为溅射刻蚀时间,  $C_i$  为原子浓度。

从这四种厚度样品所求得阳极氧化膜成分很一致, 即: O 为 58~60%, Te 为 22~26%, Cd 为 10~13%, Hg 为 3~4%。表 1 列出了本文及其它作者所得结果。由表 1 可见, 本文结果与 Davis、Sun 等人实验符合很好。本文作者之一和严申生等<sup>[8]</sup>所测得的氧含量偏低, 可能是所采取的氧灵敏度因子不同之故。我们样品衬底成分和阳极氧化工艺与其他作者<sup>[1, 2, 7, 8]</sup>相同。

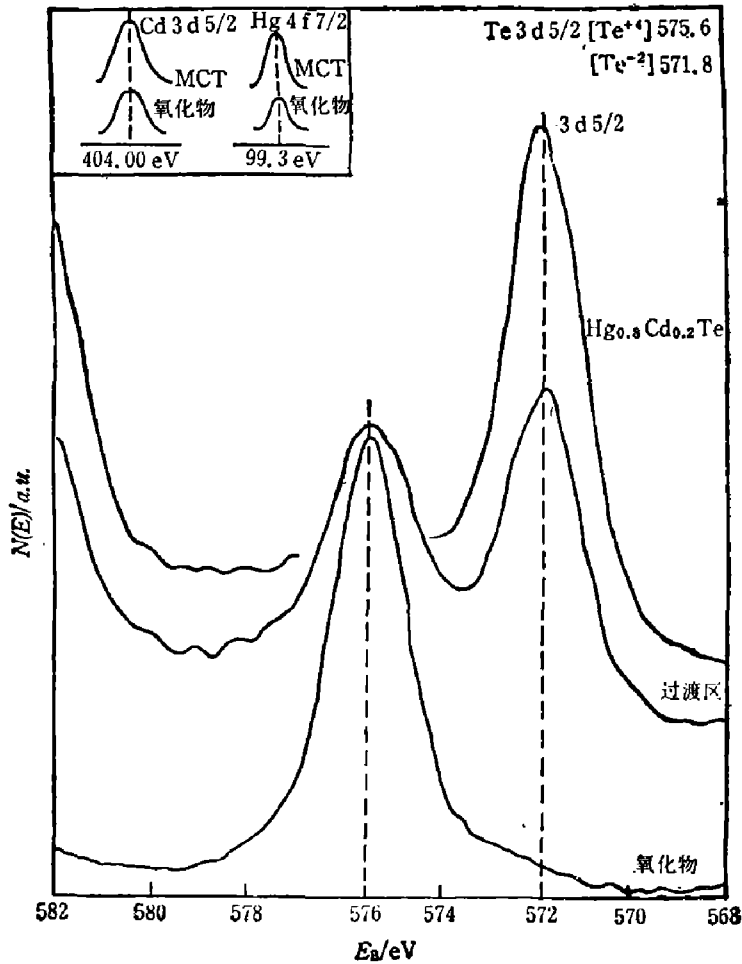


图1 在  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  与阳极氧化膜中的  $\text{Te}3d_{5/2}$ 、 $\text{Cd}3d_{5/2}$  和  $\text{Hg}4f_{7/2}$  的光电子峰  
 Fig. 1  $\text{Te}3d_{5/2}$ 、 $\text{Cd}3d_{5/2}$ 、 $\text{Hg}4f_{7/2}$  photoelectron peaks of the anodic oxide film and the  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  substrate.

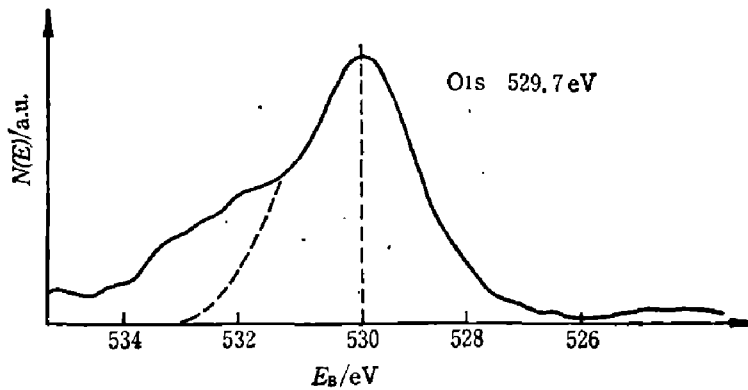


图2 未溅射表面的 O1s 光电子峰  
 Fig. 2 O1s photoelectron peak of unspattered surface of the anodic oxide.

实验中从不同样品测得的  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  的体成分数据相当分散，与理想化合比偏离很大，由于 Hg 从碲镉汞衬底中的择优溅射<sup>[9]</sup>，表 2 所列只是表现体成分值（本文中利用这些值来推算确定界面处择优溅射后 Hg 原子浓度）。通过对各个阳极氧化膜的测量，没有发现显著的 Hg 择优溅射现象，这一结果与 Davis<sup>[9]</sup> 等人一致。

从化学结合能观点来看， $\text{HgCdTe}$  中 Hg-Te 的结合能比 Cd-Te 结合能小得多，Hg 的

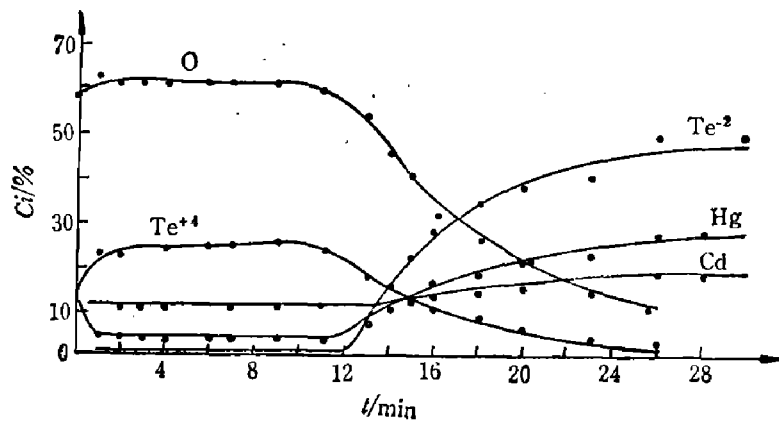


图3 55nm 阳极氧化样品的 XPS 深度分布曲线

Fig. 3 XPS depth profile for 55nm-thick anodic-oxidized specimen.

表1 阳极氧化膜成分

Table 1 The compositions of anodic oxide films.

作者	元素			
	O	Te	Cd	Hg
T. S. Sun et al. <sup>[1]</sup>	59%	24%	14%	3%
G. D. Davis et al. <sup>[2]</sup>	58%	25%	13%	4%
O. Garschow <sup>[7]</sup>	60%	24%	13%	3~4%
严申生、方家熊等 <sup>[8]*</sup>	51%	28%	14~16%	3~5%
本文**	59%	25%	12%	4%

\* 文献[8]中采用的 O 的灵敏度因子为 0.63。

\*\* 四种厚度样品的平均值。

表2 Hg<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Te 的体成分实验值(%)

Table 2 The composition of Hg<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Te after sputtering.

成分	样品			
	No.1	No.2	No.3	No.4
Te	50	51	51	50
Cd	24	26	20	20
Hg	25	23	29	30

蒸气压比 Cd 高得多,故 Hg 存在严重择优溅射。在阳极氧化膜中,Cd、Hg 的化学键合状态发生了变化,从而变得对溅射条件变化相对不敏感了。由表 1 可见阳极氧化膜中 Hg 含量远远小于衬底中的 Hg 含量(约为十分之一)。

用 XPS 研究 HgCdTe 阳极氧化膜化学组成的困难在于从 HgCdTe 阳极氧化膜及标样 CdTe、CdTeO<sub>3</sub> 所获得的 Cd3d、Hg4f 光电子峰能量位置及形状观察不到明显差别,实验<sup>[2,4]</sup>还发现从 TeO<sub>2</sub> 和 CdTeO<sub>3</sub> 中所取得 Te3d 光电子峰能量位置和形状也相同。单凭表 1 所列成分值很难对阳极氧化膜化学组成作出明确的判断。构成阳极氧化膜的究竟是何种化合物,还有待于采用其他技术,制备各种可能组分的标样,加以比较,才能得出可靠的结论。

## 2. 界面缺汞区域

我们采用了 David 等人<sup>[2]</sup>的方法来确定界面处  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  基体 Hg 的浓度。

由于从阳极氧化膜和基体所检测到的 Cd 与 Hg 的光电子峰无论位置还是形状都没有明显差别。因此能谱仪所检测到的界面区域(既有氧化膜又有  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ ) Hg4f 与 Cd3d 光电子信号强度实际上由两部分组成,一部分来自阳极氧化膜中 Hg、Cd 原子,另一部分来自  $\text{HgCdTe}$  基体中 Hg、Cd 原子,但从阳极氧化膜和从基体中得到的 Te3d 光电子峰的位置明显不同,可以此估计界面处氧化膜和基体中的 Te 浓度。若假定阳极氧化膜的化学成分是不变的,即阳极氧化物中 Te 与 Cd、Te 与 Hg 原子浓度比是一定的,则从  $[\text{Te}^{+4}]$  的原子浓度可以推得界面处氧化物中 Hg 与 Cd 的原子浓度;从深度曲线 Hg 与 Cd 的总浓度中扣除相应深度氧化物中 Hg、Cd 的浓度,则可推得界面区域衬底  $\text{HgCdTe}$  中 Hg 及 Cd 的浓度。类似地,我们可以从实验测得的每个样品  $\text{HgCdTe}$  衬底的 Te、Cd、Hg 原子浓度比(由于有严重择优溅射效应,该值偏离化合比,汞含量测定值大大低于应有值),由相应深度  $[\text{Te}^{-2}]$  浓度推得界面区域 Hg、Cd 的表观原子浓度,这个浓度可以看作考虑到择优溅射后界面  $\text{HgCdTe}$  应有的浓度。

图 4 中虚线表示由  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  化合比推得的界面处  $\text{HgCdTe}$  中应有 Hg 浓度,实线表示择优溅射后界面 Hg 原子浓度,实验点表示深度分布曲线推算确定的界面  $\text{HgCdTe}$  中 Hg 原子浓度值,  $[\text{Te}^{-2}]$  表示半导体衬底中 Te 原子百分浓度,  $O_{\text{Hg}}^{\text{sg}}$  表示半导体衬底中 Hg 原子百分浓度。从图 4 可以得到界面处 Hg 耗尽量 ( $\Delta C_{\text{Hg}}/O_{\text{Hg}}$ ) 的分布(参见图 5)。

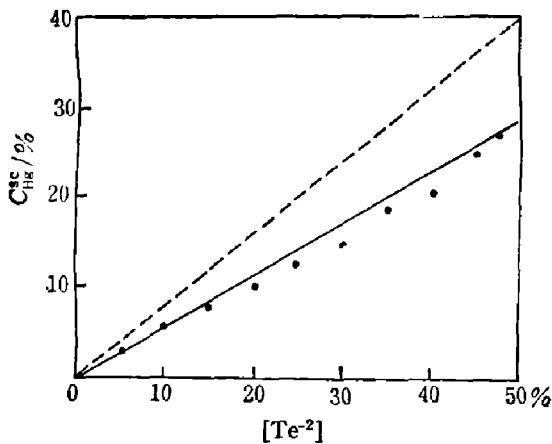


图 4 界面区半导体侧 Hg 原子浓度 ( $O_{\text{Hg}}^{\text{sg}}$ ) 分布

Fig. 4 Concentration profile of Hg at the semiconductor side of the interface region.

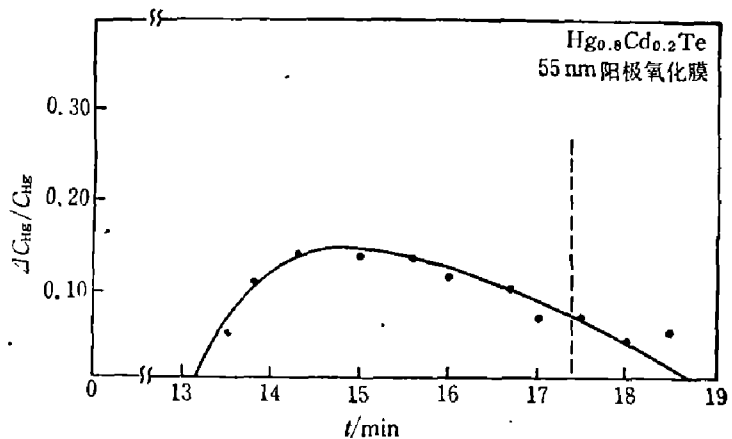


图 5 界面区半导体侧汞的耗尽量 ( $\Delta C_{\text{Hg}}/O_{\text{Hg}}$ ) 与溅射时间  $t$  的关系

Fig. 5 Fraction of Hg depleted at the semiconductor side as a function of sputtering time.

图 4、5 只示出了 55 nm 阳极氧化膜样品,对其他厚度样品也有类似结果。从以上处理所得到的各种厚度样品界面区域 Hg 的耗尽量和宽度示于表 3。

由图 4 可见,界面  $\text{HgCdTe}$  中 Hg 原子浓度低于择优溅射后界面 Hg 原子应有浓度。扣除择优溅射所造成的缺汞,对于 35~65 nm 阳极氧化样品,缺汞区的汞浓度比正常值大约低 14~34% (参见表 3)。由于阳极氧化膜中汞成分只约占 4%,大大低于  $\text{HgCdTe}$  中 Hg 含量(40%),即使界面氧化物中 Hg 全部失掉也解释不了这种程度的缺汞。

国内有人认为,样品制备时长期低温退火造成了阳极氧化膜-基体界面处的缺汞区,国

表3 界面区汞的耗尽度和宽度\*

Table 3 Depletion of Hg and the width of depletion region.

氧化膜厚度(nm)	65.0	55.0	50.0	35.0
耗尽层宽度(nm)	18.8	11.7	10.0	3.2
耗尽度最大值	14%	20%	33%	34%
Hg的总耗尽	547	382	170	42

\* 宽度定义为耗尽度( $\Delta C_{\text{Hg}}/C_{\text{Hg}}$ )对界面分布曲线的半宽高。

外也有文献[2]报道存在缺汞区,但迄今为止对缺汞区的形成原因还未有一致结论。阳极氧化时汞的迁移及扩散机理、氧化生长机制、退火行为等都有待于进一步探讨。

为了确定阳极氧化膜的 Hg 耗尽程度,估价阳极氧化膜质量,我们记  $D$  为单位截面总耗尽,

$$D = \int_{\text{界面}} \Delta C_{\text{Hg}}(x) dx,$$

即  $\Delta C_{\text{Hg}}(x)$  沿样品纵向  $x$  在界面过渡区分布曲线下的面积。由实验值估算的结果示于表3。如果界面缺汞是造成阳极氧化膜表面态的主要因素,可以期待通过电学测量加以证实。为了建立汞总耗尽  $D$  与表面态密度的关系,看它是否能作为估价阳极氧化膜质量的一个参数,只测量几个样品是远远不够的,还需要进行大量细致的工作,这里仅仅提出这一设想。

## 附 录

### 1. XPS 定量计算公式

$$C_i = \frac{A_i/\sigma_i}{\sum_j A_j/\sigma_j},$$

式中  $A_i$  为  $i$  元素特征光电子峰下面积,  $\sigma_i$  为灵敏度因子。

### 2. 过渡区 Cd、Hg 浓度的推算

$[\text{Te}^{-2}]$  代表基体中 Te 浓度,  $[\text{Te}^{+4}]$  代表氧化物中 Te 浓度。假定阳极氧化膜成分均匀分布(包括过渡区),即 O、 $\text{Te}^{+4}$ 、Cd、Hg 原子浓度比是常数。则已知  $[\text{Te}^{+4}] \Rightarrow O_{\text{Cd}}^{\text{oxide}}, O_{\text{Hg}}^{\text{oxide}}$ 。因为过渡区中  $C_{\text{Cd}} = C_{\text{Cd}}^{\text{oxide}} + C_{\text{Cd}}^{\text{sc}}$ , 所以  $C_{\text{Cd}}^{\text{sc}} = C_{\text{Cd}} - C_{\text{Cd}}^{\text{oxide}}$ ;  $C_{\text{Hg}} = C_{\text{Hg}}^{\text{oxide}} + C_{\text{Hg}}^{\text{sc}}$ , 所以  $C_{\text{Hg}}^{\text{sc}} = C_{\text{Hg}} - C_{\text{Hg}}^{\text{oxide}}$ 。

根据深度分布曲线,由  $[\text{Te}^{-2}]$  浓度可查相应  $C_{\text{Hg}}$  和  $[\text{Te}^{+4}]$ , 由  $[\text{Te}^{+4}]$  可推算  $C_{\text{Hg}}^{\text{oxide}}$ , 从而得到  $C_{\text{Hg}}^{\text{sc}}$ 。这里  $C_{\text{Cd}}^{\text{oxide}}, C_{\text{Hg}}^{\text{oxide}}$  分别代表 Cd 与 Hg 在氧化物中原子浓度,  $C_{\text{Cd}}^{\text{sc}}, C_{\text{Hg}}^{\text{sc}}$  分别代表 Cd 与 Hg 在半导体中原子浓度,  $C_{\text{Cd}}$  和  $C_{\text{Hg}}$  分别代表 Cd 与 Hg 在某一深度总的浓度。

## 参 考 文 献

- [1] Sun T. S. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1980), 1067.
- [2] Davis G. D. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(3)(1983), 473.
- [3] Seelman-Eggebert and Brandt G., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1)(1984), 11.
- [4] Farrow R. F. C. et al., *Thin Solid films*, **88**(1982), 87~92.
- [5] Kowalezyk S. P. and cheung J. T., *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 944.
- [6] Rhiger D. R. and Kvaas R. E., *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 168.
- [7] Ganschow O., 私人通信。
- [8] 严申生、方家熊等人, 第一届全国固体表面会议暨第二届全国半导体表面和界面物理会议论文集(2), 1982年11月, 杭州。
- [9] Nitz H. M. et al., *Surf. Sci.*, **104**(1981), 365.
- [10] *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Ed. by G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corp, 1979.

# STUDY OF THE ANODIC OXIDE FILM-SEMICONDUCTOR INTERFACE OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

XU ZHENJIA, WANG YOUXIANG, CHEN WEIDE

*(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)*

FANG JIAXIONG

*(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)*

## ABSTRACT

The composition and chemical states of the interface of  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  (MOT) with anodic oxide films of 35, 50, 55, and 65nm are investigated with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results of the quantitative measurement of XPS show that the composition of the anodic oxide is 58~60% O, 22~26% Te, 10~13% Cd, and 3~4% Hg.

The near-interface semiconductor side exhibits a region with 14~34% less Hg than in the bulk semiconductor. The mercury depletion width is dependent on the oxide thickness.