

ZnS-HgCdTe 钝化膜表面及界面的研究

严 申 生

(上海测试技术研究所)

陈宜方 司承才

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——对 ZnS 薄膜进行了深入的研究,发现 HgCdTe 表面经抛光、腐蚀及钝化处理后, ZnS-HgCdTe 界面过渡区内缺 Cd、Hg,而在 HgCdTe 表面预先阳极氧化一层氧化膜能改善过渡区状况。在俄歇电子能谱 (AES) 和 X 射线电子能谱 (XPS) 的测量过程中对元素的灵敏度因子进行修正,使两者结果趋于一致。

一、前 言

Hg_{1-x}Cd_xTe 是一种禁带宽度可调的三元系窄禁带半导体,被广泛地用作红外探测器材料^[1]。由于材料存在着晶格缺陷输运,所以材料体内的缺陷较易向表面输运,在表面形成较高密度的缺陷,而表面晶格结构的完整性也直接影响到输运程度。为了维持材料的电学和化学稳定性,须对 HgCdTe 表面进行钝化处理。通常使用的钝化膜有阳极氧化物及硫化锌等,对前者的性能和机理国内外已有大量报道^[2~5],但迄今为止,对 ZnS 钝化膜的报道极少,G. D. Daris 等人仅作了简单的评述^[6]。对这种钝化层及界面的组分、化学结构及其形成的机理尚缺乏肯定的结果。目前钝化层的质量通常完全由器件的特性来判定,很少研究有关钝化膜及其界面的化学性质^[6]。本工作侧重于 ZnS 层及其与 HgCdTe 界面组分的测量和研究^[7]。

二、实 验 方 法

把直径为 10 mm、厚度为 1 mm 左右的 HgCdTe 圆片,在同样条件下,用 SiO₂ 粉-双氧水抛光液抛光成镜面,用 2% 溴-乙醇腐蚀液作轻腐蚀后,用乙醇洗净。一种样品直接用射频溅射法在 HgCdTe 基片上沉积一层厚约 400 nm 的 ZnS 薄膜,另一种样品是在表面先用

阳极氧化法生长一层厚约 100 nm 的氧化膜,再沉积一层 ZnS 膜。这两种样品的组分 ω 值是根据比重法或 X 射线电子能谱(XPS)结果来确定的。在俄歇电子能谱(AES)测量中,我们对 Hg 的灵敏度因子进行了修正,大部分实验数据是重合的,分别测量经修正后的 AES 和 XPS 的相对组分,其结果趋于一致。

用 PH1550 型多功能电子光谱仪,以连续和交替的溅射方式(溅射速率为 0.3~0.5 nm/min)对样品表面和界面作一系列的 AES 和 XPS 测量,获得了典型的 AES 和 XPS 谱图。先对样品表面作 AES 和 XPS 全扫描,以检查样品表面的外来沾污。测量各元素原子百分比按深度变化时,结合 AES 谱图可知连续或交替状态下的深度分布。由于电子束可能对 HgCdTe 表面产生损伤作用^[8,9],所以在样品的半导体区域不能再使用标准的俄歇深度分布方法,AES 常用于确定绝缘膜的深度分布。每次溅射后进行一系列高能分辨率 XPS 测量。尽管这种方式比一般深度分布法费时得多,但对于定量分析,以 XPS 峰值面积测量比俄歇峰值高度测量可靠得多。另外,用 XPS 谱图可以区分元素的化学状态,半导体中的 Te^{0-2} (572.5 eV)和阳极氧化物中的 Te^{+4} (575.9 eV)之间有 3.4 eV 的化学偏移,使得这两种状态可分开测量。

三、结果和讨论

1. 经抛光和腐蚀过的样品表面

表面预处理是决定钝化膜同衬底之间界面状况和特性的因素之一,了解预处理后 HgCdTe 表面的状况,有益于理解界面形成的原因。用椭圆偏振仪测得经抛光和腐蚀后的样品表面膜层厚度约为 2~6 nm,我们不清楚这是测量误差还是真正存在一层表面膜,其折

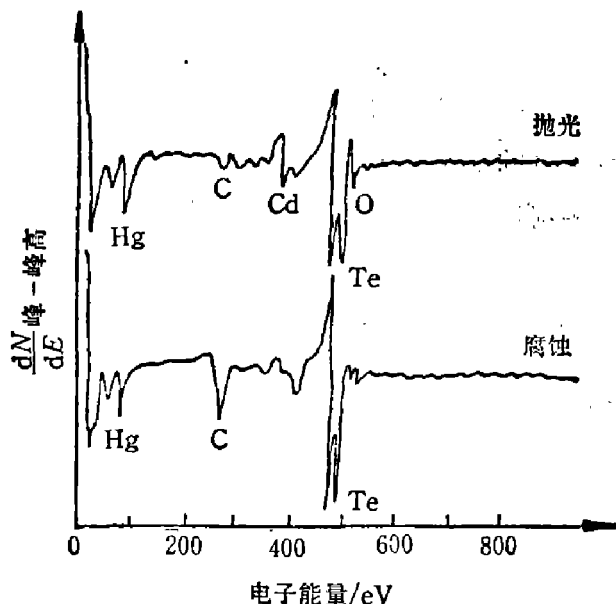


图 1 经抛光和腐蚀过的 HgCdTe 表面的 AES 图谱

Fig. 1 The AES of the polished and etched $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ surfaces.

射率接近于 1。通过 AES 分析,我们发现抛光过的样品表面含氧量比较高,Cd 含量也较高,而腐蚀过的样品表面含氧量和 Cd 含量都大大降低^[10],如图 1 所示。通过 XPS 分析,发现抛光过的样品表面生成的氧化物主要是 TeO_2 ,而腐蚀过的样品表面 Cd 的减少可能是由于择优腐蚀引起的^[11]。经溴-乙醇腐蚀过的样品表面存在一层厚约 20 nm 的富 Hg 层,同体内比较,约富 50%,而 Cd 几乎被耗尽,表面层 Te 相对有余。从电子能谱位置说明富余的 Te 是以单相 Te^0 存在的,故认为腐蚀后的表面可能存在 Te^0 、 HgTe 及少量的 CdTe ^[7]。

2. 沉积 ZnS 钝化膜

在经溴-乙醇处理过的 HgCdTe 表面射频溅射沉积一层 ZnS 薄膜,用 AES 和 XPS 方法测得其典型图谱如图 2 和图 3。在 ZnS 层内测到 S($2p_{3/2}$)、Zn($2p_{3/2}$)、Te($3d_{5/2}$)、O($1s$), S 与 Zn 之比略小于 1,表明 Zn 相对于 S 稍有多余。Zn($2p_{3/2}$)谱线位于 1022.0 eV, Zn

($L_{3}M_{45}M_{45}$) 俄歇谱线为 2011.2 eV, 非常接近 ZnO_x 中的 Zn, 说明含有 ZnO_x 。Te($3d_{5/2}$) 峰位置在 575.6 eV, O(1s) 峰值位置在 530.3 eV, 两者结果都证明了 ZnS 层中还存在着 TeO_2 。

在 ZnS 层和 HgCdTe 衬底之间有一个 S、Zn、O、Te、Cd、Hg 共存的过渡区。从 ZnS 层进入过渡区时, S 与 Zn 之比急剧变小, 估计这里 Zn 的多余量在增大。这一区域内的 Zn ($2p_{3/2}$) 谱线和 Zn ($L_{3}M_{45}M_{45}$) 俄歇谱线更接近于 ZnO_x 中的 Zn, 且氧的含量也相应增大, 表明在过渡区 ZnO_x 含量增大。在靠近 HgCdTe 一侧, Zn 的光电子谱和俄歇跃迁谱又接近 $ZnTe$ 中的 Zn, 估计这里存在着 $ZnTe$ 。Te($3d_{5/2}$) 在过渡

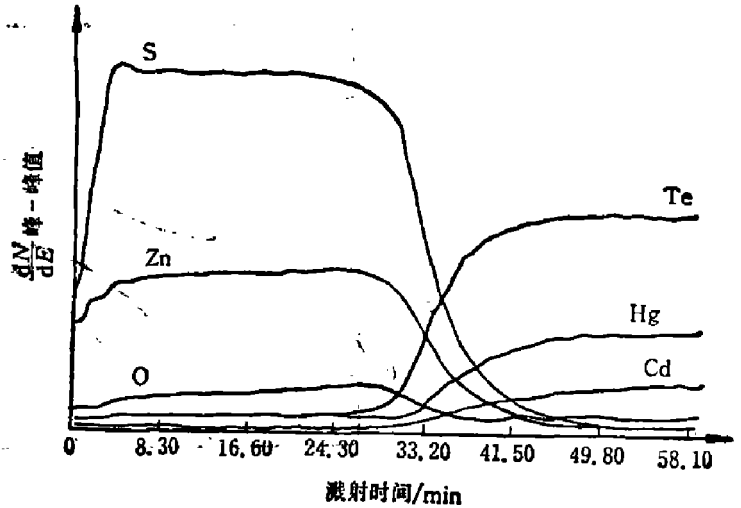


图 2 典型的 ZnS-HgCdTe 薄膜的 AES 深度分布图

Fig. 2 The typical AES depth profile of ZnS-HgCdTe film.

区内分裂成双峰, 分别处在 575.4 eV 和 572.0 eV, 说明过渡区内除含有 CdTe、HgTe 外, 还含有 TeO_2 。故我们认为, 在过渡区内存在的化合物有 ZnS 、 ZnO_x 、 $ZnTe$ 、 TeO_2 、CdTe、HgTe。

在过渡区内, 同时缺 Cd 和 Hg, 从 HgCdTe 体内到过渡区中 1s, Cd:Te 下降 40~50%, Hg:Te 下降 20~30%, 缺 Cd 比缺 Hg 更严重, 以致在过渡区很大范围内 HgCdTe 的 α 值小于体内。过渡区中心处, α 值下降了 10~30%, 如图 4 所示。过渡区内 Te 多余, 这为 $ZnTe$ 的

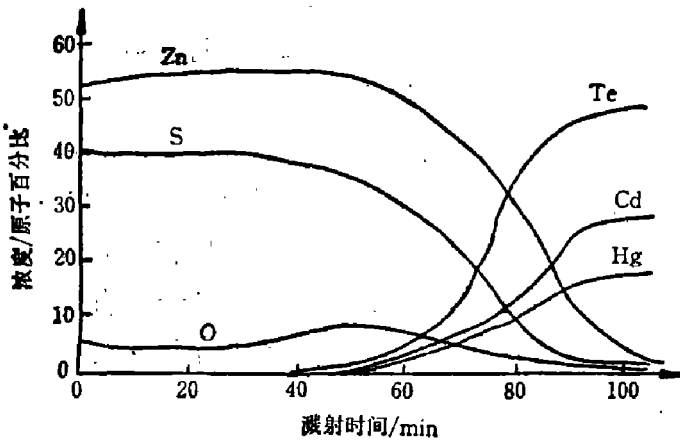


图 3 典型的 ZnS-HgCdTe 薄膜的 XPS 深度分布图

Fig. 3 The typical XPS depth profile of the ZnS-HgCdTe film.

的存在提供了可能, 且可能存在着一层 (Zn、Cd、Hg)Te 的四元合金。

3. 阳极氧化后沉积 ZnS 薄膜

对经溴-乙醇处理的 HgCdTe 表面, 先用阳极氧化方法生长一层厚约 10 nm 的氧化膜, 然后再溅射沉积一层厚约 40 nm 的 ZnS 薄膜。先用 XPS 谱图分析了阳极氧化膜, 发现 Te ($3d_{5/2}$) 在表面是双峰, 分别位于 572.5 eV 和 575.9 eV, 说明表面不仅有 Te 的氧化物, 还有半导体中的 Te, 这正是阳极氧化初始阶段的表面。Cd ($3d_{5/2}$) 始终在 404.8 eV, Hg ($4f_{7/2}$) 始终在 100 eV, 不随深度改变, O(1s) 在 530.3 eV, 当深入体内时 Te 的 575.9 eV 峰消失, 如图 5 所示。用 AES 和 XPS 测量了这种双层结构的物化性质, 发现其界面化学性质同单层 ZnS 一样, 而界面组分同单层 ZnS 定性一致, 只是相对于 HgCdTe 体内的偏离有所改善。如 Hg:Te、Cd:Te、 α 值三者从体内到过渡区方向分别下降了 17~18%、15~20%、6~10%, 这表明双层结构的界面状况优于单层结构。故表面预处理对界面状况影响很大, 我们认为在过渡区内缺 Cd、Hg、富 Te, 其原因之一是由于对 HgCdTe 表面作过溴-乙醇腐蚀。

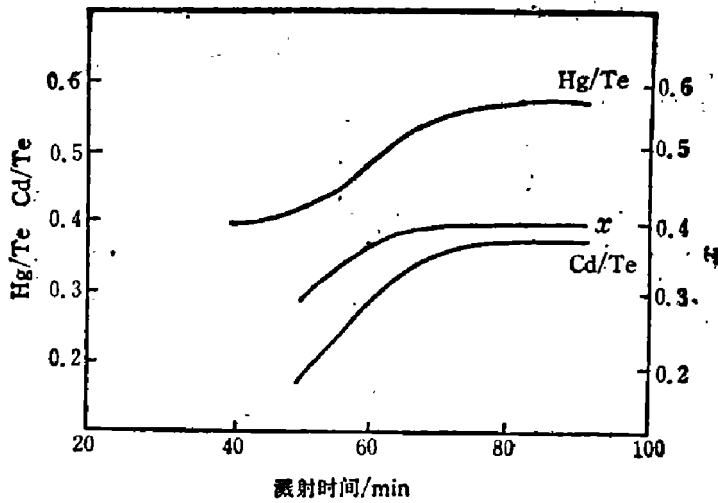


图4 从过渡区到 HgCdTe 体内 Hg/Te、Cd/Te 及 x 的变化

Fig. 4 The variations of the values of Hg/Te, Cd/Te and x from the transition region to the bulk of HgCdTe.

另外, 氩离子择优溅射会使 Hg:Od 缓慢下降^[12], 由于择优腐蚀和择优溅射的双重作用, 使界面处缺 Cd、Hg。

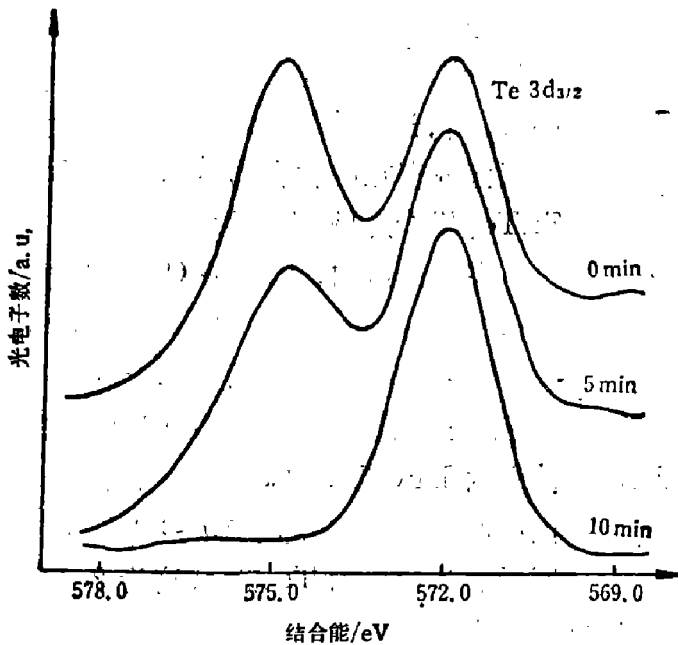


图5 10 nm 阳极氧化膜经 Ar 离子刻蚀后 Te($3d_{5/2}$)图形的变化

Fig. 5 The variation of spectra of Te ($3d_{5/2}$) on the surface with a 10nm anodic oxide film after Ar-ion etching.

4. AES 和 XPS 测量中的元素灵敏度因子的修正

用元素的灵敏度因子作为 AES 和 XPS 定量数据的标准方法已有广泛应用^[13,14], 当筒镜分析器具有相同的传输特性时, 灵敏度因子适用于所有的电子能谱仪^[15]。在进行 XPS 测量时, 通常的方法是将峰面积除以灵敏度因子, 使结果归一化。在 AES 测量时, 一般使用能谱一次微分 $\frac{dN}{dE}$ 的峰-峰值高度, 而不是峰面积。在 AES 测试中, 较重元素 Hg 的复杂的谱线使灵敏度较低, 更重要的原因是 Hg 的被探测谱线同氧的被探测谱线相交叠, 使结果不可靠。因此, 通过 AES 测得的组份与 XPS 测得的组份相差很大, 且 XPS 结果比较接近晶体的实际组分, 较为可信。所以, 我们提出由

XPS 数据来修正 AES 中的灵敏度因子的设想, 使两者结果比较趋于一致^[10,12]。

在 AES 测量中, 用 Hg (76 eV) 和 Hg (2078 eV) 得出的结果也不一样, 用 Hg (76 eV) 算得的 Hg 含量远远超过样品中 Hg 的实际含量, H. M. Nitz 也得到同样的结果^[12]。我们仍选择 Hg (76 eV) 峰, 因为它的灵敏度较高, 且与 Hg (2078 eV) 线相比有较浅的信息深度。表 1 列出各种测量方法中 Hg、Cd、Te 元素的灵敏度因子和浓度的比较结果。

表 1 中作为标准样品的 x 值是用比重法测定的, 用 XPS 方法测量的结果比较接近

表1 HgCdTe 中 Hg、Cd 和 Te 元素的灵敏度因子和浓度的比较
 Table 1 The comparisons of the sensitive factors of Hg, Cd and Te
 and their densities in HgCdTe.

方 法	Hg	Cd	Te
标准浓度	40%	10%	50%
XPS 灵敏度因子 ^[14]	2.1(4f _{7/2})	2.55(3d _{5/2})	4.0(3d _{5/2})
XPS 测量浓度	36.0%	12.7%	51.3%
AES 灵敏度因子 ^[13]	0.03(76eV)	1.0	0.47
AES 测量浓度	83.0%	1.9%	15.1%
校正的 AES 灵敏度因子	0.47(76eV)	1.0(376eV)	0.93(483eV)
H. M. NitzAES 灵敏度因子 ^[12]	0.39(76eV)	1.0(376eV)	0.47(483eV)
AES 测量浓度	56.2%	4.2%	39.6%
校正的 AES 灵敏度因子	1.25(76eV)	1.0(376eV)	0.83(483eV)

HgCdTe 的体浓度。Hg 的浓度偏低, Cd 的浓度偏高, 可能是由于离子择优溅射和常温下 Hg 易从样品表面挥发而引起的。在 AES 测量中, 应用俄歇手册中的灵敏度因子时, Hg 的含量偏离太大, Cd、Te 含量偏低, 而 H. M. Nitz 的计算结果中 Hg 含量也偏高。俄歇手册中 Hg 的灵敏度因子比 H. M. Nitz 提供的小一个数量级, 造成了很大的误差。因此, 可通过一系列的修正来校准 AES 测量中 Hg、Te 元素的灵敏度因子, 此时都把 Cd 的灵敏度因子归一化为 1.0, 在计算时可使 XPS 和 AES 测得的相对组份趋于一致。

四、结 论

HgCdTe 表面经过抛光、腐蚀及钝化处理后, 发现 ZnS-HgCdTe 界面过渡区内缺 Cd、Hg, 从而会影响器件的性能。而在 HgCdTe 表面预先阳极氧化一层约 10 nm 厚的薄膜, 会改善过渡区状况, 因为这一层薄膜既能阻止 HgCdTe 体内的 Hg 向外扩散和蒸发, 又可避免溅射沉积 ZnS 钝化膜时对 HgCdTe 表面带来的损伤。我们发现, 在钝化膜沉积后, 预先生长在 HgCdTe 上的一层薄氧化层消失, 我们得到的仍然是钝化膜同 HgCdTe 的直接界面, 界面状况却改善多了。另外, 通过 AES 和 XPS 测量, 对元素的灵敏度因子进行了修正, 使两种计算结果趋于一致。

参 考 文 献

- [1] 汤定元, 红外物理与技术, (1976), 4/5: 53.
- [2] 方家熊, 中国科学院上海技术物理研究所工作报告, 1982, p. 79.
- [3] 严申生, 第一届全国固体表面会议论文集(2), 中国科学院物理研究所, 1982.
- [4] 许振嘉, 第二届全国固体表面会议论文集, 中国科学院物理研究所, 1984.
- [5] Daris G. D. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 472.
- [6] Schwartz B. and Crit O. R. O., *Rev. Solid State Sci.*, **5** (1975), 609.
- [7] 陈宜方, HgCdTe 表面钝化工艺的研究, 中国科学院上海技术物理研究所硕士学位论文, 1985.
- [8] Sun T. S. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980), 1067.
- [9] Solzbach L. and Richter H. J., *Surface Sci.*, **97** (1980), 191.

- [10] 司承才, 低温加热对 HgCdTe 表面组分的影响, 中国科学院上海技术物理研究所工作报告, 1984.
- [11] Rhiger D. R. and Kvass R. E., *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (1982), 168.
- [12] Nitz H. M et al., *Surface Sci.*, **104** (1981), 365.
- [13] Davis L. E. et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd Ed. Physical Electronics Industries, Inc. Edina, 1976.
- [14] Mnilenberg G. E. Ed, *Handbook of α -Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Div., 1979.
- [15] Palmberg P. W., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975), 379.

THE STUDY OF SURFACE AND INTERFACE ON ZnS-HgCdTe PASSIVE FILM

YAN SHENSHENG

(*Shanghai Institute of Testing Technology*)

CHEN YIFANG, SI CHENGCAI

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

ABSTRACT

The ZnS passive film is studied carefully. The loss of Hg and Cd in the transition region of ZnS-HgCdTe interface is found after polishing, etching and passivation of HgCdTe surface. And it is also found that a pre-anodically oxidated film may improve the transition region. In the AES and XPS measurements, the relative sensitivity factors of elements are corrected and the results for AES and XPS are consistent with each other.