

分子束外延的 CdTe 在碲镉汞中波器件中钝化效果

解晓辉*, 林春, 陈路, 赵玉, 张竞, 何力

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要: 采用分子束外延技术(MBE)制备了碲化镉(CdTe)原位钝化的中波碲镉汞(HgCdTe)材料。原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明,分子束原位外延的CdTe可见cross-hatch,表面粗糙度为1~2 nm, CdTe和HgCdTe界面结合紧密。微波光导测试结果显示,77 K时,与表面处理后非原位CdTe钝化的HgCdTe材料相比,CdTe原位钝化的HgCdTe材料的少子寿命较大。制备了分子束外延CdTe原位钝化的中波HgCdTe光伏器件,和相同材料上的非原位CdTe/ZnS双层钝化制备的器件*I-V*特性相似。

关键词: 碲化镉; 原位钝化; 原子力显微镜; 扫描电子显微镜; 电压电流特性

中图分类号: TN 304.2; TN314+.2 **文献标识码:** A

The passivation effects of CdTe deposited by MBE in MW HgCdTe photodiodes

XIE Xiao-Hui*, LIN Chun, CHEN Lu, ZHAO Yu, ZHANG Jing, HE Li

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The characterizations of CdTe film deposited by molecular beam epitaxy (MBE) in-suit had been studied using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The cross-hatch pattern can be seen on the CdTe film surface. The roughness of CdTe film deposited by MBE in-suit on HgCdTe is about 1~2 nm. The minority carrier lifetime of HgCdTe passivated by CdTe in-suit is larger than the HgCdTe passivated by the CdTe deposited by E-beam evaporation after etched top 1 μm HgCdTe at 77 K. The *I-V* characteristics of MW photodiodes passivated by the CdTe in-suit are similar with the photodiodes passivated by the CdTe/ZnS films.

Key words: CdTe, in-suit passivation, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), *I-V* characteristics

PACS: 81.05. Dz, 68.37. -d, 85.30. -z

引言

HgCdTe是由负禁带的碲化汞和正禁带的碲化镉混合而成的三元化合物材料,由于其禁带宽度可调,可以响应整个红外波段,且具有较高的量子效率,使其成为红外探测器中应用最广泛和最重要的材料。HgCdTe光伏器件因为可以和硅基读出电路互联等特点,可以制备大规模的焦平面探测器,而新一代红外探测器对其提出了各种更高的性能需求,如更大规模、更快的速度,更低的成本等等。^[1-2]但是HgCdTe材料中Hg-Te键非常容易断裂,使得

表面的Hg很容易逃逸,造成材料表面化学配比失衡,形成表面态。^[1-4]这些表面态的形成会造成HgCdTe表面电子积累、耗尽以及反型,导致能带弯曲,形成表面漏电,当这些表面漏电占主导时,会很大程度上影响光伏器件的IV特性,降低探测器的注入效率,增加探测器的噪声,从而降低探测器的性能。所以一直以来,HgCdTe光伏器件的表面钝化都是一个热门的研究课题,无论是钝化前的表面处理、钝化材料的选择以及钝化后的处理,都有大量的研究成果^[1-6]。

CdTe和ZnS的双层钝化膜是我们常用的钝化

收稿日期:2021-05-27,修回日期:2022-02-08

基金项目:上海市青年科技英才扬帆计划(18YF1427400)

Foundation items: Supported by the Shanghai Youth Science and technology talents sailing plan (18YF1427400)

作者简介(Biography):解晓辉(1984-),女,河北邢台人,工程师,博士,主要研究领域碲镉汞红外焦平面器件制备工艺

*通讯作者(Corresponding author): E-mail: xiexiaohui@mail. sitp. ac. cn

Received date: 2021-05-27. Revised date: 2022-02-08

工艺之一,因为CdTe材料本身有较好的红外穿透能力,较好的绝缘性,良好的粘附性,尤其是其晶格常数与HgCdTe相近等优点,使其成为钝化的首选材料之一。而ZnS有很好的介电常数和绝缘性,用于最外层的绝缘层。在常规的双层钝化工艺制备器件过程中,需要多次的溴基腐蚀液对HgCdTe进行表面处理以及钝化前预处理,而溴基腐蚀液会造成HgCdTe表面的Cd耗尽和Te富裕,而Te很容易氧化,形成表面态,造成器件性能下降。^[3-6]此外,为了满足新一代红外探测器需要,HgCdTe材料尺寸越来越大,多次溴腐蚀过程中的均匀性难以保证。同样的环境和工艺条件下,HgCdTe材料暴露的次数越多和时间越长,表面被氧化,以及各种颗粒或杂质污染形成表面态的概率也会大大增加,严重影响焦平面器件性能。分子束外延完HgCdTe材料后原位外延一层CdTe材料,可以对未受外界环境影响的HgCdTe材料起到很好的保护作用,且分子束外延的CdTe具有较好的单晶质量,^[7-8]让其作为光伏器件的钝化层,可以减少器件制备工艺过程中的工艺步骤,尤其是有效地降低湿化学工艺对器件表面的影响,理论上有利于提高器件制备工艺的稳定性。

叶振华等制备了分子束外延CdTe原位钝化的HgCdTe长波光伏器件,测试结果表明,原位钝化的光伏器件,其零偏阻抗比非原位钝化的器件有一倍以上的提高,而小偏压下的最大动态阻抗有30倍以上的提高,证明分子束原位外延CdTe作为钝化层对长波光伏器件的制备是有利的。^[6]但叶振华等制备原位钝化器件工艺较复杂,而本研究目的是简化器件制备工艺,提高器件制备工艺稳定性,研究分子束原位外延CdTe作为中波HgCdTe光伏器件钝化层的可行性。首先,对分子束外延技术制备的CdTe原位钝化的HgCdTe材料进行了相应的测试和分析,获得了材料表面形貌、CdTe和HgCdTe界面情况,以及HgCdTe材料少子寿命等相关的材料特性。其次是制备了分子束外延CdTe原位钝化的中波HgCdTe红外焦平面器件,同时采用相同的HgCdTe材料制备了非原位CdTe和ZnS双层钝化的器件,通过*I-V*特性测试分析,研究分子束原位外延CdTe作为钝化层在中波HgCdTe红外焦平面中的钝化效果。

1 实验

利用分子束外延技术制备了CdTe原位钝化的HgCdTe材料,CdTe的厚度为300 nm。外延HgCdTe材料的Cd组分为0.3264,液氮温度下,对应的截止

波长约为4.34 μm 。通过划片将制备的材料分为多片,分别用于材料相关性能测试和HgCdTe焦平面器件制备。

首先,利用共聚焦显微镜、原子力显微镜和电子扫描显微镜对分子束外延的CdTe表面和CdTe/HgCdTe界面特性进行了相关测试,并与电子束蒸发设备制备的CdTe相比较。其次,采用微波光导测试获得了分子束外延CdTe原位钝化HgCdTe材料的电学性能,并与相同材料上CdTe非原位钝化的HgCdTe相比较,为了测试结果有对比性,采用CdTe选择性腐蚀液和溴基腐蚀液,分别腐蚀掉分子束外延的CdTe和表层的HgCdTe,之后采用电子束蒸发设备在HgCdTe上制备相同厚度的CdTe。将制备的样品冷却至液氮温度,通过微波光导测试,获得了不同生长方式CdTe钝化的HgCdTe材料的少子寿命。

为了验证分子束原位外延CdTe作为钝化层在中波HgCdTe红外焦平面中的钝化效果,在分子束外延CdTe原位钝化的HgCdTe材料上,利用两种工艺制备了HgCdTe中波焦平面器件。制备常规的双层钝化器件时,首先要腐蚀掉HgCdTe表面的CdTe,之后采用溴基腐蚀液漂洗掉一定厚度的HgCdTe,采用热蒸发制备一层ZnS作为离子注入阻挡层,通过B⁺注入形成pn结后,再将阻挡层ZnS去除,并用溴基腐蚀液再次漂洗HgCdTe表面,采用电子束蒸发设备制备CdTe和ZnS双层膜作为钝化层。采用分子束原位外延CdTe做钝化层制备HgCdTe焦平面器件时,工艺相对简单,分子束原位外延的CdTe和HgCdTe材料,不需要再进行表面处理,只需要在材料表面沉积一层ZnS阻挡层。离子注入成结过程中,高能离子的轰击会造成CdTe和表层HgCdTe的损伤,同时制备了增加注入后退火工艺的器件进行比较。后续的器件制备工艺相同,都是光刻电极孔,腐蚀掉孔内钝化层,利用离子束刻蚀沉积设备制备150 nm厚的CrAu作为电极,最后是热蒸发制备倒焊互联需要的钢柱。图1是本实验中采用分子束外延的CdTe作为钝化层制备碲镉汞红外焦平面器件的简化工艺流程图,与常规的双层钝化工艺和叶振华等制备的原位钝化工艺相比,材料表面不需要全部或部分腐蚀CdTe,避免HgCdTe两次暴露于溴基腐蚀液和空气中,降低界面表面态的形成概率。经过切割分离后的器件,通过倒焊与中测宝石基板互联。制备了注入面积为18 μm \times 18 μm ,中心

距为 $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 的面阵器件。互联后的器件,被封装于杜瓦中,冷却至液氮温度后,使用 Keithley 6430 Source Meter 进行单元器件 I - V 特性测试,其电流测量精度可达到 PA 量级。

2 测试结果和讨论

2.1 材料物理特性

利用共聚焦显微、原子力显微镜和电子扫描显微镜等对分子束外延技术制备的 CdTe 原位钝化的 HgCdTe 材料进行了表面和界面的测试和分析。Olympus 的 OLS4500 是集激光共聚焦和原子力显微镜于一体的测试设备,对两种生长方式制备的 CdTe 进行了相关测试。激光共聚焦模式下获得的 $100\times$ 的表面形貌图,如图 2 所示。从图中可以看到分子束外延的 CdTe 有一定方向的 cross-hatch 图样,同时观测到了一些长度在几微米,深度约十几个纳米的线型缺陷。采用选择性腐蚀液,只去除分子束原位外延的 CdTe 后,在共聚焦模式下,HgCdTe 表面仍有 cross-hatch 图样,且线型的缺陷仍存在。采用溴基腐蚀液对表层 HgCdTe 进行去除后,表面的 cross-hatch 不再明显,同时之前观察到的线型缺陷也消失了。

采用原子力扫描显微镜获得的表层微观结构如图 3 所示。分子束原位外延的 CdTe 表面可见明显的点缺陷和具有一定方向的针型缺陷,材料表面比较平整,且缺陷的深度相对较小,平均约 $3\ \text{nm}$ 左右, $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 内的均方根粗糙度也在 $2\ \text{nm}$ 范围内。采用选择性腐蚀液腐蚀掉分子束原位外延的 CdTe 后,HgCdTe 表面平整度下降,无明显规则的缺陷,粗糙度明显增加,均方根粗糙度约 $4\ \text{nm}$ 。采用电子束蒸发制备的 CdTe 表面与分子束外延的 CdTe 有明显不同,表面具有一定的颗粒感,均方根粗糙度约 $4\ \text{nm}$ 左右。

电子扫描显微镜是 FEI 的 Nova Nano SEM 650。对两种生长方式的 CdTe 表面和解离面进行了相关测试,测试结果如图 4 所示。分子束原位外延的 CdTe,表面和原子力显微镜测试结果吻合,可见点缺陷和具有一定方向的线型缺陷。而只腐蚀掉 CdTe 后的表面,仍可见方向一致的线型缺陷,此时部分区域增加了很多其他不规则形状的缺陷。电子束蒸发制备的 CdTe 表面,呈明显的颗粒状结构。相应的截面 SEM 测试结果如图 5 所示,分子束原位外延的 CdTe 呈较致密细致的单晶态,且与 HgCdTe 的界面连接紧密,而电子束蒸发制备的 CdTe 有明显的柱状结构,呈多晶状态,与 HgCdTe 的界面明显。

此外,分子束原位外延 CdTe 后的材料进行了 SIMS 测试,结果表明,分子束原位外延的 CdTe 和 HgCdTe 之间没有组分互扩散,这和 HgCdTe 上电子束蒸发制备 CdTe 形成的结一样,都是一个突变的异质结。通过椭圆仪测试,数据拟合可获得 CdTe 材料的折射率,分子束原位外延的 CdTe 相对折射率略小,约 2.94,而电子束蒸发制备的 CdTe 折射率约 2.96,这可能是因为分子束原位外延的 CdTe 更为致密一些。之前有报道^[8],当分子束原位外延 CdTe 超过一定的厚度时,由于应力问题,会导致 HgCdTe 晶体质量下降,此实验中原位外延的 CdTe 在 $300\ \text{nm}$,比报道中大很多,根据外延生长 HgCdTe 的经验公式,计算出分子束外延的 CdTe 和 HgCdTe 之间的晶格失配度约为 0.187%,对于材料外延来说,晶格失配度还是较大的,这可能是材料外延过程中出现这些位错线和缺陷的原因。

2.2 HgCdTe 电学特性

微波光导衰退 (μPCD) 测试可以获得 HgCdTe 材料的少数寿命,设备采用的是 semilab 的 WT2000,其激光长度在 $904\ \text{nm}$,脉冲宽度 $200\ \text{ns}$,结果显示,分子束原位外延 CdTe 的 HgCdTe 材料,液氮温度下

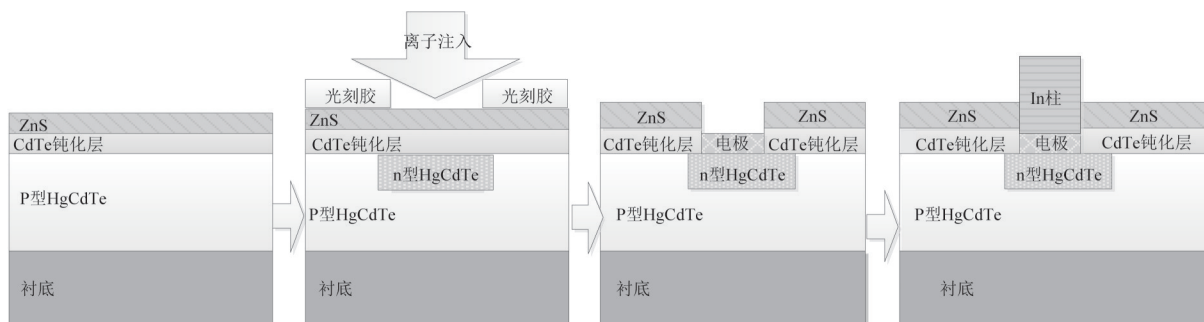


图1 分子束外延 CdTe 原位钝化碲镉汞光伏器件制备工艺流程图

Fig. 1 Flow-process diagram of HgCdTe photodiodes passivated by the CdTe in-suit

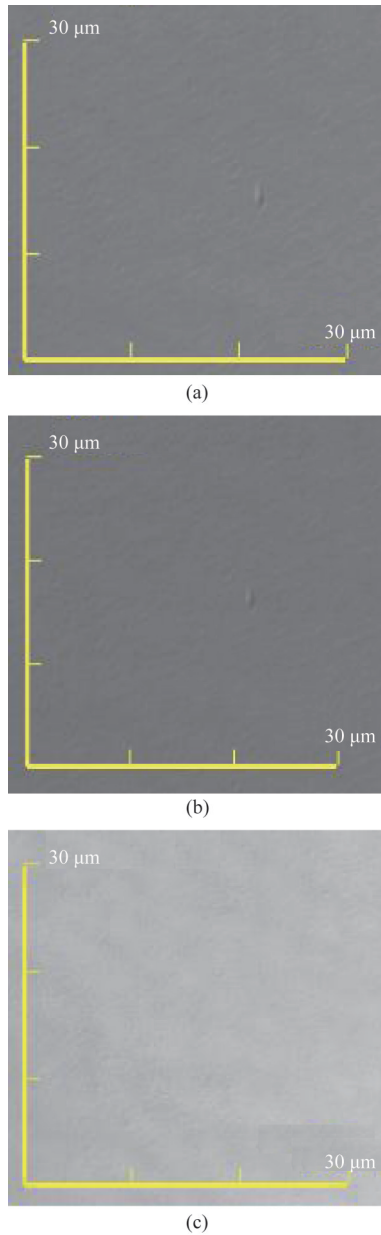


图2 激光共聚焦显微镜100×下材料表面 (a)分子束原位外延的CdTe, (b)腐蚀掉CdTe后, (c)漂洗掉表层HgCdTe后
Fig. 2 Topography images of CdTe or HgCdTe using laser scanning confocal microscopy (a)CdTe deposited by MBE, (b) HgCdTe after etching CdTe in-suit, and (c) HgCdTe after etching top layer HgCdTe

少子寿命稍大, 约在 300 ns, 而漂洗掉 CdTe 及一定厚度的 HgCdTe 后, 电子束蒸发制备 CdTe 的 HgCdTe 材料, 少子寿命约在 150 ns。测试的样品采用同一材料, 体材料的少子寿命基本上是一样的, 那么相同的测试条件下, 导致少子寿命差异的主要因素应该是表面的复合速率的差异。在漂洗掉分子束原位外延的 CdTe 后, 表层的 HgCdTe 在应力作用下可能也会有一定的缺陷, 采用溴基腐蚀液去除了表面

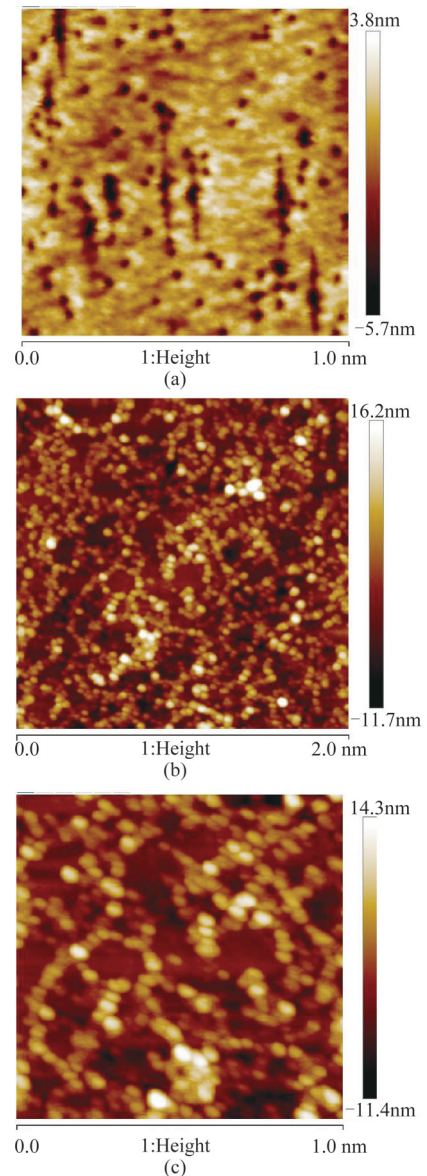


图3 AFM测试的CdTe或HgCdTe的表面 (a)原位CdTe表面, (b)腐蚀掉CdTe后HgCdTe表面, (c)电子束生长的CdTe表面

Fig.3 AFM topography images of CdTe or HgCdTe (a)CdTe deposited by MBE, (b)HgCdTe after etching CdTe in-suit, and (c)CdTe deposited by E-beam evaporation

一层 HgCdTe, 这种腐蚀液会导致 HgCdTe 材料表面的 Cd 耗尽, Te 富余, 在电子束蒸发制备 CdTe 前, HgCdTe 材料会暴露在空气中一段时间, 此时表面很有可能形成一定的表面态, 导致材料的表面复合速率增加, 从而降低了材料的少子寿命。根据之前的测试可知, 分子束原位外延 CdTe 时, 可能会由于应力导致表层 HgCdTe 有一定的缺陷, 但是跟化学处理 HgCdTe 时引入的表面态相比, 这些缺陷对表面复合速率的影响明显较小。

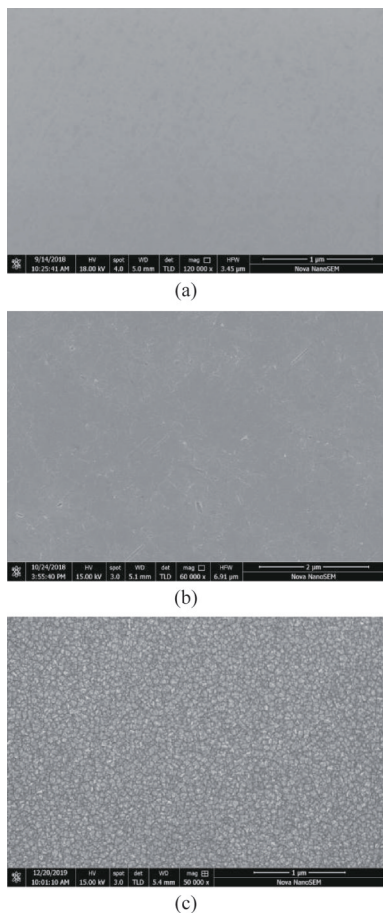


图4 材料表面的SEM图 (a)原位CdTe表面,(b)腐蚀掉原位CdTe后的HgCdTe表面,(c)电子束蒸发的CdTe表面
Fig. 4 SEM top view images of CdTe or HgCdTe surface (a)CdTe deposited by MBE,(b)HgCdTe after etching CdTe in-suit, and (c)CdTe deposited by E-beam deposition

2.3 光伏器件测试结果

采用不同工艺制备了中波HgCdTe红外焦平面器件,与中测宝石基板互联后封装于杜瓦中。杜瓦使用的是窗口全封闭的冷屏,采用液氮制冷,温度稳定后,使用Keithley 6430 Source Meter进行 $I-V$ 测试。测试采集的电流为器件的暗电流,绘制 $I-V$ 特性曲线和微分求导得到的 $R-V$ 特性曲线,如图6所示。其中6(a)是分子束外延CdTe原位钝化制备的器件,根据HgCdTe光伏器件各种暗电流机制的特性可知,反偏下的暗电流主要由缺陷辅助隧穿电流决定,在零偏附近,器件的阻抗达到最大,此时器件的暗电流由产生复合电流或者表面漏电流主导。在注入成结过程中,由于高能离子的轰击,作为注入阻挡层的CdTe和HgCdTe都会有损伤,此时结区内有较高密度的缺陷,导致器件的暗电流较大。图6(b)是双层钝化工艺制备器件的 $I-V$ 和 $R-V$ 曲线,

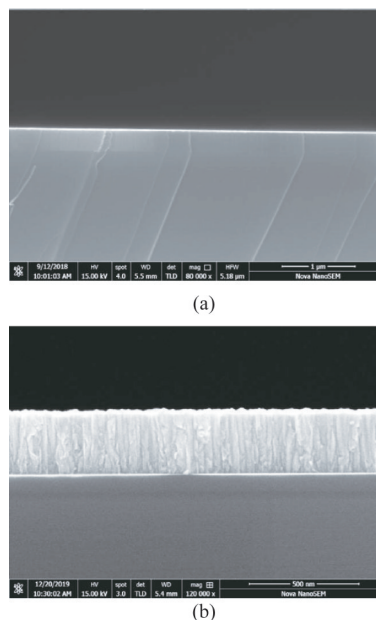


图5 CdTe和HgCdTe的SEM截面图 (a)原位外延CdTe截面,(b)电子束蒸发的CdTe截面
Fig.5 Cross-sectional SEM images of the CdTe and HgCdTe interface (a) cross-sectional images of CdTe deposited by MBE, and (b) cross-sectional images of CdTe deposited by E-beam evaporation

其特性和原位钝化器件的相似,反偏下的暗电流主要由缺陷辅助隧穿电流决定,在零偏附近,器件的阻抗达到最大,此时器件的暗电流由产生复合电流或者表面漏电流主导。虽然钝化前的表面处理工艺可以降低注入损伤引入的缺陷密度,但是经过溴基腐蚀液处理的HgCdTe暴露在大气中时,富余的Te很容易氧化,形成表面态,导致钝化效果下降。实验中也制备了增加注入后退火工艺的对比器件,其 $I-V$ 和 $R-V$ 曲线如图6(c-d)所示。增加注入后退火工艺的器件,无论是原位钝化还是双层钝化工艺,中小偏压下,暗电流都降低了一个量级,零偏附近暗电流也有一定的改善。从器件的 $R-V$ 曲线可知,反偏时的动态阻抗随电压的变化均不明显,此时器件暗电流均是由表面漏电流主导。注入后退火工艺可以使pn结结区推进,对于原位钝化的器件,表面和体内结区注入损伤密度都会有所下降,从而改善器件性能。对于双层钝化器件,注入后退火工序在双层钝化前,其对表面态密度是没有影响的,器件性能的改善,应该是退火导致结区的推进,使结区内注入损伤缺陷密度降低导致的。综上所述,在注入后退火工艺增加前后,两种钝化工艺制备的器件 $I-V$ 特性都很相近,所以在中波HgCdTe红

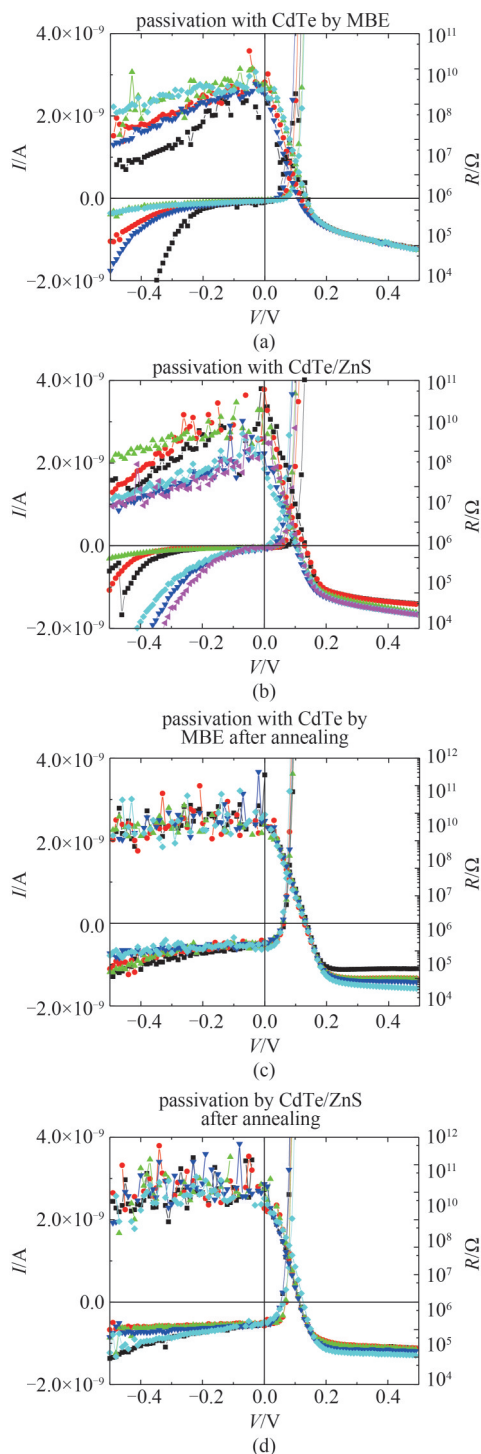


图6 不同钝化工艺器件的 $I-V$ 和 $R-V$ 特性 (a)原位钝化器件, (b)双层钝化器件, (c)原位钝化注入后退火器件, (d)双层钝化注入后退火器件

Fig. 6 $I-V$ and $R-V$ characteristics of HgCdTe photodiodes with different passivation layers (a) photodiodes passivated by CdTe in-suit, (b) photodiodes passivated by CdTe/ZnS, (c) photodiodes passivated by CdTe in-suit with annealing after implant, and (d) photodiodes passivated by CdTe/ZnS with annealing after implant

外焦平面器件中,分子束外延CdTe原位钝化和非原位CdTe/ZnS双层钝化效果是相当的。

3 结论

本文研究了分子束原位外延CdTe作为中波HgCdTe红外焦平面钝化层的可行性。通过与电子束蒸发制备的CdTe相比较,发现分子束原位外延的CdTe材料表面粗糙度较小,具有较高的单晶度,与HgCdTe材料结合紧密。由于CdTe和HgCdTe之间的晶格失配,分子束原位外延CdTe时,表层的HgCdTe和CdTe都会有一定密度的点缺陷和线缺陷。相比经过溴基腐蚀液处理后再生长CdTe的HgCdTe材料,分子束外延CdTe原位钝化的HgCdTe少子寿命更长,结果表明,表面处理过程中形成的表面态比晶格失配导致的缺陷对材料表面复合速率影响更大。分子束原位外延的CdTe直接作为钝化层时,也起到了注入阻挡层作用,注入成结工艺会造成较高密度的注入损伤,这些缺陷会影响器件的性能。通过增加注入后退火工艺,使pn结结区推进,从而降低了结区的缺陷密度,有效地抑制了产生复合和缺陷辅助隧穿电流,改善了钝化效果。在增加注入后退火工艺前后,分子束外延CdTe原位钝化和非原位CdTe/ZnS双层钝化,在中波HgCdTe焦平面中的钝化效果相当。因此,可以采用分子束原位外延CdTe作为中波HgCdTe红外焦平面钝化层,简化制备工艺,提高焦平面制备工艺稳定性,尤其是增加注入后退火工艺后,可以有效地降低器件暗电流,改善器件性能。

References

- [1] Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**:2267-2336.
- [2] Rogalski A. Recent progress in infrared detector technologies [J]. *Infrared Physics and Technology*, 2011, **54**:136-154.
- [3] Bubulac LO, Tennant WE, Bajaj J, et al., Characterization of CdTe for HgCdTe surface passivation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9):1175-1182.
- [4] Nemirovsky Y, Bahir G. Passivation of mercury cadmium telluride surface [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1989, **7**(2):450-459.
- [5] Pal R., Malik A, Srivastav V, et al. Compositionally graded interface for passivation of HgCdTe photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(10):1793-1800.
- [6] YE Zhen-Hua, HUANG Jian, YIN Wen-Ting, et al. HgCdTe photodiode arrays passivated by MBE in-suit grown CdTe film [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (叶振华, 黄

- 建,尹文婷,等.MBE原位碲化镉钝化的碲镉汞长波光电器件阵列. *红外与毫米波学报*, 2011, **30**(6): 495-498.
- [7] Benson JD, Almeida LA, Carmody M W, *et al.* Surface structure of molecular beam epitaxy (211)B HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **36**(8):949-957.
- [8] Yuan S X, He L, Yu J, *et al.* Infrared photoconductor fabricated with a molecular beam epitaxially grown CdTe/HgCdTe heterostructure[J], *Applied Physics Letters*, 1991, **58**:914-916.