# 碲镉汞衬底上沉积类金刚石薄膜的界面分析

1.2)居建华 1)夏义本 1)桑文斌 1)王林军 1) 吴汶海 2)汤定元

(1)上海大学材料科学与工程学院,上海,201800;

2)中国科学院上海技术物理研究所,红外物理国家开放实验室,上海,200083)

摘要 采用等离子增强化学气相法(PECVD)在碲镉汞(MCT)衬底上沉积纳米颗粒的类金刚石薄膜(DLC),对 DLC/MCT 界面进行了俄歇电子能谱(AES)分析,并与离子溅射法(IS)沉积的 ZnS/MCT 界面比较,结果表明 DLC 和 ZnS 薄膜都能较好地抑制 MCT 中 HgTe 的分解,在一定程度上阻挡了 MCT 中 Hg 的外扩散.相对于 ZnS 中的 S 而言,DLC 的 C 在 MCT 中的内扩散深度较小(前者为 400Å,而后者仅为 200Å). 红外透射光谱结果表明 DLC 膜比 ZnS 膜具有更好的抗反射效果.

关键词 类金刚石,薄膜,红外,界面.

# INTERFACE ANALYSIS OF DLC FILM DEPOSITED ON Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te

<sup>1,2)</sup>JU Jian-Hua <sup>1)</sup>XIA Yi-Ben <sup>1)</sup>SANG Wen-Bin <sup>1)</sup>WANG Lin-Jun <sup>1)</sup>WU Wen-Hai <sup>2)</sup>TANG Ding-Yan

(<sup>1)</sup>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, 201800, China;

<sup>2)</sup>National Lab for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract** A dense and homogeneous nanograins diamond-like carbon (DLC) film was deposited on the well-polished HgCdTe wafer by radio frequency plasma chemical vapor deposition at room temperature. The interface of DLC/HgCdTe was studied by AES and compared with that of ZnS/HgCdTe, which was prepared by ion sputtering (IS). The result shows that both DLC film and ZnS film can suppress the dissociation of the weak bonding HgTe, and prevent Hg escaping from MCT surface to some extent. However, both Zn and S in ZnS layer tend to diffuse inward MCT, while diffusion of C from DLC layer into MCT is rather slight. In particular, IR transmission of MCT deposited with DLC is remarkable raised comparing to the naked surface and higher than that of MCT deposited with ZnS.

Keyword Diamond like carbon, film, infrared, interfaces.

### 引言

类金刚石薄膜是一种具有高硬度、高电绝缘性和高化学稳定性的优质材料,尤其在可见光和红外光波段具有良好的透明性,加上具有适当的光折射率(1.8~2.2),可作为光电器件的抗反射膜<sup>[1]</sup>、红外器件的窗口和前罩材料<sup>[2,3]</sup>.由于红外光学器件中常用的碲镉汞(MCT)材料的化学稳定性和机械性能较差<sup>[4]</sup>,对 MCT 表面进行钝化处理,以适应MCT 材料在 MIS 光电容、光二极管和光电导阵列器件中的应用<sup>[5]</sup>,将成为十分重要的研究课题.阳极氧化是目前较常用的钝化技术<sup>[6]</sup>,但它会引起

MCT 表面组分和价键状态的变化,影响 MCT 的表面光电性能.物理钝化技术可以克服这类缺陷.本文中报道了 DLC 膜作为 MCT 钝化膜的界面特性研究结果,并与 ZnS 钝化膜的界面进行了比较.

#### 1 实验

实验用 MCT 衬底是厚度为 1mm 的 n 型晶片,其 Hg 百分含量为 0.2,载流子浓度为  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>.晶片先 用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 精细粉体研磨,再用 80nm SiO<sub>2</sub> 微粒和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液抛光,抛光液 pH 值控制在 7.0~7.2 之间,抛光 后用 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COH 和去离子水洗净,烘干后待用.

DLC膜的生成采用射频等离子增强化学气相沉



图 1 原子力显微镜表面形貌图,(a)抛光的 MCT 表面,(b)沉积 DLC 膜的 MCT 表面 Fig. 1 AFM topographies of the samples,(a)polished MCT wafer,(b)DLC coated MCT

积法(PECVD),由 Ar 气携带 CH<sub>4</sub> 在 MCT 衬底上沉 积,反应室压力为 2Pa,衬底温度采用水冷的方法控制 在室温附近,DLC 膜的厚度通过沉积时间控制. MCT 衬底和 DLC 膜的表面形貌由 AFM 测量<sup>[7]</sup>,DLC 膜的 结构和组成可用拉曼散射光谱表征.

实验中,采用由离子溅射法沉积在 MCT 衬底 上的 ZnS 膜为参比膜.为了便于比较,采用掩膜的 方法,在同一片 MCT 衬底晶片上一半沉积 DLC 膜,另一半沉积 ZnS 膜.薄膜和衬底的界面元素分 布采用 Ar<sup>+</sup>离子刻蚀法逐层测量其俄歇电子能谱 (AES)获得.实验中 DLC 膜的 Ar<sup>+</sup>离子刻蚀速度为 100Å/min,ZnS 膜的刻蚀速度为 400Å/min.

## 2 结果与讨论

图 1 给出了抛光后 MCT 晶片和沉积了 DLC 膜后 MCT 晶片的 AFM 表面形貌图片.由图 1(a)可见,表面抛光的 MCT 衬底表面粗糙度约为 10nm; 由图 1(b)可见,在光洁的晶片表面,采用 PECVD 法可在室温附近沉积出颗粒度为 200nm 结构致密的类金刚石薄膜.

图 2 的拉曼散射光谱给出了 DLC 膜典型的非晶态结构谱线.图 2 中波数为 1580 cm<sup>-1</sup>的 G 峰和



图 2 碲镉汞衬底上类金刚石薄膜的拉曼光谱 Fig. 2 Raman spectra of DLC film deposited on MCT

在  $1360 \text{ cm}^{-1}$  附近的 D 峰峰肩表明所测薄膜是由  $\text{sp}^2$ 和  $\text{sp}^3$  碳键构成的非晶含氢碳膜,即类金刚石薄膜 (DLC).表 1 给出了 DLC 膜的一些其它参数,例如: 硬度为  $2000 \text{kg/cm}^2$ ,比 MCT 衬底的硬度  $30 \sim 40 \text{kg/}$ mm<sup>2</sup> 和 ZnS 的硬度(一般小于  $100 \text{kg/mm}^2$ )大得多, 电阻率高达  $1012\Omega \text{cm}$ ,适合做钝化膜,折射率为 1.8 $\sim 2.0$ ;介电常数约为 6.5.这些参数表明,DLC 膜是 一种很好的抗反射膜.

图 3 是用 Ar<sup>+</sup>离子刻蚀俄歇电子能谱测量得到 的 DLC 膜和 ZnS 膜与 MCT 衬底间界面附近元素 分布曲线.其中(a)是 DLC/MCT 界面的情况,由(a) 可见,DLC 膜厚度约为 950Å.比较界面处薄膜中 Hg 和 Te 的含量可知,DLC 膜和 ZnS 膜都较好地抑 制了衬底 MCT 中 HgTe 的分解和外扩散.可是,在 MCT 衬底近 ZnS 膜的界面处可以看到 Zn 和 S 的 存在,尤其是 S 的内扩散深度可达 400Å;而 DLC/ MCT 界面处 MCT 中 C 的内扩散深度仅为 200Å, 如图 3(c)所示.相对 ZnS 膜而言,DLC 膜对 MCT 表面区域的影响较小.此外,如图 3(b)所示,ZnS 膜 中还测量到一定量的氧,这表明 ZnS 膜在空气中放 置一段时间后,会发生水解反应.

图 4 给出了沉积薄膜前后样品的傅立叶红外透 射光谱,其中(a)是原始 MCT 晶片和沉积了厚度为 1.4µmDLC 膜的 MCT 样品红外透射光谱的对比, 其结果表明:MCT 衬底上沉积 DLC 膜后,在波长 7 ~20 µm 的范围内,MCT 的红外透过特性有了明显

表 1 类金刚石薄膜的主要物理参数 nbysical properties of DLC film costing

Table 1

| Table 1 physical properties of DLC finit coating on MC1 |                     |                         |
|---|---------------------|-------------------------|
| <br>物理参数  | 曲型数据 <sup>[8]</sup> | 实验数据                    |
| 显微硬度(kg/mm <sup>2</sup> )                               | 900 - 3000          | 1000 - 2500             |
| 密度(g/cm³)   | 1.8 - 2.1           | $\sim 2.0$              |
| 折射率   | 1.8 = 2.2           | $1 \cdot 8 = 2 \cdot 1$ |
| 电阻率(Ωcm)  | 1010 - 1013         | >1012                   |
| <u>介电常数</u>   |                     | 6.5                     |







图 4 沉积薄膜前后 MCT 的傅立叶红外光谱,(a)沉积 DLC 前后,(b)沉积 ZnS 膜后和沉积 DLC 膜后 Fig. 4 FTIR transmission spectra

(a) for MCT wafer and DLC coating MCT wafer, respectively, (b) for DLC/MCT and ZnS/MCT

的提高,最大增透率可达到 32%.图 4(b)是同一片 MCT 晶片上,用掩膜法分别沉积 DLC 膜的 ZnS 膜 后两者的红外透射光谱,比较这 2 条曲线可知,DLC 膜比 ZnS 膜具有更好的红外抗反射效果.

#### 3 结语

抛光 MCT 衬底上采用 PECVD 法沉积的类金 刚石薄膜是由尺度为 200nm 的均匀致密的非晶含 氢碳颗粒组成,与 ZnS 膜相比,DLC 膜对 MCT 衬底 中 HgTe 的分解和外扩散具有较好的抑制作用. DLC 膜中的 C 在 MCT 衬底中的内扩散距离较短, 对 MCT 表面区域光电性能的影响较小.红外透射 光谱测量结果也表明,相对 ZnS 膜而言,DLC 膜对 MCT 衬底具有更好的抗反射效果.

#### REFERENCE

[1] JU Jian-Hua, XIA Yi-Ben. Visible transparency of diamondlike films and its application on the solar cells. Acta Energiae Solaris Sinica(居建华,夏义本.类金刚石薄膜) 可见光增透效应在太阳能电池上的应用.太阳能学报) 1992,13:276

- [2] Holland L, Ojha SM. The growth of carbon films with random atomic structure from ion impact damage in a hydrocarbon plasma. Thin Solid Films, 1979,58:107
- [3] Mckinley JM, Richardson KA, Hagedorn FB, et al. Characterization of candidate bonding glasses for composite 1R window structure. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng (USA),1995,2554:213
- [4]Harris DC. Frontiers in infrared window and dome materials. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. (USA), 1995, 2252:325
- [5] Nemirovsky Y. Passivation with II-V compounds. J. Vac. Sci. Technol, 1990, A8(2):1185
- [6]Jung JW, Lee HC, Wang JS. A study on the double insulating layer for HgCdTe MIS structure. Thin Slid Films. 1996,290 - 291:18
- [7] Howland R, Benatar LA. Practical Guide to Scanning Probe Microscopy, edited by Park Scientific Instruments, CF,1996
- [8] Angus JC, Hayman CC. Low-pressure metastable growth of diamond and diamondlide phases. Science (USA), 1988, 214:913