

Study of Passivation Technologies
on HgCdTe Infrared Detectors

By
Jing-jie XU

A Dissertation Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science
In the field of electronic science and technology

Shanghai Institute of Technical Physics
November, 2012



致 谢

首先,我要感谢我的导师——杨建荣研究员。杨老师渊博的知识、严谨的作风、正直的品格,使我不仅学到了专业知识,还受到了精神的洗礼。我还要感谢我的导师——林春研究员。林老师竭尽全力地为我的研究工作创造良好的条件,使我在科研能力、专业能力、工作能力等方面得到锻炼并有了很大的提高。他们渊博的科学知识和严谨的治学态度使我受益匪浅,我的每一项研究进展都得益于两位导师的悉心指导,再次表示诚挚的感谢!

感谢胡晓宁老师、张勤耀老师、陈建新老师、陈路老师、丁瑞军老师、何力老师以及其它各位老师在我课题期间给予我的指导和帮助。感谢魏彦锋老师在实验材料提供方面的全力支持。感谢廖清君老师在实验芯片制备过程中的协调与配合。感谢叶振华老师在实验和理论上的指点和帮助。

感谢新技术组的陈兴国老师、王正官老师、周松敏、刘丹、冯婧文、黄玥、施长治等在实验材料生长、芯片制备、器件测试等科研与工作中的全力支持。感谢芯片组的马伟平老师、王建新老师、朱建妹老师、曹菊英老师、吴云老师、邢雯、陈昱、杨勇斌、周诚、何高胤、何恣、张健怡、钟艳红等在实验芯片制备与器件测试中的大力帮助。感谢衬底组的方维政老师、孙士文老师、周昌鹤、徐华莲等,液相外延组的张传杰老师、孙权志等在实验过程中提供的无私帮助。

感谢周文洪师兄、林加木师兄、刘非师兄、沈晓师兄、刘斌师兄、邓屹师兄、张姗师姐、李海滨师兄、金巨鹏、崔晓攀、李艳鹏、尹文婷、黄建、仇光寅、解晓辉、董美凤、华桦、陈星、盛锋锋、崔宝双、李杨、何凯、张鹏等材器中心同门,感谢朱耀明、庞玉林、周扬、周易、沈川、顾仁杰、步海军等室友及同学,他们在学习与生活中给予我许多的帮助与关照。

感谢研究生部老师们在学习与生活中的帮助与指导。

感谢各位专家教授在百忙之中对本论文的审阅和评议。

最后,我要衷心感谢我的父母对我的养育和栽培,没有他们就没有我的一切。

徐竟杰

2012 年 11 月

摘 要

表面钝化是高性能碲镉汞红外焦平面探测器制备的关键技术。碲化镉作为一种出色的本源钝化材料,被广泛应用于碲镉汞红外焦平面探测器的钝化处理。本论文以碲镉汞表面的碲化镉钝化为研究对象,从碲化镉钝化薄膜的生长制备、钝化后的处理、芯片制备工艺的调整等方面入手,来获得碲镉汞表面优质碲化镉钝化层的制备方法,从而改善钝化效果,提高碲镉汞红外器件性能。主要内容如下:

1. 研究了钝化后的热退火处理过程中碲化镉钝化层与碲镉汞表层各组分分布变化的趋势。利用二次离子质谱技术,对不同退火时间、不同退火温度样品的组分深度分布进行了分析,得到了热扩散主导的高温退火过程以及受碲化镉、碲镉汞界面结构影响的低温退火过程中各组分不同变化趋势。

2. 寻找出制约碲镉汞红外探测器钝化效果的原因。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射这些技术手段,对经热退火处理的样品进行了剖面形貌结构、界面微结构、晶体质量的研究。利用缺陷热运动模型解释了低温退火导致孔洞出现,以及界面处汞富集、镉组分下降现象的原因。最终,总结出碲化镉钝化薄膜与碲镉汞表面结合的不紧密以及多晶结构的不致密,是导致碲化镉钝化品质不佳的根源。

3. 建立了碲化镉钝化薄膜品质评价方法。利用在热退火处理过程中,缺陷有聚集的趋势,可以将钝化薄膜中的微结构信息放大。通过对退火前后钝化样品的扫描电镜、X 射线衍射、二次离子质谱分析,可以确定钝化薄膜界面处的粘附性和致密性情况。

4. 探索了优质碲化镉钝化薄膜的生长方法,提出加热真空蒸发生长碲化镉薄膜的钝化层制备方法;通过优化生长温度、蒸发模式、生长速率等工艺条件,验证了加热真空蒸发生长获得优质碲化镉钝化薄膜的可行性。利用本论文采用的碲化镉钝化薄膜品质评价方法,对不同条件下真空蒸发生长的碲化镉钝化样品进行对比分析,得到了较为理想的生长控制条件。较慢的生长速率、150 °C 左右的生长温度,是真空蒸发生长得到优质碲化镉钝化薄膜的最佳条件。

5. 通过制备碲镉汞红外探测器芯片的对比实验,验证了加热真空蒸发生长

碲化镉钝化薄膜的工艺可行性。设计了改进工艺 I，一种用加热真空蒸发生长碲化镉薄膜取代常温生长钝化的探测器芯片制备方法。对比实验结果显示，改进工艺 I 所得到的器件的缺陷辅助隧穿电流更小，在大反偏下的抗衰减性与耐击穿性更强，具有极好的稳定性。通过退火、氢化等处理，可进一步提高器件的均匀性、耐高压能力以及零偏性能。证明了加热真空蒸发生长碲化镉钝化薄膜的实际应用价值。设计了改进工艺 II，一种先钝化后注入的工艺处理方法。其目的在于尽量减少碲镉汞表面的暴露氧化，避免碲镉汞与硫化锌的接触，从而提高工艺的稳定性。对比实验结果显示，改进工艺 II 能够得到更稳定的高性能器件，同样具有实际应用的可行性。

6. 设计了原位钝化工艺，一种利用分子束外延原位生长的碲化镉层进行表面钝化的开孔注入工艺。它完全避免了碲镉汞与空气的大面积接触，材料质量优于传统蒸发手段制备的薄膜，同时杜绝了由于碲化镉、碲镉汞界面结合不紧密而导致的界面沟道漏电流。通过器件对比验证，证明原位钝化工艺能够得到稳定的高性能器件，具有实际应用的可行性，同时还有进一步提升的空间。

关键词：碲镉汞，钝化，碲化镉，真空蒸发

ABSTRACT

Surface passivation plays a critical role in the fabrication of high performance HgCdTe infrared focal plane arrays (IRFPA). As an excellent native passivation material, CdTe is commonly used for the passivation of HgCdTe IRFPA detectors. In this work, different ways of CdTe thin film growth, post-growth treatment, and device fabrication has been investigated to improve the quality of CdTe passivation layer. Therefore HgCdTe infrared detectors with better performance can be fabricated. The details are summarized as follows.

1. The redistribution of composition at CdTe/HgCdTe interface after thermal annealing has been observed. Depth profile of composition has been analyzed by SIMS. The difference of composition redistribution under high annealing temperature and low annealing temperature are clearly revealed.

2. The CdTe passivation samples after annealing are characterized by SEM, TEM and XRD technologies. The thermal motion model of defects explains the phenomena of holes in CdTe layer, as well as Hg enrichment and Cd reduction at CdTe/HgCdTe interface, after low temperature annealing. The weak adhesion of CdTe on HgCdTe and the polycrystalline structure of CdTe layer deteriorate the passivation quality.

3. The evaluation method of CdTe passivation layer quality was proposed. The defect aggregation during the annealing has been demonstrated to be an effective way to reveal the microstructure of CdTe passivation layer. Thus, through the SEM, XRD and SIMS analyses with the help of thermal annealing treatment, the adhesion and compactness of CdTe passivation layer can be evaluated.

4. CdTe grown at an elevated temperature was proposed to improve the quality of passivation layers. The growth temperature, evaporation methods and growth rate have been optimized. By the CdTe passivation layer quality evaluation method, samples with different growth parameters were compared. It has been found high

quality passivation layers can be achieved that growth at an elevated temperature. The result shows that 150 °C growth temperature and low evaporation rate is crucial to the layer quality.

5. HgCdTe devices were fabricated by applying high temperature vacuum evaporation of CdTe passivation layer. The device results were compared to the devices fabricated by low temperature passivation technology. New process I refer to growing CdTe passivation layer at an elevated temperature after ion implantation. The devices fabricated by new process I have a lower trap-assisted tunneling current, and shows a higher dynamic resistance. The diode characteristics are stable or even get further improved after the annealing and hydrogenation treatment. The experiment results prove that growth at an elevated temperature is an effective way to get high quality CdTe passivation in HgCdTe infrared device fabrication. New process II refers to growing passivation layer before ion implantation. It reduces the exposing time of HgCdTe surface to the air. It also avoids the contact of HgCdTe and ZnS. Therefore, the process stability can be improved. The experiment results show that the devices fabricated by new process II have better and more stable performance.

6. In situ passivation process refers to growing CdTe passivation layer by molecular beam epitaxy immediately after the growth HgCdTe detector structure. It avoids the exposing of HgCdTe surface to the air and helps to keep the surface status more repeatable. As a result, the interface leakage current caused by the weak CdTe/HgCdTe interface could be minimized. The experiment results show that the devices fabricated by in situ passivation process exhibits higher dynamic resistance.

Key Words: HgCdTe, passivation, CdTe, vacuum evaporation

目 录

致 谢.....	I
摘 要.....	II
ABSTRACT.....	IV
目 录.....	VI
第一章 引言.....	1
1.1 红外辐射.....	1
1.2 红外探测器.....	3
1.2.1 红外探测器发展简史.....	3
1.2.2 红外探测器的分类.....	5
1.3 碲镉汞红外焦平面探测器.....	7
1.3.1 碲镉汞材料的特点.....	7
1.3.2 碲镉汞红外探测器发展与趋势.....	10
1.4 碲镉汞红外焦平面探测器表面钝化工艺.....	12
1.4.1 碲镉汞红外探测器表面钝化技术概述.....	12
1.4.2 碲镉汞红外探测器表面钝化前的预处理.....	12
1.4.3 碲镉汞红外探测器表面钝化生长.....	13
1.4.4 碲镉汞红外探测器表面钝化后的处理.....	16
1.5 本文的研究目的和内容结构.....	18
1.5.1 本文的研究目的.....	18
1.5.2 本文的内容结构.....	18
第二章 钝化后热退火处理的研究.....	20
2.1 热扩散.....	21
2.2 薄膜材料分析手段.....	22
2.2.1 二次离子质谱.....	22
2.2.2 扫描电镜.....	24
2.2.3 透射电镜.....	25
2.2.4 X 射线衍射.....	27
2.3 钝化薄膜制备与热退火处理.....	30
2.3.1 碲化镉钝化薄膜的蒸发生长.....	30
2.3.2 钝化后的热退火处理.....	31
2.4 钝化后热退火处理实验的结果与分析.....	33
2.4.1 组分扩散.....	33
2.4.1.1 退火时间对组分扩散的影响.....	33
2.4.1.2 退火温度对组分扩散的影响.....	38
2.4.2 钝化层形貌.....	43
2.4.3 钝化层晶体质量.....	48
2.4.4 缺陷热运动模型.....	50
2.5 本章小结.....	52

第三章 加热生长碲化镉钝化薄膜的研究	54
3.1 采用加热生长方法的原因	54
3.2 碲化镉钝化薄膜品质评价	55
3.3 碲化镉钝化薄膜蒸发生长的条件控制	57
3.3.1 生长方式	57
3.3.2 生长速率	57
3.3.3 生长温度	59
3.3.4 腔体真空度	59
3.4 实验过程	60
3.5 实验结果与分析	61
3.5.1 生长方式与生长温度对钝化薄膜品质的影响	61
3.5.1.1 钝化薄膜的形貌结构对比	62
3.5.1.2 钝化薄膜的晶体质量对比	68
3.5.1.3 钝化薄膜的组分分布对比	70
3.5.2 生长温度对其他控制条件的影响	71
3.5.2.1 生长温度与腔体真空度	72
3.5.2.2 生长温度与钝化薄膜厚度控制	72
3.6 本章小结	73
第四章 加热生长碲化镉钝化薄膜的芯片工艺研究	75
4.1 碲镉汞光伏红外探测器暗电流机制与“Rule 07”	75
4.1.1 碲镉汞光伏红外探测器暗电流机制	75
4.1.2 “Rule 07”	78
4.2 碲镉汞红外焦平面探测器芯片制备工艺	80
4.3 改进工艺 I 的实验结果	81
4.3.1 改进工艺 I	81
4.3.2 器件结果与分析	82
4.3.2.1 器件性能对比	82
4.3.2.2 长时间烘烤处理	85
4.3.2.3 氢化处理	92
4.3.2.4 大反偏特性	94
4.4 改进工艺 II 的实验结果	96
4.4.1 改进工艺 II	96
4.4.2 器件结果与分析	98
4.5 本章小结	101
第五章 利用分子束外延原位生长碲化镉钝化的研究	103
5.1 分子束外延原位生长碲化镉钝化	103
5.2 利用原位生长碲化镉钝化的芯片制备工艺	104
5.3 器件结果与分析	105
5.3.1 器件性能对比	105
5.3.2 烘烤处理	106
5.4 本章小结	108

第六章 总结与展望	109
6.1 全文总结	109
6.2 未来展望	111
参考文献	112
作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果	120

第一章 引言

人类从发现红外辐射，进而发展红外探测技术，至今已经有了 200 多年的历史^[1]。红外探测技术要求能够探知红外辐射的存在，测量它的强弱，并能将其量化。红外探测器就是将红外辐射量转化成为其他可测量物理量的工具^[2]。红外技术的快速发展，使其在科学研究、工农业生产、通讯工程、医疗卫生以及日常生活等各种领域得到了广泛的应用。

本章作为全文的引言，首先介绍了红外辐射的基础知识、红外探测器的概况，进而对碲镉汞红外焦平面探测器的发展以及表面钝化这一关键工艺进行了探讨，最后阐述了本文的研究目的与结构安排。

1.1 红外辐射

红外辐射（也被称为红外线）是介于可见光与微波之间的电磁波，是波长在 $0.7\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ 的不可见辐射，最早于 1800 年由英国科学家威廉·赫歇尔（William Herschel）发现。红外辐射本质上是一种电磁辐射，因此具有电磁波的性质。如图 1.1 所示^[3]，红外辐射是电磁波谱的一部分。

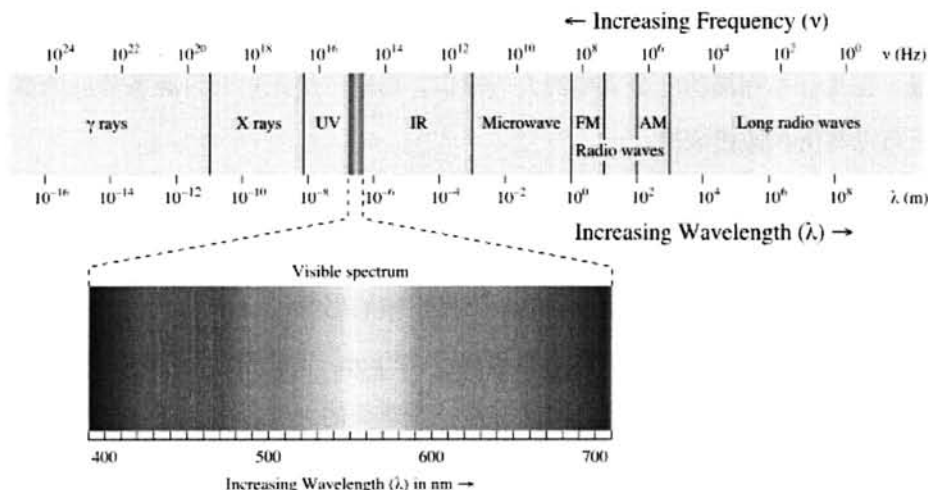


图 1.1 电磁波谱^[3]

红外辐射具有类似于可见光的反射、折射、干涉、衍射等现象以及波粒二象性。此外，与可见光相比，红外辐射还具有更显著的热效应，更宽的波段范围，以及更强的穿透云雾的能力。因此，在空间探测等领域，通过探测红外辐射，可以得到比可见光更丰富的信息。

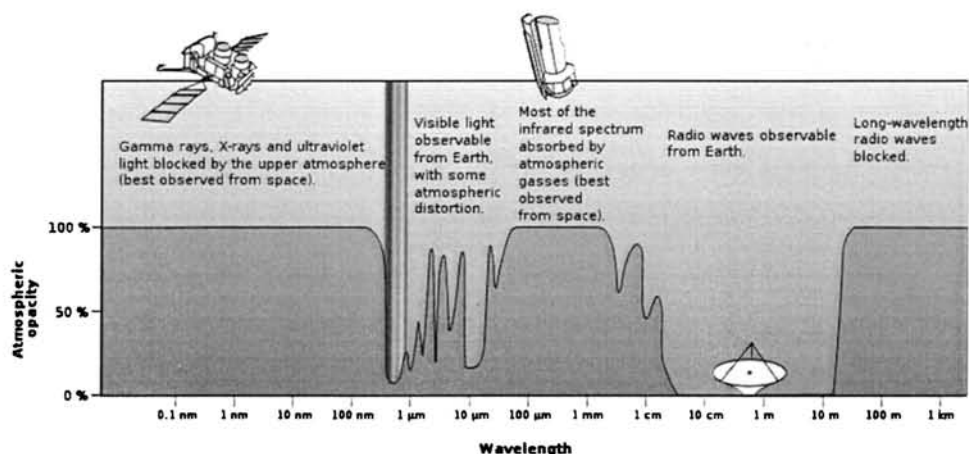


图 1.2 地球大气对各电磁波段的不透明度^[4]

根据不同的需求，红外辐射按其波长可以进一步细分。其中一种较常见的分类是^[5]：

- 近红外 (NIR)：波长在 $0.7\ \mu\text{m} \sim 1.4\ \mu\text{m}$ ，性质较接近于可见光，以水的吸收来定义。由于该波段在二氧化硅玻璃中的衰减率低，因此通常使用在光纤通信中。

- 短波红外 (SWIR)：波长在 $1.4\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ ，水的吸收在 $1450\ \text{nm}$ 显著增强。也是红外探测的一个重要的大气窗口，遥感卫星在白天日照条件好的情况下可以利用该波段成像。

- 中波红外 (MWIR)：波长在 $3\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ ，该波段物体的热辐射较强。其中 $3\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 波段也是重要的大气窗口，被动式红外追热制导技术就是在这个窗口下工作，通常针对导弹尾焰或飞机引擎的羽流。

- 长波红外 (LWIR)：波长在 $8\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ ，主要来源于物体自身的热辐射，因此是一个热成像区域。同时又是一个重要的大气窗口，在该波段不需要其他光源或外部热源就可以得到物体热辐射的被动成像，因此特别适合于夜间成像。

- 远红外 (FIR): 波长在 $15\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ 。早期研究比较稀少,但随着近
期对太赫兹技术研究及应用的需求热增,因此该领域的成像和通讯技术发展得
到了相应的促进。

1.2 红外探测器

红外波段包含了极其丰富的信息,尤其是通过大气窗口的三个主要的红外
波段。而获取这些重要信息,就需要依赖于红外探测器。红外探测有以下几方
面的优点^[6~8]:

- 环境适应性强,尤其在夜间以及恶劣气候环境下明显优于可见光。
- 隐蔽性好,红外探测多为被动探测,相比于雷达和激光探测更安全隐蔽,
不易受干扰。
- 识别伪装能力强,可以对目标与背景之间的温差和辐射功率差进行区分,
因此识别伪装能力优于可见光。
- 与雷达系统相比,红外探测系统体积小、重量轻、功耗低,应用范围更
广泛。

因此,红外探测器在国防应用上有重要的战略意义。

此外,红外探测器受白昼和天气影响小,可实现低背景探测,所以在空间
遥感领域也发挥着重要作用。

1.2.1 红外探测器发展简史

1800年,威廉·赫歇尔(William Herschel)在研究太阳光谱的热效应时,利
用水银温度计探测到了在红色可见光外有一个热效应显著的区域,首次发现红外
辐射的存在,他所用的温度计可以说是最原始的红外探测器^[9]。1821年,托马
斯·塞贝克(Thomas Johann Seebeck)发现了温差电效应(又称塞贝克效应),
即热电偶两端的温度差会产生一个温差电动势。1829年,诺比利(L. Nobili)将
多个热电偶联结组成热电堆,大大提高了测温灵敏度,并由此得到了首个温差电

型红外辐射探测器^[10]。1880年，塞缪尔·兰利（Samuel Pierpont Langley）发明了一种新的红外探测器——测辐射热计（bolometer），红外辐射的热效应会导致金属电阻的改变，利用惠斯通电桥可以精确测量微小的电阻改变，从而能够精确度量红外辐射的强弱大小^[11]。

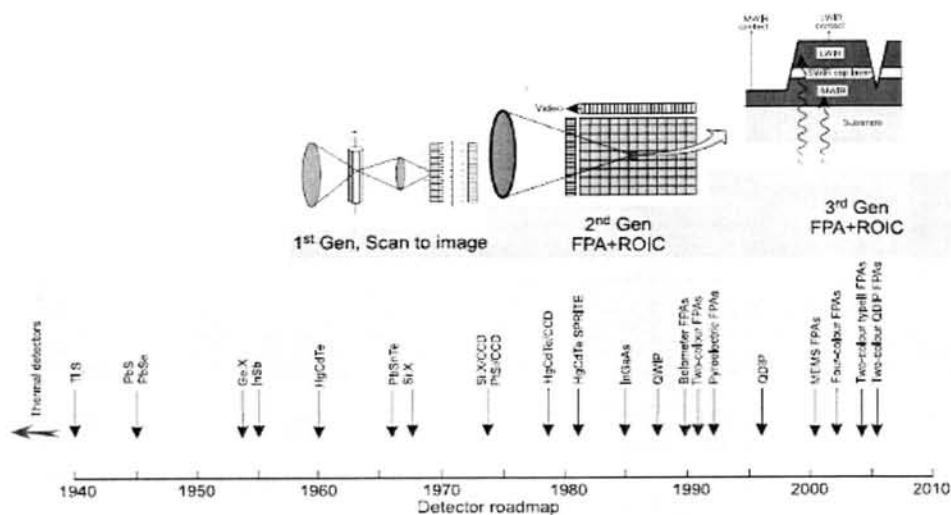
以上是十九世纪红外探测器的发展情况，主要发明了两种利用红外辐射热效应的热敏型红外探测器。

进入二十世纪，热敏型红外探测器继续有新的发展，但是红外探测器更重要的进步是在光电探测器方面。1917年，Case发明了首个红外光敏元件^[12]。1933年，Kutzscher发现硫化铅具有光敏性质并在3 μm 左右有响应^[13]。最早的红外光电探测器有 Ti_2S 光导红外探测器，但由于它的响应波长只能到1.1 μm ，因此应用价值不大。到第二次世界大战时期，德国人开发的PbS薄膜型光导红外探测器已可用于军用系统并开始小批量生产。以50年代的InSb、60年代的HgCdTe为代表的各种新材料红外探测器的出现推动了二战后红外探测器技术的蓬勃发展，红外光电探测器真正进入了现代化红外技术时代。

从20世纪70年代后期80年代初期开始，随着焦平面阵列（FPA）以及读出集成电路（ROIC）技术的发展，步入了第二代红外光电探测器。红外探测器由原先的体积大、速度慢、功耗大、灵敏度低向着小型化、集成化、高灵敏、高可靠、低功耗、快速响应的方向发展。凝视型红外焦平面阵列探测器就是其中的代表。

20世纪90年代以后，第三代红外光电探测器已经发展起来。随着工艺技术的进一步发展以及量子器件、超晶格等新概念的出现，更大规模、更长波段、更灵敏、更高速、更高工作温度、多波段成为新一代红外探测器努力发展的方向^[14-22]。

图1.3展示了20世纪40年代以来红外光电探测器的主要发展历程以及标志性的进展^[22]。

图 1.3 红外探测器发展史^[22]

1.2.2 红外探测器的分类

红外探测器按照其工作的基本原理可分为热探测器（热敏型）和光电探测器（光敏性）两大类。

热敏型红外探测器是利用红外辐射的热效应，通过热电变换来测量红外辐射。当红外辐射入射到光敏材料上，引起响应元的温度升高，使得响应元材料的某一物理量发生变化。该物理量为电学量或可通过变换转化为电学量，通过测量其变化可以探测红外辐射的强度。常见的热敏型红外探测器包括以下几种类型：1. 温差电型。利用温差电效应来测量红外辐射的温差电堆或温差电偶。2. 热敏电阻。在兰利（S. P. Langley）发明的用金属电阻制作的测辐射热计（bolometer）基础上，改用电阻温度系数更高的半导体材料制作从而提高灵敏度。3. 气动高莱管^[23]。利用气体热膨胀效应来探测红外辐射。4. 热释电探测器。利用热释电体随温度变化而自发极化的特性来探测红外辐射。热敏型红外探测器制作简单，并且可以在室温下工作，但是其探测率较低且响应速度很慢，因此难以满足某些高灵敏、高速响应的红外探测需求。

表 1.1 常见红外探测器的分类及其特点

红外探测器种类			工作原理	优点	缺点
热探测器	热电偶、热电堆		温差电效应	轻便可靠，制作	探测率低（尤其高频下），响应速度慢
	热敏电阻		电阻随温度变化特性	简单，成本低廉，	
	气动高莱管		气体受热膨胀特性	可室温下工作	
	热释电探测器		热释电效应		
光电探测器	本征型	IV-VI 族材料	半导体导带与价带的带间本征跃迁	研究较早，技术成熟	机械性能差，介电常数大
		II-VI 族材料		能带可调，覆盖波长范围广，量子效率、探测率高，多色探测	成本高，工艺难度高，大面积的均匀性差
		III-V 族材料		材料性能优良，技术成熟	异质材料的晶格失配大
	非本征型		价带到重掺杂杂质能级的跃迁	工艺简单，适用于长波	量子效率低，需要低温下工作
	量子结构	量子点	量子效应形成子能带间的跃迁	暗电流小，响应率高	量子点尺寸、密度、均匀性控制
		量子阱		技术成熟，均匀性好，多色探测	量子效率低，非正入射
		二类超晶格		波长控制广，俄歇复合速率低	结构设计与生长复杂，界面敏感

光电红外探测器是利用各种光电效应来对红外辐射进行探测的。最常见的有利用光电导效应的光导型(pc)红外探测器和利用光生伏特效应的光伏型(pv)红外探测器。半导体材料吸收辐射光子后，产生电子空穴对，载流子浓度增大，从而使其电导率增大，这种现象被称为光电导效应。辐射光子激发电子空穴对，在 p-n 结（或类似结构）内建电场的作用下，空穴进入 p 区，电子进入 n 区，从而产生电势差的现象被称为光生伏特效应。其他还有光磁电探测器、肖特基

势垒二极管探测器、隧穿结探测器等各类光电红外探测器。光电探测器与热探测器相比，探测率更高、响应速度更快。光电探测器对红外辐射的响应往往与材料能级有关，因此波段响应有明显的选择性。为了保证光电探测器的高灵敏度，往往需要制冷系统来抑制热激发，这会使光电探测系统的体积臃肿且造价昂贵。

光电红外探测器也可以根据光电子作用的机制不同来进行划分。1. 本征型光电探测器。利用电子从价带到导带的带间本征跃迁来吸收光子。既可以用于制造光导型红外探测器，也可以用于制造光伏型红外探测器，根据制作材料的不同可以继续细分。2. 非本征型光电探测器。在重掺杂半导体中，利用电子从价带到重掺杂杂质能级的跃迁来吸收光子。可以用于制造光导型红外探测器，主要应用于长波红外。3. 量子结构光电探测器。由于量子效应会形成子能带，利用子能带的跃迁来吸收光子。通过材料与结构的设计，可以满足各种不同的功能需求。有量子点、量子阱、二类超晶格等红外探测器。^[24~31]

表 1.1 给出了比较常见的几种红外探测器的分类以及它们各自的工作原理和优缺点。

1.3 碲镉汞红外焦平面探测器

1959 年，Lawson 等首次报道了三元化合物半导体碲镉汞 (HgCdTe) ^[32]。经过五十多年的发展，碲镉汞已经在红外探测技术领域占据了一席之地，并对红外探测器的发展产生了重大的影响^[33~36]。

1.3.1 碲镉汞材料的特点

碲镉汞是 II-IV 族化合物半导体材料，它可以看成是由负禁带宽度的碲化汞 (HgTe) 和正禁带宽度的碲化镉 (CdTe) 混合而成的赝二元化合物材料 $(\text{HgTe})_{1-x}(\text{CdTe})_x$ 。半金属化合物 HgTe ($E_g = -0.3 \text{ eV}$) 和宽禁带半导体化合物 CdTe ($E_g = 1.6 \text{ eV}$) 都是闪锌矿结构，它们的晶格常数很接近， $\Delta a/a = 0.3\%$ ，

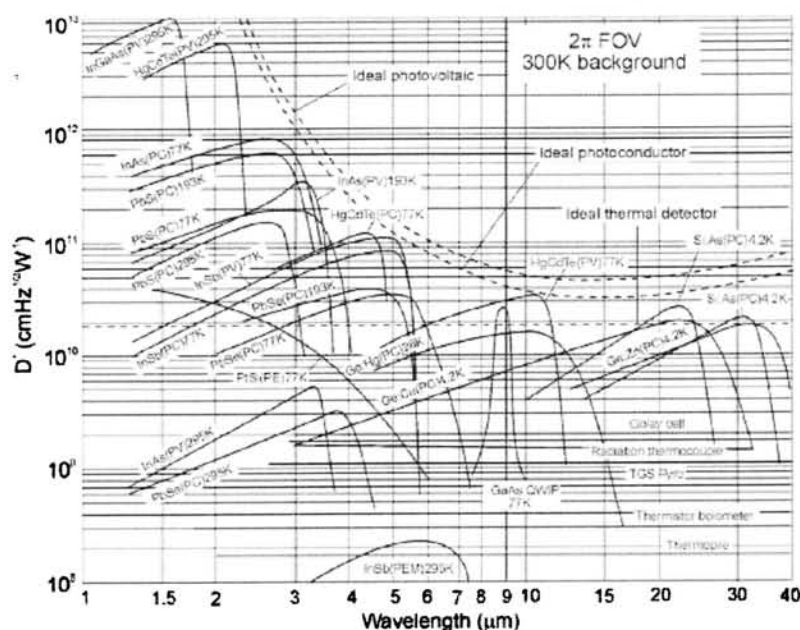
这使得 HgTe 与 CdTe 能形成任意配比的连续固溶体, 即 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料。通过调节 Cd 组分 x , $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料的禁带宽度能够在 0~1.6 eV 之间连续变化, 因此能得到所需要的响应波段, 覆盖了可见光、红外短波、中波、长波及至甚长波段, 是制备红外探测器的理想材料。

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料用于制备红外探测器具有以下几方面的优点^[37~39]:

- 禁带宽度可调节, 能覆盖所有重要的红外波段。
- 作为直接带隙半导体材料, 量子效率高。
- 有较长的少子寿命和较低的热产生率, 可以有较高的工作温度。
- 光吸收系数大, 使得在 10~15 μm 厚的探测器芯片中, 产生的内量子效率接近 100%。
- 电子迁移率高, 并有较大的电子空穴迁移率比。
- 比较适中的介电常数, 能得到较小的 p-n 结电容, 可以得到具有高响应速度的探测器。
- 晶格常数几乎不随 Cd 组分 x 变化, 有利于生长多层异质结构的 HgCdTe 材料。
- 可通过液相外延 (LPE)、分子束外延 (MBE)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 等多种方法制备薄膜外延材料。
- 可掺杂形成 p 型、n 型材料, 可用于制作光伏探测器件。
- 热膨胀系数比较接近 Si 材料, 可采用倒装互连技术直联读出电路, 有利于大规模集成。

当然, 碲镉汞材料也存在着一些缺点。如机械强度不高, 易碎裂; Hg 较活跃易逃逸, 会导致表面、界面、体内的不稳定; 材料均匀性不佳; 材料制备成本高。

尽管碲镉汞材料有这些缺点, 从图 1.4 与表 1.2 中可以看到^[40], 与其他材料或类型的红外探测器相比, 碲镉汞探测器在探测率等性能上具有明显的优势。因此, 在对性能要求较高的红外探测器应用领域, 碲镉汞材料有着举足轻重的地位。

图 1.4 各种材料红外探测器的探测率^[40]表 1.2 HgCdTe、QWIP 与 Type-II SL 探测器性能比较^[40]

Essential properties of LWIR HgCdTe and type II SL photodiodes, and QWIPs at 77 K

Parameter	HgCdTe	QWIP (n-type)	InAs/GaInSb SL
IR absorption	Normal incidence	$E_{\text{optical}} \perp$ plane of well required normal incidence: no absorption	Normal incidence
Quantum efficiency	$\geq 70\%$	$\leq 10\%$	$\approx 30-40\%$
Spectral sensitivity	Wide-band	Narrow-band (FWHM $\approx 1-2 \mu\text{m}$)	Wide-band
Optical gain	1	0.2 (30-50 wells)	1
Thermal generation lifetime	$\approx 1 \mu\text{s}$	$\approx 10 \text{ ps}$	$\approx 0.1 \mu\text{s}$
$R_0 A$ product ($\lambda_c = 10 \mu\text{m}$)	$300 \Omega \text{ cm}^2$	$10^4 \Omega \text{ cm}^2$	$100 \Omega \text{ cm}^2$
Detectivity ($\lambda_c = 10 \mu\text{m}$, FOV = 0)	$2 \times 10^{12} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$	$2 \times 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$	$5 \times 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$

1.3.2 碲镉汞红外探测器发展与趋势

在碲镉汞材料被发现以后，科学家们很快意识到了它在红外探测技术应用上的重大意义，并投入了大量精力开始对其进行研究与开发。

碲镉汞光导红外探测器问世于二十世纪六十年代中期。到了七八十年代，出现了扫描线列光导红外探测器。二十世纪八十年代，第二代碲镉汞红外探测器得到了开发和应用，它的器件结构为二维光伏二极管阵列。由于碲镉汞光伏二极管具有很高的阻抗，可与硅读出电路直接耦合，因此，第二代碲镉汞红外探测器更容易集成化、小型化。第二代碲镉汞红外探测器主要分为扫积型线列焦平面和一般的凝视型焦平面器件。扫积型器件的二维光伏二极管结构能够与时间延迟积分电路（TDI）很好的耦合，使光电探测和信号处理集于单一芯片，同时，通过增加光敏元的数目，可以大大提高探测器的灵敏度和空间分辨率，该探测器芯片适用于红外搜索和跟踪装置和前视红外系统。碲镉汞红外焦平面阵列器件（IRFPAs）是高性能二维光伏二极管凝视阵列，它集光电转换和信号处理于一体，在红外系统中不仅可以简化或省去光机扫描系统，而且可以提高系统的灵敏度和分辨率，简化信号处理电路，降低对制冷系统的要求，从而减少系统的重量和尺寸，提高可靠性，降低功耗和成本。碲镉汞红外焦平面阵列在空间高技术的研究和发展中发挥了重要的作用。经过多年的研究，已研制出了一系列单片式和混合式红外焦平面阵列。图 1.5 给出了国际上主要的几家碲镉汞红外探测器研究开发机构的一些已经产品化的红外焦平面阵列探测器的主要参数^[40-46]。

Manufacturer/ Web site	Size	Pixel size (μm)	Spectral range (μm)	Oper. temp. (K)	$D^*(\lambda_D)$ ($\text{cm Hz}^{-1/2} \text{W}^{-1} \text{V}$) NETD (mK)
Raytheon/ www.raytheon.com	128×128	40×40	9–11	80	—
	256×256	30×30	8.5–11	77–100	—
Rockwell/Boeing/ www.boeing.com www.rsc.rockwell.com	256×256	40×40	> 15	77	—
	640×480	27×27	> 10	77	—
	225×256	40×40	1–4.6	120	> 10
	640×480	27×27	1–4.6	120	> 25
	2048×2048	18×18	1–2.5	95–120	$> 1 \times 10^{14}$
BAE Systems/ www.infrared-detectors.com	4096×4096	18×18	1–2.5	95–120	$> 1 \times 10^{14}$
	256×256	30×30	8–10	80	—
	384×288	20×20	3–5	< 120	18
	640×512	24×24	3–5	< 110	12
Sofradir/ www.infrared.sofradir.com	128×128	50×50	7.7–10	80	$1.1 \times 10^{11}/10$
	128×128	50×50	3.7–4.8	90	$4.3 \times 10^{11}/7$
	320×256	30×30	7.7–9.5	77	≤ 20
	320×256	30×30	3.7–4.8	≤ 120	≤ 10
	640×512	15×15	3.7–4.8	≤ 110	≤ 17
	1000×256	30×30	0.8–2.5	≤ 200	—
DRS Infrared Technologies/ www.drs.com	256×256	40×40	LWIR	77	1.2×10^{10} ($D^* 500$)
	480×640	25×25	LWIR	77	3.5×10^9 ($D^* 500$)
	256×256	40×40	MWIR	77	5.5×10^{10} ($D^* 500$)
	480×640	25×25	MWIR	77	4.0×10^{10} ($D^* 500$)
AIM-AEG Infrarot- Module GmbH/ www.aim-in.com	128×128	40×40	8–10	80	< 15
	128×128	40×40	3–5	80	< 15
	256×256	40×40	8–10	80	< 20
	256×256	40×40	3–5	80	< 10
	384×288	24×24	8–10	80	< 40
	384×288	24×24	3–5	80	< 25
	640×512	24×24	3–5	80	< 18

图 1.5 国外一些已经产品化的红外焦平面阵列探测器的主要参数^[40]

二十世纪九十年代开始，碲镉汞红外探测器的发展步入了第三代。第三代碲镉汞红外探测器并没有一个特征性的定义，通常是指能够使性能有所突破的新型红外探测器。例如，高性能的双色探测器，中高性能的非制冷成像系统，低成本、低功耗的非制冷成像系统^[47~49]。第三代碲镉汞红外探测器有以下几个发展趋势：

- 高性能：对于碲镉汞红外探测器性能的一个重要指标噪声等效温差（NETD），基本目标是要将其降到 1 mK 以下。
- 大规模：提高芯片上的响应元数量规模，以提高探测范围与精度。红外探测器向长行列、大面阵发展。
- 高集成：小像元尺寸、高像元密度，读出电路的高匹配，以减小功耗，减小整个红外焦平面探测器组件系统的体积、重量，同时降低制冷需求，降低

成本。

- 多色探测：多波段探测获取更多的信息。同时提高辨识伪装能力，更精细、更准确、更可靠。
- 非制冷探测：在保证探测性能的前提下，尽可能提高探测器工作温度，减少组件负载，扩大应用范围。
- 新型探测器：如雪崩红外探测器、超光谱阵列探测器等，实现单光子探测、立体成像等各种新功能。

1.4 碲镉汞红外焦平面探测器表面钝化工艺

1.4.1 碲镉汞红外探测器表面钝化技术概述

由于碲镉汞是窄禁带半导体，其表面固定电荷引起的能带弯曲常常是禁带宽度的一个或者几个数量级，因而很轻易就能造成碲镉汞表面的积累、耗尽或反型，引起表面漏电，大大降低器件的性能，而长波碲镉汞红外焦平面探测器因其禁带宽度更窄，更容易引起表面漏电。此外，Hg 原子具有很强的活性，在材料中易扩散，且容易逃逸，会造成碲镉汞材料的不稳定以及 Te 沉积，影响器件性能。因此，表面钝化是碲镉汞光伏红外焦平面探测器器件制造工艺中非常关键的一步。

要获得优质的钝化层界面，一般需要做好以下几个环节：1. 钝化前表面的预处理；2. 钝化层的生长或制备；3. 钝化后的处理。^[50, 51]

1.4.2 碲镉汞红外探测器表面钝化前的预处理

Nemirovsky 等^[52]用 C-V、I-V、Auger depth profile 和双晶衍射研究了 MOCVD 生长的 CdTe/HgCdTe 界面情况，指出单纯的钝化是不够的，表面预处理和后退火也相当重要，仅对 HgCdTe 表面进行化学机械抛光和刻蚀将会使得 HgCdTe 表面 Cd 耗尽和 Te 富余，还应该对表面进行进一步的处理。

Seong Hoon Lee 等^[53]用 HNO_3 对 HgCdTe 表面进行预处理,大大提高了 $\text{CdTe}/\text{HgCdTe}$ 的界面性能。这是由于传统的 Br_2 腐蚀会使得 HgCdTe 表面的 Te 和 Hg 富余而 Cd 耗尽,而 Te 极易被氧化,从而大大降低钝化效果。而 HNO_3 可去除这些氧化物,从而获得较低的界面态。再之后的研究表明,对 HgCdTe 表面采用 HNO_3 处理,在人为地形成氧化层后,采用 NH_4OH 、 H_2O_2 等试剂对氧化物进行清除,可以达到去除表面氧化层的效果。实验结果显示,通过该类表面处理, MIS 结构器件表面的固定电荷密度得到了明显降低。

李毅等^[54]用 XPS 和 SEM 分析表明,对腐蚀过后的 HgCdTe 表面用乳酸醇溶液处理,可以除去表面的氧化物。

R. R. Singh 等^[55]通过 X 射线衍射(XRD)对 CdS 钝化前的表面进行了研究。发现化学腐蚀和原位电化学腐蚀相结合的方法,可以有效去除 HgCdTe 表面的氧化态 Te 。

J. B. Varesi 等^[56]通过椭偏光谱仪和 X 射线光电子能谱对溴腐蚀后的 HgCdTe 表面进行了研究,实验发现存在于 HgCdTe 表面的氧化物主要为 TeO_2 和 CdO ,并报道了基于异丙酮溶液试剂的表面处理方法。

1.4.3 碲镉汞红外探测器表面钝化生长

到目前为止,比较常见的 HgCdTe 表面钝化层的生长或制备可以分为两大类^[57]:一是直接在 HgCdTe 表面生长一层厚的绝缘性材料钝化层;二是在 HgCdTe 表面首先生长或形成一层较薄的本源材料钝化层,再在上面生长一层较厚的绝缘性材料钝化层,即双层钝化。在第一类表面钝化方法中,比较常见的绝缘性材料有 ZnS 、 SiO_2 、 SiN_x 等。而在第二类表面钝化方法中,本源钝化的方法有阳极氧化、阳极硫化、阳极氟化、生长 CdTe 钝化薄膜、生长 CdZnTe 钝化薄膜等。

一、绝缘性材料的沉积

第一类方法中的绝缘性材料生长过程一般需要控制在非高温下(不超过 $100\text{ }^\circ\text{C}$)。同时,生长过程中不能对 HgCdTe 表面造成损伤,因此不能有高能轰

击。生长形成的钝化层需要有很好的粘附性与 HgCdTe 紧密结合，同时还要有牢固的机械强度。作为钝化保护层，必须要能保证电绝缘，并提供化学保护。此外，还要求其热稳定。

● ZnS 钝化^[58, 59]

ZnS 沉积是应用较早的一种 HgCdTe 钝化方式。由于磁控溅射会导致 HgCdTe 表面损伤，因此一般采用蒸发生长，热蒸发、电子束蒸发均可。ZnS 有不错的绝缘性能和介电常数。在经过腐蚀处理的新鲜 HgCdTe 表面上沉积生长，可以得到粘附性好、界面电荷密度低的钝化层。但是，钝化层的机械强度相对较差，易裂。热稳定性差（80~90 °C 长时间烘烤性能退化）。化学性质上易与 HCl 反应。在紫外光照射下不稳定，会产生电荷。表面空穴聚集（p 型）。工艺处理过程中，会导致表面态的产生，影响到器件的 1/f 噪声。总体来说，其钝化效果远不及后来的阳极硫化、CdTe 钝化、SiN_x 钝化等方法。因此，ZnS 单层钝化现在已经很少见。更多的用于双层钝化的外层绝缘保护，MIS 结构器件的介质层等用途。

● SiO₂ 钝化^[60~62]

可以通过低温化学气相沉积（LT-CVD）的方法生长。由 SiH₄ 与氧原子在 HgCdTe 表面反应沉积 SiO₂，生长过程会附带产生 H₂O。通过激发的氧原子来参与反应，可以实现在 40~100 °C 的沉积温度下 SiO₂ 钝化层的低温生长，减小 HgCdTe 的表面损伤。生长得到的 SiO₂ 的绝缘性与抗化学腐蚀性都非常出色。但是，生长过程的附带产物 H₂O 会影响钝化界面的性能。SiO₂ 与 HgCdTe 的粘附性差，并且与 HgCdTe 的热膨胀系数相差较大，导致在高低温冲击下钝化层很容易脱离。因此，在高性能 HgCdTe 红外探测器的制造过程中，目前已经比较少见 SiO₂ 钝化。

● SiN_x 钝化^[63]

可以通过等离子体化学气相沉积（PCVD）的方法在室温范围内低温生长。将 N₂ 在等离子体腔体内激发成为等离子体，再通过电子回旋共振将电离化的 N₂ 等离子体落在反应腔体中的 HgCdTe 表面，使得通入的 SiH₄ 与 N₂ 的反应得到增强，可以在 100 °C 以下的沉积温度下，生长得到致密的 SiN_x 钝化层，同时基本不会造成 HgCdTe 表面的损伤。SiN_x 具有出色的绝缘性能。同时，生长得

到的 SiN_x 钝化层非常致密。通过改变电子回旋共振功率可以调整控制 SiN_x 钝化层与 HgCdTe 表面的内应力，从而得到无内应力、无机械损伤的 $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 表面，有着非常出色的粘附性与机械性能。而且得到的 $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 表面具有很低的表面电荷密度与表面态密度。此外， SiN_x 热稳定性好，阻水性好，化学性质稳定。因此， SiN_x 钝化也是一种很好的钝化处理方法，其关键在于钝化生长条件的控制。

二、本源钝化

本源钝化是利用 HgCdTe 材料本身的表面处理或与 HgCdTe 相近似的材料的生长，来得到表面钝化的效果。通常本源钝化得到的表面具有稳定的电学性能，可以得到所需要的表面电荷密度、表面态密度。与第一类绝缘性材料生长的方法相比，本源钝化可以避免异质材料生长而带来的各种问题。本源钝化表面具有更好的热稳定性。而且相同或相近的晶格常数、热膨胀系数，使得钝化表面的粘附性更好，在温度变化下表面钝化层更牢固、不易脱离，具有更高的可靠性。因此，高性能 HgCdTe 红外探测器的制造目前大多采用本源钝化加上厚绝缘层生长的双层钝化工艺。

● 阳极氧化钝化^[64~67]

阳极氧化钝化是在 HgCdTe 光导型红外探测器制造发展过程中研究开发的比较早期的一种成熟工艺。一种湿法极化处理。钝化过程中可以消除悬挂键，削减表面态，减少表面附近的产生复合过程，减小 $1/f$ 噪声。钝化表面的粘附性好，机械性好。有很好的热稳定性（ $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 1000 小时以上性能不退化）。阳极氧化钝化过程会导致表面电子聚集（n 型），致使材料 n 型聚集，p 型反转。阳极氧化制备方便，且可重复，适合于 n 型 HgCdTe 光导型红外探测器的表面钝化。

● 阳极硫化钝化^[68~71]

由于阳极氧化会造成表面电子聚集，不适用于 p 型材料以及 p-n 结光伏型红外探测器的钝化，因此需要找到一种表面电荷密度低的钝化方法。阳极硫化钝化是一种无水湿法极化处理。与阳极氧化钝化法相比，用该法得到的钝化层表面电荷密度低，呈弱负电性。因此，阳极硫化钝化除了应用于 HgCdTe 光导

型红外探测器的钝化, 对于 p^+-n 或 n^+-p 的 HgCdTe 光伏型红外探测器的钝化都可适用。

● CdTe 钝化^[72~77]

CdTe 是 300 K 下禁带宽度 1.490 eV 的宽禁带半导体材料, 对应截止波长 0.8 μm 。300 K 下材料的本征载流子浓度 $4.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, 电子有效质量 $0.102m_0$, 有较好的绝缘性能。CdTe 晶格常数 6.48 Å, 而 HgCdTe 晶格常数随组分变化在 6.46 ~ 6.48 Å 之间。在 40 K~90 K 区间内, CdTe 的热膨胀系数与 HgCdTe 非常接近, 随温度线性变化。

CdTe 材料与 HgCdTe 的化学组成相似, 晶格常数较匹配, 因此易获得粘附性、机械性好的钝化层。CdTe 钝化还能有效地抑制表面态导致的隧穿电流。同时, CdTe/HgCdTe 表面热稳定性好 (120 °C 热循环下器件性能不受影响), 封装可靠性强。CdTe 钝化抗电离辐射, 有利于空间应用。所以, 基于生长 CdTe 本源钝化的双层钝化工艺就成为二代高性能 HgCdTe 焦平面红外探测器最常见的钝化处理办法。

CdTe 钝化层的生长既可以通过金属有机化学气相沉积 (MOCVD), 也可以通过分子束外延 (MBE)、真空蒸发生长。金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 或分子束外延 (MBE) 可以生长得到钝化质量很好的单晶 CdTe 层, 但是工艺操作复杂、成本昂贵。真空蒸发生长, 包括热蒸发、电子束蒸发生长等, 工艺操作简单、成本低廉, 但是生长得到的 CdTe 钝化层为多晶结构, 且致密性、粘附性不如 MOCVD 或 MBE 生长。因此 CdTe 的不同生长方法各有优缺点, 取决于实际需求。

1.4.4 碲镉汞红外探测器表面钝化后的处理

热退火、紫外光退火、等离子体氢化是比较常见的几种钝化后处理方式, 有大量文献可供参考。

R. Pal 等^[78]研究表明, 通过真空热退火, 可以形成组分梯度缓变的 CdTe/HgCdTe 钝化结构, 该结构可以降低表面态, 抑制表面漏电。结果显示, 经过真空热退火, p 型 HgCdTe 在 77K 下的表面产生复合速率可以从 $2 \times 10^4 \text{ cm/s}$

降到 3000 cm/s 。

O. P. Agnihotri 等^[79]研究了 HgCdTe 晶片和 CdTe/HgCdTe 表面在 Hg 蒸气和紫外光下退火对器件性能的影响, MIS 结构器件的 C-V 与 I-V 特性表明, 可以通过优化退火工艺大大提高器件性能。在气相下的 Hg 原子吸收了紫外光子, 活性大大增加, 由于被激发的 Hg 原子的存在, 在气相下和 HgCdTe 钝化表面, 与氢自由基的碰撞更加剧烈, 从而减少了界面态。

J. K. White 等^[80]将 ZnS 钝化后的 HgCdTe 用反应离子刻蚀仪中的 H_2/CH_4 氢化, 结果表明 ZnS/HgCdTe 间的固定电荷降低为 $3.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 较未氢化的降低了 6 倍, 这种钝化的另一个好处是可以将钝化与光伏器件中的刻蚀台面和 p 向 n 的反型等工艺集合在一起。

M. S. Han 等^[81]利用傅立叶红外透射谱、霍尔测试和核磁共振研究了氢化作用对 MOCVD 生长 CdTe 钝化的 CdTe/HgCdTe 表面电荷的影响。用傅立叶红外透射谱测量发现, 经氢化后, 吸收边向较短波长方向移动, 而且吸收强度增强, 吸收边的移动是由于氢原子同杂质和缺陷相结合, 吸收强度增强是由于 Hg 空位被氢原子所填充。霍尔测试的结果表明, 经过氢化后, 载流子浓度减少, 迁移率增加, 并且 p 型 HgCdTe 的表面反型成为 n 型, 这是由于 Hg 空位缺陷被氢原子所填充, 载流子浓度和迁移率也随之变化, 说明氢化可改善 HgCdTe 的电学性能, 而且氢化可使 p 型 HgCdTe 变为 n 型。核磁共振结果显示, 氢原子在 HgCdTe 中的穿透深度有 640 Å, 说明氢化不仅能对 HgCdTe 钝化表面杂质与缺陷产生影响, 还会影响 p 型 HgCdTe 中的载流子电荷。

Young-Ho Kim 等^[82]研究了经氢化处理的长波 HgCdTe 光电二极管, 结果表明退火后氢化的二极管较单纯退火的二极管 R_0A 提高了数倍, 他们认为这是由于氢化能提高少子寿命。另外从霍尔测试中发现, 经过氢化, 衬底中的 Hg 空位浓度降低而迁移率提高, 并且在经过较强的氢化作用后, 剩余杂质和 p 型载流子出现渐变。从测量结果中, 他们提出了一种渐变二极管扩散电流模型, 这个模型表明渐变结的扩散电流较突变结低两个数量级, 这与实验结果中 R_0A 的提高相吻合, 而且从 LBIC 信号的 Medici 模拟也表明载流子浓度出现渐变。从测量结果和模型中, 他们认为氢化作用下由于氢原子的扩散使得 Hg 空位浓度发生了渐变。

1.5 本文的研究目的和内容结构

1.5.1 本文的研究目的

随着红外探测需求的与日俱增以及红外探测器制造技术的快速发展，HgCdTe 红外焦平面探测器作为高性能红外探测器的代表，人们对其性能的要求也越来越高。而作为一种窄禁带半导体材料，表面效应成为影响 HgCdTe 红外焦平面探测器性能的主要因素之一。因此，HgCdTe 表面钝化工艺就成为了非常重要的关键工艺。在各种 HgCdTe 表面钝化方法中，CdTe 钝化由于其众多的优越性能，成为备受青睐的一种本源钝化方法。基于生长 CdTe 本源钝化的双层钝化工艺就成为二代高性能 HgCdTe 焦平面红外探测器最常用的钝化处理办法。大量的器件结果表明，常温蒸发生长 CdTe 钝化工艺得到的 HgCdTe 红外焦平面探测器件的热稳定性不佳，烘烤处理下性能衰退。而本文的研究目的就是 HgCdTe 表面的 CdTe 钝化为研究对象，寻找影响 HgCdTe 红外探测器表面 CdTe 钝化效果的根本原因，从钝化层的生长制备、钝化后的处理等方面入手，来获得 HgCdTe 表面优质 CdTe 钝化层的制备方法，改善钝化效果，提高器件性能。

1.5.2 本文的内容结构

本文的内容结构安排如下：

第一章：引言。首先介绍了红外辐射的基础知识、红外探测器的概况，进而对 HgCdTe 红外焦平面探测器的发展以及其中表面钝化这一关键工艺进行了探讨，最后引出本文的研究目的，介绍本文的内容结构安排。

第二章：钝化后热退火处理的研究。研究了钝化后热退火处理对提高 CdTe/HgCdTe 钝化质量的可能性。通过 SIMS、SEM、TEM、XRD 这些测试手段，对热退火过程中各组分分布及形貌变化进行了研究。利用缺陷热运动模型，对测试结果中的一些现象进行了解释，并总结出常温蒸发生长 CdTe 钝化工艺效果不尽如人意的根源——CdTe 钝化层粘附性与致密性不佳。

第三章：加热生长碲化镉钝化薄膜的研究。为了解决常温蒸发生长 CdTe 薄膜的粘附性与致密性不佳的问题，提出加热生长 CdTe 钝化薄膜的方法。对生长温度、蒸发方式、生长速率等控制条件进行研究，通过对不同生长条件下获得的 CdTe 钝化薄膜的测试评价，得到了相对理想的生长控制条件范围。

第四章：加热生长碲化镉钝化薄膜的芯片工艺研究。将第三章中得到的 CdTe 加热生长方法运用于 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片制造，通过对器件性能的测试，评估该方法在实际应用中的可行性以及效果，并对钝化工艺进行了整合。

第五章：利用分子束外延原位生长碲化镉钝化的研究。提出了利用 MBE 原位生长的 CdTe 层来进行钝化的处理方法。对 HgCdTe 红外焦平面探测器制造工艺进行调整优化，设计了开孔注入的原位钝化工艺，并制作了验证性器件，通过对器件性能的测试，评估原位生长 CdTe 钝化的实际效果。

第六章：总结与展望。

第二章 钝化后热退火处理的研究

热退火是一种比较常见的钝化后处理方法。而且，热退火也常用于载流子激活、结深推进、欧姆接触优化等工艺处理，因此，热退火是一种工艺结合性很好的处理方法。所以我们希望通过钝化后的热退火处理能够改善 CdTe/HgCdTe 钝化表面。

有研究表明^[83, 84]，通过热退火处理，可以有效地减少 CdTe/HgCdTe 钝化界面的界面电荷密度与界面态密度，减小表面产生复合速率。在热退火的过程中，CdTe 与 HgCdTe 的接触界面会发生组分的互扩散，形成一个组分梯度缓变的过渡结构，如图 2.1 所示，在窄禁带的 HgCdTe 与宽禁带的 CdTe 之间的组分梯度缓变可以形成能带渐变区域，所产生的自建电场可以有效地阻止电子与空穴向表面扩散，避免载流子在表面复合；同时，可以使电子与空穴远离 CdTe/HgCdTe 界面，防止电子与空穴在界面的积累，避免表面漏电沟道的产生，抑制表面漏电。

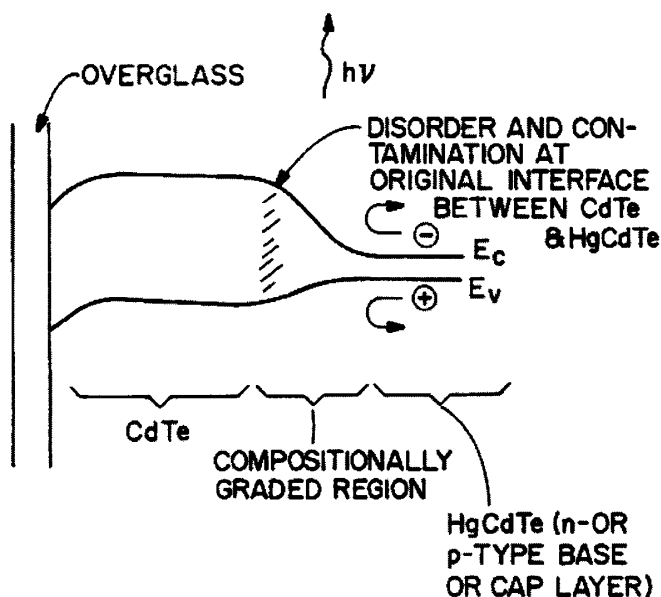


图 2.1 组分梯度缓变的 CdTe/HgCdTe 结构能带图^[83]

本章主要对钝化后的热退火处理进行了研究。对生长 CdTe 钝化层的 HgCdTe 样品在不同的条件下进行热退火,通过二次离子质谱 (SIMS)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 等方法,研究分析了热处理对 CdTe/HgCdTe 钝化界面组分扩散的效果,以及对钝化层形貌和晶体质量带来的影响。通过缺陷热运动模型对实验结果中发现的钝化层孔洞现象进行了解释。最后总结出 CdTe 钝化层的粘附性与致密性不佳,是导致常温电子束蒸发生长 CdTe 工艺钝化效果不佳的根源。

2.1 热扩散

不同材质的均匀材料在热条件下会发生成分的扩散,其运动规律可以用扩散方程来表示。

扩散方程:

$$\frac{\partial \phi(\bar{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (D(\phi, \bar{r}) \nabla \phi(\bar{r}, t)) \quad \text{公式 2.1}$$

当扩散系数 $D(\phi, \bar{r})$ 为常数,则方程便简化为热传导方程:

$$\frac{\partial \phi(\bar{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(\bar{r}, t) \quad \text{公式 2.2}$$

在我们讨论的问题中,与纵深相比,横向平面可近似为无穷大且均匀分布,因此可以进一步简化为一维方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{公式 2.3}$$

数值求解:

$$C_j^{i+1} = D \frac{\Delta t}{\Delta^2} (C_{j-1}^i + C_{j+1}^i - 2C_j^i) + C_j^i \quad \text{公式 2.4}$$

$$i = 0, 1, 2 \cdots N$$

$$j = 1, 2, 3 \cdots M$$

将退火时间细分为 N 段,每段时间差 Δt ,总的退火时间为 $N\Delta t$ 。

将有效计算厚度分为 $M+1$ 层,每层间距 Δ ,总厚度为 $(M+1)\Delta$ 。

D 为扩散系数, C_j^i 为 j 层位置退火 $i\Delta t$ 时刻的浓度。

已知初始分布，代入边界条件，知道退火时间和纵向厚度，通过与最终分布的拟合可以得到扩散系数 D 。

2.2 薄膜材料分析手段

薄膜材料的分析手段有很多，比如扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）、原子力显微镜（AFM）、扫描隧道显微镜（STM），如表 2.1 所示的各种谱仪分析，MIS 结构样品的 I-V、C-V 特性分析等各种方法。

表 2.1 常用检测谱仪

入射粒子	出射粒子	常用谱仪名称
电子	电子	AES, LEED, RHEED, EELS, ILS
电子	离子、原子	ESD
电子	光子	SXAPS, EPMA, IPES
离子	离子	SIMS, ISS, RBS
离子	原子	SNMS
离子	光子	PIXE, NIIR
光子	电子	XPS, UPS, EXAFS, XPAPS
光子	离子、原子	PDMS
光子	光子	PL, IRRAS, ELL
中性粒子	中性粒子	分子散射

本文中主要运用了二次离子质谱（SIMS）、扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）、X 射线衍射（XRD）来对 CdTe/HgCdTe 钝化层进行分析。

2.2.1 二次离子质谱

二次离子质谱（secondary ion mass spectroscopy，简称 SIMS）是一种用质

谱法分析由几千电子伏能量的一次离子打至样品靶上溅射产生的正、负二次离子的测试方法，是表面分析的典型手段之一，它借助入射粒子的能量将样品表面的原子或分子溅射入真空，由质谱仪测定发射的二次离子，从而确定表面的组成^[85~87]。

它相比于其他分析方法，有如下几个特点：1. 分析灵敏度高，精度可高达 ppm 的量级。2. 指纹鉴定性能好，可分析质量数差别极其微小的分子和离子。3. 分析的表面性好，二次离子主要来自于最表面的几层原子。4. 束斑直径可达几微米，可以实现微区成分分析和深度剖析，两者结合即可完成三维微区分析，易于获得表面组成的三维分布。5. 可以分析包括氢、氦在内的全部元素及其同位素。

SIMS 分析也存在着一些缺点。其分析时的主要缺点，是由于一次离子引起表面状态过多的改变：1. 使晶面无序化。2. 绝大部分一次离子注入样品内部。3. 可促进剩余气体的吸附，增加沾污的程度。4. 改变原有成分的分布。5. 不易作定量分析。

SIMS 虽然存在着上述缺点，但由于其灵敏度高和表面性好，所以它在表面分析中仍然占有着突出的地位。

SIMS 分静态和动态两种模式，两者的主要区别在于溅射速率的区分。动态 SIMS 都用作表面成分的深度分析，利用一次离子兼作刻蚀源，不必考虑择优溅射效应。

二次离子质谱仪具有深度剖析的能力，在微电子领域里是一种很有用的分析仪器。一次离子束扫描样品，逐层剥离表面的原子层，提取溅射出的二次离子信号，即可形成二次离子强度（y 轴）与样品深度（正比于溅射时间 x 轴）的样品深度剖析图。

由 SIMS 方法直接得到的数据是二次离子被探测器俘获的数目，而不是材料中各种元素的含量，它们之间的比例也不代表材料中的化学配比。因此，要精确分析样品中的各种元素的含量，需要借助标准样品。否则只能做半定量的分析。

本文中利用 SIMS 分析技术对各个样品不同组分浓度的分析就属于半定量的相对性分析。

2.2.2 扫描电镜

扫描电子显微镜（scanning electron microscope，简称 SEM）是进行样品表面分析研究的有效工具之一，尤其适用于比较粗糙的表面和显微组织的断面形态观察和研究。但是，因为扫描电子显微镜是利用高能电子轰击样品表面来获取所需的分析信息，所以它是一种破坏性的测试。

扫描电子显微镜的原理主要是运用了高能电子与物质的相互作用。当一束高能的入射电子轰击物质表面时，在物质的被激发的区域将产生俄歇电子、二次电子、背散射电子、特征 X 射线和连续谱 X 射线、阴极发光、透射电子，以及在可见、紫外、红外光区域产生的电磁辐射。同时，也可产生电子-空穴对、晶格振动和电子振荡。因为从被激发区域所得到的各种信息的强度和分布，同此样品区域的各种相关性性质有关，所以由此可以获取被测样品本身的各种物理、化学性质的信息，如表面形貌、成分、晶体结构取向、电子结构和内部电场或磁场等等。其中，例如对二次电子、背散射电子的采集，可得到有关物质形貌的信息；对 X 射线的采集，可得到物质化学成分的信息。扫描电子显微镜正是根据上述不同信息产生的机理，采用不同的信息检测器，接收和处理这些信息（通过 SEM 中的信号处理系统和放大系统等），从而可以获得表征样品的扫描电子图像。

表 2.2 显示了被激发的俄歇电子、二次电子、背散射电子、特征 X 射线所作用的区域。因此它们能反应所在区域的样品信息。

表 2.2 扫描电子显微镜激发电子及 X 射线的作用区域

	能量(eV)	横向距离(nm)	作用深度(nm)
入射电子	20 k	5	10^4
俄歇电子	$10^{2\sim3}$	5	1
二次电子	< 50	5	10
背散射电子	10 ~ 20 k	100	100
特征 X 射线	1 ~15 k	10^3	5×10^3

背散射电子是指入射电子在样品中受到散射，从而离开样品表面的电子。由于散射过程是一个弹性过程，因此背散射电子的能量很少被吸收或衰减，接近于入射电子的量级。背散射电子主要与样品表面材料的原子序数 Z 有关。材料的原子序数 Z 越大，对电子的散射角越大，多次散射后，背散射的几率也越大。由于这种特性，背散射电子像的衬度可以反应出原子序数 Z 的不同，即材料的不同。此外，背散射系数也与入射倾角（正入射对应倾角 $\alpha = 0$ ）有关，入射倾角越大，背散射系数也越大，所以，背散射电子像的衬度也可以一定程度上反应出样品表面的形貌。

二次电子是指样品中的电子吸收入射电子的能量被激发，并逸出样品表面的电子。较大能量的二次电子需要大能量的入射电子激发，而大能量的入射电子的主要作用区域很深，被激发的二次电子比较不容易逸出样品表面。所以，二次电子的能量一般很小，因而作用深度与横向距离也很小，作用区域主要在表面附近，反映表面信息。二次电子的产率与入射倾角的关系与背散射电子相类似。入射倾角越大，入射电子在样品中经过的路程越长，激发的二次电子就越多，同时一些背散射电子在逸出表面的过程中也可能会激发二次电子。而二次电子与材料原子序数 Z 的关系，对于中等原子序数以上的材料，二次电子的产率随原子序数 Z 的变化不明显。因此，二次电子像主要反映了样品表面的形貌特征。

分别收集背散射电子与二次电子的信号，对其进行处理可以得到更高衬度的图像。取两者信号之和，可以得到只与材料原子序数 Z 有关的高衬度图像；取两者信号之差，可以得到只与样品表面凹凸形貌有关的高衬度图像。这类处理已经应用于新型的扫描电子显微镜当中。

本文中扫描电子显微镜主要用于样品表面形貌的观察，因此出现的都为二次电子图像。

2.2.3 透射电镜

透射电子显微镜（transmission electron microscopy，简称 TEM）是微结构分析的一种重要手段。

与光学显微镜相比，透射电子显微镜的成像原理基本相同。所不同的是光学显微镜利用光子束作为照明源，经过透镜放大成像；而透射电子显微镜则利用电子束作为照明源，经过电磁透镜来聚焦放大成像。电子束也具有波粒二象性，由德布罗意公式可以知道电子束波长比可见光和紫外光短得多，且电子束的波长与发射电子束的电压平方根成反比，也就是说电压越高波长越短。而显微镜的分辨率与探测源的波长成正比，因此透射电子显微镜的分辨率远远优于光学显微镜，最小分辨率可以达到 0.1 nm，放大倍数最高可达百万倍，可以用于观察样品的精细结构。

物质波的德布罗意公式：

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{公式 2.5}$$

其中 h 为普朗克常数， p 为物质的动量。

电子的德布罗意波长：

$$\lambda_e = \frac{h}{\gamma m_0 v} \quad \text{公式 2.6}$$

其中 m_0 为电子静质量， γ 为洛伦兹变换系数 $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ 。

在透射电子显微镜中，电子经过加速获得了很大的能量，当电子速度 v 接近于光速 c 时，考虑相对论效应，有：

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 E \left(1 + \frac{2E}{m_0 c^2} \right)}} \quad \text{公式 2.7}$$

其中 E 为经过加速后电子的能量。

显微镜的分辨率：

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2NA} \quad \text{公式 2.8}$$

其中 NA 为系统孔径。

透射电子显微镜的工作原理是把经过加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，电子与样品中的原子碰撞而改变方向，从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关，因此可以形成明暗不同的影像，影像将在放

大、聚焦后在成像器件上显示出来。

透射电子显微镜的基本光路包括：电子枪、聚光镜、样品台、物镜、物镜光阑（衬度光阑）、选区光阑（场限光阑或视场光阑）、中间镜、投影镜、成像器件。

通过调节透射电子显微镜的聚光镜系统，可以得到平行电子束源的成像模式（TEM 成像）、大会聚角电子束源的微分析模式（EDS 成分分析）、小会聚角电子束源的纳米束衍射模式（NBD 衍射图和小区成像）。

在成像模式中，通过调节物镜、中间镜、投影镜系统的电磁透镜焦距，可以得到样品的透射成像或电子衍射像。

通过选择透射电子显微镜的物镜光阑的位置，可以分别得到明场像、暗场像和高分辨像。

本文中运用透射显微镜的高倍成像模式对样品进行透射成像来观察样品形貌、晶体特性等微结构。

2.2.4 X 射线衍射

X 射线衍射（X-ray diffraction, 简称 XRD）分析广泛应用于研究晶体结构，进而控制和提高晶体的生长质量^[88]。晶体物质是由原子、离子或原子集团在三维空间内周期性地规则排列而成。这些规则排列的质点对具有适当波长的辐射波发生弹性相干散射，当条件满足下布拉格定律时，将产生衍射现象，在某些确定的方向上，散射波因位相相同而彼此加强，而在其他方向上散射波的强度很弱或等于零。

布拉格条件：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{公式 2.9}$$

其中：

d —— 晶面间距；

θ —— 入射光束与样品晶面法线的夹角；

λ —— 入射光波长；

n —— 衍射级数；

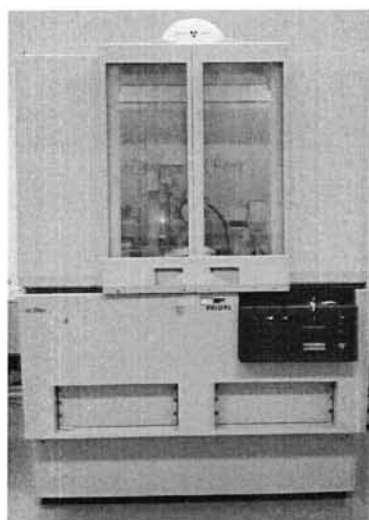
当 X 射线的波长不变时，通过对上式进行微分，可以得到下式：

$$\Delta d \sin \theta + d \Delta \theta \cos \theta = 0 \quad \text{公式 2.10}$$

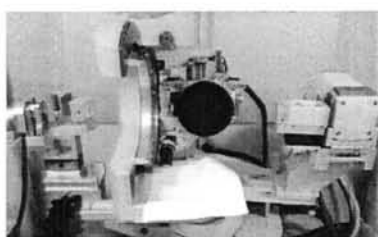
$$\frac{\Delta d}{d} = -\Delta \theta \cot \theta \quad \text{公式 2.11}$$

由此可见，当晶体中某一区域的反射面晶面间距 d 发生了 Δd 的变化时，布拉格角 θ 也会相应的发生 $\Delta \theta$ 的变化；当晶体中存在宏观的弹性应变或位错等晶体缺陷时，X 射线衍射角度也会在一定大小范围内发生变化，于是除了引起 X 射线回摆曲线半高宽增加外，还会使入射角为布拉格角的入射线的反射能力降低，从而降低了衍射峰的强度。因此，当晶体中存在缺陷或某种晶格畸变时，衍射规律将发生改变，根据测量得到的物理变化量，可以对晶体中的缺陷进行精确分析。

X 射线双晶衍射具有快速、非破坏性和灵敏度高的优点，是研究薄膜晶体质量的主要手段之一。本文实验中的 X 射线衍射分析采用的是 Philips 公司生产的型号为 X'Pert MRD 的高分辨率多晶多反射 X 射线衍射仪。阳极靶源为 Cu 靶，选用 $K_{\alpha 1}$ 特征波长，其大小为 $1.54056 \text{ \AA}$ 。如下图 2.2(c)所示，Philips 公司的四晶单色器是由两块 U 型高规整的锗单晶组成的，每一块被切成 (+, -)，都有双晶衍射的效果。当 X 射线入射到晶体 1 时，波长符合布拉格公式的 X 射线被反射，这部分波长的 X 射线再被晶体 2 反射，成为晶体 3 的入射光线。晶体 1、2 是同种晶体，且互相平行，为 $(n, -n)$ 排列，故为无色散排列，被晶体 1 所反射的 X 射线，完全被晶体 2 反射。晶体 2 与 3 之间的排列是 $(n, +n)$ 排列，为有色散排列，只能反射宽度为 $\Delta \lambda$ （一般宽度只有几弧秒到十几弧秒）的很小范围的 X 射线，再经过晶体 4 的反射，改变方向后，照射到样品 5 上。用此束 X 射线进行双晶衍射分析，即得到了单色、准直的 X 射线，完全消除了色散效应，还可做出 X 射线的二维空间的扫描图形，用于分析衍射空间的强度分布。衍射系统的测角精度已达到 0.0001° ，重复精度为 0.001° ，位移精度为 $1 \mu\text{m}$ 。首先进行调整优化，使样品的位置处于最佳观测位置。然后固定探测器的接收位置，X 射线发射端沿定轴作低速摇摆运动，同时探测器记录其衍射强度。当入射电子束扫描到一定位置时， λ 和 θ 会满足布拉格条件，X 射线衍射强度达到极大值。把纪录的 X 射线衍射强度与转角 θ 的关系曲线图称之为摇摆曲线 (Rocking Curve)。



(a) 外观



(b) 内腔

(c) 单色器

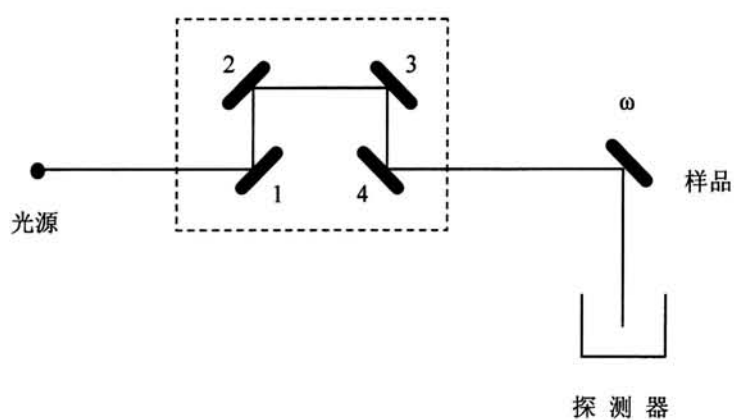


图 2.2 X 射线衍射仪示意图

双晶衍射的重要参数是双晶摇摆曲线（DCRC）的半高宽（FWHM）。在给定 X 射线波长和固定衍射晶面的情况下，FWHM 直接受晶体结构因子的影响，用双晶衍射仪扫描摇摆曲线，由于曲线的坡度很陡，当衍射角 θ 变化很小时，强度的变化已很大，因此，用摇摆曲线法测量半高宽（FWHM），成为评价薄膜晶体质量最常用的方法。FWHM 越窄，表明晶体的晶格常数的离散性越小，越规则；反之，FWHM 越宽，则表明晶体的晶格常数的离散性越大，晶体质量越差。

2.3 钝化薄膜制备与热退火处理

2.3.1 碲化镉钝化薄膜的蒸发生长

真空蒸发生长的设备简单，成本低廉，操作方便；制成的薄膜的纯度高，有较好的均匀性，并且薄膜的厚度可以较为准确地控制；薄膜沉积的速率快，效率高。因此，本文中 HgCdTe 红外探测器钝化制备工艺采用真空蒸发的方式生长 CdTe 加 ZnS 的双层钝化。所用的蒸发系统既可以进行电子束蒸发也可以进行热蒸发镀膜。

该蒸发系统具有以下特点：

1. 蒸发速率稳定性好

通过石英晶振厚度控制仪和电子枪或热蒸发功率的联动反馈，可以较好地控制蒸发速率，达到稳定的蒸发速率，并当膜厚达到预设值时，自动通过电脑软件系统关闭蒸发源和蒸发挡板，准确控制蒸发厚度。

2. 蒸发镀膜均匀性好

由于系统采用了公转与自转相结合的样品工作盘，在镀膜过程中，工作盘不仅可以通过自转确保每个样品的立体角位置相同，并且工作盘本身绕蒸发源的旋转也能够使蒸发的均匀性进一步得到保证。

3. 保持稳定的真空度

通过前级泵、低温泵的工作以及真空规和系统压强控制系统的联动，可以

使腔体始终保持在稳定的高真空度下。

本实验所采用的 HgCdTe 材料为 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 衬底 (1 1 1) 面上通过液相外延 (LPE) 生长的 p 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜, 外延层厚度大约在 $10\ \mu\text{m}$, Cd 组分 x 大约在 $0.21 \sim 0.23$ 的范围内。然后在钝化前进行表面预处理, 经过有机溶剂和去离子水的表面清洗, 以及溴有机溶液漂洗的表面处理之后, 实验样品在高纯氮气保护下的操作箱内被装载在生长台上等待生长 CdTe 钝化薄膜。

样品表面 CdTe 钝化膜的生长采用电子束蒸发的方式进行。生长腔体内的真空度控制在 $10^{-6} \sim 10^{-5}\ \text{Pa}$ 的范围, 生长速率则控制在大约每秒 $1.5\ \text{\AA} \sim 3\ \text{\AA}$, 即每秒几个原子层。CdTe 钝化膜的总生长厚度为大约 $600\ \text{nm}$ 的 lpes1143 和 lpes1084 两组样品, 以及大约 $300\ \text{nm}$ 的 lpev0080 样品和大约 $500\ \text{nm}$ 的 lpes1342 样品。

2.3.2 钝化后的热退火处理

为了研究热退火处理过程中 CdTe/HgCdTe 界面各组分元素的扩散运动过程, 需要通过对对比试验来进行比较。将已经生长了 CdTe 钝化层的样品再进行划切, 得到几组样品, 分别作一定温度下不同时间退火或相同时间内不同温度退火的热处理。

本章中实验样品的热退火处理过程是在退火管中进行的, 如图 2.3 所示。在装样之后退火管先不进入加热炉, 首先让加热炉升温达到设定温度, 并保持恒定。再通过机械传动装置将加热炉罩住退火管对其加热。退火管中的样品在 H_2 气体氛围保护下进行退火热处理, 热传导通过气体对流来实现。在经过一个升温过程后, 退火管中的样品达到稳定退火温度, 样品处的温度波动在 $5\ ^\circ\text{C}$ 以内。

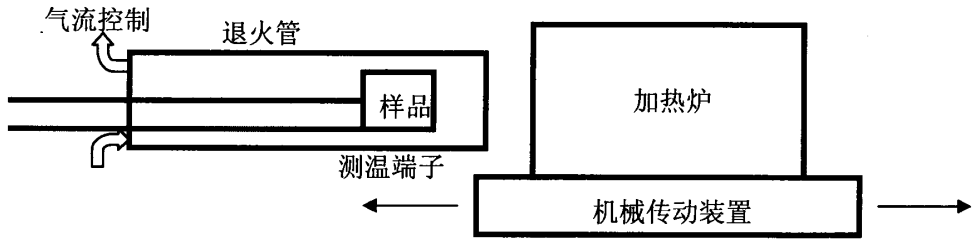


图 2.3 退火实验装置

各组对比实验样品的热退火处理条件如下表 2.3 所示。其中稳定温度条件 $T5>T4>T3>T2>T1$ 。

表 2.3 各组实验样品的热退火处理条件

对比实验	样品名称	CdTe 厚度 (nm)	稳定温度 (°C)	稳定温度的时间 (min)
不同时间 退火对比	1143-0	600	不退火	
	1143-1	600	T5	30
	1143-2	600	T5	60
	1143-3	600	T5	100
不同温度 退火对比	1084-0	600	不退火	
	1084-1	600	T1	30
	1084-2	600	T2	30
	1084-3	600	T3	30
	1084-4	600	T4	30
	1084-5	600	T5	30
形貌对比 SEM、TEM	0080-0	300	不退火	
	0080-1	300	T2	600
晶体质量 XRD	1342-0a	500	不退火	
	1342-0b	500	T1	120

2.4 钝化后热退火处理实验的结果与分析

2.4.1 组分扩散

由于热退火处理下 CdTe/HgCdTe 界面各个元素组分之间的互扩散是形成 CdTe/HgCdTe 组分梯度缓变结构的主要原因, 所以首先来分析热退火处理对于组分扩散的影响。

退火时间与退火温度是影响组分扩散过程的两个最主要因素, 因此准备了 lpes1143 和 lpes1084 两组样品, 进行不同的退火处理, 分别对退火时间与退火温度两大因素进行了分析讨论。

运用二次离子质谱 (SIMS) 手段对实验样品的主要元素 Te、Cd、Hg 进行分析。由于用 SIMS 方法直接得到的数据是二次离子被探测器俘获的数目, 而不是材料中各种元素的真实含量, 并且它们之间的比例也不代表材料中的化学配比, 因此我们所做的是半定量的对比性分析。

利用 SIMS 的深度分析, 得到各个探测元素的二次离子数随刻蚀时间 (通过标定测出刻蚀速率可以转化为样品深度) 的变化关系。并以特定区域测到的元素二次离子数浓度作为基准进行归一化, 得到该元素随样品深度的相对浓度变化关系。

2.4.1.1 退火时间对组分扩散的影响

首先来讨论不同的热退火时间对于组分扩散的影响。为了方便观察热退火互扩散的效果, 选取了一个较高的退火温度, 进行不同退火时间的对比实验。

将 lpes1143 这组样品, 在稳定温度下分别退火 30 分钟、60 分钟、100 分钟。退火过程中样品处的温度变化如图 2.4 所示, 考虑到样品升温 and 降温的过程, 实际有效退火时间会有所不同。在后面的处理中, 分别选取 50 分钟、80 分钟、130 分钟作为有效热退火时间。

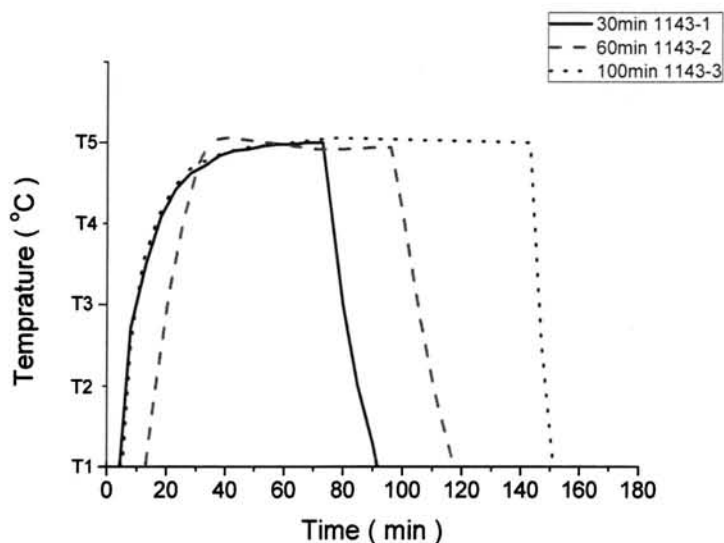


图 2.4 不同退火时间对比实验样品的退火过程

1. Te 随退火时间的变化

对于单晶 HgCdTe 材料，热退火的作用深度有限，因此对于 Te，选取样品较深处 HgCdTe 材料中测得的二次离子数浓度作为基准进行归一化。得到的 Te 相对浓度随样品深度的关系，如图 2.5 所示。

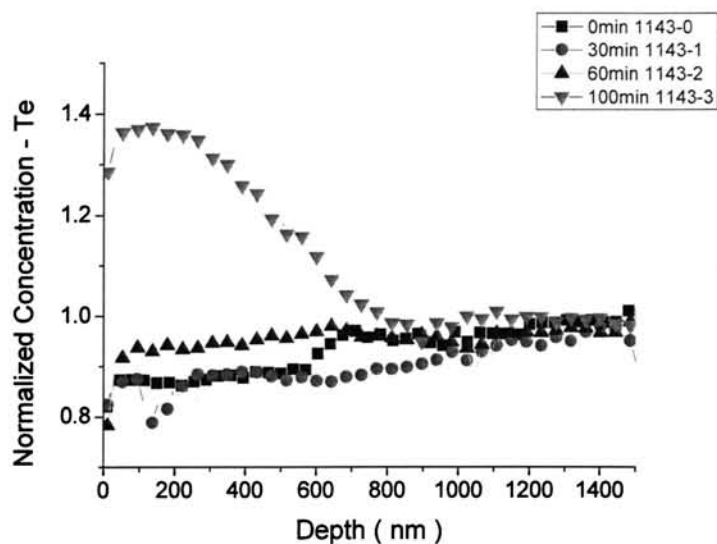


图 2.5 不同退火时间下 Te 相对浓度随样品深度的关系

从图 2.5 中可以观察到, 在较高温度的退火温度条件下, 30 分钟和 60 分钟的退火处理对 Te 的深度分布基本没有影响。但是, 当退火时间达到 100 分钟时 (下三角), 在 CdTe 钝化层表面处 (图中 0 ~ 300 nm 的区域), Te 的相对浓度明显增高 (约 1.36 的相对浓度, 而不退火样品则为 0.87 的相对浓度)。可见, 随着退火时间的增加, Te 会向 CdTe 钝化层表面聚集。这很容易导致 CdTe 钝化层表面的电荷积累, 对于 HgCdTe 红外探测器钝化表面尽可能是平带的要求来说是很不利的。从这方面考虑, 需要控制退火时间, 尽可能地避免长时间的退火。

2. 退火时间对 Cd 扩散的影响

对于 Cd, 选取样品表面 CdTe 钝化层中测得的二次离子数浓度最高处作为基准进行归一化, 得到不同退火时间下 Cd 相对浓度随样品深度变化的关系, 如图 2.6 所示。

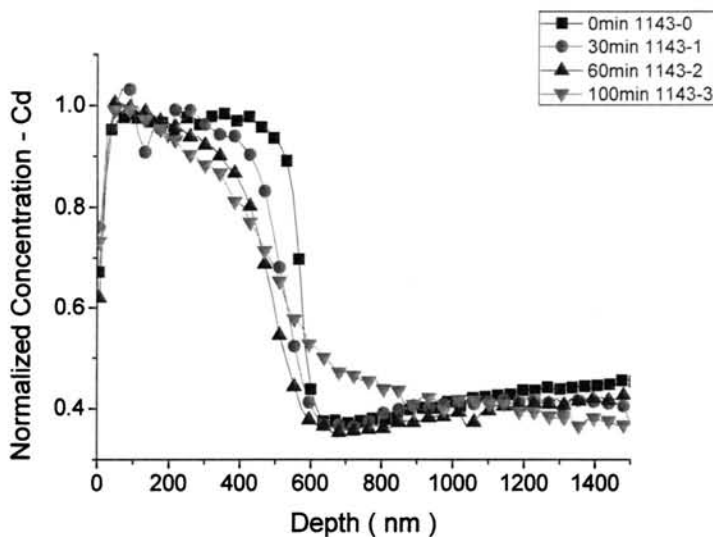


图 2.6 不同退火时间下 Cd 相对浓度随样品深度的关系

首先从退火过程来分析 Cd 的扩散行为。在 30 分钟的退火时间下 (圆点), HgCdTe 材料内的 Cd 组分没有明显变化, CdTe 钝化层中靠 CdTe/HgCdTe 界面处的 Cd 浓度开始减少, 在界面处向钝化层的方向形成 Cd 组分梯度缓变的结构。

在 60 分钟的退火时间下（上三角），HgCdTe 材料内的 Cd 组分依旧没有明显变化，而 CdTe 钝化层中的 Cd 组分梯度缓变结构已经几乎延伸到了钝化层表面。在 100 分钟的退火时间下（下三角），Cd 组分梯度缓变结构已经进入了 HgCdTe 材料表面。考虑到 CdTe 钝化层厚度只有 600 nm，并且此前已经向外扩散流失，所以此时界面处的 Cd 浓度提高并不是由于 CdTe 钝化层中的 Cd 向 HgCdTe 层扩散引起的，而是由 HgCdTe 材料内的 Cd 作为源头，向样品外流失扩散而引起的，这与一般情况下的浓度梯度扩散并不相同。所以 Cd 在退火过程中的扩散行为，就是一开始钝化层中的 Cd 向外界流失，而并没有向 HgCdTe 材料方向扩散；到一定程度之后，HgCdTe 材料内的 Cd 也开始向外界流失。

Cd 作为 HgCdTe 中原子体积、原子质量最小的元素，扩散系数很大，扩散流失很快。而期待作为扩散源的 CdTe 钝化层又很薄，所以在较高温度下 60 分钟的退火就使得梯度缓变区域达到了将近 600 nm 到达了钝化层表面。而实际 HgCdTe 红外探测器制造工艺中的 CdTe 钝化薄膜的厚度一般不会超过 100 nm。因此，在实际工艺的钝化后退火处理中的退火温度不宜过高，退火时间也不宜过长。否则会导致 HgCdTe 中的 Cd 外流，改变 HgCdTe 的内部组分，影响器件性能。

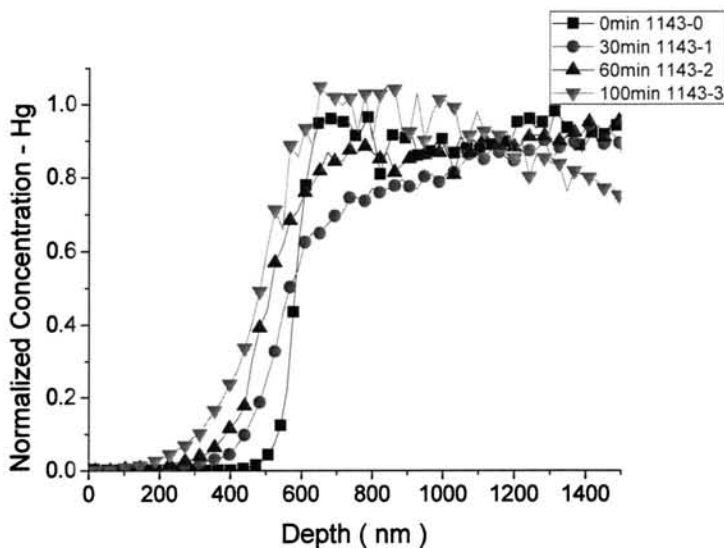


图 2.7 不同退火时间下 Hg 相对浓度随样品深度的关系

3. 退火时间对 Hg 扩散的影响

对于 Hg, 选取样品较深处 HgCdTe 材料中测得的二次离子数浓度作为基准进行归一化, 得到不同退火时间下 Hg 相对浓度随样品深度变化的关系, 如图 2.7 所示。

首先从退火过程来分析 Hg 的扩散行为。在经过 30 分钟退火后 (圆点), 在 HgCdTe 表面附近的 Hg 急剧减少, 并进入到 CdTe 钝化层。在经过 60 分钟退火后 (上三角), HgCdTe 材料深处的 Hg 补充到 HgCdTe 表面, Hg 组分有所回升; 在 CdTe 钝化层中 Hg 继续扩散。而在经过 100 分钟退火后 (下三角), HgCdTe 表面 Hg 组分已经恢复, 并开始有富集的趋势; 在 CdTe 钝化层中 Hg 继续扩散。因此, Hg 在退火过程中的变化趋势, 先是 HgCdTe 表层的 Hg 迅速地进入到 CdTe 钝化层中, 然后 HgCdTe 材料深处的 Hg 向表层进行补充, 最后甚至在表层富集。所以总体来说, Hg 在退火过程中具有从 HgCdTe 内部向 CdTe/HgCdTe 界面运动的趋势。

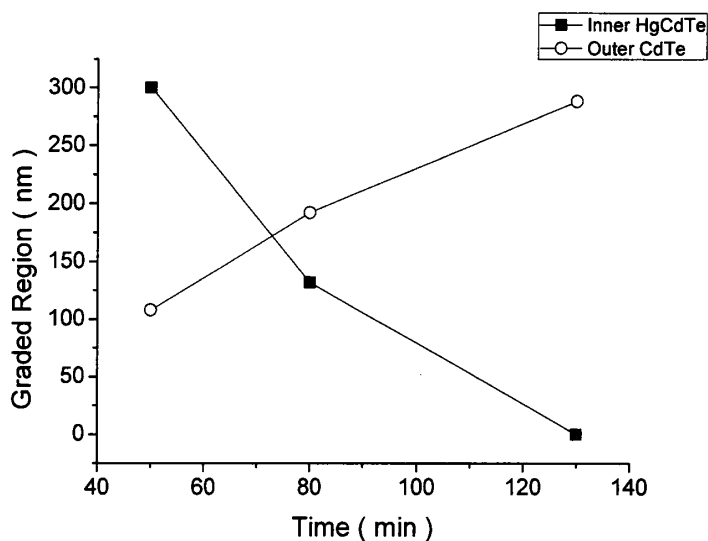


图 2.8 Hg 的梯度缓变区域随有效退火时间的变化

再来看退火处理引起的 Hg 梯度缓变区域的分布和变化。在 CdTe 钝化层中, Hg 的运动是一个比较单纯的浓度梯度扩散过程, 随着退火时间增加, Hg 组分梯度缓变区域逐渐变宽。由于 Hg 的原子体积、原子质量较大, 所以它的扩散

速率较慢，扩散过程不像 Cd 那么剧烈。而在 HgCdTe 材料表面，Hg 的变化是一个迅速流失再从内部进行补充的过程。因此，在 HgCdTe 材料内部，Hg 组分梯度缓变区域的变化是一个随着退火时间突然变大后再减小的过程。Hg 的梯度缓变区域随退火时间的变化如图 2.8 所示。

再者，退火处理开始阶段 Hg 向 CdTe 钝化层的快速扩散会导致在 HgCdTe 材料表层产生大量 Hg 空位，这会极大地影响 HgCdTe 红外探测器件的性能。从这一方面考虑，需要保证足够的退火时间来对 HgCdTe 表面的 Hg 空位进行填隙修复。

2.4.1.2 退火温度对组分扩散的影响

再来讨论不同的退火温度对于 CdTe/HgCdTe 界面组分互扩散的影响。为了防止发生 2.4.1.1 小节讨论中发现的 Te 表面聚集以及 Cd 快速流失的现象，我们将退火时间选定为稳定温度下退火 30 分钟，由此进行不同退火温度的对比实验。

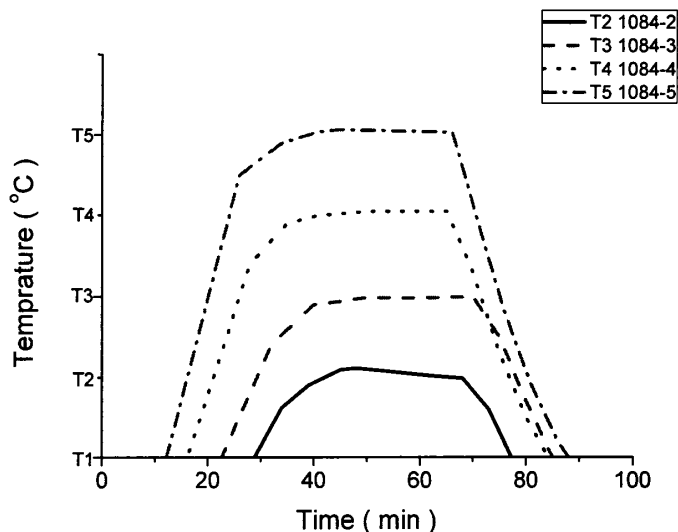


图 2.9 不同退火温度对比实验样品的退火过程

将 lpes1084 这组样品，分别在稳定温度为 T1、T2、T3、T4、T5 的条件下退火。退火过程中样品处的温度变化如图 2.9 所示。从 SIMS 的结果首先发现，T1 稳定温度下退火 30 分钟的 lpes1084-1 样品 Te、Cd、Hg 各组分的相对浓度与不退火样品 lpes1084-0 基本上没有区别，由此可知该退火条件对于组分扩散的作用相当不明显。因此在 30 分钟稳定温度退火条件下，对于组分扩散，有效退火时间应考虑 T1 以上的退火温度。

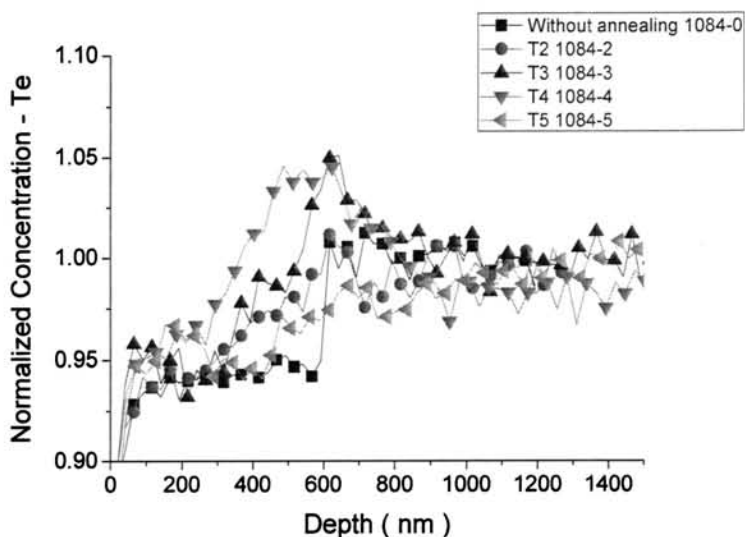


图 2.10 不同退火温度下 Te 相对浓度随样品深度的关系

1. Te 随退火温度变化的关系

从图 2.10 中可以看到，在 30 分钟稳定温度退火的条件下，不同退火温度对 Te 相对浓度的影响不大。这说明在较短的退火时间内，Te 对退火温度并不敏感，通过控制退火时间可以有效地防止 Te 在钝化层表面的聚集。

2. 退火温度对 Cd 扩散的影响

不同退火温度条件下，Cd 相对浓度随样品深度变化的关系如图 2.11 所示。

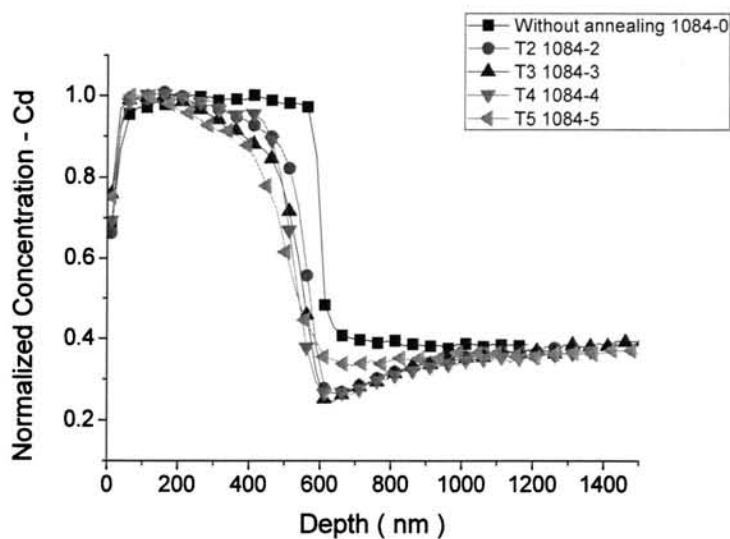


图 2.11 不同退火温度下 Cd 相对浓度随样品深度的关系

首先看 Cd 在 CdTe 钝化层中相对浓度随退火温度的变化。在 T1 退火温度下，几乎不扩散。当达到一定温度后，随着退火温度条件的升高，相应的扩散区域迅速拓宽。在 T3 条件以后，梯度缓变区宽度随退火温度的敏感性明显减弱。如图 2.12 所示。

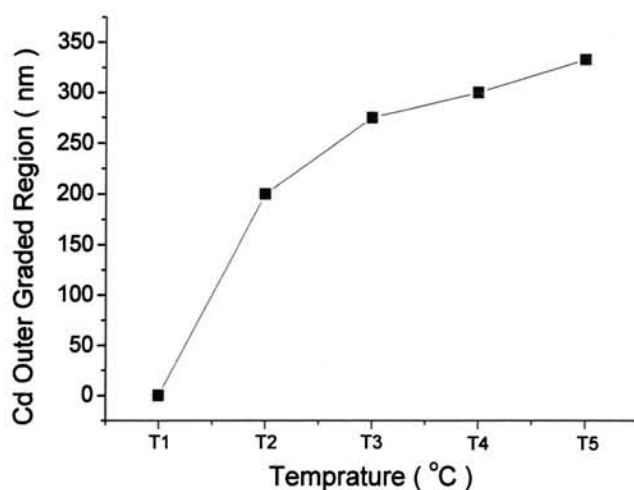


图 2.12 Cd 在钝化层中梯度缓变区域随退火温度的变化

在图 2.11 中, 可以看到一个非常奇异的现象发生在 CdTe/HgCdTe 界面和 HgCdTe 表面区域。在 T2、T3、T4 退火温度条件下, CdTe/HgCdTe 界面处 Cd 的相对浓度突然降低 (从不退火样品中 0.4 的相对浓度下降到 0.26 左右的相对浓度), HgCdTe 表面区域的 Cd 的相对浓度也随之梯度减小, 说明 Cd 在该区域的组分比例也实际减小。而当退火温度条件达到 T5 时, 如 2.4.1.1 小节中讨论的, 各组分原子的扩散运动又成为主导, 从而削弱了 Cd 在 CdTe/HgCdTe 界面和 HgCdTe 表面的低浓度现象。这说明, 在 T5 温度 (已接近 HgCdTe 材料熔融温度) 的高温条件下, 扩散运动是组分元素变化的最主要因素; 在 T4 温度以下的低温退火过程中, CdTe/HgCdTe 处组分元素的变化很大程度上受到界面状况的影响。

再来看低温退火导致的 CdTe/HgCdTe 界面 Cd 组分下降对钝化层结构的影响。由于界面处 Cd 组分的下降, 会在该处形成一个低 y 组分的 $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Te}$ 区域, 形成 $\text{CdTe}/\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Te}/\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($y < x$) 的结构。从能带结构的角度考虑, 低 y 组分的 $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Te}$ 能带宽度更窄, 会在 CdTe 与 HgCdTe 之间形成一个能带陷阱, 导致电子或空穴在该区域的积聚, 如图 2.13 所示。这会导致表面漏电沟道的形成, 影响 p-n 结器件的性能。这与我们所期待得到的组分梯度缓变结构背道而驰。

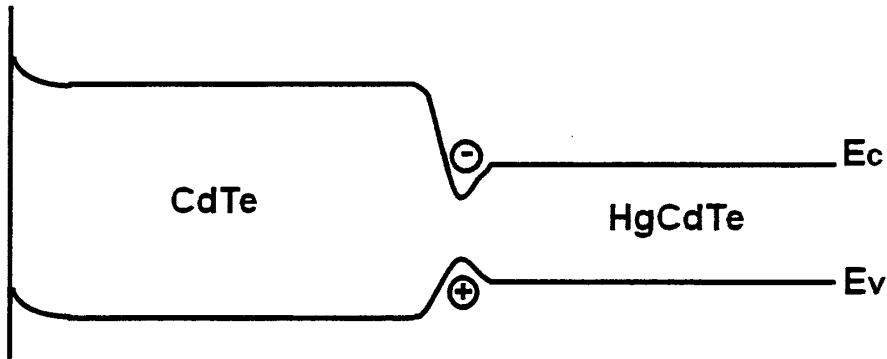


图 2.13 低温退火导致 CdTe/HgCdTe 界面畸变的能带图

3. 退火温度对 Hg 扩散的影响

不同退火温度条件下, Hg 相对浓度随样品深度变化正好与 Cd 相互对应。如图 2.14 所示, 在低温退火条件下 (T2 ~ T4), 在 CdTe/HgCdTe 界面和 HgCdTe

表层, Hg 的相对浓度明显上升。退火温度 T3 条件下尤为显著, Hg 相对浓度由不退火时的 0.95 激升到了 1.2。说明在界面处发生了 Hg 富集现象, 与 Cd 组分下降的结果相互印证。

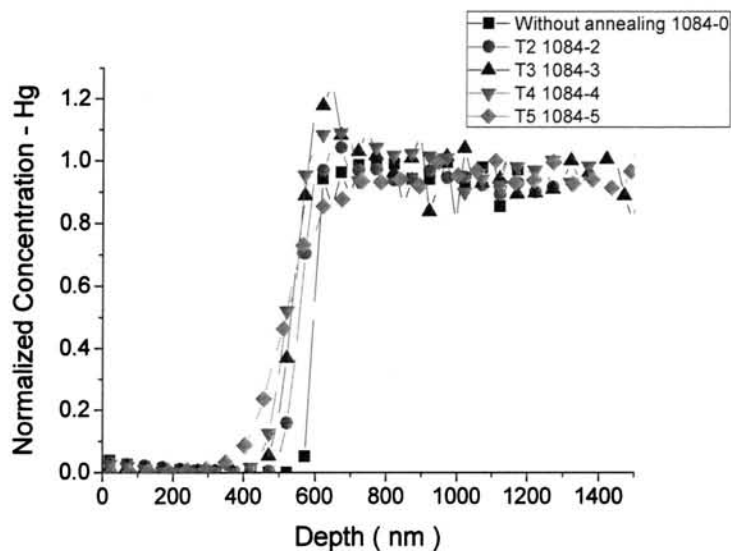


图 2.14 不同退火温度下 Hg 相对浓度随样品深度的关系

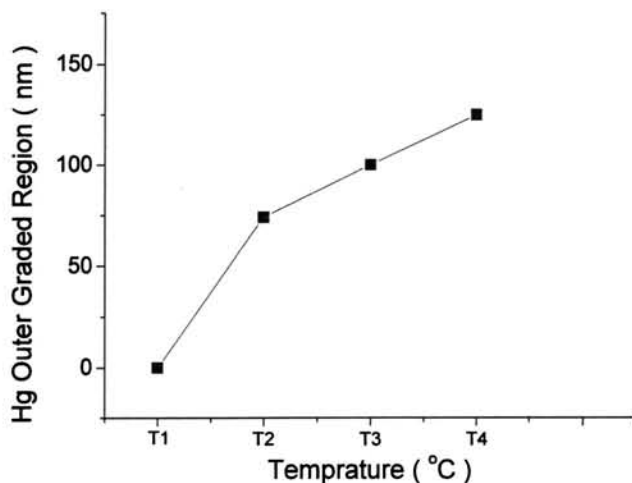


图 2.15 Hg 在钝化层中梯度缓变区域随退火温度的变化

Hg 在 CdTe 钝化层中的梯度缓变区域随退火温度的变化与 Cd 相类似。如图 2.15 所示,随着退火温度的升高,扩散作用变明显,梯度缓变区域变宽。并且 Hg 的扩散速度比 Cd 要慢很多。

在 T5 高温退火条件下,与 2.4.1.1 小节中的结果相同,扩散运动成为主导因素,Hg 不再在 CdTe/HgCdTe 界面聚集,HgCdTe 表层的 Hg 迅速地扩散到 CdTe 钝化层中。

2.4.2 钝化层形貌

在 2.4.1 小节的讨论中可以知道,低温退火条件下,样品中的组分变化受 CdTe/HgCdTe 界面状况的影响很大,会发生 Hg 富集、Cd 减少的现象。为了了解其过程并解释其原因,就需要对 CdTe/HgCdTe 钝化界面的形貌结构进行观察分析研究。

因此,我们就利用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对 CdTe 钝化层、CdTe/HgCdTe 界面以及 HgCdTe 表层的形貌结构进行成像,由此来观察热退火处理对钝化层以及钝化界面的影响变化。

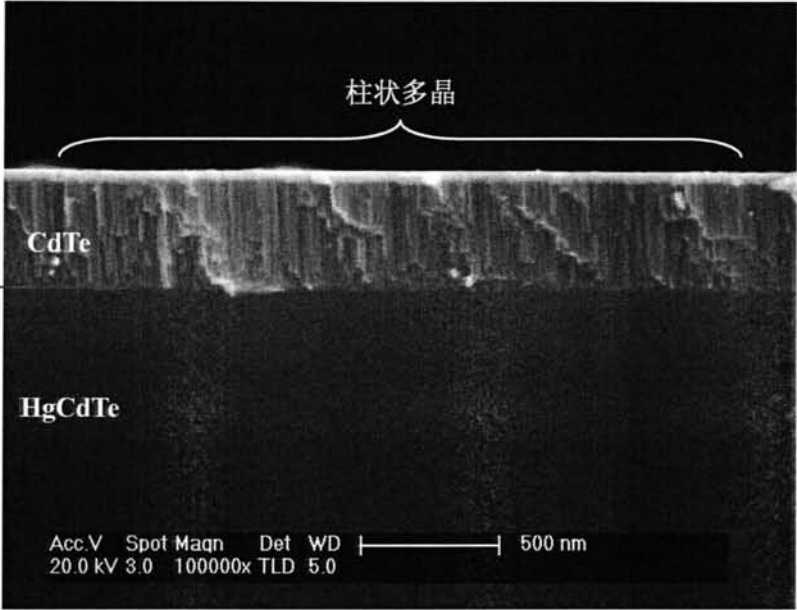
将 lpev0080 样品分为不退火处理 (lpev0080-0) 与退火处理 (lpev0080-1) 两组样品。为了研究 2.4.1 小节中发现的 Hg 富集现象,我们将退火条件设定为 T2 温度下退火 10 小时。

为了能观察到 CdTe 钝化层、CdTe/HgCdTe 界面以及 HgCdTe 表层的形貌,就需要准备能对剖面进行观察的样品。通过对材料的解理可以得到适用于 SEM 观测的样品。而 TEM 对样品制备的要求比较高,需要能得到很薄的样品。我们的 TEM 样品通过聚焦离子束 (FIB) 技术获得^[89,90],能得到厚度非常薄的剖面样品。

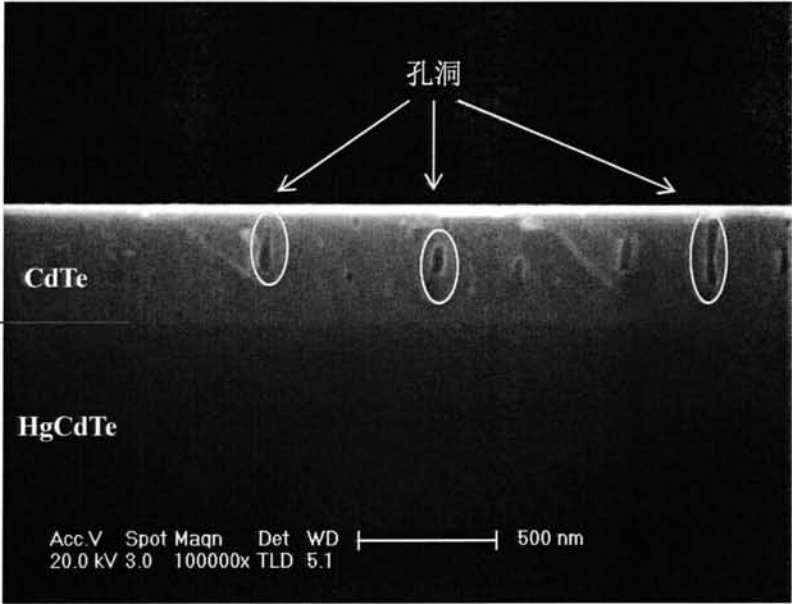
1. SEM 观测结果

首先将经过解理的不退火样品 lpes0080-0 与退火样品 lpes0080-1 在扫描电镜下进行观测。运用高分辨的扫描电镜,放大倍数可达 10 万倍以上,最高能分辨百纳米甚至几十纳米。

从图 2.16 中可以看到，常温电子束蒸发生长得到的 CdTe 钝化层具有柱状的多晶结构。在经过退火以后，CdTe 钝化层中的柱状多晶结构消失，但是出现了大量的孔洞。

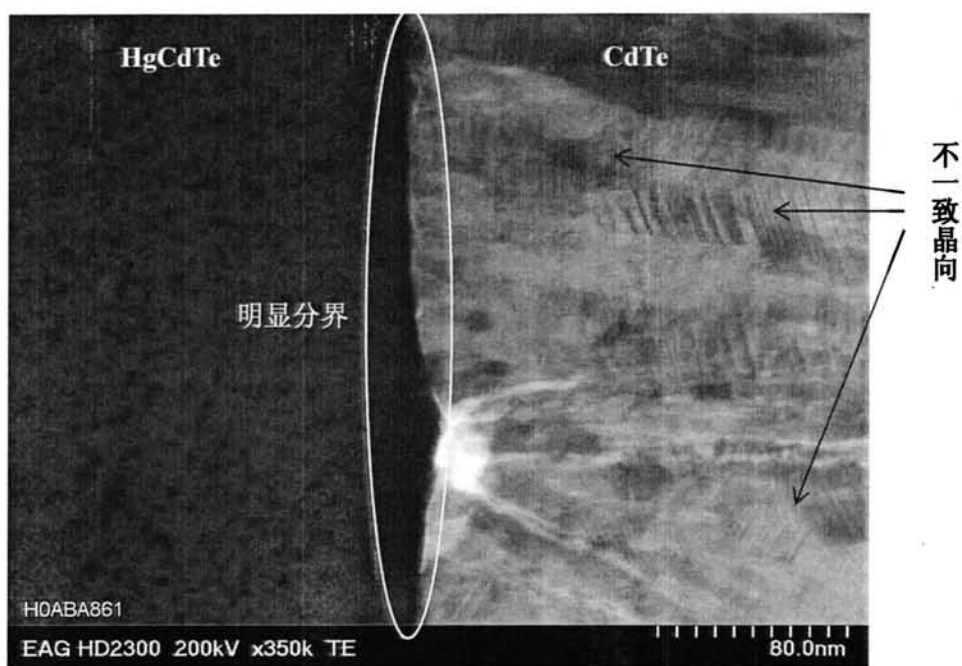


(a) 未退火时 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表层的形貌结构

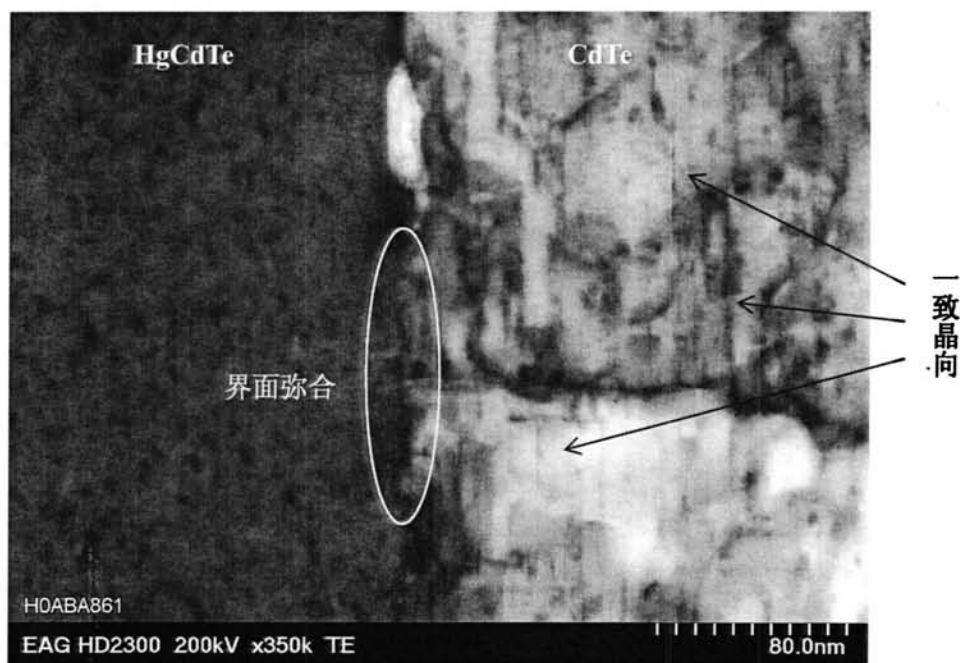


(b) T2 温度 10 小时退火后 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表层的形貌结构

图 2.16 样品 lpev0080-0 与 lpev0080-1 的 SEM 图像



(a) 未退火样品的钝化界面



(b) T2 温度 10 小时退火样品的钝化界面

图 2.17 样品 lpev0080-0 与 lpev0080-1 的 TEM 图像

2. TEM 观测结果

为了观察样品更精细的结构,利用 TEM 在透射电子高倍成像模式下对样品进行观测。如图 2.17 所示,在 35 万倍的高放大倍数下,分辨率可以达到纳米量级。

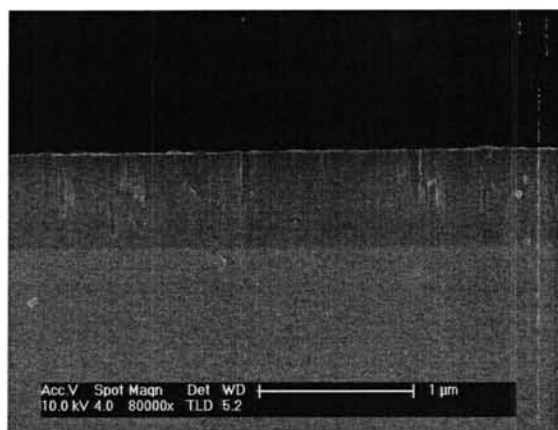
从图 2.17(a)可以看到, CdTe 钝化层与 HgCdTe 材料之间有着明显的分界。这说明,通过常温蒸发生长得到的 CdTe 钝化层的粘附性不佳,与 HgCdTe 表面结合不紧密。从图 2.17(b)可以看到,经过热退火处理之后, CdTe/HgCdTe 界面开始弥合。说明热退火处理可以改善 CdTe 钝化层与 HgCdTe 材料的相互结合,促使二者互相融合扩散。

由于在透射电子成像的过程中,电子经过薄样品,与样品的晶格场发生相互作用,会产生衍射、干涉等现象。因此,透射电子成像也会显示一些有关样品晶体结构的信息。

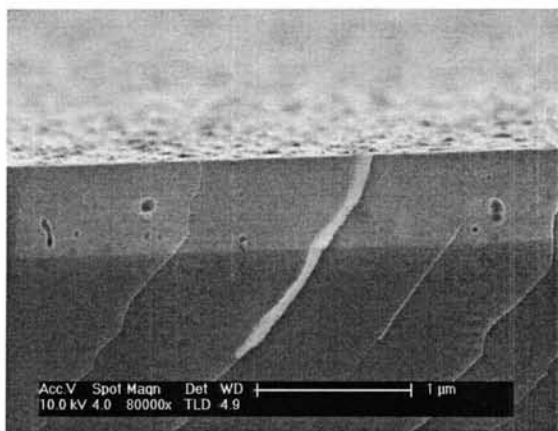
在图 2.17(a)中,可以在 CdTe 钝化层中看到一些与 CdTe 晶向有关的平行条纹,它们的取向并不一致。说明蒸发生长的 CdTe 钝化层是一个多晶结构,这与 SEM 下观察得到的柱状多晶结果相吻合。从 TEM 图像中可以估算,这些晶柱的横向尺寸大约在 10 ~ 30 nm。热退火处理后,图 2.17(b)中的 CdTe 钝化层中都为一致的平行晶向。说明热退火处理可以改善 CdTe 钝化层的晶体结构,促使多晶晶界融合。

综合 SEM 以及 TEM 的观测结果可以知道,通过常温电子束蒸发生长的 CdTe 钝化层具有不致密的柱状多晶结构,并且粘附性不佳,与 HgCdTe 外延层的结合不紧密。这可能就是造成低温热退火处理过后, CdTe/HgCdTe 界面发生 Hg 富集、Cd 减少现象的原因。由于 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面的结合不够牢固,而且 CdTe 生长不够致密,导致 CdTe/HgCdTe 界面产生了大量的悬挂键。在热退火处理过程中,各组分原子被激活,而其中特别活跃的 Hg 原子很容易与其结合,从而造成了 Hg 富集。对于 Cd 原子,由于其强烈的向外界流失的趋势,因而造成了界面处的 Cd 减少。

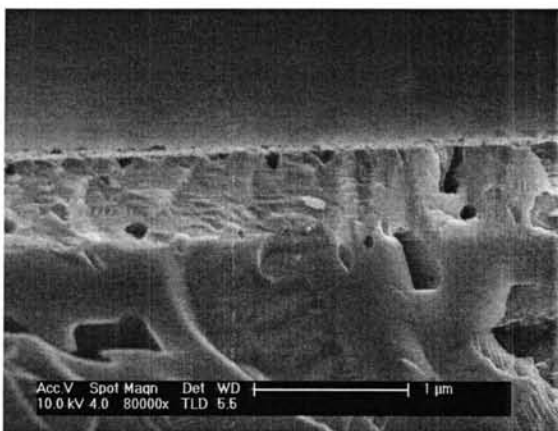
通过低温热退火处理,可以改善 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面的结合,促使二者互相融合扩散;也可以改善 CdTe 钝化层的晶体结构,消除多晶。但是,它同时带来了一个新的问题,在 CdTe 钝化层中出现了大量的孔洞。



(a) 1084-1 样品 T1 温度 30 分钟退火



(b) 1084-3 样品 T3 温度 30 分钟退火



(c) 1084-5 样品 T5 温度 30 分钟退火

图 2.18 不同退火温度样品的界面形貌 SEM 图像

3. 不同退火温度下的界面形貌

在 2.4.1.2 小节中不同的退火温度条件下,组分元素运动变化的特点也不相同,因此我们对不同退火温度条件的 lpes1084 组样品进行了 SEM 下的剖面形貌观测。

首先来看 T1 退火温度条件下组分扩散不明显的 1084-1 样品。从图 2.18(a)中可以看到,该退火条件对消除多晶晶界有一定的作用。由于退火温度不高、退火时间不长, CdTe 钝化层中还没有出现大的孔洞。

再来看出现 Hg 富集、Cd 流失现象的低温退火样品。选取 T3 退火温度条件的 1084-3 样品。从图 2.18(b)中可以看到,该条件下 CdTe 钝化层的多晶晶界消失,但是有许多的孔洞出现。

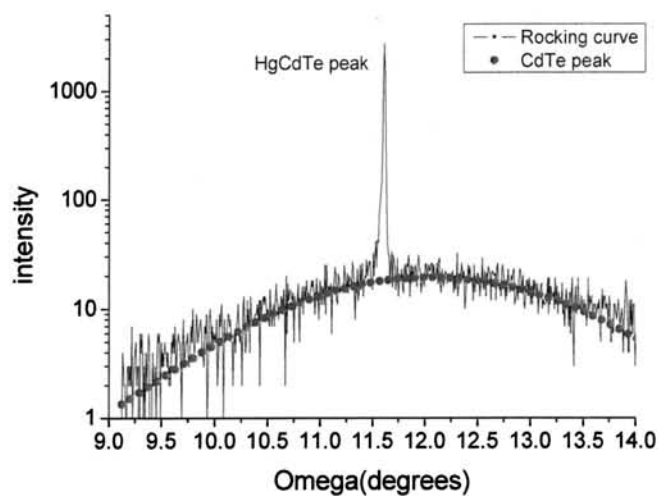
最后来看以扩散运动为主导的高温退火样品。从图 2.18(c)中可以看到,在 T5 退火温度条件下的 1084-5 样品,不仅在 CdTe 钝化层中出现了大量的孔洞,在 HgCdTe 表层中也出现了巨大的空洞。说明高温退火下, Cd、Hg 的迅速流失会对 HgCdTe 材料造成破坏性的损伤。

2.4.3 钝化层晶体质量

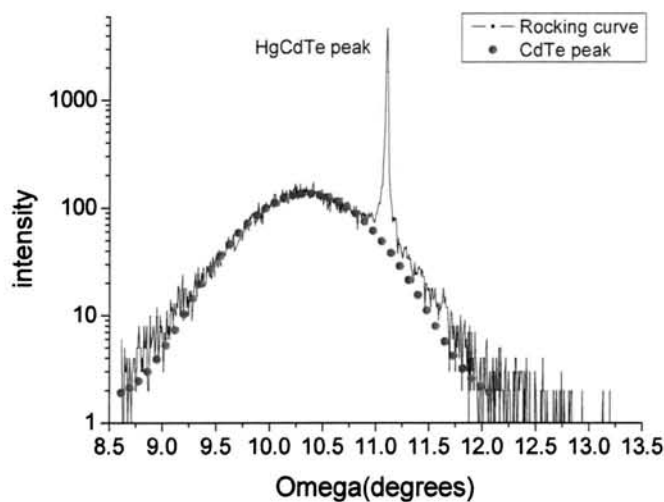
通过 2.4.2 小节中 TEM 的结果可以看到,低温退火过程可以改善 CdTe 钝化层的晶体结构,消除多晶晶界。对于这一结果,希望通过 X 射线衍射 (XRD) 手段来进行验证。

准备 lpes1342 样品,通过对样品在退火前后的 XRD 测试来评价热退火处理对于提高 CdTe 钝化层晶体质量的作用。退火条件为 T1 温度下 2 小时。

利用 X 射线衍射的摇摆曲线 (Rocking Curve) 来评价晶体质量。由于样品 CdTe 钝化层的厚度仅有 0.5 μm ,而我们使用的衍射仪对于 HgCdTe 材料的工作深度可达 3~6 μm ,会得到更多关于 HgCdTe 的信息。为凸显 CdTe 钝化层的信息, 2θ 取最接近掠入射的 CdTe (1 1 1) 衍射极大条件。对 ω 扫描得到的摇摆曲线上 CdTe 峰的半高宽 (FWHM) 直接反映了 CdTe 钝化层的晶体质量。对应衍射峰的展宽越窄,则晶向一致性越好。



(a) 退火前的摇摆曲线



(b) T1 温度 2 小时退火后的摇摆曲线

图 2.19 样品 lps1342 在退火前后的摇摆曲线

从图 2.19(a)中可以看到，退火前样品的 CdTe 峰（圆点）的展宽非常大，呈现为晶向各异的多晶结构。经过热退火处理后，样品的 CdTe 峰明显变窄，趋于单晶，如图 2.19(b)。说明蒸发生长的 CdTe 钝化层为多晶结构，退火处理后 CdTe 钝化层中的晶向趋于一致，原子更趋于长程有序排列。

2.4.4 缺陷热运动模型

尽管热退火处理可以改善 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面的结合,促使二者互相融合扩散;也可以改善 CdTe 钝化层的晶体结构,消除多晶晶界。但是它也导致在 CdTe 钝化层中出现了大量的孔洞。

可以通过缺陷热运动模型来解释这些孔洞形成的机理以及产生的原因。

当实际晶体偏离了理想晶体的周期性规则排列时,就产生了缺陷。晶体原子在晶格格点平衡位置附近振动,而振动的振幅和能量与温度有关。当温度越高,原子脱离格点平衡位置的几率就越大,就容易跑到邻近的原子空隙中,缺陷也会随之而产生或被填充。这成为了缺陷热运动的动力来源。

首先来讨论单个点缺陷的热运动。单个点缺陷的热运动是不规则的,因为它周围的原子都有一定的几率和它发生作用,从而导致缺陷的移动。因此单个点缺陷的热运动是一个类布朗运动。它可以通过布朗运动理论来描述,即满足:

$$\langle \bar{r} \rangle = 0 \quad \text{公式 2.12}$$

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = 2Dt \quad \text{公式 2.13}$$

$\bar{r}$ 为布朗运动位移, t 为运动时间, D 为布朗扩散系数。

也可以用朗之万方程来描述:

$$m \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} = -m\zeta \frac{d\bar{r}}{dt} + R(t) \quad \text{公式 2.14}$$

ζ 为阻力系数, $R(t)$ 为随机热扰动, $\langle R(t) \rangle = 0$ 。

缺陷不一定是某一实体原子,因此缺陷的热运动实际上与其周围原子发生移动的几率有关。在缺陷密度高的区域,晶格格点上原子移动到缺陷中或与缺陷交换的几率会大大增加,这使得缺陷热运动频繁,对应于公式 2.13 中,会有较大的布朗扩散系数。

再来分析线缺陷的热运动趋势。取其一小段 dl , 在垂直于 dl 的平面方向上, dl 的运动相当于点缺陷的热运动,它的运动也不会带来晶体结构的改善。而在沿 dl 的切线方向上, dl 的运动受到周围缺陷的相互作用影响,运动方程相应的改变为:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -m_i \zeta_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} + \sum_j F_{ij} + R_i(t) \quad \text{公式 2.15}$$

对于不一定为实体原子的缺陷，可以将相互作用项转化为运动引起的晶格平均势能的改变：

$$\sum_j F_{ij} = -\frac{d\bar{U}_i}{d\vec{r}_i} \quad \text{公式 2.16}$$

在沿 $d\vec{l}$ 的切线方向上， $d\vec{l}$ 的运动阻尼要小得多，而且会使晶体局部形成更稳定的晶格结构，因此具有更强的热运动趋势。线缺陷的热运动趋势会导致其线维度的减小，缺陷沿线方向聚集，同时，周围区域的晶格结构更加有序。

类似地，对于面缺陷，取一小面元 dS ，在过其法线的平面中， dS 的运动类似于线缺陷的热运动；而在 dS 所在的切平面内，更容易发生缺陷的热运动。这会使得面缺陷的面维度减小，缺陷聚集，同时改善了局部的晶格结构。

从上面的讨论可以发现，缺陷的热运动有以下特点：点缺陷的热运动类似于布朗运动；在缺陷密度高的区域更容易发生缺陷的热运动；大维度体系中的缺陷有使体系维度减小的热运动趋势。因此，大量缺陷热运动的结果，总是有缺陷聚集的趋势，同时会改善周围区域的晶格有序性。

这就解释了热退火处理会导致在 CdTe 钝化层中出现大量孔洞，同时又能提高晶体质量。由于电子束蒸发生长的 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面结合不紧密，并且是不致密的多晶结构，使得界面处有大量的空位缺陷，钝化层中有大量的晶界、晶面。这些空位缺陷和晶界晶面就会在热退火处理过程中形成大的孔洞。所以，CdTe 钝化层的粘附性差与致密性差是导致孔洞出现的根源，是需要我们解决的根本性问题。

热退火处理虽然不能一劳永逸地解决 CdTe 钝化层品质问题，但我们可以利用缺陷聚集的效应，将热退火处理作为评价钝化层致密性的一个辅助手段。由公式 2.13 可以知道，在缺陷密度高的区域，越高的退火温度（对应于较大的布朗扩散系数），越长的退火时间，会使缺陷的热运动越激烈，会聚集成更大尺寸的孔洞。因此，可以将生长 CdTe 钝化层的样品经热退火处理后进行 SEM 观测，以钝化层中孔洞的数量与大小来评价钝化层的致密性。

2.5 本章小结

本章通过二次离子质谱 (SIMS)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 等方法, 对钝化后的热退火处理进行了研究, 得到了以下的主要结论:

一、各组分元素在热处理过程中的运动行为

扩散作用为主导的高温退火条件下, 随退火时间的增加, Te 在钝化层表面聚集; Cd 迅速向外界流失。这就要求退火时间不能过长。而 Hg 在退火开始后从 HgCdTe 表层向 CdTe 钝化层快速扩散, 之后 HgCdTe 内部的 Hg 向界面补充聚集。这就需要保证一定的退火时间来进行界面处 Hg 空位的填隙修复。

低温退火主要受到 CdTe/HgCdTe 界面状况影响。在界面处会出现 Hg 富集、Cd 组分降低现象, 这会引起能带结构在界面处畸变, 导致表面漏电沟道的形成, 影响 p-n 结器件性能。

二、CdTe 钝化层形貌以及热退火处理的效果

电子束蒸发生长的 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面结合不牢固, 并且是不致密的多晶结构。

高温退火下, Cd、Hg 元素的迅速流失会对 HgCdTe 材料造成破坏性的损伤, 在 HgCdTe 表层出现大空洞。

低温退火处理可以改善 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面的结合, 促使二者互相融合扩散; 也可以有效改善 CdTe 钝化层的晶体结构, 消除多晶晶界。但同时, 在 CdTe 钝化层中出现了大量的孔洞, 还会引起 Hg 富集、Cd 组分降低现象。

三、影响 CdTe 钝化层品质的根本原因

CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面的结合不牢固, 导致 CdTe/HgCdTe 界面产生了大量的悬挂键。在热退火处理过程中, 各组分原子被激活, 而其中特别活跃的 Hg 原子很容易与其结合, 从而造成了 Hg 富集。对于 Cd 原子, 由于其强烈的向外界流失的趋势, 造成了界面处的 Cd 减少。

通过电子束蒸发生长的 CdTe 钝化层与 HgCdTe 表面结合不紧密, 并且是不致密的多晶结构, 使得界面处有大量的空位缺陷, 钝化层中有大量的晶界、晶面。这些空位缺陷和晶界晶面就会在热退火处理过程中聚集形成大的孔洞。

CdTe 钝化层的粘附性差与致密性差是退火后出现 Hg 富集、Cd 组分降低现象以及钝化层出现孔洞的根源，是影响 CdTe 钝化层品质的根本原因，是需要我们解决的关键问题。

第三章 加热生长碲化镉钝化薄膜的研究

通过第二章对钝化后热退火处理的研究，总结出 CdTe 钝化薄膜的粘附性差与致密性差是影响 CdTe 钝化层品质的根本原因，也是退火后出现 CdTe/HgCdTe 界面 Hg 富集、Cd 组分降低现象以及钝化层中出现孔洞的根源。因此，提高 CdTe 钝化薄膜的粘附性和致密性，就成为需要我们解决的关键问题。

在通常情况下，高温生长能够得到致密性与表面结合性能都非常好的高质量晶体。而我们所用的钝化薄膜蒸发生长系统又带有烘焙加热功能，因此考虑利用加热环境下的真空蒸发生长来得到 CdTe 钝化薄膜，以期待提高 CdTe 钝化薄膜与 HgCdTe 表面结合的紧密性以及得到致密的 CdTe 晶体结构。

本章对加热生长 CdTe 钝化薄膜进行了研究。首先阐述了我们采用加热生长方法的原因。再利用在第二章中对 CdTe 钝化薄膜分析研究中得到的结论和成果，建立了 CdTe 钝化薄膜品质评价方法。讨论了影响 CdTe 钝化薄膜品质的一些主要生长控制条件。然后在不同的蒸发方式、不同的加热温度条件下生长 CdTe 钝化薄膜，借助 CdTe 钝化薄膜品质评价方法，对不同条件下得到的 CdTe 钝化样品进行检测对比，并研究了生长温度与其他控制条件之间的联动影响，得到了能够获得优质 CdTe 钝化薄膜的生长条件范围。

3.1 采用加热生长方法的原因

在通常情况下，对于真空蒸发生长，在高温下生长得到的薄膜材料具有更好的晶体结构，并且薄膜材料与生长衬底表面的结合更为牢固。这是因为生长温度越高，腔体中的蒸发原子（或分子）具有更大的动能，与生长表面碰撞，能与表面更牢固地结合，得到粘附性更好的薄膜。而且温度越高，蒸发原子（或分子）运动越剧烈，与生长表面的碰撞越频繁，形成的薄膜越致密。另外，常

温生长下材料表面温度低,原子(或分子)沉积之后在平衡位置的热振动不激烈,向周围的跃迁移动很少发生,基本保持沉积时的状态;而加热生长下材料表面温度高,原子(或分子)沉积之后在平衡位置的热振动激烈,有较大的概率向周围跃迁移动,能进行空缺的填补甚至原子的重排,因此生长得到的薄膜能够具有更好的晶体结构。所以,通过高温下真空蒸发生长,薄膜的粘附性越佳,致密度越高,晶体质量越好。

我们所用的钝化薄膜蒸发生长设备带有烘焙加热系统,主要用于真空腔体的清洗维护,可以通过辐照加热真空腔体获得高温。在样品架附近的测温系统可以精确测量该处的腔体温度并反馈给控制系统。再通过加热功率调节,可以准确控制腔体温度,在稳定温度下,只有小于 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度波动。

因此,通过高温下真空蒸发生长来获得高品质的 CdTe 钝化薄膜,无论从生长理论上,还是从实际操作上,都具有可行性。

3.2 碲化镉钝化薄膜品质评价

从第二章中可以知道,SEM、TEM、XRD、SIMS 都是分析 CdTe 钝化薄膜品质的有效手段。通过 SEM 与 TEM 观测,可以获知 CdTe/HgCdTe 薄膜与界面的形貌和精细结构信息。利用 XRD 技术可以分析 CdTe 钝化薄膜的晶体结构。借助 SIMS 分析手段可以得出 CdTe 钝化层、CdTe/HgCdTe 界面处以及 HgCdTe 表层的组分分布。其中 SEM、XRD、SIMS 这几种方法的样品准备简单、实际操作方便。而对于 TEM 方法,剖面薄样品的制作非常复杂,成本非常昂贵。但是,CdTe 薄膜的粘附性是影响其钝化品质的重要因素之一,为了检验 CdTe 钝化薄膜与 HgCdTe 表面结合的紧密性,CdTe/HgCdTe 界面精细结构的分析又是必不可少的。

由 2.4.4 节利用缺陷热运动模型的讨论中可以得知,在热退火处理过程中,缺陷有聚集的趋势。通过公式 2.13 可以知道,退火温度越高,缺陷的热运动会更加剧烈,聚集趋势更强;并且在缺陷密度高的区域,会更容易汇集形成孔洞。因此,退火后钝化层中孔洞的分布区域与尺寸大小,就对应着退火前钝化层中缺陷的分布区域与缺陷密度。热退火处理可以将钝化层中的微结构信息放大,

利用这一特点, 可以将样品经过热退火处理之后在 SEM 下观察其孔洞的数量、分布和尺寸, 来确定退火前钝化层缺陷的数量、分布与密度, 并由此推断生长得到的 CdTe 钝化层的粘附性与致密性。这就避免了 TEM 观测分析中剖面薄样品制备过程所带来的繁琐操作和高昂成本。

另外, 低温热退火处理还会导致 Hg 富集、Cd 组分下降的现象出现, 这与 CdTe/HgCdTe 界面的粘附性和致密性有关。通过 SIMS 分析退火前后样品 CdTe 钝化层、CdTe/HgCdTe 界面、HgCdTe 表层组分分布的变化, 同样可以来确定钝化薄膜界面处的粘附性和致密性情况。

因此, 可以通过以下的手段, 来评价真空蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜的品质:

1. 利用 SEM 观测生长后未经处理的样品的解理面, 得到钝化薄膜的形貌以及晶体结构的粗略信息。

2. 将样品经低温退火处理后, 利用 SEM 观测其解理面, 对出现的钝化层孔洞进行分析。退火后钝化层中孔洞的数量、分布区域与尺寸大小, 对应着退火前钝化层中缺陷的数量、分布区域与缺陷密度。从而确定原钝化层的粘附性与致密性情况。

3. 将不同条件下生长 CdTe 钝化的样品进行 XRD 测试来评价其晶体质量。摇摆曲线上 CdTe 峰的半高宽 (FWHM) 直接反映了 CdTe 钝化层的晶体质量。对应 CdTe 衍射峰的展宽越窄, 说明晶向一致性越好。将退火后样品再次进行测试, 可以得到退火处理对提高晶体质量的效果。

4. 利用 SIMS 分别对退火前后的样品各组分进行深度分析。低温退火会导致钝化效果不佳的样品出现 Hg 富集、Cd 组分下降现象。通过测定 CdTe 钝化层、CdTe/HgCdTe 界面、HgCdTe 表层各组分分布的变化, 可以确定钝化薄膜界面处的粘附性和致密性情况。

这一 CdTe 钝化薄膜品质评价方法操作方便, 成本低廉, 反馈迅速, 具有实用性与普及性。

3.3 碲化镉钝化薄膜蒸发生长的条件控制

真空蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜品质，与生长过程中对于生长条件的控制有关。与我们实际操作相关的控制条件，主要有：生长方式、生长温度、生长腔体真空度以及生长速率。这些控制条件对于 CdTe 钝化薄膜品质的作用，有的相对较独立，有的会相互影响。

3.3.1 生长方式

我们所用的钝化薄膜蒸发生长设备既可以进行电子束蒸发的生长，也可以进行热蒸发的生长。

电子束蒸发可以避免坩埚材料的污染，避免化学反应的发生，适合于高纯和高熔点物质的蒸发。同时电子束轰击热源的束流密度高，节省能耗、节省材料。随机电子束流对材料的均匀轰击使蒸发速率的波动小。其缺点是会使蒸发原子和残余气体分子电离。

热蒸发的构造简单，蒸发原子分布均匀，得到的薄膜厚度均匀。生长速率的波动取决于蒸发材料的尺寸一致性以及在坩埚中排布的均匀性。它的缺点是生长得到的薄膜可能会混入坩埚材料，纯度不如电子束蒸发。且能耗以及蒸发材料的消耗较大。

两种方法各有优缺点。而且它们不同的生长原理可能会对 CdTe 钝化薄膜的性质有所影响。

3.3.2 生长速率

我们所用的钝化薄膜蒸发生长设备对生长速率的控制，主要是通过石英晶振测厚反馈、输出功率调节，在电脑系统的控制下进行。与其他控制条件相比，生长速率对 CdTe 钝化薄膜品质的影响相对比较独立。因此，首先来讨论不同的生长速率对 CdTe 钝化薄膜品质的影响。

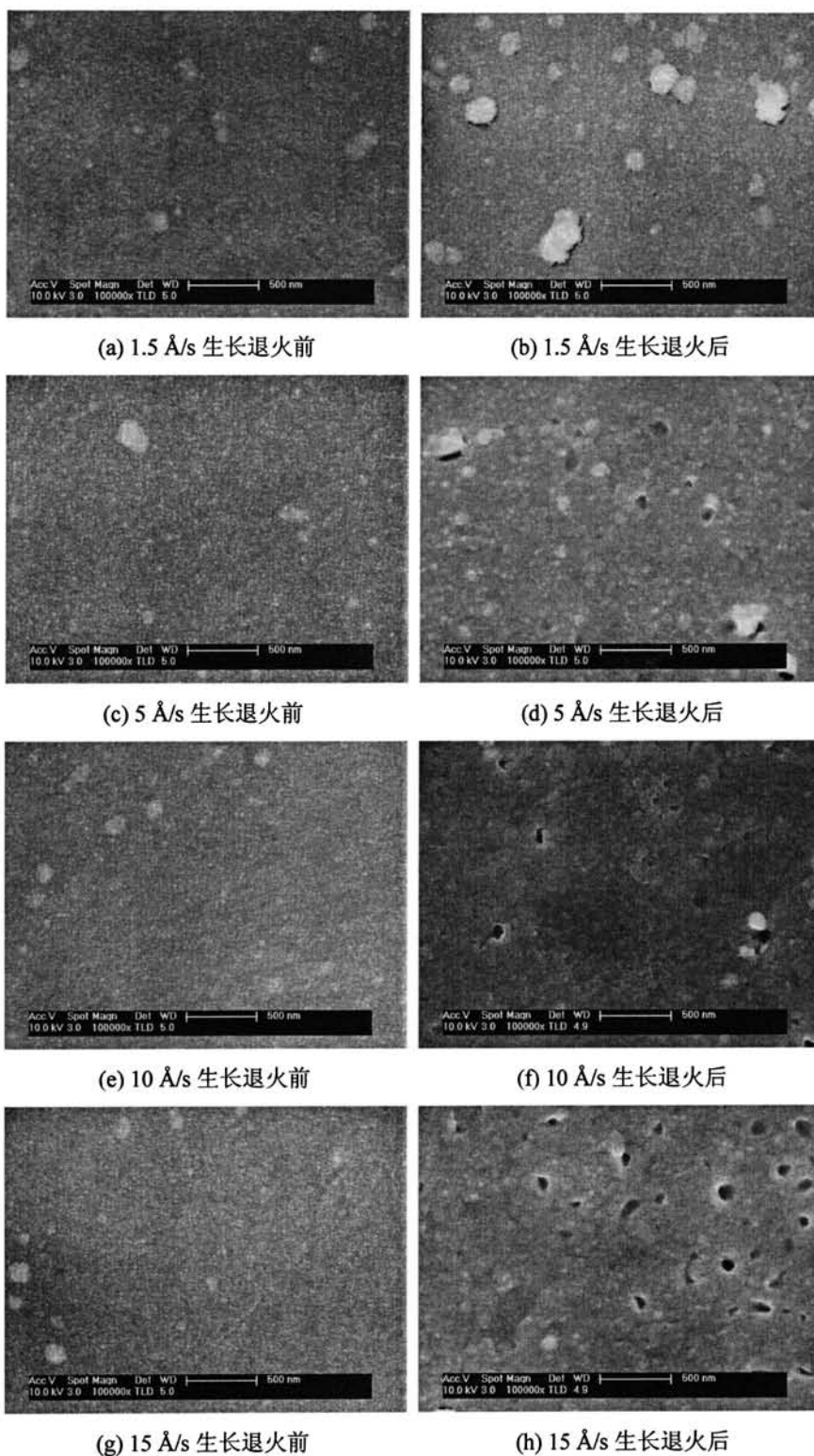


图 3.1 不同速率生长 CdTe 钝化样品退火前后表面 SEM 图像

图 3.1 显示了各个不同速率下生长的 CdTe 钝化样品在退火前后的表面形貌对比。生长方式均为电子束蒸发, 生长速率分别为 $1.5 \text{ \AA/s}$ 、 $5 \text{ \AA/s}$ 、 $10 \text{ \AA/s}$ 、 $15 \text{ \AA/s}$, 退火条件为 T1 稳定温度下退火 30 分钟。从图中可以发现, 在各个不同速率下生长的 CdTe 钝化薄膜样品, 退火前的表面看不出明显的差异。经过退火处理之后, $1.5 \text{ \AA/s}$ 生长的样品表面只有一些沾污颗粒, 几乎没有出现孔洞; 而 $5 \text{ \AA/s}$ 生长的样品在退火处理后表面出现了少量小孔; $10 \text{ \AA/s}$ 生长的样品在退火处理后已经有明显的孔洞出现; 而 $15 \text{ \AA/s}$ 生长的样品在退火处理后孔洞数量进一步增多。而退火后孔洞的数量与尺寸对应着退火前缺陷的数量与密度, 即材料的不致密程度。

结果表明, 慢速生长的 CdTe 钝化薄膜具有更好的致密性。因此在此后的实验中, 都采用 $1.5 \text{ \AA/s}$ 的生长速率来进行 CdTe 钝化薄膜的制备。

3.3.3 生长温度

生长温度是高温下真空蒸发生长过程中最重要的控制条件, 也是之后讨论中的最主要对象, 它对于 CdTe 钝化薄膜的粘附性、致密性以及晶体质量都有着极其巨大的影响。同时, 它与其他控制条件又有一定的关联。

3.3.4 腔体真空度

真空度的保证是蒸发生长的前提。否则, 蒸发原子(或分子)将与大量的残余气体分子碰撞, 使蒸发薄膜受到严重的污染, 甚至形成氧化物。或者由于残余气体分子的碰撞阻挡, 以致于难以形成均匀连续的薄膜。

蒸发原子(或分子)的平均自由程与温度和压强都有关。温度的升高, 会导致腔体中分子动能的增加, 碰撞激烈, 从而使得腔体内压强升高, 真空度降低; 而蒸发原子的平均自由程也会因此而减小, 使其可能无法到达被蒸发物表面, 导致生长不均匀。因此腔体真空度与生长温度是相关联的两个控制条件。

3.4 实验过程

实验主要讨论不同的蒸发方式和不同的生长温度下，所得到的 CdTe 钝化薄膜的品质优劣，以及其他相关控制条件的相互影响。从而找出能够获得优质 CdTe 钝化薄膜的生长条件范围。

实验样品分为两组，一组是分别在不同腔体温度下电子束蒸发生长的样品，另一组是分别在不同腔体温度下热蒸发生长的样品。两组样品通过 3.2 节中的 CdTe 钝化薄膜品质评估方法进行分析对比，由此得到最佳的 CdTe 钝化薄膜蒸发生长条件。

各个样品的生长以及处理条件见表 3.1 。生长温度条件 3>条件 2>条件 1。

表 3.1 实验样品的生长以及处理条件

样品名称	生长方式	生长温度	退火处理
0505-0a	电子束蒸发	常温	不退火
0505-0b	电子束蒸发	常温	退火
0505-1a	电子束蒸发	条件 1	不退火
0505-1b	电子束蒸发	条件 1	退火
0505-2a	电子束蒸发	条件 2	不退火
0505-2b	电子束蒸发	条件 2	退火
0505-3	电子束蒸发	条件 3	不退火
1342-0a	热蒸发	常温	不退火
1342-0b	热蒸发	常温	退火
1342-1a	热蒸发	条件 1	不退火
1342-1b	热蒸发	条件 1	退火
1342-2a	热蒸发	条件 2	不退火
1342-2b	热蒸发	条件 2	退火

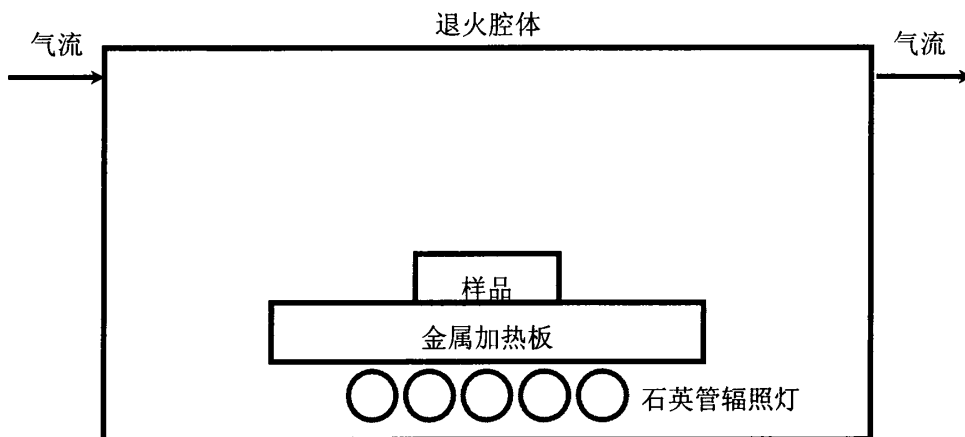


图 3.2 退火炉腔体示意图

其中的退火处理在快速退火炉中进行，如图 3.2 所示。石英管辐照灯对金属加热板进行辐照加热，可以实现快速升温以及稳定控温。加热板通过热传导直接对样品进行加热。退火过程在 N_2 气体氛围下进行。退火处理在经过一个约 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的快速升温过程后，达到稳定退火温度，稳定温度波动在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。稳定温度下退火 2 小时，最后经过大约 40 分钟的降温过程后样品温度回到室温温度。

3.5 实验结果与分析

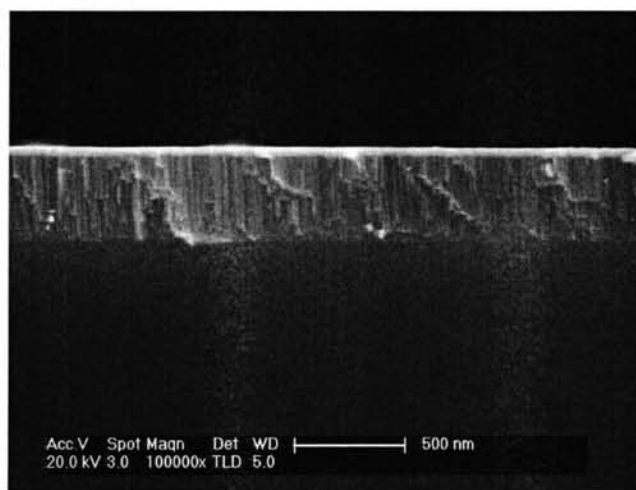
3.5.1 生长方式与生长温度对钝化薄膜品质的影响

首先来讨论分析生长方式与生长温度对钝化薄膜品质的影响。利用 CdTe 钝化薄膜品质评估体系，通过热退火辅助下的 SEM 观测形貌结构、XRD 分析晶体质量、SIMS 比较退火前后组分分布变化，研究电子束蒸发与热蒸发形成的 CdTe 钝化薄膜的品质差异，寻找出能够得到优质 CdTe 钝化薄膜的生长条件。

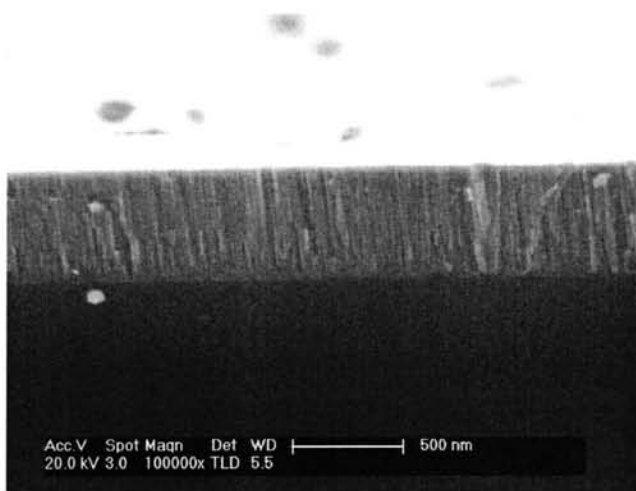
3.5.1.1 钝化薄膜的形貌结构对比

1. 常温下电子束蒸发生长与热蒸发生长的比较

首先对常温下不同蒸发方式生长的 CdTe 钝化薄膜进行了比较。探讨通过改变生长方式而不提高生长温度是否能够得到优质的 CdTe 钝化薄膜。生长得到的 CdTe 钝化样品如图 3.3 所示。



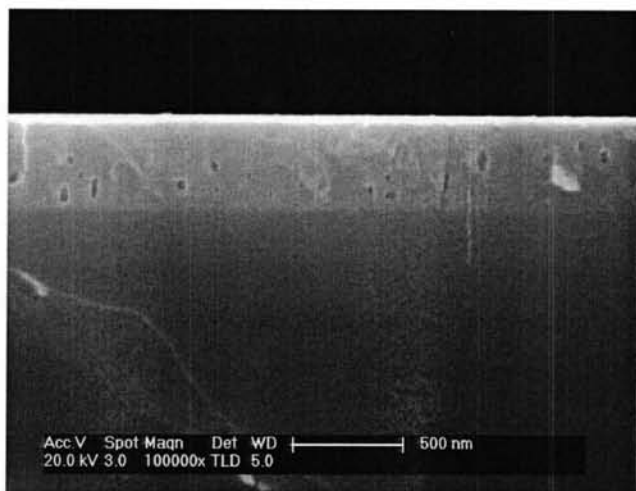
(a) 常温下电子束蒸发生长样品



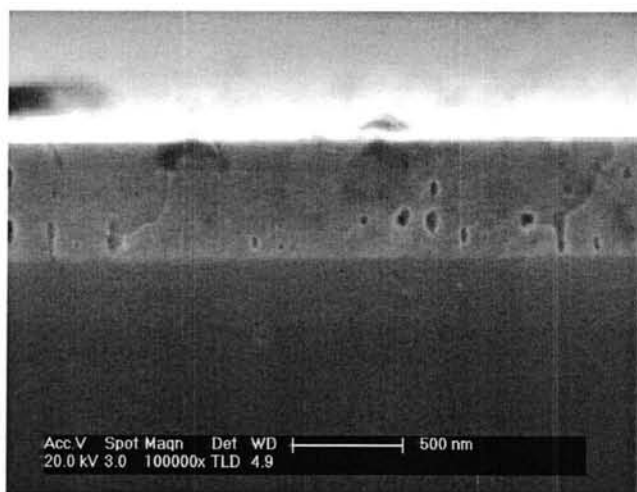
(b) 常温下热蒸发生长样品

图 3.3 常温下不同蒸发方式生长得到的 CdTe 钝化样品的 SEM 图像

从图 3.3 中可以看出, 常温下电子束蒸发与热蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜都是多晶结构。电子束蒸发生长的样品解理后的层状断裂表明其多晶晶柱为片晶状。热蒸发生长的样品的多晶晶柱则为针柱状。



(a) 常温下电子束蒸发生长样品退火后



(b) 常温下热蒸发生长样品退火后

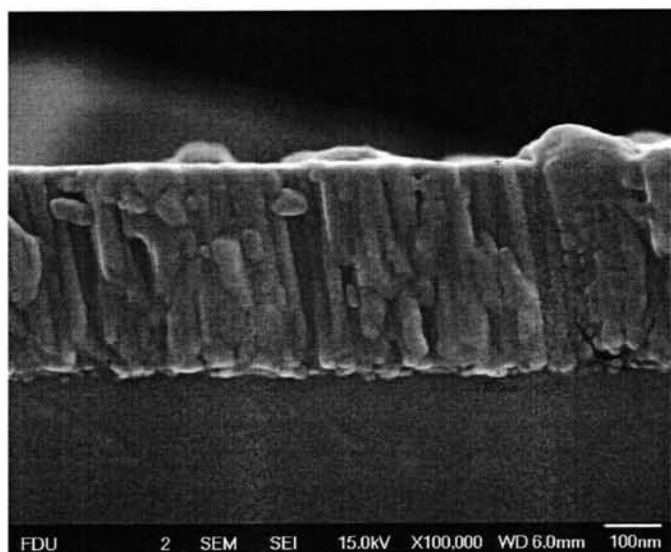
图 3.4 常温下不同蒸发方式生长得到的 CdTe 钝化样品退火后的 SEM 图像

图 3.4 显示了常温下电子束蒸发与热蒸发生长样品在退火处理之后的形貌结构。两种不同蒸发方式生长的样品在退火处理后, 在 CdTe 钝化层中都出现大量孔洞。说明常温下电子束蒸发与热蒸发生长都不能获得优质的 CdTe 钝化

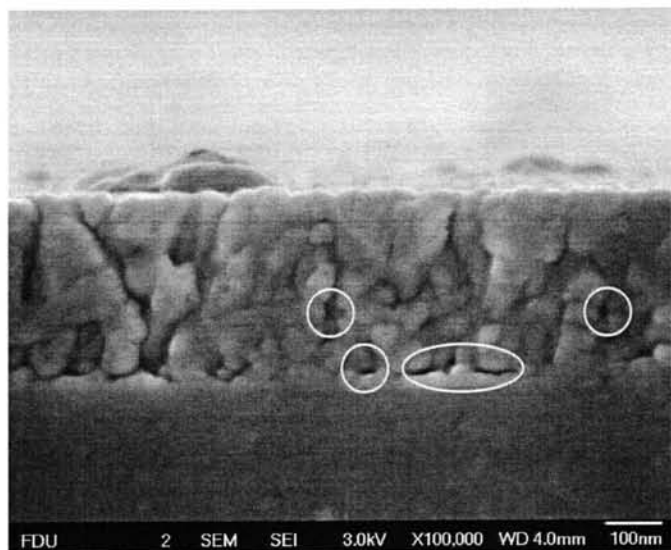
薄膜，还是需要通过加热生长来获得令人满意的 CdTe 钝化薄膜。

2. 不同生长温度下电子束蒸发生长

在高温下电子束蒸发生长 CdTe 钝化薄膜。研究不同生长温度对于电子束蒸发生长 CdTe 钝化薄膜的提升。



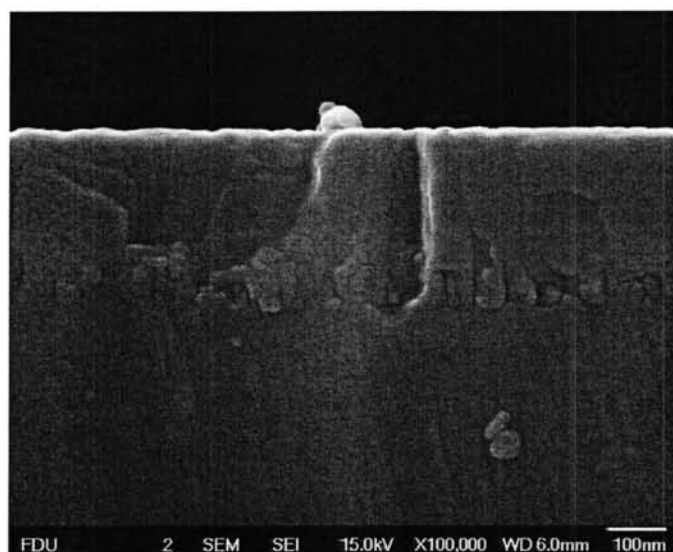
(a) 条件 1 下电子束蒸发生长样品



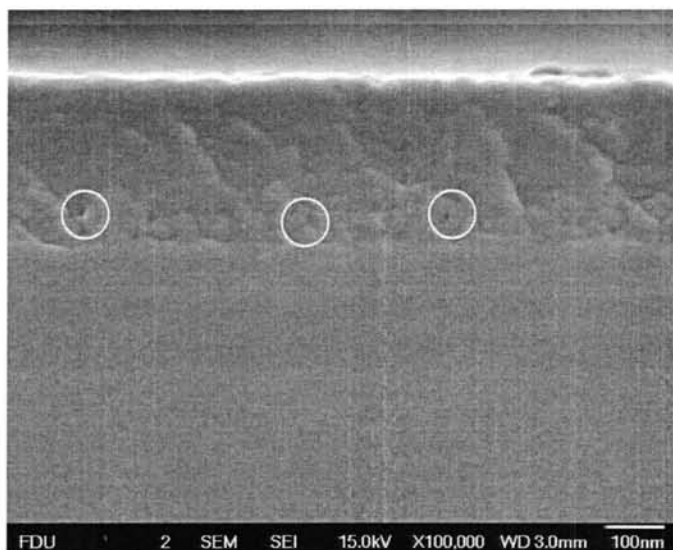
(b) 条件 1 下电子束蒸发生长样品退火后

图 3.5 条件 1 下电子束蒸发生长 CdTe 钝化样品退火前后的 SEM 图像对比

图 3.5 显示了在条件 1 下电子束蒸发生长的 CdTe 钝化样品在退火前后形貌结构的变化。从图 3.5(a)中可以看到, 条件 1 下电子束蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜依旧是多晶结构, 但是相比于常温下生长, 其晶柱尺寸明显增大, 说明其有序结构的尺度更大, 晶向一致性更好。经过退火处理后, 从图 3.5(b)中可以看到, 在钝化层中以及钝化界面还是会有许多孔洞出现, CdTe 钝化薄膜质量还有待提高。



(a) 条件 2 下电子束蒸发生长样品



(b) 条件 2 下电子束蒸发生长样品退火后

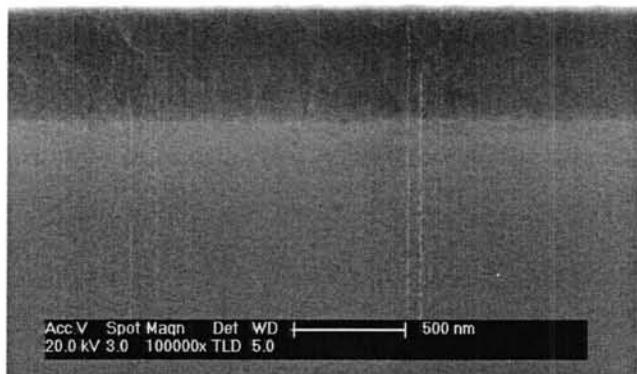
图 3.6 条件 2 下电子束蒸发生长 CdTe 钝化样品退火前后的 SEM 图像对比

图 3.6 则显示了在条件 2 下电子束蒸发生长的 CdTe 钝化样品在退火前后的形貌结构变化。从图 3.6(a)中可以看到,在条件 2 下电子束蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜,除了在钝化界面附近结构有所欠佳,基本上消除了钝化层中的多晶晶界。从图 3.6(b)中可以看到,在经过退火处理之后, CdTe/HgCdTe 界面附近会有一些微孔出现,而在 CdTe 钝化层中已经几乎看不到孔洞。由于在退火后出现孔洞的分布、数量、尺寸,对应着原钝化层中的缺陷分布、数量、密度,由此得知,高温下电子束蒸发生长 CdTe 钝化薄膜,对于消除多晶晶界,提高钝化层致密性有着极为显著的效果;对于 CdTe 钝化薄膜与 HgCdTe 表面的结合紧密性,高温生长的效果略有不如,但还是有很大提高的,也说明界面处 CdTe 与 HgCdTe 的结合在两大制约蒸发生长 CdTe 钝化薄膜品质的因素中更为主要。还可以得出结论,生长温度越高,得到 CdTe 钝化薄膜越好,条件 2 下电子束蒸发生长的 CdTe 钝化薄膜已经达到较为理想的程度。

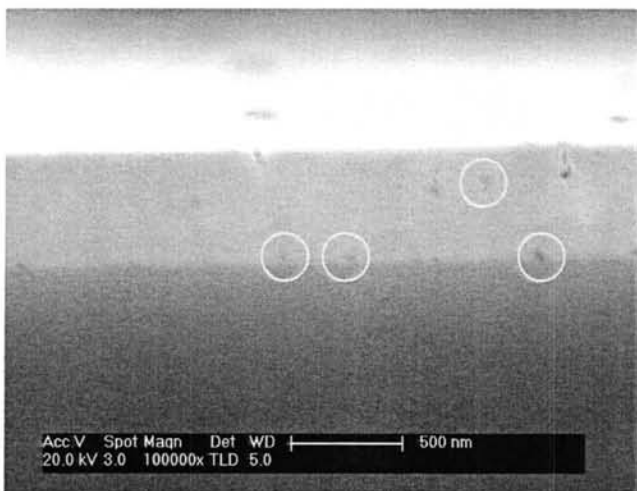
3. 不同生长温度下热蒸发生长

在高温下热蒸发生长 CdTe 钝化薄膜,研究不同生长温度条件对 CdTe 钝化薄膜的提升,并与电子束蒸发生长进行比较。

图 3.7 显示了在条件 1 下热蒸发生长 CdTe 钝化样品在退火前后的形貌结构变化。从图 3.7(a)中可以看到,在条件 1 下热蒸发生长的 CdTe 钝化薄膜已很大程度上消除了多晶晶界。再与图 3.5(a)对比可以发现,同样是在条件 1 下生长,电子束蒸发生长的 CdTe 还有明显的多晶结构,而热蒸发生长样品则不明显,说明在同样生长温度条件下,热蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜比电子束蒸发得到的具有更好的晶体结构和致密性。在经过退火处理后,从图 3.7(b)中可以看到,在 CdTe 钝化层中还有少量孔洞, CdTe 晶体致密性还可以进一步提高;在 CdTe/HgCdTe 钝化界面有许多孔洞,说明 CdTe/HgCdTe 界面的缺陷密度更高, CdTe 与 HgCdTe 表面的结合是更为主要的影响因素,与电子束蒸发生长中得到的结论相互印证。



(a) 条件 1 下热蒸发生长样品

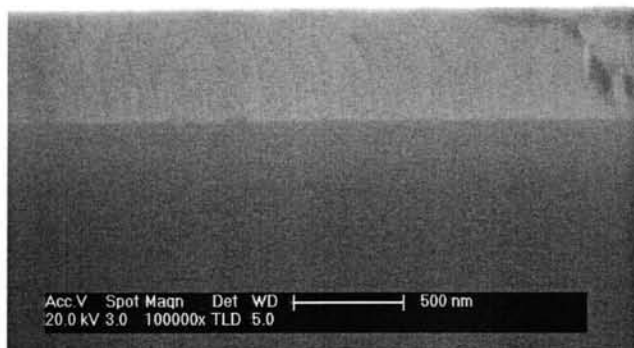


(b) 条件 1 下热蒸发生长样品退火后

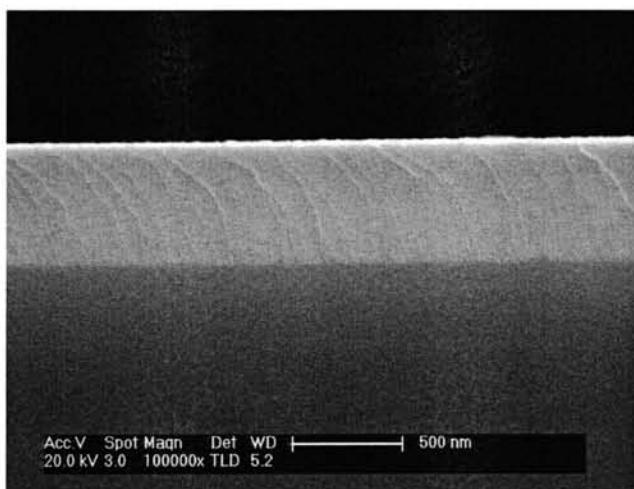
图 3.7 条件 1 下热蒸发生长 CdTe 钝化样品退火前后的 SEM 图像对比

图 3.8 则给出了条件 2 下热蒸发生长 CdTe 钝化样品在退火前后的形貌结构变化。在条件 2 下热蒸发生长已经能够得到形貌较好的 CdTe 晶体薄膜。而且经过退火后，只看到解理条纹，基本上没有孔洞的出现，钝化薄膜质量进一步得到提升。

由此可以得出结论，生长温度越高，可以得到晶体结构、致密性、表面结合越好的 CdTe 钝化薄膜。在相同生长温度条件下，热蒸发生长比电子束蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜的质量更好。



(a) 条件 2 下热蒸发生长样品

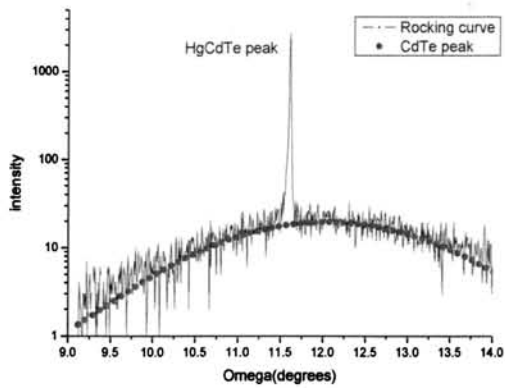


(b) 条件 2 下热蒸发生长样品退火后

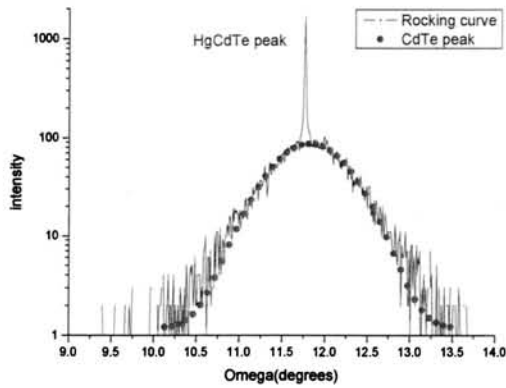
图 3.8 条件 2 下热蒸发生长 CdTe 钝化样品退火前后的 SEM 图像对比

3.5.1.2 钝化薄膜的晶体质量对比

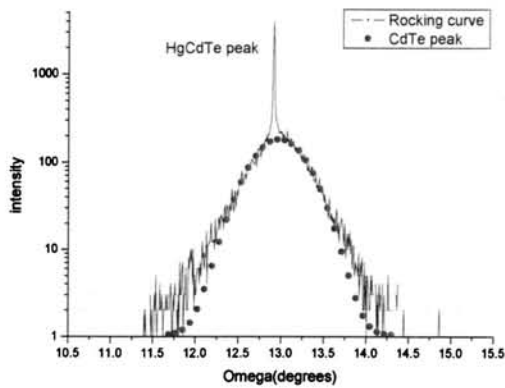
在 2.4.3 小节中已经通过分析知道，退火处理对在常温下生长的 CdTe 钝化薄膜的晶体质量具有提升作用。现在再讨论加热生长对于 CdTe 钝化薄膜晶体质量的提高效果，以及退火处理对加热生长的 CdTe 钝化薄膜晶体质量的进一步提升。



(a) 常温下生长的 CdTe 钝化样品的摇摆曲线



(b) 条件 2 下生长的 CdTe 钝化样品的摇摆曲线



(c) 条件 2 下生长的 CdTe 钝化样品经退火后的摇摆曲线

图 3.9 常温生长、加热生长、加热生长退火的样品摇摆曲线对比

对 lpes1342 组样品进行 XRD 分析测试。2 θ 取最接近掠入射的 CdTe(1 1 1) 衍射极大条件。对 ω 扫描得到的摇摆曲线上 CdTe 峰的半高宽 (FWHM) 进行测量分析。

图 3.9 给出了常温生长、加热生长以及加热生长后经退火处理的样品的摇摆曲线对比图。从图中可以看出, CdTe 峰(圆点)由常温生长的大展宽的多晶特征, 在加热生长下逐渐变窄, 向单晶特征趋近; 经过退火处理, 峰宽进一步变窄, 晶向一致性进一步提高。表 3.2 给出了各个 XRD 测试样品摇摆曲线的 CdTe 峰半高宽数据。结果显示, 随着生长温度增高, CdTe 钝化薄膜越趋向于单晶结构, 退火处理可以进一步改善晶向一致性, 提高晶体质量。验证了加热生长以及退火处理对于提高晶体质量的效果。

表 3.2 不同生长温度条件以及退火处理下样品的 CdTe 峰半高宽

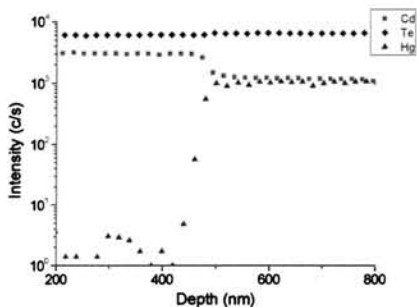
样品	生长温度条件	退火处理	CdTe 半高宽 (°)
1342-0a	常温	不退火	> 2.500
1342-0b	常温	退火	1.364
1342-1a	条件 1	不退火	2.097
1342-1b	条件 1	退火	1.204
1342-2a	条件 2	不退火	0.925
1342-2b	条件 2	退火	0.702

3.5.1.3 钝化薄膜的组分分布对比

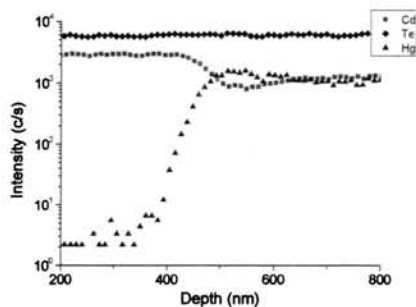
对不同温度下生长 CdTe 钝化薄膜的样品在退火前后进行 SIMS 深度分析。通过观察 CdTe/HgCdTe 界面是否出现 Hg 富集、Cd 组分降低的现象, 来判断 CdTe 与 HgCdTe 表面结合的紧密性。

图 3.10 给出了常温生长与加热生长样品在退火前后的 SIMS 深度分析结果。从图中可以看到, 常温生长 CdTe 钝化薄膜的样品在经过退火处理后 CdTe/HgCdTe 界面以及 HgCdTe 表层出现了 Hg 富集、Cd 组分下降的现象。而在条件 2 下生长 CdTe 钝化薄膜的样品在 CdTe/HgCdTe 界面处出现了 Cd 与 Te

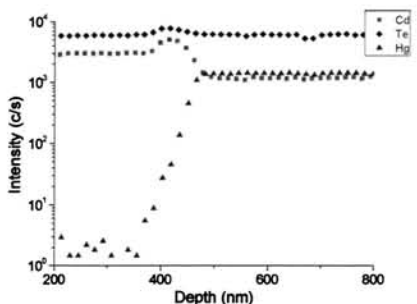
的二次离子数密度突增的现象。这可能是由于在该处形成了 CdTe 的过渡结构所引起的。由于它的存在,在经过退火处理后, CdTe/HgCdTe 界面并没有出现 Hg 富集、Cd 组分下降的现象。说明在界面处, CdTe 与 HgCdTe 表面结合紧密,很好地抑制了表面悬挂键的产生。



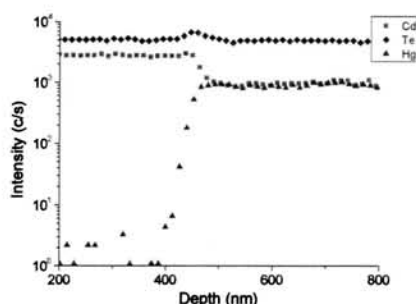
(a) 常温下生长样品不退火



(b) 常温下生长样品退火后



(c) 条件 2 下生长样品不退火



(d) 条件 2 下生长样品退火后

图 3.10 常温生长与加热生长样品在退火前后的 SIMS 深度分析

3.5.2 生长温度对其他控制条件的影响

温度的升高,会导致腔体中分子动能的增加,碰撞激烈,从而使得腔体内压强升高,真空度降低。同时,温度的升高,会对生长腔内测厚石英晶振产生影响,从而影响厚度控制。所以还需要讨论生长温度对其他控制条件的影响,从而更好地控制 CdTe 生长。

3.5.2.1 生长温度与腔体真空度

真空度的降低，腔体压强的上升，会导致蒸发原子平均自由程的减小，因而不能顺利地到达生长表面。要生长连续均匀的 CdTe 钝化薄膜，就需要保证生长腔体的真空度。

表 3.3 给出了不同生长温度下，生长过程中腔体真空度的变化。从中可以看出，随着生长温度的升高，腔体真空度越来越差。因此，虽然生长温度越高，CdTe 晶体质量越好，但是为了得到连续均匀的 CdTe 钝化薄膜，生长温度不能过高。

表 3.3 生长温度与腔体真空度

生长温度	升温前真空度	升温时间	生长初真空度	生长结束真空度
常温	2.3 E-5 Pa			2.1 E-5 Pa
条件 1	2.2 E-5 Pa	10 min	1.0 E-4 Pa	5.6 E-5 Pa
条件 2	2.8 E-5 Pa	20 min	2.0 E-4 Pa	7.5 E-5 Pa
条件 3	2.8 E-5 Pa	40 min	5.2 E-4 Pa	1.2 E-4 Pa

另外，生长温度越高，升温时间越长。而在升温过程中，HgCdTe 是暴露在外。由于 Hg 的饱和蒸气压很高，导致 Hg 非常容易蒸发逸出，因此暴露时间太长，会致使 HgCdTe 表面的 Hg 流失严重。这也要求 CdTe 的生长过程不能有太高的生长温度。

3.5.2.2 生长温度与钝化薄膜厚度控制

过高的生长温度会影响真空度，导致生长得到的 CdTe 钝化薄膜不均匀。同时，过高的生长温度会影响石英晶振测厚，从而难以控制生长 CdTe 钝化薄膜的厚度。

图 3.11 显示了在条件 3 下电子束蒸发生长 CdTe 钝化的样品。可以看到，得到的 CdTe 薄膜非常不均匀。并且，在目标生长厚度为 300 nm 的设定条件下，

实际生长厚度只有 120 nm 左右。而这样的情况，在之前的条件 1、条件 2 加热生长时都没有发生。由此看出，为了能够准确控制 CdTe 钝化薄膜的生长厚度与均匀性，也要求生长温度不能过高。

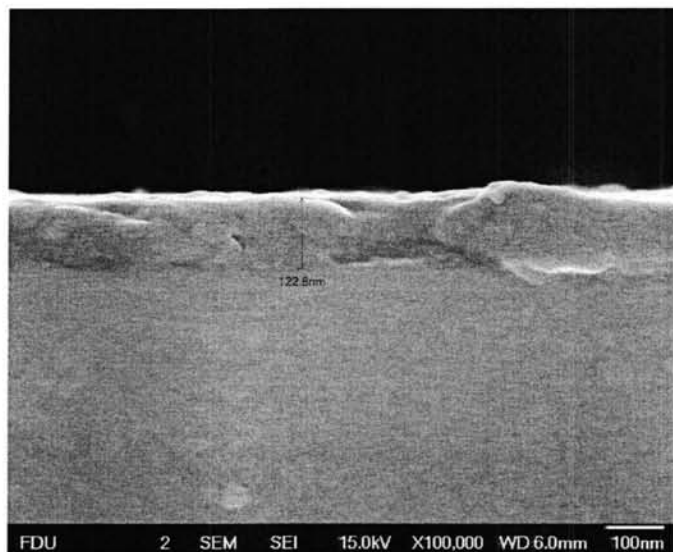


图 3.11 条件 3 下电子束蒸发生长 CdTe 钝化样品的 SEM 图像

3.6 本章小结

在第二章找到 CdTe 钝化薄膜的粘附性与致密性是影响其钝化品质的关键因素之后，本章期望通过加热生长 CdTe 钝化薄膜，来提高 CdTe 的致密性以及与 HgCdTe 表面结合的紧密性。

首先，利用在第二章的缺陷热运动模型讨论中得出的热退火处理有使缺陷聚集的效应这一结论，建立了一套 CdTe 钝化薄膜品质评价方法。然后通过这套评价方法，对加热生长 CdTe 钝化薄膜进行了研究分析。

在生长速率对 CdTe 钝化薄膜品质影响的研究中发现，慢速生长得到的 CdTe 钝化薄膜具有更好的致密性。

而后，主要讨论了不同的加热生长温度对于 CdTe 钝化薄膜品质的影响，附带比较了电子束蒸发生长与热蒸发生长这两种生长方式带来的差异。在经过对不同条件下生长的 CdTe 钝化薄膜的形貌对比之后得出结论，生长温度越高，

可以得到晶体结构、致密性、表面结合越好的 CdTe 钝化薄膜；在相同生长温度条件下，热蒸发生长比电子束蒸发生长得到的 CdTe 钝化薄膜的质量更好。在经过晶体质量的对比之后发现，随着生长温度增高，CdTe 钝化薄膜越趋向于单晶结构，退火处理可以进一步改善晶向一致性，提高晶体质量。在组分分布变化的对比之后可以推断，加热生长得到的 CdTe 钝化薄膜，在界面处 CdTe 与 HgCdTe 表面结合紧密，能很好地抑制表面悬挂键的产生。

另外，还讨论了加热生长温度与腔体真空度以及钝化膜厚度控制的关系。为了得到连续均匀的 CdTe 钝化薄膜，为了减少 HgCdTe 表面的 Hg 流失，为了能够准确控制生长厚度，加热生长的温度不宜过高。

综合上述结果可以得出结论，较慢的生长速率、较合适的生长温度，能够真空蒸发生长得到优质的 CdTe 钝化薄膜。热蒸发生长可以得到略优于电子束蒸发生长的 CdTe 钝化薄膜。

第四章 加热生长碲化镉钝化薄膜的芯片工艺研究

经过第三章的研究发现通过加热生长可以得到质量更好的 CdTe 钝化薄膜。而本章我们将这一钝化薄膜生长方法运用于 HgCdTe 焦平面红外探测器芯片的制备工艺中，研究其对器件性能的影响来验证实际钝化效果，并分析了将其整合于实际工艺的可行性。

HgCdTe 光伏红外探测器的 I-V 特性是衡量器件性能的最主要的指标特征，本章首先介绍了 HgCdTe 光伏红外探测器的暗电流机制，以及 HgCdTe 光伏红外探测器暗电流的“标杆”——“Rule 07”。再介绍了常用的 HgCdTe 光伏红外探测器芯片制备的注入成结 n-on-p 平面结工艺。然后进行了加热生长 CdTe 钝化薄膜的芯片验证。分别通过直接嫁接工艺与先钝化后注入工艺这两种改进工艺来验证实际钝化效果。

4.1 碲镉汞光伏红外探测器暗电流机制与“Rule 07”

4.1.1 碲镉汞光伏红外探测器暗电流机制

在无光照的情况下，流过 p-n 结的电流称为暗电流，它的大小与制备器件的材料和工艺过程有很大的关系。同时，暗电流直接影响器件的性能。所以对它的机理进行研究，对改进材料生长技术和工艺水平，提高器件性能，具有相当重要的意义。

HgCdTe 光伏器件的暗电流机制主要包括以下五个方面^[91, 92]：

- (1) 扩散电流 I_{diff} (diffusion current)
- (2) 产生-复合电流 $I_{\text{g-r}}$ (generation-recombination current)
- (3) 直接隧穿电流 I_{bbt} (band-to-band tunneling current)
- (4) 缺陷辅助隧穿电流 I_{tat} (trap-assisted tunneling current)

(5) 分流电流 I_{sh} (shunt current)

1 扩散电流

p-n 结的基本电流机制之一是扩散电流。它起源于空间电荷区两边少子扩散长度区域之内的电子空穴对的随机热产生和复合过程。扩散电流的计算相当直接，不像空间电荷区的产生复合电流或隧穿电流等，它对空间电荷区的细节不敏感。对于 n-on-p 结构：

$$I_{diff} = \frac{qAn_i^2}{N_a} \left(\frac{kT}{q} \frac{\mu_n}{\tau_n} \right)^{\frac{1}{2}} C \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad \text{公式 4.1}$$

式中 A 为结面积，C 是由表面产生-复合速率 (S) 和 p 区的厚度 (d) 所决定的因子：

$$C = \frac{S\tau_n \cosh\left(\frac{d}{L_n}\right) + L_n \sinh\left(\frac{d}{L_n}\right)}{S\tau_n \sinh\left(\frac{d}{L_n}\right) + L_n \cosh\left(\frac{d}{L_n}\right)} \quad \text{公式 4.2}$$

式中 L_n 是少子扩散长度。

当温度比较高时，扩散电流是 HgCdTe 光电二极管中的主要电流。

2 产生-复合电流

位于空间电荷区域的杂质或缺陷可以作为 Shockley-Read 产生-复合中心，从而产生电流。简化模型表达式：

$$[I_{g-r}]_{V<0} = \frac{qAn_iW_{dep}V}{V_i\tau_{g-r}} \quad \text{公式 4.3}$$

$$[I_{g-r}]_{V>0} = \frac{\alpha An_iW_{dep}kT}{V_i\tau_{g-r}} \sinh\left(\frac{qv}{2kT}\right) \quad \text{公式 4.4}$$

式中，A 为结面积， τ_{g-r} 为产生-复合寿命， α 为乘法因子， W_{dep} 为耗尽层宽度：

$$W_{dep} = \left[\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_i V_i (N_a + N_d)}{qN_a N_d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{公式 4.5}$$

其中, $V_t = V_{bi} - V$, $V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}$, V_{bi} 为 p-n 结内建电场电势, V 为外加电压。

尽管空间电荷区的宽度比吸收区少数载流子的扩散长度小得多, 但是低温时, 产生-复合电流比扩散电流对二极管特性所起的作用更大。由于空间电荷区的产生-复合电流随温度的变化趋势正比于 n_i , 而扩散电流随温度的变化正比于 n_i^2 。也就是说, 两者都随着温度的降低而下降, 但是扩散电流下降的速度要比产生-复合电流下降的速度快。因此当温度下降到一定程度时, 产生-复合电流和扩散电流可以相比拟, 而在这个温度以下, 产生-复合电流对暗电流的贡献将超过扩散电流。

3 缺陷辅助隧穿电流

由于在结区能带和 Shockley-Read 陷阱中心之间有交叠, 导带电子可以借助隧穿效应进入深能级缺陷中心。首先跃迁到结区的一些陷阱中, 然后由热激发进入价带, 形成通过 p-n 结的陷阱辅助隧穿电流; 价带的空穴也有类似的过程。缺陷辅助隧穿电流可以表示为:

$$I_{tot} = qAB \exp\left(\frac{-c}{V_t^{1/2}}\right) \quad \text{公式 4.6}$$

其中

$$c = \left[\frac{4.3 \times 10^{10} E_g^{1/2} (E_g - E_t)^{3/2}}{N_a^{1/2}} \right] \quad \text{公式 4.7}$$

式中, B 是与缺陷中心密度相关的参数, E_t 是缺陷辅助隧穿中心相对于导带的能级, A 是结面积。

在低温下, 在小反偏与大反偏之间的区域, 缺陷辅助隧穿电流将成为暗电流的主要贡献。

4 直接隧穿电流

当 p-n 结的费米能级在结的两侧都进入能带内时, 电子可以借助隧穿效应,

从价带直接进入导带，形成通过 p-n 结的直接隧穿电流，其表达式为：

$$I_{bvt} = 10^{-2} AN_a^{1/2} V_t^{3/2} \exp \left[\frac{-\beta E_g^2}{(N_a V_t)^{1/2}} \right] \quad \text{公式 4.8}$$

其中 β 为指数因子， $V_t = V_{bi} - V$ ， V_{bi} 为 p-n 结内建电场电势， V 为外加电压。

在极低温下，并且在大反偏的情况下，直接隧穿电流将成为暗电流的主要贡献。

5 分流电流

分流电流是由各种效应引起的漏电流，其中主要的分流电流有以下三种：表面产生复合电流，表面隧穿电流和表面沟道电流。由于表面漏电的情况比较复杂，对表面漏电流的机制也不是十分的确定，在一般的暗电流曲线表征中，它具有欧姆电流的形式：

$$I_{sh} = \frac{V}{R_{sh}} \quad \text{公式 4.9}$$

其中， V 是外加电压， R_{sh} 为分流电阻。

4.1.2 “Rule 07”

“Rule 07” 是 TIS (Teledyne Imaging Sensors) 在大量的尖端水平 HgCdTe 器件数据基础上得到的关于暗电流密度的经验公式^[93, 94]，这些器件数据的制造工艺多采用 MBE 生长的双层平面异质结构 (double-layer planar heterostructure, DLPH) 的离子注入 p-on-n 器件工艺。

$$J = J_o \exp [C (1.24q/k\lambda_e T)] \quad \text{公式 4.10}$$

$$\lambda_e = \lambda_{cutoff} \quad \text{当 } \lambda_{cutoff} \geq \lambda_{threshold}$$

$$= \lambda_{cutoff} / \left[1 - \left(\frac{\lambda_{scale}}{\lambda_{cutoff}} - \frac{\lambda_{scale}}{\lambda_{threshold}} \right)^{Pwr} \right] \quad \text{当 } \lambda_{cutoff} < \lambda_{threshold}$$

其中 k 为玻耳兹曼常数, q 为电子电荷

$$J_0 = 8367.000019 \text{ A/cm}^2$$

$$Pwr = 0.544071282$$

$$C = -1.162972237$$

$$\lambda_{scale} = 0.200847413 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\lambda_{threshold} = 4.635136423 \text{ } \mu\text{m}$$

公式中暗电流密度作为关于温度和截止波长的函数, 对于温度范围在室温到液氮温度区间, 截止波长涵盖短波红外 (SWIR) 到长波红外 (LWIR), $\lambda_{cutoff} T$ 在 $1700 \text{ } \mu\text{mK}$ 至 $400 \text{ } \mu\text{mK}$ 之间成立, 暗电流密度跨越了13个数量级, 适用性范围相当广泛。

“Rule 07”是研究暗电流产生机制的一个重要参考依据, 根据相应的文献报道推论, 长波红外 (LWIR) 主要受限于俄歇机制, 短波红外 (SWIR) 主要取决于深能级陷阱态。

“Rule 07”对于预测与评价HgCdTe红外器件性能也有相当重要的参考作用。TIS公司选取了最好的器件参数作为得到该经验公式的数据基础, 其他实验室的公开报道或其他的工艺手段相比, 基本没有暗电流密度能够做到低于“Rule 07”。可以说“Rule 07”是目前p-on-n平面结构HgCdTe红外器件抑制暗电流能够做到的极限水平。

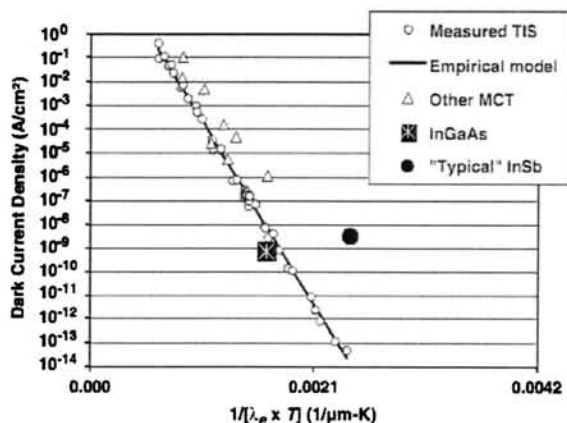


图4.1 “Rule 07”经验公式曲线^[93]

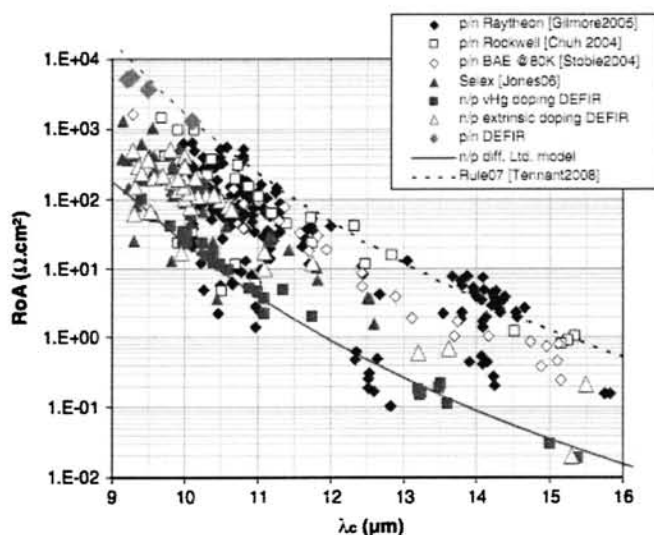


图4.2 各种长波红外HgCdTe光伏器件的 R_0A 与Rule 07经验曲线的比较^[95]

4.2 碲镉汞红外焦平面探测器芯片制备工艺

注入成结的 n-on-p 平面结工艺是一种比较成熟的 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片制备方法，如图 4.3 所示。

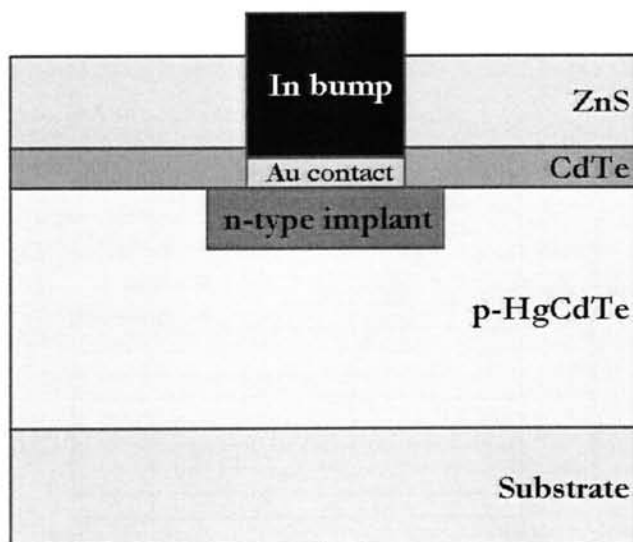


图 4.3 注入成结 n-on-p 平面结器件结构示意图

在芯片验证对比实验中的常规工艺流程如图 4.4 所示。

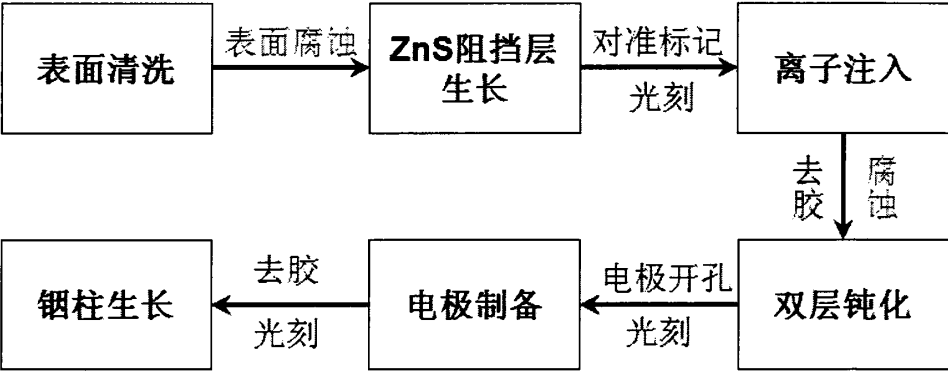


图 4.4 对比实验中的常规工艺流程示意图

4.3 改进工艺 I 的实验结果

4.3.1 改进工艺 I

改进工艺 I 采用了直接嫁接的手段，在双层钝化的单步工艺中，用加热生长方式直接取代常温生长 CdTe 钝化薄膜。用最小的变动来显示加热生长方式给 CdTe 钝化效果带来的变化。

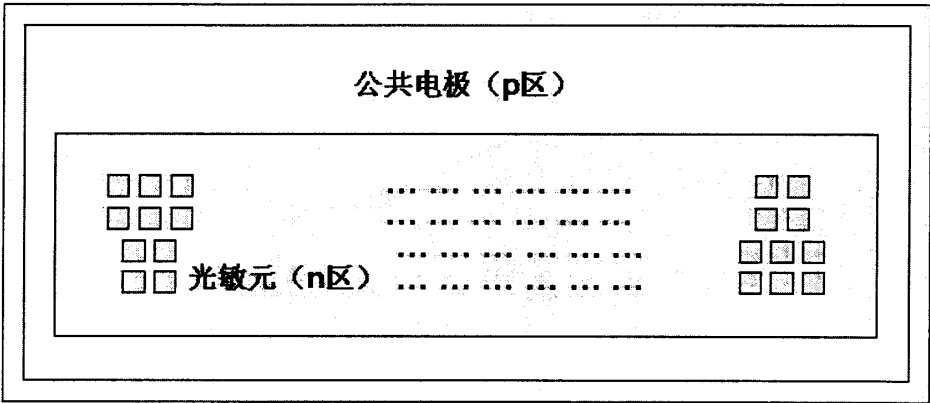


图 4.5 实验中 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片线列结构

实验中的HgCdTe红外焦平面探测器芯片线列结构如图4.5所示。4排 128×1 的光敏元线列呈品字形排列。光敏元尺寸 $28 \times 28 \mu\text{m}^2$ ，中心距 $56 \mu\text{m}$ 。n区电极在光敏元上，p区公共电极在光敏元区域的外围。

改进工艺I的对比实验所用的HgCdTe材料为lpev0289编号。傅立叶红外光谱（FTIR）测试计算厚度 $18 \mu\text{m}$ ，Cd组分0.219，对应的计算截止波长77 K下为 $10.9 \mu\text{m}$ 。材料为p型Hg空位，霍尔测试得到的77 K下载流子浓度为 $1.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。将材料一分为二分别制备红外探测器芯片，一片为常规工艺流程，另一片用加热生长CdTe钝化薄膜替代常温生长工艺，其余工艺步骤不变。

4.3.2 器件结果与分析

4.3.2.1 器件性能对比

(1) 暗电流

首先来看两种不同工艺得到的光电二极管p-n结暗电流的对比。

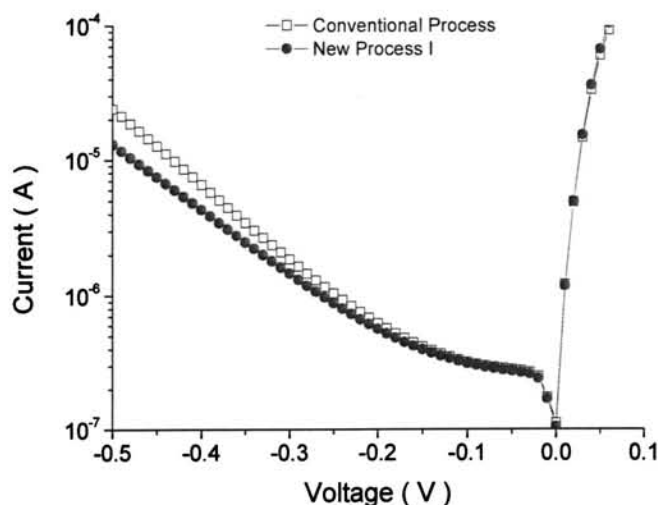


图 4.6 常规工艺器件（方框）与改进工艺I器件（圆点）的暗电流对比

分别将两种不同工艺下制备得到的 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片与中测宝石片电路互联后装入测试杜瓦。在 77 K 液氮温度、零视场下, 分别测试得到两种不同工艺的焦平面器件的 I-V 曲线, 如图 4.6 所示。可以看到, 两种不同工艺得到的器件在小反偏 (-0.15 V 以内) 情况下, 暗电流基本相同。此时的暗电流以扩散电流与产生-复合电流为主, 说明加热生长 CdTe 钝化薄膜对于 HgCdTe 的材料特性 (载流子浓度、迁移率等) 和 p-n 结结构不会产生大的影响。当反偏电压加到 0.15 V 以上, 缺陷辅助隧穿电流逐渐成为主导时, 改进工艺 I 的暗电流比常规工艺更小, 说明通过加热生长 CdTe 钝化薄膜可以有效地减少能级陷阱态密度。

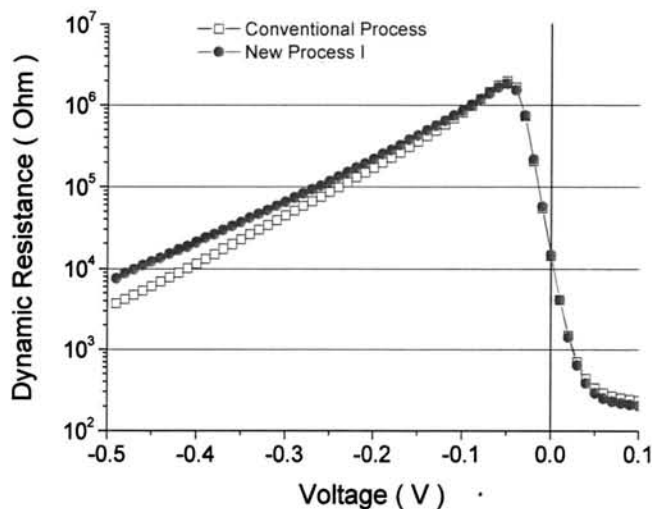


图 4.7 常规工艺器件 (方框) 与改进工艺 I 器件 (圆点) 的动态电阻对比

将电压对电流求微分可以得到 p-n 结器件的动态电阻 R_d , 它也是衡量器件性能的一个重要参数。 R_d 越大意味着电流越稳定, 同时对噪声的抑制也越强, 器件的信噪比会更高。图 4.7 给出了两种不同工艺制备的器件的 R_d -V 曲线。与 I-V 曲线相似, 反偏 -0.15 V 以后改进工艺 I 器件的动态电阻开始明显大于常规工艺器件。两种不同工艺器件的零偏结阻抗 R_0 很相近, 大约 $1.5 \times 10^4\ \Omega$ 。还可以看到, 两种不同工艺器件的 R_d 都在 -0.05 V 时达到极大值, 大约 $1.9 \times 10^6\ \Omega$, 说明两种器件的最佳工作点都在 -0.05 V 左右。

(2) 光电流

在 77 K 液氮温度、室温背景、全视场下，对两种不同工艺器件进行测试，得到的 I-V 以及相应的 R_d -V 曲线如图 4.8 所示。从图中可以看到，在零偏下，常规工艺（实线）与改进工艺（虚线）得到器件的光电流都在 4.0×10^{-7} A 左右。这说明加热生长 CdTe 钝化薄膜对于 HgCdTe 光伏红外探测器吸收辐射以及量子转化效率没有影响，不会牺牲器件对红外辐射信号的探测性能。随着反向偏压的增大，暗电流逐渐超过光电流，较大反偏下总电流的变化与图 4.6 中暗电流的变化相同。

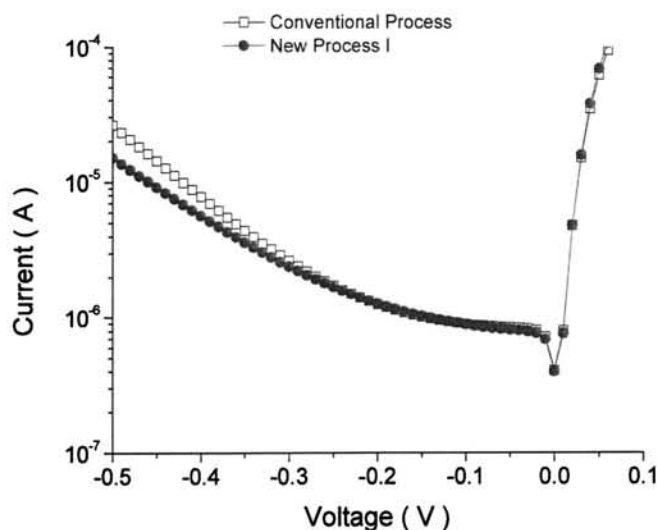


图 4.8 常规工艺（方框）与改进工艺 I（圆点）在 77 K、室温背景全视场下的 I-V 曲线

(3) 光谱响应

两种不同工艺器件的光谱响应如图 4.9 所示。最大响应 50 % 处为截止波长，则常规工艺器件的截止波长为 $12.2 \mu\text{m}$ ，改进工艺 I 器件的截止波长为 $12.1 \mu\text{m}$ 。

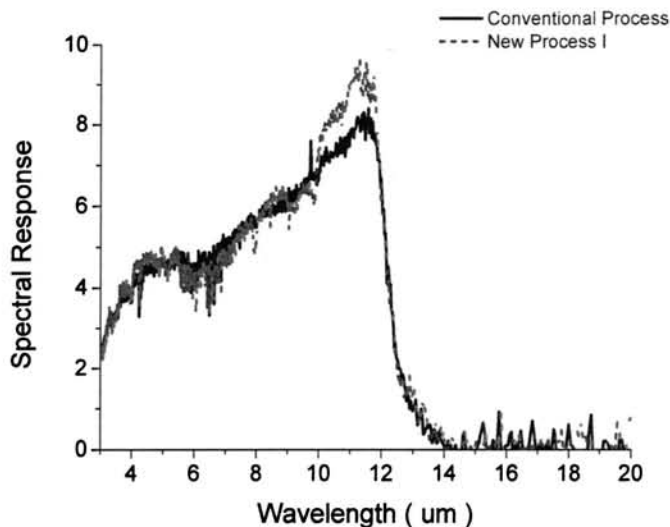
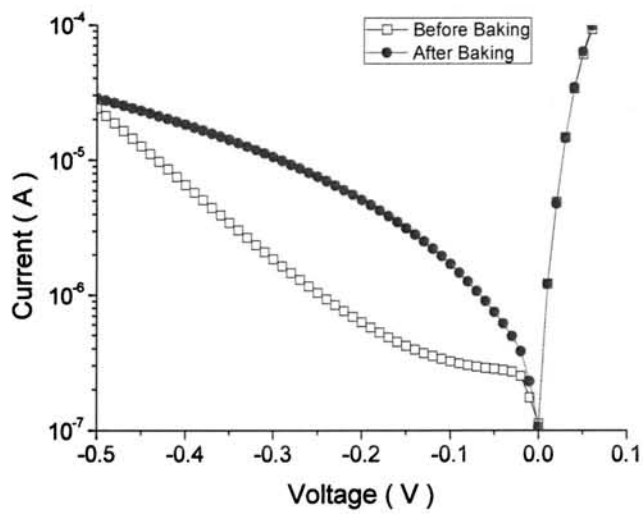


图 4.9 常规工艺器件（实线）与改进工艺 I 器件（虚线）的光谱响应

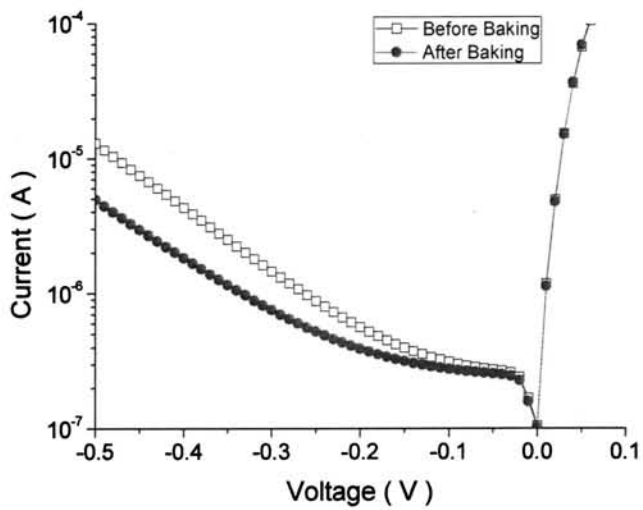
4.3.2.2 长时间烘烤处理

大量的测试数据显示, 常温蒸发生长 CdTe 钝化工艺得到的 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片在经过长时间烘烤处理之后, 大多数器件的性能都出现了衰退。从第二章的讨论推断, 由于常温蒸发生长的 CdTe 与 HgCdTe 表面结合不紧密, 导致在热处理过程中钝化界面出现了 Hg 富集、Cd 组分降低的现象, 从而使 CdTe/HgCdTe 界面处能带发生畸变, 形成漏电沟道, 导致器件性能衰退。而通过第三章的讨论可以知道, 加热生长 CdTe 能有效提高钝化薄膜的粘附性与致密性, 从而抑制 Hg 富集、Cd 组分下降现象的发生。因此, 通过在长时间烘烤处理后两种工艺器件性能变化的对比可以验证加热生长 CdTe 薄膜的实际钝化效果。

将之前经过测试的两种不同工艺制备的器件进行长时间的烘烤处理。烘烤处理在 80 °C 空气氛围的烘箱中进行, 烘烤时间为 240 小时。再将经过长时间烘烤的器件装入杜瓦, 进行 77 K 液氮温度下的 I-V 测试, 对比烘烤处理前后的器件性能变化。



(a) 常规工艺器件烘烤前（方框）后（圆点）的暗电流



(b) 改进工艺 I 器件烘烤前（方框）后（圆点）的暗电流

图 4.10 两种不同工艺制备的器件在长时间烘烤处理前后的暗电流对比

(1) 稳定性

首先来对比两种不同工艺制备的器件在长时间烘烤处理下性能的稳定性。图 4.10 给出了两种不同工艺制备的器件在长时间烘烤处理前后的暗电流对比。可以看到，常规工艺器件在经过烘烤处理后暗电流显著上升，改进工艺 I 器件

的暗电流在烘烤后明显减小。说明常规工艺器件的热稳定性不佳；而加热生长 CdTe 钝化薄膜能够极大地提高 HgCdTe 红外焦平面器件的热稳定性，并在烘烤处理后，由于填隙原子的扩散，缺陷辅助隧穿电流减小，从而使暗电流减小。

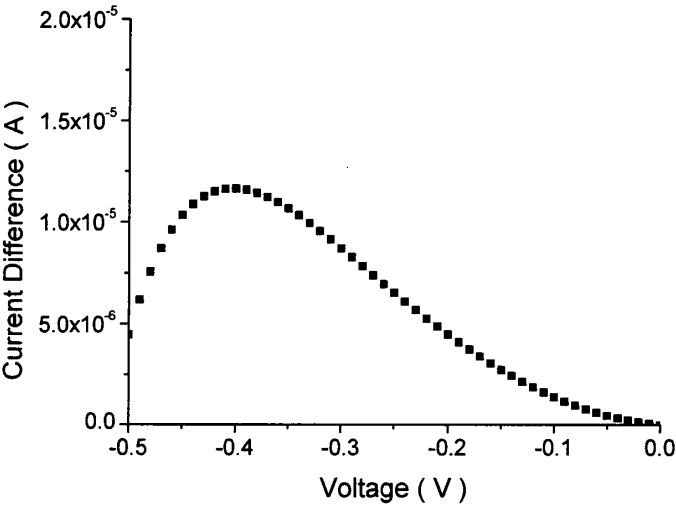
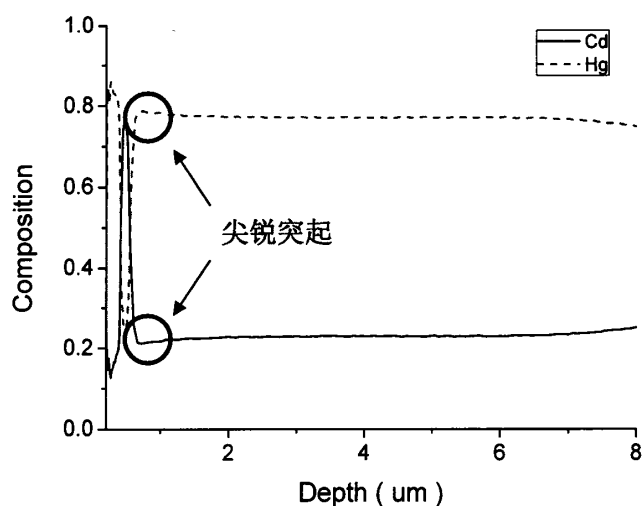
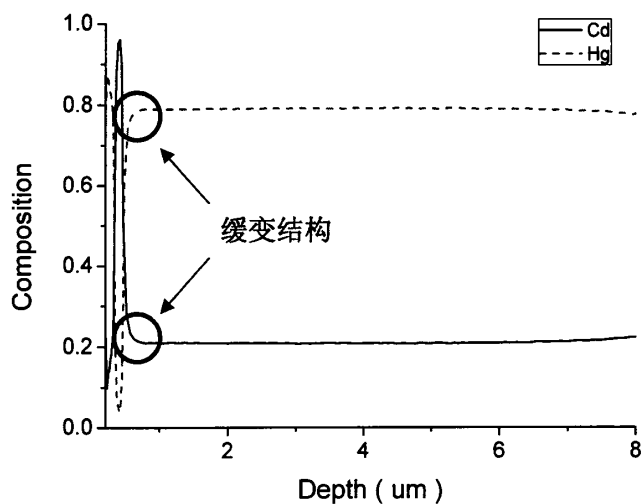


图 4.11 常规工艺器件烘烤前后的暗电流差值

将常规工艺器件烘烤前后的暗电流求差值得到图 4.11 的结果。可以发现，在 -0.05 V 至 -0.4 V 区间内为一段线性电流差。这很有可能是由表面漏电沟道造成的。在第二章的讨论中得知，热处理会导致常温蒸发生长 CdTe 钝化薄膜在界面处出现 Hg 富集、Cd 组分下降现象，致使能带在界面处发生畸变，形成漏电沟道。在 -0.05 V 至 -0.4 V 区间内，表面沟道漏电流的量级远远超过隧穿电流以及其他暗电流，因此在该区间烘烤前后暗电流的差异由表面沟道漏电流所决定。当反偏电压加到 -0.4 V 以上时，指数增长的隧穿电流超过了线性增长的表面沟道漏电流，暗电流的差异由隧穿电流所决定。对线性区域拟合可以得到表面漏电沟道对应的分流电阻 R_{sh} 约为 $3 \times 10^4 \Omega$ 。



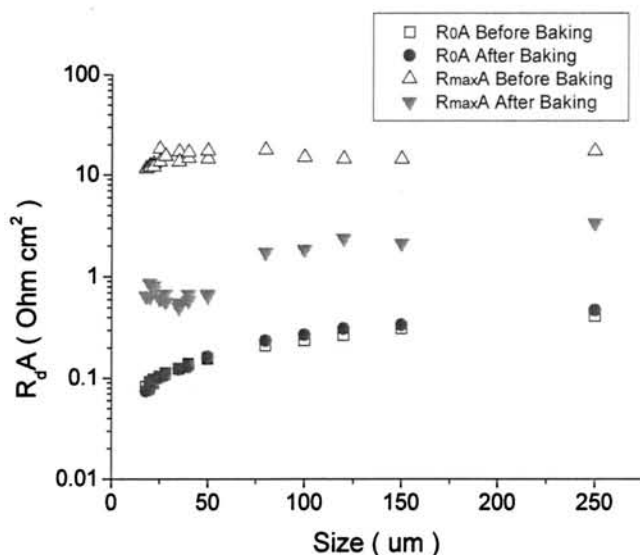
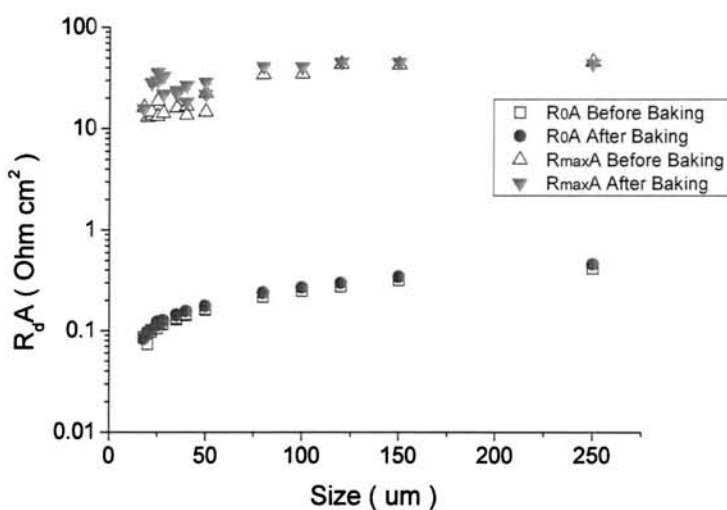
(a) 常规工艺器件 Cd、Hg 组分的 SIMS 深度分析



(b) 改进工艺 I 器件 Cd、Hg 组分的 SIMS 深度分析

图 4.12 两种不同工艺制备的器件烘烤后 Cd、Hg 组分的 SIMS 深度分析

对经过长时间烘烤后的两种工艺器件的组分进行 SIMS 深度分析,如图 4.12 所示。可以看到,虽然烘烤温度不高,在长时间处理后,常规工艺器件界面处还是发生了 Hg 富集、Cd 组分下降的现象;而改进工艺 I 器件并没有出现这种现象,而是形成了组分缓变结构。该结果验证了之前的推断。

(a) 常规工艺变面积测试器件烘烤前后暗电流对应的 $R_d A$ (b) 改进工艺 I 变面积测试器件烘烤前后暗电流对应的 $R_d A$ 图 4.13 两种不同工艺制备的变面积测试器件烘烤前后暗电流对应的 $R_d A$

动态电阻与结面积的乘积 $R_d A$ 是衡量 HgCdTe 光伏器件的一个重要且常用的参数，直接反映了器件性能的好坏。零偏下的动态阻抗与结面积的乘积 $R_0 A$ 主要与器件的扩散电流和产生-复合电流有关，而最大动态阻抗与结面积的乘积 $R_{\max} A$ 则反映了在最佳工作点的器件性能。

图 4.13 分别给出了常规工艺与改进工艺 I 制备的变面积测试器件烘烤前后的暗电流对应的 R_0A 数据。从图 4.13(a)中看到, 烘烤后常规工艺器件的 R_0A 随光敏元尺寸变化曲线的曲率略有所增大, 说明经过烘烤处理, 表面产生-复合速率略有所增大, 导致小尺寸器件的零偏性能略有下降; 而烘烤后常规工艺器件的 $R_{\max}A$ 则出现了非常严重的下降, 由于表面沟道漏电导致其最佳工作点的器件性能大幅衰退。从图 4.13(b)中看到, 烘烤后改进工艺 I 器件的 R_0A 曲线的曲率没有变化而曲线整体有了小幅提升, 说明对于加热生长 CdTe 钝化薄膜的器件, 烘烤处理对表面产生-复合影响不大, 而烘烤处理优化了器件结构, 小幅提高了器件的体 R_0A ; 在最佳工作点, 改进工艺 I 器件的 $R_{\max}A$ 同样没有下降, 反而在小尺寸区域有小幅提升, 说明加热生长 CdTe 钝化薄膜的器件热稳定性高, 其性能可以通过烘烤处理获得一定程度上的提升。

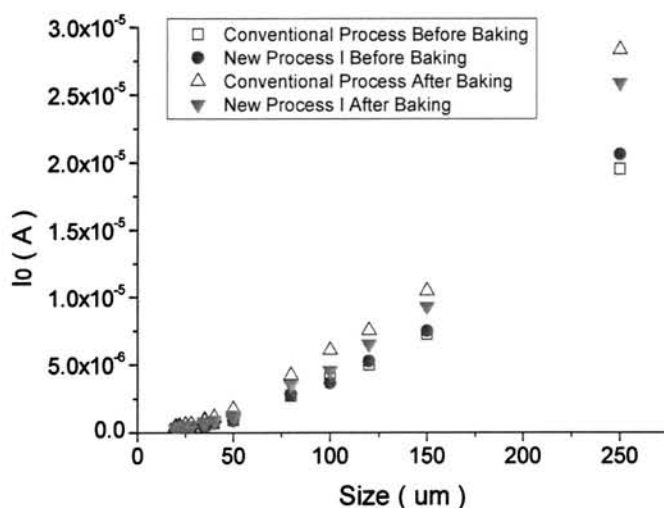
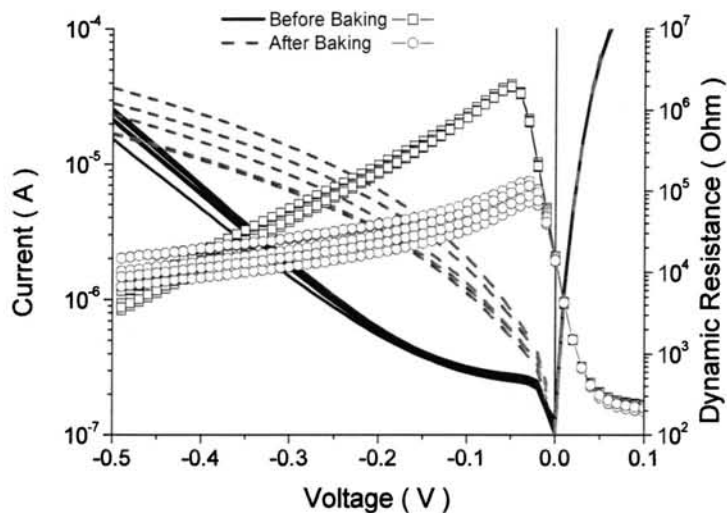


图 4.14 77 K、室温背景全视场下两种不同工艺制备的变面积测试器件烘烤前后的零偏电流

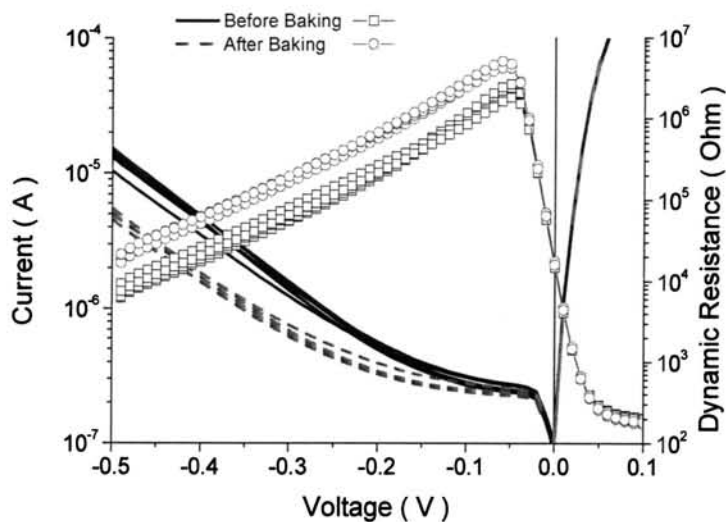
图 4.14 显示了 77 K、室温背景全视场下常规工艺与改进工艺 I 制备变面积测试器件烘烤前后的零偏电流, 即光电流的变化。从图中可以看到, 经过烘烤处理, 两种不同工艺制备器件的光电流都较烘烤前有所上升, 这是因为烘烤处理使 p-n 结耗尽区拓展, 有利于光电流的收集。同时两种不同工艺制备的器件的光电流差别不大, 说明加热生长 CdTe 钝化薄膜对于暗电流的抑制, 建立在不牺牲器件红外辐射探测性能的基础之上, 能有效提高信噪比。

(2) 均匀性

再来看长时间烘烤处理对器件均匀性的影响。从理论上讲, 烘烤处理能够优化器件 p-n 结结构, 提高均匀性。其实际效果如图 4.15 所示。



(a) 常规工艺器件烘烤前后的暗电流均匀性对比



(b) 改进工艺 I 器件烘烤前后的暗电流均匀性对比

图 4.15 两种不同工艺制备的器件在烘烤前后的暗电流均匀性对比

从图 4.15(a)中可以看到, 常规工艺器件在长时间烘烤处理以后, 暗电流从 -0.02 V 开始发散, 相应的动态阻抗也不统一, 器件均匀性明显下降, 这是由于烘烤处理引起的器件性能衰退不一致所导致的。而在图 4.15(b)中, 改进工艺 I 器件在经过长时间烘烤处理后, 均匀性依然保持良好甚至略有提升, 说明加热生长 CdTe 钝化薄膜在保证器件热稳定性的基础上, 还能提高器件的均匀性。

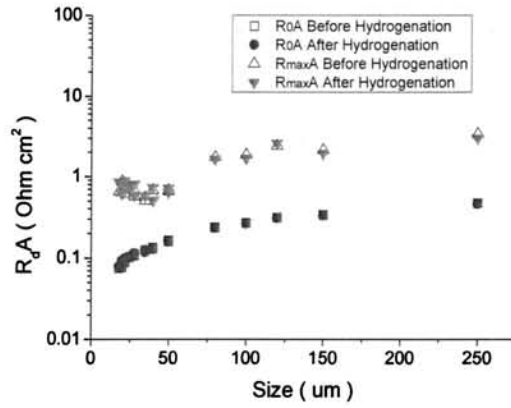
4.3.2.3 氢化处理

有研究表明^[96-99], 氢化处理可以降低钝化界面的固定电荷, 可以填充 Hg 空位, 同时还会改变载流子浓度, 增大少子寿命, 从而提高器件性能。在此, 通过实验来检验氢化处理对两种不同工艺制备的器件性能带来的改变。

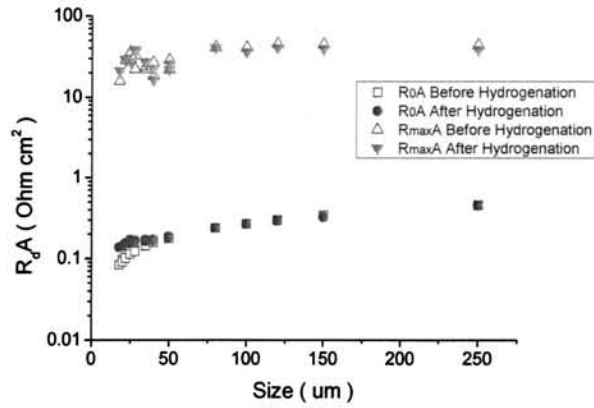
将两种不同工艺制备的经过长时间烘烤处理的变面积测试器件分别进行氢化处理。处理过程在 ICP 等离子体发射仪中进行, 氢化条件为 $\text{H}_2: \text{N}_2 = 1: 3$ 的配比, 氢化处理时间为 10 分钟。

图 4.16 分别给出了常规工艺与改进工艺 I 制备的变面积测试器件氢化处理前后暗电流对应的 R_dA 数据。从图 4.16(a)中可以看到, 常规工艺变面积测试器件的 R_0A 和 $R_{\max}A$ 都没有明显变化, 说明对于长时间烘烤造成的常规工艺器件性能衰退, 氢化处理无法对其进行消除或削减。从图 4.16(b)中可以看到, 改进工艺 I 变面积测试器件的 $R_{\max}A$ 没有明显变化, 但是 R_0A 在小面元器件部分有明显提升, 其中 $20\text{ }\mu\text{m}$ 尺寸器件的 R_0A 提高为氢化处理前的 2 倍。氢化处理使得 R_0A 曲线的曲率减小, 趋于平滑, 说明对于改进工艺 I 器件, 氢化处理能够提高小面元器件的 R_0A 性能。

图 4.17 则显示了 77 K 、室温背景全视场下常规工艺与改进工艺 I 制备的变面积测试器件氢化处理前后的光电流变化。两种不同工艺制备的器件的光电流差别不大, 但是较氢化处理前相比, 氢化处理后器件光电流略有减小。说明在该氢化处理条件下, 会在 p-n 结区造成少量损伤, 形成复合中心, 影响光电流的输运, 氢化处理条件还有待改善。



(a) 常规工艺变面积测试器件氢化处理前后暗电流对应的 R_dA



(b) 改进工艺 I 变面积测试器件氢化处理前后暗电流对应的 R_dA

图 4.16 两种不同工艺制备的变面积测试器件氢化处理前后暗电流对应的 R_dA

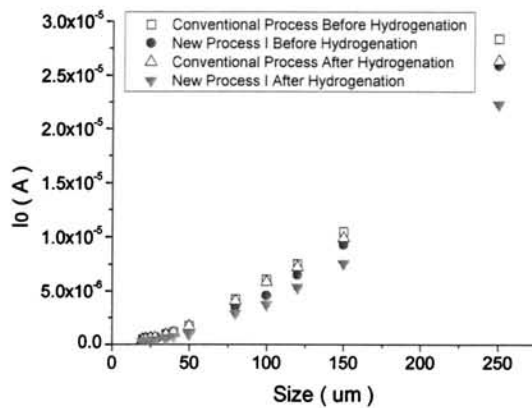
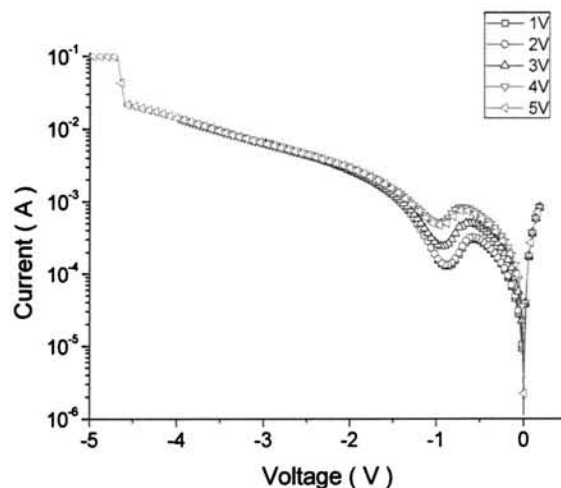
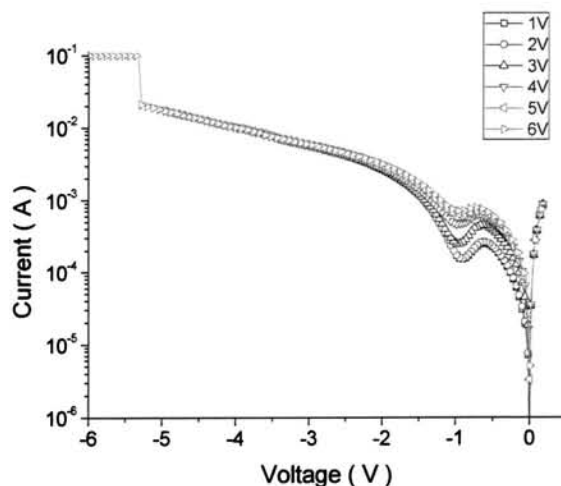


图 4.17 77 K、室温背景全视场下两种不同工艺制备的变面积测试器件氢化前后的零偏电流

4.3.2.4 大反偏特性



(a) 常规工艺器件的大反偏 I-V 曲线



(b) 改进工艺 I 器件的大反偏 I-V 曲线

图 4.18 两种不同工艺制备的器件的大反偏特性

之前讨论了常规工艺器件与改进工艺 I 器件在反偏 -0.5 V 内的电流特性，暗电流以小反偏下的扩散电流、产生-复合电流，以及稍大反偏下的缺陷辅助隧穿电流为主导。而在大反偏的情况下，直接隧穿电流成为了暗电流的主要贡献部分，从而影响器件性能。

对于 HgCdTe 红外器件，其较窄的禁带宽带使得在较大的反偏电压下， p-n 结势垒很快被压缩到很小，非常容易发生直接隧穿现象，电流很快随电压增加

而增大。而较大的电流容易使 HgCdTe 红外器件的性能衰减,甚至发生热击穿。这对于某些在大反偏下工作的器件,如雪崩光电二极管 (APD),是需要尽量避免的。因此,通过比较实验器件的大反偏特性,检验加热生长 CdTe 钝化薄膜对器件大反偏下的耐高压与抗衰减性能的作用。

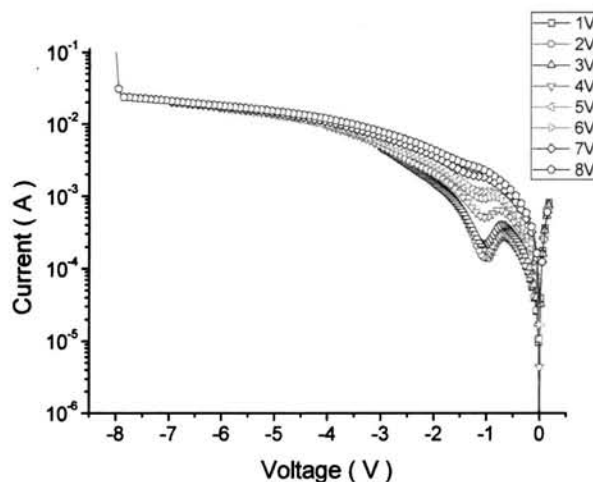
在约 80 K 温度、全视场室温背景下,对两种不同工艺制备的器件分别进行大反偏 I-V 测试。测试的最大反偏电压从 -1V 开始逐渐增大,直至发生热击穿。在冷探针台上通过 Keithley 4200 来进行 I-V 测试,为了保护仪器,设置了 0.1 A 的限流保护。

图 4.18 给出了两种不同工艺制备的器件在大反偏下的 I-V 曲线变化图。从图 4.18(a)中可以看到,常规工艺器件性能在加反偏 -2 V 之后出现了一次明显衰减,在加反偏 -3 V 之后又出现了一次明显衰减。此后,随着最大外加电压的增大,性能逐渐衰减。当电压加到 -4.6 V 时发生了热击穿,进入限流保护。从图 4.18(b)中可以看到,改进工艺 I 器件的 I-V 曲线变化规律类似于常规工艺器件。器件性能分别在加反偏 -2 V 与 -3 V 之后出现了明显衰减,此后性能逐渐衰减。但是其性能衰减的幅度要小于常规工艺器件,并且直到电压加到 -5.3 V 时才发生了热击穿。这说明加热生长 CdTe 钝化薄膜能够提高 HgCdTe 红外器件在大反偏下的抗衰减性与耐击穿性。

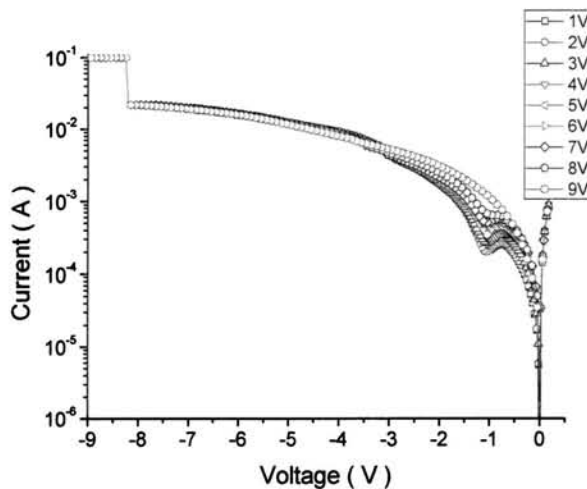
从理论上讲,退火处理能够推动注入离子进行扩散,从而延展 p-n 结耗尽区的宽度,进而提高 p-n 结器件的耐高压性能。因此,另取两个工艺对比器件进行退火处理后,再次测试了它们的大反偏 I-V 特性。

退火处理在快速退火炉中进行。退火条件为 100 °C 退火稳定温度下 1 小时,退火在 N₂ 气体氛围中进行。

图 4.19 显示了在经过退火处理以后,两种工艺器件在大反偏下的 I-V 曲线变化。从图 4.19(a)中可以看到,经过退火处理,常规工艺器件性能分别在加反偏 -3 V、-4 V、-6 V 之后出现了明显的衰减,热击穿电压增加到了 -7.8 V。而从图 4.19(b)中可以看到,经过退火处理,改进工艺 I 器件的 I-V 曲线变化幅度要远小于常规工艺器件,并且只在加反偏 -8 V 之后出现了明显的衰减,热击穿电压增加到了 -8.2 V。这再一次说明加热生长 CdTe 钝化薄膜的器件在大反偏下的抗衰减性与耐击穿性更强,而退火处理能有效提高器件的耐高压性能。



(a) 退火处理后常规工艺器件的大反偏 I-V 曲线



(b) 退火处理后改进工艺 I 器件的大反偏 I-V 曲线

图 4.19 两种不同工艺制备的器件在退火处理后的大反偏特性

4.4 改进工艺 II 的实验结果

4.4.1 改进工艺 II

通过对改进工艺 I 的研究,证明了加热生长 CdTe 钝化薄膜确实能够有效提高 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片的性能。

常规工艺流程中, 在生长 ZnS 注入阻挡层和生长双层钝化这两步工艺中, HgCdTe 材料与外界大面积接触都不可避免, 影响工艺的稳定性。在 HgCdTe 表面生长 ZnS 阻挡层, 极有可能在 HgCdTe 表面形成固定电荷以及一些表面态, 影响后期处理及器件性能。因此, 在把加热生长 CdTe 钝化薄膜融入芯片制备工艺的基础上, 考虑尽量减少 HgCdTe 表面的大面积暴露, 由此设计了先钝化后注入的改进工艺 II, 具体的工艺流程如图 4.20 所示。

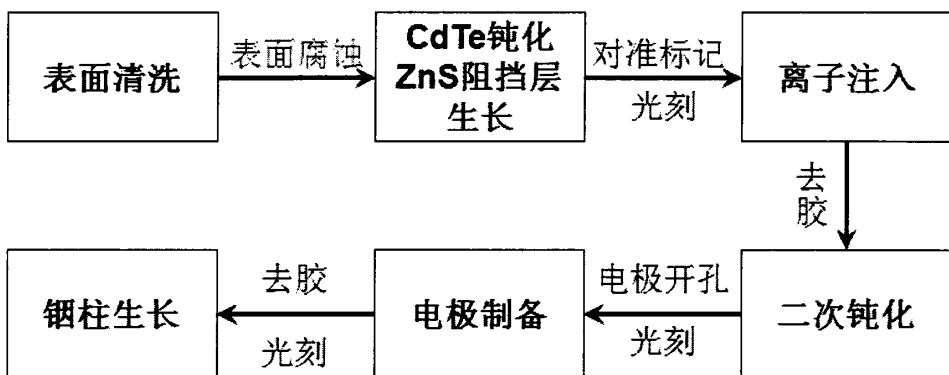


图 4.20 先钝化后注入的改进工艺 II 流程示意图

对比常规工艺可以发现, 改进工艺 II 只有在生长 CdTe 钝化层这一步出现了 HgCdTe 表面的大面积暴露, 尤其避免了 HgCdTe 与 ZnS 异质材料的接触。这对于提高工艺的稳定性有很重要的意义。

由于改进工艺 II 调整了工艺细节, 它对器件整体性能的影响需要通过实验来验证。分别运用常规工艺与改进工艺 II 制备 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片, 对比它们的性能差异, 从而检验改进工艺 II 在实际应用中的可行性。

改进工艺 II 的对比实验所用的 HgCdTe 材料为 lpev0305 编号。傅立叶红外光谱 (FTIR) 测试计算厚度 $8.8\ \mu\text{m}$, Cd 组分 0.238, 对应的计算截止波长 77 K 下为 $8.6\ \mu\text{m}$ 。材料为 p 型 Hg 空位, 霍尔测试得到的 77 K 下载流子浓度为 $7.8 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ 。

4.4.2 器件结果与分析

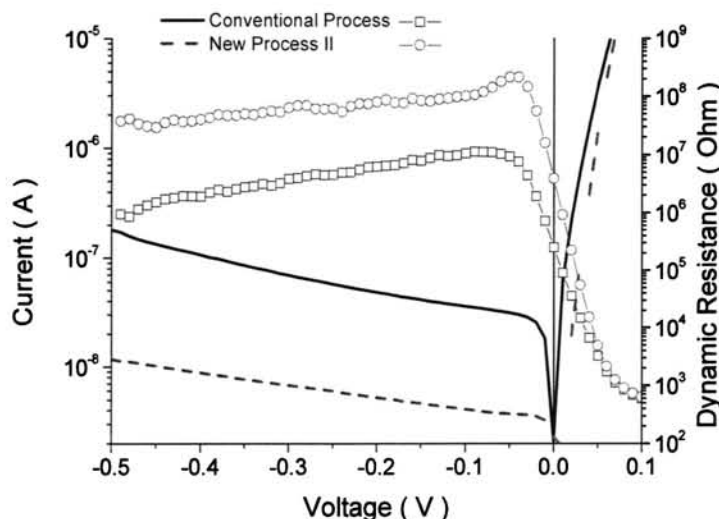


图 4.21 常规工艺器件与改进工艺 II 器件的 I-V 及 R_d -V 曲线

(1) 器件性能对比

两种不同工艺制备的器件暗电流以及相应的动态阻抗如图 4.21 所示。

从图 4.21 中可以看到，常规工艺器件的暗电流在 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ A 量级，零偏结阻抗 R_0 约为 $2.5 \times 10^5 \Omega$ ，最大结阻抗 $R_{\max}$ 约为 $1.1 \times 10^7 \Omega$ ；而改进工艺 II 器件的暗电流在 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ A 量级，零偏结阻抗 R_0 约为 $3.9 \times 10^6 \Omega$ ，最大结阻抗 $R_{\max}$ 约为 $2.1 \times 10^8 \Omega$ ，比常规工艺器件的性能高出了整整一个数量级。说明运用改进工艺 II 进行 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片制备，由于减少了 HgCdTe 表面的大面积暴露，避免了 HgCdTe 与 ZnS 异质材料的接触，能够更稳定地得到高性能的器件。

两种不同工艺制备的器件的光谱响应如图 4.22 所示。常规工艺器件的截止波长为 $8.88 \mu\text{m}$ ，改进工艺 II 器件的截止波长为 $8.94 \mu\text{m}$ ，与计算截止波长相比相差不大。从图中还可以明显看出，与常规工艺器件相比，改进工艺 II 器件的响应更大，均匀性更好。常规工艺器件截止波长变化范围约为 $0.04 \mu\text{m}$ ，而改进工艺 II 器件截止波长变化范围约为 $0.01 \mu\text{m}$ ，改进工艺 II 器件光谱响应一致性更好。

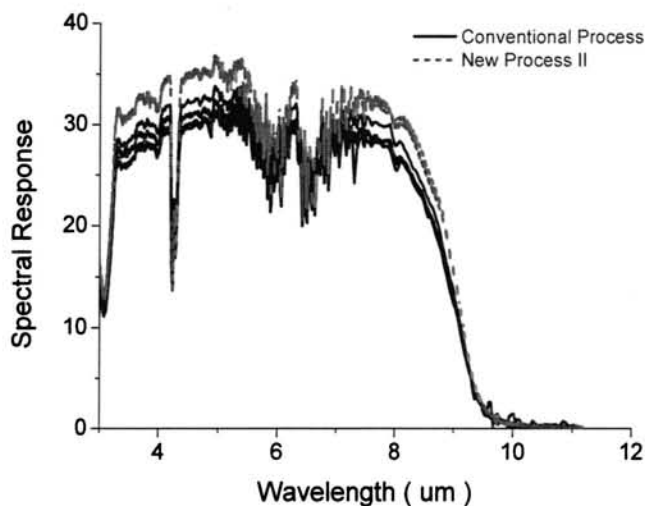


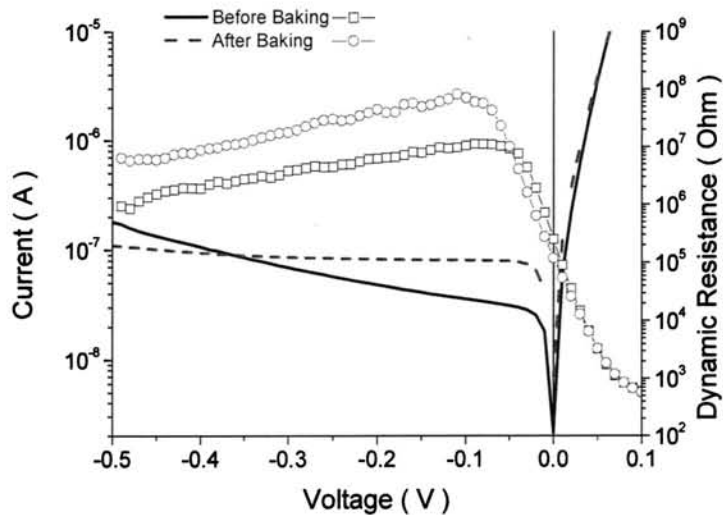
图 4.22 常规工艺器件（实线）与改进工艺 II 器件（虚线）的光谱响应

(2) 烘烤处理

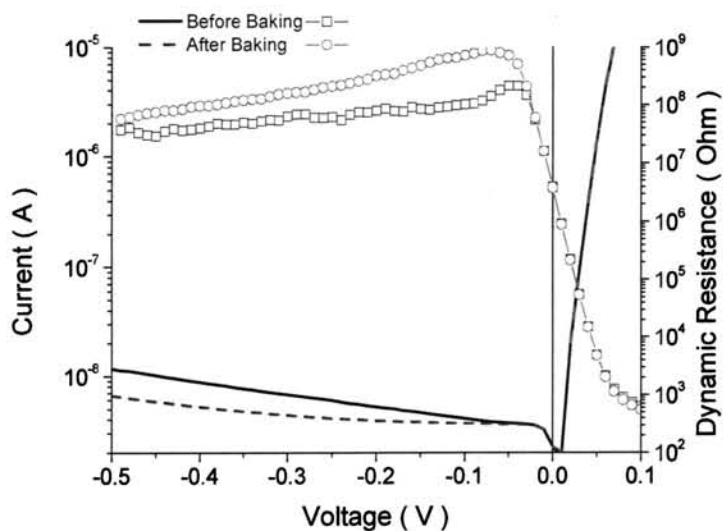
将两种不同工艺制备的器件进行长时间烘烤处理来比较它们的热稳定性。烘烤处理在 80 °C 空气氛围的烘箱中进行，烘烤时间为 320 小时。图 4.23 显示了两两种不同工艺制备的器件在烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗的变化。

从图 4.23(a)中可以看到，经过烘烤处理之后，常规工艺器件的扩散电流和产生-复合电流有所增大，导致了零偏结阻抗 R_0 从原来的约 $2.5 \times 10^5 \Omega$ 下降到约 $1.2 \times 10^5 \Omega$ ；器件的辅助隧穿电流则明显减小，与扩散电流、产生-复合电流共同作用，导致最佳工作点增大了约 0.05 V，最大结阻抗 $R_{\max}$ 从原来的约 $1.1 \times 10^7 \Omega$ 上升到约 $8.2 \times 10^7 \Omega$ 。而这一次的常规工艺流程没有导致表面沟道漏电的出现，也说明常规工艺具有不稳定性。

从图 4.23(b)中可以看到，经过烘烤处理之后，改进工艺 II 器件的扩散电流和产生-复合电流基本没有变化，零偏结阻抗 R_0 维持在原来水平；与此同时，器件的辅助隧穿电流明显减小，最大结阻抗 $R_{\max}$ 从原来的约 $2.1 \times 10^8 \Omega$ 上升到约 $8.9 \times 10^8 \Omega$ 。说明改进工艺 II 器件热稳定性好，烘烤处理提升器件性能。



(a) 常规工艺器件烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗



(b) 改进工艺 II 器件烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗

图 4.23 两种不同工艺制备的器件在烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗

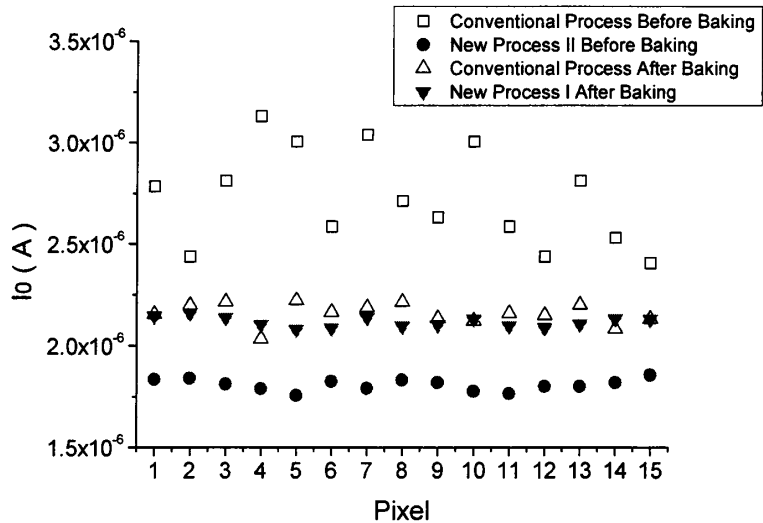


图 4.24 在 77 K、室温背景全视场下两种不同工艺制备的器件烘烤前后的零偏电流

图 4.24 显示了 77 K、室温背景全视场下常规工艺器件与改进工艺 II 器件烘烤前后的光电流变化。从图中可以看到，烘烤前改进工艺 II 器件的光电流均匀性要远好于常规工艺器件。烘烤前常规工艺器件的光电流在 2.7×10^{-6} A 左右，改进工艺 II 器件的光电流约为 1.8×10^{-6} A，改进工艺 II 并没有太多地牺牲器件对光电流的探测性能，而同时暗电流减小了 1 个多量级，总体上提高了信噪比。在经过烘烤处理后，常规工艺器件的光电流有所下降而改进工艺 II 器件的光电流有所上升，说明改进工艺 II 器件的热稳定性远好于常规工艺器件。同时也可以看出，烘烤处理能提高两种不同工艺制备的器件的均匀性。

从上面的讨论可以得出结论，改进工艺 II 能够得到更稳定的高性能器件，具有实际应用的可行性。

4.5 本章小结

本章主要对加热生长 CdTe 钝化薄膜的钝化效果进行了芯片验证，同时将这一方法进行了工艺整合。

改进工艺 I 是一种用加热真空蒸发生长碲化镉薄膜取代常温生长的探测器芯片制备方法。通过对比实验可以知道,改进工艺 I 所得到的器件的缺陷辅助隧穿电流更小,在大反偏下的抗衰减性与耐击穿性更强。并且器件具有极好的稳定性,可以进行烘烤、氢化等处理。烘烤处理可以优化器件结构,小幅提高器件性能,同时改善器件的均匀性,还可以提高器件的耐高压能力。氢化处理则能够减小表面产生-复合速率,提高小面元器件的 R_0A 性能。以上的结果证明加热生长 CdTe 钝化薄膜能够给 HgCdTe 红外焦平面器件提供优质的钝化保护,是一种实用而有效的钝化生长方法。

改进工艺 II 是一种先钝化后注入的工艺处理方法。其目的在于尽量减少 HgCdTe 材料的大面积暴露,同时避免 HgCdTe 与 ZnS 异质材料的接触,从而提高工艺的稳定性。与常规工艺的对比实验结果显示,改进工艺 II 能够得到更稳定的高性能器件,具有实际应用的可行性。

第五章 利用分子束外延原位生长碲化镉钝化的研究

经过前几章的研究得出结论, CdTe 钝化薄膜的粘附性与致密性是影响器件钝化效果的关键因素, 通过生长与 HgCdTe 表面结合良好且结构致密的 CdTe 钝化薄膜可以提供优质的钝化保护, 提高器件的性能。而众所周知, 相比于真空蒸发生长, 用分子束外延的生长方法能够得到表面结合更紧密、致密性更好、晶体质量更高的 CdTe 材料。因此, 本章主要对利用分子束外延原位生长的 CdTe 作为钝化保护进行了研究。通过设计原位钝化工艺以及器件验证, 检验了利用原位生长 CdTe 钝化这种处理方法的实际效果与工艺可行性。

5.1 分子束外延原位生长碲化镉钝化

分子束外延 (MBE) 是一种特殊的真空生长技术。它是在超高真空的条件下, 将各组元元素的分子束流直接喷射到衬底表面, 从而在上面形成外延层的技术。其突出的优点是能生长极薄的单晶膜层, 并且能够精确控制膜厚、组分和掺杂。

在第三章对加热条件下真空蒸发生长 CdTe 钝化薄膜的研究中, 虽然加热生长能够消除常温生长形成的多晶结构, 但是它的晶体结构只是趋向于单晶, X 射线双晶衍射摇摆曲线中 CdTe 峰的半高宽 (FWHM) 在 0.5° 以上。而通过分子束外延生长能够很容易地获得 FWHM 小于 100 角秒的 CdTe 单晶薄膜。利用这种表面结合更紧密、致密性更好、晶体质量更高的 CdTe 薄膜, 能够得到比真空蒸发生长更好的钝化效果。因此, 我们考虑利用在分子束外延生长 HgCdTe 过程中, 在 HgCdTe 表面原位生长 CdTe 层来进行器件钝化的处理方法。

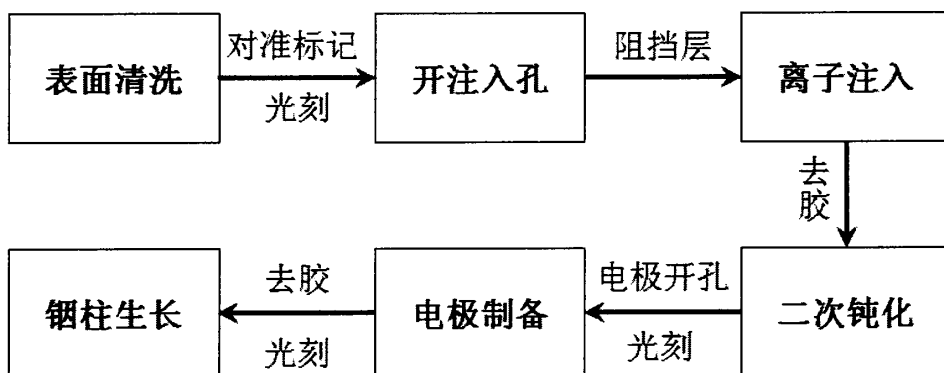


图 5.1 利用原位生长 CdTe 钝化的器件工艺流程示意图

5.2 利用原位生长碲化镉钝化的芯片制备工艺

利用原位生长 CdTe 进行钝化保护的芯片工艺需要解决离子注入的问题。而在第四章中，改进工艺 II 的研究验证了先钝化后注入的可行性，因此可采用对原位生长的 CdTe 层开孔注入的器件制备工艺。

用分子束外延技术，在 GaAs（或 Si）衬底上生长 CdTe 缓冲层，再在上面生长 HgCdTe 外延层。当 HgCdTe 外延层达到所需要的厚度以后，再生长 CdTe 原位钝化层，完成了材料的制备。

图 5.1 显示了利用分子束外延原位生长的 CdTe 来进行钝化保护的芯片制备工艺流程。

从原位钝化工艺流程中可以看到，利用分子束外延原位生长的 CdTe 来进行 HgCdTe 表面钝化保护的处理，完全避免了 HgCdTe 表面的大面积暴露，只在开孔注入过程中有注入区 HgCdTe 的外露。这样的处理能够很大程度上提高工艺的稳定性。同时也基本上杜绝了由于 CdTe/HgCdTe 界面结合不紧密导致的界面沟道漏电流。

分别用常规工艺与原位生长 CdTe 钝化工艺制备 HgCdTe 红外焦平面探测器芯片，对比它们的性能差异，检验原位生长 CdTe 钝化工艺的实际效果与工艺可行性。

对比实验所用的分子束外延 HgCdTe 材料为 gamctub215 编号。傅立叶红外

光谱 (FTIR) 测试得到的计算厚度为 $4.7\ \mu\text{m}$, Cd 组分为 0.313, 对应计算截止波长 77 K 下为 $4.70\ \mu\text{m}$ 。

5.3 器件结果与分析

5.3.1 器件性能对比

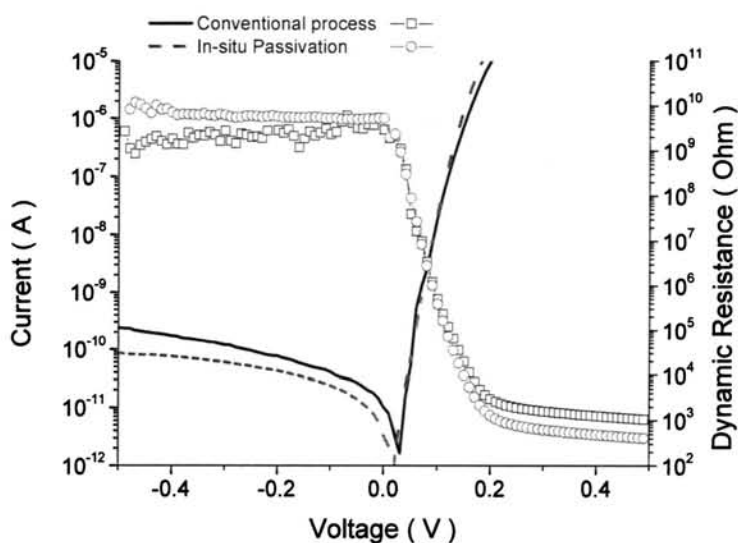


图 5.2 常规工艺器件与原位钝化工艺器件的暗电流以及相应的动态阻抗

(1) 暗电流

图 5.2 给出了两种不同工艺制备的器件在 77 K 下的暗电流以及相应的动态阻抗。从图中可以看到, 原位钝化工艺得到的器件比常规工艺得到的器件暗电流要小很多。常规工艺器件的暗电流在反偏 $-0.05\ \text{V}$ 时为 $2.7 \times 10^{-11}\ \text{A}$, 在反偏 $-0.5\ \text{V}$ 时为 $2.4 \times 10^{-10}\ \text{A}$; 而原位钝化工艺器件的暗电流在反偏 $-0.05\ \text{V}$ 时为 $1.4 \times 10^{-11}\ \text{A}$, 在反偏 $-0.5\ \text{V}$ 时为 $8.7 \times 10^{-11}\ \text{A}$ 。常规工艺器件的动态结阻抗从最大结阻抗 R_{max} 约 $4 \times 10^9\ \Omega$ 开始缓慢下降; 原位钝化工艺器件的动态结阻抗则一直维持在 $5 \times 10^9\ \Omega$ 左右。原位钝化工艺得到的器件具有更好的暗电流性能。

(2) 光谱响应

两种不同工艺制备的器件的光谱响应如图 5.3 所示。在 77 K 下，常规工艺器件的截止波长为 $4.70\text{ }\mu\text{m}$ ，原位钝化工艺器件的截止波长为 $4.74\text{ }\mu\text{m}$ ，与计算截止波长相比相差不大。与常规工艺器件相比，原位钝化工艺器件的响应更大，均匀性更好。常规工艺器件截止波长的变化范围约为 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ ，而原位钝化工艺器件截止波长的变化范围约为 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ，原位钝化工艺器件具有出色的光谱响应一致性。

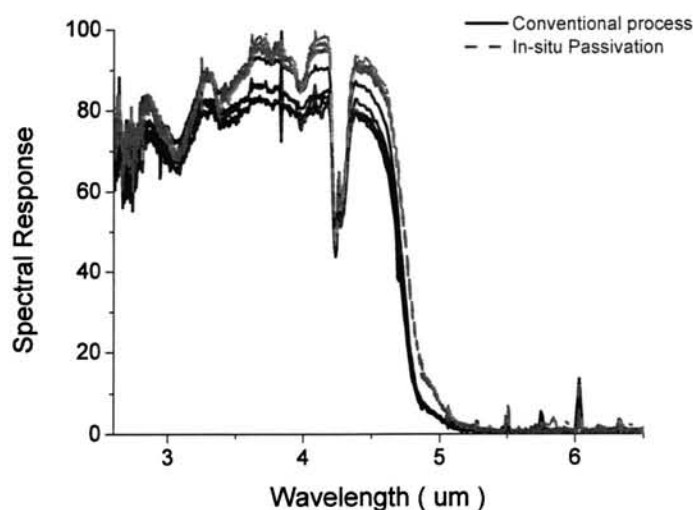


图 5.3 常规工艺器件与原位钝化工艺器件的光谱响应

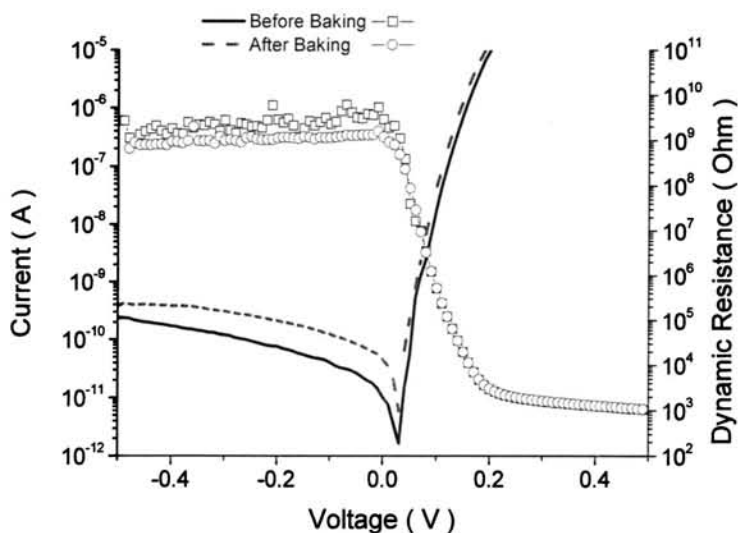
5.3.2 烘烤处理

将两种不同工艺制备的器件进行烘烤处理来比较它们的热稳定性。烘烤处理在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气氛围的烘箱中进行，烘烤时间为 120 小时。

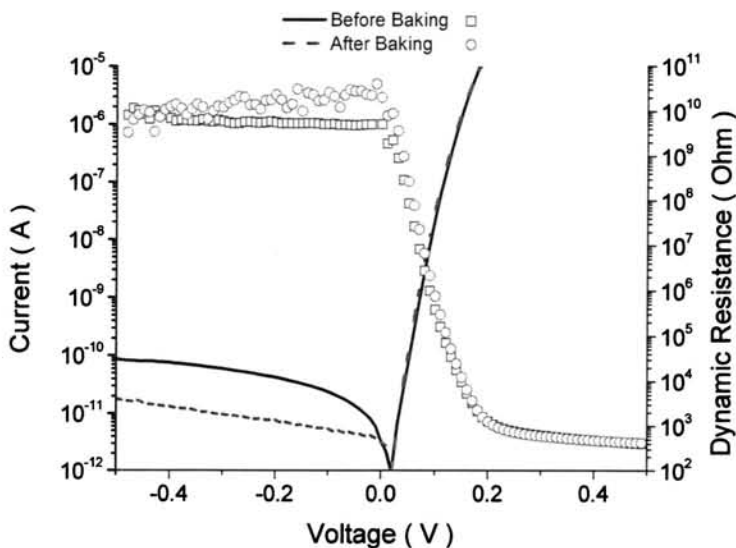
图 5.4 显示了两种不同工艺制备器件在烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗变化。

从图 5.4(a)中可以看到，在经过烘烤处理之后，常规工艺器件的暗电流明显增大，反偏 -0.05 V 时从原先的 $2.7\times 10^{-11}\text{ A}$ 增大到 $8.5\times 10^{-11}\text{ A}$ ，反偏 -0.5 V 时

从原先的 2.4×10^{-10} A 增大到 4.1×10^{-10} A。常规工艺器件的动态结阻抗也相应地下降, 最大结阻抗 $R_{\max}$ 从 $4 \times 10^9 \Omega$ 减小到烘烤后的 $1.5 \times 10^9 \Omega$ 。说明常规工艺器件的热稳定性不佳。



(a) 常规工艺器件烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗



(b) 原位钝化工艺器件烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗

图 5.4 两种不同工艺制备的器件烘烤前后的暗电流以及相应的动态阻抗

从图 5.4(b)中可以看到,在经过烘烤处理之后,原位钝化工艺器件的暗电流大幅度减小。反偏 -0.05 V 时从原先的 $1.4\times 10^{-11}\text{ A}$ 减小到 $4.5\times 10^{-12}\text{ A}$,反偏 -0.5 V 时从原先的 $8.7\times 10^{-11}\text{ A}$ 减小到 $1.8\times 10^{-11}\text{ A}$ 。原位钝化工艺器件的动态结阻抗也相应地增大,最大结阻抗 $R_{\max}$ 从原来的约 $5\times 10^9\ \Omega$ 上升到约 $3\times 10^{10}\ \Omega$ 。说明原位钝化工艺器件具有良好的热稳定性。同时说明原位钝化工艺器件还有一定的缺陷密度或表面态密度,这很有可能是由于在开孔注入过程中注入区 HgCdTe 表面外露造成的。烘烤处理之后,器件的缺陷辅助隧穿电流减小,性能得到提升。

从上面的讨论来看,原位钝化工艺能够得到稳定的高性能器件,具有实际应用的可行性,同时还有进一步提升的空间。

5.4 本章小结

本章利用分子束外延原位生长的 CdTe 来得到比真空蒸发生长品质更高的钝化薄膜。上一章中先钝化后注入的改进工艺研究也为开孔注入的工艺处理提供了可行性验证。设计得到的原位钝化工艺完全避免了 HgCdTe 表面的大面积暴露,同时杜绝了由于 CdTe/HgCdTe 界面结合不紧密而导致的界面沟道漏电流。通过器件对比验证,证明原位钝化工艺能够得到稳定的高性能器件,具有实际应用的可行性,同时还有进一步提升的空间。

第六章 总结与展望

6.1 全文总结

碲镉汞红外器件的表面钝化是一项关键技术。本论文主要进行了钝化后热退火处理的研究、加热生长碲化镉钝化薄膜的研究、加热生长碲化镉钝化薄膜的芯片工艺研究、利用分子束外延原位生长碲化镉钝化的工艺研究。主要结果如下：

1. 研究了钝化后热退火处理过程中碲化镉钝化层与碲镉汞表层各组分的变化趋势。在热扩散为主导的高温退火（400 °C 左右）过程中，碲会在钝化层表面聚集；镉迅速地向外界流失；汞在退火开始后从碲镉汞表层向碲化镉钝化层快速扩散，而后碲镉汞内部的汞向界面处补充聚集并逐渐向外扩散。而在受碲化镉、碲镉汞界面结构影响的低温退火（350 °C 以下）过程中，在界面处会出现汞富集、镉组分降低的现象，这会引发能带结构在界面处畸变，导致表面漏电沟道的形成。

2. 找出影响碲镉汞红外探测器碲化镉钝化效果的根本原因。碲化镉钝化层与碲镉汞表面的结合不牢固，导致在碲化镉、碲镉汞界面产生了大量的悬挂键。在热退火处理过程中，各组分原子被激活，而其中特别活跃的汞原子很容易与其结合，从而造成了界面处汞富集；而对于镉原子，由于其强烈的向外界流失的趋势造成了界面处的镉组分下降。由缺陷热运动模型可以知道，由于碲化镉钝化层与碲镉汞表面结合不紧密，并且为不致密的多晶结构，使得界面处有大量的空位缺陷，钝化层中有大量的晶界、晶面，而这些空位缺陷和晶界晶面会在热退火处理过程中聚集形成大的孔洞。最终总结出碲化镉钝化薄膜与碲镉汞表面结合的不紧密以及多晶结构的不致密，是导致常温蒸发生长得到的碲化镉钝化品质不佳的根源。

3. 建立了一套碲化镉钝化薄膜品质评价方法。利用在热退火处理过程中, 缺陷有聚集的趋势, 可以将钝化薄膜中的微结构信息放大。通过对退火前后样品的扫描电镜、X 射线衍射、二次离子质谱分析, 可以确定钝化薄膜界面处的粘附性和致密性情况。

4. 探索了优质碲化镉钝化薄膜的生长方法, 提出加热真空蒸发生长碲化镉薄膜的钝化层制备方法, 并摸索得到了优质碲化镉钝化薄膜的生长控制条件。从生长理论上和实际操作上, 论证了加热真空蒸发生长获得优质碲化镉钝化薄膜的可行性。利用碲化镉钝化薄膜品质评价方法对加热真空蒸发生长的碲化镉钝化薄膜进行了研究分析。在生长速率对碲化镉钝化薄膜品质影响的研究中发现, 慢速生长得到的碲化镉钝化薄膜具有更好的致密性。在对不同生长温度的研究中发现, 生长温度越高, 可以得到晶体结构、致密性、表面结合越好的碲化镉钝化薄膜; 加热生长得到的碲化镉钝化薄膜, 很好地抑制了退火后界面汞富集、镉流失的现象。另外, 还讨论了加热生长温度与腔体真空度以及钝化膜厚度控制的关系。为了得到连续均匀的碲化镉钝化薄膜, 为了减少碲镉汞表面的汞流失, 为了能够准确控制生长厚度, 加热生长的温度不宜过高。因此, 较慢的生长速率、150 °C 左右的生长温度, 是真空蒸发生长得到优质碲化镉钝化薄膜的生长条件。此外, 热蒸发生长可以得到略优于电子束蒸发生长的碲化镉钝化薄膜。

5. 设计了改进新工艺 I, 一种用加热真空蒸发生长碲化镉钝化薄膜取代常温生长制备探测器芯片的方法。改进工艺 I 所得到的器件的缺陷辅助隧穿电流更小, 在大反偏下的抗衰减性与耐击穿性更强。并且它具有极好的稳定性, 可以进行烘烤、氢化等处理。烘烤处理可以优化器件结构, 小幅提高器件性能, 同时改善器件的均匀性, 还可以提高器件的耐高压能力。而氢化处理则能够减小表面产生-复合速率, 提高小面元器件的 R_0A 性能。证明了加热真空蒸发生长碲化镉钝化薄膜的实际应用价值。

6. 设计了改进工艺 II, 一种先钝化后注入的工艺处理方法。其目的在于尽量减少碲镉汞表面的暴露氧化, 同时避免碲镉汞与硫化锌异质材料的接触, 从而提高工艺的稳定性。对比实验结果显示, 改进工艺 II 能够得到更稳定的高性能器件, 具有实际应用的可行性。

7. 设计了原位钝化工艺, 一种利用分子束外延原位生长的碲化镉层来进行表面钝化的开孔注入工艺。它完全避免了碲镉汞表面的大面积暴露, 材料质量优于传统蒸发手段制备的薄膜, 同时杜绝了由于碲化镉、碲镉汞界面结合不紧密而导致的界面沟道漏电流。通过器件对比验证, 证明原位钝化工艺能够得到稳定的高性能器件, 具有实际应用的可行性, 同时还有进一步提升的空间。

6.2 未来展望

虽然在碲镉汞红外探测器优质钝化制备技术的研究中取得了一些成果, 但是我们前进的脚步不应当停歇, 还有许多的不足有待我们改进。

1. 在对加热生长碲化镉钝化薄膜的研究中, 主要对钝化样品的形貌、结构、组分进行了研究, 而没有考虑界面的固定电荷密度、加热生长对碲镉汞载流子浓度的影响等电学性能研究。因此, 在后期的研究中, 可以将钝化薄膜的电学特性考虑进来, 比如改变碲化镉生长过程中碲与镉的成分配比, 来得到表面电荷密度低, 近乎平带的碲化镉钝化薄膜。

2. 加热生长碲化镉钝化薄膜之后的退火处理能使界面组分互扩散, 形成梯度缓变的能带结构, 可以有效的阻止电子与空穴, 同时能带渐变区域所形成的自建电场可以令电子与空穴远离界面。在改进工艺的研究中, 并未将这一处理方式引入工艺, 因此, 将这些后期处理手段引入工艺流程是进一步提高碲镉汞红外器件性能的一个重要课题。

3. 在改进工艺 II 中, 由于改变了工艺步骤, 因此也需要对相应的工艺参数进行优化, 比如离子注入能量、剂量条件, 阻挡层厚度, 钝化层厚度等。

4. 在原位钝化工艺中, 虽然避免了碲镉汞与外界的大面积接触, 但在开孔注入过程中还是有注入区碲镉汞的外露, 这可能会导致注入区缺陷密度、表面态密度的增加, 因此原位钝化工艺还有很大的改进空间。

参考文献

- [1] A. Rogalski, Infrared detectors: an overview [J]. Infrared Physics & Technology, 2002, 43: 187-210
- [2] 汤定元, 糜正瑜等, 光电器件概论 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989
- [3] http://zh.wikipedia.org/wiki/File:EM_spectrum.svg
- [4] http://zh.wikipedia.org/wiki/File:Atmospheric_electromagnetic_opacity.svg
- [5] Byrnes James, Unexploded ordnance detection and mitigation [M]. Springer, 2009: 21-22
- [6] 纪红等, 红外技术基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1979
- [7] J. Caniou, Passive infrared detection: theory and applications [M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999
- [8] A. R. Jha, Infrared technology: applications to electrooptics, photonic devices, and sensors [M]. John Wiley & Sons, 2000
- [9] W. Herschel, Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the Sun [J]. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1800, 90: 284
- [10] E. S. Barr, Historical survey of the early development of the infrared spectral region [J]. Am. J. Phys. 1960, 28: 42-54
- [11] E. S. Barr, The infrared pioneers -- III. Samuel Pierpont Langley [J]. Infrared Phys. 1963, 3: 195-206
- [12] T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substrates in light [J]. Phys. Rev. 1917, 9: 305-310
- [13] R. J. Cushman, Film-type infrared photoconductors [C]. Proc. IRE, 1959, 47: 1471-1475
- [14] A. Rogalski, Infrared detectors: status and trends [J]. Progress in Quantum Electronics, 2003, 27: 59-210

- [15] A. Rogalski, Toward third generation HgCdTe infrared detectors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 371: 53-57
- [16] A. Rogalski, Material considerations for third generation infrared photon detectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2007, 50: 240-252
- [17] H. Schneider, P. Koidl, M. Walther, et al. Ten years of QWIP development at Fraunhofer IAF [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2001, 42: 283-289
- [18] A. Rogalski, Quantum well photoconductors in infrared detector technology [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93 (8): 4355-4391
- [19] A. Rogalski, P. Martyniuk, InAs/GaInSb superlattices as a promising material system for third generation infrared detectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2006, 48: 39-52
- [20] A. Rogalski, J. Antoszewski, L. Faraone, Third-generation infrared photodetector arrays [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(9): 091101
- [21] A. Rogalski, Recent progress in third generation infrared detectors [J]. *Journal of Modern Optics*, 2010, 57(18): 1716-1730
- [22] A. Rogalski, New material systems for third generation infrared photodetectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2008, 16: 458
- [23] M. J. E. Golay, The theoretical and practical sensitivity of the pneumatic infrared detector [J] *Rev. Sci. Inst.* 1949, 20: 816
- [24] P. Norton, HgCdTe infrared detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2002, 10(3): 159-174
- [25] A. Rogalski, HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook [J]. *Rep. Prog. Phys.* 2005, 68: 2267-2336
- [26] K. W. Berryman, S. A. Lyon, M. Segev, Mid-infrared photoconductivity in InAs quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70(14): 1861-1863
- [27] L.C. West, S. J. Eglash, First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction band of a GaAs quantum well [J]. *Appl. Phys. Lett.* 1985, 46(12): 1156-1158

- [28] E. Theocharous, J. Lshii, N. P. Fox, A comparison of the performance of a photovoltaic HgCdTe detector with that of large area single pixel QWIPs for infrared radiometric applications [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2005, 46(4):309-322
- [29] G. J. Brown, Type-II InAs/GaInSb superlattices for infrared detection: an overview [C]. *Proc. of SPIE*, 2005, 5783: 65-77
- [30] G. J. Brown, S. Houston, F. Szmulowicz, et al. Type-II superlattice photodiodes: an alternative for VLWIR detection [C]. *Proc. of SPIE*, 2003, 5074: 191-198
- [31] J. Bajaj, G. Sullivan, D. Lee, et al. Comparison of Type-II superlattice and HgCdTe infrared detector technologies [C]. *Proc. of SPIE*, 2007, 6542: 65420B
- [32] W. D. Lawson, S. Nielson, E. H. Putley, et al. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, 9: 325-329
- [33] 褚君浩, 窄禁带半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005
- [34] P. Norton, Third-generation sensors for night vision [J]. *Opto-Electronics Review*, 2006, 14(1): 1-10
- [35] A. Rogalski, Competitive technologies of third generation infrared photon detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2006, 14(1): 87-101
- [36] D. A. Reago, S. B. Horn, J. Campbell, Third generation imaging sensor system concepts [C]. *Proc. of SPIE*, 1999, 3701: 108-117
- [37] M. A. Kinch, Fundamental physics of infrared detector materials [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 809-817
- [38] A. Rogalski, *Infrared Detectors* [M]. Norwich, UK, 2000
- [39] A. Rogalski, Photovoltaic Detector in *Infrared Photon Detectors* [M]. Bellingham, Washington, USA: SPIE Optical Engineering Press, 1996
- [40] A. Rogalski, HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook [J]. *Rep. Prog. Phys.* 2005, 68: 2267-2336
- [41] P. R. Bratt, S. M. Johnson, D. R. Rhiger, et al. Historical perspectives on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems [C]. *Proc. of SPIE*, 2009, 7298: 72982U

- [42] W. E. Tennant, J. M. Arias, J. Bajaj, HgCdTe at Teledyne [C]. Proc. of SPIE, 2009, 7298: 72982V.
- [43] M. B. Reine, History of HgCdTe infrared detectors at BAE Systems [C]. Proc. of SPIE, 2009, 7298: 72982S
- [44] P. Bensussan, P. Tribolet, G. Destefanis, et al. 50 years of successful MCT research and production in France [C]. Proc. of SPIE, 2009, 7298: 72982N
- [45] M. A. Kinch, 50 years of HgCdTe at Texas Instruments and beyond [C]. Proc. of SPIE, 2009, 7298: 72982T
- [46] W. Cabanski, J. Ziegler, HgCdTe technology in Germany - the past, the present and the future [C]. Proc. of SPIE, 2009, 7298: 72982O
- [47] W. A. Radford, E. A. Patten, D. F. King, et al. Third generation FPA development status at Raytheon Vision Systems [C]. Proc. of SPIE, 2005, 5783: 331
- [48] R. J. Peralta, E. Beuville, E. Corrales, et al. Recent focal plane arrays for astronomy and remote sensing applications at RVS [C]. Proc. of SPIE, 2010, 7742: 77421L
- [49] A. Rogalski, J. Antoszewski, L. Faraone, Third-generation infrared photodetector arrays [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(9): 091101
- [50] V. Kumar, R. Pal, P. K. Chaudhury, et al. A CdTe passivation process for long wavelength infrared HgCdTe photo-detectors [J]. Electron. Mater. 2005, 34(9): 1225-1229
- [51] 邓屹, HgCdTe 光伏探测器表面钝化特性和可靠性研究 [D]. 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文, 2010
- [52] Y. Nemirovsky, N. Amir, L. Djaloshinski, Metalorganic Chemical Vapor Deposition CdTe Passivation of HgCdTe [J]. Journal of Electric Material, 1995, 24(5): 647-654
- [53] S. H. Lee, H. Shin, H. C. Lee, et al. New surface treatment method for improving the interface characteristics of CdTe/Hg_{1-x}Cd_xTe heterostructure [J]. Journal of Electronic Materials, 1997, 26(6): 556-560

- [54] Y. Li, X. Yi, L. Cai, Surface oxidative characterization of LPE HgCdTe epilayer studied by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Chinese Journal of Semiconductor, 2000, 21(1): 8-11
- [55] R. R. Singh, D. Kaushik, M. Sharma, et al. Studies on surface processing and passivation of p-Hg_{1-x}Cd_xTe [J]. Semiconductor Science and Technology, 2008, 23(1): 015016
- [56] J. B. Varesi, J. D. Benson, M. Jaime-Vasquez, et al. Investigation of HgCdTe surface films and their removal [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(6): 1443-1448
- [57] Y. Nemirovsky, G. Bahir, Passivation of mercury cadmium telluride surfaces [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1989, 7(2): 450-459
- [58] Y. Nemirovsky, S. Margalith, I. Kidron, *n* - channel insulated - gate field - effect transistors in Hg_{1-x}Cd_xTe with x=0.215 [J]. Appl. Phys. Lett. 1980, 36: 466-468
- [59] G. M. Williams, E. R. Gertner, n-channel MISFETs in epitaxial HgCdTe/CdTe [J]. Electron. Lett. 1980, 16(22): 839-840
- [60] J. A. Wilson, V. A. Cotton, J. Silberman, et al. HgCdTe-SiO₂ interface structure [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1983, 1: 1719-1722
- [61] B. K. Janousek, R. C. Carscallen, P. A. Bertrand, Passivation properties and interfacial chemistry of photochemically deposited SiO₂ on Hg_{0.70}Cd_{0.30}Te [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1983, 1: 1723-1725
- [62] J. A. Wilson, V. A. Cotton, Electrical properties of the SiO₂: HgCdTe interface [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1985, 3: 199-202
- [63] G. Sudo, N. Kajihara, Y. Miyamoto, et al. Reduction of Hg_{1-x}Cd_xTe native oxide during the SiN_x deposition process [J]. Appl. Phys. Lett. 1987, 51: 1521-1523
- [64] P. C. Catagnus, C. T. Baker, Passivation of mercury cadmium telluride semiconductor surfaces by anodic oxidation [P]. US Patent No. 3977018, 1976
- [65] Y. Nemirovsky, E. Finkman, Anodic Oxide Films on Hg_{1-x}Cd_xTe [J]. J. Electrochem. Soc. 1979, 126: 768
- [66] Y. Nemirovsky, I. Kidron, The interface between Hg_{1-x}Cd_xTe and its native oxide [J]. Solid State Electron, 1979, 22: 831

- [67] R. L. Strong, J. M. Anthony, B. E. Gnade, et al. Composition and growth mechanism of anodic oxide on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, 4: 1992
- [68] Y. Nemirovsky, R. Adar, A. Kornfeld, et al. Gate-controlled $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ photodiodes passivated with native sulfides [J]. J. Vac. Sci. Tehnol. A, 1986, 4: 1986
- [69] Y. Nemirovsky, D. Rosenfeld, R. Adar, et al. Tunneling and dark currents in HgCdTe photodiodes [J]. J. Vac. Sci. Tehnol. A, 1989, 7: 528
- [70] Y. Nemirovsky, D. Rosenfeld, Surface passivation and $1/f$ noise phenomena in HgCdTe photodiodes [J]. J. Vac. Sci. Tehnol. A, 1990, 8: 1159
- [71] E. Finkman, S. E. Shacham, Surface recombination velocity of anodic sulfide and ZnS coated p-HgCdTe [J]. J. Vac. Sci. Tehnol. A, 1989, 7: 464
- [72] S. Margalit, Y. Nemirovsky, I. Rotstein, Electrical properties of ion-implanted layers in $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ [J]. J. Appl. Phys. 1979, 50: 6386
- [73] G. Bahir, V. Ariel, V. Garber, D. Rosenfeld, et al. Electrical properties of epitaxially grown CdTe passivation for long-wavelength HgCdTe photodiodes [J]. Appl. Phys. Lett. 1994, 65: 2725
- [74] V. Ariel, V. Garber, D. Rosenfeld, et al. Electrical and structural properties of epitaxial CdTe/HgCdTe interfaces [J]. J. Electron. Mater. 1995, 24: 1169
- [75] Y. Nemirovsky, N. Amir, L. Djaloshinski, Metalorganic chemical vapor deposition CdTe passivation of HgCdTe [J]. J. Electron. Mater. 1995, 24: 647
- [76] Y. Nemirovsky, N. Amir, D. Goren, et al. The interface of metalorganic chemical vapor deposition CdTe/HgCdTe [J]. J. Electron. Mater. 1995, 24: 1161
- [77] V. Kumar, R. Pal, P. K. Chaudhury, et al. A CdTe passivation process for long wavelength infrared HgCdTe photo-detectors [J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(9): 1225-1229
- [78] R. Pal, A. Malik, V. Srivastav, et al. Compositionally Graded Interface for Passivation of HgCdTe Photodiodes [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(10): 1793-1800

- [79] O. P. Agnihotri, H. K. Sehgal, R. Pal, et al. Photon-induced modifications in cadmium telluride/mercury cadmium telluride heterostructure interfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(28): 1330-1332
- [80] J. K. White, C. A. Musca, H. C. Lee, et al. Hydrogenation of ZnS passivation on narrow-band gap HgCdTe [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(17): 2448-2450
- [81] M. S. Han, T. W. Kang, M. D. Kim, et al. The effect of hydrogenation in HgCdTe thin films grown on p-CdTe (211) B substrates [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 120: 287-290
- [82] Young-Ho Kim, Tae-Sik Kim, D. A. Redfern, et al. Characteristics of gradually doped LWIR diodes by hydrogenation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 859-864
- [83] P. C. A. Cockrum, D. R. Rhiger, E. F. Schulte, Graded layer passivation of group II-IV infrared photodetectors [P]. US Patent No. 5880, 1999
- [84] R. Pal, A. Malik, V. Srivastav, et al. Compositionally Graded Interface for Passivation of HgCdTe Photodiodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(10): 1793-1800
- [85] 周强, 李金英, 梁汉东等, 二次离子质谱 (SIMS) 分析技术及应用进展 [J]. *质谱学报*, 2004, 25(2): 113-118
- [86] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, H. W. Werner, Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS) [J]. *Surface Science*, 1973, 35: 427-457
- [87] J. Sheng, L. Wang, G. E. Lux, SIMS characterization of HgCdTe and related II-VI compounds. [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, 25(8): 1165-1171
- [88] 陈路, 大面积 Si 基 CdTe 复合衬底分子束外延研究 [D]. 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文, 2005
- [89] L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation [J]. *Micron*, 1999, 30(3): 197-204

- [90] M. H. F. Overwijk, F. C. Van den Heuvel, C. W. T. Bulle-Lieuwma, Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam. [J]. *Vac. Sci. Technol. B.* 1993, 11(6): 2021-2024
- [91] 沈川, 失配衬底上的 HgCdTe 分子束外延材料位错抑制技术研究 [D]. 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文, 2012
- [92] A. S. Gilmore, J. Bangs, A. Gerrish, VLWIR HgCdTe detector current-voltage analysis [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(6): 1403-1410
- [93] W. E. Tennant, D. Lee, M. Zandian, et al. MBE HgCdTe technology: a very general solution to IR detection, described by “Rule 07”, a very convenient heuristic [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(9): 1406-1410
- [94] W. E. Tennant, “Rule 07” revisited: still a good heuristic predictor of p/n HgCdTe photodiode performance? [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, 39(7): 1030-1035
- [95] O. Gravrand, L. Mollard, C. Langeron, et al. Study of LWIR and VLWIR focal plane array developments: comparison between p-on-n and different n-on-p technologies on LPE HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(8): 1737
- [96] 周文洪, 碲镉汞微台面干法隔离的 ICP 技术研究 [D]. 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文, 2009
- [97] J. K. White, C. A. Musca, H. C. Lee, et al. Hydrogenation of ZnS passivation on narrow-band gap HgCdTe [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(17): 2448-2450
- [98] M. S. Han, T. W. Kang, M. D. Kim, et al. The effect of hydrogenation in HgCdTe thin films grown on p-CdTe (211) B substrates [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 120: 287-290
- [99] Young-Ho Kim, Tae-Sik Kim, D. A. Redfern, et al. Characteristics of gradually doped LWIR diodes by hydrogenation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(6): 859-864

作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

1984 年 12 月出生于浙江省嘉兴市海盐县。

2003 年 9 月——2007 年 7 月, 在北京大学物理学院获得学士学位。

2007 年 9 月——2012 年 12 月, 在中国科学院上海技术物理研究所攻读博士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. **XU Jing-jie**, LI Hai-bin, LIN Chun, CHEN Xing-guo, WEI Yan-feng, YANG Jian-rong, Characterization of CdTe passivation layers grown by evaporation with thermal treatments [C]. Proc. of SPIE, 2011, 8193: 81933A
2. **Jingjie Xu**, Songmin Zhou, Xingguo Chen, Qingjun Liao, Yanfeng Wei, Chun Lin, Jianrong Yang, Improvement of CdTe passivation by vacuum evaporation on HgCdTe infrared focal plane arrays [C]. Proc. of SPIE, 2012, 8419: 84192D
3. **徐竟杰**, 陈兴国, 周松敏, 魏彦锋, 林春, 杨建荣, HgCdTe 红外探测器 CdTe 钝化蒸发生长改进 [J]. 激光与红外, 2012, 42(11): 1263-1267
4. Li Haibin, **Xu Jingjie**, Zhou songmin, Lin Chun, He Li, A novel junction profile measurement in HgCdTe epilayer by laser beam induced current [C]. Proc. of SPIE, 2011, 8193: 81933I

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：徐竟杰

2012 年 12 月 3 日

学位论文使用授权说明

本人同意：中国科学院上海技术物理研究所有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；有权按规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，有权复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

经指导教师审核，本学位论文属于保密，密级为：公开。涉密论文在解密后，以上学位论文使用授权说明适用。

论文作者签名：徐竟杰

2012 年 12 月 3 日

指导教师签名：

郝建 杨 2012 年 12 月 3 日