

摘要

碲镉汞 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是二元化合物 CdTe 和 HgTe 的连续固溶体,通过调节 x 值得到不同的 E_g ,通过连续改变其禁带宽度,可以获得几乎覆盖所有重要红外大气窗口的响应波段。加上其在航空航天、医学成像、产业测温、安全防范等民用领域和军事领域的应用及其优良的特性而受到人们的特别重视。但由于其物理化学稳定性差,造成制备上的困难和影响到器件的长期稳定性,有些科学家一直在试图寻找碲镉汞的替代品,但发展至今,仍然不能够将碲镉汞淡出红外应用。

随着航天遥感对红外探测器的性能及可靠性要求不断提高和探测器光敏元面积的逐步缩小,侧面面积所占的比重已经不可忽略。所以,研究器件的侧面钝化技术,从理论和实验上探索如何改善侧面和表面状况,保护表面和侧表面不被外界污染和损伤及减少表面态密度、表面复合速率,提高探测器的性能和稳定性,有十分重要的学术意义和应用价值。

本文主要围绕碲镉汞红外光导探测器的侧面钝化展开研究,研究了侧面钝化器件的性能和热稳定性,为小光敏元碲镉汞红外探测器的研究提供了依据。利用不同的钝化方式,制备了光敏元面积大小不同的常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器,通过比较不同钝化方式制备的常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器的常温、低温电阻、信号、噪声、响应率、探测率等最终性能的优劣,揭示侧面钝化器件拥有可以与常规器件媲美的性能;同时通过比较不同钝化方式制备的常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器热稳定性及不同大小光敏元面积的侧面钝化探测器的热稳定性,揭示侧面钝化器件拥有更好的热稳定性。

SEM 测试结果表明,离子束刻蚀后,侧表面留下了刻痕。侧面钝化工艺中,用 2% 溴乙醇溶液腐蚀损伤层后,侧表面明显变光滑,有效的抚平了刻蚀痕迹,去除了部分刻蚀工艺对侧面引入的损伤,也有效缓和了刻蚀带来的凹凸沟壑,有利于侧面得到更好的钝化。

利用磁力搅拌阳极氧化法和热蒸发 ZnS 法对碲镉汞红外光导探测器钝化,各制备了四种光敏元面积大小($50\text{ }\mu\text{m}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $200\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $400\text{ }\mu\text{m}\times 400\text{ }\mu\text{m}$)的八元碲镉汞探测器。比较了侧面钝化和常规钝化碲镉汞红外探测器的常温电阻、低温电阻、信号、噪声、响应率、探测率等性能的优劣,揭示侧面钝化后,器件仍然可以达到常规钝化器件的性能,最好性能探测

器，探测率可以达到 $1.6 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 。进而证明了侧面钝化的可行性。

对侧面钝化和常规钝化碲镉汞红外探测器做了热浸的对比实验，在 70°C (16h)、 70°C (16h)、 75°C (16h)、 80°C (16h)、 85°C (16h) 下热浸，比较热浸后的性能和响应光谱的变化，得出 85°C 烘烤后，截止波长相比热浸前，没有明显变化，而 90°C 烘烤后，器件的截止波长都变短，证明 90°C 烘烤对于常规器件和侧面钝化器件都造成了 Hg 的溢出。同时，热浸过程中，侧面钝化后，器件的性能向良势发展，而常规钝化器件性能没有如此大的变化，得出热浸起到了退火的作用，尤其对于表面和侧面有了良好钝化的侧面钝化器件更为明显。同时，对于不同光敏元面积的侧面钝化器件的热浸后性能和光谱做了比较，证明面积越小，器件的热稳定性越好。

关键词：碲镉汞；长波光导红外探测器；侧面钝化；热浸；紫外光照射

The side-passivation research on HgCdTe IR detector

Abstract

Xu Qinfei (microelectronics and solid electronics)

Directed by Professor Gong Haimei

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ is a continuous compound of binary compound called CdTe and HgTe. You can get all kinds of response wave band that covers all important infrared atmospheric window through regulating x value to change the E_g value. It was attached importance to people because of the reason above and its excellent performance in the application in the area of aviation and spaceflight, accurate weapon guidance, infrared alarm and recognition, reconnaissance and monitoring and so on. However, its physical and chemical stability is bad and which brings the difficulty in the preparation and touches the stability in the long term. Many scientists try their best to look for substitute of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, but they can't fade $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ out the application in the infrared area until now.

Side area can't be neglected following the improving of characteristic and reliability of infrared detector. So, it has an important science and application value to research the side-passivation and tries to improve the situation of side face and surface from both theory and experiment, reduces the surface state density, and improves the characteristic and stability.

In this paper, we mainly focus on the performance and thermal stability of detector with side-passivation. Firstly, the detector with four types of light-sensitive area is prepared by two kinds of passivation films. Secondly, we compared the performance between detector with general passivation and detector with side passivation. Thirdly, an experiment about hot-dip was done to compare the thermal stability of two types of detector and detector with different areas to say that the advantage of side passivation. SEM was done to compare the surface morphology. We can see that many defects were left in the side face after IBE. However the side face was polish after etched by bromine ethanol, at the same time, anodic oxidation can abate the state of ravine further. The test shows that etching and side-passivation can remove part of defect induced by IBE.

The performance between detector with general passivation and detector with side passivation was tested. We can conclude that the performance of detector with side passivation is as excellent as that of detector with general detector. Its detectivity can reach $1.6 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$. All we talked above show that the side passivation is

feasible.

An experiment about hot-dip was done to compare the thermal stability of detectors. The detectors were dipped at the temperature of 70°C (16h), 70°C (16h), 75°C (16h), 80°C (16h) , 85°C (16h) in the bake oven. We can safely find that the cut-off wavelength tend to shorter after hot dipping at 90°C . And it indicates that Hg run over the surface. The performance of detector with side passivation tends to be better, while the performance of detector with general passivation didn't change a lot. The comparison between side-passivation detectors with different areas show that the area is smaller, the thermal stability is much better.

Keywords: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, longwave infrared conductor detector, side-passivation, hot dipping, ultraviolet irradiation

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：徐勤飞

2008 年 6 月 11 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：徐勤飞

2008 年 6 月 11 日

指导教师签名：



2008 年 6 月 11 日

第一章 引言

1.1 碲镉汞红外探测器侧面钝化的意义

碲镉汞 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是二元化合物 CdTe 和 HgTe 的连续固熔体,其中 CdTe 是半导体,禁带宽度约 1.6eV (77K 下), HgTe 是半金属,禁带宽度约 -0.3eV (77K 下),两者均随温度变化,所以 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的禁带宽度 E_g 依赖于工作温度和组分 x 值。通过调节 x 值可得到不同的 E_g ,通过连续改变其禁带宽度,可以获得几乎覆盖所有重要红外大气窗口的响应波段。加上其在航空航天、医学成像、产业测温、安全防范等民用领域和精确武器制导、红外报警与识别、侦察与监视等军事领域的应用及其优良的特性而受到人们的特别重视。

在1959年英国皇家雷达研究所W.D.Lawson等^[1]首次报道半导体碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)后,科学家们很快就认识到这种材料的几乎各种基本物理性质都适宜于红外器件,用它可能做出任何指定波段的优质红外探测器。此外 HgCdTe 材料还具有许多可贵的性质,例如电子有效质量小而本征载流子浓度低,故反向饱和电流小,探测器噪声低,探测率高;介电常数小,减小了器件电容,提高了频率响应;电子迁移率高;载流子寿命长;本征跃迁,吸收系数大,量子效率高;表面生长的氧化物化学稳定,可得到表面态密度低的半导体—氧化物界面;热膨胀系数比较接近硅,易于制造与硅CCD混成的阵列器件。因此 HgCdTe 晶体的出现,改变了红外探测器的发展面貌。

虽然 HgCdTe 红外探测器已经取得很大的发展,但由于 HgCdTe 晶体具有两个严重缺点:一是结构完整性差;二是合金组分不均匀,这极大的制约了器件性能的提高。为了克服这些缺点,人们又探索能替代 HgCdTe 的新材料。首先探索了三元系化合物材料,如 $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ 、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ 等,取得了一些进展。但碲镉汞各个方面的应用地位仍然是其他材料不能取代的。虽然科学家一直在试图寻找碲镉汞的替代品,但发展至今,仍然不能够将碲镉汞淡出红外应用。

正是由于碲镉汞的极度不稳定性和半导体器件的高要求,钝化始终是制备探测器最关键工艺之一,钝化的目的主要是保护表面不被外界污染和损伤,同时减少表面态密度、表面复合速率。钝化问题也一直是III-V族半导体工艺的难题之一,高的表面态密度和表面复合速率一直制约着III-V族半导体的发展,是一个迫切需要解决的问题;与Si工艺不同的是,III-V族半导体的各组成元素的氧化物化学稳

定性差,且与半导体界面态密度很大,这都使得用其自身氧化层作为钝化层性能差^[2]。作为窄禁带的HgCdTe半导体材料,其表面能带弯曲与带宽在同一量级。HgCdTe表面易积累、耗尽或反型。同时,极弱的Hg-Cd键使得碲镉汞具有化学和热学的不稳定性。因此,碲镉汞器件性能受表面影响显著。为了保证器件性能,提高可靠性和稳定性,必须对器件的表面和侧面采取有效的保护措施即所谓钝化技术,钝化(降低)对外界环境的敏感性。而碲镉汞钝化非常复杂,因为构成元素的化学性质的差异,以及钝化过程中倾向形成电活性缺陷。此外裸露的碲镉汞表面对温度极其敏感,钝化和沉积过程仅限于室温情况,不能通过高温热退火等方式激发电活性。

航天遥感对红外探测器的性能及可靠性要求不断提高,随着探测器光敏元面积的逐步缩小,侧面面积所占的比重已经不可忽略。对于长宽均为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的光导探测器,厚度取典型值 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的情况下,侧面面积占到表面面积的 20%,对于风云四号卫星长宽为 $56\text{ }\mu\text{m}$ 的光导探测器,厚度仍取 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的典型值,侧面面积占到表面面积的 36%,这个比例还是很高的。所以,随着航天遥感对红外探测器的性能及可靠性要求的不断提高,研究碲镉汞器件的侧面钝化技术,从理论和实验上探索如何改善侧面和表面状况,保护表面和侧面不被外界污染和损伤及减少表面态密度、表面复合速率,提高器件的性能和稳定性,有十分重要的学术意义和应用价值。

1.2 国内外研究现状

日本宫本惠司^[3]在SPRITE型紫外传感器一文中报道了,在碲镉汞上表面、下表面和侧表面同时生长阳极氧化膜,制备的元器件光敏元大小为 $65\text{ }\mu\text{m}\times 700\text{ }\mu\text{m}$,载流子寿命约为侧表面没有生长阳极氧化膜器件的 2 倍,响应率约为非侧面钝化器件的 2.5 倍,探测率约为非侧面钝化器件的 1.5 倍。

国内方面,昆明物理研究所紫外光照射侧面裸露在外的器件,发现信号增加的同时,噪声在减小,从而致使探测器和响应率的提高,认为紫外光照射对侧面起到了钝化作用。正是侧面钝化的存在,引起了器件性能的提高^[4]。

1988 年, Honeywell 公司颁布了“碲镉汞红外探测器可靠性技术和失效物理试验计划”,该计划的目的是确定红外探测器在复合压力和环境条件下的失效机理。其试验项目包括温度循环试验、红外烘烤试验和复合压力试验。

别是光导型红外探测器)带来了方便,而且提高了器件的稳定性和性能;HgCdTe 热膨胀系数与 Si 热膨胀系数相近,有利于和 Si 电路集成,借用成熟的 Si 电路优势;HgCdTe 的介电常数不是很大($x=0.2$ 的 HgCdTe,其介电常数约为 12)等诸多优势,成为红外探测器的最佳材料。然后,碲镉汞晶体的制备有很多困难,Hg-Te 键较弱,容易形成空位,可能影响到器件的长期稳定性。这就对钝化和可靠性等提出了更高的要求。尤其是小光敏元器件的应用,更要求器件钝化的完善性。因此,有必要对侧面进行钝化。本文以研究碲镉汞红外探测器的侧面钝化为目的。第二章中主要介绍了表面和界面,碲镉汞钝化技术及可靠性的一些理论和实验基础。第三章则通过制备常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器,并比较两者性能的优劣及光谱形貌等揭示侧面钝化器件拥有同常规器件一样优良的性能,并且侧面钝化探测器相比常规钝化探测器有略好一点的光谱。第四章,比较了常规钝化和侧面钝化器件的热稳定性,得出侧面钝化确实能够提高探测器的热可靠性,并比较了紫外光照射后的性能,说明侧面钝化可以提高器件性能。第五章总结全文。

参考文献:

- [1] 陈衡, 红外物理, 第一版, 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [2] G Eftekhari, Eletrical properties of sulfur-passivated III-V compound devices, Vacuum, 2002, 67: 81-90.
- [3] 宫本恵司, 山形敏男等, SPRITE 型赤外センサ, 赤外線技術.第 15 号, 19—24 (1989) .
- [4] 史衍丽 陈铁金等, 短波紫外光照射对 n 型碲镉汞探测器的影响[J],1997, 16(6): 443-447
- [5] M. A. Kinch. Semiconductors and Semimetals, 1981, Vol. 18: 313~384.
- [6] 徐春华, 1-3 微米碲镉汞 PN 结的真空热浸效应, 中国科学院上海技术物理研究所硕士学位论文
- [7] 刘大福, 星载碲镉汞红外探测器的可靠性研究, 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文

第二章 碲镉汞钝化技术和可靠性技术

2.1 引言

碲镉汞三元化合物是一个窄禁带半导体,组成该化合物的 Hg,Cd,Te 三元素化学性质非常活泼,极易与环境气氛发生反应。因此,它的表面化学稳定性极易受环境的影响,从而由碲镉汞构成的红外器件表面的物理化学状态也十分敏感,导致器件性能的重复性及可靠性降低。所以,对碲镉汞红外器件采用钝化技术至为重要,本章主要介绍了碲镉汞的表面和界面,碲镉汞钝化技术及可靠性的一些理论和实验基础。

2.2 半导体表面和表面态

2.2.1 表面

半导体表面是具有特殊性质的表面,对外界环境气氛极为敏感,因而严重地影响半导体的特性。表面对于碲镉汞红外探测器性能有决定性的影响。为了保证器件性能,提高可靠性和稳定性,必须对表面采取有效的保护措施即所谓表面钝化技术,钝化(降低)对外界环境的敏感性。

2.2.2 表面态

几乎半导体的所有特性都在某种程度上取决于它最外层原子的性质、排列和周围情况。由于表面与体内结构的电性能不同,在表面形成局域电子能态,称为表面态或界面态,它们严重影响半导体器件性能。表面态能级通常位于禁带之中。表面态的形成主要有下列原因:

- (1) 晶体的周期势场在表面中断,产生局域在表面的新电子态。
- (2) 实际晶体表面附近晶格缺陷,加上半导体表面或与绝缘体界面,存在悬挂键或未填满的电子轨道,也可看作一种界面缺陷,在禁带内形成局域态。
- (3) 半导体表面通常会有一绝缘层(氧化层),其中的荷电中心有库仑势,可在半导体的禁带中产生电子束缚态。
- (4) 界面附近半导体中的杂质包括表面吸附分子也可对界面态有贡献。其能级与性质不同于体内杂质。

根据它们与半导体空间电荷区交换电荷的快慢,表面态分为快态和慢态,后者在绝缘层外表,我们通常讨论的多是位于绝缘体一半导体界面的快态。

2.2.3 表面态相关理论

半导体表面如果有外电场存在,将使半导体表面能带发生弯曲。事实上即便没有专门加电场,在半导体界面(所谓表面实际上也是界面)多半有电场存在,例如HgCdTe表面有氧化层存在,其中因氧的缺位形成固定正电荷,即可在MCT表面产生一方向指向体内的电场(正电场)。依赖于半导体特性和电场方向、强度,分别形成表面的积累、平带、耗尽和反型等不同形态。

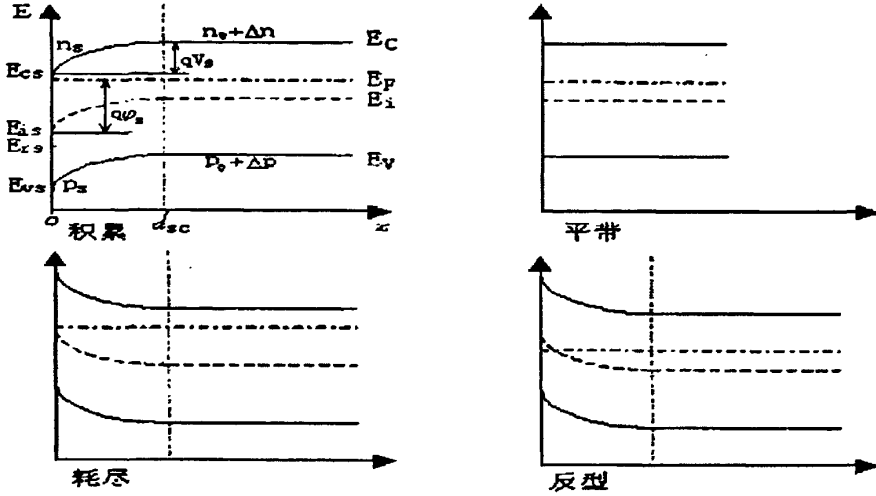


图2.1 表面电场效应

Fig2.1 Surface field effect

图2.1是 n 型半导体表面在正电场作用下的能带示意图。对于探测器最重要的表面特性参数是表面复合速度 s ,它减小载流子的寿命,直接影响探测器的响应率和噪声。表面复合实际上是通过界面态能级进行,是间接复合过程。根据间接复合理论,导出表面复合速度与表面势 V_s 的关系为^[1]

$$V_s = N_{rs} r_s \frac{n_0 + p_0}{2n_i [\cosh(\frac{q\phi_s}{kT}) + \cosh(\frac{E_{rs} - E_F}{kT})]} \quad (2.1)$$

式中:参考图2.1, N_{rs} 是能级在表面禁带中 E_{rs} 处的复合中心数, 设 $r_s = r_{sn} = r_{sp}$, 是复合中心对电子和空穴的俘获系数, n_0 和 p_0 为热平衡载流子浓度, n_i 是本征载流子浓度, k 为Boltzmann 常数, T 为温度, E_{is} 是表面本征fermi 能级(禁带中央), 式中

$$q\phi_s = E_{is} - E_F = E_i - qV_s - E_F \quad (2.2)$$

这里 E_i 是体内本征fermi 能级。由式(2.1) 可知, 当 $\Phi_s = 0$ 时, $E_i = E_F$, $n_s = p_s$, 即表面处于本征态时, 表面复合速度有极大值。由图2.1 可知在耗尽状态或向反型过渡时会出现表面本征情况, 应力求避免。所以对于作为光导探测器的 n 型MCT材料, 要求表面形成积累层, 以减小表面复合。事实上产生表面积累的正电场通常由表面氧化层中的正电荷引起, 该正电荷阻止带正电的非平衡少子空穴向表面运动而减少复合。

在这种情况下, 有效表面复合速度为^[2]

$$S_{eff} = S_0 \exp(-V_s / kT) \quad (2.3)$$

S_0 为平带情况下的表面复合速度, 它与表面质量有关。MCT光导探测器的钝化层中存在大量固定正电荷, 它们在MCT材料表面很薄的范围内感应浓度相等的电子, 形成一个准二维电子气^[3]。根据 Fang 和 Howard 的模型^[4], 考虑到表面积累层中电子浓度远高于体内, 表面电势与表面固定电荷密度 N_f 有关系

$$V_s = \frac{3N_f e^2}{2\epsilon_s \epsilon_0 b}, \quad b = \left[\frac{33m_n e^2 N_f^{1/3}}{8\epsilon_s \epsilon_0 h^{-2}} \right] \quad (2.4)$$

式中: m_n 为电子有效质量, e 为电子电荷, ϵ_s 、 ϵ_0 分别为真空介电常数和静介电常数。随着固定电荷增多表面势增高, 光生空穴更难向表面扩散, 复合速度愈小, 对提高探测器性能非常有利。当固定电荷 N_f 小于 $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 时, 即使平带表面复合速度高达 $1 \times 10^5 \text{cm/s}$, 由于固定电荷引起的空穴表面势垒非常高, 光生空穴基本上不能翻越这个势垒, 复合极小。

2.3 半导体表面态和分析方法的发展

表面物理学是 20 世纪 60 年代以后固体物理学中的一个重要, 而且发展极为迅速的领域。

要定量地研究表面, 必须获得表面所有原子的坐标信息, 为此早期采用的实验方法是低能电子衍射(LEED)。把能量在 5~500 电子伏特范围的电子沿近于正入射的方向射向晶体表面, 通过在荧光屏上观察到的衍射点, 可以获得有关表面的单位网格的信息。对若干衍射斑点记录斑点强度随电子能量变化的曲线, 并对实验结果用根据一定的几何构形计算的理论曲线加以拟合, 从而定出原子在单位网格中的位置, 这就是 LEED 结晶学研究表面结构的方法。

利用这种方法, 研究了许多清洁金属表面的弛豫和再构、金属表面上的吸附、

半导体表面的弛豫和再构等内容。由于电子在晶体表面的多重散射增加了 LEED 结晶学在理论分析上的复杂性。此外,也可用中能电子衍射(HEED)和高能电子衍射(RHEED)来研究表面结构。

表面扩展 X 射线吸收精细结构是近年来发展起来的研究表面结构的另一手段。当吸附在衬底上的原子吸收 X 射线后,从芯态发射的光电子可受到周围原子的散射,出射电子波与散射电子波之间有干涉作用,形成有起伏的末态。这个有起伏的末态使 X 射线吸收的几率在吸收边后有振荡现象,振荡的幅度与周期包含了吸附原子的近邻数,及其和周围原子所形成的键长的信息。键长确定的准确度可达 ± 0.03 埃。

表面成分的确定是表面研究中的另一重要课题。利用原子芯态能级的位置和原子的质量这两个特征,可以确认原子的类别。在弄清表面结构和表面成分后,表面物理学就要研究面电子态和有关的物理性质了。

光电子能谱是研究表面电子态的重要方法之一。真空紫外辐射的光子可将固体体内价态中的电子或表面态的电子激发到较高能态,通过一系列的碰撞过程,逃逸出表面,测量这些电子的能量分布曲线,可得到有关占有状态密度的信息。由于表面态电子和体内电子服从不同的选择定则,可通过测量光子能量不同的能量分布曲线,其中不随光子能量变化而移动的峰即相应于表面态的峰。

近年来,由于同步辐射的发展,可获得能量连续可变的光源。选择不同的光子能量可使光电子具有最小的逃逸深度,从而提高表面灵敏度,如果收集在某个角度内出射的光电子谱,则可得出表面电子态中占有态的能量色散关系。

测量总的光电子数随光子能量变化的谱称为产额谱,这个方法最早用来探测能隙中表面态的密度,当电子从占有态被激发到略高于真空能级的空态,这个电子可通过俄歇过程来激发电子,也可在经受多次碰撞后逃逸出体外。

测量总的产额随光子能量的变化可灵敏地探测能隙中的状态。利用同步辐射,光子可将价带中的电子激发到导带或空的表面态,通过控制激发逃逸深度在 5~30 埃的光电子,可探测表面态。当吸收光子后,激发的芯态电子可通过俄歇过程而退激发,也可通过和价带有关的激子的直接复合,或是与表面空态的直接复合,由此而产生的快电子可再次通过电子、电子之间的相互作用,产生较慢的次级电子。

在总的产额谱中,快的和慢的电子都被收集,通过这种模式可以研究初态和

激子的影响；如果同步地改变入射光子和电子分析器的能量，得到恒定初态谱。如果进行适当的选择，使价带发射光电子的几率小，并增加芯态俄歇衰减的产额，就可以大大增强芯态到表面态的跃迁。利用光电子发射的衍射现象也可研究表面结构。

利用电子的隧道过程也可探测表面电子态。当离子接近固体表面时，表面价态中电子可通过隧道效应和离子中和，放出的能量可用来把固体价态的电子激发到体外，利用这种过程来探测表面电子态的方法称为离子中和谱。由于只有在非常靠近表面的电子，才可能通过隧道效应与离子的空态复合，也只有表面处激发的俄歇电子才能逸出体外，因此离子中和谱是对表面非常灵敏的探测手段。如果在中和过程中被激发的是在离子激发态的电子，这种过程称为亚稳退激谱。

场发射显微镜就是根据冷阴极发射原理，把阴极腐蚀成半径为 $1\sim 2000$ 埃的尖端，施加负电压后电子可通过隧道效应穿透到固体表面外并打在阴极前面的荧光屏上。由于电子穿透隧道的几率与外加电场和针尖的功函数有关，因此打在荧光屏上电子的多少就是针尖材料功函数大小的复制图。通过图形的变化可以了解气体原子在针尖表面的吸附、分解和扩散等过程。

为了提高分辨率，在场发射显微镜的基础上又发展了场离子显微镜(FIM)。把金属样品做成针尖状，然后加正电压，在针尖周围充以低压惰性气体，气体的电子可通过隧道效应进入样品费密能级以上的空态，带正电的离子被针尖场所斥，打在荧光屏上并显示出一定的图样，这个图样可提供有关表面分子电离、化学反应、分解以及蒸发的信息。在场离子显微镜的荧光屏上开一小孔，并将它与飞行时间质谱仪相结合，则构成原子探测束。

由于表面可被看作破坏了点阵周期性的缺陷，因此表面的原子具有和体内原子不同的振动模式。当表面有分子的覆盖层，通过研究这些覆盖层的振动模式可以测定吸附分子的结构，确定分子在表面的吸附位置。

通过观察某些振动模式的激发，可以得到吸附分子相对于衬底的取向，研究频率随覆盖度的变化，可以了解覆盖层的横向相互作用。可以用红外反射谱、高分辨电子能量损失谱和非弹性电子隧道谱来研究表面的振动。

红外反射谱的优点是分辨率高，可在周围环境加压来模拟真正催化作用的情况，缺点是灵敏度低。高分辨电子能量损失谱具有高的灵敏度，但分辨率低。这个方法所根据的原理同前面所介绍的电子能量损失谱同，但是由于声子的能量只有数

十毫电子伏, 因此要求特殊设计的高分辨的探测器, 以及高度单色性的电子枪。

非弹性隧道谱是利用金属-绝缘体-金属(超导态)的夹心结构中的隧道过程来研究吸附在绝缘层的体系的振动谱, 可由此决定吸附分子的分子结构, 确定吸附分子的表面浓度、吸附物的取向、吸附物之间的相互作用等。

除去用各种实验手段来研究表面外, 理论研究也是表面物理的一个重要方面。主要的目的是能尽量弄清表面附近电子的行为, 并与实验得到的结果比较, 最理想的情况是通过总能量的计算和求能量最小值来确定表面原子的位置, 但在计算过程中主要遇到的困难是表面附近电荷分布与原子的位置与体内不同, 因此势场也和体内情况不同。

由于势场和电荷的相互关系, 必须用复杂的自治的计算。目前多采用类似传统能带算法而建立的薄片模型或用量子化学中惯用的分子集团模型。后者用有限的原子数来模拟半无限大的晶体, 利用这种方法可以比较容易地计算集团的总能量, 对具有不同几何构形的原子所组成的集团计算总能量后, 从与总能量最小值相对应的构形可给出有关的物理性质, 例如原子在表面的吸附位置、键长等。在薄片模型中可用紧束缚法、赝势法、缀加平面波的线性组合等。

近年来趋向于发展通过自治计算求总能量的途径。通过比较光电子发射谱和根据一定模型计算的电子结构, 是确认表面结构的一种可能的途径。对于金属, 功函数的计算可用来检验自治表面势的准确程度。表面能计算结果的好坏取决于如何计入电子与电子之间的相互作用, 这些都仍在深入研究中。

由于催化作用, 金属的腐蚀都是发生于表面的过程, 随着大规模集成电路的发展, 特别是集成度的增加, 表面起的作用也愈大, 因此表面物理是一门具有很强应用背景的学科, 目前正方兴未艾, 受到普遍的重视。^[5]

2.4 光导探测器基本原理

先介绍一下光导探测器。它利用的是光电导效应。光电导效应简单的说就是在一定波长的光照下, 样品表面产生光生载流子使样品的电导率发生改变。

假设半导体材料均匀, 入射信号辐射通量密度为 Φ_B 。器件厚度为 t (通常为吸收系数的倒数, 接近 $10\mu\text{m}$) 比少子扩散长度小, 因此可以认为光生载流子在厚度内分布均匀。探测器上所加偏压 V_0 , 偏压场 $E = V_0/l$ 。并设多子和少子寿命相等即 $\tau_n = \tau_p = \tau$ 。

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 光电导探测器一般采用N型材料, 载流子浓度约为 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。

通常我们把输出电压与输入光功率之比称为光电导的“响应率”。对于N型器件, $nb \gg p$, $b \gg 1$, 器件响应率为:

$$R_v = \frac{\eta \lambda}{hc} \frac{V_0}{lwt} \frac{\tau}{n} \quad (2.5)$$

极限响应率为:

$$R_v = \frac{l}{wt} \frac{\eta \lambda}{2hc} \frac{1}{n_0 p_0} \quad (2.6)$$

假设 $\eta=0.6$, $l=w=50\mu\text{m}$, $t=8\mu\text{m}$, $n_0=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, $hc/\lambda=0.1\text{eV}$, 可达到最大响应率 $1 \times 10^5 \text{V/W}$ 。

光电导探测器有几种噪声, 其中最基本的是热噪声和产生-复合噪声。实际器件中还常有所谓的 $1/f$ 噪声。

对N型器件一般是受g-r噪声限制, 对N型 HgCdTe , g-r噪声可简化为:

$$V_{gr}(0) = \frac{2V_0}{(lwt)^{1/2}} \left(\frac{p}{n(n+p)} \right)^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{2}} \Delta f^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

对于 $E_g=0.1\text{eV}$ 的优质 HgCdTe , 少数载流子寿命主要由俄歇复合决定,

$$\tau = 2\tau_{Ai} \frac{n_i^2}{n(n+p)} \quad \tau_{Ai} \text{是本征俄歇寿命。} \quad (2.8)$$

如果器件制造工艺不良引起表面复合, 则静少子寿命为:

$$\tau_{net} = (\tau^{-1} + 2S/t)^{-1} \quad (2.9)$$

S 是表面复合速度。对于探测器, 最重要的表面特性参数之一是表面复合速度 S , 它减小载流子的寿命, 直接影响探测器的响应率和噪声。根据间接复合理论, 导出表面复合速度与表面势 V_s 的关系为:

$$S = N_n r_s \frac{n_0 + p_0}{2n_i \left| \cosh \left| \frac{q\phi_s}{kT} \right| + \cosh \left| \frac{E_n - E_s}{kT} \right| \right|} \quad (2.10)$$

N_n 是能级在表面禁带中 E_n 处的复合中心数, 设 $r_s=r_{sn}=r_{sp}$, 是复合中心对电子和空穴的俘获系数, n_0 和 p_0 为热平衡载流子浓度, n_i 是本征载流子浓度, k 为 Boltzman 常数, T 为温度, E_s 是表面本征fermi能级。复合中心数越多, 表面复合

速度越大。

探测器的探测率为：

$$D_i^* = \frac{n\eta}{\sqrt{2}hct^{1/2}} \left(\frac{\tau_{A_i}}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

器件的极限探测率可以达到：

$$D_i^* \approx 1 \times 10^{12} \text{ cmHz}^{\frac{1}{2}} \text{ W}^{-1}$$

背景工作条件为：

$$p_b \gg p_0 \quad \frac{n\phi_B \tau}{t} \gg \frac{n_i^2}{n_0}$$

MCT光导探测器的钝化层中存在大量的固定正电荷它们在MCT材料表面很薄的范围内感应浓度相等的电子，形成一个准二维电子气。根据Fang和Howard的模型，考虑到表面积累层中的电子浓度远高于体内，表面电势与表面固定电荷密度 N_f 有关系：

$$V_s = \frac{3N_f e^2}{2\epsilon_s \epsilon_0 b}, \quad b = \left| \frac{33m_0 e^2 N_f^{1/3}}{8\epsilon_s \epsilon_0 h^{-2}} \right| \quad (2.12)$$

m_n 为电子有效质量， e 为电子电荷， ϵ_s, ϵ_0 分别为真空介电常数和静介电常数。

随固定电荷增多表面势增高。

探测器电阻为：

$$R = \frac{1}{(N_b \mu_b + 2N_f \mu_s / d)} \frac{l}{wd} \quad (2.13)$$

l, w, d 分别为探测器的长宽高， N_b 是体内电子浓度， μ_b 和 μ_s 分别是体内和表面的电子迁移率。很明显，固定电荷增加，探测器电阻下降。

2.5 红外探测器制备的关键技术—钝化技术

表面电化学过程可以清除残留的杂质和不需要的成分。电化学介质膜可以达到稳定的表面性质。在构成器件以及储运和工作过程中不会发生变化。并且可降低表面的复合速率，保持载流子较长的寿命。使整个器件钝化特性得到改善。

HgCdTe红外探测器主要有两种类型：光导型和光伏型。HgCdTe光导型红外探测器芯片实质上是一小块HgCdTe光敏电阻，有效工作波段内的红外辐射将被

碲镉汞材料有效地吸收,产生非平衡的电子、空穴对,改变了HgCdTe探测器芯片的电阻,通过一定的偏置电路可以迅速的读出电阻的变化,得到红外辐射信号强弱的信息;而光伏型探测器是在HgCdTe芯片表层形成P-N结,产生内建电场,当有效波段内的红外辐射光照射到探测器芯片上时,在内建电场附近(载流子扩散长度范围以内)产生的非平衡电子、空穴对将被内建电场分开,使探测器两极产生电势差的变化,通过一定的读出电路迅速的读出电压的变化,从而实时的获取到红外辐射光信号强弱的信息^[6]。

不论是光导探测器还是光伏探测器,器件的表面钝化始终是器件制备的关键工艺,也是器件制备中最富挑战性的工艺。半导体器件的性能,特别是窄禁带半导体,主要的受半导体表面性质的控制。我们可以认为,半导体器件只不过一种受边界条件控制的材料。这种边界条件受到接触界面,半导体表面,以及在异质结结构器件内部的界面的影响。半导体-钝化层界面,以及钝化层的介电属性,在决定碲镉汞器件性能中扮演了十分重要甚至是决定性的角色。

很多人对表面和界面性质进行了研究,龚海梅在其博士论文中,就氧化、硫化、氢化等不同钝化方法及其对长波碲镉汞器件性能的影响进行了详细的研究^[7],得到了很多有用的结论,用于碲镉汞探测器的制备,有明显成效。

张新昌^[8]对碲镉汞光伏探测器的表面钝化进行了研究,比较了CdTe/ZnS双层钝化膜与ZnS、阳极氧化的单层钝化膜做了比较,研究结果显示双层钝化膜能够提高探测器的性能。

表面钝化的问题对HgCdTe器件来说是十分重要的。直到现在,表面钝化还是一个限制器件性能的重要因素。 $X=0.2\sim0.3$ 的HgCdTe的禁带非常窄,在77K时在 $0.1\sim0.25\text{eV}$ 之间。因此,表面能带弯曲往往与禁带宽度相当,因而能很容易的表面产生积累,耗尽,甚至反型现象,进而严重得影响器件性能。HgCdTe的表面钝化是很复杂的。不仅因为这种半导体的化合物本性,因为各组份的化学性质不同,还因为在钝化过程中有在界面区域形成电学活性缺陷的倾向性。另外,由于碲镉汞对较高温度敏感性,钝化处理和淀积工艺只能被限制在近室温。^[9]

至今为止,常用的MCT钝化技术大约可分为三类。

第一类为碲镉汞表面自身生长钝化膜。它主要是利用碲镉汞表面自身的Te、Cd、Hg原子通过氧化、硫化、或者氟化生长一层钝化膜层。这一类钝化膜主要有三个作用。

第一,通过膜层中的固定电荷来修复表面势进而控制表面电学特性。

第二,减少无序表面区产生的快、慢态密度。

第三,通过自身钝化过程,可以去除碲镉汞表面可能受损或者偏离化学配比的表面层。

这第三个作用在器件制作中十分重要。因为在工艺过程中,离子注入和光刻会使碲镉汞表面晶格受损。如果随后进行自身钝化层的生长,则能够去除表面这些损伤。

归纳起来,MCT 表面自身钝化膜应具备以下特性:

(1) 作为基底MCT 材料整体的一部分,可获得优良的界面,其电学性能满足器件要求。电学性能由固定表面电荷和快、慢态表面陷阱密度决定并易于控制,较为稳定。

(2) 与基底有良好的粘附力。

(3) 在器件工艺处理、除气和存放期有好的热稳定性。

(4) 在形成钝化膜的同时除去表面损伤层,极为可贵。

(5) 其介电特性:有高的电阻率 ρ 、介电常数 ϵ 和折射指数 n 。

(6) 有大的禁带宽度 E_g ,是好的绝缘体,禁带内没有陷阱。

(7) 在钝化膜与HgCdTe 界面有异质结势垒,阻止两者之间有载流子交换。

下面简单介绍了生长自身氧化膜所用的几种方法:

(1) 阳极氧化、

这是一种电化学方法,将MCT作为阳极,在室温下在0.1M的KOH溶液(90%乙二醇+10%去离子水)中实行表面钝化,常用于光导探测器的钝化;其重复性和钝化性能较好。

(2) 等离子体氧化

在冷低压室中的氧和三氟乙烷混合气体由射频电源产生等离子体,在正偏压碲镉汞表面形成钝化膜;固定电荷密度低于阳极氧化,温度稳定性好,90°C~95°C时性能还比较稳定。

(3) 光化学自身氧化

用一低压汞灯产生184.9nm的紫外灯照射反应室中的 N_2O 使其分解为 N_2 和 O_2 ,从而对器件进行钝化。

(4) 阳极硫化

也是电化学过程。如果外面再淀积一层ZnS 可获得很好的界面特性。但因为是负固定电荷,所以对n 型光导器件不适用。通常在外面沉积ZnS介质膜来钝化光伏器件。

(5) 阳极氟化和氟氧化

氟化用KF溶液, 氟氧化则用KF+KOH溶液, 温度稳定性比较好, 在 105°C 性能依然稳定。工艺技术类似于阳极氧化。

第二类是在碲镉汞表面淀积介质钝化膜。自身生长的钝化膜在厚度小于 1000Å 时各项性能都还能满足要求, 但是随着厚度增厚自身生长氧化膜会变得疏松多孔, 与碲镉汞基底的粘附变差。因此自身生长氧化膜一般都控制在 800Å 左右。但是, 对于 p-n 光伏探测器尤其是焦平面(FPA)来说, 它们要求钝化膜有隔离和掩蔽功能, 需要膜厚度加大, 这样自身钝化膜就无能为力。因此就需要淀积钝化膜。

目前最常被淀积的介质膜有如下几种:

(1) ZnS

在真空(约 1.5×10^{-6} Torr) 中用电阻或电子枪加热蒸发淀积, 用磁控溅射可改善粘附性, 但可能引入损伤。在新腐蚀的MCT 表面可形成高质量界面, 低的固定电荷。蓝光和紫外线可引发固定电荷。新鲜碲镉汞表面 ZnS 的粘附较好。在器件工艺过程中, 粘附会出现问题并影响界面电学性质。超过80~90 °C, 热稳定性变差。隔离绝缘和机械性能较好, 但不如SiO₂, $\epsilon = 7.45$, $n = 2.15$ (1 μm)。化学性稳定, 但对水敏感, 易受浓HCl 腐蚀。多用于光伏器件钝化。它的自身钝化层最好用阳极硫化。可以使两层膜的结合较好。ZnS的优点是: 抗反射强, 且在波长 λ 大于14 μm 时依然没有吸收。故适于长波器件的钝化。

(2) CdTe

CdTe 与 HgCdTe 的晶格失配小 (小于 0.4%), 力学和化学性能都很相似, 钝化膜与衬底的粘附性很好。CdTe 不吸湿其化学稳定性和热稳定性也很好。目前 CdTe 被认为是HgCdTe 红外焦平面的优良钝化膜。与其他钝化膜不同, 新型CdTe 钝化膜通过 CdTe/HgCdTe 异质结形成势垒, 以达到钝化 HgCdTe 表面的目的。不过生长 CdTe 钝化膜的方法一般比较复杂, 主要通过外延的方法, 单晶 CdTe 外延方法有: 分子束外延 (MBE), 金属有机物化学汽相淀积 (MOCVD), 液相

外延 (LPE), 热壁外延 (HWE) 等; 淀积多晶 CdTe 的方法主要有: 低温 MBE, 电子束蒸发, 热蒸法, 溅射和电化学沉积等。

(3) 低温化学气相淀积 (LT-CVD) SiO_2

光激发法 (Photox) 制备的 SiO_2 膜的优点是: 绝缘隔离性能好, 90 度以下热稳定性好。淀积 SiO_2 时有无氧化膜对界面影响很大, 最好是先淀积一层氧化膜。它的缺点是: 低温生长时容易渗水, 而影响其化学保护作用。而且由于 SiO_2 与 HgCdTe 的热膨胀系数差别较大, 粘附性问题严重, 所以先生长自身氧化膜尤其重要; 另一个致命缺陷是: SiO_2 在波长 λ 大到 $7\mu\text{m}$ 时吸收较大, 因此只能做中波段器件的钝化。

(4) 低温电子回旋共振等离子体化学汽相淀积 (ECR-PCVD)

氮化硅 SiN_x 由 ECR 产生 N_2 等离子体与硅烷 (SiH_4) 反应生成 SiN_x 。反应在低于 95 °C 进行, 碰撞碲镉汞的离子能量小于 20 eV, 以免损伤晶格。有低的固定电荷密度; 有良好隔离绝缘和机械化学性能, 粘附也好。缺点是工艺设备及其控制比较复杂。因固定电荷为负, 不适用于 n 型光导器件。

目前, 人们在光导器件制作中往往采用第一类钝化方法, 而在光伏探测器尤其是焦平面 (FPA) 探测器的钝化工艺中, 为了达到既能减小表面漏电流, 同时又要保护碲镉汞表面, 往往联合使用两类钝化技术, 即在薄的自身钝化膜上再淀积厚介质膜, 组成复合膜来达到器件制备所要求的性能。

第三类是氢钝化, 氢化处理是利用氢离子对半导体材料和器件的表面或界面态进行钝化的一种钝化方法, 目前在硅器件工艺中已经得到了广泛的应用。受此启发, 许多研究人员在碲镉汞红外探测器的制备中进行了氢化处理的研究 [10~13][7], 取得了一系列富有成效的结果, 为进一步提高碲镉汞红外探测器的性能提供了新的方向。目前工艺中实现氢化处理的技术途径主要有两种: 水煮和氢等离子体。前者操作简单但条件单一, 且对于器件的可靠性有负面影响, 因此主要应用于材料的研究; 后者则有大量可选的工艺条件, 且与器件工艺过程可以兼容, 因此是目前主要的氢化方法。可以实现氢等离子体氛围的方法有辉光放电、ECR(电子回旋共振)和ICP(诱导耦合等离子体)等。

氢钝化不仅仅对碲镉汞晶片表面产生影响, 而是深入到整个体内的效应。氢钝化后, 杂质或缺陷受到有效的钝化^[7]。乔辉在对碲镉汞光伏探测器氢化处理研究中表明, 氢化处理过程中氢离子可以穿过 ZnS 到达 ZnS 与碲镉汞的界面处,

通过氢离子对界面态的钝化大大降低了界面态密度，从而降低了表面漏电流，提高了结电阻，改善了光伏器件的性能^[14]。

把上面介绍的第一类和第二类钝化技术得到的介质膜的特性总结在表 2.1 中：

表面钝化与原始碲镉汞材料的生长方法、组分、晶格结构以及样品的历史都有关系，有效的研究方法并不充分，因此难以有确切的结论。但是根据表 2.1 及目前的工艺水平，阳极氧化方法是最为简便，能生产出性能优良钝化膜的一种有效钝化方法，它特别适用于光导器件的批量生产中。即使是在光伏探测器的复合膜钝化中，第一层自身钝化层也可利用阳极氧化生成。然后再进行第二层介质膜淀积。

表 2.1 介质膜特性

Tab.2.1 the characteristic of dielectric film

钝化方法	$N_{fc} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$N_{ss} \text{ (cm}^{-2}\text{eV}^{-1}\text{)}$	粘附性	绝缘性	热稳定性	难易程度
阳极氧化	$5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12}$	5×10^{11}	极好	次于 SiO_2	70°C 以下	简单
等离子体氧化	1×10^{11}	2×10^{11}		次于阳极氧化膜	90°C 以下	复杂
光化学氧化	-1×10^{11}	5×10^{11}			200°C 以下	较复杂
阳极硫化	-5×10^{11}	$< 2 \times 10^{10}$	极好	次于 SiO_2	95°C	较简单
阳极氟化	2×10^{10}			次于 ZnS	105°C	较简单
淀积 ZnS	-1×10^{11}	$< 5 \times 10^{11}$	很好	次于 SiO_2	90°C 以下	较复杂
淀积 SiO_2	$-1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11}$	$< 1 \times 10^{10}$	可以	极好	90°C 以下	复杂
淀积 SiN_x	-1×10^{11}	1×10^{11}	好	很好		很复杂

2.6 可靠性研究发展及现状

我国于 20 世纪 50 年代在广州筹建了亚热带环境适应性实验基地,从事电子产品环境实验和热带防护措施研究。60 年代,我国在雷达、通讯机、电子计算机等方面提出了可靠性问题,并着手采取措施。70 年代,出于国家重点工程的迫切需要,特别是航天及中日海底电缆对高可靠元器件的需要,发展了电子元器件“七专”产品及元器件验证试验,促进了我国可靠性数学的发展。1973 年开始,原国防科工委及四机部连续召开可靠性工作会议,提出重点研究解决国家重点工程用元器件的可靠性问题。

1990 年国家对武器装备的可靠性等质量问题,制定了严密的规定,并充分认识到了其重要性。《武器装备可靠性与维修性管理规定》^[15]中明确指出:“可靠性与维修性是构成武器装备作战效能,并影响其寿命周期费用的重要因素,是重要的战术技术指标。”“可靠性与维修性工作必须遵循预防为主、早期投入的方针,将预防、发现和纠正可靠性与维修性设计及元器件、材料和工艺等方面的缺陷作为重点”,“应当加强可靠性与维修性技术的基础研究和应用研究,把武器装备可靠性与维修性工程提出的突出技术问题和公用基础研究课题分别纳入国防预研有关计划。”

航天红外探测器不但具有其光电探测器的共性,同时针对其应用的特点,它的可靠性工作有其特有的方面。最显而易见的其中之一是不可维护性,即一旦作为航天光电设备的核心元部件之一,被发射升空后,就几乎不可能再对其进行维护、修理和更换。因此,地面上的工作必须充分、可靠和全面覆盖。

由于航天遥感仪器设备具有高可靠性要求,因此红外探测器不但要具有高灵敏度的特性以外,它的可靠性指标必须满足应用要求。以下是比较突出的有关碲镉汞红外探测器的可靠性研究情况。

1988 年, Honeywell 公司颁布了“碲镉汞红外探测器可靠性技术和失效物理试验计划”,该计划的目的是确定红外探测器在复合压力和环境条件下的失效机理。其试验项目包括温度循环试验、红外烘烤试验等试验。

1991 年 9 月,美国国家标准局(NIST)完成了一份“GOES项目中HgCdTe探测器的可靠性研究”的报告^[16],该报告通过大量的数据积累和统计分析了影响HgCdTe探测器可靠性的主要因素,如电极结构、引线焊接、ZnS钝化膜脱离HgCdTe晶体表面及Hg扩散等。

M.A.Kinch^[17]研究了 0.1eV 碲镉汞光导器件的热浸性能。器件为 $55\mu\text{m} \times 55\mu\text{m}$

的 20 μm 的探测器线列，在 77K 下的截止波长是 12.5 μm 。器件经过 95°C/3 天的热浸后，其性能没有明显的变化；接下来对器件继续进行了 125°C/3 天的热浸，器件性能依然没有明显变化（图 2.2）。

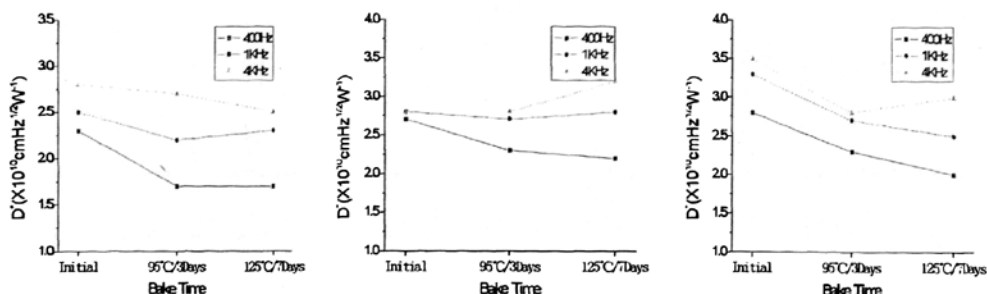


图 2.2 0.1eV 碲镉汞光导器件探测率随热浸温度的变化曲线

Fig 2.2 D* of 0.1eV PC HgCdTe detector vs. bake temperature/time

国内方面，徐春华^[18]研究了 1-3 μm 碲镉汞光伏型探测器的真空热浸，得到 70°C 短时间热浸有助于提高器件的性能和器件的热稳定性；同样温度下较长时间热浸后，少量探测器芯片的材料出现了汞溢出现象，但并没有对器件性能造成大的影响，他认为这可能与器件表面的钝化膜质量有关。钝化膜的好坏有时直接影响了探测器的性能。刘大福从芯片键合工艺、长波光导芯片的低温及室温大电流加速应力和短波光伏芯片的温度加速应力等可靠性方面对星载碲镉汞红外探测器芯片进行了较为系统的研究。^[19]

2.7 小结

碲镉汞器件是应用极广的一种红外探测器，在国防、气象、资源、环境遥感以及医学领域都有极广泛的应用。但由于碲镉汞是一个窄禁带半导体，这种二元系化合物半导体非常复杂、多变和脆弱，它的器件特性很大程度上由半导体表面性质所决定。所以半导体表面钝化层及其介电性质对器件的性能起着重要的常常是决定性的作用。介质膜可以达到稳定的表面性质。在构成器件以及储运和工作过程中不会发生变化，并且可以降低表面复合速率，保持载流子的长寿命。所以，HgCdTe 红外探测器的钝化就显得尤为重要，并且长期以来，一直作为大家研究的重点。星载元器件与地面设备用元器件的重要区别是不可更换。星载器件在真空失重、辐射等空间环境下工作，因此要满足在空间环境下高可靠性长寿命

的要求。为使卫星工作正常，不出现因电子元器件失效出现问题，必须开展评价元器件可靠性和提高元器件可靠性的工作。

参考文献:

- [1] 顾祖毅, 田立林, 富力文, 半导体物理学[M]. 北京:电子工业出版社,1995.
- [2] White A.M. J. Phys. D: Applied Phys. 1981, 14: L1~3.
- [3] M. A. Kinch. Semiconductors and Semimetals, 1981, Vol. 18: 313~384.
- [4] Phys. Rev. Lett. , 16: 797, 1966.
- [5] 物理学简史
- [6]周咏东, HgCdTe探测器芯片钝化介质的生长及其特性研究, 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文
- [7]龚海梅, 碲镉汞表面与界面的研究, 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文
- [8]张新昌, 碲镉汞红外光伏探测器钝化膜界面电学特性研究, 中国科学院上海技术物理研究所硕士学位论文
- [9]Y.Nemirovsky and GBahir "Passivation of mercury cadmium telluride surfaces" J. Vac. Sci. Technol. A7(2), Mar/Apr 1989
- [10]White J K, Musca C A, Lee H C, et al. Hydrogenation of ZnS passivation on narrow-band gap HgCdTe [J]. Applied Physics Letter, 2000, 76(17): 2448-2450.
- [11]Young Ho Kim, Tae Sik Kim, Redfern D A, et al. Characteristics of gradually doped LWIR diodes by hydrogenation [J]. Journal of Electronic Material, 2000, 29(6): 859-864.
- [12]Boieriu P, Grein C H, Velicu S, et al. Effects of hydrogen on majority carrier transport and minority carrier lifetimes in long wavelength infrared HgCdTe on Si[J]. Applied Physics Letter, 2006, 88: 062106.
- [13]Sitharaman S, Raman R, Durai L, et al. Effect of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdZnTe substrates and HgCdTe epitaxial layers[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 285: 318-326.
- [14]乔辉. 碲镉汞光伏型探测器的氢化处理研究[J]. 2007, 26(5):326~328
- [15]《武器装备可靠性和维修性管理规定》. 1993年2月3日, 国防科学技术工业委员会.
- [16]David G.Seler, George G.Harman, Jeremiah R.Lowney, et, al. NIST(U.S),HgCdTe Detector Reliability Study for the GOES Program, NISTIR:4687. Sep. 1991.

[17]M.A.Kinch, S. R. Borrello, A. Simmons. 0.1eV HgCdTe photoconductive detector performance. *Infrared Physics*. Vol 17, P₁₂₇₋₁₃₅ 1977.

[18]徐春华, 1-3 微米碲镉汞 PN 结的真空热浸效应, 中国科学院上海技术物理研究所硕士学位论文

[19]刘大福, 星载碲镉汞红外探测器的可靠性研究, 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文徐春华硕士论文

第三章 碲镉汞探测器的侧面钝化研究

3.1 引言

钝化是制备探测器最关键工艺之一,钝化的目的主要是保护表面不被外界污染和损伤,同时减少表面态密度、表面复合速率。表面钝化问题一直是 III-V 族半导体工艺的难题之一,高的表面态密度和表面复合速率一直制约着 III-V 族半导体的发展,是一个迫切需要解决的问题;与 Si 工艺不同的是,III-V 族半导体的各组成元素的氧化物化学稳定性差,且与半导体界面态密度很大,这都使得用其自身氧化层作为钝化层性能差^[1]。作为窄禁带的 HgCdTe 半导体材料,其表面能带弯曲与带宽在同一量级。HgCdTe 表面易积累、耗尽或反型^[2]。同时,极弱的 Hg-Cd 键使得碲镉汞具有化学和热学的不稳定性。因此,碲镉汞器件性能受表面影响显著。而碲镉汞钝化非常复杂,因为构成元素的化学性质的差异,以及钝化过程中倾向形成电活性缺陷。此外裸露的碲镉汞表面对温度极其敏感,钝化和沉积过程仅限于室温情况,不能通过高温热退火等方式激发电活性。由于生长条件如侧表面不够光滑、离子束刻蚀过程中造成各组分比例失衡等因素,往往表面钝化层生长层较厚,侧面钝化生长层较薄,另外由于腐蚀时,侧表面不光滑,所以侧表面阳极氧化生长的钝化膜均匀性较差,不能保证器件的长时间的稳定性。为了保证器件性能,提高可靠性和稳定性,必须对器件的表面和侧表面采取有效的保护措施即所谓钝化技术,钝化(降低)其对外界环境的敏感性。钝化效果的好坏,直接影响了表面复合,进而影响到探测器的探测率和长期稳定性。

航天遥感对红外探测器的性能及可靠性要求不断提高,随着探测器光敏元面积的逐步缩小,侧面面积所占的比重已经不可忽略。对于长宽均为 $100\ \mu\text{m}$ 的光导探测器,厚度取典型值 $10\ \mu\text{m}$ 的情况下,侧面面积占到表面面积的 20%,对于风云四号卫星长宽为 $56\ \mu\text{m}$ 的光导探测器,厚度仍取 $10\ \mu\text{m}$ 的典型值,侧面面积占到表面面积的 36%,这个比例还是很高的。所以,随着航天遥感对红外探测器的性能及可靠性要求的不断提高,研究碲镉汞器件的侧面钝化技术,从理论和实验上探索如何改善侧面和表面状况,保护表面和侧表面不被外界污染和损伤及减少表面态密度、表面复合速率,提高探测器的性能和稳定性,有十分重要的学术意义和应用价值。

日本宫本惠司^[3]在 SPRITE 型红外传感器一文中报道了, 在碲镉汞上表面、下表面和侧表面同时生长阳极氧化膜, 制备的元器件光敏元大小为 $65\mu\text{m}\times 700\mu\text{m}$, 载流子寿命约为侧表面没有生长阳极氧化膜器件的 2 倍, 响应率约为非侧面钝化器件的 2.5 倍, 探测率约为非侧面钝化器件的 1.5 倍。

国内方面, 昆明物理研究所紫外光照射侧面裸露在外的器件, 发现信号增加的同时, 噪声在减小, 从而致使探测器和响应率的提高, 认为紫外光照射对侧面起到了钝化作用。正是侧面钝化的存在, 引起了器件性能的提高^[4]。

上海技术物理所对侧面钝化工艺的探测器芯片进行了研究, 针对热稳定性做了真空热浸的研究, 并与常规钝化工艺芯片进行了对比。与预期相反, 侧面钝化工艺的芯片的性能并不高, 耐热浸能力也较差^[5]。

本章通过调整工艺步骤的顺序, 进行侧面钝化器件的制备, 可以更好的对比侧面钝化发挥的作用, 并在钝化过程中, 进行磁力搅拌, 让液体流动起来, 力求达到液体可以与器件的侧表面充分的接触, 并补充侧表面周围消耗的溶液, 起到更好的侧面钝化的效果。研究了两种工艺制备的探测器性能。试图从常规器件和侧面钝化器件的各项性能表征的比较, 揭示侧面钝化器件拥有同常规器件一样优良的性能, 并且侧面钝化探测器相比常规钝化探测器有略好一点的光谱。

3.2 常规器件和侧面钝化光导器件模型

光导器件模型如图 3.1, 3.2 所示

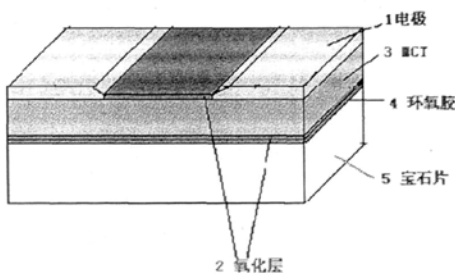


图 3.1 常规器件光导器件

Fig3.1 model of general PC detector

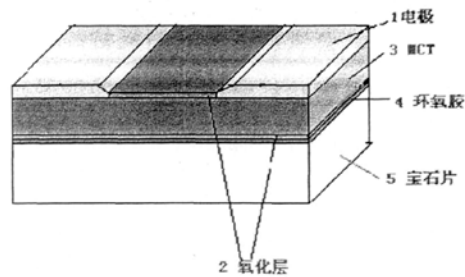


图 3.2 侧面钝化器件

Fig3.2 model of side-passivation PC detector

3.3 工艺流程图

工艺流程图如 3.3 所示：

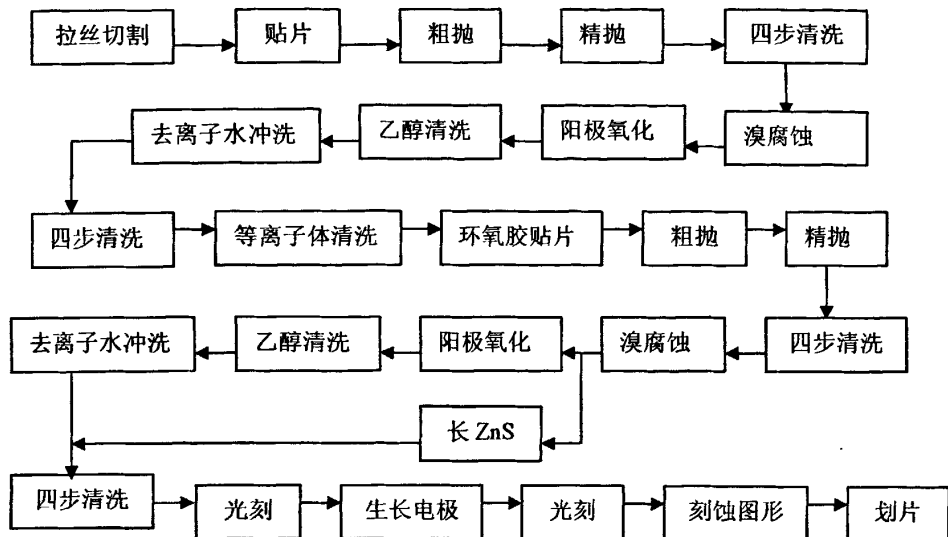


图 3.3 (a) 常规钝化工艺流程图

Fig.3.3 (a) flow chart of general passivation process

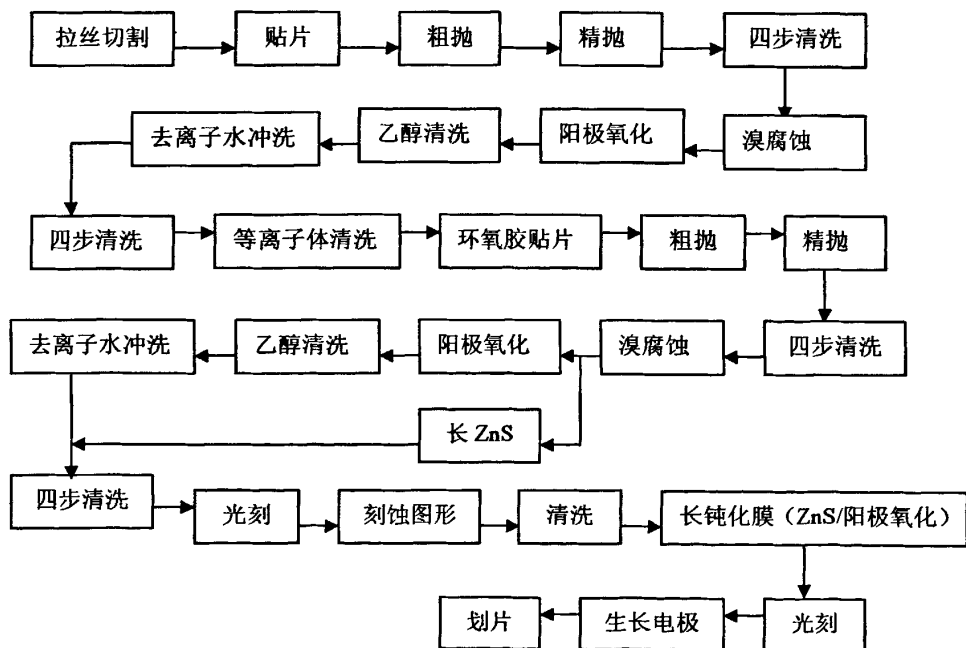


图 3.3(b) 侧面钝化工艺流程图

Fig.3.3 (b) flow chart of side-passivation process

为了保证结果的可比性,同时,在尽量减小切割应力等对材料的影响,将实验片用拉丝切割的方法一分为二。一半用来制备常规器件,另一半制备侧面钝化器件。

3.4 主要工艺过程介绍

1 清洗

为使芯片上的器件功能正常,避免制造过程中的沾污是绝对必要的。沾污主要包括颗粒、金属杂质、有机物沾污、自然氧化层等。颗粒可能引起相邻器件间的短路,电极生长不牢等问题;金属杂质潜伏于器件中,可以在电学测试和运输很久以后沿着器件移动,引起使用过程中的失效;一些有机物的存在使得材料表面清洗不彻底,从而可以使诸如金属杂质之类的沾污在清洗之后仍完整留着碲镉汞表面;自然氧化层不够致密,引起材料在潮湿的环境中被氧化,同时,自然氧化层也包含了一些金属杂质。

因此,半导体工艺制造中对界面的清洁度要求比较高。为此,本实验采用三氯甲烷(热液)一乙醚一丙酮(热液)一乙醇(热液),分别浸泡5分钟后,用棉花拖洗干净,再用MOS级乙醇清洗。同时,贴片前,要用等离子体清洗宝石片表面,尽量做到尽可能的高洁净。

2 刻蚀

刻蚀是用化学或物理方法有选择地从硅片表面去除不需要的材料的过程。刻蚀的基本目标是在涂胶的材料上正确的复制掩模图形。半导体制造中有两种基本的刻蚀工艺:干法刻蚀和湿法腐蚀。干法刻蚀有图形转移精度高、各向异性、可控性好等优点,但是干法刻蚀会造成材料晶格损伤,使器件性能降低^[6]。湿法腐蚀一般为各向同性,其缺点是掩蔽层下面有横向钻蚀现象,并且有颗粒污染,就会导致腐蚀图案的分辨率降低,优点是对腐蚀后的表面不产生损伤^[7]。通常刻蚀的要求包括五个方面:高选择比、可接受的产能的刻蚀速率、好的侧壁剖面控制、好的均匀性、低的器件损伤和宽的工艺制造窗口^[8]。选择比,即用两种不同材料刻蚀速率比来描述图形转移中各层材料的相互影响,在器件结构中常含有多层不同的材料形成的薄膜需要刻蚀,为严格控制每一层刻蚀图形的转移精度和避免对其他各层的刻蚀影响,需要控制每层的刻蚀速率。

结合材料性质及湿法腐蚀和干法刻蚀的优点,对于侧面钝化器件,本文采用干法刻蚀和湿法腐蚀相结合的方法制备碲镉汞光导探测器。首先常规工艺光刻,然后用 Ar^+ 离子干法刻蚀出器件图形,接着湿法化学腐蚀 40s。这样既可提高光敏面的图形保真度,又可消除因 Ar^+ 离子刻蚀而形成的侧面损伤。腐蚀前后用 Sirion 200 扫描电镜拍摄照片如图 3.4 (腐蚀 30s 图)。扫描电镜 SEM 是通过一聚焦电子束在样品表面微区中进行行、帧扫描,电子束激发的样品表面二次电子由电子检测器探测输出进行视频放大,再现出样品表面形貌。因此要得到好的图像照片,要求样品有一定的导电能力。

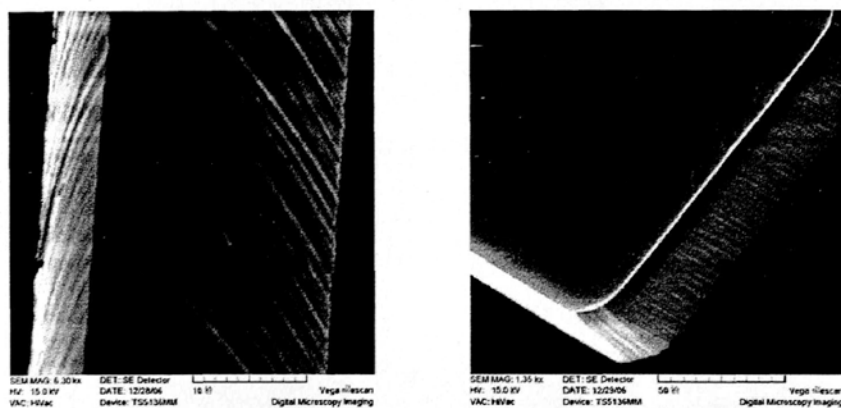


图 3.4 (a) 腐蚀前 SEM 图

(b) 腐蚀 30S 后 SEM 图

Fig.3.4 SEM before and after chemically etched 30s with 2% bromine in-ethanol solution

扫描电镜图可看出:离子束刻蚀后,侧表面留下了明显的凹凸沟壑和刻蚀损伤。用 2% 溴乙醇溶液腐蚀损伤层后,侧表面明显变光滑,有效的抚平了刻蚀痕迹,去除了刻蚀工艺对侧面引入的损伤,也有效缓和了刻蚀带来的凹凸沟壑,这有利于侧面得到较好的钝化。但溴乙醇腐蚀的同时,也使得表面和侧表面存在着钻蚀(如图 3.5)。

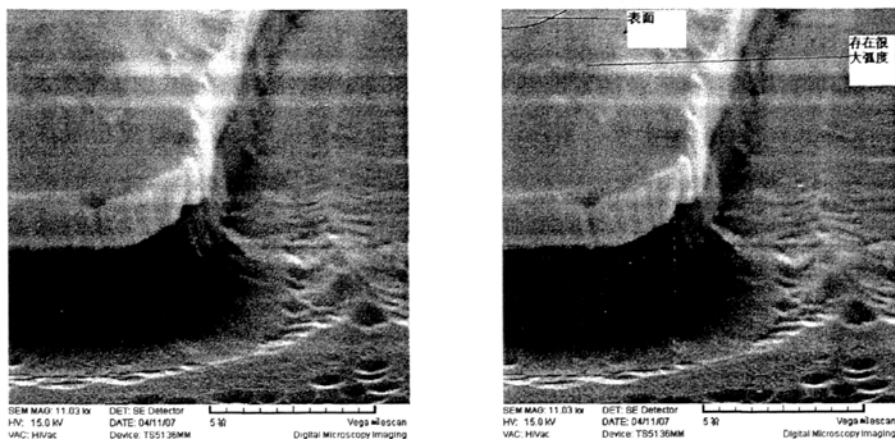


图 3.5 腐蚀后钻蚀情况

Fig.3.5 corroded condition after erosion

显微镜下，实际测量侧面钝化器件光敏面缩小典型值是 $8\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ，可见，无论是 SEM 扫描电镜图像还是实际测量值都显示，溴乙醇腐蚀后，都会使得光敏元面积缩小，这将导致光导器件探测率测量值低于实际值。

3 钝化

探测器表面复合的存在是限制多元光导器件最终性能的主要机构。表面复合将导致稳态过剩载流子总数的减少。所以，器件制备工艺中如何控制和降低探测器表面的复合速率是光导工艺的首要任务。要降低表面复合，首先在晶片减薄抛光过程中，保证晶片表面接近无损伤的情况下，然后在晶体表面增加一层介质钝化膜，减少外界对晶片表面接近无损伤，同时减少外界对晶片表面的沾污以及稳定晶片界面状态，从而降低表面复合，提高光生载流子寿命。

现在采用的钝化工艺为磁力搅拌阳极氧化法和热蒸发 ZnS 。

阳极氧化是目前比较成熟的一种钝化方法。因其方法简便，重复性好被广泛应用于碲镉汞光导探测器的钝化，性能尚佳。阳极氧化是目前应用极为广泛的钝化技术，但是可能会使表面组分以及主元素价态变化，影响其电学性能^[9]。阳极氧化属电化学方法。MCT为阳极，石墨为阴极。电解液为 0.1M的KOH溶液（90%乙二醇+10%去离子水）。在恒流—恒压条件下，采用磁力搅拌的方法进行氧化，电流密度为 $170\mu\text{Acm}^{-2}$ 。生成的氧化膜呈蓝色，厚度在 80~100nm范围内^[10]。

硫化锌介电常数 $\epsilon = 7.45$ ，反射系数 $n = 2.15 (1\mu\text{m})$ ，带宽 $E_g = 3.6\text{eV}$ ，远

大于碲镉汞的带宽。在新腐蚀的碲镉汞表面可形成高质量界面，低的固定电荷。在器件工艺过程中，粘附会出现问题并影响界面电学性质。而新鲜 MCT 表面 ZnS 的粘附较好。本实验采用热蒸发法生长 150nm 厚度 ZnS。对于 ZnS，第二章中已介绍，在此不再赘述。

3.5 碲镉汞常规器件和侧面钝化器件性能表征

本章实验中，除常温电阻外（在常规电阻一节有说明）制备常规和侧面钝化碲镉汞红外探测器芯片材料号为 sml9647-07，霍尔测量的电学参数及根据 FTIR（傅立叶光谱仪）确定的碲镉汞晶片的组分及截止波长如表 3.1 所示。

对于晶片材料，组分采用 Micklethwaite 的经验公式^[11]计算可得：

$$x_0 = 0.07901 + 1.101 \cdot 10^{-4} Zn - 6.179 \cdot 10^{-9} Zn^2 \quad (3.1)$$

其中，Zn 为最大透过率的 1/e 处作一切线的横坐标截距， $Zn = 1/eZITCO$ ，d 为样品厚度，以 μm 为单位。则碲镉汞样品的组分为：

$$x = x_0 + (1.038 \cdot 10^{-2} - 1.165 \cdot 10^{-6} Zn) \left[\frac{\ln(d/500)}{1 + x_0} \right] \quad (3.2)$$

截止波长通过 J.M.Chu 和 D.Y.Tang 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 禁带宽度与组分 x 和温度 T 关系的经验公式计算得出^[12]：

$$E_g(x, T) = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2) \cdot 10^{-4} T + 0.35x^4 \quad (3.3)$$

任意温度下 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 晶片的截止波长 λ_c ：

$$\lambda_c = \frac{1.24}{E_g} (\mu m) \quad (3.4)$$

表 3.1:

材料编号 sml9647-07		
电子浓度	77K	4.16E+14 (cm ⁻³)
	室温	3.43E+16 (cm ⁻³)
电阻率	77K	1.31E-1 (Ω/cm)
	室温	1.78E-2 (Ω/cm)
迁移率	77K	1.16E+5 (cm ² /Vs)
	室温	1.03E+4 (cm ² /Vs)
λ_c		11.14 (μm)
x		0.19

此晶片采用阳极氧化的钝化方法。从此材料制备的常规器件取 2 只, 标号为 V、W; 侧面钝化器件取 2 只, 标号为 X、Y, 共计 16 像元不同面积型号的探测器芯片, 进行性能比较。不同像元在图中位置记录如表 3.2 所示:

表 3.2 像元在器件中位置

Tab.3.2 the location of pixel in the detector

常规钝化 (杜瓦 3)				侧面钝化 (杜瓦 4)			
V		W		X		Y	
光敏元面积	像元编号	光敏元面积	像元编号	光敏元面积	像元编号	光敏元面积	像元编号
$50 \times 50 \mu\text{m}$	1	$50 \times 50 \mu\text{m}$	9	$50 \times 50 \mu\text{m}$	1	$50 \times 50 \mu\text{m}$	9
$50 \times 50 \mu\text{m}$	2	$50 \times 50 \mu\text{m}$	10	$50 \times 50 \mu\text{m}$	2	$50 \times 50 \mu\text{m}$	10
$100 \times 100 \mu\text{m}$	3	$100 \times 100 \mu\text{m}$	11	$100 \times 100 \mu\text{m}$	3	$100 \times 100 \mu\text{m}$	11
$100 \times 100 \mu\text{m}$	4	$100 \times 100 \mu\text{m}$	12	$100 \times 100 \mu\text{m}$	4	$100 \times 100 \mu\text{m}$	12
$200 \times 200 \mu\text{m}$	5	$200 \times 200 \mu\text{m}$	13	$200 \times 200 \mu\text{m}$	5	$200 \times 200 \mu\text{m}$	13
$200 \times 200 \mu\text{m}$	6	$200 \times 200 \mu\text{m}$	14	$200 \times 200 \mu\text{m}$	6	$200 \times 200 \mu\text{m}$	14
$400 \times 400 \mu\text{m}$	7	$400 \times 400 \mu\text{m}$	15	$400 \times 400 \mu\text{m}$	7	$400 \times 400 \mu\text{m}$	15
$400 \times 400 \mu\text{m}$	8	$400 \times 400 \mu\text{m}$	16	$400 \times 400 \mu\text{m}$	8	$400 \times 400 \mu\text{m}$	16

八元器件各像元按面积从小到大排列如图 3.6 所示:

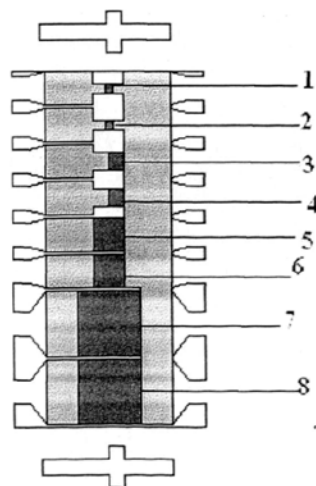


图 3.6 八元器件像元排列情况

Fig.3.6 the pixel array of detector

3.5.1 黑体测量系统

黑体性能测试时黑体温度为 500K，黑体出射口径 0.8cm，测试距离 30cm。

测试系统如图 3.7:

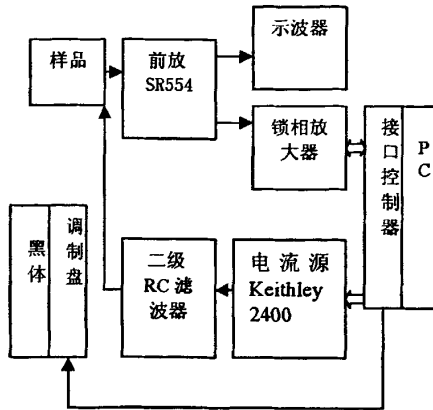


图 3.7 碲镉汞红外探测器黑体性能测试装置图

Fig. 3.7 Schematic of HgCdTe black body performance measurement

3.5.2 常温电阻和低温电阻

器件电阻是光导 HgCdTe 探测器制备过程和性能检测中的重要测量参数。器件电阻反映了器件的导通和电极接触的状况，综合反映了材料的输运特性。

由于本实验中所用的长波碲镉汞探测器为光导器件，所以，电阻测量仪器均为万用表，不够精确，但可以粗略的表征性能。

器件编号 1-8 代表器件(Q、L)中的 8 元，面积从小到大排列依次为 $50 \mu\text{m}$ ， $50 \mu\text{m}$ ， $100 \mu\text{m}$ ， $100 \mu\text{m}$ ， $200 \mu\text{m}$ ， $200 \mu\text{m}$ ， $400 \mu\text{m}$ ， $400 \mu\text{m}$ ；器件编号 9-16 代表器件(R、M) 中的 8 元，面积排列同 Q、L；器件编号 17-24 代表器件(S、N) 中的 8 元，面积排列同 Q、L；器件编号 25-32 代表器件(T、P) 中的 8 元，面积排列同 Q、L。Q、R、L、M 的材料编号为 sm12004-50，材料的组分 x 为 0.2192， λ_0 值为 10.87，采用阳极氧化的钝化方法。S、T、N、P 的材料编号为 sm19543-16，材料的组分 x 为 0.2195， λ_0 值为 10.83，采用热蒸发 ZnS 钝化的方法。

常温电阻测量结果如图 3.8 所示：

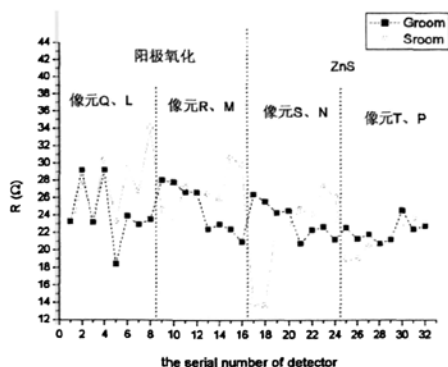


图 3.8 常规和侧面钝化碲镉汞探测器的常温电阻比较

Fig.3.8 the comparison of resistance at room temperature between general detectors and detectors with side-passivation

其中, Groom 代表常规器件室温下测量电阻, Sroom 代表侧面钝化器件在室温下测量电阻。

低温电阻测量结果如图 3.9 所示:

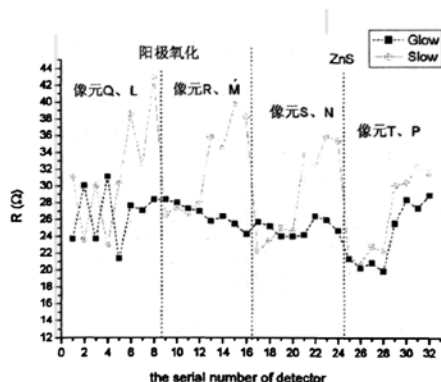


图 3.9 侧面钝化器件和常规器件的低温电阻比较

Fig.3.9 the comparison of low temperature resistance between general detectors and detectors with side-passivation

其中, Glow 代表常规器件液氮温度下测量电阻, Slow 代表侧面钝化器件在液氮温度下测量电阻值。

图 3.8 和 3.9 中,统计结果表明,侧面钝化器件的电阻高于常规器件的电阻。尤其对于低温下,侧面钝化红外探测器电阻明显高于常规钝化红外探测器,有利

于探测器整体性能的提高。

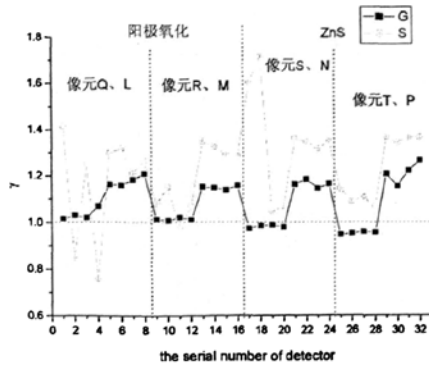
长波HgCdTe 光导探测器液氮温度电阻和室温电阻比值 γ 可以初步判断器件的性能, 昆明物理所研究了5772 个长波HgCdTe 光导探测器液氮温度电阻和室温电阻比值 γ 与探测率的关系, 发现在满足 $\gamma > 1$ 的样品中, 三分之二是 $D_b^* \geq 1.0 \times 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ 的器件^[8]。不考虑表面电导的影响, 对 n 型HgCdTe 材料, 器件总电阻 R_z 与光敏区有效电阻 R_{err} 之间的关系为

$$R_z = k R_{\text{err}} = k \frac{L}{wd} \frac{1}{n_e \mu_e} \quad (3.5)$$

式(3.5) 中 k 为一常数因子, L 、 w 、 d 分别为器件的长、宽和厚, n_e 为材料的热平衡电子浓度, μ_e 为电子迁移率。若忽略材料的热膨胀, 可得器件液氮温度电阻 R_{zN} 和室温电阻 R_{zR} 之比 γ 为

$$\gamma = \frac{R_{zN}}{R_{zR}} = \frac{n_{eR} \mu_{eR}}{n_{eN} \mu_{eN}} \quad (3.6)$$

式(3.6) 中带角标 N 和 R 的电学参数分别是HgCdTe 材料在液氮温度和室温时的电学参数。HgCdTe 材料非平衡态输运与平衡态输运是相关的。从室温到液氮温度时, 正常HgCdTe 材料载流子机构从本征激发转变为杂质导电, n_e 从 10^{16} cm^{-3} 降到 10^{14} cm^{-3} ^[13]; 声子散射减小, 使 μ_e 从 $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 增加到 $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 使材料的 $n_{eR} \mu_{eR} > n_{eN} \mu_{eN}$, 故有 $\gamma > 1$; 当杂质浓度高到使 n_e 从 10^{16} cm^{-3} 降低到 10^{15} cm^{-3} , 在HgCdTe 材料中, 50K 以下杂质散射才起主要作用; 如果 n_e 减少比 μ_e 的增加慢或相等, 则有 $n_{eR} \mu_{eR} \leq n_{eN} \mu_{eN}$, 因而器件有 $\gamma \leq 1$ 。 n_e 高会降低非平衡少数载流子寿命, 恶化材料的非平衡输运特性, 所以材料有好的平衡态输运特性才会有好的非平衡态输运特性。由于器件 γ 值反映了材料平衡态输运特性, 而器件性能又与此相关, 所以可将其作为衡量HgCdTe探测器性能的一种方式。为了更直观的看出 γ 值大小, 图3.8、3.9采用了相同坐标。关于 γ 值见图3.10所示。其中, G代表常规器件, S代表侧面钝化器件。

图 3.10 侧面钝化和常规钝化器件的 γ 值图Fig.3.10 γ of general detector and side-passivation detector

图中显示，侧面钝化碲镉汞红外探测器的 γ 值远远大于常规钝化器件的 γ 值。统计结果表明，常规器件中，32 个像元，有 8 个像元的 $\gamma < 1$ ；侧面钝化器件的 32 个像元中，有 3 个像元的 $\gamma < 1$ 。而常规器件与侧面钝化器件的比较中，有 3 个侧面钝化像元出现了反常的 γ 值小于 1，且小于常规钝化的像元，除此以外，侧面钝化后，像元的 γ 值都明显大于常规钝化的器件。可见，从电阻的测量情况来看，侧面钝化有提高器件的性能的趋势。

3.5.3 信号和噪声

侧面钝化和常规钝化的碲镉汞红外探测器的信号和噪声比较如图 3.11、3.12:

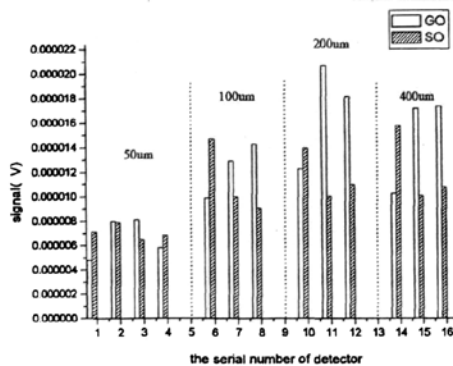


图 3.11 常规和侧面钝化的碲镉汞红外探测器的信号比较

Fig.3.11 the comparison of signal between general detectors and detectors with side-passivation

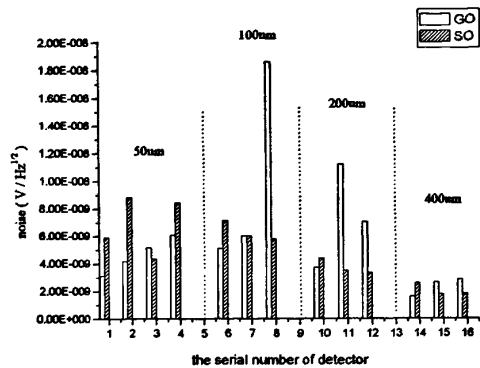


图 3.12 常规和侧面钝化碲镉汞红外探测器的噪声比较
Fig.3.12 the comparison of noise between general detectors and detectors with side-passivation

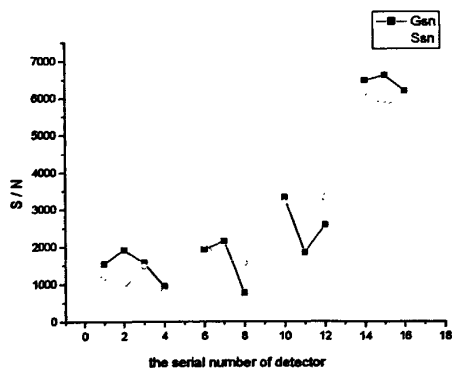


图 3.13 常规和侧面钝化碲镉汞红外探测器的信噪比
Fig.3.13 the S/N of detector

采用阳极氧化钝化的方式，侧面钝化的碲镉汞探测器相比常规器件，信号有了明显的增加。这说明侧面钝化大大降低了侧面的界面态密度，从而降低了少子复合速度，提高了响应信号。信号增大的同时，噪声也在增大。而采用ZnS钝化的方式，制备的侧面钝化碲镉汞探测器信号在减小，噪声也在减小。所以，侧面钝化在信噪比方面对整体性能是没有什么贡献的。

3.5.4 响应率和探测率

侧面钝化和常规钝化的碲镉汞红外探测器的响应率和探测率比较如图 3.14、

3.15 所示:

图中显示: 不论是小光敏元器件还是大光敏元器件, 侧面钝化后, 红外器件的响应率平均比常规器件的响应率要高出几倍甚至一个数量级。侧面钝化后, 侧面由于离子束刻蚀引入的损伤有所减少, 缺陷等复合中心也大大减少, 侧表面的复合大大减少, 提高了光生载流子寿命, 有效提高了器件的光-电转换效能, 大大提高了响应率。

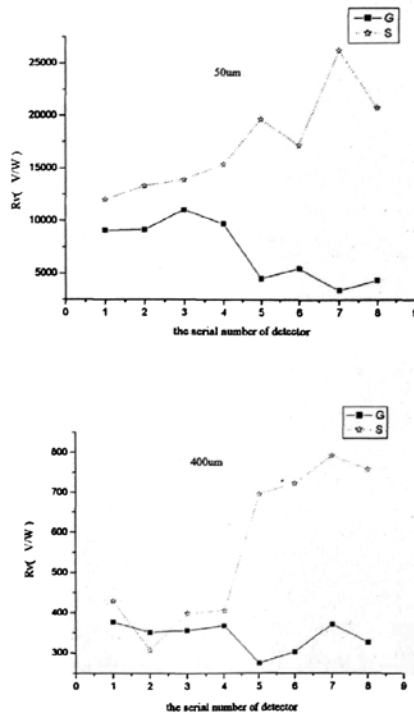


图 3.14 常规器件和侧面钝化器件的响应率比较

Fig.3.14 the comparison of responsivity between general detectors and detectors with side-passivation

根据汤定元《光电器件概论》

$$D^* = \frac{Ad^{1/2}}{NEP} \quad (3.7)$$

$$NEP = \frac{\Phi_s}{V_s / N\nu(\nu)} \quad (3.8)$$

$$\Phi_s = \frac{\sigma(T_b^4 - T_0^4)A_b A_d}{2^{3/2} \pi L^2} \quad (3.9)$$

得出：

$$D^* = \frac{2^{3/2} \pi L^2}{\sigma(T_b^4 - T_0^4)A_b} * \frac{V_s}{N_v(\nu)A_d^{1/2}}$$

上式中，可以看出，对于器件，信噪比是一个测量值，在给定器件中，不考虑周围环境的影响，信噪比是一个定值，而对于计算值 D^* 是与输入面积有关的。在计算 D^* 时，为了方便起见，输入的面积是一个理论值（理想值），而实际的面积是变小的。器件成形后，测量 50 μm 器件面积缩小典型值是 8 μm ，缩小 13%，从而 D^* 下降 13%。这才是比较接近的 D^* 值。

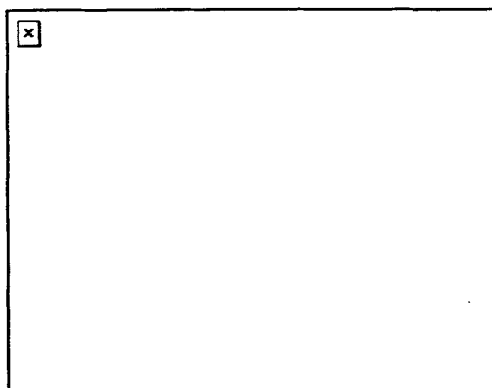


图 3.15 常规和侧面钝化器件的探测率比较

Fig.3.15 the comparison of detectivity between general detectors and detectors with side-passivation

图 3.15 显示，侧面钝化后器件的探测率要相当或者略差于常规钝化的器件，但总体来看，侧面钝化器件的探测率水平在不加冷屏的情况下，有的器件探测率也可以达到 $1.6 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ，对于侧面钝化器件进一步研究，并能成功应用于卫星，是一件很有希望的事情。

3.6 响应谱测试

响应光谱测试设备图如图 3.16 所示：

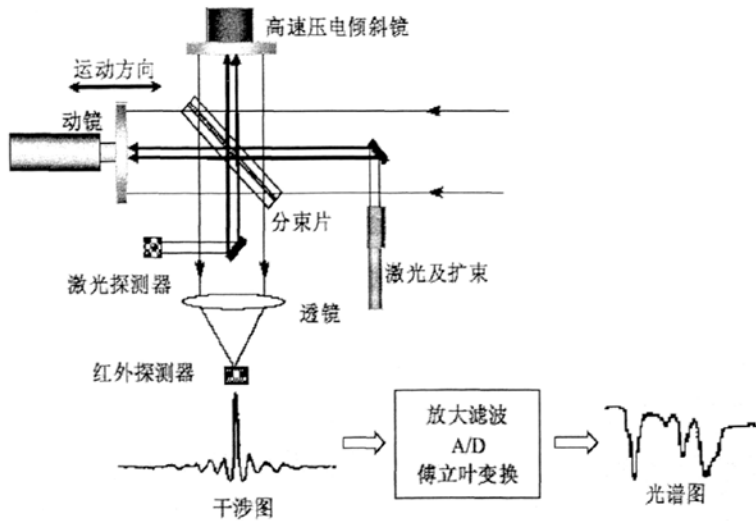


图 3.16 傅立叶光谱仪

Fig.3.16 the Fourier optical spectrometer

本实验中, 选取 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 、 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 、 $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ 光敏元的常规钝化红外探测器像元各 8 个 (其中, 采用阳极氧化钝化的 4 个, 硫化锌钝化的像元 4 个), 侧面钝化的碲镉汞红外探测器像元各 8 个 (同样的, 采用阳极氧化钝化的 4 个, 硫化锌钝化的像元 4 个), 共计 $4 \times 8 + 4 \times 8 = 64$ 个进行测试。图 3.17、3.18 是从测量光谱中选取的具有典型的光谱。(阳极氧化和硫化锌钝化的器件各选两个)

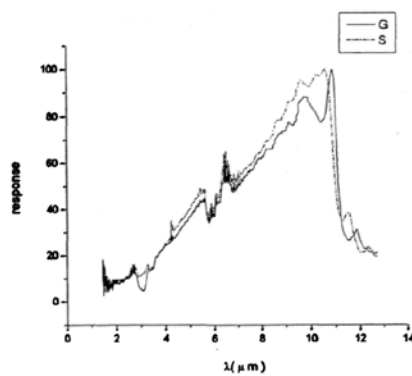
图 3.17 $50\ \mu\text{m}$ 常规和侧面钝化碲镉汞探测器光谱响应图 (阳极氧化)

Fig.3.17 the comparison of spectral response between general detectors and detectors with side-passivation (anodization)

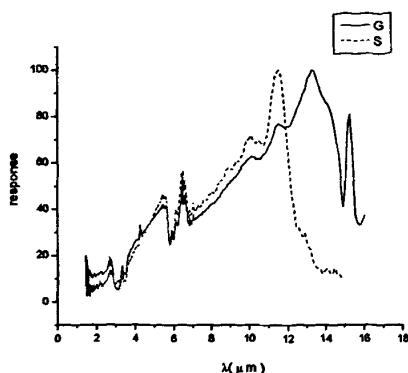


图 3.18 50 μm 常规和侧面钝化碲镉汞探测器光谱响应图 (硫化锌钝化)

Fig.3.18 the comparison of spectral response between general detectors and detectors with side-passivation (ZnS)

图中, G 代表常规钝化的器件、S 代表侧面钝化器件。对于阳极氧化和硫化锌钝化的器件都有, 常规器件出现了双峰现象, 而侧面钝化器件的双峰现象得到了明显的改善。这也为风云四号卫星用探测器组件光谱的定量化研究提供了良好的依据。

统计结果表明, 无论从光谱形状, 还是从截止特性上, 侧面钝化探测器的光谱响应优于常规钝化。

3.7 小结

钝化是制备探测器最关键工艺之一, 钝化的目的主要是保护表面不被外界污染和损伤, 同时减少表面态密度、表面复合速率。同时, 极弱的 Hg-Cd 键使得碲镉汞具有化学和热学的不稳定性。因此, 碲镉汞器件性能受表面影响显著。由于生长条件如侧表面不够光滑、离子束刻蚀过程中造成各组分比例失衡等因素, 往往表面钝化层生长层较厚, 侧面钝化生长层较薄, 另外由于腐蚀时, 侧表面不光滑, 所以侧面阳极氧化生长的钝化膜均匀性较差, 不能保证器件的长时间的稳定性。为了保证器件性能, 提高可靠性和稳定性, 必须对器件的表面和侧面采取有效的保护措施即所谓钝化技术, 钝化(降低) 对外界环境的敏感性。

航天遥感对红外探测器的性能及可靠性要求不断提高。随着探测器光敏元面积逐步缩小, 侧面面积所占的比重已经不可忽略, 侧面裸露在大气中, 很容易

被氧化掉，热稳定性很差，抗辐射能力也不强，同时，离子束刻蚀后的侧面，引入了众多的缺陷和大量的复合中心，导致载流子寿命和响应率很低，严重的降低了器件的性能。因此，在碲镉汞红外探测器的钝化过程中，不但在碲镉汞的上表面和下表面，同时在侧表面也进行湿法腐蚀和阳极氧化，这可以有效的去除缺陷，延长载流子的寿命，进而增加了器件的寿命和提高了器件的性能。所以，研究碲镉汞器件的侧面钝化技术，从理论和实验上探索如何改善侧面和表面状况，保护表面和侧表面不被外界污染和损伤及减少表面态密度、表面复合速率，提高探测器性能和稳定性，有十分重要的学术意义和应用价值。

本章通过调整工艺步骤的顺序，进行侧面钝化器件的制备，可以更好的对比侧面钝化起到的作用，并在钝化过程中，进行磁力搅拌，让液体流动起来，力求达到液体可以与器件的侧表面充分的接触，并补充侧表面在氧化过程中周围消耗的溶液，起到更好的侧面钝化的效果。本文研究了两种工艺制备的探测器性能。对于采用阳极氧化的器件，常温电阻、低温电阻都有不同程度的增加；信号增大，同时噪声也在增大，信噪比的统计结果表明，侧面钝化后，同常规钝化相差不多，并没有有效的改善信噪比；侧面钝化器件的响应率相比常规钝化器件，有几倍甚至一个数量级的增加；侧面钝化器件的探测率要相当或者略差于常规钝化的器件，但总体来看，侧面钝化器件的探测率水平在不加冷屏的情况下，有些器件(1/4)探测率也可以达到 $1.6 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ，这对于侧面钝化器件进一步研究，并能成功应用于卫星，是一件很有希望的事情。

从测量的响应光谱来看，侧面钝化探测器相比常规钝化探测器有略好一点的光谱。无论是光谱形状，还是截止特性，都表明侧面钝化探测器的光谱响应优于常规钝化。这也为风云四号卫星用探测器组件光谱的定量化研究提供了良好的依据。

参考文献:

- [1] G Eftekhari, Eletrical properties of sulfur-passivated III-V compound devices, Vacuum, 2002, 67: 81-90.
- [2] 赵军, 碲镉汞新型钝化膜---碲化镉, 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文.
- [3] 宫本恵司, 山形敏男等, SPRITE 型赤外センサ, 赤外線技術.第 15 号, 19—24 (1989) .
- [4] 史衍丽 陈铁金等, 短波紫外光照射对 n 型碲镉汞探测器的影响[J],1997, 16(6): 443-447
- [5] 刘大福, 星载碲镉汞红外探测器的可靠性研究, 中国科学院上海技术物理研究所博士学位论文
- [6] van der Drift E, Cheung R, Zijlstra T, Dry etching and induced damage, Microelectron. Eng., 1996, 32: 241-246.
- [7] 李拂晓, 杨乃彬, Post G, 等, 一种实用的磷化铟 MM IC 背面工艺技术, 半导体学报, 2001, 22(12): 1497-1450.
- [8] Michael Quirk 等, 半导体制造技术, 2006, 404-437.
- [9] 朱惜辰.碲镉汞探测器的表面钝化[J].红外技术, 2001, 23(3):9-12.
- [10] 翟树礼.碲镉汞表面钝化层研究[J],红外与激光技术,1995,24(1):17-21
- [11] Micklethwaite W. F. H, J. Appl. Phys. 63, 2382 (1998)
- [12] Chu J, Xu S and Tang D, Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 1064
- [13] 姚英, 梁宏林. 光导 HgCdTe 探测器电阻和性能的关系. 红外与毫米波学报, 1996 115 (3) : 195

第四章 碲镉汞侧面钝化器件的可靠性

4.1 引言

我国下一代先进航天遥感系统对短波器件可靠性的要求越来越高。航天红外探测器不但具有其光电探测器的共性,同时针对其应用的特点,它的可靠性工作有其特有的方面。最显而易见的其中之一是不可维护性,作为航天光电设备的核心元部件之一,被发射升空后,就几乎不可能再对其进行维护、修理和更换。因此,地面上的可靠性工作必须充分和全面。

由于航天遥感仪器设备具有高可靠性要求,因此红外探测器不但要具有高灵敏度的特性以外,它的可靠性指标必须满足应用要求,首先,探测器在运行中,有一个升温去污染的过程,所以航天遥感用器件有良好的热稳定性,有利于器件的正常工作,再者,升空后,要面对来自宇宙的各种各样的辐射,所以,研究红外探测器的稳定性就变得非常重要。

1988年,Honeywell公司颁布了“碲镉汞红外探测器可靠性技术和失效物理试验计划”,该计划的目的是确定红外探测器在复合压力和环境条件下的失效机理。其试验项目包括温度循环试验、红外烘烤试验和复合压力试验。

M.A.Kinch^[1]研究了0.1eV碲镉汞光导器件的热浸性能。器件为 $55\mu\text{m}\times 55\mu\text{m}$ 的20元的探测器线列,在77K下的截止波长是 $12.5\mu\text{m}$ 。器件经过95℃/3天的热浸后,其性能没有明显的变化;接下来对器件继续进行了125℃/3天的热浸,器件性能依然没有明显变化。

国内方面,徐春华^[2]研究了1-3 μm 碲镉汞光伏型探测器的真空热浸,得到70℃短时间热浸有助于提高器件的性能和器件的热稳定性;同样温度下较长时间热浸后,少量探测器芯片的材料出现了汞溢出现象,但并没有对器件性能造成大的影响,他认为这可能与器件表面的钝化膜质量有关。钝化膜的好坏有时直接影响了探测器的性能。

国内外对于侧面钝化器件的稳定性研究未曾有报道。本章通过对常规侧面器件和侧面钝化器件的热稳定性的比较研究了侧面钝化器件的热稳定性;对紫外光照射也做了些研究,研究紫外光对常规器件和侧面钝化器件的影响如何,同时,用来证明紫外光是否能起到钝化的作用。

为了比较两种工艺方式制备的探测器热稳定性,做了热浸实验,比较热浸后

常规和侧面钝化的性能变化及不同面积侧面钝化碲镉汞红外探测器的性能变化；并用紫外光照射两种探测器，试图从侧面钝化器件和常规器件的热稳定性变化及面积大小不同的光敏元探测器的性能变化对比，从热浸对截止光谱的影响及紫外光照射方面对常规和侧面钝化的探测率影响比较方面，得出侧面钝化，有利于热稳定性的提高，有利于器件的可靠性提高。

4.2 侧面钝化器件的热稳定性

4.2.1 热浸实验

烘箱调节好温度，稳定半小时后，将杜瓦抽真空置于烘箱中烘烤，同时，用温度计监测温度。烘烤中发现，85℃以上时，有 Hg 溢出现象（截止波长变短）。所以，对于性能的讨论仅限于 70℃~85℃，90℃及以上不再考虑。烘烤温度依次为：70℃（16h）、70℃（16h）、75℃（16h）、80℃（16h）、85℃（16h）

温度变化梯度图如图 4.1 所示：

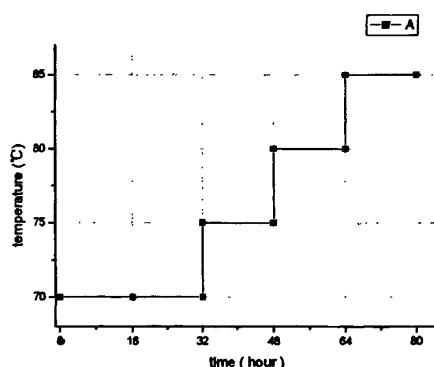


图 4.1 热浸温度变化图

Fig.4.1 the temperature of hot dipping

测量设备为傅立叶光谱仪（见图 3.13）

对材料编号为sm12004-50，材料的组分x为 0.2192， λ_c 值为 10.87，采用阳极氧化的钝化方法及sm19543-16，材料的组分x为 0.2195， λ_c 值为 10.83，采用热蒸发ZnS钝化方法的两块晶圆片，各选取八元器件侧面钝化器件和常规器件 4 只。材料的电学性能和截止波长如表格 4.1 所示，不同像元在图中位置记录如表 4.2 所示：

表 4.1 材料的电学性能和截止波长

Tab.4.1 the electrical characteristic and cut-off wavelength of material

材料编号		sml2004-50 (阳极氧化)	sml9543-16 (硫化锌)
电子浓度	77K	4.78E+14 (cm ⁻³)	4.98E+14 (cm ⁻³)
	室温		3.72E+16 (cm ⁻³)
电阻率	77K	1.38E-1 (Ω/cm)	1.33E-1 (Ω/cm)
	室温		2.13E-2 (Ω/cm)
迁移率	77K	9.56E+4 (cm ² /Vs)	9.52E+4 (cm ² /Vs)
	室温		7.95E+3 (cm ² /Vs)
λ _c		10.87 (μm)	10.83 (μm)
x		0.2192	0.2195

表 4.2 像元在器件中位置

Tab.4.2 the location of pixel in the detector

材料编号		常规钝化 (杜瓦 1)		侧面钝化 (杜瓦 2)	
	器件编号	Q	R	L	M
	光敏元面积	像元编号	像元编号	像元编号	像元编号
sml2004-50 (阳极氧化)	50×50 μm	1	9	1	9
	50×50 μm	2	10	2	10
	100×100 μm	3	11	3	11
	100×100 μm	4	12	4	12
	200×200 μm	5	13	5	13
	200×200 μm	6	14	6	14
	400×400 μm	7	15	7	15
	400×400 μm	8	16	8	16
	器件编号	S	T	N	P
	光敏元面积	像元编号	像元编号	像元编号	像元编号
sml9543-16 (ZnS)	50×50 μm	17	25	17	25
	50×50 μm	18	26	18	26
	100×100 μm	19	27	19	27
	100×100 μm	20	28	20	28
	200×200 μm	21	29	21	29
	200×200 μm	22	30	22	30
	400×400 μm	23	31	23	31
	400×400 μm	24	32	24	32

4.2.2 结果与讨论

1 常温电阻和低温电阻

常温电阻如图 4.2 所示：其中，(a) A 代表初测常温电阻，B 代表热浸 85 摄氏度后常温电阻；1—4 采用阳极氧化法钝化：1, 2 为 Q 器件上的像元；3, 4 为 R 器件上的像元。5—8 采用 ZnS 钝化：5, 6 为 S 器件上的像元；7, 8 为 T 器件上的像元。

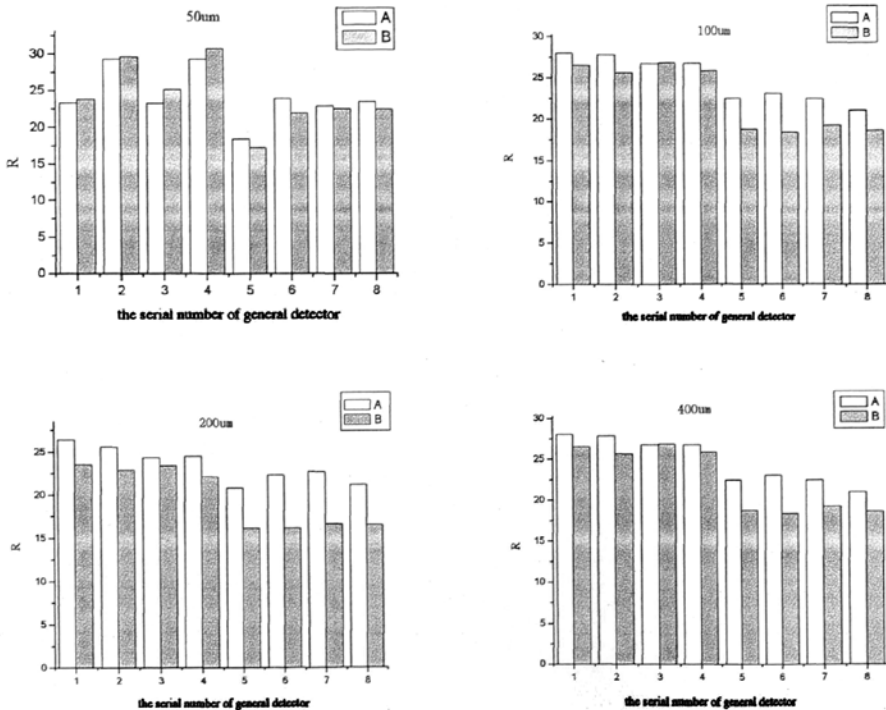


图 4.2 (a) 常规钝化器件不同光敏元热浸前后常温电阻变化

Fig.4.2 (a) resistance of detectors at room temperature before and after the hot-dip

(b) A 代表初测常温电阻，B 代表热浸 85 摄氏度后常温电阻；1—4 采用阳极氧化法钝化：1, 2 为 L 器件上的像元；3, 4 为 M 器件上的像元。5—8 采用 ZnS 钝化：5, 6 为 N 器件上的像元；7, 8 为 P 器件上的像元。

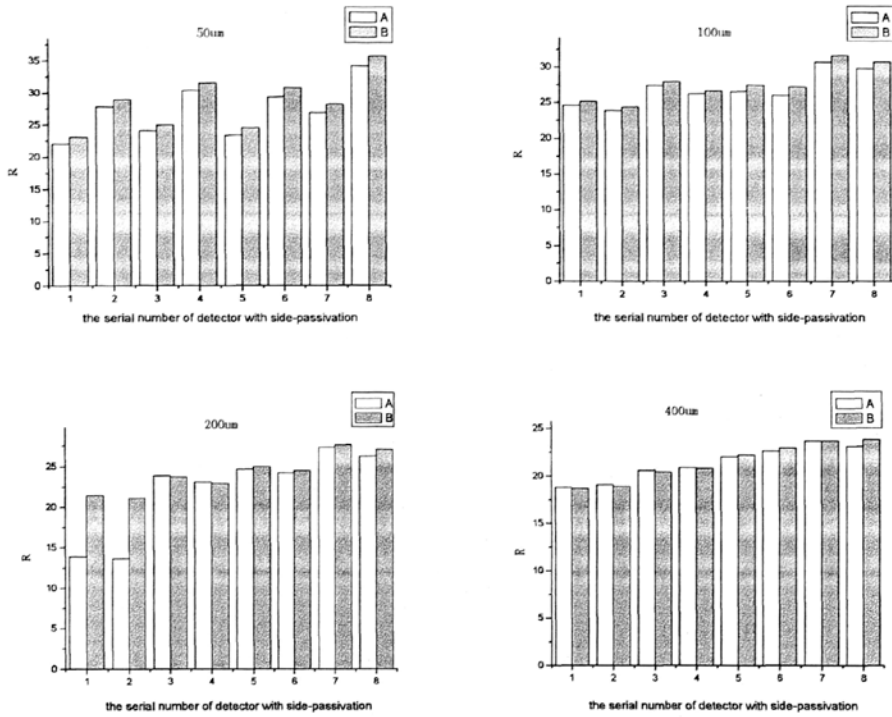


图 4.2 (b) 侧面钝化器件不同光敏元热浸前后常温电阻变化

Fig.4.2 (b) resistance of detectors at room temperature before and after the hot-dip

低温电阻热浸前后变化情况如图 4.3 所示: 其中, 左图为常规钝化探测器, 右图为侧面钝化探测器。图中, 器件编号见表 4.2 所示。

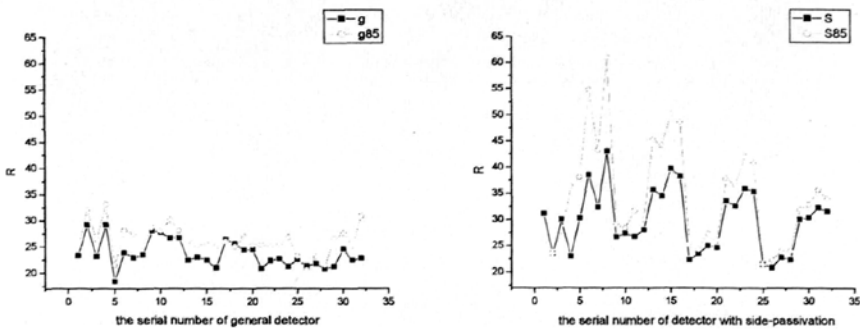


图 4.3 常规和侧面钝化器件热浸前后低温电阻变化

Fig.4.3 The change of resistance at low temperature before and after the hot-dip

根据第三章长波 HgCdTe 光导探测器液氮温度电阻和室温电阻比值 γ 可以

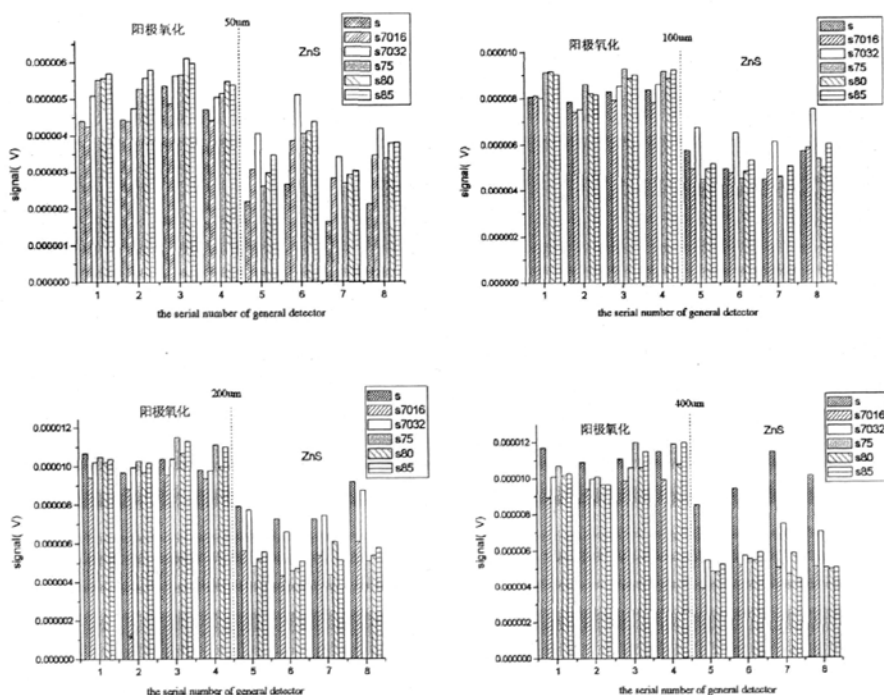
初步判断器件的性能的理论, 热浸后, 常温电阻除 $50\mu\text{m}$ 器件外, 其他面积常规钝化探测器的电阻都在减小, 侧面钝化红外探测器的电阻都有不同幅度的上升; 低温电阻方面, 常规钝化和侧面钝化器件的电阻都有上升, 但明显, 侧面钝化器件电阻上升的幅度大。

2 信号和噪声

信号和噪声是光导探测器的两个主要测量参数。为了更好的表明侧面钝化的作用, 在信号的比较中, 详细的罗列出面积大小不同的光敏元像元热浸前后的信号。常规和侧面钝化碲镉汞红外探测器的信号在热浸前后变化情况见图 4.4:

其中, s 代表 signal (信号), $s7016$ 代表在 70°C 下热浸 16 小时后的信号, $s7032$ 代表在 70°C 下热浸 32 小时后的信号, $s75$ 代表在 75°C 下热浸 16 小时后的信号, $s80$ 代表在 80°C 下热浸 16 小时后的信号, $s85$ 代表在 85°C 下热浸 16 小时后的信号。

1—4 采用阳极氧化法钝化: 1, 2 为 L 器件上的像元; 3, 4 为 M 器件上的像元。5—8 采用 ZnS 钝化: 5, 6 为 N 器件上的像元; 7, 8 为 P 器件上的像元。



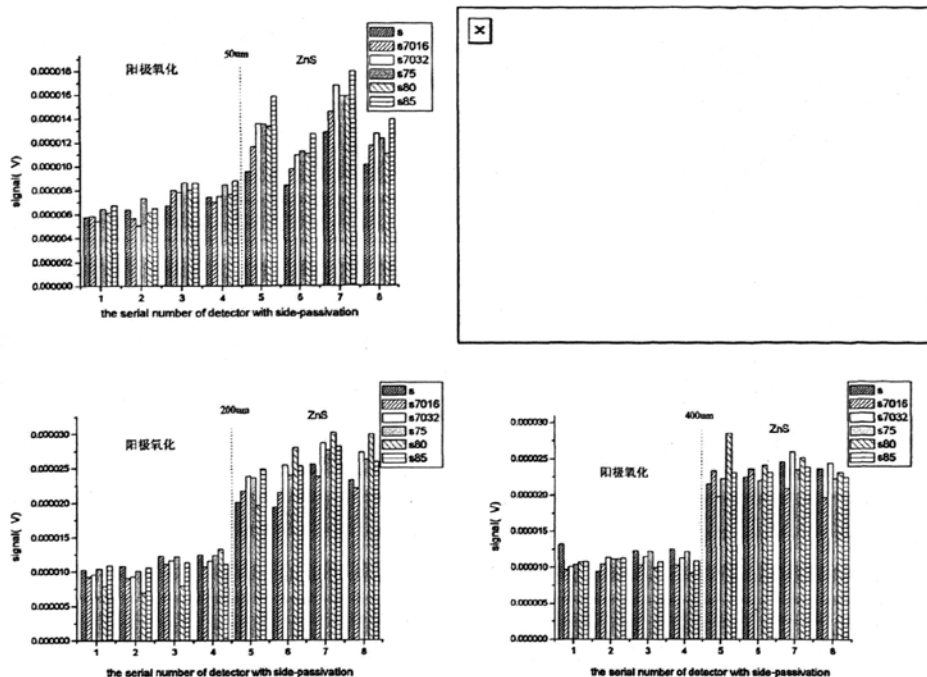


图 4.4 常规和侧面钝化器件在热浸前后信号变化情况

Fig.4.4 signal of detectors before and after hot-dip

图 4.4 中显示, 常规钝化的碲镉汞红外探测器小光敏元像元热浸后, 随着温度的增加, 部分信号逐步缓慢增大 (阳极氧化器件), 部分出现先增后减的现象 (ZnS 钝化器件); 大光敏元像元信号基本不变, 或者存在减小趋势; 侧面钝化器件小光敏元像元在热浸后, 随温度的增加信号都有逐步增大的趋势; 大光敏元像元则变化不明显, 但是基本不存在热浸后信号减小迹象。

常规钝化和侧面钝化的碲镉汞红外探测器噪声如图 4.5 所示: 其中, 1—4 采用阳极氧化法钝化: 1, 2 为 L 器件上的像元; 3, 4 为 M 器件上的像元。5—8 采用 ZnS 钝化: 5, 6 为 N 器件上的像元; 7, 8 为 P 器件上的像元。

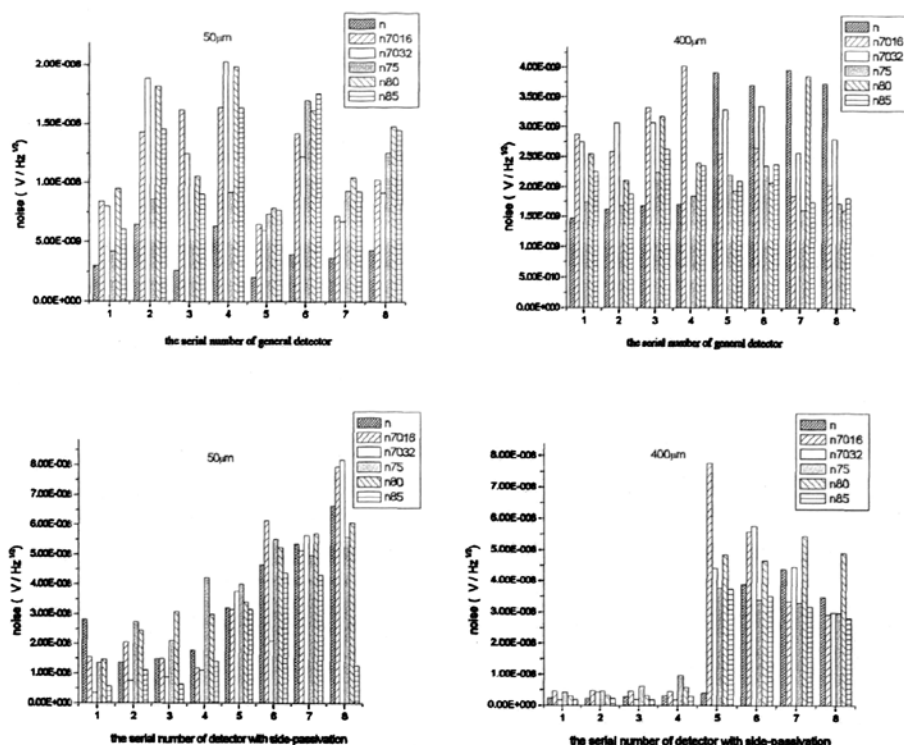


图 4.5 常规和侧面钝化器件在热浸前后噪声变化情况

Fig.4.5 noise of detectors before and after hot-dip

图 4.5 显示, 常规钝化碲镉汞探测器, 对于采用阳极氧化方式钝化, 噪声先增大, 后减小, 75℃为一个转折点, 80℃烘烤后, 噪声继续变大, 对于采用热蒸发 ZnS 方法钝化的器件, 噪声基本都在增加; 侧面钝化的碲镉汞红外探测器, 采用阳极氧化的钝化方法制备的器件噪声要小于采用热蒸发 ZnS 方法制备的器件, 噪声随热浸温度的增加是先减小再增加, 然后又减小, 85℃热浸后, 噪声比初测噪声要小, 尤其对于小光敏元器件, 现象更为明显。说明, 适当的热浸, 可以减小噪声。侧面钝化器件由于没有碲镉汞直接裸露在外, 所以, 85℃没有使异常活泼的碲镉汞中的汞溢出, 反而起到了热退火的效果。

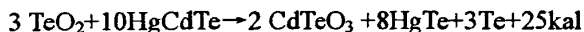
如图 4.6 所示:

<u>HgTeO₃+CdTeO₃+TeO₂</u>	氧化膜外层
<u>CdTeO₃+HgTeO₃+TeO₂+HgTe</u>	~ 12~15nm
<u>CdTeO₃</u>	~ 3~5nm
MCT	衬底
退火前	
<u>HgTeO₃+CdTeO₃+TeO₂</u>	氧化膜外层
<u>CdTeO₃+HgTeO₃+HgTe</u>	~ 7~10nm
<u>CdTeO₃</u>	~ 8~10nm
<u>HgTe+Te+MCT</u>	~ 20nm
MCT	衬底
退火后	

图 4.6 阳极氧化物的界面模型 (XPS 分析)

Fig.4.6 interface model of anodized dielectric film

第二层中的TeO₂穿过比较疏松的内层CdTeO₃与碲镉汞发生了化学反应:



这是一个放热反应, 反应后的产物具有更大的稳定性。

3 响应率、探测率

常规钝化和侧面钝化的响应率如图 4.7 所示: 其中, G50 代表常规器件中光敏元面积为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的像元, G50H70 代表常规器件中光敏元面积为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的像元在 70°C 下热浸 16 小时, G50H270 代表常规器件中光敏元面积为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的像元在 70°C 下热浸 32 小时, G50H75 代表常规器件中光敏元面积为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的像元在 75°C 下热浸 16 小时, G50H80 代表常规器件中光敏元面积为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的像元在 80°C 下热浸 16 小时, G50H85 代表常规器件中光敏元面积为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的像元在 85°C 下热浸 16 小时。S50 代表侧面钝化器件中光敏元面积为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的像元。同理可推出其他。

1—4 采用阳极氧化法钝化: 1, 2 为 L 器件上的像元; 3, 4 为 M 器件上的像元。5—8 采用 ZnS 钝化: 5, 6 为 N 器件上的像元; 7, 8 为 P 器件上的像元。

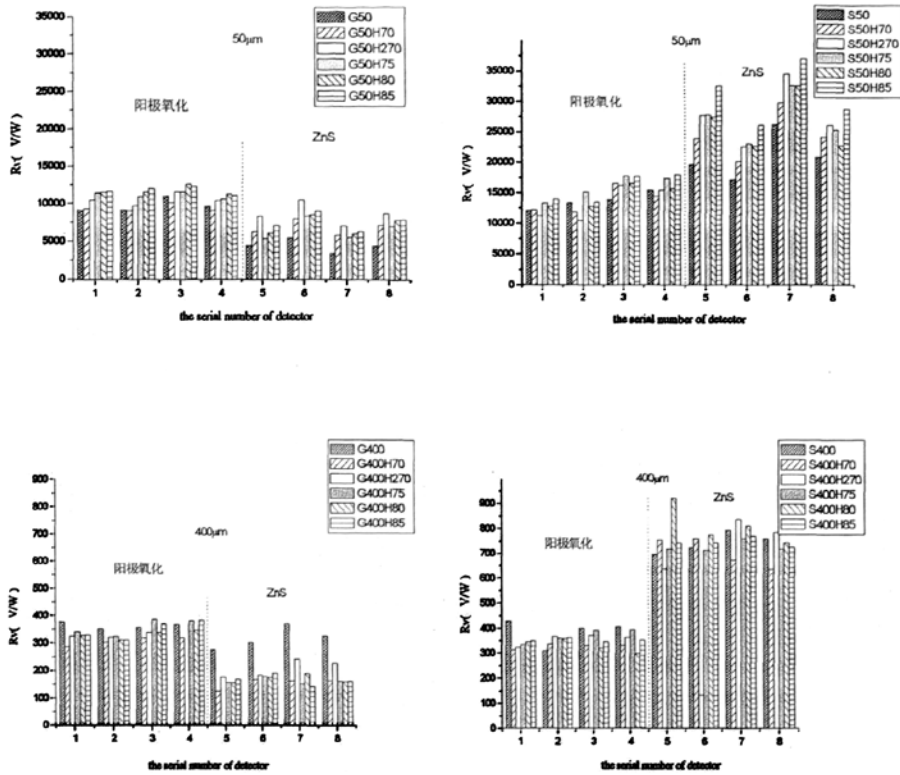
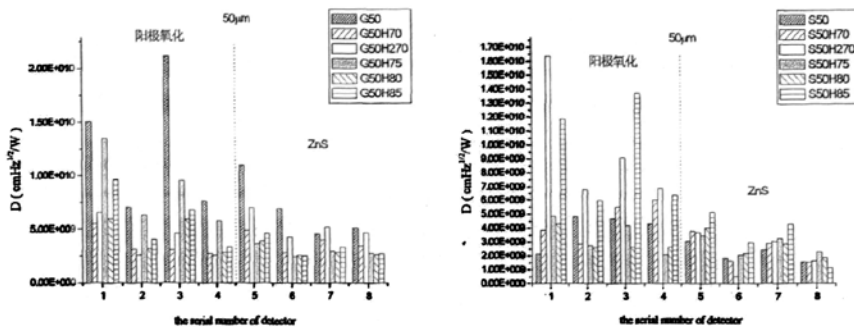


图 4.7 常规和侧面钝化器件的响应率随热浸温度和热浸时间的变化

Fig.4.7 responsivity of detector changing with temperature and time of hot-dip

随着热浸温度的提高和热浸时间的延长,常规器件的响应率出现先增大后减小的趋势,而侧面钝化器件的响应率则有稳步且明显增加的现象。这在一定程度上,说明侧面钝化可以提高器件的稳定性。

常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器的探测率如图 4.8 所示:



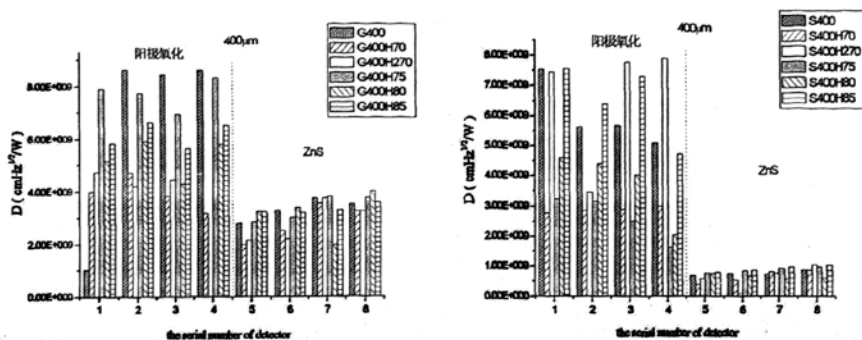


图 4.8 常规和侧面钝化器件的探测率随热浸温度和热浸时间的变化

Fig.4.8 detectivity of detector changing with temperature and time of hot-dip

常规器件，先减后增 70℃热浸 32h 后又减小的现象；对于侧面钝化器件，则是：阳极氧化器件，随热浸温度的增加而增大，70℃热浸 32h 达到极大后减小，85℃又出现增加的趋势；采用 ZnS 钝化钝化器件，随温度的增加和时间的延长，则有探测率逐步增大现象。

4 响应谱

在 85℃烘箱中热浸 16h 光谱与热浸前光谱对比如图 4.9 所示：

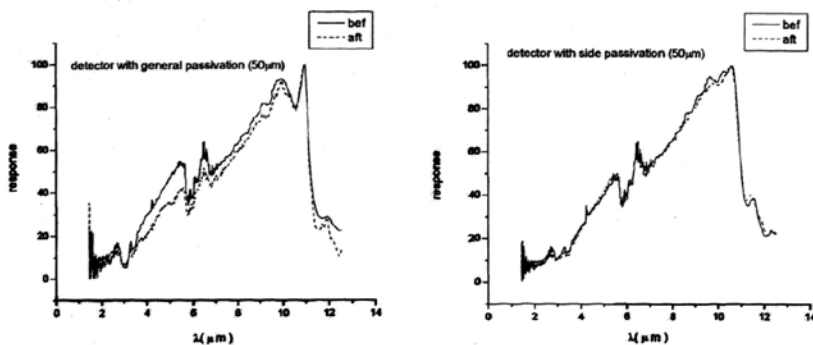


图 4.9 常规和侧面钝化器件在 85℃下热浸 16h 后光谱与初测光谱比较

Fig.4.9 response before and after hot-dip at 85℃

随着热浸温度的增加和热浸时间的延长，各像元的截止波长和响应光谱形貌与热浸前比较，并没有明显的变化，说明 Hg 在 70~85℃热浸期间都没有溢出的问题，而 90℃热浸后，截止波长变短，说明无论是常规钝化和侧面钝化器件都

有 Hg 的溢出问题。

4.3 紫外光照射实验

史衍丽等人研究过紫外光照射对碲镉汞探测器的影响,并利用XPS分别对短波紫外光照射前后的阳极氧化膜进行分析,测试结果给出了氧(O)、碲(Te)、镉(Cd)、汞(Hg) 4种原子在氧化层、界面、基体中的结合能及原子百分比浓度。阳极氧化膜在经短波紫外光照射后,碲(Te)、镉(Cd)、汞(Hg)三种原子的光电子结合能在氧化层,界面及基体几乎没有发生变化,说明紫外光的照射并没有引起阳极氧化膜中碲、镉、汞的化合价态变化。但氧化层由各原子百分比浓度不再呈均匀分布。而是呈台阶状分布,以氧最为明显,氧含量比原来明显增加,说明紫外光照射促进了氧的扩散。从而改变了氧化层中氧(O)、碲(Te)、镉(Cd)、汞(Hg)原子百分比浓度分布,改变了氧化物的组成比例,氧化物成份由均匀变得离散。进入界面区域后,各原子百分比浓度同照射前存在相同的变化趋势^[3]。

本文中,也做了紫外光对常规和侧面钝化器件的照射实验。实验中,汞灯由北京大恒出品,汞灯功率 250w,加上 365nm 滤光片。其中滤光片距光源 40.5cm,器件距离光源为 42cm。

图 4.10、图 4.11 为常规、侧面钝化器件各选 4 只的紫外照射后探测率变化情况。

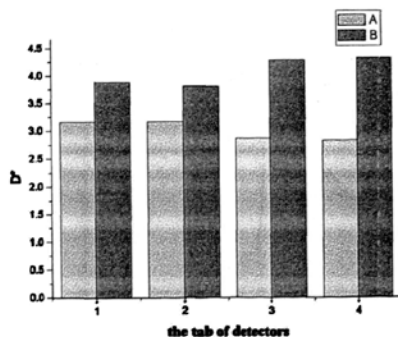


图 4.10 常规器件紫外照射前后比较

Fig.4.10 the detectivity of general detectors before and after being irradiated by ultraviolet

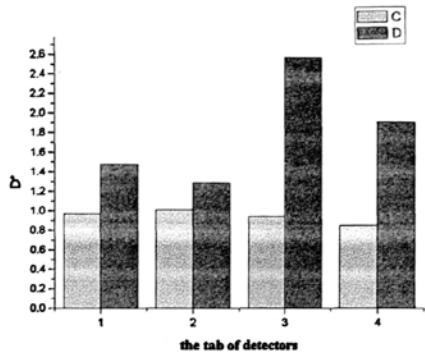


图 4.11 侧面钝化器件紫外照射前后比较

Fig. 4.11 the detectivity of side-passivation detectors before and after being irradiated by ultraviolet

图 4.10、图 4.11 表明，常规和侧面钝化器件在经过短波紫外光照射阳极氧化膜后，器件的探测率均明显升高，总体来看，侧面钝化器件的性能上升的要高很多。这说明，一定的紫外光照射有利于碲镉汞红外光导探测器的提高。可能是由于紫外光的照射促进了氧的扩散，减少了氧化层中氧的空位，从而降低氧化层中的固定电荷密度。同时，紫外光可以在短时间内激发氧分子使其生成活性氧原子，进一步钝化了碲镉汞探测器。侧面钝化器件的侧面比较光滑，更容易钝化，从而使得侧面钝化器件性能增大的较多。

4.4 小结

我国下一代先进航天遥感系统对短波器件可靠性的要求越来越高，因此红外探测器不但要具有高灵敏度的特性以外，它的可靠性指标必须满足应用要求，首先，探测器在运行中，有一个升温去污染的过程，所以航天遥感用器件有良好的热稳定性，有利于器件的正常工作，再者，升空后，要面对来自宇宙的各种各样的辐射，所以，研究红外探测器的稳定性就变得非常重要。

本章对用常规钝化和侧面钝化两种工艺方式制备的碲镉汞红外探测器，做了热浸实验，讨论了采用阳极氧化和 ZnS 两种钝化方式制备的常规器件和侧面钝化碲镉汞红外探测器在不同温度下热浸后，常温电阻、低温电阻、信号、噪声、响应率、探测率等基本参数的变化情况，重点对侧面钝化器件的热浸结果作了研究，结果表明侧面钝化器件都不同程度的提高了器件的性能，且随着光敏元面积

的减小,侧面钝化的碲镉汞红外探测器显示了良好的热稳定性;紫外光照射实验,对碲镉汞探测器也同样起到了侧面钝化和表面钝化的作用,进一步证明侧面钝化对小光敏元器件的重要性。对侧面钝化器件的热浸实验和热稳定性研究,证明了侧面钝化有利于热稳定性的提高,有利于器件的可靠性提高,这在国内是首次。

参考文献:

- [1] M. A. Kinch. *Semiconductors and Semimetals*, 1981, Vol. 18: 313~384.
- [2]徐春华, 1-3微米碲镉汞PN结的真空热浸效应, 中国科学院上海技术物理研究所硕士学位论文
- [3] 史衍丽, 陈铁金等, 短波紫外光照射对n型碲镉汞探测器的影响[J], 1997, 16(6): 443-447

第五章 结论

碲镉汞 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是二元化合物 CdTe 和 HgTe 的连续固溶体,通过调节 x 值得到不同的 E_g ,即得到不同波段的探测器。通过连续改变其禁带宽度,可以获得几乎覆盖所有重要红外大气窗口的响应波段。加上其优良的物理参数,受到人们的广泛关注。并由于其在航空航天、医学成像、产业测温、安全防范等民用领域和军事领域的应用及其优良的特性而受到人们的特别重视。但由于其物理化学稳定性差,造成制备上的困难和影响到器件的长期稳定性,有些科学家希望能找到碲镉汞的替代品,但发展至今,仍然不能够将碲镉汞淡出红外应用。

本文主要围绕碲镉汞红外光导探测器的侧面钝化展开研究,研究了侧面钝化器件的性能和热稳定性,为小光敏元碲镉汞红外探测器的研究提供了依据。利用不同的钝化方式,制备了光敏元面积大小不同的常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器,通过比较不同钝化方式制备的常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器的常温、低温电阻、信号、噪声、响应率、探测率等最终性能的优劣,揭示侧面钝化器件拥有可以与常规器件媲美的性能;同时通过比较不同钝化方式制备的常规钝化和侧面钝化碲镉汞红外探测器热稳定性及光敏元面积大小不同的侧面钝化探测器的热稳定性,揭示侧面钝化器件拥有更好的热稳定性。

主要结论如下:

(1) SEM 测试结果表明,离子束刻蚀后,侧表面留下了刻蚀痕迹。侧面钝化工艺中,用 2%溴乙醇溶液腐蚀损伤层后,侧表面明显变光滑,有效的抚平了刻蚀痕迹,去除了刻蚀工艺对侧面引入的损伤,也有效缓和了刻蚀带来的凹凸沟壑,有利于侧面得到较好的钝化。

(2) 利用磁力搅拌阳极氧化法和热蒸发 ZnS 法对碲镉汞红外光导探测器钝化,各制备了四种光敏元面积的八元碲镉汞红外光导探测器。比较了侧面钝化和常规钝化碲镉汞红外探测器的常温电阻、低温电阻、信号、噪声、响应率、探测率等性能的优劣,揭示侧面钝化后,仍然可以达到常规钝化器件的性能,最好性能探测器,探测率可以达到 $1.6 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ 。进而证明了侧面钝化的可行性。

(3) 比较了侧面钝化和常规钝化碲镉汞红外探测器在 70°C (16h)、 70°C (16h)、 75°C (16h)、 80°C (16h)、 85°C (16h) 热浸后的性能和响应光谱的变

化, 得出 85℃烘烤后, 截止波长较烘烤前, 没有明显变化, 而 90℃烘烤后, 各像元的截止波长都变短, 证明有 Hg 的溢出的结论。同时, 热浸过程中, 侧面钝化后, 器件的性能向良势发展, 而常规钝化器件性能没有如此大的变化, 得出热浸起到了退火的作用, 尤其对于表面和侧面有了良好钝化的侧面钝化器件更为明显。同时, 对于不同光敏元面积的侧面钝化器件做了比较, 证明面积越小, 器件的热稳定性越好。

虽然本论文工作取得了上述的一些结果, 但仍然有些问题没有得到充分的研究, 有待在今后的工作中进一步开展。对于侧面钝化膜的生长质量等有待进一步研究。尝试对侧面钝化膜做一些测试如 AES, 但由于碲镉汞材料贴于宝石片上, 而宝石片不导电, 电子输运不走, 所以 AES 无法测试。以后可以通过用导电材料代替宝石片采取同样的工艺步骤, 制备侧面钝化器件, 测试侧面 AES, 研究侧面钝化膜生长的致密性和均匀性等情况。并进一步通过改进阳极氧化装置和条件及长双层钝化膜等改善侧面钝化膜。

硕士学位期间发表的论文和专利情况

- 1、**Xu Qinfei**, Tang Hengjing, Gong Haimei. The side-passivation research on LWIR HgCdTe detector. SPIE, 2007, 6835, accepted.
- 2、徐勤飞, 唐恒敬, 龚海梅, 碲镉汞长波光导红外探测器的侧面钝化研究. 红外与激光工程, 2007, 36: 050-053.
- 3、徐勤飞, 朱龙源, 刘洪洋, 唐恒敬, 龚海梅, 防非红外辐射入射面响应的碲镉汞红外探测器芯片, 申请号: 2007100399524
- 4、H. J. Tang, X. L. Wu, Q. F. Xu, H. Y. Liu, K. F. Zhang, Y. Wang, X. R. He, X. Li, and H. M. Gong, Annealing effect on the defect density of the SiNx/InP interface passivated using (NH₄)₂Sx. Semiconductor Science and Technology, submitted.
- 5、唐恒敬, 吕衍秋, 张可锋, 吴小利, 韩冰, 徐勤飞, 刘洪洋, 李雪, 龚海梅, 空间遥感用 InGaAs 短波红外探测器, 激光与光电子学进展, 2007, 5: 42-49.

致谢

衷心感谢我的导师龚海梅研究员，正是因为龚老师的悉心指导和谆谆教诲，我的硕士课题才得以顺利进行。龚老师严谨的治学态度、执着的学术追求以及强烈的创新意识和兢兢业业的科研态度给我树立了科研工作者的榜样，他正直坦荡的为人风范也是我人生道路上的楷模。龚老师对学术动态有敏锐的洞察力，理论基础扎实，实验经验丰富，思路清晰，给我提出很多的宝贵意见和建议，帮助我在课题中克服了许多困难，在论文完成过程中给予我很多的帮助和关怀。值此论文完成之际，我在此谨向龚老师表示诚挚的谢意。

感谢朱龙源高级工程师对我在工艺上的毫无保留的指导 and 帮助，使我在学业上受益匪浅，少走了很多的弯路。

感谢李向阳、李言谨研究员对我在实验、学习和生活上的关怀帮助。

感谢组件室和器件室的章莲妹老师、王继元老师、靳秀芳老师、刘大福、洪斯敏、段竹莹、蒋科、龚玮、孔令才、贾嘉、刘向阳、汤亦鹏、徐国庆、王妮丽、刘诗嘉、许金通、邵秀梅、蒋佩璐、乔辉、蔡子健、李雪、张燕、张红梅、林杏潮、陈安森、焦玉萍以及材器中心的周文洪、陈昱等对我实验和生活学习上的帮助。

感谢与我一起生活和学习的诸位同学的帮助，他们是：唐恒敬、刘洪洋、陈杰、文静、李尧桥、王玲、谭俊、朱慧、张可锋、吴小利、胡其新、包西昌、李永富、李淘、张文静、宁锦华、李超、黄松磊、黄张程、张伟以及已经毕业的吕衍秋、韩冰、苏志国、陈亮、黄翌敏、任仁、陈俊、白云等。

感谢研究生部的各位老师在学习和生活上对我的帮助和关怀。

感谢我的家人对我一直以来的关怀和鼓励，他们为了我的学业做出了许多牺牲，没有他们对我无私的帮助和爱，我将很难完成我的学业和论文工作，在此再次向他们表示我的感激之情！

最后，感谢各位专家百忙之中对本论文的审阅和评议！