

液相外延碲镉汞薄膜表面氧化特性的 光电子能谱研究

李 毅 易新建 蔡丽萍

(华中理工大学光电工程系, 武汉 430074)

(1999 年 4 月 5 日收到; 1999 年 4 月 29 日收到修改稿)

利用 X 射线光电子谱对液相外延 HgCdTe 薄膜表面氧化特性进行了研究, 对经不同工艺过程处理的 HgCdTe 表面进行了测量、分析, 结果表明碲镉汞表面经溴-无水乙醇溶液腐蚀后, 再用乳酸-乙二醇溶液对表面进行处理, 可获得氧化物极少甚至无氧化的 HgCdTe 表面, 说明 HgCdTe 表面钝化前的预处理直接影响钝化层/HgCdTe 的界面特性.

PACC: 7280E; 8160; 7960

1 引 言

HgCdTe 光伏探测器阵列是红外焦平面的核心, 目前, HgCdTe 光伏探测器阵列大多采用 $n+p$ 结平面工艺技术, 这种以 p 型 HgCdTe 材料为基础的器件结构, 表面钝化的质量和效果直接与 HgCdTe 表面的自身氧化层密切相关. 在 HgCdTe 红外探测器的制造工艺中, 要求对这种窄带隙半导体材料的表面加以严格控制, 使表面具有均匀的化学配比、无晶体缺陷、极少的表面氧化和其他表面沾污. 尤其以绝缘或半绝缘介质作为钝化层的钝化工艺中, HgCdTe 的表面氧化层不仅影响界面特性, 而且直接影响到钝化层的介质特性, 最终影响光伏探测器阵列的光电性能、成品率、可靠性. 为此, 人们对不同的 HgCdTe 表面处理方法进行了探索和研究^[1-4], 结果表明 HgCdTe 表面的自身氧化与工艺密切相关, 说明钝化前的表面预处理在 HgCdTe 光伏探测器阵列的制造工艺中显得非常重要. 迄今为止, 仍未找到一种较为理想的处理方法. 本文利用 X 射线光电子谱(XPS)对 HgCdTe 光伏探测器工艺过程中的 HgCdTe 表面进行了测量、分析. 在大量实验和测量分析的基础上, 探索出一种较为理想的 HgCdTe 表面处理工艺, 即碲镉汞表面经溴-无水乙醇溶液腐蚀后, 再用乳酸-乙二醇溶液对表面进行处理, 可获得氧化物极少甚至无氧化的 HgCdTe 表面.

2 实验过程

我们所用的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料是在 CdZnTe

(111) B 方向采用液相外延(LPE)方法生长的薄膜材料, 材料的化学配比为 $x = 0.205$ mol. 原生的 HgCdTe 材料经低温退火后, 最终将其变形为 p 型, 随后分割成若干小片. 为了更好地研究 HgCdTe 的表面氧化特性, 所有分割的小片都严格按照 HgCdTe 红外探测器的制造工艺制备, 以真实地获取不同工艺过程中的 HgCdTe 表面氧化状态. 具体的工艺过程和处理条件: 1) 样品 A 和样品 B 经有机溶剂和去离子水严格清洗, 用溴-无水乙醇溶液(0.5% Br₂)腐蚀, 最后用有机溶剂和去离子水严格清洗. 2) 样品 C 经有机溶剂和去离子水严格清洗, 用溴-无水乙醇溶液(0.5% Br₂)腐蚀, 随后立即浸入乳酸-乙二醇溶液对 HgCdTe 表面进行处理, 最后用有机溶剂和去离子水严格清洗. 3) 样品 D 经有机溶剂和去离子水严格清洗, 用溴-无水乙醇溶液(0.5% Br₂)腐蚀, 随后放入充有氧气的容器, 在 70℃ 的温度下恒温 1 h, 再用乳酸-乙二醇溶液对 HgCdTe 表面进行处理, 最后用有机溶剂和去离子水严格清洗. 上述样品均在室温下的超净环境中完成, 制备好的样品经高纯氮气吹干后立即进入 XPS 样品分析室.

本文中的 XPS 谱都是在 PHI5500ESCA 系统上采集的, 用 AlK α 和 MgK α 辐射为光电子激发源(能量分别为 $h\nu = 1486.6$ eV 和 $h\nu = 1253.6$ eV), 通能为 58.7 eV, 入射角为 45°, 采样面积为 800 μm 直径的斑点, 采样时样品分析室的真空度保持在 5×10^{-8} Pa. 谱仪经纯铜 Cu3p $3/2$ (75.1 eV), CuLMM(334.9 eV)和 Cu2p $3/2$ (932.7 eV)谱峰校正. 取 Cl $1s$ 峰的结合能 284.8 eV 对表面电荷效应引起的结合能位移进行校正.

3 结果分析与讨论

所有样品经扫描谱确认其表面不含其他元素(如 Br, N, Cl 等),对每个样品都采集 Hg4f, Cd3d, Te3d, O1s 和 C1s 的光电子谱,并用 C1s 峰对表面电荷效应引起的化学位移进行校正。

3.1 样品 A 和样品 B 的 XPS 测量结果

图 1 和图 2 分别为在样品 A 和样品 B 表面上所采集的 Hg4f, Te3d, Cd3d, O1s 光电子谱,通过对比可以看出,虽然两者的峰位一致,但峰的幅度有很大差异。

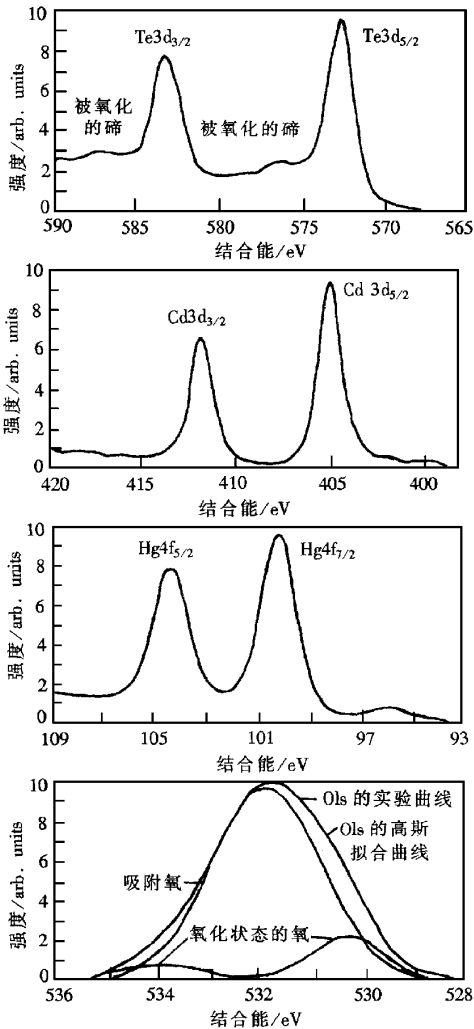


图 1 样品 A 的 Hg4f, Te3d, Cd3d, O1s 的光电子能谱

对图中的 Hg4f, Te3d, Cd3d, O1s 谱进行分析得出,结合能为 100.6 eV 和 104.6 eV 分别对应 Hg4f_{7/2} 和 Hg4f_{5/2},这与 HgCdTe 中 Hg 的峰位相比有一很小的化学位移,其化学成分为 HgO 或 Hg 的化合物。结合能为 405.3 eV 和 412.2 eV 分别对应

Cd3d_{5/2} 和 Cd3d_{3/2},它们均为 HgCdTe 中受氧化的 Cd 或其他 Cd 的化合物。结合能为 572.8 eV 和 583.0 eV 分别对应 Te3d_{5/2} 和 Te3d_{3/2},它们均有伴峰。从 Te3d_{5/2} 的光电子能谱分析,得出结合能为 572.8 eV 对应于元素 Te,说明表面有单质 Te 富集。Te3d_{5/2} 的伴峰其结合能为 576.4 eV,它对应于氧化状态的碲(Te_{ox})。由于 Te 和 Te_{ox} 有较明显的化学位移,可用来评价 HgCdTe 表面受氧化的程度。

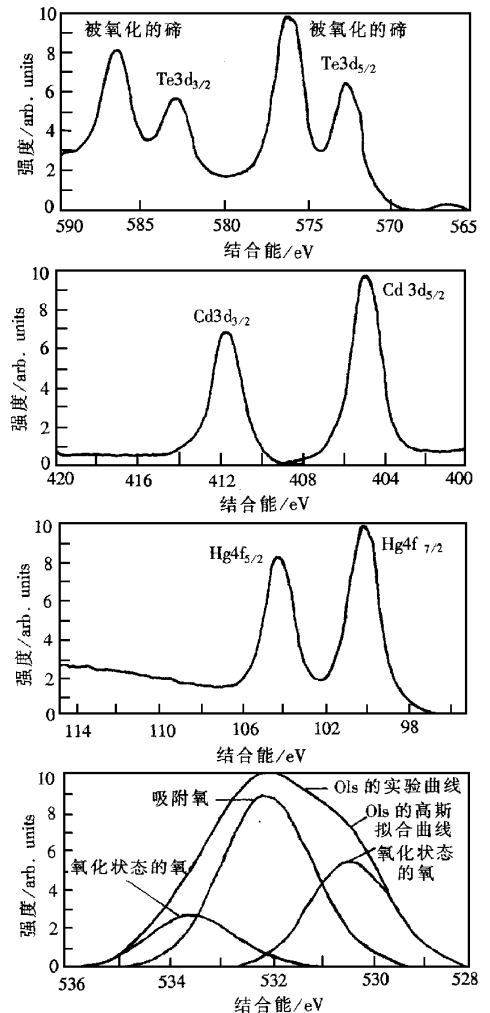


图 2 样品 B 的 Hg4f, Te3d, Cd3d, O1s 的光电子能谱

为了确定表面的化学成分,用高斯型曲线对 O1s 进行拟合,最终得到三个分离的氧峰,峰位的结合能分别为 530.8 eV, 532.3 eV 和 534.3 eV。其中,结合能为 532.3 eV 的氧峰对应于表面上的物理吸附氧,结合能为 530.8 eV 和 534.3 eV 的氧峰对应表面氧化物中的氧。从 Te3d_{5/2} 的双峰可以算出 Te 与 Te_{ox} 的化学位移为 3.7 eV, Te 的价态由 Te⁻² 变为 Te⁺⁴,它主要对应 Te₂O₃ 和 TeO₃ 等化学成分。根据标定结合能可以确定 HgCdTe 表面的化学组分主要是 HgTe₂O₅ 和 CdTeO₃,以及少量的 CdTe₂O₅^[5]。

因此,样品 C 和样品 D 的表面成分为单质 Te, $HgTe_2O_5$, $CdTeO_3$ 以及少量 $CdTe_2O_5$ 的混合物. 从拟合的 $O1s$ 曲线可以看出,虽然样品 C 和样品 D 的处理条件相同,但表面的氧化程度却颇有差异. 样品 D 的 $Te3d_{5/2}$ 谱中,氧化引起的伴峰其幅度远超过主峰,说明表面氧化与工艺过程密切相关. 经过大量的实验和测量分析, $HgCdTe$ 经无水乙醇和溴的腐蚀液处理,表面受氧化的程度具有较大的随机性,很难获得化学配比均匀且无氧化的理想表面.

3.2 样品 C 和样品 D 的 XPS 测量结果

图 3 和图 4 分别为在样品 C 和样品 D 表面上所采集的 $Hg4f$, $Te3d$, $Cd3d$ 和 $O1s$ 的光电子能谱. 通过对比可以看出,两者相对应的谱及峰位几乎一致,说明样品 C 和样品 D 的表面状态极为相似. 图 3 和图 4 的 $Te3d_{5/2}$ 仅有一个单峰,表明样品 C 和样品 D 的表面几乎无氧化状态的碲出现. 对图中的 $Hg4f$ 和 $Cd3d$ 谱进行分析得出,由于 Hg 和 Cd 的化学位移极小,说明 $HgCdTe$ 表面含 Hg 和 Cd 的氧化

物较少. 为了确定表面的化学成分,用高斯型曲线对 $O1s$ 进行拟合. 样品 C 的 $O1s$ 高斯型拟合曲线仅有一个单一的峰位存在,拟合曲线与实验曲线完全重合. 峰位的结合能为 $532.6 eV$,它对应于表面上的物理吸附氧(如氢-氧或碳-氧团簇),表明在探测极限范围内,样品 C 的表面无氧化物存在. 同样用高

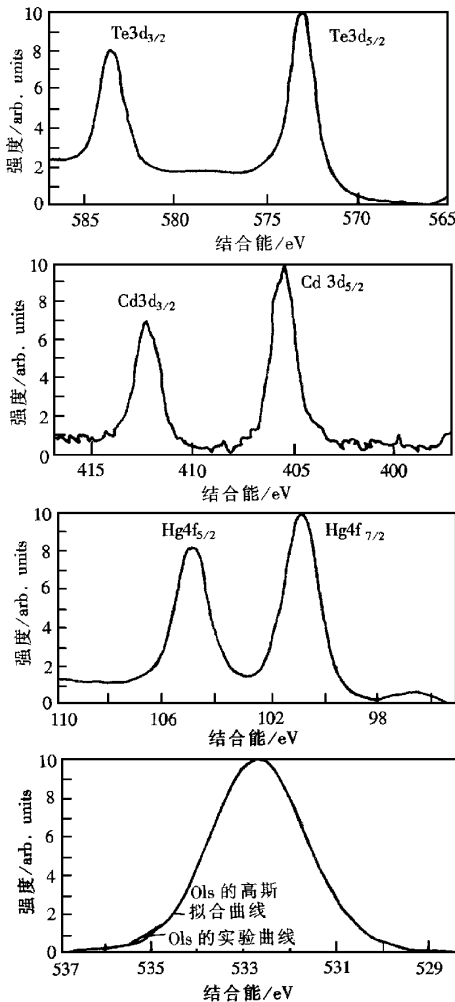


图 3 样品 C 的 $Hg4f$, $Te3d$, $Cd3d$, $O1s$ 光电子能谱

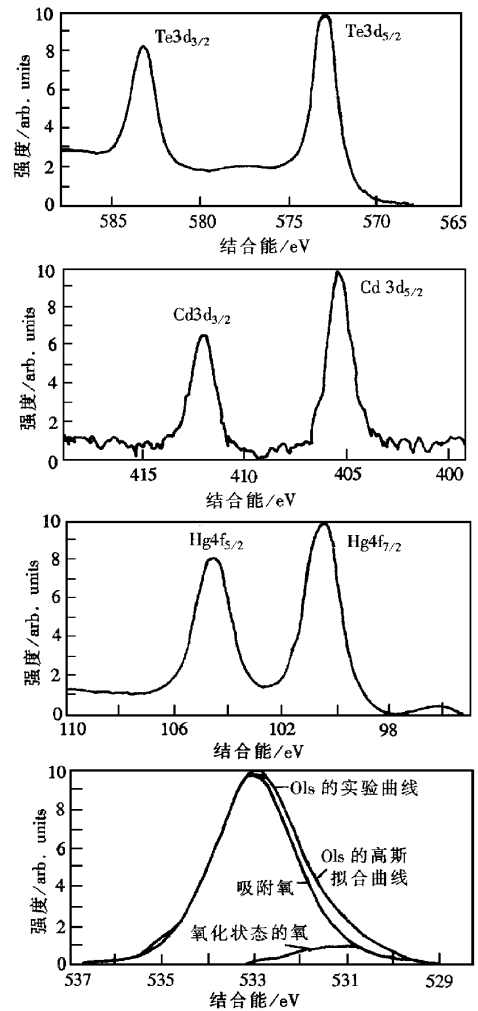


图 4 样品 D 的 $Hg4f$, $Te3d$, $Cd3d$, $O1s$ 光电子能谱

斯型曲线对样品 D 的 $O1s$ 进行拟合,从图 4 中可以看出拟合曲线与实验曲线几乎完全重合,说明样品 D 的表面尽管在处理前被通氧化,处理后其表面的氧化物极少甚至无氧化. 经过多次的实验和测量分析,均获得与上述结果相同的结论. 因此, $HgCdTe$ 表面经溴-无水乙醇溶液腐蚀后,再用乳酸-乙二醇溶液对表面进行处理,可获得氧化物极少甚至无氧化的 $HgCdTe$ 表面.

3.3 样品 C 处理前后的表面形貌和红外透过光谱分析

电子通道花样(SACP)不仅可精确地测定晶向

和晶格常数,而且可以观测晶格微区域的损伤、残留应力、表面沾污等,也是表面晶格完整性的标志,根据高次线的数目和花样的衬度可评价表面形貌的质量.利用扫描电子显微镜对样品 C 处理前后的电子通道花样进行分析,通过对比可以看出,处理后的电子通道花样比处理前的衬度明显提高,高次线的数目也明显增多.这是因为处理后 HgCdTe 表面的氧化物得以减少和去除,从而使 HgCdTe 表面形貌得以改善.图 5 给出了样品 C 处理后的典型电子通道花样.这也进一步说明, HgCdTe 表面经溴-无水乙醇溶液腐蚀后,再用乳酸-乙二醇溶液对表面进行处理,最终的表面质量完全能满足 HgCdTe 光伏探测器阵列的工艺要求.

图 6 中的 (a) 和 (b) 分别为样品 C 处理前后的红外透过光谱曲线,通过对比可以看出,两者的形状完全一样,唯一的差异在于处理后的透过率比处理前的透过率提高了.这是因为处理后 HgCdTe 外延

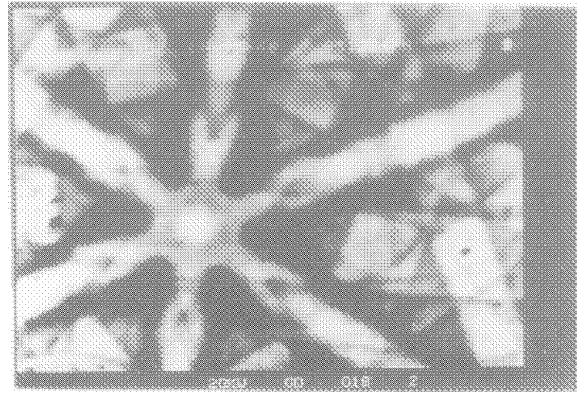


图 5 样品 C 处理后的典型电子通道花样

层的厚度被减薄,而表面的晶体完整性并未受到破坏,加之 HgCdTe 表面的沾污物和氧化物得以减少和去除,使处理后的透过率得以提高.因此,经上述工艺处理的表面,其表面质量完全能满足 HgCdTe 红外探测器制造工艺对 HgCdTe 表面的要求.

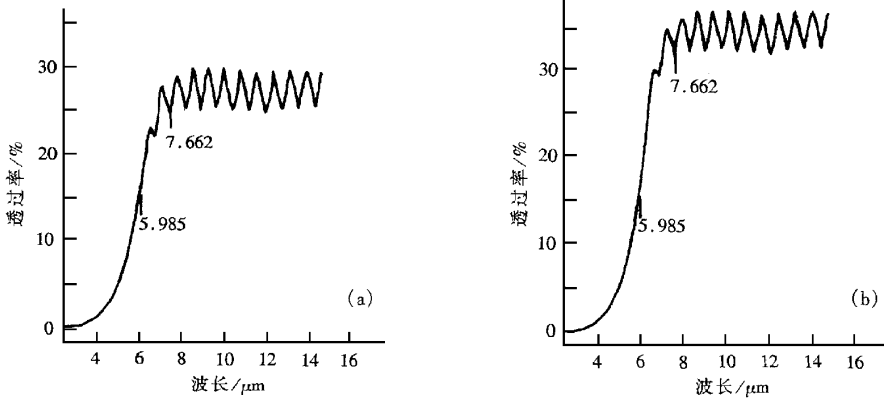


图 6 (a) 和 (b) 分别为样品 C 处理前后的红外透过光谱曲线

4 结 论

根据对以上经不同工艺过程处理的 HgCdTe 表面进行的测量、分析,得出下列结论:

(1) HgCdTe 表面经无水乙醇和溴的腐蚀液处理后,表面除有单质碲富集外,还有 CdTeO_3 , HgTe_2O_5 和少量的 CdTe_2O_5 , 表面氧化特性与工艺过程密切相关,很难获得较为理想的 HgCdTe 表面.

(2) 从 Hg/Cd 的比值发现, HgCdTe 表面经无水乙醇和溴的腐蚀液处理后, HgCdTe 表面化学配比出现偏析,形成镉不足的 HgCdTe 表面.

(3) HgCdTe 表面经无水乙醇和溴的腐蚀液处理后,很难获得无氧化、化学配比均匀的新鲜表面,不适宜的工艺过程还会加剧表面的氧化,从而影响

到器件的性能、成品率和可靠性.

(4) HgCdTe 表面经无水乙醇和溴的腐蚀液腐蚀后,再用乳酸-乙二醇溶液对表面进行处理,可获得化学配比均匀、光洁、氧化物极少甚至无氧化的表面.

(5) 即使 HgCdTe 表面经无水乙醇和溴的腐蚀液腐蚀后,再经过一定程度的表面氧化,采用乳酸-乙二醇溶液对该表面进行处理,仍可获得几乎无氧化的表面,满足了 HgCdTe 红外探测器制造工艺对 HgCdTe 表面的要求.

而且,纯化前的表面预处理显得尤为重要,通过处理减少或去除 HgCdTe 表面的氧化物,对提高光伏探测器阵列的性能和可靠性,特别是对改善和提高 HgCdTe 表面钝化的质量和效果,将起关键作用.

- [1] M. Seelmann-Eggebert ,H. J. Richter ,*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**(1990) 273. [4] D. R. Rhiger. *J. Electron. Mater.* **22**(1993) 887.
- [2] Fang Wang ,Alan Schwartzman ,Alan L. Fahrenbruch *et al.* *J. Appl. Phys.* **62**(1987) ,1469. [5] Peter Cooer ,Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds(INSPEC ,London ,1994) ,p. 284.
- [3] S. Menezes ,W. V. Mclevige ,E. R. Blazejewski *et al.* ,*J. Vac. Sci. Technol.* **B9**(1991) ,1874.

STUDY ON THE OXIDATIVE CHARACTERIZATION OF LPE HgCdTe FILM SURFACE BY XPS

LI YI YI XIN-JIAN CAI LI-PING

(Department of Optoelectronic Engineering ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074)

(Received 5 April 1999 ; revised manuscript received 29 April 1999)

ABSTRACT

The liquid-phase epitaxial HgCdTe film surface oxidative characterization has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). HgCdTe surface exposed by various processing steps has been measured and analyzed. The results show that the native oxide film can be reduced and eliminated by the solution of lactic acid in glycol after etching by bromine in absolute alcohol. This indicates that the pre-treatment before HgCdTe surface passivation affects the passivant/HgCdTe interface properties.

PACC : 7280E ; 8160 ; 7960