

CdZnTe 材料的表面钝化新工艺*

王昆黍 桑文斌 闵嘉华 腾建勇 张 奇 夏 军 钱永彪

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 研究了一种新的钝化 CdZnTe (CZT) 器件表面的工艺, 即先采用 KOH-KCl 溶液对 CZT 表面进行处理, 再用 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液对其进行表面氧化的二步法钝化工艺. 并借助俄歇电子能谱 (AES)、微电流测试仪等手段对其表面钝化层的质量进行了鉴别, 同时与 KOH-KCl 和 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 两种工艺进行了比较. AES 能谱分析表明, 采用二步法工艺钝化, 既可获得化学计量比较好的 CZT 表面, 又可在表面形成一层起保护作用的氧化层. $I-V$ 特性曲线显示, 两步法钝化后 CZT 器件的漏电流与 KOH-KCl 和 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 钝化相比都有一定程度的下降. 说明文中提出的新工艺在 CZT 器件制备方面具有良好的应用前景.

关键词: CdZnTe 晶体; 表面钝化; 漏电流

PACC: 0670

中图分类号: TL814

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)07-1475-05

1 引言

CdZnTe (CZT) 探测器是新一代核探测器, 在国家安全防护、核探测、核控制、天体物理以及医学等领域具有巨大的应用前景^[1~5], 是当前国际上研究的热点. 然而, 表面漏电流引起的噪声限制了 CZT 探测器达到其最佳能量分辨率, 必须对 CZT 器件表面进行钝化, 以减小器件的表面漏电流. 因此 CZT 器件的表面钝化是器件制备的关键工艺. 目前 CZT 器件常用的表面钝化方法有湿法化学钝化和干法物理钝化两种. 化学钝化主要采用 H_2O_2 ^[6], KOH-KCl^[7] 和 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[8] 等腐蚀溶液; 物理钝化包括氧原子轰击^[9], 在 CZT 表面溅射 $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x$ 层^[10] 和等离子体溅射^[11] 等. 但是物理钝化设备复杂, 且在钝化薄膜沉积过程中需考虑沉积温度对基底材料性质的影响. 而化学钝化虽然所需的设备简单、操作方便, 但是工艺条件对器件钝化效果的影响很大. $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液是目前一种比较有效的 CZT 表面钝化剂, 但所得钝化层的深处可能会有残余 Te 存在^[8],

这可能会影响到钝化层的电学性能.

本文在分别采用 KOH-KCl 和 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液研究 CZT 器件表面钝化的基础上, 提出了一种新的 KOH-KCl + $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 化学钝化工艺, 即先采用 KOH-KCl 溶液对 CZT 表面进行处理以期获得准化学计量比的表面, 然后再用 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液对其进行表面氧化. 借助微电流测试仪、俄歇电子能谱 (AES) 等手段, 对 CZT 器件表面钝化层进行了鉴别.

2 实验

2.1 CZT 晶片表面的抛光与腐蚀

本实验采用垂直布里奇曼法生长的 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 高阻晶体^[12], 将一片晶体分为三个样品作为一组以作对比试验, 样品尺寸为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 2\text{mm}$, 电阻率约为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. 首先用水洗金刚砂粉和粒径分别为 1, 0.5 和 $0.2\mu\text{m}$ 的刚玉微粉抛光液对 CZT(111) 方向的晶片依次研磨至表面平整、无划痕

*国家自然科学基金(批准号:10175040)和上海市科委基金(批准号:03DZ11006)资助项目

王昆黍 男, 1982 年出生, 硕士研究生, 研究方向为半导体器件的模拟与制备. Email: dougwang @sohu.com

桑文斌 男, 1947 年出生, 教授, 博士生导师, 研究方向为微电子、光电子材料与器件. Email: wbsang @mail. shu. edu. cn

2004-09-19 收到, 2005-01-05 定稿

©2005 中国电子学会

与拉丝,超声清洗后在 N₂ 气氛下风干.抛光后晶片表面光亮、无缺陷损伤,干涉显微镜下观察,表面干涉条纹细而直.采用组分为 5%Br + 甲醇(BM)和 2%Br + 20%乳酸 + 乙二醇(LB)的腐蚀液对抛光后的 CZT 晶片进行表面化学处理,时间均为 1 ~ 2min,并对完成腐蚀的晶片在甲醇中润洗以去除表面残余的 Br.

2.2 CZT 晶片表面钝化

采用化学沉积法在样品的中央位置双面沉积 AuCl₃ 水溶液制作接触电极.取一滴浓度为 100ppm 的 AuCl₃ 水溶液滴在 CZT 样品表面的中央位置,在 N₂ 保护气氛下烘干成膜,电极的直径约为 3mm,采用导电胶将金引线粘连到电极上以实现电极的引出.同一晶片的三个样品分别采用 KOH-KCl、NH₄F/H₂O₂ 以及 KOH - KCl + NH₄F/H₂O₂ 水溶液对 CZT 样品进行化学钝化处理.研究实验中 KOH 和 KCl 水溶液的浓度均为 15wt%,钝化时间为 20 ~ 60min; NH₄F/H₂O₂ 水溶液中 NH₄F 和 H₂O₂ 的浓度均为 10wt%,钝化时间为 10 ~ 30min.样品的表面成分以及元素分布深度剖析采用型号为

Physical Electronics Industries INC PHI550ESCA/SAM 俄歇电子能谱仪来分析,测试中腔体的超高真空度为 1.33 × 10⁻⁷ Pa,所用的一次电子束束压 E_p = 3keV,一次电子束束流 I_p = 1μA,束斑直径大小 Diameter = 10μm.采用 Keithley4200 型微电流计研究了 CZT 器件钝化前后的电学性能变化.我们对多组样品进行了测试,本文给出的是一组典型数据.

3 结果与讨论

图 1 给出了经过 BMLB 腐蚀处理后 CZT 样品的表面 AES 元素成分图谱,为了加以比较,同时给出了 CZT 新鲜解理面(此处假定为准化学计量比表面)的表面元素成分图谱.从图中可以看出,相对 CZT 准化学计量比表面的俄歇能谱图而言,BMLB 腐蚀后 CZT 样品表面最显著的变化是,Te/Cd 俄歇电子峰值强度比明显增加,说明 BMLB 腐蚀后的 CZT 样品表面富 Te.

图 2 给出了经过不同工艺钝化后 CZT 样品的表面 AES 元素成分图谱.

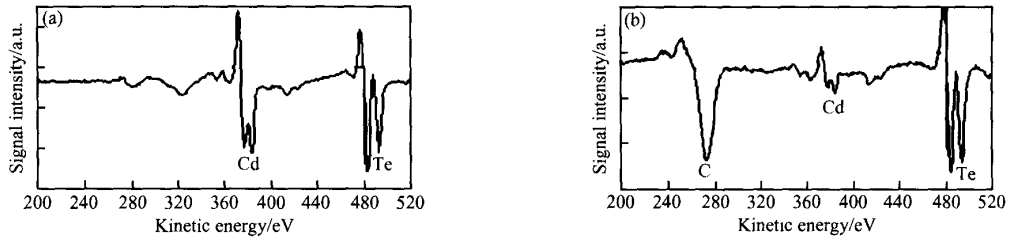


图 1 CZT 晶片表面俄歇能谱图 (a) CZT 新鲜解理面;(b)BMLB 腐蚀

Fig. 1 Auger spectra for CZT surface (a) Fresh cleaved CZT surface;(b) BMLB etched

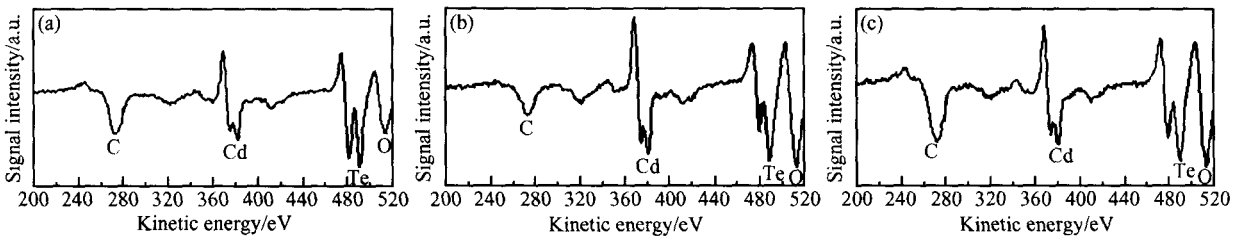


图 2 钝化后的 CZT 表面俄歇能谱图 (a) KOH-KCl 溶液钝化;(b) NH₄F/H₂O₂ 溶液钝化;(c) KOH - KCl 溶液 + NH₄F/H₂O₂ 溶液二步法钝化

Fig.2 Auger spectra for CZT surface after passivated by different agents (a) KOH-KCl;(b) NH₄F/H₂O₂;(c) KOH-KCl + NH₄F/H₂O₂

由图 1 可以看出, CZT 样品经 KOH-KCl 溶液钝化后与新鲜解理面相比, Cd 和 Te 对应的谱峰能量值基本上没有变化, 但出现了 O 峰; 而 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{KOH-KCl} + \text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液钝化后, Cd 和 Te 对应的谱峰能量值均向低能量方向发生了 1 ~ 3eV 的位移, 注意到钝化后样品表面均有较强的 O 峰出现, 说明表面 Cd 和 Te 的价态已经发生变化, Cd 和 Te 很可能转变为各自的氧化物^[8].

典型的 CZT 样品的 AES 深度剖析如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出, 经过 KOH-KCl 溶液钝化后, CZT 表面的 Te/Cd 原子比接近晶体内部的 Te/Cd 原子比, 说明 KOH-KCl 溶液的处理在一定程度上会去除 BMLB 腐蚀后 CZT 样品表面的富 Te 层, 使得样品表面趋于符合化学计量比. 注意到处理前后样品表面的颜色未发生变化, AES 深度剖析图中

出现的一层非常薄的氧化层, 可能是 CZT 在空气中自然氧化所致. 从图 3(b) 可以看出, 经 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液钝化后, 在 CZT 样品表面形成了 20nm 左右的氧化层, 氧化层底下的 CZT 晶体表面 Te/Cd 原子比与晶体内部相比略偏富 Cd 状态. 从图 3(c) 中可以看出, 经过 $\text{KOH-KCl} + \text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液钝化后, 在 CZT 样品表面形成了 15nm 左右的氧化层, 氧化层底下的 CZT 晶体表面 Te/Cd 原子比接近晶体内部的 Te/Cd 原子比, 说明采用新工艺钝化后, 氧化层底下的 CZT 晶体表面的化学计量比与 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液钝化相比得到了改善. 特别要指出的是, 由于目前还尚未有针对 CZT 氧化层的溅射速率的报道, 上述的氧化层厚度数据是参照 Physical Electronics Industries INC PHI550ESCA/SAM 对 SiO_2 的溅射速率估算得到的.

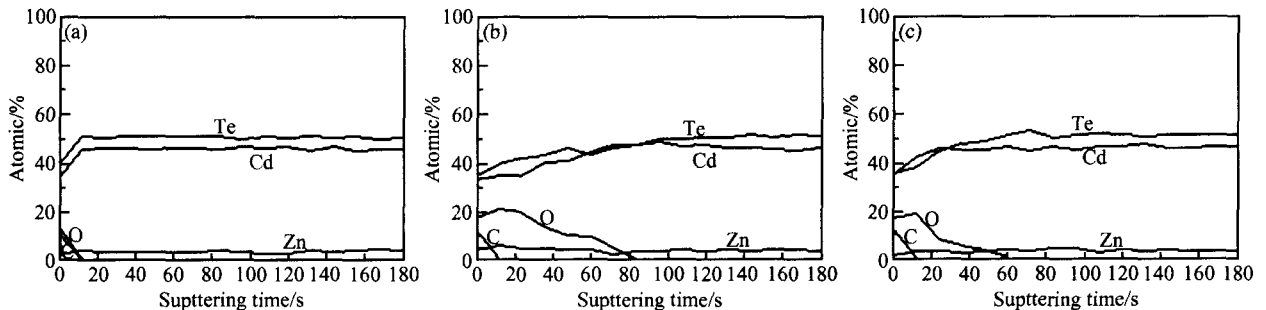


图 3 钝化后 CZT 样品的俄歇深度剖析图 (a) KOH-KCl 溶液; (b) $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液; (c) $\text{KOH-KCl} + \text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液

Fig. 3 Auger depth profile of passivated CZT samples (a) KOH-KCl; (b) $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$; (c) $\text{KOH-KCl} + \text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$

对于上述 AES 分析结果, 可以利用各种溶液的腐蚀机理加以解释. CZT 样品在碱性的 KOH 溶液中处理后会溶解掉表面富 Te 层^[13], 此外由于 KCl 溶液的存在有可能使得其中的氯 (Cl) 离子和 CZT 表面富余 Te 结合, 从而形成氯化碲的混合物, 这样会有助于进一步溶解 CZT 表面富余 Te, 从而改善 CZT 表面化学计量比. 在 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中, NH_4F 有可能分解为 NH_4^+ 离子和 F^- 离子. F^- 离子易和 CZT 组分元素形成化合物, 如 CdF_2 , ZnF_2 , TeF_4 和 TeF_6 等, TeF_6 在室温下以气体形式存在, 因此 NH_4F 会消耗 CZT 表面的富 Te 层; 而 H_2O_2 则由于浓度差不断向 CZT 内部扩散进而起到表面氧化作用, 结果在样品表面形成一层氧化层^[8]. Chen^[6] 等人认为该氧化层的成分可能为 TeO_2 和 CdTeO_3 . 本文提出的钝化新工艺, 就是利用上述两种方法的优点, 即利用 KOH-KCl 溶液腐蚀可获得

接近化学计量比的 CZT 表面, 在此表面上再采用 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液进行钝化, 生成氧化层. 这样既可在表面形成一层起保护作用的氧化层, 又可在氧化层与 CZT 本底之间获得化学计量比较好的界面层.

图 4 比较了上述三种工艺钝化后 CZT 器件的 $I-V$ 特性. 从图中可以看出, 采用 $\text{KOH-KCl} + \text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺钝化后, 器件的漏电流与钝化前相比下降了两个数量级, 与单独采用 KOH-KCl 溶液或 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液钝化相比也都有不同程度的降低.

4 结论

器件的表面漏电流对 射线探测器的性能影响显著, 表面钝化是器件制造的关键工艺. 本文在研究传统的 KOH-KCl 和 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 化学钝化的基础

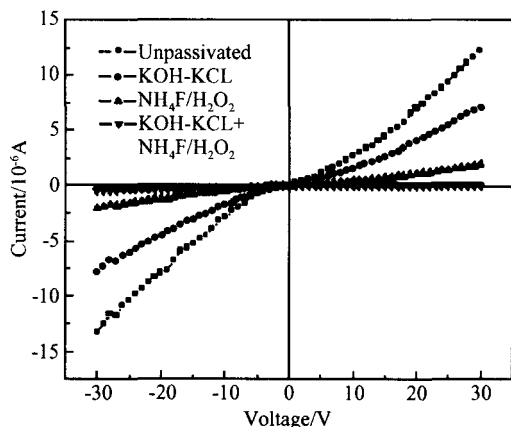


图 4 不同方法钝化前后 CZT 器件 $I-V$ 特性

Fig. 4 $I-V$ characteristics of CZT detectors before and after passivation

上,利用两种钝化工艺的的优点,提出了采用 $\text{KOH-KCl} + \text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液对 CZT 表面进行二步法钝化的新方法. AES 能谱分析表明:采用 KOH-KCl 溶液钝化可以溶解 CZT 表面的富 Te 层,改善 CZT 器件表面的化学计量比,但不能在样品表面形成起保护作用的氧化层;而采用 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液钝化处理,可在表面形成一层氧化层,但在氧化层底下的 CZT 表面会出现富 Cd. 采用二步法钝化新工艺,在 CZT 表面形成一层附着力强、难以剥离的氧化层,同时又改善了 CZT 表面的化学计量比. $I-V$ 特性曲线显示,经过新工艺钝化后 CZT 器件的漏电流与 KOH-KCl 和 $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液钝化相比都有一定程度的下降. 说明该方法在 CZT 器件制备中极具应用前景.

参考文献

[1] Eisen Y,Shor A,Gilath C,et al. Gamma camera based on

CdTe detectors. Nucl Instrum Methods A,1996,380(1/2):474

[2] Niemela A,Sipila H. Evaluation of CdZnTe detectors for soft X-ray applications. IEEE Trans Nucl Sci,1994,41(4):1054

[3] Arlt R,Rundquist D H. Room temperature semiconductor detectors for safeguards measurements. Nucl Instrum Methods A,1996,380(1/2):455

[4] Rossi M,Baldazzi G,Querzola E,et al. High energy tomography using cadmium zinc telluride detectors. Nucl Instrum Methods A,1996,380(1/2):419

[5] Eisen Y,Shor A,Mardor I. CdTe and CdZnTe gamma ray detectors for medical and industrial imaging systems. Nucl Instrum Methods A,1999,428(1):158

[6] Chen K T,Shi D T,Chen H,et al. Study of oxidized cadmium zinc telluride surfaces. J Vac Sci Technol A,1997,15(3):850

[7] Chattopadhyay K,Hayes M,Ndaj J O,et al. Surface passivation of cadmium zinc telluride radiation detectors by potassium hydroxide solution. J Electron Mater,2000,29(6):708

[8] Wright G W,James R B,Chinn D,et al. Evaluation of $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2$ effectiveness as a surface passivation agent for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystal. Proc SPIE,2000,4141:324

[9] Prettyman T H,Hoffbauer M A,Rennie J A,et al. Performance of CdZnTe detectors passivated with energetic oxygen atoms. Nucl Instrum Methods A,1999,422(1~3):179

[10] Mescher M J,Schlesinger T E,Toney J E,et al. Development of dry processing techniques for CdZnTe surface passivation. J Electron Materials,1999,28(6):700

[11] Rybka A V,Lonov S A,Prokhoretz I M,et al. Influence of detector surface processing on detector performance. Nucl Instrum Methods A,2001,458(1/2):248

[12] Sang Wenbin,Qian Yongbiao,Shi Weiming,et al. Equilibrium partial pressures and crystal growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. J Cryst Growth,2000,214/215:30

[13] Triboulet T,Etcheberry A,Iranzo-Marin F,et al. Contribution to the understanding of the CdTe and CZT surface chemistry. J Cryst Growth,1998,184/185:213

A Novel Surface Passivation Process of CdZnTe Material *

Wang Kunshu, Sang Wenbin, Min Jiahua, Teng Jianyong, Zhang Qi, Xia Jun, and Qian Yongbiao

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract : A novel passivation process is presented, in which first the CZT sample is etched by KOH-KCl agent and then passivated by NH₄F/H₂O₂ agent. The AES results show that the novel passivation process forms an oxide layer on the CZT surface and leaves a nearly stoichiometric interface layer between the oxide layer and CZT substrate. *I-V* characteristics show that the surface leakage current of the CZT detectors passivated by the novel process is reduced obviously in comparison with those either by KOH-KCl or NH₄F/H₂O₂ process. These results indicate that this passivation process has promising applications in the fabrication of CZT detectors.

Key words : CdZnTe crystal; surface passivation; leakage current

PACC : 0670

Article ID : 0253-4177(2005)07-1475-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10175040) and the Shanghai Science and Technology Committee Foundation (No. 03DZ11006)

Wang Kunshu male, was born in 1982. He is engaged in the research on semiconductor device simulation and fabrication. Email: dougwang@sohu.com

Sang Wenbin male, was born in 1947, professor, advisor of PhD candidates. He is engaged in research on microelectronic and photo-electronic materials and devices. Email: wbsang@mail.shu.edu.cn

Received 19 September 2004, revised manuscript received 5 January 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics