

碲镉汞表面氧化特性的光电子能谱研究*

李 毅 何 嵩 易新建

(昆明物理研究所 昆明 650223)

摘要 利用 X 射线光电子谱(XPS)对 HgCdTe 表面氧化特性进行了研究,对不同工艺过程中的 HgCdTe 表面进行了测量、分析,结果表明碲镉汞表面的自身氧化与工艺密切相关,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

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它表面沾污.

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.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.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,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.

2 实验过程

本研究所用的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料采用布里奇曼方法制备,材料的化学配比为 $x = 0.205mol$.晶片经低温退火后,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如下:(1)样品 A 经 Al_2O_3 磨抛后,用有机溶剂和去离子水严格清洗.(2)样品 B 经

* 国防重点预研项目

李 毅 男,高级工程师,从事窄带隙半导体光电器件的研究

易新建 男,教授,博士生导师,从事物理电子学和光电子学的研究

1996 年 9 月 7 日收到初稿,1997 年 6 月 10 日收到修改稿

Al_2O_3 磨抛后,再用氧化镁精细磨抛,最后用有机溶剂和去离子水严格清洗。(3) 样品 C 和样品 D 经 Al_2O_3 磨抛和氧化镁精细磨抛后,再用溴-无水乙醇溶液(3% Br_2)腐蚀,最后用有机溶剂和去离子水严格清洗。(4) 样品 E 经 Al_2O_3 磨抛和氧化镁精细磨抛后,用溴-无水乙醇(3% Br_2)腐蚀,随后用有机溶剂和去离子水严格清洗,经高纯氮气吹干后立即进入射频溅射真空室,在其表面溅射淀积 400nm 的 ZnS 膜层. 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 $\text{AlK}\alpha$ 和 $\text{MgK}\alpha$ 辐射为光电子激发源(能量分别为 $h\nu=1486.6\text{eV}$ 和 $h\nu=1253.6\text{eV}$),通能为 58.7eV,入射角为 45° ,采样面积为 $800\mu\text{m}$ 直径的斑点,采样时样品分析室的真空度保持在 $5\times 10^{-8}\text{Pa}$. 谱仪经纯铜 $\text{Cu}3\text{p}_{3/2}$ (75.1eV)、 CuLMM (334.9eV) 和 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ (932.7eV) 谱峰校正,取 C1s 峰的结合能 284.8eV 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它元素(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,两者相对应的谱及峰位几乎一致,说明样品 A 和样品 B 的表面状态极为相似. 图 1 和图 2 的 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 为双峰,峰位结合能为 572.7eV 和 575.8eV,其中,结合能为 572.7eV 的峰对应于 HgCdTe 中的碲(Te),结合能为 575.8eV 的峰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. 用高斯曲线对 O1s 谱进行拟合,可以得到两个分离的峰,峰位结合能分别为 531.4eV 和 532.6eV. 其中结合能为 532.6eV 的氧峰对应于表面上的物理吸附氧(如氢-氧或碳-氧团簇),结合能为 531.4eV 的氧峰主要为 HgCdTe 表面氧化物的氧. 在 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 的化学位移中,Te 与 Te_{ox} 的化学位移为 3.1eV,该化学位移由电荷转移效应引起,使 HgCdTe 表面 Te 的价态由 Te^0 变为 Te^{+4} ,根据标定结合能可以确定 HgCdTe 表面的氧化物主要是 TeO_2 ^[1]. 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.

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,虽然两者的峰位一致,但峰的幅度有很大差异.

对图中的 Hg4f、Te3d、Cd3d、O1s 谱进行分析得出,结合能为 100.6eV 和 104.6eV 分别对应 $\text{Hg}4\text{f}_{7/2}$ 和 $\text{Hg}4\text{f}_{5/2}$,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 405.3eV 和 412.2eV 分别对应 $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Cd}3\text{d}_{3/2}$,它们均为 HgCdTe 中受氧化的 Cd 或其它 Cd 的化合物. 结合能为 572.8eV 和 583.0eV 分别对应 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Te}3\text{d}_{3/2}$,它们均有伴峰. 从 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 的光电子能谱分析,得出结合能为 572.8eV 对应于元素 Te,说明表面有单质 Te 富集. $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 的伴峰其结合能为 576.4eV,它对应于 Te 的氧化物.

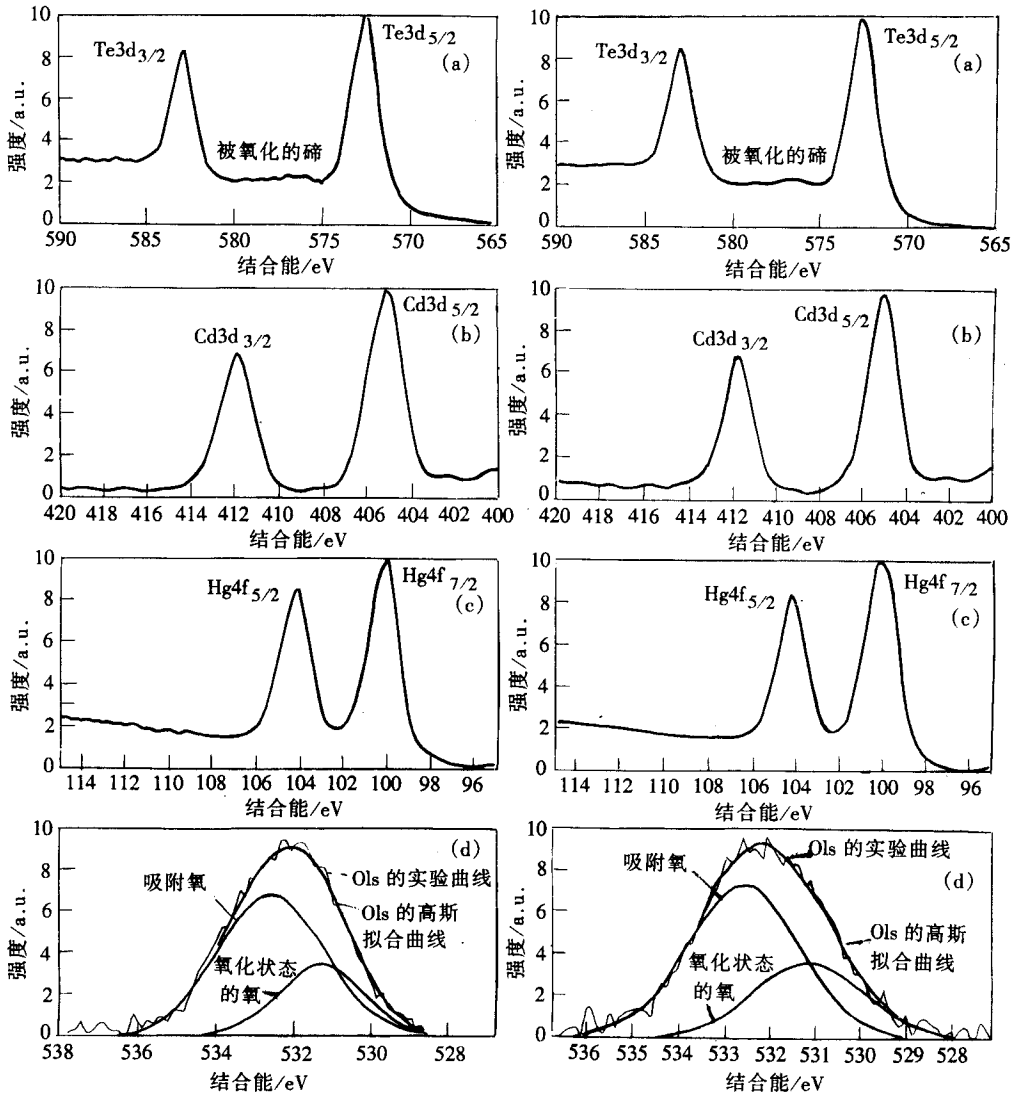


图 1 样品 A 的 Hg4f、Te3d、Cd3d、O1s 的光电子能谱

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. 8eV、532. 3eV 和 534. 3eV. 其中,结合能为 532. 3eV 的氧峰对应于表面上的物理吸附氧,结合能为 530. 8eV 和 534. 3eV 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. 7eV, 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^[2,3]. 因此,样品 C 和样品 D 的表面成分为单质 Te、HgTe₂O₅、CdTeO₃ 以及少量 CdTe₂O₅ 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.

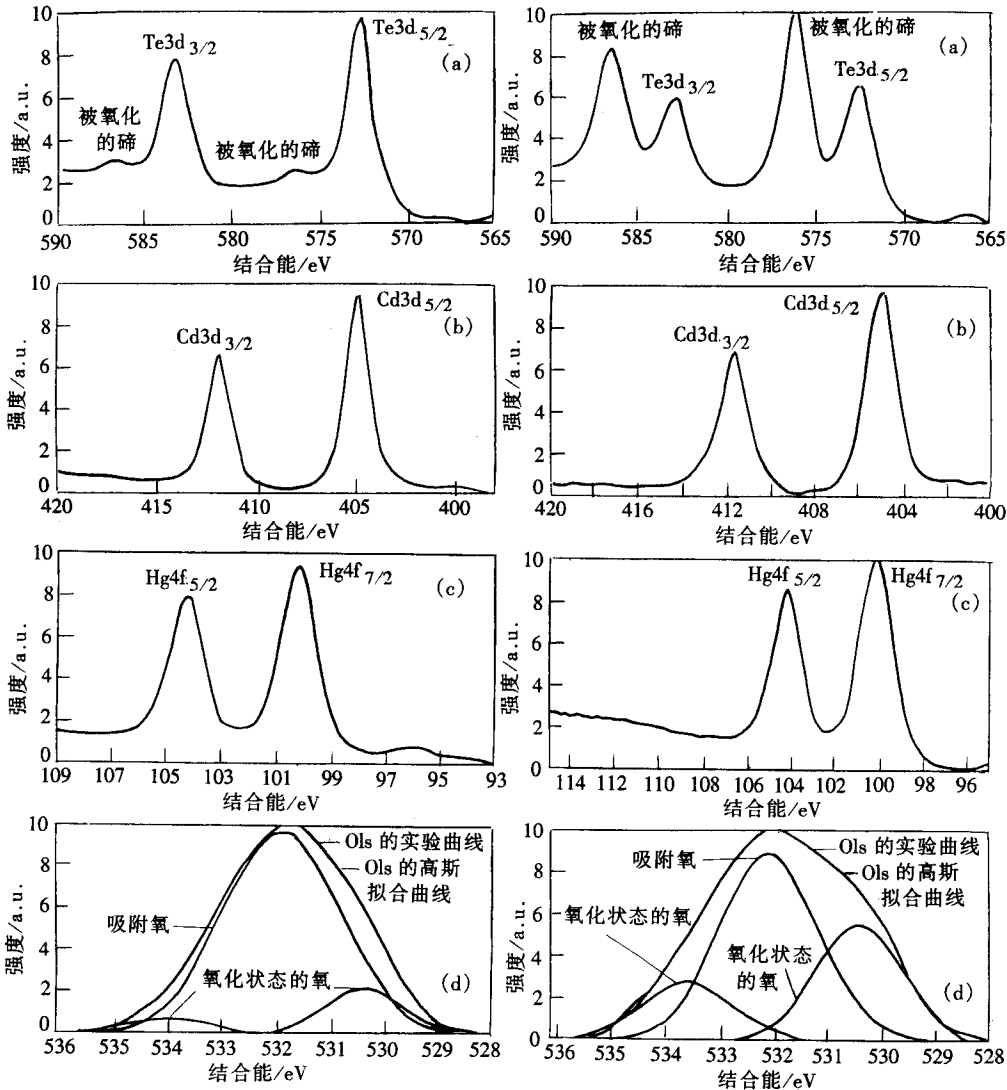


图 3 样品 C 的 Hg4f、Te3d、Cd3d、O1s 光电子能谱

图 4 样品 D 的 Hg4f、Te3d、Cd3d、O1s 光电子能谱

3.3 样品 E 的光电子谱深度剖面分析

X 射线光电子谱深度剖面分析最常用的方法是利用惰性气体(如氩)离子溅射样品表面,同时或交替地进行 X 射线光电子谱分析.我们选用氩离子对样品 E 表面进行离子溅射,氩离子枪的离子束压和束流分别为 1keV 和 10mA.由 X 射线光电子谱所获得的 ZnS/HgCdTe 界面附近的原子浓度变化如表 1 所示.从表中可以看出,界面附近为氧的富集区,从 O1s 的结合能分析得出这些氧为氧化状态的氧,说明这些氧化状态的氧主要由淀积 ZnS 膜层之前的表面预处理所引起,从而直接影响 ZnS/HgCdTe 界面特性.

表 1 ZnS/HgCdTe 界面附近的原子浓度

溅射时间/min	原子浓度/%					
	O1s	Te3d ₅	Hg4f	Cd3d ₅	Zn2p ₃	S2p
110	13.46				60.31	26.23
134	13.73				60.60	25.67
150	14.97	3.78	1.50	1.34	47.58	30.83
174	16.30	12.07	6.19	3.85	40.24	21.35
182	14.95	14.53	7.88	4.60	38.38	19.66
192	13.78	21.61	11.78	6.97	31.18	14.68
202	10.31	26.05	14.26	8.24	28.53	12.59
222	7.73	36.71	18.56	11.42	18.46	7.12
242	3.31	44.62	24.33	14.12	10.08	3.54
252	1.05	47.74	26.35	15.87	7.34	1.65
272		54.01	29.27	16.72		

4 结论

根据对以上不同工艺过程的 HgCdTe 表面进行的测量、分析,得出下列结论:

(1) HgCdTe 表面在不同的工艺过程中,表面的氧化特性有很大差异.在粗磨和精细磨抛过程中,两个工艺过程的 HgCdTe 表面状态极为相似,HgCdTe 表面仅有少量的 TeO_2 .

(2) 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 Cd-TeO_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.

(3) 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.

(4) 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.

因此,钝化前的表面预处理显得尤为重要^[4],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,将起着重要的关键作用.

致谢 本研究的分析测量工作,得到云南省分析测试中心崔永杰、杨晓云的热情支持和协助,作者在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] M. Seelmann-Eggebert and H. J. Richter, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1990, **52**: 273.
- [2] Fang Wang, Alan Schwartzman, Alan L. Fahrenbruch *et al.*, J. Appl. Phys., 1987, **62**(4): 1469.
- [3] S. Menezes, W. V. Mclevice, E. R. Blazejewski *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1991, **B9**(3): 1874.
- [4] Peter Caoer, Properties of Narrow Gap Cadmium-based Comopunds. London: INSPEC, 1994, 284~290.

Study on Oxidative Characterization of HgCdTe Surface by XPS

Li Yi, He Song and Yi Xinjian

(*Kunming Institute of Physics, Kunming 650223*)

Received 7 September 1996, revised manuscript received 10 June 1997

Abstract HgCdTe 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 on HgCdTe is relative to the processing steps. It shows that the pre-treatment before HgCdTe surface passivation affects the passivant/HgCdTe interface properties.

PACC: 7280E, 8160, 7960