

文章编号:1001-5078(2018)09-1118-05

· 红外材料与器件 ·

CdTe/ZnS 双层钝化碲镉汞长波探测器制备的研究

杨朝臣, 张冰洁, 杜宇, 张传杰, 陈晓静, 谭必松, 周文洪, 刘斌

(武汉高芯科技有限公司, 湖北 武汉 430205)

摘要:开展了 CdTe/ZnS 双层钝化碲镉汞长波探测器制备的研究。CdTe 钝化膜经退火热处理后, 可实现 CdTe/MCT 界面的互扩散, 并改善 CdTe 钝化膜的质量。通过全湿法腐蚀方法完成了金属化开口, 制备了长波碲镉汞 $600 \times 18 @ 15 \mu\text{m}$ 规格线列和 $640 \times 512 @ 15 \mu\text{m}$ 规格面阵。线列 $I-V$ 测试表明: CdTe/ZnS 双层钝化膜能有效地减少长波碲镉汞器件的表面漏电流, 器件的反向结特性良好。面阵在 77K 测试: NETD 26.7 mK, 有效像元率 95.4%, 并对室温目标进行了凝视成像。测试过程出现了 4% 左右由噪声引起的零散盲元, 是由芯片面阵局部钝化失效引起的, 表明钝化膜沉积工艺及芯片加工工艺尚有改进的空间。

关键词: 碲镉汞; 长波红外; CdTe/ZnS 双层钝化; 探测器

中图分类号: TN215 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-5078.2018.09.010

Study on preparation of long-wave infrared HgCdTe detector with CdTe/ZnS composite passivation films

YANG Zhao-chen, ZHANG Bing-jie, DU Yu, ZHANG Chuan-jie, CHEN Xiao-jing

TAN Bi-song, ZHOU Wen-hong, LIU Bin

(WuHan Global Sensor Technology Co., Ltd., Wuhan 430205, China)

Abstract: The long-wave HgCdTe detector infrared with CdTe/ZnS composite passivation films is prepared. After the CdTe passivation film was annealed, CdTe and MCT was diffused with each other in the interface, and the quality of CdTe passivation film was improved. Based on the wet etching technology, $600 \times 18 @ 15 \mu\text{m}$ linear-array and $640 \times 512 @ 15 \mu\text{m}$ focal plane array long wavelength HgCdTe device were prepared, respectively. After the $I-V$ test of linear-array was completed, CdTe/ZnS composite passivation films can effectively reduce the surface leakage current of long-wave HgCdTe device, and the performance of reverse current was good. After the focal plane array (FPA) was tested at the temperature of 77 K, the NETD was 26.7 mK, the effective pixel rate of FPA was 95.4%, and the target was imaged at room temperature. During the test process, there are about 4% blind pixels caused by noise, and the noise was caused by the partial passivation invalidation, which shows that the deposit of passivation films and the preparation of FPA technology can be improved in future.

Key words: HgCdTe; LWIR; CdTe/ZnS composite passivation; detector

1 引言

近十几年来, 红外探测器及红外材料制备技术发展迅速, 但碲镉汞 (Mercury Cadmium Tellurium,

MCT) 材料依旧是综合性能最为优异的红外材料之一^[1]。调整 MCT 中的 Cd 组分, 可以满足 MCT 红外探测器在短波 (SWIR, $1 \sim 3 \mu\text{m}$)、中波 (MWIR, $3 \sim 5$

作者简介: 杨朝臣 (1985 -), 男, 硕士研究生, 主要从事红外半导体材料与器件工艺研究。E-mail: yangcc24@163.com
收稿日期: 2018-01-10; 修订日期: 2018-03-07

μm)、长波(LWIR, $8 \sim 12 \mu\text{m}$)波段对红外材料的要求。长波波段的红外焦平面器件能提高探测系统的距离、缩短探测时间,提高目标温度的探测精度,具有十分重要的需求背景^[2-3]。

当器件工艺不成熟时,表面漏电经常是制约器件性能的主要问题,解决的技术途径是做好表面钝化^[4]。研究和应用较多的表面钝化技术有阳极氧化(或硫化、氟化)、ZnS(或 CdTe)钝化、CdTe/ZnS 复合钝化和组分异质结构的钝化技术。王忆锋等对碲镉汞表面钝化技术的发展概况做了详细的阐述^[5-6]。CdTe 由于其化学组成、晶体结构等与 MCT 非常接近,同时具有较好的热稳定性而被认为是最理想的 MCT 焦平面器件的表面钝化材料,而 ZnS 则具有良好的绝缘特性,因此在二代 MCT 红外焦平面器件表面钝化技术中广泛采用 CdTe/ZnS 双层钝化工艺来减少器件的表面漏电流^[7-9]。昆明物理研究所的李雄军^[10]等通过 MCT 长波变面积线列试验了 CdTe/ZnS 双层钝化层工艺对器件 R_0A 分布的影响,表明 CdTe/ZnS 双层钝化层工艺能有效地减少器件的表面漏电并降低表面效应对器件性能的影响。上海技术与物理研究所叶振华^[11]等使用 MBE 设备在 MCT 外延表面原位生长 CdTe 钝化膜,制备了 CdTe/ZnS 双层钝化的 MCT 光电二极管阵列,器件的 R_0A 和动态阻抗均有大幅度提高。

本文中对长波 MCT 薄膜采用 CdTe/ZnS 双层钝化工艺制备了光电二极管阵列,其中面阵规格 $640 \times 512@15 \mu\text{m}$,线列规格 $600 \times 18@15 \mu\text{m}$,基于线列和面阵测试研究了长波碲镉汞光电二极管阵列器件 CdTe/ZnS 双层钝化工艺。

2 试验

本试验所用的 MCT 材料为在碲锌镉(CZT)衬底(Zn 组分 4%, (111)面)上经富碲液相外延(LPE)生长的长波 MCT 薄膜材料,材料 Cd 组分 $x \approx 0.233$,液氮温度下所对应的截止波长 $\lambda_c \approx 9.5 \mu\text{m}$ 。MCT 材料经富碲 LPE 生长后进行弱 P 型退火热处理,热处理后测得液氮温度下的空穴浓度为 $(5 \sim 10) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、空穴迁移率为 $600 \sim 700 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。采用热蒸发设备生长 $2000 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 厚的 CdTe 钝化膜^[12],CdTe 钝化后的 MCT 材料在氢气气氛的保护下 120°C 退火 24 h。硼离子注入形成 pn 结后在电子束蒸发设备中生长 $3000 \text{ \AA}$ 厚的 ZnS 钝化膜。之后采用光刻、

湿法刻蚀完成金属化开口、金属化沉积等一系列工艺制备了 MCT 光电二极管阵列,MCT 光电二极管阵列的制备过程如图 1 所示,MCT 光电二极管阵列结构如图 2 所示。其中面阵规格 $640 \times 512@15 \mu\text{m}$,线列规格 $600 \times 18@15 \mu\text{m}$ 。

金属化开口采用全湿法刻蚀:ZnS 钝化层由浓盐酸腐蚀开孔,CdTe 腐蚀液由重铬酸钾、氢氟酸、硝酸、去离子水按照一定的比例配制而成。CdTe 腐蚀液对 ZnS 钝化层的腐蚀速率为 $50 \text{ \AA/s}$ 左右,对 CdTe 钝化膜的腐蚀速率为 $300 \text{ \AA/s}$ 左右,对 MCT 外延层的腐蚀速率为 $5 \text{ \AA/s}$ 左右,对 CdTe 钝化膜腐蚀的选择比较高,满足湿法开孔的要求。

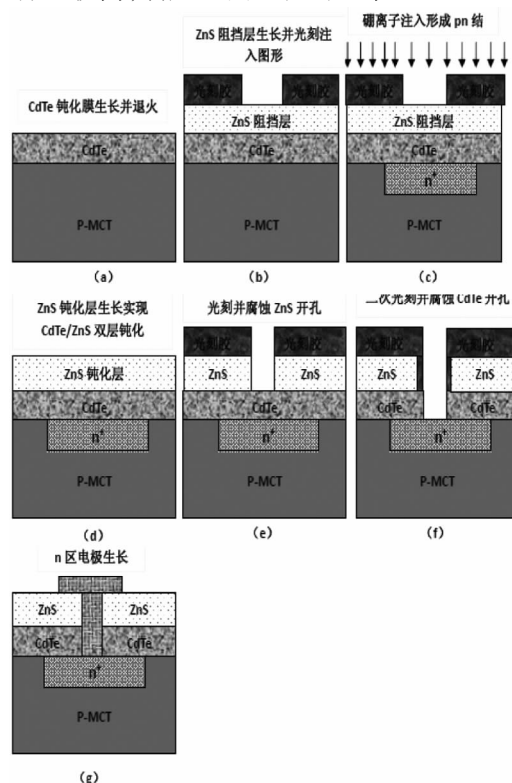


图 1 CdTe/ZnS 双层钝化的 MCT 长波 n^+ -on-p 型光电二极管阵列制备流程

Fig. 1 Flowing processes of n^+ -on-p HgCdTe long-wavelength photodiode arrays using CdTe/ZnS composite passivation

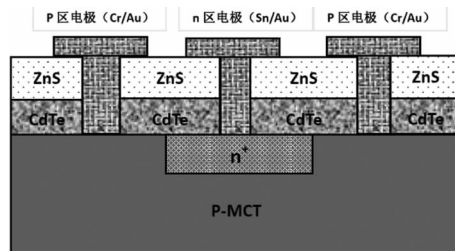


图 2 CdTe/ZnS 双层钝化的 MCT 长波 n^+ -on-p 型光电二极管阵列结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of n^+ -on-p HgCdTe long-wavelength photodiode arrays using CdTe/ZnS composite passivation

模块划切后形成 $640 \times 512 @ 15 \mu\text{m}$ 规格的面阵和 $600 \times 18 @ 15 \mu\text{m}$ 规格的线列,经 In 柱倒焊互连后,进行线列测试;倒焊后的面阵将 CZT 衬底进行完全去除,之后使用电子束蒸发设备在芯片背面蒸镀上 ZnS 增透膜,之后进行面阵芯片的测试。使用场发射扫描电镜 (SEM) 对样品退火前后的 CdTe/MCT 界面进行表征,线列 $I-V$ 封装在测试杜瓦中,通过元表 2636B 测试。面阵测试采用红外探测器专用工装测试。

3 试验结果与分析

3.1 CdTe/MCT 界面微结构

李雄军^[13]等在 CdTe/ZnS 复合钝化层对长波碲镉汞器件性能的影响研究中提到:钝化层及其与 MCT 界面存在空洞、杂质、损伤及结构无序等将导致产生界面固定电荷和界面态。本文中的 CdTe 钝化膜在生长完成后,在氢气气氛的保护下 120°C 退火 24h。CdTe/MCT 界面在退火热处理前后微观结构的变化如图 3 所示。

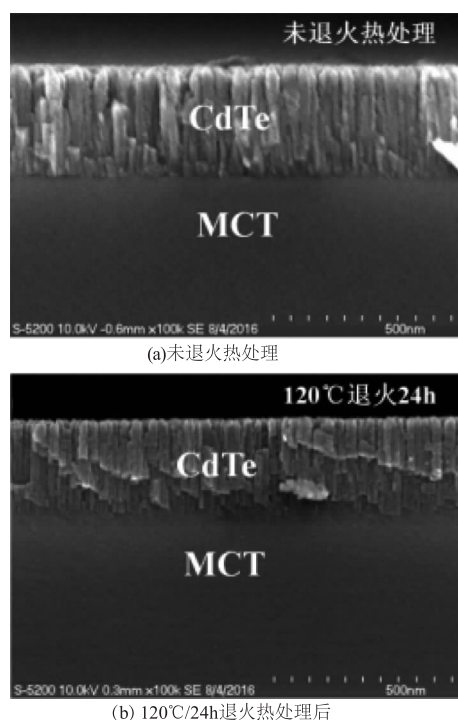


图 3 CdTe/MCT 界面在退火热处理前后微观结构的变化图
Fig. 3 Section SEM images of CdTe/MCT interface microstructure change during the heat treatment

由图 3 可以看出:在退火热处理之前,CdTe 有柱状结晶,晶粒间的晶界明显,CdTe/MCT 界面清晰,CdTe 呈现出直接堆砌在 MCT 表面的状态,表明 CdTe/MCT 界面结合不好;在氢气气氛下 $120^\circ\text{C}/24\text{h}$ 退火热处理后,CdTe/MCT 界面变得不明显,说明 CdTe/MCT 界面有明显地原子互扩散现象,即 CdTe 钝化膜与 MCT

之间的界面结合变好。同时从图 3(b)可以看出:CdTe 钝化膜的柱状结晶晶粒变小,晶粒间的间距也变小,说明 CdTe 钝化膜也变得更加致密,这说明在氢气气氛下 $120^\circ\text{C}/24\text{h}$ 退火热处理能有效地改善 CdTe 钝化膜的质量。即 CdTe 钝化膜在氢气气氛下经过 $120^\circ\text{C}/24\text{h}$ 退火热处理后,CdTe 钝化膜的质量及 CdTe/MCT 界面结合状态均得到了有效地改善。

3.2 线列暗电流及光谱分析

器件在完成钢柱生长之后进行划切处理,挑选 $600 \times 18 @ 15 \mu\text{m}$ 规格的线列,经倒焊(倒焊机 FC-150,压力 2 kg)互连后,进行耦合封装,在杜瓦瓶中测试液氮温度下的线列 $I-V$ 数据,结果如图 4 所示。

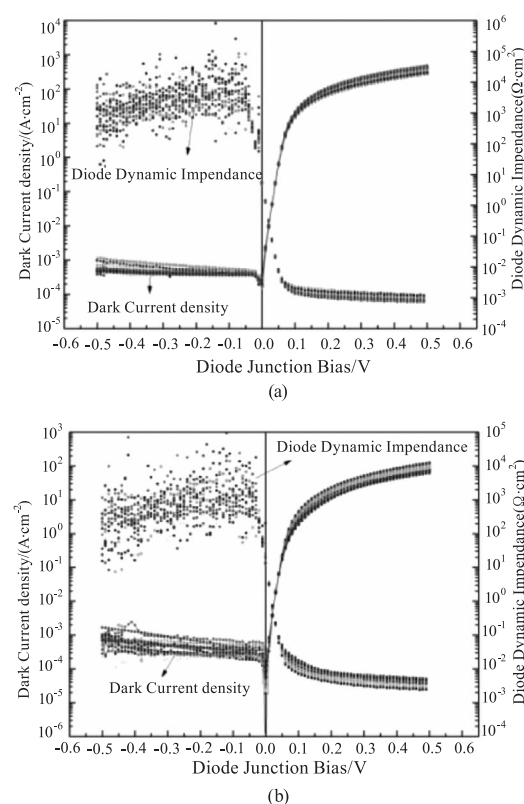


图 4 CdTe/ZnS 双层钝化的 $600 \times 18 @ 15 \mu\text{m}$ 规格 HgCdTe 长波线列在液氮温度 $I-V$ 特征

Fig. 4 $I-V$ characteristic cures of the $600 \times 18 @ 15 \mu\text{m}$ specification linear-array of HgCdTe long-wavelength photodiode arrys using CdTe/ZnS composite passivation at liquid nitrogen temperature

由图 4 计算的线列测试结果如表 1 所示。由图 4 所示可以看出:线列各像元间随所加偏压而变化的一致性较好,且随着反向偏压从 $0 \sim -0.05\text{V}$ 变化时,线列的动态阻抗呈现不断上升的趋势,达到最大值后,随着反向偏压由 -0.05V 变化到 -0.5V 时,动态阻抗下降趋势不明显,基本保持不变,说明器件的反向结特性很好。同时,当反向偏压从 0V 到 -0.5V 变化时线列的暗电流密度上升趋势也不

明显,说明器件的表面漏电流很小。从图 4 上所表现出的 $I-V$ 特性说明:本工艺中的 CdTe/ZnS 双层钝化膜能有效地减少长波碲镉汞器件的表面漏电流,器件的反向结特性很好,即 CdTe/ZnS 双层钝化膜对长波碲镉汞器件能起到很好地钝化效果。

表 1 CdTe/ZnS 双层钝化的 $600 \times 18@15 \mu\text{m}$ 规格 HgCdTe 长波线列在液氮温度测试结果
Tab.1 The result of the $600 \times 18@15 \mu\text{m}$ specification linear-array of HgCdTe long-wavelength photodiode arrays using CdTe/ZnS composite passivation at liquid nitrogen temperature

线列	$(I/A)/(A \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_0 A/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$(R_T A)/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
线列(a)	2.55×10^{-4}	5.14	7958
线列(b)	2.83×10^{-4}	13.7	6006

采用傅里叶红外光谱仪测量液氮温度下线列的红外响应光谱如图 5 所示,测试过程中所选择的窗片在 $1 \sim 14 \mu\text{m}$ 间有 $>90\%$ 透过率、其他波段透过率 $<10\%$ 。光谱仪提供的单光束作为光源,通过测量在不同波段下线列像元的光响应大小,得出线列像元在不同波段下红外响应特性。

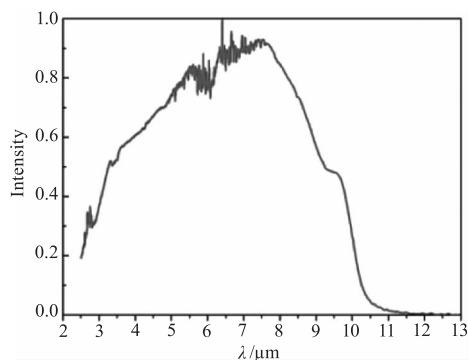


图 5 CdTe/ZnS 双层钝化 $600 \times 18@15 \mu\text{m}$ 规格 HgCdTe 长波线列在液氮温度的红外响应光谱
Fig.5 Spectral response of the $600 \times 18@15 \mu\text{m}$ specification linear-array of HgCdTe long-wavelength photodiode arrays using CdTe/ZnS composite passivation at liquid nitrogen temperature

图 5 所示光谱图:长波碲镉汞 Cd 组分为 $x = 0.2325$,由线列计算得到的截止波长为 $9.61 \mu\text{m}$ (以峰值响应的 50% 计算)。

3.3 面阵测试数据分析

将面阵芯片封装,配 RS058 制冷机,在 77 K 进行性能测试(分别采用 $7 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $7 \sim 12 \mu\text{m}$ 的滤光片和窗片; $F/2$;50% 势阱填充;读出电路电荷处理能力 9.1Me^- ;ITR 工作模式;背景环境温度 293 K;

盲元判定标准: $R_v \pm 35\%$, $VT_1 \pm 35\%$, $n \leq 75 \text{ mK}$)。77 K 温度下采用 Gpol 值 0.85 V,积分时间 0.25 ms 时的面阵测试结果:直流电平 1.87 V,响应信号 0.31 V,噪声 0.56 mV,黑体探测率 $3.23 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,黑体响应率 $2.8 \text{ W} \times 10^{10} \text{ V/W}$,NETD 26.7 mK,盲元率 4.54%,并对室温目标进行了凝视成像,成像图如图 6 所示。面阵的测试结果说明长波碲镉汞 $640 \times 512@15 \mu\text{m}$ 规格器件的 CdTe/ZnS 双层钝化膜全湿法开孔工艺是可行的。在测试过程出现了 4% 左右由噪声引起的零散盲元,应该是由芯片面阵局部钝化失效引起的,说明钝化膜沉积工艺及芯片加工工艺尚有改进的空间。



图 6 CdTe/ZnS 双层钝化的 $640 \times 512@15 \mu\text{m}$ 规格长波碲镉汞面阵对室温目标的凝视成像(77 K)

Fig.6 The camera demonstration of room-temperature target using the $640 \times 512@15 \mu\text{m}$ specification FPA of HgCdTe long-wavelength photodiode arrays with CdTe/ZnS composite passivation at 77 K

计算得到的器件量子效率如图 7 所示,峰值量子效率 73.5%,在截止波长为 $9.61 \mu\text{m}$ 时,量子效率为 23.2%,计算得到的峰值探测率为 $1.61 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

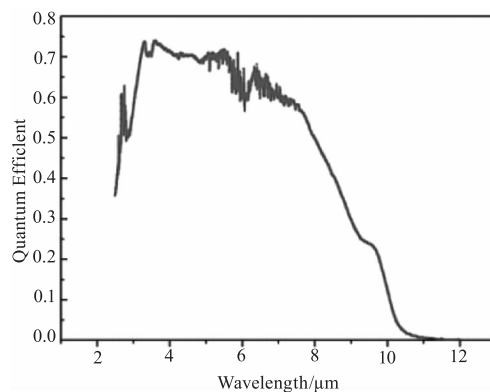


图 7 CdTe/ZnS 双层钝化的 $640 \times 512@15 \mu\text{m}$ 规格长波碲镉汞器件的量子效率

Fig.7 The quanta efficiency of the $640 \times 512@15 \mu\text{m}$ specification FPA of HgCdTe long-wavelength photodiode arrays with CdTe/ZnS composite passivation

4 结 论

开展了 CdTe/ZnS 双层钝化碲镉汞长波探测器制备的研究。CdTe 钝化膜在氢气气氛保护下进行 120 °C/24 h 退火热处理,可实现 CdTe/MCT 界面的互扩散,并改善 CdTe 钝化膜的质量。线列 $I-V$ 测试表明:CdTe/ZnS 双层钝化膜能有效地减少长波碲镉汞器件的表面漏电流,器件的反向结特性很好。面阵在 77 K 下测试: NETD 26.7 mK,盲元率 4.54%,验证了长波碲镉汞 $640 \times 512 @ 15 \mu\text{m}$ 规格器件的 CdTe/ZnS 双层钝化膜全湿法开孔工艺的可行性。在测试过程出现了 4% 左右由噪声引起的零散盲元,是由芯片面阵局部钝化失效引起的,表明钝化膜沉积工艺及芯片加工工艺尚有改进的空间。下一步将开展长波 MCT 器件 CdTe/ZnS 双层钝化工艺的优化工作,以期制备出高性能的 $640 \times 512 @ 15 \mu\text{m}$ 规格长波碲镉汞探测器。

参考文献:

- [1] ZENG Gehong. The arduous journey and brilliant achievement of HgCdTe: great invention [J]. Infrared Technology, 2011, 33(5): 249 – 251. (in Chinese)
曾戈虹. HgCdTe 艰辛的历程、辉煌的成就: 伟大的发明 [J]. 红外技术, 2011, 33(5): 249 – 251.
- [2] Zanarimi M, Chirco P, Dusi W, et al. Radiation damage induced by 2 MeV protons in CdTe and CdZnTe Semiconductor detectors [J]. Nucl. instrum. Methods Phys. Res., 2004, 213: 315 – 320.
- [3] Wagenaar D J, Chowhury S, Engdahl J C, et al. Plannar image quality comparison between a CdZnTe prototypy and a standard NaI (Tl) gamma camera [J]. Nucl. Instrum, Methods Phys. Res. 2003, 505(1 – 2): 568 – 598.
- [4] YANG Jianrong. Physics and technology of HgCdTe materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012. (in Chinese)
杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [5] WANG Yifeng, LIU Liming, SUN Xiangle, et al. Research progress of surface passivation of mercury cadmium telluride materials [J]. Infrared, 2012, 33(3): 1 – 8. (in Chinese)
王忆峰, 刘黎明, 孙祥乐等. 碲镉汞材料表面钝化研究的发展(上) [J]. 红外, 2012, 33(3): 1 – 8.
- [6] WANG Yifeng, LIU Liming, SUN Xiangle, et al. Research progress of surface passivation of mercury cadmium telluride materials [J]. Infrared, 2012, 33(4): 7 – 13. (in Chinese)
王忆峰, 刘黎明, 孙祥乐等. 碲镉汞材料表面钝化研究的发展(下) [J]. 红外, 2012, 33(4): 7 – 13.
- [7] Yuan Haoxin, Tong Feiming, Tang Dingyuan. Electrical properties of p-type HgCdTe/ZnS interfaces [J]. Optical Engineering, 1993, 32: 608 – 612.
- [8] Zhang X C, Zheng G Z, Guo S L, et al. Interface electrical characteristics of passivation films on HgCdTe [C] // Proc. of SPIE, 1998, 3175: 183 – 185.
- [9] Kim Jin-Sang, Song Jong-Hyung, Su Sang-Hee. Electrical properties of ZnS, CdTe/HgCdTe interfaces evaporated from effusion cell in UHV chamber [C] // Proc. of SPIE, 2000, 4130: 816 – 822.
- [10] LI Xiongjun, HAN Fuzhong, LI Dongsheng, et al. Variable-area diodes with LW HgCdTe [J]. J. Infrared Millim. Waves, 2016, 35(4): 412 – 417. (in Chinese)
李雄军, 韩福忠, 李东升, 等. 长波碲镉汞变面积二极管器件 [J]. 红外与毫米波学报, 2016, 35(4): 412 – 417.
- [11] YE Zhenhua, HUANG Jian, YIN Wenting, et al. HgCdTe photodiode arrays passivated by MBE in-situ grow CdTe film [J]. J. Infrared Millim. Waves, 2011, 30(6): 495 – 498. (in Chinese)
叶振华, 黄建, 尹文婷, 等. MBE 原位碲化镉钝化的碲镉汞长波光二极管阵列 [J]. 红外与毫米波学报, 2011, 30(6): 495 – 498.
- [12] XU Jingjie, CHEN Xiongguo, ZHOU Songmin, et al. Advanced CdTe passivation layer deposited by evaporation on HgCdTe infrared detectors [J]. Laser & Infrared, 2012, 42(11): 1263 – 1267. (in Chinese)
徐竞杰, 陈兴国, 周松敏, 等. 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.
- [13] LI Xiongjun, HAN Fuzhong, LI Dongsheng, et al. Study of CdTe/ZnS composite passivation layer effect on the performance of LW HgCdTe device [J]. Infrared and Laser Engineering, 2016, 45(9): 1 – 7. (in Chinese)
李雄军, 韩福忠, 李东升, 等. CdTe/ZnS 复合钝化层对长波碲镉汞器件性能的影响研究 [J]. 红外与激光工程, 2016, 45(9): 1 – 7.