

文章编号:1001-9014(2011)06-0495-05

MBE原位碲化镉钝化的碲镉汞长波光电器件阵列

叶振华¹, 黄建^{1,2}, 尹文婷^{1,2}, 胡伟达¹, 冯婧文¹, 陈路¹,
廖亲君¹, 陈洪雷¹, 林春¹, 胡晓宁¹, 丁瑞军¹, 何力¹

(1. 中国科学院上海技术物理所, 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:采用分子束外延(MBE)技术在表面生长碲化镉(CdTe)介质膜的p型碲镉汞(HgCdTe)材料,并通过离子注入区的光刻、暴露HgCdTe表面的窗口腐蚀、注入阻挡层硫化锌(ZnS)的生长、形成p-n结的B⁺注入、注入阻挡层的去除、绝缘介质膜ZnS的生长、金属化和钢柱阵列的制备等工艺,得到了原位CdTe钝化的n⁺-on-p平面型HgCdTe红外光电器件阵列.从温度为78 K的电流与电压(I-v)和动态阻抗与电压(R-v)特性曲线中,发现原位CdTe钝化的光电器件阵列的零偏动态阻抗比非原位CdTe钝化的提高了1~2倍,零偏压附近的反向偏压位置的动态阻抗极大值甚至提高了30~40倍.对于工作在反向小偏压附近的光电器件阵列,原位CdTe钝化方法非常有利于提高长波光电器件的探测性能.

关键词:碲镉汞;分子束外延;原位碲化镉钝化;动态阻抗

中图分类号:TN305.7;TN304.2⁺5 **文献标识码:**A

HgCdTe photodiode arrays passivated by MBE in-situ grown CdTe film

YE Zhen-Hua¹, HUANG Jian^{1,2}, YIN Wen-Ting^{1,2}, HU Wei-Da¹, FENG Jing-Wen¹, CHEN Lu¹,
LIAO Qin-Jun¹, CHEN Hong-Lei, LIN Chun¹, HU Xiao-Ning¹, DING Rui-Jun¹, HE Li¹

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The results of HgCdTe long-wavelength infrared n⁺-on-p planar photodiode arrays passivated by molecular beam epitaxy (MBE) in-situ grown CdTe film were presented in this paper. By mercury-vacancy p-type annealing, ion-implantation window exposure, ZnS ion-implantation barrier layer deposition, B⁺-implantation, ion-implantation barrier layer removal, ZnS dielectric film deposition, metallization and indium-bump arrays fabrication, HgCdTe long-wavelength infrared n⁺-on-p planar photodiode arrays using in-situ CdTe passivation was achieved from a Hg_{1-x}Cd_xTe film covered with a layer of MBE in-situ grown CdTe film. Zero bias dynamic resistances of HgCdTe photodiode arrays using in-situ CdTe passivation were improved 1~2 times higher than those of non-in-situ CdTe passivation processed one, and the maximum dynamic resistances near small reverse biases were even increased by a factor of 30~40. Since their current-voltage curves were all measured at 78K, it is obvious that in-situ CdTe passivation was beneficial to suppress dark current of n⁺-on-p planar photodiode by optimizing the interface between the HgCdTe detector and CdTe passivation layer, and then to enhance the performance of long-wavelength infrared photodiode arrays operating at small reverse biases.

Key words: HgCdTe; molecular beam eptaxy; in-situ CdTe passivation; dynamic resistance

PACS: 77.55.dj, 85.30.-z

引言

红外焦平面探测器是集红外信息获取和信息处理于一体的成像传感器.第一代与第二代红外焦平面器件已在空间、军事和国民经济等领域发挥了重

要的作用^[1].近十年,红外焦平面探测器进入又一个高速发展期,国外已经出现了以高分辨率、多色化、智能化和甚长波等为特征的第三代红外焦平面^[1-4].8~12.5 μm热红外波段具有最高的大气窗口目标辐射能量,是红外探测技术中重要的波段.这

收稿日期:2010-08-27,修回日期:2011-04-11

Received date: 2010-08-27, revised date: 2011-04-11

基金项目:中国科学院国防科技创新基金(exj-10-m29);国家自然科学基金(6070612)

作者简介:叶振华(1977-),男,江西玉山人,博士、副研,主要从事新一代红外焦平面探测器关键技术研究, E-mail: zhye@mail.sitp.ac.cn.

一波段的红外焦平面器件能提高探测系统的探测距离、缩短探测时间及精确探测目标温度等,具有十分重要的需求背景^[1-2].

红外焦平面探测器包括对红外辐射敏感的光电二极管阵列和与之耦合的硅读出电路两个部分.原有的 HgCdTe 长波光二极管阵列是基于汞空位的 P 型 HgCdTe 外延材料,通过 B⁺ 注入形成 n⁺-on-p 同质结阵列,再于光电二极管阵列表面制作 CdTe/ZnS 复合介质钝化膜后获得的. CdTe/ZnS 复合介质膜钝化不仅可以大幅度提高光电二极管阵列的抗辐照能力,而且由于 CdTe 与 HgCdTe 晶格常数非常一致,还能改善 HgCdTe 与钝化膜之间的界面质量^[1]. HgCdTe 红外光电二极管阵列在整个制作过程中,其新鲜表面在生长 CdTe 钝化膜之前会短暂地暴露于空气,造成表面被氧化或沾污,从而影响 HgCdTe 长波光二极管阵列的钝化性能和工艺稳定性^[5].

为此,开展了长波 HgCdTe 平面型 n⁺-on-p 光电二极管阵列的原位 CdTe 钝化研究.

1 原位 CdTe 钝化方法与流程设计

1.1 原位 CdTe 介质膜钝化方法

原位 CdTe 钝化是在直接利用 MBE 技术外延 HgCdTe 薄膜的同时,于薄膜表面原位生长一层 CdTe 介质膜.作为 HgCdTe 光电二极管阵列钝化层的工艺,其具体内涵是指在 MBE 生长 HgCdTe 长波红外探测材料的终点时,不间断地于 HgCdTe 薄膜表面预先原位地生长一层用于光电二极管阵列表面钝化的 CdTe 介质膜,并确保在红外光电二极管阵列制备过程中对需要钝化区域的 CdTe 介质膜不予以破坏的表面钝化方法.采用原位 CdTe 钝化工艺, HgCdTe 长波光二极管阵列需钝化区域的 HgCdTe 表面在整个制作过程中都不用暴露于空气中.这可确保 HgCdTe 表面与 CdTe 钝化介质膜之间有良好的界面特性,进而优化光电二极管阵列的钝化效果与工艺稳定性.

1.2 原位 CdTe 钝化的流程设计

由 p 型 HgCdTe 材料制作长波光二极管阵列,必须利用高能离子注入的损伤来形成 n⁺-on-p 光电二极管阵列.离子能量通常都大于 100keV,离子注入工艺必然会破坏离子注入区域的 HgCdTe 表面原位 CdTe 介质膜.根据文献报道的试验结果,离子注入诱导损伤形成的 n 区面积明显大于实际离子注入窗口的面积^[1,6-7].非离子注入区域 HgCdTe 表面未被破坏的原位 CdTe 介质膜,能完全覆盖

HgCdTe 长波光二极管阵列需要钝化的表面区域,即所有的 p 型区、p-n 结耗尽区以及部分的 n 型区.

原位 CdTe 钝化 HgCdTe 长波光二极管阵列采用在离子注入前进行离子注入窗口的原位 CdTe 介质膜去除和注入阻挡层生长,以及在离子注入后进行注入阻挡层去除和离子注入窗口的金属化电极制备的制作流程.原位 CdTe 钝化长波光二极管阵列的制作流程包括:(a)清洗表面覆盖有 CdTe 介质膜的 HgCdTe 外延薄膜材料;(b)光刻限定离子注入区域、选择性腐蚀 CdTe 膜以暴露离子注入窗口区域的 HgCdTe 外延薄膜表面;(c)生长离子注入的阻挡层 ZnS 薄膜;(d)B⁺ 离子注入形成 n⁺-on-p 长波光二极管阵列;(e)去除注入阻挡层和限定注入区域的光刻图形,生长 ZnS 绝缘层以覆盖原位 CdTe 钝化层,并形成双层钝化;(f)选择性腐蚀 ZnS 膜以暴露金属化区域的 HgCdTe 表面,并制备金属化电极,如图 1 所示.图 1(d)中,由于 B⁺ 注入诱导损伤形成的 n 区面积大于实际离子注入窗口的面积^[1,6-7].

非离子注入区域的原位 CdTe 介质膜能完全覆盖 n⁺-on-p 长波光二极管阵列需要钝化的区域.图 1(f)中,在离子注入窗口区域内的 HgCdTe 表面制作 n⁺-on-p 光电二极管阵列的 n 区金属化电极,可使金属化电极与原位 CdTe 钝化膜共同将 HgCdTe 长波光二极管阵列表面几乎完全覆盖.因此,采用上述的制作流程可以实现 n⁺-on-p 离子注入型 HgCdTe 长波光二极管阵列的原位 CdTe 钝化.

2 实验样品的制备与测试

基于 MBE 技术生长的同一批 HgCdTe 材料和相同的工艺加工平台,制备了原位 CdTe 钝化和非原位 CdTe 钝化的两类长波光二极管阵列,以对比研究 HgCdTe 长波光二极管阵列的原位 CdTe 钝化效果.

非原位 CdTe/ZnS 双层钝化和原位 CdTe 钝化两类光电二极管阵列的制作工艺步骤对比,如图 2 所示.图 2 中制备两类长波光二极管阵列的 HgCdTe 材料是相同的,都是采用 MBE 技术生长的厚度为 12 μm、Hg 空位掺杂浓度为 $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和组分 $x = 0.22$ 的长波 Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜材料.并在 MBE 技术生长 HgCdTe 薄膜终点时,不间断地于 HgCdTe 表面原位覆盖一层厚度为 2000 Å 的 CdTe 介质膜.长波光二极管阵列的光敏元为 30 μm × 30 μm, B⁺ 注入窗口为 10 μm × 10 μm, n 区金属化

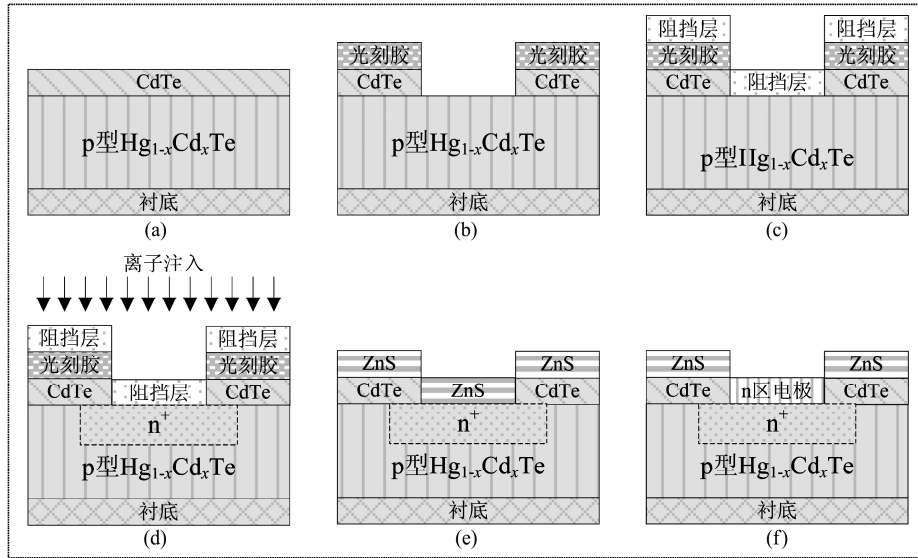


图1 原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 长波 n⁺-on-p 型光电二极管阵列的制作流程

Fig. 1 Flowing processes of n⁺-on-p HgCdTe long-wavelength photodiode arrays using in-situ CdTe passivation

窗口为 8 μm × 8 μm. 同时,两类长波光二极管阵列的 B⁺注入工艺条件、离子注入阻挡层及其厚度,以及金属化电极的制作工艺也都相同,且是同一批次完成.

两类光电二极管阵列制作工艺的最大区别是原位 CdTe 钝化的光电二极管阵列离子注入窗口区域以外的 HgCdTe 表面 MBE 原位生长的 CdTe 介质膜没有被去除,被直接作为长波光二极管阵列的钝化膜;非原位 CdTe 钝化方法是在离子注入前将 HgCdTe 表面所有区域的 MBE 原位生长的 CdTe 介质膜完全去除,并在离子注入、注入阻挡层与注入光刻图形去除后,于 HgCdTe 表面所有区域重新生长 CdTe/ZnS 双层钝化膜. 原位 CdTe 钝化方法仅在离子注入前去除了离子注入窗口区域的原位 CdTe 介质膜. 因而,原位 CdTe 钝化的长波红外光电二极管阵列在离子注入后无需再进行 CdTe 钝化膜的生长,能确保钝化区域的 HgCdTe 表面在整个制作过程中不会暴露于空气中.

长波光二极管阵列的 I-U 特性曲线测试采用 Keithley 2400 SourceMeter 分析设备. 测量时,长波光二极管阵列使用液氮进行制冷,制冷温度为 78 K. I-U 特性曲线采用电压触发,同时测量电压和电流的方法来获得. 电流测量的准确率达到 100 pA,分辨率高于 20 pA.

3 实验结果与分析

非原位 CdTe 钝化和原位 CdTe 钝化的 HgCdTe

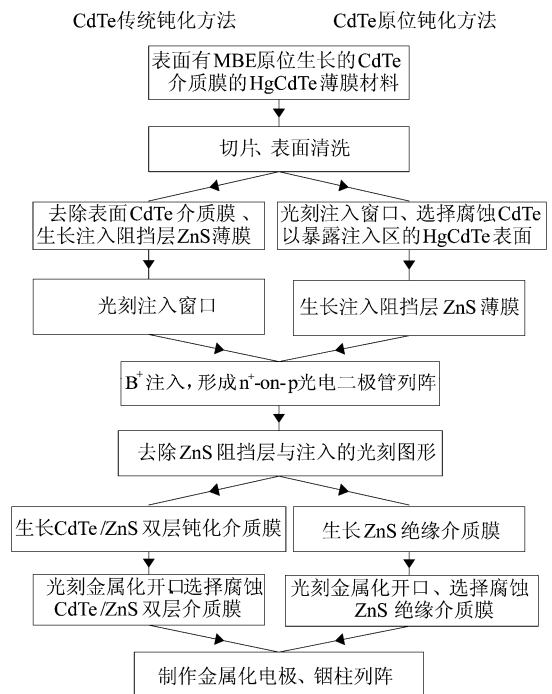


图2 非原位 CdTe 钝化和原位 CdTe 钝化的光电二极管阵列的制作步骤

Fig. 2 The processes of the HgCdTe long-wavelength photodiode arrays with non-in-situ CdTe passivation and in-situ CdTe passivation

光电二极管阵列在温度为 78K 时的 I-U 特性曲线,以及由 I-U 特性曲线微分求倒数得到的 R-U 特性曲线,如图 3 所示. 非原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 光电二极管阵列的响应光谱,见图 4. 图 4 中,光电二极管阵列的截止波长为 10.6 μm(以峰值响应的 50% 计算).

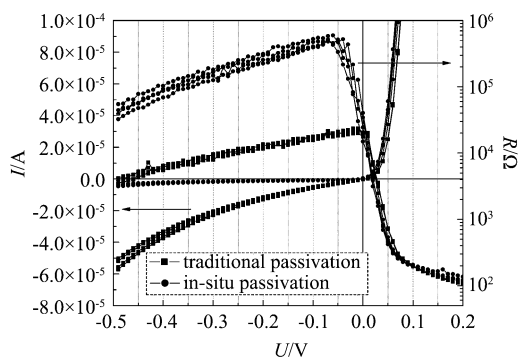


图3 非原位 CdTe 钝化与原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 长波光二极管阵列的 $I-U$ 和 $R-U$ 特性曲线

Fig. 3 $I-U$ and $R-U$ characteristic curves of the HgCdTe long-wavelength photodiode arrays with non-in-situ CdTe passivation and in-situ CdTe passivation

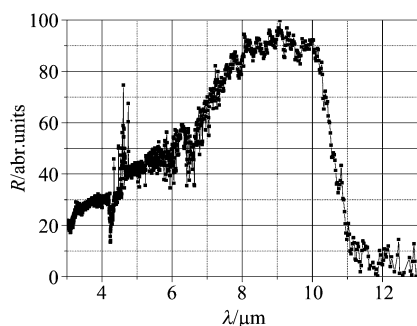


图4 原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 长波红外光电二极管阵列的响应光谱

Fig. 4 Spectral response of HgCdTe long-wavelength photodiode arrays using in-situ CdTe passivation

由图3可见,原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 光电二极管阵列零偏动态阻抗比非原位 CdTe 钝化方法的提高了 1~2 倍,它们的动态阻抗极大值提高了 30~40 倍.两个不同钝化方法的长波光二极管阵列动态阻抗极大值的电压位置不一样. CdTe 常规钝化的 HgCdTe 光电二极管阵列的动态阻抗极大值位于零偏压位置,即零偏动态阻抗就是动态阻抗极大值;原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 光电二极管阵列动态阻抗,在反向小偏压下随反向偏压的增加而不断增大,当反向偏压增加到 60 mV 附近时才出现动态阻抗的极大值.

原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 长波光二极管阵列在小反向偏压附近动态阻抗明显增大,能提高长波光二极管阵列与耦合读出电路之间的光电流注入效率;光电二极管的暗电流的显著减小,也可延长红外焦平面探测器工作的积分时间,从而提高长波红外焦平面探测器的信噪比.因此, HgCdTe 长波光二极管阵列的原位 CdTe 钝化工艺非常有利于红

外焦平面探测器的响应率和探测率等探测性能^[5].

4 讨论

如图3所示,原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 光电二极管阵列动态阻抗,在反向小偏压下随反向偏压的增加而不断增大,这与长波光二极管在小反向电压范围内的暗电流以产生-复合电流为主的变化趋势是一致的; CdTe 常规钝化的 HgCdTe 光电二极管阵列的动态阻抗极大值位于零偏压位置,在反向偏压下动态阻抗随反向偏压的增加而不断地单调减小,这表明 CdTe 常规钝化的光电二极管在小反向电压范围内的暗电流不是以产生-复合电流为主,而是为更严重的、动态阻抗不随电压变化的表面漏电流主导^[5,8-9].

原位 CdTe 钝化和非原位 CdTe 钝化的两类长波光二极管阵列的 HgCdTe 材料都是由 MBE 技术同一轮生长的,且 B^+ 注入和金属化等工艺也都是同一批次完成的.但是, CdTe 常规钝化的长波光二极管阵列表面漏电流非常大.这可能是由于非原位 CdTe 钝化的长波光二极管阵列在生长 CdTe/ZnS 双层钝化膜前,表面短暂地暴露于大气中,并部分被氧化;也可能是由于 CdTe 常规钝化方法生长的 CdTe 介质膜与 HgCdTe 光电二极管阵列间的界面不具有由 MBE 技术原位生长的 HgCdTe/CdTe 薄膜的良好界面特性,从而影响了 CdTe 介质膜的钝化效果^[8-9].

5 结论

展开了 $n^+ - on - p$ 型 HgCdTe 长波光二极管阵列的原位 CdTe 钝化的研究.基于由 MBE 技术在表面生长有 CdTe 介质膜的 p 型 HgCdTe 材料,设计了原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 红外光电二极管阵列的制作流程,实验获得了原位 CdTe 钝化的 HgCdTe 红外光电二极管阵列.从温度为 78 K 的 $I-U$ 和 $R-U$ 特性曲线中,发现原位 CdTe 钝化的光电二极管阵列的零偏动态阻抗、动态阻抗极大值都有明显的提高.这表明原位 CdTe 钝化方法改善了 HgCdTe 长波光二极管阵列的界面特性,从而减小了长波光二极管阵列的表面漏电流.

致谢 本工作得到了于梅芳、马伟平、朱建妹、陈兴国、祝海彬、刘丹、吴云、曹菊英、王建新、陈昱、邢雯和曹妩媚等的支持,作者在此表示衷心的感谢.

(下转 517 页)

多元叠加探测器的探测效率为单元探测器的 2.45 ~ 7.31 倍,能量分辨率介于单元探测器的最优与最差之间,662 keV:2.37% (1.9% ~ 3.09%),356 keV:2.59% (1.93% ~ 2.72%),215 keV:2.99% (2.36% ~ 3.1%),122 keV:3.97% (3.89% ~ 4.17%),84.4 keV:9.41% (7.76% ~ 12.20%),81 keV:6.54% (6.27% ~ 8.05%),59.54 keV:10.53% (7.92% ~ 14.15%)。这一结果为 CdZnTe 新型高灵敏度便携式核辐射探测器的发展打下基础。目前基于多元电容性 Frisch 栅 CdZnTe 肖特基探测器的核辐射探测器正在进一步研制中。

REFERENCES

- [1] Zanarini M, Chirco P, Dusi W, *et al.* Radiation damage induced by 2MeV Protons in CdTe and CdZnTe semiconductor detectors[J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2004, **213**:315 - 320.
- [2] Wagenaar D J, Chowhury S, Engdahl J C, *et al.* Planar image quality comparison between a CdZnTe prototype and a standard NaI (Tl) gamma camera [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2003, **505**(1-2):586 - 598.
- [3] Ge Y, Jie W Q, Li Q, *et al.* Effects of in doping on the properties of CdZnTe single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **283**(3-4):431 - 437.
- [4] Bolotnikov A E, Camarda G S, Carini G A, *et al.* Modeling the effects of Te precipitates on the electron transport in CdZnTe radiation detectors [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2007, **579**(1):125 - 129.
- [5] Kim K H, Gul R, Carcelen V, *et al.* Defect levels and thermomigration of Te precipitates in CdZnTe: Pb[J]. *J. Crystal Growth*, 2010, **312**(6):781 - 784.
- [6] Zhang X W, Zhao Z L, Zhang P J, *et al.* Comparison of CdZnTe crystals grown by the Bridgman method under Te-rich and Te-stoichiometric conditions and the annealing effects[J]. *J. Crystal Growth*, 2009, **311**(2):286 - 291.
- [7] Carvalho A, Tagantsev A, Oberg S, *et al.* Intrinsic defects in CdTe and CdZnTe alloys [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, **404**(23):5019 - 5021.
- [8] Mont mont G, Argues M, Verger L, *et al.* A capacitive Frisch grid structure for CdZnTe detectors [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2001, **4**(3):278 - 281.
- [9] Kim K H, Cho S H, Sun J H, *et al.* Schottky-type polycrystalline CdZnTe X-ray detectors [J]. *Current Applied Physics*, 2009, **9**(2):306 - 310.
- [10] Ghosh B. Electrical contacts for II-VI semiconducting devices[J]. *Microelectronic Engineer*, 2009, **86**(11):2197 - 2206.
- [11] Redus R, Huber A, Pantazis J, *et al.* Multielement CdTe stack detectors for gamma-ray spectroscopy [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2004, **51**(5):2386 - 2394.
- [12] Watanabe S, Takahashi T, Okada Y, *et al.* CdTe Stacked Detectors for Gamma-Ray Detection[J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2002, **49**(3):1292 - 1296.
- [13] Watanabe S, Takahashi T, Nakazawa K, *et al.* Stacked CdTe gamma-ray detector and its application to a range finder[J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2003, **505**(1-2):118 - 121.
- [14] Schlesinger T E, Toney J E, Yoon H, *et al.* Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material[J]. *Mater. Sci. Eng.* 2001, **32**(4-5):103 - 189.
- [15] Burger A, Groza M, Cui Y, *et al.* Development of portable CdZnTe spectrometers for remote sensing of signatures from nuclear materials [J]. *Phys. Status Solidi*, 2005, **2**(5):1586 - 1591.
- [16] Sang W B, Wang K S, Min J H, *et al.* A novel two-step chemical passivation process for CdZnTe detectors [J]. *Semicond. Sci. Tech.*, 2005, **20**(5):343.
- [17] Shi Z B, Sang W B, Qian Y B, *et al.* Readout and signal processing electronics for 2 × 2 CZT detectors in parallel [C]. In the 9th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology. 2008, 992 - 995.

(上接 498 页)

REFERENCES

- [1] Rogalski A, Antoszewski J, Faraone L. Third-generation infrared photodetector arrays[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(9):091101-44.
- [2] Rogalski A. New material systems for third generation infrared detectors[J]. *SPIE*, 2009, **7388**:73880J-1.
- [3] Stoltz A J, Benson J D, Smith P J. Morphology of inductively coupled plasma processed HgCdTe surfaces[J]. *J. Electron. Mater.*, 2008, **37**(9):1225 - 1230.
- [4] Smith E P G, Patten E A, Goetz P M, *et al.* Fabrication and characterization of two-color midwavelength/long wavelength HgCdTe infrared detectors[J]. *J. Electron. Mater.*, 2006, **35**(6):1145 - 1152.
- [5] Smith E P G, Venzor G M, Petraitis Y, *et al.* Fabrication and characterization of small unit-cell molecular beam epitaxy grown HgCdTe-on-Si mid-wavelength infrared detectors [J]. *J. Electron. Mater.*, 2007, **36**(8):1045 - 1051.
- [6] Park B A, Musca C A, Antoszewski J, *et al.* Effect of high-density plasma process parameters on carrier transport properties in p-to-n type converted Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te layer[J]. *J. Electron. Mater.*, 2007, **36**(8):913 - 918.
- [7] Baylet J, Ballet P, Castelein P, *et al.* TV/4 dual-band HgCdTe infrared focal plane arrays with a 25- μ m pitch and spatial coherence[J]. *J. Electron. Mater.*, 2006, **35**(6):1153 - 1158.
- [8] Nguyen T, Musca C A, Dell J M, *et al.* Dark Currents in long wavelength infrared HgCdTe gated photodiodes[J]. *J. Electron. Mater.*, 2004, **33**(6):621 - 629.