

Au/Cd 复合电极沉积方法对其与(111)面 CdZnTe 衬底接触性能的影响

师好智, 张继军*, 王淑蕾, 王振辉, 穆成阳, 薛名言, 曹萌, 黄健, 王林军,
夏义本

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: CdZnTe 晶片是 HgCdTe 外延薄膜的理想衬底。为了优化 CdZnTe 衬底的电学接触性能, 作者基于真空蒸发法和磁控溅射法分别在 p 型导电性 CdZnTe 晶片(111)B(富碲面)制备 Au/Cd 复合电极。通过接触粘附试验, 研究了复合电极的制备方法对电极与衬底之间的粘附性; 利用卢瑟福背散射光谱法(RBS)比较了不同沉积方法下样品的元素深度分布; 采用电流-电压(I-V)测试比较了两种制备工艺对 Au/Cd 复合电极与 CdZnTe 衬底欧姆接触特性的影响, 从而确定了最佳复合电极的制备工艺。

关键词: CdZnTe; Au/Cd 复合电极; 沉积方法; 势垒高度
中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

The effect of deposition methods on the contact properties between Au/Cd electrodes and (111) CdZnTe wafers

SHI Hao-Zhi, ZHANG Ji-Jun*, WANG Shu-Lei, WANG Zhen-Hui, MU Cheng-Yang, XUE Ming-Yan, CAO Meng, HUANG Jian, WANG Ling-Jun, XIA Yi-Ben
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: CdZnTe wafer is an ideal substrate for HgCdTe epitaxial thin films. In order to optimize the electrical contact performance of CdZnTe substrate, the Au/Cd composite electrode was prepared on p-type (111)B CdZnTe wafer (tellurium-rich surface) by vacuum evaporation and magnetron sputtering respectively. By means of contact adhesion test, the adhesion between Au/Cd electrode and CdZnTe substrate was studied. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) was used to compare the element depth distribution of samples with different deposition methods. The effects of the two preparation processes on the ohmic contact characteristics of Au/Cd composite electrode and CdZnTe substrate were compared through the current-voltage (*I-V*) test, and the optimum preparation technology of composite electrode was obtained.

Key words: CdZnTe, composite electrode, deposition method, barrier height

PACS: 78.55.Et, 73.40.Cg

引言

作为一种具有优越光电性能的红外半导体材料,带隙可调的碲镉汞(HgCdTe)薄膜禁带宽度覆盖

整个红外波段。世界各国的科研机构积极开展其在军用和民用方面研究。HgCdTe 薄膜最成熟的生长方法是液相外延,而碲锌镉(CdZnTe)晶片是外延生长 HgCdTe 薄膜最理想的衬底材料。通过调节

收稿日期: 2019-12-13, 修回日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(51472155, 11675099, 11505109)

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51472155, 11675099, 11505109)

作者简介(Biography): 师好智(1981-), 男, 河南安阳人, 博士研究生, 主要研究领域为 CdZnTe 晶体材料的生长及器件制备. E-mail: shihaozhi@shu.edu.cn

*通讯作者(Corresponding author): E-mail: zhangjijun222@shu.edu.cn

Received date: 2019-12-13, Revised date: 2020-05-08

CdZnTe 晶片中 Zn 的组分,可以使 CdZnTe 和 HgCdTe 之间的晶格非常匹配。此外,CdZnTe 晶体也是室温下探测 x 射线和伽马射线的优良材料^[1-7]。对于 CdZnTe 核辐射探测器而言,器件的制作过程,尤其是电极的沉积方法是影响探测器性能的重要因素。性能优良的 CdZnTe 核辐射探测器,不仅与 CdZnTe 晶体的晶体质量有关,而且与 CdZnTe 晶片上的电极接触有很大的关系。电极直接影响器件的电性能,诸如半导体器件的漏电流、电场分布、载流子输运等性能与电极密切相关^[8-9]。

目前,改善 CdZnTe 晶体与电极的接触性能主要是通过电极材料的选择、表面处理和电极制备后的退火处理。Sun 等通过 SEM 和 TEM 对 CdZnTe 的晶体表面进行了观察,发现在对进行化学抛光后,Au 和 Te 原子之间存在 9.2% 的晶格失配^[10]。Tari 等通过 XPS 研究了 Au 电极与 CdZnTe 界面的元素组成。研究发现,当 CdZnTe 晶体暴露于大气环境中几个小时后,CdZnTe 表面会形成一层天然的氧化层,这对 CdZnTe 晶体(111)的电学性质是有害的^[11]。Yang 等人发现,在 CdZnTe 晶体(111)B 表面蒸发金/锌复合电极可以有效避免氧化层的形成^[12]。结果表明,接触性能与不同的金属、沉积方法、取向以及 CdZnTe 晶片的表面制备有关,需要进一步研究接触对 CdZnTe 的性能影响。

采用磁控溅射和真空蒸发的方法,在 p 型 CdZnTe 晶片(111)B 表面制备了 Au/Cd 复合电极。通过接触粘附试验比较了两种不同沉积方式下电极的粘附性能,并用原子力显微镜(AFM)对两种沉积方式下电极的表面性能进行了表征。另外,利用 RBS 对不同沉积方法下样品的元素深度进行了比较。通过电流-电压($I-V$)试验评价电极的电学性能。

1 实验

本研究使用的 CdZnTe 晶体是采用移动加热器法(Traveling Heater Method,简称 THM)生长的,获得一个 $\phi 30 \times 130 \text{ mm}^3$ 体积的 CdZnTe 晶锭。CdZnTe 晶体经过测试为 p 型,其电阻率和电导率是 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。用线切割机沿着(111)平面定向切割出两块 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ CdZnTe 晶片。晶片分别被标记为样品 1 和样品 2。(111)A(富镉)和(111)B(富碲)表面是通过化学蚀刻进行识别^[13-15]。然后,用罗技 PM6 抛光机对晶片进行机械抛光。沉积前,用 2% 溴-甲醇溶液蚀刻 2 min,用甲醇冲洗^[16]。

采用磁控溅射方式在在样品 1 CdZnTe 薄片(111)B 表面沉积了一层 Cd 电极,磁控溅射采用的真空度低于 $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 。溅射后,在 Cd 电极上再蒸发一层金电极,形成 Au/Cd 复合电极。用金电极直接蒸发(111)A 表面。采用真空蒸发法在样品 2 上制作 Au/Cd 复合电极,其真空度高于 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。两种方法制备的 Cd 中间层的厚度为 $0.2 \mu\text{m}$,Au 层的厚度也为 $0.2 \mu\text{m}$ 。通过接触粘附试验比较了两种不同沉积方法下电极的粘附情况。用原子力显微镜分析了两个样品的表面形貌和粗糙度。用 RBS 法比较了不同沉积方法下样品的元素深度。最后,通过 $I-V$ 测量揭示了两种样品的欧姆特性和肖特基势垒高度。

2 结果与讨论

2.1 复合电极与 CdZnTe 晶圆接触粘附性能

为了表征不同方法沉积的 Au/Cd 复合电极的接触附着力,需要定量测量电极的接触强度。本实验采用剪切法定量测试了 Au/Cd 复合电极与 CdZnTe 晶圆片之间的结合力,测试仪型号为 Dage PC 2400。这种方法广泛用于测量物体之间的粘附力,试验原理如图 1 所示。

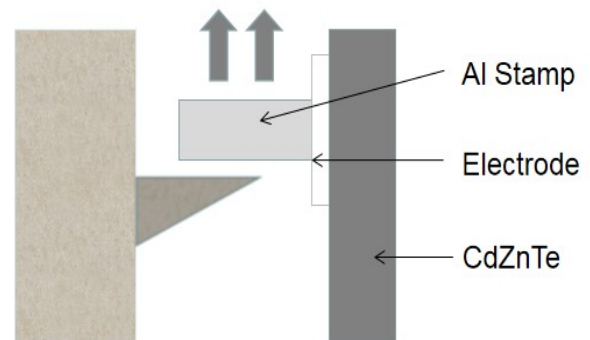


图 1 接触附着力测试原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of contact adhesion test principle

由于 Au/Cd 复合电极的厚度相对较薄,使用已知尺寸的铝块通过环氧树脂作为粘结剂固定在复合电极上,以保证复合电极与铝块之间的粘结。刀具与复合电极之间的距离固定在 2 mm。从测试中获得的粘附数据可以由连接到微测试仪的计算机显示。利用计算机读出的推力和铝块对 CdZnTe 晶体的粘附面积,可以计算出 CdZnTe 晶片与 Au/Cd 复合电极之间的粘附强度。不同沉积方法得到的 Au/

Cd 复合电极与 CdZnTe 晶体表面的接触附着力如图 2 所示。

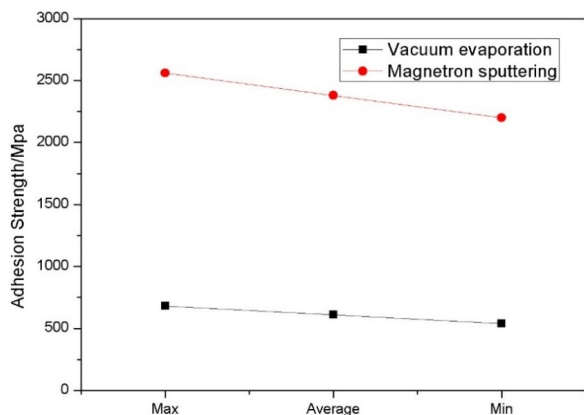


图2 不同沉积方法制备 Au/Cd 复合电极的接触附着力
Fig. 2 Contact adhesion of Au/Cd composite electrodes deposited in different methods

从图 2 可以看出,磁控溅射方法得到的 Au/Cd 复合电极与 CdZnTe 晶片的接触附着力比真空蒸发得到的高 4 倍左右。因此,可以很好地解决真空蒸发沉积的 Au/Cd 复合电极与 CdZnTe 晶体接触附着力差的问题。这是由于高速中性粒子和离子在晶体表面通过磁控溅射的连续轰击,可以穿透晶格,从而增加了 Au/Cd 电极与 CdZnTe 晶体的结合力。

2.2 CdZnTe 晶片上复合电极的表面形貌

为了测试复合电极的微观结构,用原子力显微镜对两个样品的表面形貌进行了表征。图 3 为磁控

溅射和真空蒸发沉积在 CdZnTe 晶体(111)B 表面的 Au/Cd 复合电极的三维形貌,其扫描面积为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 。磁控溅射沉积 Au/Cd 复合电极的平均粗糙度为 6.276 nm,而真空蒸发沉积 Au/Cd 电极的平均粗糙度为 2.898 nm。磁控溅射法制备的 Au/Cd 复合电极与真空蒸发法制备的 Au/Cd 复合电极相比,表面粗糙。在 Au/Cd 电极溅射沉积过程中,如果溅射的 Cd 原子在 CdZnTe 晶片表面没有形成薄膜,则可能被其他溅射的 Cd 原子除去。由于溅射出的中性粒子和离子具有更高的能量,因此在表面会产生更多的缺陷。

2.3 元素深度分布分析

图 4 为不同沉积方法下 Au/Cd 复合电极在 CdZnTe 晶体(111)B 表面的元素深度分布对比图。从图中可以看到,TeO₂/CdTeO₃没有出现在反向散射光谱,反映了在 CdZnTe 晶体(111)B 表面制备 Au/Cd 复合电极可有效消除 Te 的悬挂键。由于其位于 CdZnTe (111) B 面原子的最外层,复合电极可以防止 Te 原子被空气中的氧气氧化形成 Te⁴⁺离子。此外,磁控溅射法的入射粒子能量较高,这些高速粒子可以穿透晶格。因此,Cd 原子对 CdZnTe 晶体表面的穿透作用越深,其随深度的增加呈下降趋势。真空蒸发法是通过加热电镀材料制备电极,使其蒸汽流入射到基板表面并凝结成固体膜。因此,真空蒸发沉积到 CdZnTe 晶体表面的 Cd 原子深度相对较浅,且随深度的增加 Cd 原子比例急剧下降。

2.4 Au/Cd 复合电极与 CdZnTe 晶体接触性能分

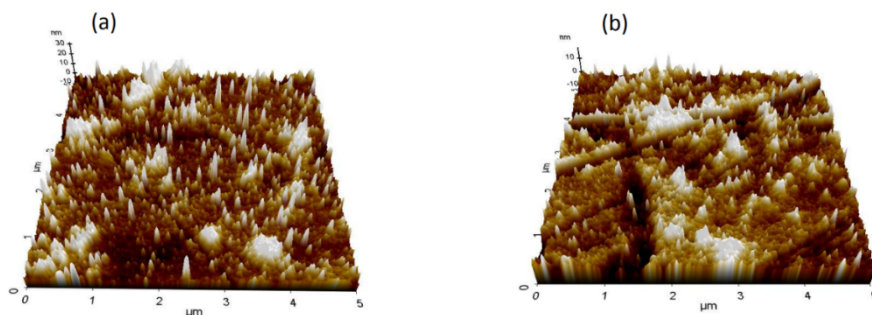


图3 CdZnTe 晶体(111)B 面不同沉积方式下的 Au/Cd 复合电极 AFM 图像:(a) 磁控溅射法(b) 真空蒸发法

Fig. 3 AFM image of Au/Cd composite electrode deposited on (111)B face of CdZnTe crystal: (a) magnetron sputtering (b) vacuum evaporation method

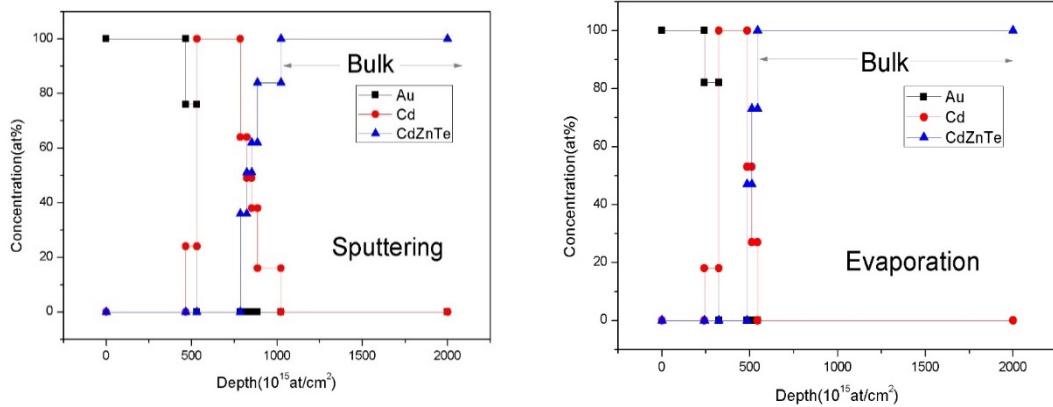


图4 不同沉积方式下的Au/Cd复合电极元素深度分布

Fig. 4 RBS spectra of Au/Cd composite electrode deposited in different methods

析

当 Au/Cd 复合电极沉积在 CdZnTe 晶片上时, Cd 原子会扩散到 CdZnTe 衬底中, 产生表面富含 Te 的 CdTe。由于 CdZnTe 晶体是在 CdTe 基体上用 Zn 原子代替部分 Cd 原子而发展起来的。所以, CdTe 的电学性质更接近于 CdZnTe。因此, 通过在 CdZnTe 表面上蒸发 Au/Cd 复合电极, CdZnTe (111) B 表面最外层的 Cd 原子和 Te 原子的结合消除了表面的悬空键, 避免了电极与 CdZnTe 薄片之间形成氧化碲。从而有效地降低了富 Te 层对 Au/CdZnTe 接触的影响。

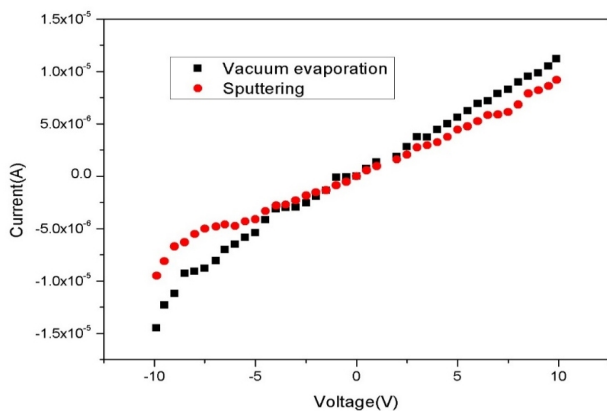


图5 不同沉积方式的Au/Cd复合电极的I-V特性曲线

Fig. 5 The I-V curves of Au/Cd composite electrodes deposited in different methods

图5为不同沉积方法得到的Au/Cd复合电极的I-V特性曲线。为确定采用不同沉积方法在CdZnTe晶体(111)B表面制备的Au/Cd复合电极的欧姆特性,采用非线性函数 $I = a \cdot V^b$ 拟合I-V曲线,其中a为

常数,b为欧姆电阻系数。如果 $b=1$,则触点为理想欧姆。不同沉积方法制备电极的欧姆拟合数据如表1所示。结果表明,真空蒸发法制备的Au/Cd复合电极的欧姆特性系数比磁控溅射法制备的Au/Cd复合电极的欧姆特性系数更接近1。

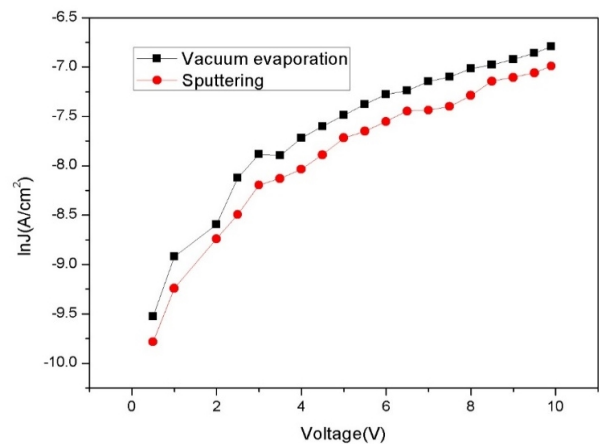


图6 不同沉积方式下的Au/Cd复合电极lnJ-V曲线

Fig. 6 The lnJ-V curves of Au/Cd composite electrodes deposited in different methods

为了揭示不同沉积方法制备的Au/Cd复合电极的势垒高度,我们绘制了lnJ-V曲线,如图6所示。正向电流密度J为:

$$J = J_s \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) \right] \right\} \quad (1)$$

其中,n与施加的偏置V近似无关时。当V大于 $3kT/q$ 时,上述方程可以近似写成^[17]:

$$J = J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (2)$$

因此,从 $\ln J$ 与 V 的关系图中可以计算出理想因子 n 。其中, J_s 为暗饱和电流密度,等于 $\ln J$ 截距。利用线性部分的斜率推导出理想因子 n 。对于由热离子发射 ($n=1$) 控制的理想肖特基势垒,暗饱和电流 J_s 由 [18] 给出:

$$J_s = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right), \quad (3)$$

A^* 是理查森常数, $M=120 \cdot (\text{me}^*/m_0) \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{k}^{-2}$, ($\text{me}^* \approx 0.13 \cdot m_0$) [19], q 是电子电荷, V 外加电压, k 是玻尔兹曼常数, T 是开尔文温度, ϕ_B 是肖特基势垒高度, J_s 是饱和电流,其数值等于 $\ln J-V$ 曲线在 $V=0$ 直线截距。势垒高度的计算公式如下:

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_s}\right). \quad (4)$$

表 1 不同沉积方式下的 Au/Cd 复合电极的欧姆系数和势垒高度

Table 1 The ohmic coefficient and barrier height ϕ_B obtained for Au/Cd composite electrodes deposited in different methods

Au/Cd 复合电极	真空蒸发	磁控溅射
欧姆系数 (b)	0.989	1.075
势垒高度 ϕ_B/eV	0.308	0.311

通过绘制两个不同样品的 $\ln J-V$ 特性曲线,做其切线并计算截距,得到饱和暗电流密度。表 1 为不同沉积方法制备的 Au/Cd 复合电极的肖特基势垒高度。真空蒸发沉积在 p 型 CdZnTe 晶体(111)B 表面的 Au/Cd 复合电极的势垒高度为 0.308 eV,磁控溅射沉积 Au/Cd 复合电极的势垒高度为 0.311 eV。采用磁控溅射沉积在 p 型 CdZnTe 晶体(111)B 表面的 Au/Cd 复合电极的势垒高度较高。

通过欧姆系数和势垒高度的比较可以发现,真空蒸发法制备的 Au/Cd 复合电极样品的欧姆接触特性优于磁控溅射法。其主要原因如下:(1)电极附着力实验和原子力显微镜实验表明磁控溅射法制备的 Au/Cd 复合电极与 CdZnTe 晶体之间存在一定的缺陷。这是由于溅射原子的能量比真空蒸发的原子能量高 1~2 个数量级,高能粒子的轰击虽然增加了 Au/Cd 电极与 CdZnTe 晶体的结合力,但也对 CdZnTe 晶体表面造成了一定的损伤,降低欧姆接触特性。(2)RBS 实验发现两种镀膜方法都能阻止 CdZnTe 晶体(111)B 面最外层的 Te 原子被空气中的

氧气氧化,然而由于真空蒸发法的真空度比磁控溅射法高,阻止 Te 原子氧化的效果更好,有利于降低负荷电极的势垒高度。

3 结论

采用移动加热器法 (THM) 生长了 CdZnTe 晶体,并沿着 (111) 方向定向切成 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 的样品。采用真空蒸发和磁控溅射两种方法,分别在 CdZnTe 晶片(111)B 表面沉积了 Au/Cd 复合电极。磁控溅射法制备的 Au/Cd 复合电极的接触附着力优于真空蒸发法制备的 Au/Cd 复合电极,但电极不均匀,表面粗糙度大于真空蒸发法制备的 Au/Cd 复合电极。在 CdZnTe 晶体(111)B 表面制备的 Au/Cd 复合电极可以有效地消除最外层 Te 原子的悬挂键,防止 Te 原子在空气中被氧化。磁控溅射沉积 Au/Cd 电极过程中,由于高能粒子对 CdZnTe 晶体表面产生一定的损伤,欧姆接触特性较差;真空蒸发法对 CdZnTe 晶片表面的损伤较小,与 CdZnTe 晶体(111)B 面欧姆接触特性较好。

Reference

- [1] Zhang Yang, Wu Jun, Mu Sheng, *et al.* Surface defects of liquid phase epitaxial growth of HgCdTe film induced by Te-rich precipitates in CdZnTe substrates [J]. *J. Infrared Millim. Waves.* (张阳,吴军,木胜,等. CdZnTe 中富碲沉积相缺陷引起的液相外延 HgCdTe 薄膜表面缺陷. *红外与毫米波学报*), 2018, **37**(6): 728-733.
- [2] Limousin O. New trends in CdTe and CdZnTe detectors for X- and gamma-ray applications [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 2003, **513**(3): 651-651
- [3] Amman, Mark L, Luke J.S, *et al.* Evaluation of THM-Grown CdZnTe Material for Large-Volume Gamma-Ray Detector Applications [J]. *Ieee Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56**(3): 795-799
- [4] Verger L, Bonnefoy J.P, Glasser F, *et al.* New developments in CdTe and CdZnTe detectors for x and gamma-ray applications [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1997, **26**(6): 738-744
- [5] Awadalla S.A, Mackenzie J, Chen H, *et al.* Characterization of detector-grade CdZnTe crystals grown by traveling heater method (THM) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(4): 507-513
- [6] Xu Chao, Sun Shi-Wen, Yang Jian-Rong, *et al.* Inspection of CdZnTe materials by infrared photo-thermal absorption imaging [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (徐超,孙士文,杨建荣,等. 红外光吸收成像技术在碲锌镉材料检测中的应用. *红外与毫米波学报*), 2019, **38**(3): 325-330.
- [7] Duff M.C, Hunter D.B, Burger A, *et al.* Characterization of heterogeneities in detector-grade CdZnTe crystals [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, **24**(4): 1361-1367

- [8] Bolotnikov A. E, Camarda G. C, Carini G. A, *et al.* Performance characteristics of Frisch-ring CdZnTe detectors [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2006, **53** (2) : 607-614
- [9] Chen H, Awadalla S. A, Iniewski K, *et al.* Characterization of large cadmium zinc telluride crystals grown by traveling heater method [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103** (1):014903
- [10] Sun J, Fu L, Nie Z.M, *et al.* The effect of chemical polishing on the interface structure and electrical property of Au/Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te contact [J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2014, **115**(4):1309-1316
- [11] Tari S, Aqariden F, Chang Y, *et al.* Structural and Electronic Properties of Gold Contacts on CdZnTe with Different Surface Finishes for Radiation Detector Applications [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8):2978-2983
- [12] Yang Liu-Qing, Min Jia-Hua, Liang Xiao-Yan, *et al.* Investigation on the contact interface of Au/Zn on CdZnTe (111) B surface [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, **67**:175-180
- [13] Ling Li-Wen, Zhang Ji-Jun, Zhao Shu-Hao, *et al.* Surface analysis and electrical measurement of the ohmic contact on p-CdZnTe (111) B face with Au/Cd composite electrode [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, **98**:90-94
- [14] Zha Gang-Qiang, Jie Wan-Qi, Tan Ting-Ting, *et al.* The atomic and electronic structure of CdZnTe (111) A surface [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, **427**(1-3) : 197-200
- [15] Hossain A, Bolotnikov A. E, Camarda G. S, *et al.* Defects in cadmium zinc telluride crystals revealed by etch-pit distributions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310** (21):4493-4498
- [16] Zheng Q, Dierre F, Ayoub M, *et al.* Comparison of radiation detector performance for different metal contacts on CdZnTe deposited by electroless deposition method [J]. *Crystal Research and Technology*, 2011, **46**(11) : 1131-1136
- [17] Promros N, Sittimart P, Kaenrai W. Investigation of electrical transport properties in heterojunctions comprised of silicon substrate and nanocrystalline iron disilicide films [J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2016, **13** (10-12):903-912
- [18] Sonmezoglu S. Current Transport Mechanism of n-TiO₂/p-ZnO Heterojunction Diode [J]. *Applied Physics Express*, 2011, **4**(10)
- [19] Kasap S, Capper K. *Handbook of Electronic and Photonic Materials* [M] , DOI 10.1007/978-3-319-48933-9, 2017:177-179