

文章编号: 1672-8785(2021)09-0001-13

碲镉汞薄膜表面钝化的研究进展

房诗玉¹ 王雅荣¹ 田志新¹ 史继超¹ 房永征¹
孙常鸿^{2,3*} 叶振华^{2,3} 刘玉峰^{1,2,3*}

(1. 上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418;

2. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083;

3. 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘 要: 赝二元体系碲镉汞 (Mercury Cadmium Telluride, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$) 材料具有优异的光电特性, 是制备高灵敏度红外探测器的最重要材料之一。为了获得性能优异的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 探测器及其组件, 目前已经发展了各种 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料制备技术和器件制作工艺。但在各种材料制备及器件应用过程中, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面均会受到环境和不良表面效应的影响, 所以需要采用先进的钝化工艺对其表面电荷态进行处理, 改善材料表面的电学物理特性, 从而实现器件探测性能的提升。因此, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面钝化工艺对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器的性能提升至关重要。总结和分析了近年来碲镉汞薄膜表面钝化层的生长方法。按照本源钝化和非本源钝化进行了分类总结和综述, 分析了不同钝化方法的优缺点, 并对未来碲镉汞薄膜钝化工艺进行了展望。

关键词: 碲镉汞; 红外探测器; 表面钝化

中图分类号: TN304 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.09.001

Research Progress of Surface Passivation of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ Films

FANG Shi-yu¹, WANG Ya-rong¹, TIAN Zhi-xin¹, SHI Ji-chao¹, FANG Yong-zheng¹,
SUN Chang-hong^{2,3*}, YE Zhen-hua^{2,3}, LIU Yu-feng^{1,2,3*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Devices, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The pseudo-binary semiconductor material of mercury cadmium telluride ($\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$) has excellent electro-optical characteristics, which is one of the most important materials for the preparation of high-sensitivity infrared detectors. In order to enhance the performance of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ photodetectors, various $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ material preparation technologies and device manufacturing processes have been developed. However, in the

收稿日期: 2021-08-05

基金项目: 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室开放基金项目 (IIMDKFJJ-19-01); 上海市自然科学基金面上项目 (20ZR1455400)

作者简介: 房诗玉 (1996-), 女, 湖北潜江人, 硕士研究生, 主要从事半导体量子点近红外发光性质研究。

*通讯作者: E-mail: yfliu@mail.sitp.ac.cn (刘玉峰); sunch@mail.sitp.ac.cn (孙常鸿)

preparation of various materials and device applications, the surface of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ will be affected by the environment and adverse surface effects. It is necessary to use advanced passivation technology to process its surface charge state to improve the electrical and physical properties of the material surface, thereby realize the improvement of device detection performance. Therefore, the surface passivation process of the $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ thin film is very important to the performance improvement of the $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ infrared detector. The growth methods of the passivation layer on the surface of HgCdTe thin films in recent years are summarized and analyzed. According to the classification and summary of the original passivation and non-intrinsic passivation, the advantages and disadvantages of different passivation methods are analyzed, and the future HgCdTe thin film passivation process is prospected.

Key words: mercury cadmium telluride; infrared detector; surface passivation

0 引言

赝二元化合物 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料自 1959 年被发现以来, 广泛用于制作各种波段的高灵敏度红外探测器件, 是目前最重要的红外探测器材料之一^[1-6]。 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 是一种直接带隙半导体材料, 由负带隙的半金属碲化汞 (HgTe , $E_g = -0.3 \text{ eV}$) 和正带隙的碲化镉 (CdTe , $E_g = 1.6 \text{ eV}$) 固溶而成, 具有较高的光吸收系数和载流子迁移率。 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 的晶体结构为闪锌矿型, 可看作是金刚石晶格结构中的面心和顶点两类碳原子分别用 Cd (或 Hg) 和 Te 原子 (离子) 替代而形成的晶体结构。如图 1 所示, Hg、Cd 和 Te 分别位于闪锌矿型结构对应的格点上, 其中一个 Cd (或 Hg) 原子周围与四个顶点分布的 Te 原子形成正四面体。由于 HgTe 和 CdTe 都属于闪锌矿型晶体结构, 且晶格失配度非常低 (0.3%), 因此可通过改变 Hg 和 Cd 的摩尔比来实现任意比例的固溶, 从而实现材料禁带宽度在 0~1.5 eV 范围内的调控^[7]。它在理论上可覆盖短波 (1.1~3 μm)、中波 (3~6 μm)、长波 (8~12 μm) 和甚长波 (12~25 μm) 等各个红外波段^[8-11], 具有超宽波段红外响应的优异物理特性。此外, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 还具有响应速度快、少子寿命和扩散长度长等优点, 因此是最理想的红外探测器材料之一^[12-15]。

半导体材料的物理和化学性质受表面电子及其配位条件的影响较大^[16], 而半导体材料的性质又决定了由其构成的光探测器的性能。

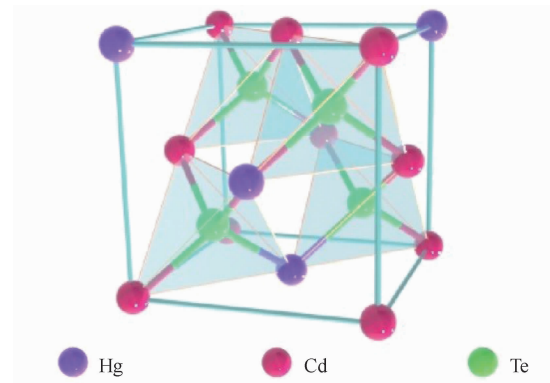


图 1 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 的晶体结构示意图

在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料的制备过程中, 外来离子与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面碰撞时 Hg 容易逸出, 形成空位, 从而产生电活性缺陷。因此, 未经处理的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面会产生大量悬挂键。同时, 化学计量配比失衡、吸附物质、表面损伤、界面缺陷等会形成表面态, 暴露在空气中将形成不稳定氧化物层, 从而产生高密度的固定电荷, 导致较大的暗电流 (严重影响探测器件的性能)^[17-19]。通过 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面钝化, 可以有效解决以上限制器件性能的一系列问题。因此, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面钝化对提升和稳定 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外器件的探测性能, 显得非常重要^[20-27]。

$\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料奠定了第一代、第二代和第三代红外探测技术的基础, 用它制备的红外探测器的工作波长与“大气窗口”最匹配。因此, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料被认为是第三代红外探测器乃至未来发展方向的主要候选材料^[28]。但该材料存在大量热不稳定性、化学和物理不稳

定性, 由此限制了它的应用。Manissadjian A 等人^[29-30]针对高工作温度 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器提出了小尺寸、低重量和低功耗的理念。这对进一步降低成本和提升器件性能至关重要。周连军等人^[31]利用标准 n-on-p (Hg 空位掺杂) 工艺制备出了 640×512 元 ($15 \mu\text{m}$) 中波红外探测器。相关测试显示, 该探测器在高温下有良好的工作性能。但实际上, 小尺寸 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器应用受到限制, 并且 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜在尺寸增大后掺杂均匀性也会影响探测性能。Destéfanis G 等人^[32]指出, 技术发展转向更大规模的红外焦平面阵列; 若要提高目标的空间分辨率, 仍需要成熟的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面钝化手段。可见, 无论是小面积器件还是大规模焦平面组件, 钝化工艺对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 器件的探测性能均起着关键的作用。

在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面上覆盖一层或多层钝化薄膜, 可以有效避免环境污染, 减少其表面缺陷, 改善薄膜表面的电学特性^[33-34], 从而提升 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器件的性能^[35]。硫化锌是最早应用于 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化的介电材料^[36], 但它的化学性质不稳定。随后, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 的本源氧化物、 SiN_x 、 SiO_x 、 CdTe 、 Al_2O_3 等也被用作 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面钝化层, 以降低表面固定电荷和界面陷阱数量, 进而实现器件电学性能的提升^[37-39]。这些 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化层均具有其独特优势, 同时又存在一定的问题。在通常情况下, 性能优异的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化膜应满足以下几个条件^[40-44]: (1) 具有良好的绝缘特性, 避免材料与界面之间发生能量转移; (2) 对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜具有较好的粘附力, 附着在薄膜表面时不会产生新的界面损伤; (3) 钝化膜致密度高, 不易受环境污染, 耐化学腐蚀, 不易破坏; (4) 常温常压环境下钝化膜的性质需稳定, 工艺重现性高; (5) 钝化膜和 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜界面的电学性质稳定。

本文按照本源钝化和非本源钝化方式简述近年来 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面钝化层的生长方法, 然后分析不同钝化膜的生长方法、特点及

局限性, 并介绍 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面钝化研究的发展状况。

1 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面的钝化方式及其钝化层特性

目前 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜的钝化方式主要分为本源钝化和非本源钝化两种。其中, 本源钝化是指在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料的基础上进行氧化、硫化或者氟化, 形成钝化层。非本源钝化是指在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜上生长异质钝化层, 包括单层和双(多)层非本源钝化两种方式。对于本源钝化, 阳极氧化是最常用的方法之一, 能有效降低 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜的表面损伤, 尤其适用于光电导器件。阳极硫化法将表面处理过程与钝化膜生长过程相结合, 在硫化基础上进一步生长非本源钝化膜, 可大大减小器件表面漏电的几率。对于非本源钝化层, ZnS 薄膜的化学稳定性较差, 对水敏感, 易受酸腐蚀, 多用于光伏探测红外器件钝化。采用化学组分相近的 CdTe 和 CdZnTe 等对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面进行钝化, 能够有效抑制表面隧穿电流。随着工艺不断优化, 退火处理工艺也能提高钝化膜的质量。另外, 在钝化界面进行低能等离子体植氢, 也可有效减少钝化层和 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜界面之间的固定电荷, 进而提升红外探测器的电学性能。

$\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化层的生长方法主要有电化学法、真空热蒸发 (Vacuum Thermal Evaporation, VTE) 法、电子束蒸发 (Electron Beam Evaporation, EBE) 法、磁控溅射 (Magnetron Sputtering, MS) 法、分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 法、金属有机物化学气相沉积 (Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD) 法、脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 法、光化学气相沉积 (Photo Chemical Vapour Deposition, Photo-CVD) 法、等离子体化学气相沉积 (Plasma Chemical Vapor Deposition, Plasma-CVD) 法、射频等离子体增强化学气相沉积 (Radio Frequency Plasma Enhanced Chemi-

cal Vapor Deposition, RF-PECVD)法和原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)法等。每种生长方法都有自身优点和需要完善的空间。其中,电化学工艺重现性高、易控制、外扩散和杂质内扩散较少,但钝化膜致密度低,表面组分易发生偏析且温度稳定性稍差。MS法沉积速度快,钝化膜与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜之间的结合力强,但会造成材料表面损伤。VTE法和电化学法可获得高质量钝化膜,但会使Hg从 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 基底逸出,造成材料

表面组分偏析。化学气相沉积钝化膜的纯度和致密度高且对基底影响小,但很难对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 台面侧壁进行有效钝化。目前最有发展潜力的是ALD法。当器件结构具有较大的高宽比时,利用ALD法绝缘钝化半导体表面是首选的工艺手段。但该方法速度过慢,限制了其在实际中的应用。表1列出了本源钝化和非本源钝化两种钝化方式中不同钝化层及其生长工艺的主要优缺点的对比情况。

表1 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化膜的主要优缺点的对比情况

钝化方式	钝化膜	生长方法	界面特性	表面特性	钝化优缺点
本源钝化	阳极氧化膜	电化学	表面固定电荷约为 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,快界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,介质膜含氧,氧化膜组成有 TeO_2 、 CdTeO_3 、 $\text{CdTeO}_3 + \text{Hg-TeO}_3$ 几种可能性	绝缘性次于 SiO_2 ,介电常数为19.3,电阻率低,表面针孔较多,非晶态膜	避免表面吸附杂质,工艺易重复,易控制表面针孔较多,表面组分偏离,表面态密度高,存在缺汞层。温度稳定性稍差($<75^\circ\text{C}$)
	等离子体氧化膜	射频源 等离子体氧化	表面固定电荷约为 10^{11} cm^{-2} ,快界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由Cd、Te的氧化物组成	非晶态膜,膜致密性差,阻水性、绝缘性差	$90 \sim 95^\circ\text{C}$ 性能基本稳定,钝化过程长时间暴露空气会影响器件性能
	光化学氧化膜	光催化	表面固定电荷约 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,快界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。表面氧化物组成(Hg, Cd) TeO_3 、(Hg, Cd) Te_2O_5	非晶态膜,热稳定性优于阳极氧化膜	克服阳极氧化界面缺汞现象,温度到 200°C 后依然稳定
	阳极硫化膜	电化学	表面固定电荷约为 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,界面态密度约为 $10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,界面主要成分是CdS,含微量Hg,不含O,表面富汞,改善表面态	介电常数为7.45,抑制表面氧化物生成,易受酸影响。可有效降低表面态和表面复合速率,去除表面氧化物,暗电流低	慢表面态密度可以忽略,表面呈现理想平带,且热稳定性优于阳极氧化膜($<95^\circ\text{C}$)。对n型光导器件不适用
	阳极氟化膜	电化学	表面固定电荷约为 10^{10} cm^{-2} ,慢界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,界面主要成分由Hg、Cd与Te的氟化物以及 HgTe 组成	非晶态膜,表现出比阳极氧化膜更好的热稳定性。绝缘性不如 SiO_2 和 ZnS ,化学稳定性不佳	热稳定性较好

续表 1 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化膜的主要优缺点的对比情况

钝化方式	钝化膜	生长方法	界面特性	表面特性	钝化优缺点
	CdTe	VTE、EBE、MS、热壁外延、MBE、电化学沉积及 MOCVD	晶格结构与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 接近, 减少表面悬挂键。界面固定电荷密度约为 $-10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 慢界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	介电常数为 20.5, 绝缘性、稳定性好, 有抗辐射能力, 机械性能优于 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, 与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜的粘附性好	减少表面悬挂键, 抑制隧穿电流, 抗电离辐射
	ZnS	VTE、EBE、MS、ALD	表面固定电荷约为 -10^{11} cm^{-2} , 快界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较好地抑制 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 组分的外扩散; 与半导体起化学反应, ZnS 层中的 Zn 和 S 易于向 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 内部扩散	机械性能较差, 化学性能不稳定, 对水敏感, 易受酸腐蚀	超过 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 后热稳定性变差。更多作为绝缘层覆盖在其他钝化膜上
	非本源钝化	SiO_2	Photo-CVD、低温化学气相沉积	表面固定电荷约为 $-10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 快界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	绝缘性好, 机械性能好, 绝热隔离性好, 粘附性差, 化学稳定性差; 表面多孔影响化学保护作用, 90°C 以下热稳定性好
	SiN_x	Plasma-CVD	表面固定电荷约为 -10^{11} cm^{-2} , 慢界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	粘附性好, 化学稳定性好, 绝缘性和机械化学性能良好, 膜致密度高, 阻水性好	工艺设备复杂, 固定电荷为负, 不适合 n 型光导器件
	CdS	电化学沉积、PLD、MOCVD	表面固定电荷约为 -10^{11} cm^{-2} , 慢界面态密度低	机械性能优于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜的粘附性好	有潜力作为第三代优质钝化膜
	类金刚石	RF-PE-CVD	能抑制 HgTe 与 Te 之间的弱键解离	硬度高, 电绝缘性好, 化学稳定好, 光学性能良好, 对红外辐射有增透作用	离子体气相沉积形成高纯度钝化膜, 且对基底影响小
	Al_2O_3	ALD	表面固定电荷约为 10^{12} cm^{-2} , 慢界面态密度约为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	稳定性好, 薄膜致密度高, 均匀性和保形性出色	有效钝化, 精确的膜厚组分控制, 更宽广的工艺温度窗口, 仍热稳定性欠佳
多层钝化	阳极氧化膜/ ZnS	电化学、MS	慢界面态密度达到 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 表面固定电荷约为 10^{12} cm^{-2}	化学稳定性好, 温度稳定性稍差	阳极氧化方法简便, 重复性好, ZnS 光学常数适当, 双层钝化膜提升了器件温度稳定性
	CdTe/ ZnS	VTE、MS、MBE、MO-CVD	界面固定电荷密度约为 -10^{10} cm^{-2} , 慢界面态密度为 $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	介质膜致密性好, 绝缘性好, 具有抗机械、热冲击的能力	有效钝化且对基底影响小

1.1 Hg_xCd_{1-x}Te 薄膜的本源钝化方式

本源钝化是通过对 Hg_xCd_{1-x}Te 本身进行表面处理来实现的,即在 Hg_xCd_{1-x}Te 材料基础上进行氧化、硫化或者氟化,形成钝化层。因此本源钝化层具有粘附性好、可靠性高的优点,并且能有效避免吸附杂质及污染。但本源钝化层表面存在针孔,导致致密度低、表面态密度高。

尽管 Hg_xCd_{1-x}Te 薄膜表面接触空气后会自然形成 2~4 nm 厚的氧化物^[45],但并不足以使器件获得稳定的性能。通过阳极氧化对 Hg_xCd_{1-x}Te 材料进行表面钝化,具有工艺简单、容易控制和稳定性高的特点,是一种常见的本源钝化方法^[46-47]。阳极氧化通过电化学工艺实现:在 0.1 mol/L KOH+90% 乙二醇+10% 去离子水溶液中,以 Hg_xCd_{1-x}Te 作为阳极,以石墨或铂电极作为阴极,在 0.1~0.5 mA·cm⁻² 恒定电流的作用下,Hg_xCd_{1-x}Te 薄膜表面形成一层本源氧化物。由于 Hg_xCd_{1-x}Te 器件表面容易被污染,刻蚀后表面缺陷会形成大量复合中心,载流子寿命降低,严重影响了器件的性能。通过用阳极氧化法钝化可提高薄膜的附着力,有效减少材料表面的固定电荷,降低漏电损耗^[48-51]。

徐勤飞等人^[52]发现 Hg_xCd_{1-x}Te 器件侧壁钝化也同样重要。小型光敏探测器侧面占比大,且易被氧化,抗辐射能力差。通过湿法腐蚀改善表面形貌以及采用阳极氧化法可以有效钝化薄膜,提升器件的热稳定性和探测率。Takita K 等人^[53]指出,汞的挥发性和快速扩散可能会给器件加工和装置性能带来一些问题,而通过钝化则可有效抑制汞的挥发和降低扩散速度。许振嘉等人^[54]通过在 Hg_xCd_{1-x}Te 材料上生长不同厚度的氧化膜并利用 XPS 探究发现,缺汞层会导致局域表面态的存在,进而形成复合中心,降低器件的性能。用传统阳极氧化法形成的钝化膜与 Hg_xCd_{1-x}Te 界面处存在缺汞区,致使材料表面电子积累过多,器件电阻降低,从而影响红外探测器件的性能。陆胜天等人^[55]利用三步式阳极

氧化法钝化 Hg_xCd_{1-x}Te 表面,即通过低电流腐蚀、脉冲电流钝化和恒压退火有效改善材料表面的物理化学特性,提高钝化膜的成膜质量。但阳极氧化法的热稳定性较差(<75 °C)^[56],同时界面固定电荷密度很大(10¹¹~10¹² cm⁻²),快表面态密度(>10¹¹ eV⁻¹·cm⁻²)、氧化层的固定电荷密度大。这种现象致使 p 型 Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜表面产生漏电流。因此阳极氧化法并不适用于 p 型 Hg_xCd_{1-x}Te 光伏器件的表面钝化^[57]。光化学氧化法将 Hg_xCd_{1-x}Te 材料暴露于 O₃ 等强氧化剂下,在 Hg_xCd_{1-x}Te 表面生长氧化钝化膜^[58-59]。用该方法形成的氧化层界面避免了 Hg 的损耗,但长时间暴露在空气中会影响器件的性能,通常不适用于低温光电导器件^[60]。

Nemirovsky Y 等人^[61]首先提出利用阳极硫化法钝化 Hg_xCd_{1-x}Te 薄膜。表面硫化处理同样可以有效降低表面态和表面复合速度,获得的热稳定性优于阳极氧化膜(<95 °C)。同样,其他阳极硫化钝化研究工作也取得了一定的进展^[62-66]。此外,Mainzer N 等人^[67]对比了用阳极氟氧化物钝化的 Hg_xCd_{1-x}Te (*x* 约为 0.2)光电导阵列与用阳极氧化物制备的阵列,发现阳极氟氧化物表现出更好的热稳定性,但长时间暴露在空气中后钝化器件的性能会发生衰退^[68]。通过电化学和光化学等方法在 Hg_xCd_{1-x}Te 薄膜表面生长单层氧化膜,不能规避环境干扰对器件的影响。生长氧(硫)化膜/ZnS 双层钝化也是常用手段之一。例如,利用阳极氧化膜/ZnS^[69]和阳极硫化膜/ZnS 钝化的 Hg_xCd_{1-x}Te^[70],成功制备出了高性能的长波光伏型 Hg_xCd_{1-x}Te 线列和面阵器件。双层钝化膜提升了器件的温度稳定性,同时也克服了单一 ZnS 钝化膜粘附性和机械性能差的缺点。

1.2 Hg_xCd_{1-x}Te 薄膜的非本源钝化方式

非本源钝化是指在 Hg_xCd_{1-x}Te 薄膜上生长异质钝化层,包括单层和双(多)层非本源钝化两种方式。CdTe 的晶格常数为 6.48 Å, HgCdTe 的晶格常数为 6.46~6.48 Å,两者的

晶格常数适配度高。CdTe 钝化可有效抑制由表面态导致的隧穿电流和电离辐射, 被认为是 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面钝化的最理想材料之一^[71]。另外, 使用 CdTe 与其他介质膜组合钝化也具有良好的钝化效果^[72-73]。传统的 CdTe 钝化工艺有 VTE^[74-75]、EBE 和 MS 等。随着红外探测器件结构的逐步优化, 工艺复杂程度不断增加, 钝化方法也逐渐增多。

Sarusi G 等人^[76]利用 Anderson's 模型对不同载体类型和浓度的 CdTe/p- $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 异质结界面能带图进行了计算。结果表明, 载流子密度为 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 时可以得到平带或接近平带的状态。Bubulac L O 等人^[77]通过在 CdZnTe 衬底上生长一层 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜, 获得了用电子束沉积和 MBE 法生长的钝化性能优异的 CdTe 膜。Nemirovsky Y 等人^[78]指出, 仅对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 进行化学机械抛光和刻蚀是不够的, 原位生长异质结钝化膜并进行退火处理有利于提升器件性能。利用 ALD 法^[79]在高纵横比 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 上形成致密均匀的 CdTe 钝化膜时, 少数载流子寿命明显变长。SEM 横截面图像如图 2 所示。可以看出, 虽然顶部和侧壁的覆盖厚度不同, 但顶部和侧壁都保持了良好的保角覆盖面。

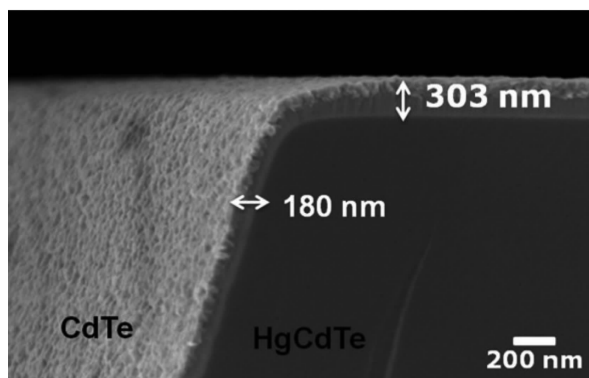


图 2 介观二极管结构中 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 顶部和侧壁的 SEM 横截面图像^[79]

单层 CdTe 钝化提供了高质量的介电-半导体界面, 但单层 CdTe 的钝化作用是有限的^[80-81]。随着小像素和多波段红外焦平面阵列 ALD 需求的增加, 在高纵横比表面上双层沉

积 CdTe/ZnS 钝化层备受关注^[82-83], 它能够显著提升中长波 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器件的性能。在空间环境中存在损坏探测器性能的各种电磁辐射和各种类型的高能粒子, 因此钝化膜需要具备较强的抗辐照能力。单层 ZnS 钝化的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 光电二极管容易受 γ 射线的影响^[84]。Lee M Y 等人^[85]研究了 γ 射线对 ZnS/ $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 和 CdTe/ $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化光电二极管的影响以及 ZnS/CdTe 双层钝化 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料在 γ 射线辐射环境中的适应性。结果表明, 利用 ZnS/CdTe 双层钝化 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 能弥补单层钝化的不足。在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料表面钝化之前通过化学刻蚀表面除去杂质, 在刻蚀和沉积过程中仍不可避免将其暴露在空气中。在 ZnS/CdTe 钝化 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料之前, 用硫化铵水溶液处理 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面, 使薄膜表面的电学特性有所改善^[86]。利用 In 掺杂和 As 掺杂^[87]对吸收层和帽层的载流子浓度进行控制, 也可以得到高质量双异质结材料。

ZnS 是最早应用于 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面钝化的介电材料。利用 VTE 法生长的 ZnS 钝化膜具有良好的界面特性和热稳定性^[88]。相关研究表明, 单层 ZnS 钝化膜在真空 70°C 下的热稳定性变差, 但通过 ZnS/CdTe 双层钝化可承受 110°C 的温度^[89-90]。此外, 利用 ALD 法沉积 ZnS 的研究也较为成熟, 其钝化膜的均匀性好, 整体致密度高^[91]。与其他钝化方法相比, ALD 法允许在大面积晶片的垂直和水平表面上生长出更均匀的薄膜。此外, 由于 Al_2O_3 具有良好的化学稳定性、机械稳定性和热稳定性, 利用 ALD 法生长 Al_2O_3 钝化膜有着良好的应用前景^[92-94]。图 3 为用 ALD 法生长的 Al_2O_3 钝化膜(拐角)的 SEM 图。可以看出, 利用 ALD 法可在陡直图形芯片表面均匀覆盖, 致密性好。Zhang P 等人^[95]在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜上用 ALD 法生长 Al_2O_3 钝化层, 与用 EBE 法得到的 ZnS/CdTe 膜钝化 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 器件的效果相当, 但是 ALD 法耗时较长。在高宽比探测器台面结构的钝化过程中, 使用 ALD 法制

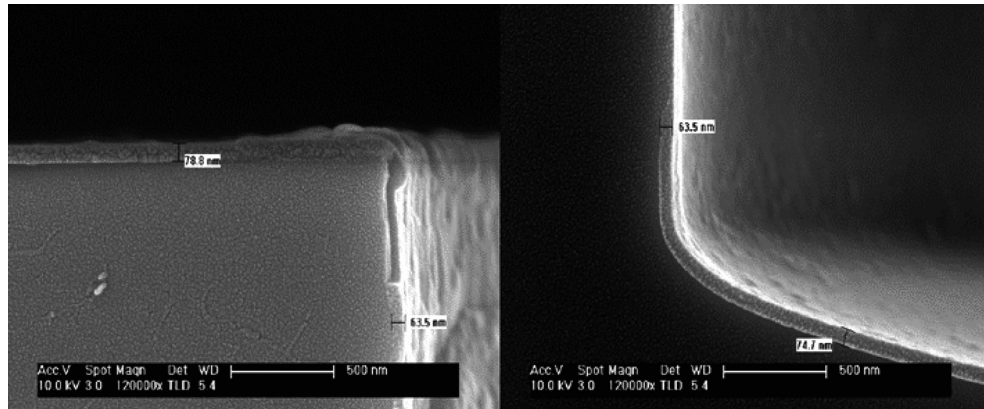


图 3 在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 样片顶部和底部表面均匀覆盖的 SEM 横截面图像^[25]

备 Al_2O_3 钝化膜是首要选择之一，但 Al_2O_3 具有分级带间隙层。 Al_2O_3 作为绝缘层钝化时所产生的电物理迟滞现象对金属-绝缘层-半导体 (Metal-Insulator-Semiconductor, MIS) 结构的质量有显著的影响。Voitsekhovskii A V 等人^[96]首次将电容测量技术以一种窄摆动形式扫描，克服了慢表面态的影响；同时在外延生长过程中原位生长一层 CdTe 钝化层过渡，消除了电学特性迟滞现象。

植入的氢低能等离子体可以与钝化界面上的不饱和键及有害电荷发生作用，从而优化器件性能^[97-100]。目前植氢方法主要有诱导耦合离子体法、辉光放电法、电子回旋共振法^[101]等。Kim Y H 等人^[102]研究了植氢对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 光电二极管的影响。结果表明，植氢可钝化 Hg 空位，增加零偏电阻，减小暗电流，改善器件的电学性能。类金刚石膜兼具金刚石与石墨的优良特性，研究人员尝试将其作为钝化膜，对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面进行处理。Holland L 等人^[103]研究发现，使用类金刚石作为 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面钝化膜，具有硬度高、电绝缘性强、化学稳定性好和红外透过率高等优点。居建华等人指出，类金刚石/ $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 界面可有效抑制 Hg-Te 弱键解离和 Hg 逸出^[104-105]。史伟民等人^[106]通过对比阳极氟化膜、CdTe、ZnS、类金刚石膜钝化层，进一步证实类金刚石膜具有很好的钝化特性。

高温或高能粒子的轰击会造成 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面主要元素的偏析，表面 Hg-Te 键不稳定，

容易断裂，导致 Hg 逸出。这些表面缺陷都会影响 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料的载流子迁移速率^[91]。在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料的钝化过程中，界面存在未被中和的悬挂不饱和键，快态、慢态的界面局域电荷会增大穿过交界处的隧穿电流，也会减小器件的开启电压，同时可能引起器件表面反型，造成器件表面沟道漏电^[107-111]。通过上述钝化膜钝化可以有效减少 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料表面吸附的污染物，减少环境对红外探测器的干扰，延长红外探测器的使用寿命，最终实现 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器性能的提升。

2 总结与展望

$\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 可通过阳离子组分调控实现从短波、中波到长波红外的光谱响应，并且具有载流子迁移率高和器件响应速率快等优势，因此是最重要的红外探测材料之一。通过表面钝化可有效抑制由 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料表面悬挂键和电荷累积造成的器件衰减问题，进一步提升器件的探测效率。目前，红外探测器的发展需要进一步提升目标空间分辨率、探测距离及目标识别能力；需要在提升器件性能的同时降低功耗和成本。然而目前部分钝化工艺无法满足上述需求，例如电化学生长的本源钝化已不适用于第三代或新型 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器的薄膜钝化。未来需要探索更匹配的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 材料钝化膜，同时也需要在现有基础上通过更成熟的工艺方法及更完善的测试手段对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面及钝化层与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 界面之间的电学性质、杂质情况、界面特性问题进行更加系统和

深入的研究,并发展红外探测器的工业化、标准化生产技术。

通过本文的归纳总结可以发现,目前多元化的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 钝化方法中,每种方法都存在各自的优势和一定的问题。目前最常用的 CdTe/ZnS 双层钝化薄膜,曾一度被认为是最有效的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜钝化层,但是后期研究发现,该膜仍存在由噪声引起的零散盲元等问题。因此,在应用过程中通常需要根据实际需要选择适合的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜钝化方案。同时亟需发展新型、高效的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜钝化工艺,解决目前 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜钝化过程中存在的问题。通过调研、总结和归纳,作者认为有机半导体钝化、离子交换钝化和局域耗尽铁电薄膜钝化等方法,能够有效提升 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器的性能,是未来极具潜力的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜钝化方法。其中,有机半导体具有良好的成膜特性,可与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜之间形成良好的物理接触,薄膜不容易出现开裂和空洞等现象,并且有机半导体钝化可实现材料的化学掺杂,从而进一步改善无机半导体的电学特性,因此在 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜钝化方面具有良好的发展空间。基于表面氧化、硫化和氟化的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 本源钝化是通过材料阴离子改变实现材料的表面钝化,利用汞容易发生扩散的物理特性,通过阳离子交换实现 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面钝化,因此也是极有良好应用前景的研究方法之一。此外,铁电薄膜可以使 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面电荷耗尽,进一步降低材料的暗电流,是获得高效 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 器件的新发展方向之一。

总之, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 表面钝化工艺对器件的性能至关重要。包括常用的 CdTe/ZnS 双层钝化工艺技术在内,目前多元化的钝化方法各自存在优缺点,所以需要根据实际需要选择合理的钝化工艺技术来对 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 薄膜表面进行钝化。同时也亟需发展新型、高效的钝化工艺,进一步提升 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 红外探测器及其组件的探测性能。

参考文献

- [1] Rogalski A. History of Infrared Detectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2012, **20**(3): 279–308.
- [2] 王忆锋,唐利斌. 碲镉汞近年来的研究进展 [J]. *红外技术*, 2009, **31**(8): 435–442.
- [3] Rogalski A. HgCdTe Infrared Detector Material: History, Status and Outlook [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**(10): 2267–2336.
- [4] Rogalski A, Chrzanowski K. Infrared Devices and Techniques [J]. *Opto-Electronics Review*, 2002, **10**(2): 111–136.
- [5] Zhu L, Deng Z, Huang J, et al. Low Frequency Noise-dark Current Correlations in HgCdTe Infrared Photodetectors [J]. *Optics Express*, 2020, **28**(16): 23660–23669.
- [6] Bhan R K, Dhar V. Recent Infrared Detector Technologies, Applications, Trends and Development of HgCdTe Based Cooled Infrared Focal Plane Arrays and Their Characterization [J]. *Opto-Electronics Review*, 2019, **27**(2): 174–193.
- [7] 王忆锋,刘黎明,余连杰,等. 碲镉汞材料非本征掺杂研究的发展 [J]. *红外*, 2012, **33**(1): 1–16.
- [8] He J, Wang P, Li Q, et al. Enhanced Performance of HgCdTe Long-wavelength Infrared Photodetectors with nBn Design [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2020, **67**(5): 2001–2007.
- [9] Gawron W, Martyniuk P, Kebowski A, et al. Recent Progress in MOCVD Growth for Thermoelectrically Cooled HgCdTe Medium Wavelength Infrared Photodetectors [J]. *Solid-state Electronics*, 2016, **118**(4): 61–65.
- [10] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [11] Rogalski A. New Material Systems for Third Generation Infrared Photodetectors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2008, **16**(4): 458–482.
- [12] Hanna S, Eich D, Mahlein K M, et al. MCT-based LWIR and VLWIR 2D Focal Plane Detector Arrays for Low Dark Current Applications at AIM [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(9): 4542–4551.

- [13] Liu M, Wang C, Zhou L Q. Development of Small Pixel HgCdTe Infrared Detectors [J]. *Chinese Physics B*, 2019, **28**(3): 037804.
- [14] Rogalski A, Kopytko M, Martyniuk P, et al. Comparison of Performance Limits of the HOT HgCdTe Photodiodes with Colloidal Quantum Dot Infrared Detectors [J]. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 2020, **68**(4): 845–855.
- [15] Smith E P G, Venzor G M, Gallagher A M, et al. Large-format HgCdTe Dual-band Long-wavelength Infrared Focal-plane Arrays [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1630–1636.
- [16] 朱惜辰. 碲镉汞探测器的表面钝化 [J]. *红外技术*, 2001, **23**(3): 9–12.
- [17] 乔辉. 航天碲镉汞红外探测器工艺及暗电流研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2016.
- [18] Kumar V, Pal R, Chaudhury P K, et al. A CdTe Passivation Process for Long Wavelength Infrared HgCdTe Photo-detectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(9): 1225–1229.
- [19] Singh R, Kaushik D, Gupta D, et al. Investigation of Passivation Processes for HgCdTe/CdS Structure for Infrared Application [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **510**(1–2): 235–240.
- [20] 何凯. 碲镉汞红外光伏探测器电学性能表征技术研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2015.
- [21] Rogalski A. Infrared Detectors: Status and Trends [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2003, **27**(2): 59–210.
- [22] Rogalski A. Infrared Detectors: An Overview [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2002, **43**(3): 187–210.
- [23] 翟树礼. 碲镉汞表面钝化层研究 [J]. *红外与激光技术*, 1995, **17**(1): 17–21.
- [24] He L, Yang J, Wang S, et al. Recent Progress in Molecular Beam Epitaxy of HgCdTe [J]. *Advanced Materials*, 1999, **11**(13): 1115–1118.
- [25] 张鹏. 碲镉汞红外焦平面探测器芯片的优化设计及工艺验证 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2016.
- [26] Kopytko M, Rogalski A. HgCdTe Barrier Infrared Detectors [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2016, **47**: 1–18.
- [27] Martyniuk M, Antoszewski J, Musca C A, et al. Dielectric Thin Films for MEMS-based Optical Sensors [J]. *Microelectronics Reliability*, 2007, **47**(4–5): 733–738.
- [28] Kinch M A. The Future of Infrared: III–Vs or HgCdTe? [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(3): 2969–2976.
- [29] Manissadjian A, Rubaldo L, Rebeil Y, et al. Improved IR Detectors to swap Heavy Systems for SWaP [C]. *SPIE*, 2012, **8353**: 835334.
- [30] Lutz H, Breiter R, Figgemeier H, et al. Improved High Operating Temperature MCT MWIR Modules [C]. *SPIE*, 2014, **9070**: 90701D.
- [31] 周连军, 韩福忠, 白丕绩, 等. 高温碲镉汞中波红外探测器的国内外进展 [J]. *红外技术*, 2017, **39**(2): 116–124.
- [32] Destéfanis G, Tribolet P, Vuillermet M, et al. MCT IR Detectors in France [C]. *SPIE*, 2011, **8012**: 801235.
- [33] Voitsekhovskii A V, Nesmelo S N, Dzyadukh S M, et al. Electrical Properties of nBn Structures Based on HgCdTe Grown by Molecular Beam Epitaxy on GaAs Substrates [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, **102**: 103035.
- [34] Voitsekhovskii A, Nesmelov S N, Dzyadukh S M, et al. Admittance Dependences of the Mid-wave Infrared Barrier Structure Based on HgCdTe Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. *Materials Research Express*, 2019, **6**(11): 116411.
- [35] Srivastav V, Pal R, Vyas H P, et al. Overview of Etching technologies used for HgCdTe [J]. *Opto-Electronics Review*, 2005, **13**(3): 197–211.
- [36] Ariel V, Gareer V, Rosenfeld D, et al. Electrical and Structural Properties of Epitaxial CdTe/HgCdTe Interfaces [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1169–1174.
- [37] Singh R, Gupta A K, Chhabra K C. Surface Passivation of Mercury-Cadmium-Telluride Infrared Detectors [J]. *Defence Science Journal*,

- 1991, **41**(3): 205–239.
- [38] Lei W, Antoszewski J, Faraone L. Progress, Challenges, and Opportunities for HgCdTe Infrared Materials and Detectors [J]. *Applied Physics Reviews*, 2015, **2**(4): 041303.
- [39] Zhang J, Umana-Membreno G A, Gu R, et al. Investigation of ICPECVD Silicon Nitride Films for HgCdTe Surface Passivation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(9): 2990–3001.
- [40] 王忆锋, 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.
- [41] 王忆锋, 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.
- [42] Sizov F, Vuichyk M, Svezhentsova K, et al. CdTe Thin Films as Protective Surface Passivation to HgCdTe Layers for the IR and THz Detectors [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, **124**: 105577.
- [43] Haakenaasen R, Selvig E, Heier A C, et al. Improved Passivation Effect due to Controlled Smoothing of the CdTe–HgCdTe Interface Gradient by Thermal Annealing [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48**(10): 6099–6107.
- [44] 翟树札. 绝缘体与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 界面特性 [J]. *红外与激光技术*, 1988, **10**(4): 64–67.
- [45] Jones C L, Quelch M, Capper P, et al. Effects of Annealing on the Electrical Properties of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, **53**(12): 9080–9092.
- [46] 田清华, 范正凤, 郑苏丹. 采用阳极氧化工艺的碲镉汞红外探测器在环境试验前后性能参数的变化情况 [J]. *红外与激光技术*, 1995, **5**(3): 61.
- [47] 昌洲. 用阳极氧化法钝化碲镉汞半导体表面 [J]. *激光与红外*, 1979, **1**(5): 54–58.
- [48] Gnade B, Simmons A, Little D, et al. Determination of the Composition of HgCdTe Oxide Films by Neutron Activation Analysis [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1987, **24**(4): 1014–1016.
- [49] 杨亚文, 王锦善, 罗平安. 碲镉汞的阳极氧化 [J]. *红外技术*, 1981, **3**(3): 6–11.
- [50] Davis G D. Anodic Oxide Composition and Hg Depletion at the Oxide-Semiconductor Interface of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1981, **19**(3): 472–476.
- [51] Ahearn J S, Davis G D, Byer N E. Mechanism of Anodic Oxidation of $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1982, **20**(3): 756–759.
- [52] 徐勤飞, 唐恒敬, 龚海梅. 碲镉汞长波光导红外探测器的侧面钝化研究 [C]. 上海: 2007 年红外探测器及其在系统中的应用学术交流会, 2007.
- [53] Takita K, Ipposhi T, Murakami K, et al. Atomic Migration and Surface Evaporation of Hg in $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ Crystals Observed by 40–MeV O^{5+} Ion Backscattering Method [J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, **59**(5): 1500–1503.
- [54] 许振嘉, 王佑祥, 陈维德, 等. 碲镉汞阳极氧化膜界面的研究 [J]. *红外研究(A 辑)*, 1987, **7**(1): 21–27.
- [55] 陆胜天, 李萍, 刘诗嘉, 等. 碲镉汞红外探测器的分步式阳极氧化新方法研究 [C]. 北京: 2004 全国图像传感器技术学术交流会议, 2004.
- [56] Stahle C M, Helms C R, Simmons A. Thermal Stability of the Anodic Oxide/ $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ Interface [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 1987, **5**(4): 1092–1096.
- [57] Weiss E, Mainzer N. The Characterization of Anodic Fluoride Films on $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and Their Interfaces [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 1988, **6**(4): 2765–2771.
- [58] Nemirovsky Y, Goshen R. Plasma Anodization of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1980, **37**(9): 813–815.
- [59] Nemirovsky Y, Goshen R, Kidron I. The interface of Plasma-anodized $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, **53**(7): 4888–4895.
- [60] Janousek B K, Carscallen R C. Photochemical

- Oxidation of (Hg,Cd)Te: Passivation Processes and Characteristics [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1985, **3**(1): 195–198.
- [61] Nemirovsky Y, Burstein L. Anodic Sulfide Films on $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1984, **44**(4): 443–444.
- [62] Nemirovsky Y, Burstein L, Kidron I. Interface of p-type $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ Passivated with Native Sulfides [J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, **58**(1): 366–373.
- [63] Ziegler J P, Lindquist J M, Hemminger J C. The Interface Chemistry of HgCdTe Passivated with Native Sulfide Layers Grown from Non-aqueous and Aqueous Polysulfide Solutions [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 1989, **7**(2): 469–473.
- [64] Ziegler J P, Hemminger J C. Aqueous Electrochemical Growth of Anodic Sulfide Films on Mercury Cadmium Telluride [J]. *Applied Physics Letters*, 1989, **54**(22): 2238–2240.
- [65] 龚海梅, 方家熊, 汤定元. 碲镉汞阳极硫化膜界面的光电子能谱研究 [J]. *真空科学与技术*, 1993, **13**(5): 311–315.
- [66] 汤英文, 庄春泉, 许金通, 等. 碲镉汞表面硫化的光电子能谱及器件性能研究 [J]. *激光与红外*, 2005, **27**(11): 40–41.
- [67] Mainzer N, Weiss E, Laser D, et al. Effects of Anodic Fluoro-oxide on the Thermal Stability of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ Photoconductive Arrays [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1989, **7**(2): 460–463.
- [68] Esquivias I, Brink D, Dal Colle M, et al. Properties of Anodic Fluoride Films on $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1991, **9**(1–3): 207–211.
- [69] 王妮丽, 刘诗嘉, 兰添翼, 等. 长波碲镉汞材料阳极氧化膜/ZnS界面的电学特性参数 [J]. *红外与毫米波学报*, 2013, **32**(2): 132–135.
- [70] 应明炯. 光伏碲镉汞表面钝化技术研究——用阳极硫化/硫化锌复合钝化碲镉汞表面 [J]. *激光与红外*, 1993, **15**(6): 33–36.
- [71] Tennant W E, Cockrum C A, Gilpin J B, et al. Key Issues in HgCdTe-based Focal Plane Arrays: An Industry Perspective [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1992, **10**(4): 1359–1369.
- [72] Zimmermann P H, Reine M B, Spignese K, et al. Surface Passivation of HgCdTe Photodiodes [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1990, **8**(2): 1182–1184.
- [73] Yuan S, He L, Yu J, et al. Infrared Photoconductor Fabricated with a Molecular Beam Epitaxially Grown CdTe/HgCdTe Heterostructure [J]. *Applied Physics Letters*, 1991, **58**(9): 914–916.
- [74] Xu J J, Li H B, Chen X, et al. Characterization of CdTe Passivation Layers Grown by Evaporation with Thermal Treatments [C]. *SPIE*, 2011, **8193**: 81933A.
- [75] 徐竟杰, 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.
- [76] Sarusi G, Cinader G, Zemel A, et al. Application of CdTe Epitaxial Layers for Passivation of p-type $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.23}\text{Te}$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, **71**(10): 5070–5076.
- [77] Bubulac L O, Tennant W E, Bajaj J, et al. Characterization of CdTe for HgCdTe Surface Passivation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1175–1182.
- [78] Nemirovsky Y, Amir N, Djaloshinski L, et al. Metalorganic Chemical Vapor Deposition CdTe Passivation of HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(5): 647–654.
- [79] Banerj Ee S, Su P Y, Dahal R, et al. Surface Passivation of HgCdTe Using Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of CdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8): 3012–3017.
- [80] Nemirovsky Y, Amir N, Goren D, et al. The Interface of Metalorganic Chemical Vapor Deposition-CdTe/HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1161–1168.
- [81] Wang X, He K, Chen X, et al. Effect of Annealing on the Electrophysical Properties of CdTe/HgCdTe Passivation Interface by the Capacitance-Voltage Characteristics of the Metal-Insulator-Semiconductor Structures [J]. *AIP*

- Advances, 2020, **10**(10): 105102.
- [82] Tasch A F. Field-Effect Measurements on the HgCdTe Surface [J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, **41**(10): 4202-4204.
- [83] 乔辉, 徐国庆, 贾嘉, 等. 碲镉汞光伏探测器的变面积表面钝化研究 [J]. *半导体学报*, 2008, **29**(7): 1383-1386.
- [84] Pickel J C, Kalma A H, Hopkinson G R, et al. Radiation Effects on Photonic Imagers - a Historical Perspective [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Ence*, 2003, **50**(3): 671-688.
- [85] Lee M Y, Kim Y H, Lee N H, et al. An Analysis of Gamma Radiation Effects on ZnS- and CdTe-Passivated HgCdTe Photodiodes [C]. *SPIE*, 2006, **6206**: 62062J.
- [86] Saini A K, Srivastav V, Gupta S, et al. Improvement of Electrical Properties of ZnS/CdTe-HgCdTe Interface by $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Treatment [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, **102**: 102988.
- [87] 谭振, 刘世光, 田震, 等. 双层异质结碲镉汞甚长波红外焦平面探测器研究进展 [J]. *红外*, 2020, **41**(4): 1-7.
- [88] Meena V S, Mehata M S. Investigation of Grown ZnS Film on HgCdTe Substrate for Passivation of Infrared Photodetector [J]. *Thin Solid Films*, 2021, **731**: 138751.
- [89] Jha S K, Srivastava P, Pal R, et al. Bake Stability of CdTe and ZnS on HgCdTe: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, **32**(8): 899-905.
- [90] Ailiang C, Changhong S, Fang W, et al. Electrical Properties of Plasma-Free Ultra-Low-Temperature ALD ZnS Passivation on p-type HgCdTe [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2021, **114**: 103667.
- [91] 崔爱梁, 孙常鸿, 叶振华. 原子层沉积原理及在碲镉汞红外探测器中的应用展望 [C]. 苏州: 2019 年红外、遥感技术与应用研讨会暨交叉学科论坛, 2019.
- [92] Zakirov E R, Kesler V G, Sidorov G Y, et al. Effect of HgCdTe Native Oxide on the Electrophysical Properties of Metal-Insulator-Semiconductor Structures with Atomic Layer Deposited Al_2O_3 [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2020, **35**(2): 025019.
- [93] Voitsekhovskii A V, Nesmelov S N, Dzyadukh S M, et al. Admittance of MIS Structures Based on Graded-gap MBE HgCdTe with Al_2O_3 Insulator [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2016, **13**(7-9): 647-650.
- [94] Kovchavtsev A P, Sidorov G Y, Nastovjak A E, et al. Mercury Cadmium Telluride Surface Passivation by the Thin Alumina Film Atomic-Layer Deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, **121**(12): 125304.
- [95] Zhang P, Ye Z H, Sun C H, et al. Passivation Effect of Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 Film on HgCdTe Infrared Detectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(9): 4716-4720.
- [96] Voitsekhovskii A V, Nesmelov S N, Dzyadukh S M, et al. Electrical Characterization of Insulator-Semiconductor Systems Based on Graded Band Gap MBE HgCdTe with Atomic Layer Deposited Al_2O_3 Films for Infrared Detector Passivation [J]. *Vacuum*, 2018, **158**: 136-140.
- [97] 叶振华, 黄建, 尹文婷, 等. 钝化界面植氢优化的碲镉汞中波红外探测芯片 [J]. *红外与毫米波学报*, 2011, **30**(3): 260-262.
- [98] 乔辉, 周文洪, 叶振华, 等. 碲镉汞光伏型探测器的氢化处理研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2007, **26**(5): 326-328.
- [99] 乔辉, 周文洪, 叶振华, 等. 光导型碲镉汞探测器的氢化研究 [J]. *红外与激光工程*, 2008, **37**(2): 261-264.
- [100] 乔辉, 周文洪, 叶振华, 等. 碲镉汞光伏型探测器的变面积氢化研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2008, **27**(6): 425-428.
- [101] Boieriu P, Grein C H, Garland J, et al. Effects of Hydrogen on Majority Carrier Transport and Minority Carrier Lifetimes in Long-Wavelength Infrared HgCdTe on Si [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, **35**(6): 1385-1390.
- [102] Kim Y H, Kim T, Redfern D A. Characteristics of Gradually Doped LWIR Diodes by Hydrogenation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 859-864.

(下转第 25 页)

封装技术。结果表明:

(1) 本设计可以使红外组件的体积小于等于 $\Phi 19.2 \text{ mm} \times 14.5 \text{ mm}$, 组件的质量仅为 5 g 左右。

(2) 这种非真空制冷型红外探测器小型化封装的设计方案及工艺可行, 24 路引线集成输出, 增强了组件的电学可靠性。

(3) 该小型化封装组件的启动时间可达到 4 s 以下, 蓄冷时间约为 6 s。

(4) 这种非真空小型化封装结构相对于原有同类产品零部件更简单, 零部件的加工成本和周期大幅缩短, 生产效率显著提升。

本文所述的非真空小型化制冷型红外探测器相较于原有的同类产品封装体尺寸和重量上有显著的优势。该产品更容易满足目前红外市场对小型化、低成本、高可靠性、大批量的应用需求, 但是针对探测器的启动时间和蓄冷时间等性能仍有待进一步优化。

参考文献

[1] 李鹏飞. 红外焦平面探测器热-应力耦合分析 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2014.
[2] 吕衍秋, 鲁星, 鲁正雄, 等. 碲化物红外探测器

国内外发展综述 [J]. *航空兵器*, 2020, **27**(5): 1-12.

- [3] 柏伟, 赵超, 刘铭. 碲化铟晶体材料的发展及应用 [J]. *人工晶体学报*, 2020, **49**(12): 2230-2243.
[4] 牟宏山. InSb 红外焦平面探测器现状与进展 [J]. *激光与红外*, 2016, **46**(4): 394-399.
[5] Barrière F D L, Druart G, Guérineau N, et al. Development of an Infrared Ultra-compact Multi-channel Camera Integrated in a SOFRADIR's Detector Dewar Cooler Assembly [C]. *SPIE*, 2015, **9451**: 94510E.
[6] 李海燕, 刘佳星, 杜红燕, 等. 小型化碲化铟探测器制备 [J]. *激光与红外*, 2020, **50**(1): 92-95.
[7] 孙闻. 制冷型红外探测器组件低温热特性研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2017.
[8] 张磊, 王冠, 付志凯. 红外探测器杜瓦的小型化设计方法 [J]. *红外*, 2020, **41**(9): 15-19.
[9] 梁进智, 徐长彬, 李海燕. 碲化铟红外焦平面阵列制备技术 [J]. *红外*, 2019, **40**(6): 7-12.
[10] 付安英, 商莹, 张金博, 等. 碲化铟红外探测器器件在环境监测分析系统中的应用研究 [J]. *电子设计工程*, 2015, **23**(22): 180-183.

(上接第 13 页)

[103] Holland L, Ojha S M. The Growth of Carbon Films with Random Atomic Structure from Ion Impact Damage in a Hydrocarbon Plasma [J]. *Thin Solid Films*, 1979, **58**(1): 107-116.
[104] 翟树札. 绝缘体与 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 界面特性 [J]. *红外与激光技术*, 1988, **10**(4): 64-67.
[105] 居建华, 夏义本, 王林军, 等. 类金刚石薄膜碲镉汞红外器件钝化膜的研究(英文) [J]. *人工晶体学报*, 2000, **29**(3): 253-256.
[106] 史伟民, 李冬梅, 钱永彪, 等. 碲镉汞物理与化学钝化界面的 AES 研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2002, **21**(S1): 23-27.
[107] Dewames R E, Williams G M, Pasko J G, et al. Current Generation Mechanisms in Small Band

Gap HgCdTe p-n Junctions Fabricated by Ion Implantation [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **86**(1-4): 849-858.

- [108] White J K, Musca C A, Lee H C, et al. Hydrogenation of ZnS Passivation on Narrow-Band Gap HgCdTe [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, **76**(17): 2448-2450.
[109] 叶振华, 胡晓宁, 张海燕, 等. 不同结构的碲镉汞长波光伏探测器的暗电流研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2004, **23**(2): 86-90.
[110] Chen Y F, Chen W S. Influence of Hydrogen Passivation on the Infrared Spectra of $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{-Te}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1991, **59**(6): 703-705.
[111] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.