

$Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) 表面处理的 低温拉曼散射和电学特性研究*

裴慧元 方家熊

(中国科学院上海技术物理研究所, 传感技术国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 测量了几种不同处理的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) 表面的傅里叶变换拉曼散射光谱和电流-电压 ($I-V$) 特性. 通过分析拉曼光谱反 Stokes 分量, 并与表面 $I-V$ 特性进行比较, 结果表明与表面处理相联系的晶格声子的行为反映了表面完整性的变化, Te 沉淀是影响表面质量的关键因素, 并对有关表面处理方法的实际应用进行了讨论.

关键词 $Cd_{1-x}Zn_xTe$, 表面处理, 拉曼散射光谱, $I-V$ 特性.

LOW-TEMPERATURE RAMAN SCATTERING SPECTRA AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) OF DIFFERENT SURFACE TREATMENTS*

PEI Hui-Yuan FANG Jia-Xiong

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract Fourier transform Raman scattering spectra and current-voltage ($I-V$) features were measured for $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) surfaces of different treatments. By analyzing the anti-stokes Raman spectra and comparing with surface current-voltage ($I-V$) curves, it was concluded that the behavior of the lattice phonons which are associated with surface treatments reflects the perfection-variation of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) surface. It was also found that Te precipitates on $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) surface are crucial to surface quality. In addition, potential application of the different surface treatments was discussed.

Key words $Cd_{1-x}Zn_xTe$, surface treatment, Raman scattering spectrum, $I-V$ feature.

引言

$Cd_{1-x}Zn_xTe$ 是外延生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜的衬底材料, 也是制备近红外光电探测器和核辐射探测器的重要材料之一^[1,2]. 与表面处理工艺相联系的材料表面质量是影响外延 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜质量和 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 探测器性能的关键因素之一. 此外, 适当的表面处理对制备理想的宽禁带 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 材料欧姆接触可能是关键步骤之一.

拉曼散射光谱被广泛用于研究 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 表面, 特别是用于探测表面上的 Te 沉淀^[3~5]. 然而样品暴露在高的激光辐照下, 材料表面状态可能会发生

不可回复的变化, 给拉曼光谱测量和分析带来一定的困难和复杂性^[7,8]. 在低能和低温条件下进行拉曼测试可能避免这些问题^[9]. 电学测试 (如表面 $I-V$ 特性测试) 能够直观地反映材料表面总体质量^[10]. 结合这两种实验方法可以对材料表面质量变化进行更深入的讨论. 本文利用这两种实验方法研究了几种典型处理后的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.04$) 表面, 通过比较拉曼测量结果和表面 $I-V$ 特性, 详细分析了几种表面处理工艺的特点及其对表面质量的影响.

1 实验过程

实验所用 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 晶体采用垂直布里奇曼

* 国家自然科学基金 (编号 19805014) 资助项目
稿件收到日期 2000-12-10, 修改稿收到日期 2001-01-16

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19805014)
Received 2000-12-10, revised 2001-01-16

法生长,原料为 6N 的 Te、Cd 和 Zn,组分 $x=0.04$. 晶体按 (111) 面切割成为约 1mm 厚的晶片. 考虑 4 种表面处理方法: (1) 化学机械抛光(MP),先后用 $3\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 水溶液和 $0.3\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaClO}$ 水溶液进行抛光; (2) 方法(1)处理+5%的溴甲醇溶液腐蚀 $\sim 100\text{s}$ (BM); (3) 方法(1)、(2)处理后,再经 2%溴+20%乳酸+乙二醇溶液腐蚀 $\sim 100\text{s}$ (LB); (4) 方法(1)~(3)处理后,再在高真空($<1\times 10^{-7}$ Pa)条件下,采用 200eV、束流 10A 的 Ar^+ 离子轰击 $\sim 30\text{s}$. 这里,机械抛光和一定的化学腐蚀对于外延生长和电极制备是必需的, Ar^+ 离子轰击的表面则是考虑到电极制备的实际情况和工艺优化,并作为比较而引入的.

选择一片大小合适的样品,切成 3 小片($<4\times 4\text{mm}^2$)分别做上述方法(1)~(3)处理,预备作拉曼测试之用. 方法(1)处理后的样品用去离子水冲洗干净,方法(2)、(3)处理之后的样品用甲醇清洗干净,样品 4 是在样品 3 测试后,取出经离子轰击,然后再测试的. 所有处理完的样品在测试之前都浸泡在甲醇中($<20\text{min}$). 拉曼光谱仪为美国 Nicolet 公司产 Raman-950 型傅立叶变换光谱仪,采用背散射机构,分辨率选择 2cm^{-1} . 激光器为半导体二级管泵浦 Nd-YAG 固体激光器,激光频率 9395cm^{-1} ,保持激发功率为 $\sim 100\text{mW}$,激光在样品上形成直径约 1mm 的圆点. 探测器是液氮致冷的 Ge 探测器. 所有样品测试都在 12K 低温下进行,制冷机为 5WG-M 型氮循环式制冷机. 降温前,先将样品室抽至低真空状态.

电学测试样品是从一块较大的 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 样品上切下的 4 小片($3\times 3\text{mm}^2$),电极结构如图 1 所示,正面黑色部分和反面全部为金属电极,圆环部分的内外半径分别为 0.5 和 0.6mm. 各样品先分别经表面处理方法(1)~(4)及必须的光刻工艺,然后采用 Ar^+ 真空溅射的方法沉积金属电极,再经退火、焊接引线, $I-V$ 特性测试所用仪器为 Keithley 236 型电流测试单元.

2 实验结果与讨论

2.1 4 种不同处理表面的声子峰和变化行为

根据我们以前的实验结果,由于存在背景成分,低温拉曼光谱的反 Stokes 分量对探测表面声子信号是有效的^[9]. 图 2(a)的曲线的 a、b、c、d 是 4 种表面处理之后的样品在 $-220\sim -90\text{cm}^{-1}$ 范围的拉曼散射谱(I_{Raman} 为拉曼散射强度, Δ 为拉曼频移). 其中 141(部分)和 154cm^{-1} 的峰是类 CdTe 的声子,而

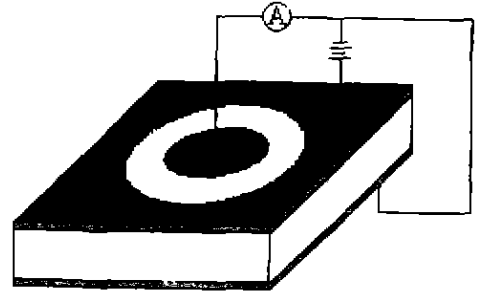


图 1 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面 $I-V$ 特性测试结构
Fig. 1 Test structure for $I-V$ feature on $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ surface

171cm^{-1} 的峰则是类 ZnTe 的 LO 声子. 图上同时还出现了 Te 声子,基本包括了文献中报道的各种声子峰^[3-7]. 各文献及这里 Te 声子峰频率上的差异,可能源于实验中表面处理方法上的差别引起 Te 性质的不同^[4]. 从文献报道来看, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 表面上的 Te 沉淀有两个来源^[3-5]: 一部分 Te 沉淀是晶体生长过程中产生的,这是 CdTe 系晶体中十分常见的固有缺陷;其余的部分则是化学腐蚀液与表面作用时留下的. 因此,我们认为拉曼光谱上的 Te 声子信号反映了这两种 Te 沉淀的贡献.

图 3 将不同处理样品表面的拉曼光谱叠放在一

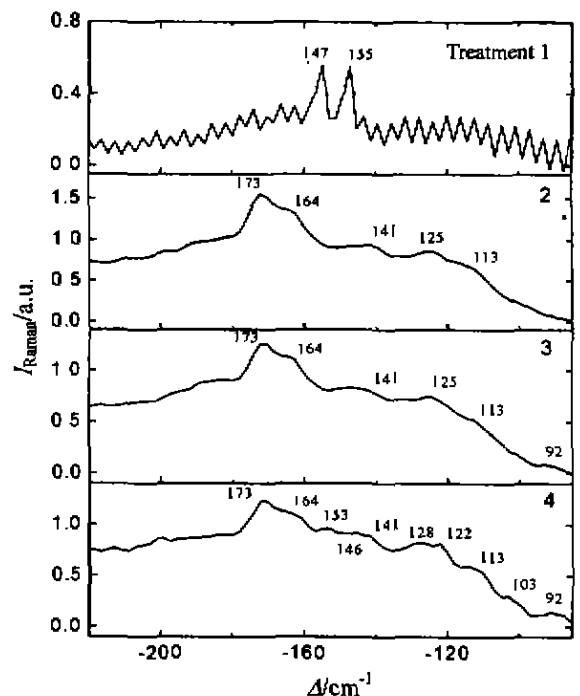


图 2 4 种表面处理的 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 表面低温(12K)拉曼光谱($-220\sim -90\text{cm}^{-1}$)
Fig. 2 Raman spectra of four different $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ surfaces at 12K ($-220\sim -90\text{cm}^{-1}$)

表 1 4 种表面处理的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面声子行为
 Table 1 Behaviors of $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ surface phonons after four different surface treatments

| 表面声子 | 表面处理(1) | 表面处理(2) | 表面处理(3) | 表面处理(4) |
|--|-------------------|-------------------|-----------------|--|
| 164($CdTe, L0$)* 173($CdTe, L0$) | | 强度最高 | 强度变弱 | 再减弱 |
| 141($CdTe, 0+Te$) 92(Te) 103(Te) 125(Te) 153(Te) | | 强度高,较窄 被掩盖,不明显 | 强度中等,变宽 开始出现 | 强度增大,分裂为 141,146 cm^{-1} 增强 开始出现 |
| 113(?) | 147,155 (齿状突起) | 中等强度 | 强度减弱 | 最强,分裂为 122,128 cm^{-1} 开始出现 |
| | | 强度弱 | 更弱 | 增大,有分裂出现新峰的趋势 |

* 164,173 cm^{-1} 的峰相互交叠,放在一起处理.

起,可以清楚地看出各声子峰的变化行为.根据图 2 和 3.将各声子峰随表面处理的出现和消失、强度和宽度变化等情况列于表 1.

可以看出,方法(1)处理后的样品表面信噪比最低,没有观察到 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 晶体的声子信号,只在 155、147 cm^{-1} 的位置有尖锐的齿状突起,可能来源于表面 Te 的散射.说明机械抛光后的表面损伤层中聚集了较多的 Te 沉淀和晶格损伤.方法(2)处理的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面晶格振动声子信号最强,说明溴甲醇可以最有效地将机械抛光造成的表面损伤层腐蚀掉、晶格完整性得到了极大的改善.同时,Te 沉淀的声子也开始出现,意味着 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 近表面区仍然存在着大量的结构不完整性.经过方法(3)处理的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面晶格振动声子强度减弱,表明晶格完整性有所下降,而 Te 散射峰也有类似的变化,表明有关的缺陷减少,这可从 Te 沉淀 125 cm^{-1} 声子峰的变化上最清楚地反映出来(没有相邻声子峰的干扰).而方法(4)处理后的表面晶体声子峰强度再次降低,原因是离子轰击在晶体表面

带来了一定程度的损伤.Te 散射峰的变化则表现在强度变化、峰型分裂情况和是否有新的声子出现 3 个方面:例如,125 cm^{-1} 声子峰的离子轰击后峰底积分面积明显增大(甚至比 2 处理后的强度还要大),相应于表面 Te 量的增大;同时,它分裂成为两个峰(123、128 cm^{-1}),原因可能是离子轰击引起部分 Te 性质的变化.从图 2、3 和表 1 中还可看出,有两个新的 Te 声子峰 103、153 cm^{-1} 出现,也与离子轰击有关.从 Te 声子的这些变化可以看出,离子轰击不仅使 Te 的量增大,同时性质也有一定的变化.离子轰击对表面上 Te 产生的这些变化,我们是第一次观察到.由于 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 晶体的声子、Te 沉淀声子的这些行为,可以推知此时表面有更多的晶格损伤和缺陷,质量变差很多.

2.2 4 种不同处理表面的 I-V 特性

图 4 显示的是 4 种不同处理之后的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面 I-V 特性曲线.因为 I-V 测试是按图 1 的方式连接电路的,所以测量结果中排除了材料体内部

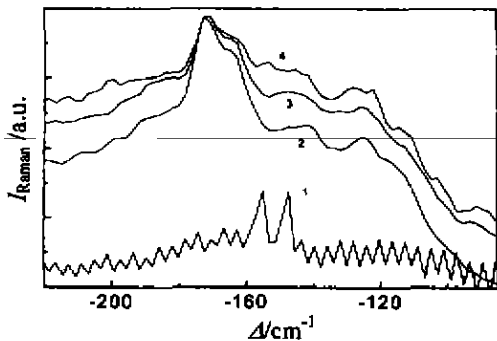


图 3 叠放在一起的 4 种不同 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面的拉曼光谱
 Fig. 3 Overlapped Raman spectra of four different $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ surfaces

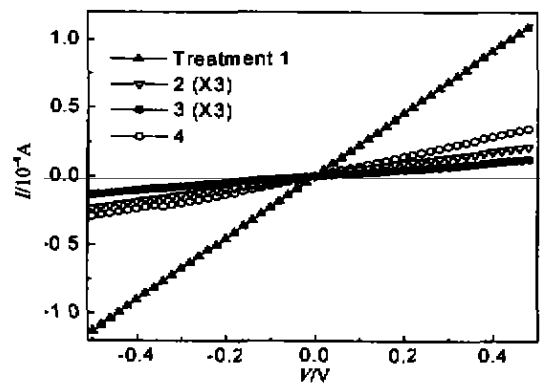


图 4 不同处理的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面
 的 I-V 特性
 Fig. 4 I-V features of $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ surfaces after different surface treatments

的贡献,只反映了表面的情形。

从图4可以看出,4种表面的 $I-V$ 特性曲线基本都是直线,表明所获得的是欧姆接触。从它们的变化趋势可以看出,表面漏电流大小按处理方法(1)、(4)、(2)、(3)的顺序依次降低,这说明机械抛光后的表面损伤最厉害,表面质量最差;经BM液处理的表面缺陷较少,质量有了很大的改善;而LB液则进一步减少了表面的缺陷,提高表面的质量;离子轰击的结果是在表面上引入了缺陷,导致表面质量下降很多。Chen^[10]等人利用光致发光实验研究了 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面,发现经BM液处理后,LB液能够进一步减少表面的缺陷,有利于降低表面漏电流。我们这里的实验结果与他们一致。

将前文拉曼实验讨论的结果与这里表面电学性质相比较,可以看出二者之间有一定的联系。由于方法(1)处理后的表面信噪比很低,没有观察到明显的晶体声子信号,所以在所有的表面中,这样的表面质量是最差的。对其他的3种表面,表面漏电流的大小与Te沉淀的量有着很好的对应关系(例如,可以看见位于 125cm^{-1} 的典型Te沉淀声子在各表面处理之后的行为),即Te量大,表面漏电流大。

实验显示,BM、 H_2O_2 等常规腐蚀液处理的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 表面往往是富Te的^[5,6]。Te沉淀的存在意味着表面上元素化学配比的失衡,也就是说样品近表面区存在阳离子空位,此外,Sobiesierski等认为在一些样品中BM液还会产生Te的空位^[11]。已有文献报道了表面处理有关的缺陷种类、数量、分布等方面的研究成果^[11,12],分析表明这些缺陷的形成与近表面区域阳离子和阴离子的缺失有关,所以,表面Te沉淀量的变化,对应着晶体近表面区缺陷数量的变化。根据这一推论,我们实验中观察到Te沉淀量与表面漏电流之间的对应关系是可以理解的。

通过对 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面低温拉曼光谱和 $I-V$ 特性的分析,可以看出 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面经不同处理后的变化与晶格振动和Te沉淀声子密切相关:一方面,表面晶格声子峰的强弱直观说明了各种表面处理方法对表面晶格完整性的影响;另一方面,表面Te沉淀量总体上反映了表面质量(缺陷数量)的变化,与其他文献报道相比^[11,12],这一结果详细地揭示了各种表面处理方法对表面的具体影响。例如,BM液腐蚀的表面,晶格完整性最好,很好地解释了BM液成为外延 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 衬底标准腐蚀液的原因。对LB液与 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 表

面作用的研究显示了LB液不仅降低表面晶格完整性,同时还减少了表面Te沉淀,这是光致发光等常用的表面实验方法很难得到的结果。

2.3 对不同表面处理应用的讨论

BM腐蚀后的表面晶格完整性最好,因此对于材料外延工艺最为合适,但是由于在 $Cd_{1-x}Zn_xTe/Hg_{1-x}Cd_xTe$ 界面上可以存在较明显的表面漏电流,对于未来器件的应用来说也许不是最佳的选择。合适的LB液处理为优化表面处理工艺提供了一个可能的选择。对于选用高阻 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 材料制备器件或进行电学测试,为了减小表面漏电流所带来的影响,选用LB液处理非电极区表面值得考虑。离子轰击能够去除表面上可能的沾污、表面氧化层等,改善金属电极与材料之间的附着力,对于制备合乎要求的欧姆接触电极有现实意义^[13]。它的缺点是使表面缺陷增多,限制了器件工艺中的应用。如果能够找到一种更为有效的腐蚀液,在离子轰击之前处理表面,则可将离子轰击的副作用降低到一定程度。

3 结论

通过分析不同处理的 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 表面低温拉曼光谱的反Stokes分量,并与表面 $I-V$ 特性比较,结果表明:与表面处理相联系的晶格声子和Te沉淀声子的行为反映了表面完整性的变化,Te沉淀是影响表面质量的关键因素。对表面处理方法的讨论表明:BM液有利于改善表面的完整性,LB液可减少表面漏电流,离子轰击会在表面上引入更多缺陷,但对制备合乎要求的欧姆电接触有现实意义。利用各处理方法的优点,进行工艺优化是一种有益的尝试。

致谢 本所张小平先生提供了 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 材料,朱龙源、陈江峰、贾嘉等在工艺方面提供了帮助,在此一并表示感谢。

REFERENCES

- [1] Bevan M J, Doyle N J, Temofonte T A, et al. A comparison of HgCdTe metalorganic chemical vapor deposition films on lattice matched CdZnTe and CdTeSe substrates. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A8**(2): 1049-1053
- [2] Sudharsanan R, Vakerlis C D, Karam N H. Fabrication and characterization of CdZnTe radiation detectors with a new P-I-N design. *J. Electron. Mater.*, 1997, **26**(6): 745-749
- [3] Sochinskii N V, Serrano M D, Dieguez E, et al. Effect of thermal annealing on Te precipitates in CdTe wafers studied by Raman scattering and cathodoluminescence.

- J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(6): 2806—2808
- [4] Levy M, Amir N, Muranevich A, *et al.* Characterization of CdTe substrates and MOCVD Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te epilayers by Raman, photoluminescence and X-ray diffraction techniques. *J. Cryst. Growth*, 1998, **187**(3~4): 367—372
- [5] Amirtharaj P M, Pollak Fred H. Raman scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **45**(7): 789—791
- [6] Raj Brajesh K, Kattiyar R S, Ken K T, *et al.* Raman scattering study of H₂O₂-etched Zn_{0.95}Cd_{0.05}Te surfaces. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, **450**: 287—292
- [7] Raj Brajesh K, Bist H D, Kattiyar R S, *et al.* Controlled minor oxidation of CdTe surface by laser irradiation: A micro-spectroscopic study. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(1): 477—481
- [8] PEI Hui-Yuan, FANG Jia-Xiong. "Burning out" of the photoluminescence signals in Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te Raman scattering spectrum under low temperature. *Acta Physica Sinica* (裴慧元·方家熊, Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te 低温 Raman 光谱中荧光背景的温度猝灭现象. *物理学报*), 2001, **50**(5)
- [9] PEI Hui-Yuan, FANG Jia-Xiong. Analysis of Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te spectrum involved fluorescence background measured under low temperature. *Acta Optica Sinica* (裴慧元·方家熊, 含有荧光背景的 Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te 低温 Raman 光谱的分析. *光学学报*), to be published
- [10] Chen H, Tong J, Hu Z, *et al.* Low-temperature photoluminescence of detector grade Cd_{1-x}Zn_xTe crystal treated by different chemical etchants. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(6): 3509—3512
- [11] Sobiesierski Z, Dharmadasa I M, Williams R H, *et al.* Correlation of photoluminescence measurements with the composition and electronic properties of chemically CdTe surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **53**(26): 2623—2625
- [12] Toney J E, Brunett B A, Schlesinger T E, *et al.* Composition and performance mapping of CdZnTe nuclear spectrometers. *SPIE*, **2859**: 17—23
- [13] Burger A, Chen H, Chen K T, *et al.* Metal contact formation on zinc cadmium telluride detector material. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, **487**: 83—88