

文章编号:1001-9014(2006)03-0165-05

在 TEA-CO₂ 强激光脉冲作用下 Hg_{0.8} Cd_{0.2} Te 晶片表面的组分变化

蔡虎, 程祖海, 朱海红, 左都罗

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:利用场发射扫描电子显微镜对 TEA-CO₂ 强激光脉冲辐照的 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶片表面进行了观察, 并利用电镜自带的能谱分析仪对其表面进行了成分分析. 在单脉冲能量为 1.91J, 峰值功率密度为 2.63×10^7 W/cm² 的脉冲 CO₂ 激光辐照下, 晶片表面呈现出熔融迹象, 且晶片表面的化学组分比发生明显的变化. 理论与实验研究结果表明: 激光急速加热使晶体表面的 Hg-Te 键破坏, 从而导致 Hg 损失, 而 Hg 损失程度与热作用过程的时间有关. 随着脉冲作用次数的增加, 多脉冲的连续作用使 Hg 损失加剧, 晶片表面成分变化更加突出.

关键词:碲镉汞; 组分变化; 激光辐照; TEA-CO₂ 脉冲激光

中图分类号: TN249, O483 **文献标识码:** A

SURFACE COMPONENT CHANGE OF Hg_{0.8} Cd_{0.2} Te INDUCED BY HIGH POWER PULSED TEA-CO₂ LASER

CAI Hu, CHENG Zu-Hai, ZHU Hai-Hong, ZUO Du-Luo

(State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The surfaces of Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te plates irradiated by TEA-CO₂ laser with 1.91J and peak power density of 2.63×10^7 W/cm² in one pulse were examined by a SEM and its own EDAX. After laser irradiation, there are distinct regular changes of the ratio of elements, large numbers of cracks and much trace of melting in the surface of the plate. With the increase of action number of laser pulse, the changes are more prominent. Analyses show that the Hg induced by the breakage of Hg-Te bond is related to the process and the time's length of laser pulse acting on the surface of the plate, and the continuous action of numbers of laser pulse makes the Hg loss more severe than the single pulse.

Key words: HgCdTe; component change; laser irradiation; TEA-CO₂ pulse laser

引言

HgCdTe 是红外探测器最常用的材料之一. HgCdTe 材料的电学和光学性质决定于其本身的电学活性杂质和本征缺陷^[1]. 在 HgCdTe 材料中, 相对于 Cd-Te 键, Hg-Te 键是弱结合键, 所以 Hg 空位缺陷是 HgCdTe 材料中的主要缺陷形态之一^[2-4].

脉冲激光对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料辐照作用的一个重要现象就是其化学成分的变化^[5], 其中一个明显的特征就是其在垂直于材料表面的成分的变化, 而且这个变化的区域主要局限于激光辐照区. 在激光辐照作用对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料的影响过程中一般都

伴随有 Hg 损失. Afonso^[6] 用 Auger 电子能谱和 Rutherford 背散射测得激光对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料的影响深度. 随激光能量的不同, 激光对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料的影响深度达到 60 ~ 150nm. Scepanovic 和 Jevtic^[7] 还给出了模拟脉冲激光对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料作用成分改变的模型, 但这些脉冲激光对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料的作用中一般研究的对象是激光对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料的退火^[8], 所以用的一般是低能量激光. 在本文的研究中, 首次用大能量的 TEA-CO₂ 强激光脉冲辐照 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料, 并利用 EDAX 能谱分析研究其对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料表面成分改变的影响. 与低能量激光对 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 材料作用的成

收稿日期: 2005-10-12, 修回日期: 2006-02-13

基金项目: 国家 973 计划项目资助子课题

作者简介: 蔡虎(1979-), 男, 湖北嘉鱼人, 华中科技大学博士研究生, 研究方向为脉冲强激光及其应用.

Received date: 2005-10-12, revised date: 2006-02-13

分改变的热作用机理不同, 高能脉冲强激光对 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 材料作用的成分改变是由于热和冲击波的联合作用, 所以将对激光破坏 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 材料的结果产生完全不同的影响.

1 实验描述

实验所用靶材料为昆明物理研究所提供的 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶片, 切取的圆形晶片厚度为 0.7mm, 直径约 16mm. 晶片依次经 306 金刚砂研磨两面, 然后用酒精清洗, 在 3% 溴 + 乙醇溶液中腐蚀 4 分钟进行化学抛光去除表面损伤层, 最后放入酒精中以防止被氧化, 所有的侵蚀都是在室温下进行的. 实验中, $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶片用普通胶水粘贴在透明的聚酯片上.

实验用光源为本实验室研制的 TEA-5 型脉冲 TEA-CO₂ 激光, 激光波长为 10.6 μ m, 最大重复频率为 20Hz, 最大单脉冲激光能量为 5J, 激光的工作模式为多模, 实验所用重复频率为 1Hz. 激光脉冲的功率密度时间波形的半高宽 (full-width-half-maximum) 为 240ns. 激光脉冲到达 $HgCdTe$ 晶片表面前先经过一个焦距为 200mm 的聚焦镜聚焦, 入射激光功率密度由激光脉冲能量与光斑面积比得到. 经 JGC-100 型阵列式激光光束光强分布测试仪测得激光脉冲峰值功率为 2.63×10^7 W/cm². 采用 SIRION 型场发射扫描电子显微镜进行表面形貌观察, 并用电镜自带的 EDAX 分析其成分变化.

2 实验结果

在图 1 和图 2 中的水平线条为线分析示意线

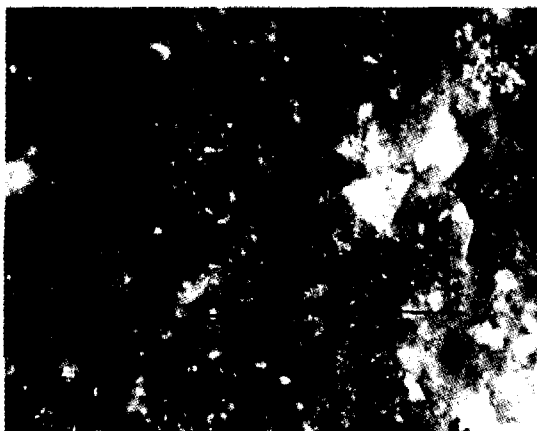


图 1 单脉冲激光辐照 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶片后的 SEM 图
Fig.1 SEM micrograph after single laser pulse irradiation of $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$

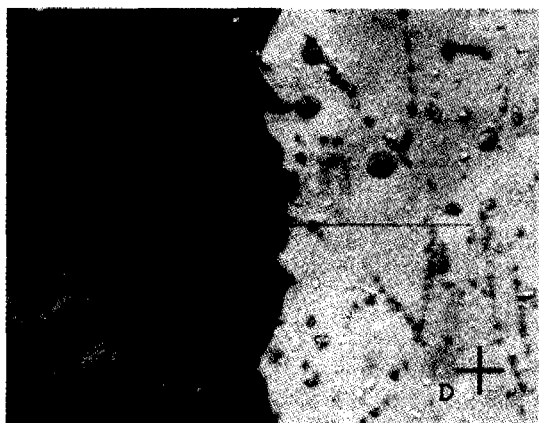


图 2 7 个连续激光脉冲辐照 $HgCdTe$ 晶片后的 SEM 图
Fig.2 SEM micrograph after continuous seven laser pulses irradiation of $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$

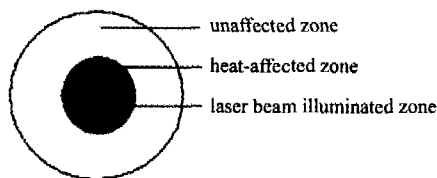


图 3 激光辐照后晶片表面不同区域示意图
Fig.3 The schematic diagram of different areas after laser irradiation.

条, 是人为加上去的, 从这两张图片中可以明显看到 3 个形貌不同的区域: 图片的左半部分颜色较深, 表面比较平滑, 称为激光辐照区; 右半部分颜色较浅, 表面分布小点, 称为激光热影响区; 两个部分交界处则颜色最深, 表面凸起, 称为激光无影响区. 由此可见, 强激光辐照 $HgCdTe$ 晶片表面后, 在晶片表面可以明显看到 3 种形态完全不同的区域, 它们分别是激光辐照区, 热影响区和无影响区, 它们的大致分布如图 3 所示.

2.1 点分析

图 1 是峰值功率密度为 2.63×10^7 W/cm² 的单脉冲激光辐照 $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ 晶片后的 SEM 图, 放大倍数为 500. 实验用能谱分析法对图 1 中的 A、B 两点进行了成分分析, 其中 A 点位置处于激光辐照区内, B 点位置处于激光无影响区的一个溅出凝固液滴上.

图 2 是峰值功率密度为 2.63×10^7 W/cm² 的 7 个连续的激光脉冲辐照 $HgCdTe$ 晶片后的 SEM 图, 放大倍数为 1000. 从图中也可以看到激光辐照后晶片表面的 3 个明显不同的区域, 而且在激光辐照区内出现裂纹和一些模糊的“龟裂”. 实验用能谱分析

法对图 2 中的 C、D 两点进行了成分分析,其中 C 点位置处于激光辐照区内,D 点位置在激光无影响区内的空白处. A、B、C 和 D 点中的各元素所占百分比见表 1,分析范围是“+”号中心的尺寸为 0.116 μ m \times 0.116 μ m 的正方形区域.

2.2 线分析

和上面的图 1 和图 2 一样,从下面的图 4 和图 6 中也可以看到被激光脉冲辐照后的晶片表面从左到右依次为激光辐照区,热影响区和无影响区.

图 4 是峰值功率密度为 2.35 $\times 10^7$ W/cm² 的单脉冲激光辐照 HgCdTe 晶片后的 SEM 图,放大倍数为 500. 实验用能谱分析法对图 4 中所画的线上的晶片表面进行成分分析,图中的水平直线从激光辐照区的边界开始,经过激光热影响区,在激光无影响

区内截止. 图 5 是与直线上相应各点对应的相对原子数量的变化曲线图,直线的左端为零点位置. 分析直线的实际长度为 165.94 μ m.

图 6 是峰值功率密度为 2.35 $\times 10^7$ W/cm² 的 7 个连续激光脉冲辐照 HgCdTe 晶片后的 SEM 图,放大倍数为 500. 实验用能谱分析法对图 6 中所画的线上的晶片表面进行成分分析,图中的水平直线从激光辐照区的边界开始,经过激光热影响区,在激光无影响区内截止. 图 7 是与直线上相应各点对应的相对原子数量的变化曲线图,直线的左端为零点位置. 分析直线的实际长度为 163.59 μ m.

从图 4 和图 6 中可以看到,激光辐照后的晶片表面呈现出激光辐照区,热影响区和无影响区 3 个明显不同的区域,并且在镜片表面呈现出了裂纹和一些“网状龟裂”. 在晶片表面还形成了一些散布的小点,这些小点是由于熔化液滴飞溅后凝固而成的.

3 结果分析

3.1 点分析讨论

在峰值功率密度为 2.89 $\times 10^7$ W/cm² 的 CO₂ 脉冲激光辐照后,HgCdTe 晶片表面的组分发生了较

表 1 | 实验分析点中的各元素所占百分比
Table 1 Elementary ratio in the analysis point in the experiment

	Hg	Cd	Te
A	32.6%	12.0%	55.4%
B	15.8%	22.4%	61.8%
C	17.8%	21.0%	61.2%
D	43.2%	9.6%	47.2%

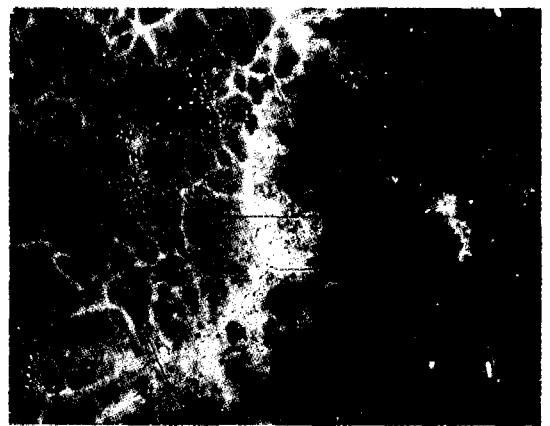
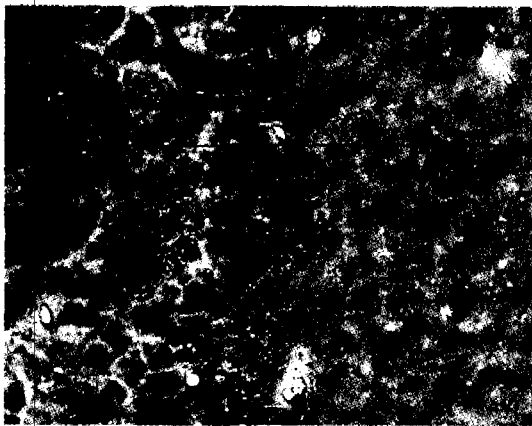


图 4 单脉冲激光辐照 HgCdTe 晶片后的 SEM 图
Fig.4 SEM micrograph after single pulse laser irradiation of Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te

图 6 7 个连续激光脉冲辐照 HgCdTe 晶片后的 SEM 图
Fig.6 SEM micrograph after continuous seven laser pulses irradiation of Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te

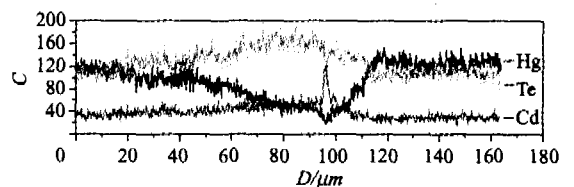
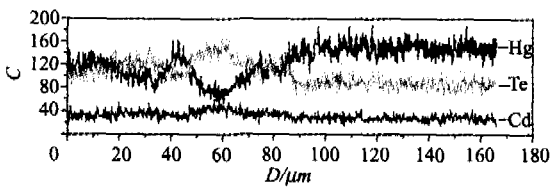


图 5 与图 4 中的水平直线上各点对应的相对原子数量的变化曲线图
Fig.5 Trendline of relative atomic quantity in the horizontal line of Figure 4

图 7 与图 6 中的水平直线上各点对应的相对原子数量的变化曲线图
Fig.7 Trendline of relative atomic quantity in the horizontal line of Figure 6

大的变化. 处于激光辐照区内的 A 点的组分为 Hg (32.6%) Cd (12.0%) Te (55.4%), 晶片表面的成分在没有激光辐照前是 Hg (40.0%) Cd (10.0%) Te (50.0%), 所以在单个激光脉冲的辐照下, 已有 Hg 损失现象发生. 同样处于激光辐照区内的 C 点的成分为 Hg (17.8%) Cd (21.0%) Te (61.2%), 但由于 C 点所在区域被同样峰值功率的 7 个连续激光脉冲作用, 所以和 A 点对比, 其 Hg 损失更为严重. 发生 Hg 损失现象的原因是热作用使 Hg-Te 键不够稳定而容易被破坏, 因单质 Hg 的熔点和沸点分别为 234.28K 和 629.75K, 具有强的挥发性, 所以 Hg 损失现象容易发生^[4]. 在七个连续激光脉冲作用后的 C 点表现得更加明显, 可见累积的热作用使 Hg 损失现象更加严重. 一般来说, 对 HgCdTe 晶体的热作用使晶体表面的 Hg-Te 键的破坏, 且由此导致的 Hg 损失与热作用过程的时间有关^[9], 热作用时间越长, Hg 损失越严重.

在激光无影响区的 D 点的成分为 Hg (43.2%) Cd (9.6%) Te (47.2%), 对比晶体的原始组分 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 可以看到, 与 Afonso^[6] 等人的研究结果不一样的是, Hg 元素在这个区域的表面有富集现象发生, 这是一个非常独特的现象. 由于在这个区域不存在热作用, 所以这个区域的表面不存在 Hg 原子的空位, 进而 Hg 原子不会由于 Hg 原子空位的存在从晶体的内部扩散到表面, 只能是从激光辐照区的晶体表面迁移过来的 Hg 原子覆盖在激光无影响区的表面. 如在物质蒸发波和 LSDW (激光支持的爆炸波) 的推动下, Hg 蒸气在激光无影响区内沉积下来, 富集在其表面. 而且也由于这个推力的作用, 在激光辐照区, Hg 基本上不会沉积, 所以在这个区不会有 Hg 的富集发生.

3.2 线分析讨论

从图 5 中可以看到, Hg 的变化趋势是先减少然后出现升高. 在激光热影响区, 由于在晶体表面覆盖的是从激光热影响区推出的经凝固后的材料熔体, 所以在这部分材料中的 Hg 组分是相对较少的. 图 5 中 0 ~ 80 μm 段, Hg 的原子组分比出现 2 个峰值, 一个是 10 μm 处, 它是由于激光辐照不均匀而出现未被熔化的凹区, 出现 Hg 的富集; 另一个出现在 45 μm 处, 这里是因为出现了“网状龟裂”, 即材料的松孔, 也很容易产生 Hg 蒸气沉积而产生富集. 但其总的趋势是在激光热影响区 Hg 成分逐步减小, 这点在 60 μm 处体现得非常的明显. 随后在 80 μm 后的激光无影响区, Hg 组分迅速增大, 超过 Te 组分,

和前面的分析一致, 出现了 Hg 的富集现象. 从激光无影响区 Hg 和 Te 的原子比 ($\text{Hg}/\text{Te} \approx 5/3$) 可以看到, 在这里 Hg 的富集现象是非常严重的. 远远超过原始组分中的 Hg/Te (0.8:1) 原子比.

在图 7 中也可以看到 Hg 的这种变化趋势, 而且图中激光热影响区中的 Hg 损失现象可以更加明显的看出. 但是与图 5 中不同的是, Hg 在损失最大处只有 Hg 最多处的约 1/6, 而在图 5 中, 这个比值只有约 1/2. Afonso^[6] 等人曾研究过单脉冲激光对 $\text{Hg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ 材料作用中的 Hg 损失, 里面 Hg 损失的这个最大比例是 50%. 可见激光脉冲的反复作用所导致的热作用使激光热影响区的 Hg 损失是越来越严重的. 这是一个激光脉冲将激光辐照区的熔体推到激光热影响区后, 在后续激光脉冲到来之时, 其产生的热作用持续的对这些熔体产生热作用, 将熔体里面的 Hg 持续的挥发出去. 在激光无影响区, 图 7 中的 Hg/Te 比大约为 12/11, Hg 的组分只比 Te 大一点, 比图 5 中的 $\text{Hg}/\text{Te} \approx 5/3$ 小得多, 这是由于多个激光脉冲的连续作用, 导致从激光辐照区挥发的 Hg 蒸气越来越少. 而以前转移到激光无影响区的 Hg 蒸气由于激光的物质蒸发波或 LSDW 的作用被“清除”出去, 当最后一个脉冲辐照在激光辐照区时产生的 Hg 蒸气沉积到激光无影响区时, 其量已经非常的少了.

Cd 原子组分在图 5 和图 7 中的变化趋势都是在激光辐照区处于高位, 在激光无影响区处于低位. 而且有一个比较显著的规律, 就是和 Hg 的原子组分变化趋势刚好完全相反, 甚至在每个相应的峰值处的对应都是非常准确的.

对于 Te 组分在材料中的变化, 在图中也反应出和 Hg 相对应的规律, 即 Hg 增加的地方 Te 会减少, 但 Hg 减少的地方 Te 也基本上是增加的, 但它们的对应关系没有那么显著, 只是一个基本对应的关系. 这是由于 Hg 减少的一个明显的方式是挥发出去, 离开晶体材料, 而 Te 则由于挥发温度较高, 大部分仍然留在晶体材料内的, 所以在曲线上, 它们并不是完全对应的关系, 但大致上却能反应出它们组分彼此消彼长的变化规律.

从图 5 和图 7 中各组分的变化规律也可以明显反映出激光辐照区, 热影响区和无影响区这 3 个区的存在. 在每个各自的区域内, 组分比基本没有什么变化, 但在每个组分的交界处, 组分比发生突变.

4 结论

激光辐照 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 晶片后, 其表面的组分

比变化较大. 激光热作用使晶体表面的 Hg-Te 键的破坏而导致的 Hg 损失程度与热作用过程的时间有关, 多脉冲的连续作用使 Hg 损失加剧. 由于强激光脉冲的热和冲击波作用, 使 Hg 元素在激光无影响区的表面富集. 与单个激光脉冲的作用相比, 多个激光脉冲的连续作用由于其热和冲击波使 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶片表面的激光热影响区和激光无影响区表面的 Hg 组分变少. 通过能谱分析和扫描电镜图片可以明显地看到激辐照 Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te 晶片表面后在其表面产生的 3 个不同成分比的区域, 即激光辐照区、热影响区和激光无影响区.

REFERENCES

- [1] QIAO Hui, JIA Jia, CHEN Xin-Yu, *et al.* Influence of 1 MeV electron irradiation on HgCdTe photoconductive detectors [J]. *J. Infrared. Millim. Waves* (乔辉, 贾嘉, 陈新禹, 等. 1 MeV 电子辐照对碲镉汞中波光导器件的影响. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(3): 172—175.
- [2] CHEN Lu, WU Yan, YU Mei-Fang, *et al.* Surface defects on MBE grown [J]. *J. Infrared. Millim. Waves* (陈路, 巫艳, 于梅芳, 等. 分子束外延 HgCdTe 表面缺陷研究. *红外与毫米波学报*), 2001, **20**(6): 406—410.
- [3] WU Jun, XU Fei-Fan, WU Yan, *et al.* P-type activation research of as-doping in MBE HgCdTe films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (吴俊, 徐非凡, 巫艳, 等. 分子束外延 HgCdTe 薄膜 As 掺杂 P 型激活研究. *红外与毫米波学报*), 2005, **24**(2): 81—83.
- [4] Berding M A, van Schilfgaarde M, Sher A. Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te native defects: Densities and dopant properties [J]. *J. Electron. Mater.*, 1993, **22**: 1005—1010.
- [5] Scepanovic M, Jevtic M M. Numerical simulations of mercury diffusion in HgCdTe during laser annealing [J]. *Phys. Status Solidi A*, 1994, **143**: 289—295.
- [6] Afonso C N, Alonso M, Neira J L H, *et al.* Pulsed laser induced effects on the HgCdTe surface [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, **7**(6): 3256—3264.
- [7] Jevtic M M, Scepanovic M. Melting and solidification in laser-irradiated HgCdTe a numerical analysis [J]. *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, 1991, **53**(4): 332—338.
- [8] Gromov G G, Seregin S V, Zhuk S V, *et al.* Nonstationary processes in CdHgTe in pulsed laser annealing [J]. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 1990, **24**: 331—333.
- [9] Shih C K, Friedman D J, Bertness K A, *et al.* Electron beam induced Hg desorption and the electronic structure of the Hg depleted surface of Hg_{1-x}Cd_xTe [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986, **4**: 1997—2001.