

# 表面处理对 Au-CdZnTe 电极接触性能的影响

张大众<sup>1</sup>, 朱丽慧<sup>1</sup>, 孙士文<sup>2</sup>, 周昌鹤<sup>2</sup>, 虞慧娴<sup>2</sup>, 徐超<sup>2</sup>

(1.上海大学 材料学院, 上海 200072; 2.中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

**摘要:** 碲锌镉(CdZnTe)是制备X射线、 $\gamma$ 射线探测器的一种理想半导体材料。CdZnTe欧姆接触电极是制备CdZnTe核辐射探测器的关键技术之一。表面加工状态是影响欧姆接触性能的重要因素,文中研究了4种表面处理工艺对Au-CdZnTe电极接触性能的影响。研究发现对晶片表面进行溴甲醇腐蚀处理和机械化学抛光均有助于提升Au-CdZnTe电极欧姆接触性能。对晶片进行机械化学抛光后再进行溴甲醇腐蚀处理,使用这种晶片所制备的电极具有更加优良的综合电学性能。

**关键词:** 碲锌镉; 表面处理; 机械化学抛光; 欧姆接触

中图分类号: TG175 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2016)07-0571-06

## The Effect of Surface Treatments on the Contact Performance of Au-CdZnTe

ZHANG Dazhong<sup>1</sup>, ZHU Lihui<sup>1</sup>, SUN Shiwen<sup>2</sup>, ZHOU Changhe<sup>2</sup>, YU Huixian<sup>2</sup>, XU Chao<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2.Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors of the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** CdZnTe is a promising material to make the detector of X rays or  $\gamma$  rays. The preparation of ohmic contact of CdZnTe plays an important role in the device performance. As the surface quality is very important to the ohmic contact characteristic, the effect of four different surface treatments on the electrode contact performance of CdZnTe was studied in this paper. The results show that both etching treatment and chemical-mechanical polishing can improve the ohmic contact characteristic. The electrode which is made of the wafer polished chemically-mechanically and then etched by Br<sub>2</sub>-MeOH aqueous exhibits excellent electric performance.

**Key words:** CdZnTe, surface treatment, chemical-mechanical polishing, ohmic contact

## 0 引言

碲锌镉(CdZnTe)具有较高的原子序数和禁带宽度,被认为是制作X射线、 $\gamma$ 射线核辐射探测器的一种理想的半导体材料<sup>[1]</sup>。核辐射探测器的性能不仅与体材料的质量有关,还与晶体表面和接触类型有关,科研人员在致力于提高CdZnTe的晶体质量的同时,也在晶片表面处理和电极接触等方面有大量的研究<sup>[2-8]</sup>。

为了使CdZnTe核辐射探测器具有均匀和快速的响应速度,需要在CdZnTe材料表面制备欧姆接触电极<sup>[9-10]</sup>。欧姆接触的获得与选择的电极材料的功函数以及晶体材料本身的表面态有关<sup>[11]</sup>。国内外学者对Au、Ag、Cu、Co、Fe、V、Cr、Mn以Nd等不同金属材料作为CdTe、CdZnTe的电极进行了研究<sup>[6, 12-13]</sup>。

在诸多金属材料中,Au的功函数为5.3 eV,大于p型CdZnTe的功函数,与p型CdZnTe接触形成p型反阻挡层,有利于形成欧姆接触<sup>[14-15]</sup>。金属和半导体系统的势垒高度由金属的功函数和界面态共同决定,欧姆接触电极的制备还与半导体表面状态有关<sup>[16]</sup>。早期学者利用真空状态下解理CdTe并进行不同表面处理来分析表面氧化层对接触势垒的影响,发现氧化层对金属与CdTe的接触势垒有较大的影响<sup>[12]</sup>。Wright等人比较了CdZnTe晶片只经过机械抛光处理工艺和CdZnTe晶片经机械抛光处理后再进行腐蚀处理工艺对电极接触性能的影响,得出了在机械抛光后进一步腐蚀作用可以得到更好的欧姆接触性能的结论<sup>[17]</sup>。A. Burger等人比较了机械抛光后的CdZnTe晶片经不同腐蚀剂处理后电极的接触效果,发现机械抛光后先使用5%Br<sub>2</sub>-MeOH再用2%Br<sub>2</sub>+20%乳酸乙二醇溶液

收稿日期: 2015-12-28; 修訂日期: 2016-03-04。

作者简介: 张大众(1989-),男,安徽阜阳人,硕士研究生,研究方向为碲锌镉表面处理工艺。E-mail: zhangdazhong163@163.com。

基金项目: 红外成像材料与器件重点实验室开放基金资助项目(IIMDKFJJ-12-01)。

腐蚀晶片后，探测器可以得到最小的漏电流以及在对<sup>133</sup>Ba 放射源探测时得到最好的半高宽峰值，用这种方法处理后得到的欧姆系数为 0.938<sup>[18]</sup>。

对于 CdZnTe 的表面处理，文献中大多是采用机械抛光后直接进行化学腐蚀<sup>[18-20]</sup>，而在化学腐蚀前进行机械化学抛光研究较少。本文选用 Au 作为 CdZnTe 的接触电极，采用 4 种不同的表面处理工艺，重点研究了机械化学抛光后进行溴甲醇腐蚀处理的晶片表面处理工艺对 CdZnTe 电极欧姆接触性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 晶片准备

本实验采用布里奇曼法生长 CdZnTe 晶体，使用 QP613A 型内圆切割机平行于 (111) 晶面方向切片，再使用 HP603 型划片机将晶片划成若干 10 mm×10 mm 尺寸的小晶片，使用 3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉机械研磨后待用。为了研究机械化学抛光后进行溴甲醇腐蚀处理的晶片表面处理工艺对 CdZnTe 电极欧姆接触性能的影响，采用 4 种表面处理工艺对晶片表面进行处理：① MP：机械抛光处理；②MPE：机械抛光后再进行溴甲醇腐蚀处理；③CMP：机械抛光后进行进一步的机械化学抛光；④CMPE：机械抛光+机械化学抛光+溴甲醇腐蚀处理。其中，①机械抛光处理：使用 3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉机械抛光 5 min。②机械化学抛光：配制 0.8 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉十次氯酸钠的混合溶液，晶片在抛光液的作用下抛光 2 min。③溴甲醇腐蚀处理：取 2 mL Br<sub>2</sub> 素在 1 L 甲醇中配制 2% 的 Br<sub>2</sub>-MeOH 溶液，分成等量的若干份待用；将晶片垂直平稳地放入 Br<sub>2</sub>-MeOH 溶液中腐蚀 30 s，然后将晶片在纯净甲醇溶液中漂洗 2 次，每次漂洗时间为 5 s，使用氮气吹干晶片表面。机械抛光或机械化学抛光处理后的晶片都要在去离子水中冲洗干净表面碎屑，待晶片从抛光盘取下后依次在煮沸的去蜡液中冲洗 2 min、煮沸的酒精中冲洗 2 min、重新在煮沸的酒精中冲洗 2 min、在丙酮中冲洗 2 min，最后用氮气吹干晶片表面。

### 1.2 电极制备

本文采用化学沉积法制备 Au-CdZnTe 电极。将晶片表面中间区域用胶带遮掩覆盖，使用国药生产的 AR 级 1 g 瓶装 AuCl<sub>3</sub> 粉体，将其溶解在 25 mL 去离子水中配制成 AuCl<sub>3</sub> 溶液，将晶片浸在 AuCl<sub>3</sub> 溶液中，2 min 后取出吹干表面。然后将晶片放入烘箱中，在 50℃ 温度下烘干成膜，去除掩盖物后，用 20 μm 砂纸磨去晶片边缘镀金部分，获得的电极形状如图 1 所示，单边电极尺寸为 10 mm×4 mm，电极间距为 2 mm。

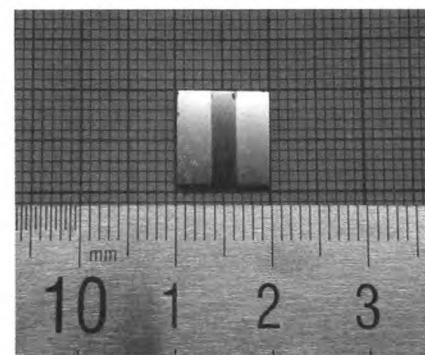


图 1 CdZnTe 的 Au 电极示意图

Fig.1 The electrode of Au-CdZnTe

### 1.3 表面形貌观察与电学性能测试

利用 OLYMPUS BX51 光学显微镜观察不同表面处理后的晶片表面。为了表征 CdZnTe 表面形貌，使用 BRUKER MM8 AFM 测量晶片表面粗糙度  $R_q$ ，图像扫描区域范围为 20 μm×20 μm。为了进一步表征晶片经过不同表面处理后晶片的表面状态，通过 OLYMPUS OLS3000 共聚焦显微镜扫描晶片表面，获得表面起伏的数据，去除噪声数据点，利用 MATLAB 软件模拟出晶片表面的起伏状态，晶片表面高度差  $\Delta Z$  的数值越小，表面平整度越好。

利用 KEITHLEY4200 型高阻微电流计测量样品在 -20 V~20 V 偏压下的  $I-V$  特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同表面处理对晶片表面状态的影响

晶片经过机械抛光处理后，肉眼观察晶片表面呈镜面状；在光学显微镜下观察，表面留有许多相互交错的划痕，如图 2(a)所示。观察经过溴甲醇腐蚀处理 2 min 后的晶片，晶片表面较机械抛光后更亮，表面的划痕消失，如图 2(b)所示。晶片经过机械化学抛光处理后，可以看出，表面只有少量轻微划痕，划痕的深度和长度都要比机械抛光后小，如图 2(c)所示。在机械化学抛光后再经过溴甲醇腐蚀的表面处理后，晶片表面的划痕也基本消失，如图 2(d)所示。 $Br_2$ -MeOH 的化学腐蚀处理和机械化学抛光作用可以在一定程度上去除 CdZnTe 表面划痕。

图 3 为不同工艺处理后 CdZnTe 表面的 AFM 显微图像。机械抛光后  $R_q$  为 32.3 nm，溴甲醇腐蚀下降为 3.94 nm。机械化学抛光处理后晶片  $R_q$  降至 3.14 nm。机械化学抛光后再经过溴甲醇腐蚀处理，晶片  $R_q$  进一步降低到 2.24 nm，得到表面粗糙度更小的晶片。

图 4 为晶片的共聚焦显微扫描图。从图中可以看出经过 MP 处理后，晶片的  $\Delta Z$  为 28 μm。经过 MPE 处理后， $\Delta Z$  有所下降。CMP 处理对晶片表面平整度

的改善较为明显。CMP 处理后再经溴甲醇腐蚀可以进

一步改善晶片的平整度， $\Delta Z$  下降为  $28 \mu\text{m}$ 。

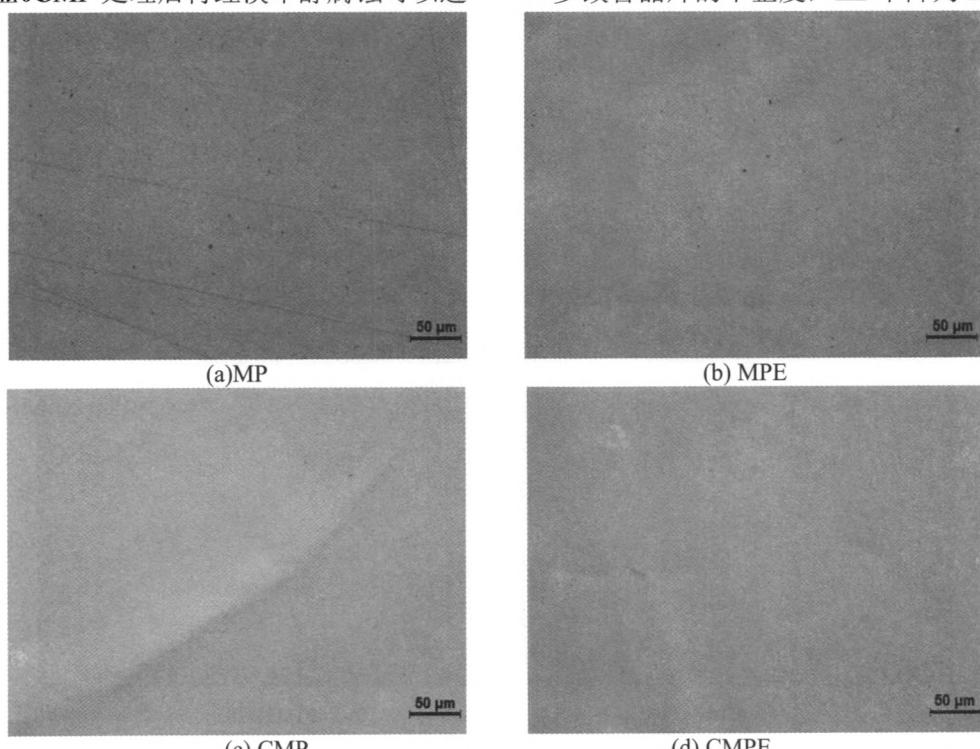


图 2 不同工艺处理后 CdZnTe 晶片的光学显微图 Fig.2 Optical images of CdZnTe wafers after different treatments

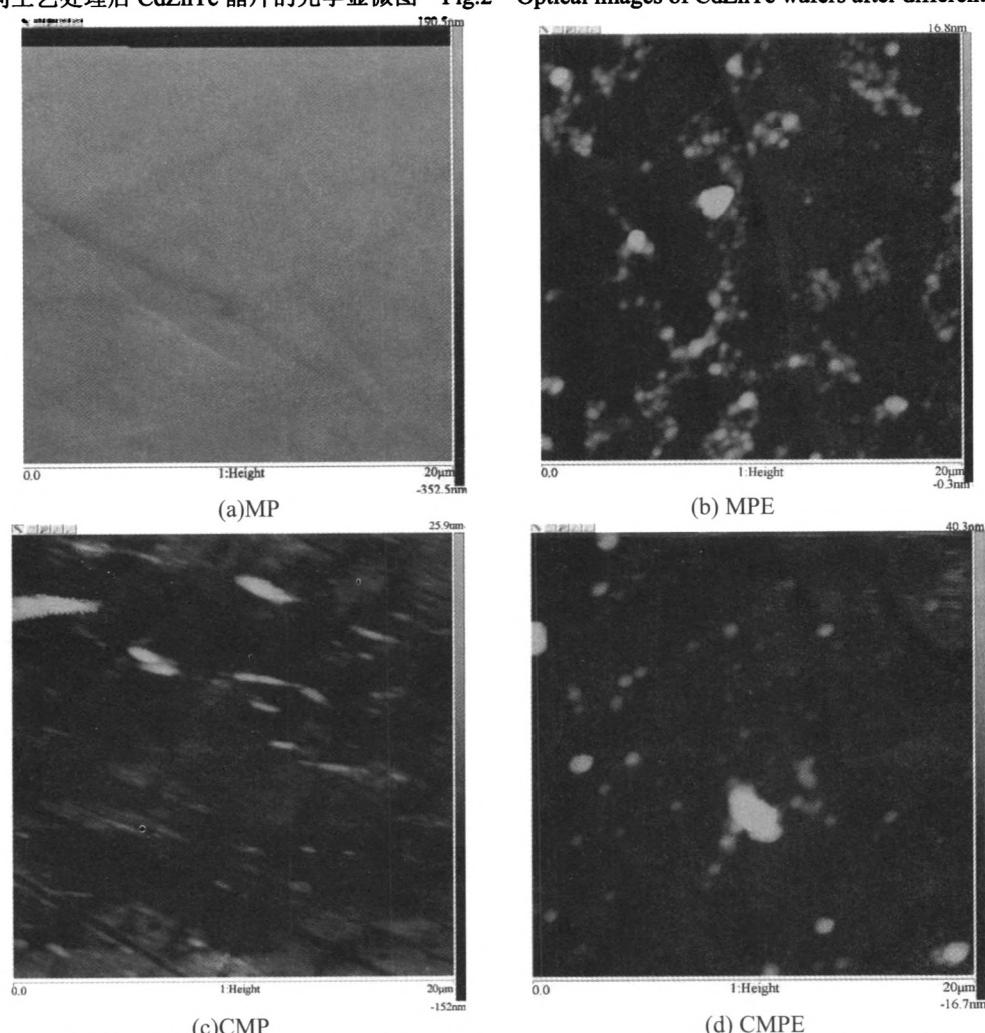


图3 不同工艺处理后 CdZnTe 晶片的 AFM 图像 Fig.3 AFM images of CdZnTe wafers after different treatments

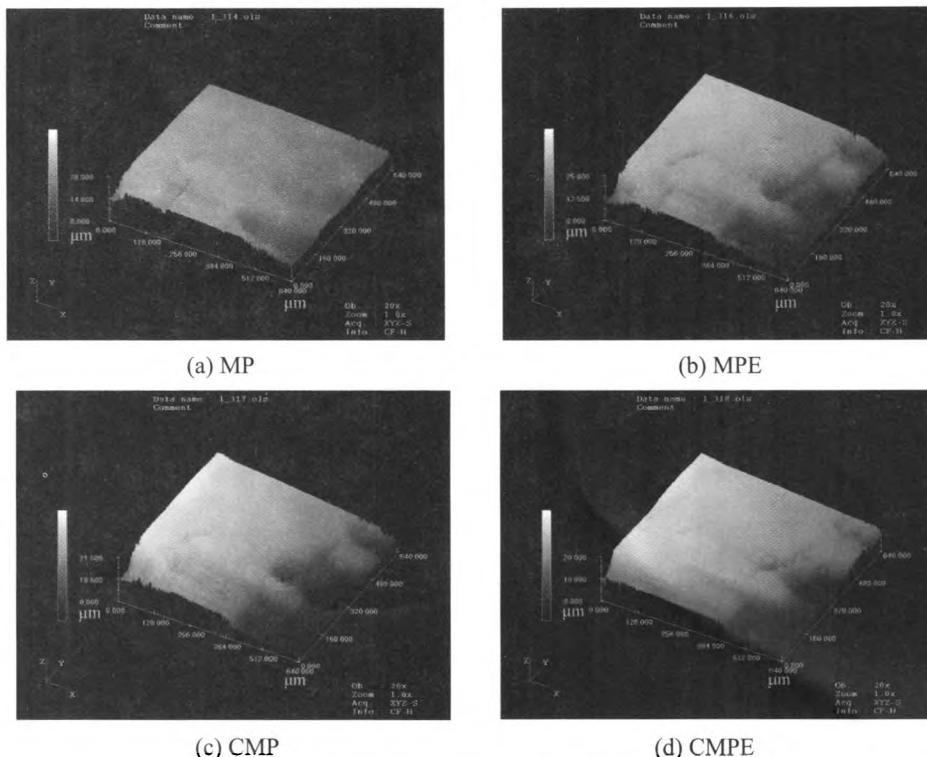


图4 不同表面处理的晶片共聚焦显微镜扫描图

Fig.4 Confocal images of CdZnTe wafers after different treatments

晶片经不同表面处理后的表面状态如表1所示，从上述结果中可以看出，经过CMPE处理，表面划痕消失，表面粗糙度最小，表面平整度最好，可以得到更好的晶片表面状态。

表1 不同工艺处理后的晶片表面状态

Table 1 Surface states of CdZnTe wafers after different treatments

	表面划痕	$R_g/\text{nm}$	$\Delta Z/\mu\text{m}$
MP	明显	32.8	28
MPE	消失	3.94	25
CMP	少量轻微	3.14	21
CMPE	消失	2.24	20

## 2.2 表面处理对电学性能的影响

对不同表面处理后的晶片接触电极测试I-V曲线，如图5所示。经过机械抛光后的晶片的I-V曲线显示晶片在一定的外加偏压下，随着偏压的增大，其表面漏电流的增加幅度相对较大而且不均匀。而经过MPE、CMP、CMPE处理后的晶片，电流随着偏压的变化呈现较均匀的变化。对曲线进一步按照 $I(V)=aV^b$ 进行拟合（其中 $b$ 表示欧姆系数，其值越接近于1，欧姆特性越好<sup>[21]</sup>），经过机械抛光后得到的晶片欧姆系数为0.82219。对晶片进行进一步的表面处理，MPE处理后的晶片欧姆系数为0.98254，CMP处理后的晶片欧姆系数为0.98174，接触性能得到一定的改善。晶片经过CMPE即机械化学抛光后再用溴甲醇腐蚀得到的 $b$ 值为0.9911，欧姆接触性能最好。

本文根据公式(1)对经过不同工艺处理后的晶片的表面电阻率 $R_{sh}$ 进行估算：

$$R_{sh}=VL/(SI) \quad (1)$$

式中： $V$ 为电压； $I$ 为电流； $L$ 为电极长度； $S$ 为电极间距。本文将Au电极的长边长度近似当作电极长度，故本文中 $L=1\times 10^{-2}\text{ m}$ ， $S=2\times 10^{-3}\text{ m}$ 。计算结果表明机械抛光后的晶片表面电阻率为 $3.03\times 10^6\Omega$ ，而MPE、CMP、CMPE工艺处理后的晶片表面电阻率依次为 $3.31\times 10^6\Omega$ 、 $2.62\times 10^7\Omega$ 、 $4.61\times 10^7\Omega$ 。晶片表面电阻率越大，表面漏电流越小。可以看出机械抛光后的晶片表面漏电流最大，MPE处理后，晶片表面漏电流有所下降，而CMP、CMPE工艺处理后表面漏电流下降了一个数量级，经过CMPE处理后的晶片可以得到最小的漏电流。

根据光学显微镜和AFM的测试结果显示晶片经机械抛光后表面有明显的划痕，晶片表面存在损伤层，容易吸附各种带电粒子，在表面会形成较高的表面态密度，引起表面能带弯曲，使得电极与晶片表面产生很高的接触势垒，机械抛光后欧姆接触性能最差。实验结果表明，通过溴甲醇腐蚀处理后可以消除表面划痕，提高表面接触性能。从共聚焦显微镜的分析结果来看，机械抛光后再用溴甲醇腐蚀处理，晶片平整度还是比较差，表面还是会存在一个高的表面态密度。通过机械化学抛光处理后，不但可以去除一定损伤层还可以得到较好的平整度，但会在晶片表面容易形成

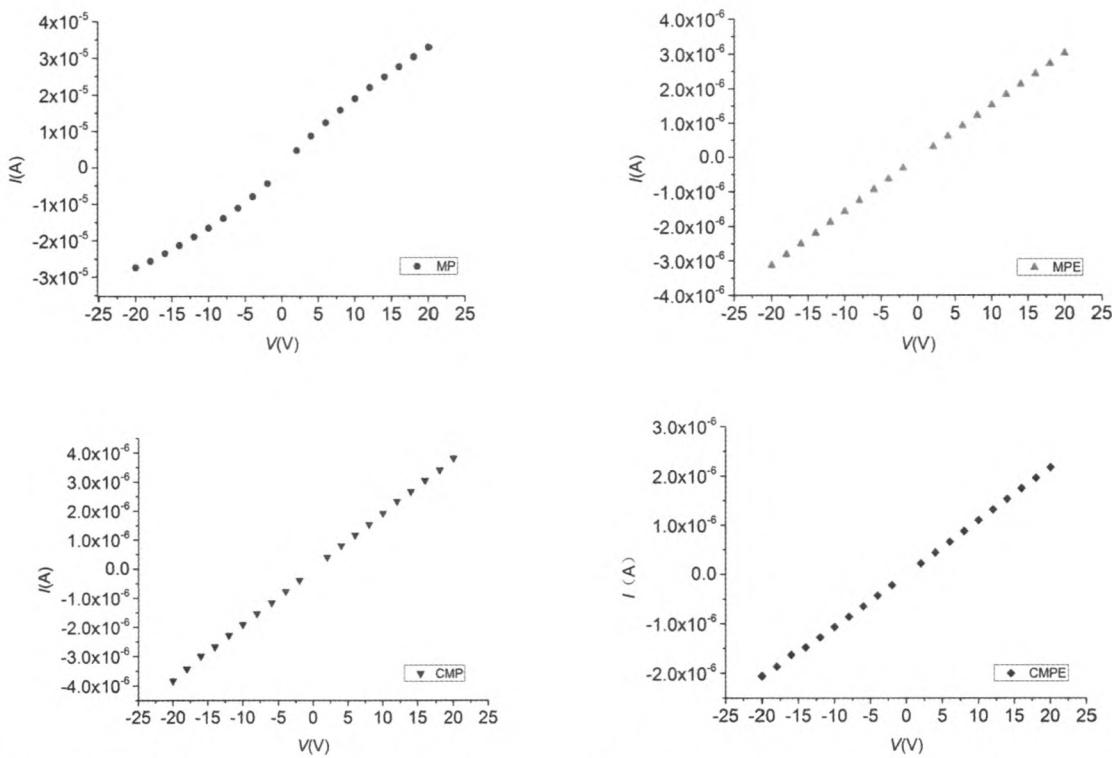


图 5 不同表面处理后 CdZnTe 晶片的  $I$ - $V$  曲线

Fig.5  $I$ - $V$  curves of CdZnTe wafers after different treatments

氧化层，也会增大晶体表面功函数，提高接触势垒<sup>[12]</sup>。这两种工艺虽然在一定程度上可以改善晶片表面接触性能，但并不是最佳的工艺方法。而机械抛光后进一步机械化学抛光处理，然后利用溴甲醇的腐蚀去除表面氧化层，快速沉积电极避免氧化层的产生，从而降低接触势垒，这样的工艺可以得到较小的表面漏电流和更好的欧姆接触性能<sup>[22]</sup>。因此，CMPE 的工艺处理是晶片获得理想欧姆接触性能的最佳工艺方法。

### 3 结论

1) 机械抛光后的晶片经过溴甲醇腐蚀处理后，晶片的表面粗糙度明显下降，可以去除损伤层和表面氧化层，欧姆接触系数为 0.98254。

2) 机械抛光后的晶片经过机械化学抛光后，表面粗糙度下降的同时还可以得到平整度较好的表面，平整度下降到  $21 \mu\text{m}$ ，欧姆系数为 0.98174。

3) 机械抛光后的晶片采用机械化学抛光和溴甲醇腐蚀的复合处理，不但可以去除损伤层还可以得到更好的平整度，同时也能有效去除表面氧化层，降低表面态密度，欧姆系数为 0.9911。晶片进行机械化学抛光后再进行溴甲醇腐蚀处理，是更加容易得到欧姆接触电极的一种表面处理方法。

### 参考文献:

- [1] Schlesinger T E, Toney J E, Yoon H, et al. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2001, 32(4-5): 103-189.
- [2] 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]. *J Electron Mater*, 2014, 43(8): 2978-2983.
- [3] Swank R K. Surface Properties of II-VI Compounds[J]. *Physical Review*, 1967, 153(3): 844-849.
- [4] Gudat W. Electronic surface properties of III-V semiconductors: excitonic effects, band-bending effects, and interactions with Au and O adsorbate layers[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1976, 13(4): 831.
- [5] Gilabert U, Trigubo AB, Dereca NEW. Chemical etching of CdZnTe(111) surfaces[J]. *Mat Sci Eng B-Solid*, 1994, 27(2-3):L11-L15.
- [6] Brun LeCunff D, Daudin B, Rouviere JL. Ohmic contacts on n-type CdTe and CdZnTe using coherently grown neodymium[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(4):514-516.
- [7] ZHA G, JIE W, BAI X, et al. The study on the work function of CdZnTe with different surface states by synchrotron radiation photoemission spectroscopy[J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(5):053714.
- [8] 孙士文, 隋淞印, 何力, 等. 硼锌镉小角晶界的反射式 X 射线衍射形貌[J]. 红外技术, 2014, 36(7):588-591.

SUN Shiwen, SUI Song-yin, HE Li, et al. Characterization of low-angle

- grain boundary of CdZnTe single crystals by X-ray diffraction topography in reflection[J]. *Infrared Technology*, 2014, 36(7): 588-591.
- [9] Triboulet R, Siffert P. *CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications*[M]. 1 edn: Elsevier, 2010.
- [10] Lachish U. The role of contacts in semiconductor gamma radiation detectors[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1998, 403(2-3): 417-424.
- [11] 刘恩科. 半导体物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 170-176.  
LIU Enke. *The Physics of Semiconductors*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2007: 170-176.
- [12] Dharmadasa I M, Herrenden-Harker W G, Williams R H. Metals on cadmium telluride: Schottky barriers and interface reactions[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(26): 1802.
- [13] Cunff DB-L, Daudin B. Low Schottky barrier height contacts to n-CdTe using rare-earth metals[J]. *J Appl Phys*, 1996, 79(11): 8541.
- [14] Burger A, Chen H, Chen KT et al. Metal contact formation on zinc cadmium telluride detector material[J]. *Semiconductors for Room-Temperature Radiation Detector Applications II*, 1997, 487: 83-88.
- [15] SANG W B, WEI J, QI Z, et al. Primary study on the contact degradation mechanism of CdZnTe detectors[J]. *Nucl Instrum Meth A*, 2004, 527(3): 487-492.
- [16] Simon M Sze, LEE Ming-Kwei . *Physics of semiconductor device*[M]. Canada: John Wiley & Sons, 2008: 187-190.
- [17] Wright G W, Carnada G, Kakuno E, et al. Effects of surface roughness on large-volume CdZnTe nuclear radiation detectors and removal of surface damage by chemical etching[J]. *Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics V*, 2004, 5198: 306-313.
- [18] Burger A. Investigation of electrical contacts for  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  nuclear radiation detector[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1997, 44(3): 934-938.
- [19] ZHA GQ, HE WQ, TAN TT, et al. The surface leakage currents of CdZnTe wafers[J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(7): 3476-3479.
- [20] Bensalah H, Plaza JL, Crocco J, et al. The effect of etching time on the CdZnTe surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(10): 4633-4636.
- [21] LI Q, JIE WQ, FU L, et al. Investigation on the electrical properties of metal- $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$  contacts[J]. *Mat Sci Eng B-Solid*, 2006, 135(1): 15-19.
- [22] Bensalah H, Crocco J, Carcelen V, et al. Study of ammonium fluoride passivation time on CdZnTe bulk crystal wafers[J]. *Cryst Res Technol*, 2011, 46(7): 659-663.