



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112281119 A

(43) 申请公布日 2021.01.29

(21) 申请号 202011039226.4

G23C 14/35 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.28

G23C 14/08 (2006.01)

(71) 申请人 深圳先进技术研究院

G23C 26/00 (2006.01)

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号

G23C 28/00 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

(72) 发明人 汪智伟 周长著 冯叶 黄建平  
庞硕 黎年赐 杨春雷

(74) 专利代理机构 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 44304

代理人 孙伟峰 黄进

(51) Int. Cl.

G23C 14/24 (2006.01)

G23C 14/54 (2006.01)

G23C 14/58 (2006.01)

G23C 14/18 (2006.01)

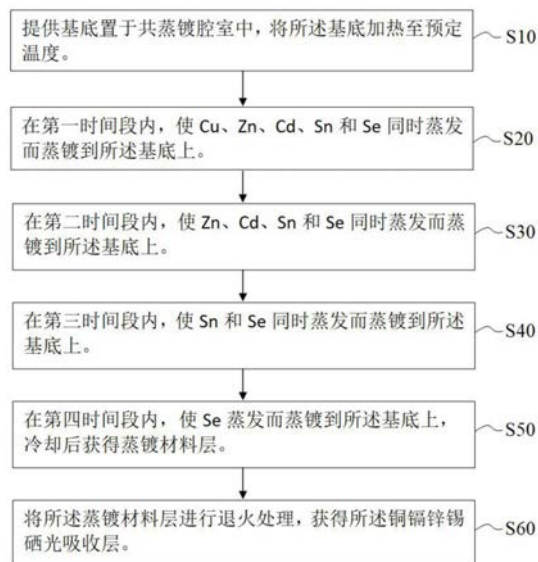
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

铜镉锌锡硒光吸收层及其制备方法、短波红外探测器

(57) 摘要

本发明公开了一种铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其包括:提供基底置于共蒸镀腔室中,将基底加热至预定温度;在第一时间段内,使Cu、Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到基底上;在第二时间段内,使Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到基底上;在第三时间段内,使Sn和Se同时蒸发而蒸镀到基底上;在第四时间段内,使Se蒸发而蒸镀到基底上,冷却后获得蒸镀材料层;将蒸镀材料层进行退火处理,获得铜镉锌锡硒光吸收层。本发明还提供了如上制备方法获得的铜镉锌锡硒光吸收层以及包含该铜镉锌锡硒光吸收层的短波红外探测器。本发明可以使得铜镉锌锡硒光吸收层的晶粒更大而晶界减少,其应用于短波红外探测器中可以提高探测器的效率。



1. 一种铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,包括:  
提供基底置于共蒸镀腔室中,将所述基底加热至预定温度;  
在第一时间段内,使Cu、Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上;  
在第二时间段内,使Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上;  
在第三时间段内,使Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上;  
在第四时间段内,使Se蒸发而蒸镀到所述基底上,冷却后获得蒸镀材料层;  
将所述蒸镀材料层进行退火处理,获得所述铜镉锌锡硒光吸收层。
2. 根据权利要求1所述的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,所述预定温度为 $360^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ ,所述将所述蒸镀材料层进行退火处理的退火温度为 $140^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。
3. 根据权利要求1所述的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,所述第一时间段的时间为 $40\text{min}\sim 45\text{min}$ ,所述第二时间段的时间为 $7\text{min}\sim 9\text{min}$ ,所述第三时间段的时间为 $2\text{min}\sim 5\text{min}$ ,所述第四时间段的时间为 $4\text{min}\sim 7\text{min}$ 。
4. 根据权利要求1所述的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,在第一时间段内,控制Cu与Sn蒸发的原子比为 $(1.5\sim 1.8):1$ ,控制Cu与Zn和Cd蒸发的原子比为 $(1.4\sim 1.8):1$ 。
5. 根据权利要求1所述的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,在第一时间段至第四时间段内,控制所述共蒸镀腔室中的真空度为 $1.5\times 10^{-5}\text{Pa}\sim 3.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。
6. 根据权利要求1-5任一所述的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,在第四时间段内,还提供NaF蒸发源,使NaF和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上。
7. 根据权利要求6所述的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,在第四时间段内,先关闭停止蒸发NaF  $1\text{min}\sim 2\text{min}$ 后再关闭停止蒸发Se。
8. 根据权利要求7所述的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其特征在于,在第四时间段内,先关闭停止蒸发NaF  $1\text{min}\sim 2\text{min}$ 后,停止加热所述基底使其冷却至 $300^{\circ}\text{C}$ 以下后,再关闭停止蒸发Se。
9. 如权利要求1-8任一所述的制备方法制备获得的铜镉锌锡硒光吸收层。
10. 一种短波红外探测器,其特征在于,包括:  
衬底;  
形成于所述衬底上的底电极层;  
形成于所述底电极层上的光吸收层;所述光吸收层为如权利要求9所述的铜镉锌锡硒光吸收层;  
形成于所述光吸收层上的缓冲层;  
形成于所述缓冲层上的窗口层;以及,  
形成于所述窗口层上的顶电极层。

## 铜镉锌锡硒光吸收层及其制备方法、短波红外探测器

### 技术领域

[0001] 本发明属于光电探测器技术领域,具体涉及一种铜镉锌锡硒光吸收层及其制备方法,还涉及包含所述铜镉锌锡硒光吸收层的短波红外探测器。

### 背景技术

[0002] 短波红外探测器在工业检测、民用监测、生物,医疗等领域有广泛的用途。目前市场上商用的短波红外探测器主要是铟镓砷探测器,它的性能虽然比较好,然而它的材料容忍度低,需要的铟、镓元素价格相对昂贵,生产成本低,工艺苛刻,导致这种探测器多用于军事和航空等领域,无法普及民用。为此,目前的一些相关技术提出了以铜镉锌锡硒( $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnSe}_4$ ,CCZTSe)作为光吸收层应用于短波红外探测器中,该铜镉锌锡硒光吸收层所需要的元素在自然界储量丰富,并且对于环境污染低,制备工艺相对简单,探测范围同时覆盖可见光和红外波段,相比较铟镓砷红外探测器有着成本低,工艺简单,易于大规模生产的优势。

[0003] 对于铜镉锌锡硒光吸收层,目前的制备工艺是:(1)、在真空条件下且较低的温度下,采用一步法在基底上共蒸镀Cu、Zn、Cd、Sn和Se元素获得前驱材料层;(2)将所述前驱材料层在一个较高的温度下退火处理获得铜镉锌锡硒光吸收层。如上的制备工艺获得的铜镉锌锡硒光吸收层存在晶粒过小晶界过多的缺陷,而光吸收层由于晶粒过小晶界过多则会引起的载流子被缺陷捕获、复合的问题,导致探测器的效率较低。

### 发明内容

[0004] 鉴于现有技术存在的不足,本发明提供了一种铜镉锌锡硒光吸收层及其制备方法,以解决现有技术中铜镉锌锡硒光吸收层中晶粒过小晶界过多的问题。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明采用了如下技术方案:

[0006] 一种铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,其包括:

[0007] 提供基底置于共蒸镀腔室中,将所述基底加热至预定温度;

[0008] 在第一时间段内,使Cu、Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上;

[0009] 在第二时间段内,使Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上;

[0010] 在第三时间段内,使Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上;

[0011] 在第四时间段内,使Se蒸发而蒸镀到所述基底上,冷却后获得蒸镀材料层;

[0012] 将所述蒸镀材料层进行退火处理,获得所述铜镉锌锡硒光吸收层。

[0013] 优选的方案中,所述预定温度为 $360^\circ\text{C}\sim 420^\circ\text{C}$ ,所述将所述蒸镀材料层进行退火处理的退火温度为 $140^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$ 。

[0014] 优选的方案中,所述第一时间段的时间为 $40\text{min}\sim 45\text{min}$ ,所述第二时间段的时间为 $7\text{min}\sim 9\text{min}$ ,所述第三时间段的时间为 $2\text{min}\sim 5\text{min}$ ,所述第四时间段的时间为 $4\text{min}\sim 7\text{min}$ 。

[0015] 优选的方案中,在第一时间段内,控制Cu与Sn蒸发的原子比为 $(1.5\sim 1.8):1$ ,控制

Cu与Zn和Cd蒸发的原子比为(1.4~1.8):1。

[0016] 优选的方案中,在第一时间段至第四时间段内,控制所述共蒸镀腔室中的真空度为 $1.5 \times 10^{-5} \text{Pa} \sim 3.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。

[0017] 优选的方案中,在第四时间段内,还提供NaF蒸发源,使NaF和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上。

[0018] 优选的方案中,在第四时间段内,先关闭停止蒸发NaF 1min~2min后再关闭停止蒸发Se。

[0019] 优选的方案中,在第四时间段内,先关闭停止蒸发NaF 1min~2min后,停止加热所述基底使其冷却至300℃以下后,再关闭停止蒸发Se。

[0020] 本发明还提供了所述的制备方法制备获得的铜镉锌锡硒光吸收层。

[0021] 本发明的另一方面是提供一种短波红外探测器,其包括:

[0022] 衬底;

[0023] 形成于所述衬底上的底电极层;

[0024] 形成于所述底电极层上的光吸收层;所述光吸收层为如上所述的铜镉锌锡硒光吸收层;

[0025] 形成于所述光吸收层上的缓冲层;

[0026] 形成于所述缓冲层上的窗口层;以及,

[0027] 形成于所述窗口层上的顶电极层。

[0028] 本发明实施例提供的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法,采用共蒸法蒸镀Cu、Zn、Cd、Sn和Se元素获得蒸镀材料层(前驱体材料层),在共蒸工艺过程中采用分步蒸镀的工艺,提供一个富铜到贫铜的前驱体材料生长过程,由此前驱体生长得到更大的晶粒,在蒸镀获得前驱体材料层后通过在较低温度退火,即可获得晶粒较小且晶界少的铜镉锌锡硒光吸收层。进一步地,所述铜镉锌锡硒光吸收层应用于短波红外探测器中,可以减少载流子被缺陷捕获、复合的问题,提高探测器的效率。

## 附图说明

[0029] 图1是本发明实施例1的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法的工艺流程图;

[0030] 图2是本发明实施例1的铜镉锌锡硒光吸收层的SEM;

[0031] 图3是本发明对比例的铜镉锌锡硒光吸收层的SEM;

[0032] 图4是本发明实施例2的短波红外探测器的结构示意图。

## 具体实施方式

[0033] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。这些优选实施方式的示例在附图中进行了例示。附图中所示和根据附图描述的本发明的实施方式仅仅是示例性的,并且本发明并不限于这些实施方式。

[0034] 在此,还需要说明的是,为了避免因不必要的细节而模糊了本发明,在附图中仅仅示出了与根据本发明的方案密切相关的结构和/或处理步骤,而省略了与本发明关系不大的其他细节。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例提供一种铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法以及该方法制备获得的铜镉锌锡硒光吸收层。

[0037] 参阅图1,本实施例提供的铜镉锌锡硒光吸收层的制备方法包括以下步骤:

[0038] S10、提供基底置于共蒸镀腔室中,将所述基底加热至预定温度。

[0039] 本实施例中,所述基底选择为钙玻璃基底,共蒸镀设备为分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)真空镀膜设备。需要说明的是,在另外的一些实施例中,所述基底还可以选择为其他在探测器中通常使用的基底,例如硅基底;并且当所要制备获得光吸收层是应用于探测器中时,所述基底可以是指指在生长光吸收层之前已经制备获得其他功能结构层(例如底电极)的基底。所述共蒸镀设备中设置有Cu源、Zn源、Cd源、Sn源和Se源并且各个材料源分别设置有挡板,通过控制材料源对应的挡板的开闭来控制是否将某种材料蒸镀到基底上。

[0040] 本实施例中,将所述共蒸镀设备的腔室中的真空度控制为 $2 \times 10^{-5}$ Pa,将所述基底加热至预定温度具体是 $360^{\circ}\text{C}$ 。需要说明的是,在另外的一些实施例中,共蒸镀腔室中的真空度可以控制在 $1.5 \times 10^{-5}$ Pa $\sim 3.0 \times 10^{-4}$ Pa的范围内,所述预定温度可以选择在 $360^{\circ}\text{C} \sim 420^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0041] S20、在第一时间段内,使Cu、Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上。

[0042] 具体地,对Cu源、Zn源、Cd源、Sn源和Se源先预热15min $\sim 20$ min达到蒸发的条件,然后打开Cu源、Zn源、Cd源、Sn源和Se源对应的挡板,使得Cu、Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上。

[0043] 本实施例中,使Cu、Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发蒸镀的时间是45min,即所述第一时间段的时间是45min。需要说明的是,在另外的一些实施例中,所述第一时间段的时间可以设置在40min $\sim 45$ min的范围内。

[0044] 本实施例中,在所述第一时间段内,控制Cu与Sn蒸发的原子比为1.6:1,控制Cu与(Zn和Cd)蒸发的原子比为1.8:1。需要说明的是,在另外的一些实施例中,在所述第一时间段内,控制Cu与Sn蒸发的原子比可以是(1.5 $\sim 1.8$ ):1的范围内,控制Cu与(Zn和Cd)蒸发的原子比可以是(1.4 $\sim 1.8$ ):1的范围内。

[0045] S30、在第二时间段内,使Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上。

[0046] 具体地,在步骤S20结束之后,关闭Cu源对应的挡板而保持打开Zn源、Cd源、Sn源和Se源对应的挡板,使得Zn、Cd、Sn和Se继续同时蒸发而蒸镀到所述基底上,由此,前驱体的生长过程从富铜相转换到贫铜相。

[0047] 本实施例中,使Zn、Cd、Sn和Se同时蒸发蒸镀的时间是8min,即所述第二时间段的时间是8min。需要说明的是,在另外的一些实施例中,所述第二时间段的时间可以设置在7min $\sim 9$ min的范围内。

[0048] S40、在第三时间段内,使Sn和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上。

[0049] 具体地,在步骤S30结束之后,关闭Zn源和Cd源对应的挡板而保持打开Sn源和Se源对应的挡板,使得Sn和Se继续同时蒸发而蒸镀到所述基底上,由此,继续补充Sn和Se元素。

[0050] 本实施例中,使Sn和Se同时蒸发蒸镀的时间是2min,即所述第三时间段的时间是2min。需要说明的是,在另外的一些实施例中,所述第三时间段的时间可以设置在2min $\sim 5$ min的范围内。

[0051] S50、在第四时间段内,使Se蒸发而蒸镀到所述基底上,冷却后获得蒸镀材料层。

[0052] 具体地,在步骤S40结束之后,关闭Sn源对应的挡板而保持打开Se源对应的挡板,使得Se继续蒸发而蒸镀到所述基底上,由此,继续补充Se元素。

[0053] 本实施例中,使Se继续蒸发蒸镀的时间是6min,即所述第四时间段的时间是6min。需要说明的是,在另外的一些实施例中,所述第四时间段的时间可以设置在4min~7min的范围内。

[0054] 在本实施例中,所述共蒸镀设备中还设置有NaF蒸发源。在所述第四时间段内,还打开NaF源对应的挡板,使NaF和Se同时蒸发而蒸镀到所述基底上。通过掺杂碱金属,可以进一步增大材料层的晶粒尺寸。

[0055] 在优选的方案中,在所述第四时间段内,先关闭停止蒸发NaF 1min~2min后再关闭停止蒸发Se。

[0056] 更为优选的方案中,在所述第四时间段内,先关闭停止蒸发NaF 1min~2min后,停止加热所述基底使其冷却至300℃以下后,再关闭停止蒸发Se。

[0057] 具体到本实施例中,在所述第四时间段内,使NaF和Se同时蒸发蒸镀5min,然后关闭NaF源对应的挡板,接着停止加热所述基底使其冷却至300℃以下,最后在关闭停止蒸发Se。

[0058] S60、将所述蒸镀材料层进行退火处理,获得所述铜镉锌锡硒光吸收层。

[0059] 具体地,将步骤S50制备形成的蒸镀材料层冷却至室温后取出,然后再置入退火设备中进行退火,退火温度为160℃,退火时间为2min。需要说明的是,在另外的一些实施例中,退火温度可以设置在140℃~260℃的范围内,退火时间可以设置在2min~5min的范围内。

[0060] 图2是本实施例制备获得的铜镉锌锡硒光吸收层的SEM图,如图2示出的,本实施例的铜镉锌锡硒光吸收层晶粒较大且晶界较少。

[0061] 作为对比,本实施例中参照现有技术的工艺步骤制备获得对比例的铜镉锌锡硒光吸收层,具体如下:

[0062] (1)、采用一步法,在基底温度为200℃的条件下在基底上共蒸镀Cu、Zn、Cd、Sn和Se元素45min,获得前驱材料层。

[0063] (2)将所述前驱材料层在500℃的温度下退火处理2min,获得铜镉锌锡硒光吸收层。

[0064] 图3是以上对比例的铜镉锌锡硒光吸收层的SEM图。对比图2和图3可知,本发明实施例在共蒸前驱材料层的过程中,采用分步蒸镀的工艺,提供一个富铜到贫铜的前驱体材料生长过程,由此前驱体生长得到更大的晶粒,退火后获得的铜镉锌锡硒光吸收层(如图中CCZTSe层)晶粒更大且晶界更少。

[0065] 另外,现有技术的工艺过程中,以上第(1)共蒸镀前驱材料层通常是在较低的温度(200℃以下)下进行,为了获得高品质的光吸收层,以上第(2)的退火温度需要在较高的温度(通常是450℃~550℃)下进行。这样的工艺还会带来以下的问题:

[0066] 当铜镉锌锡硒光吸收层应用于光电探测器,例如短波红外探测器时,器件中通常还包含有底层电路,在制备形成包含有薄膜晶体管(例如CMOS晶体管)的底层电路之后,在底层电路上制备获得光电探测器的结构,因此,当以上步骤(2)的退火工艺的温度过高时,

会导致薄膜晶体的性能劣化,进而对探测器的性能造成不良影响。

[0067] 本发明以上实施例的技术方案中,在共蒸镀前驱材料层的步骤中是在相对较高的温度(如前所述,该温度可以选择在 $360^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ 的范围内)下进行,并且提供一个富铜到贫铜的前驱体材料生长过程,由此前驱体材料中就获得较大的晶粒尺寸,由此后续的退火工艺可以在相对较低的温度(如前所述,该温度可以选择在 $140^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的范围内)下进行就获得更高品质的光吸收层,避免退火温度过高而导致底层电路性能劣化,能够与底层电路的工艺更好地兼容。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例提供一种短波红外探测器及其制备方法。

[0070] 如图4所示,所述短波红外探测器包括衬底1以及依次设置在所述衬底1上的底电极层2、光吸收层3、缓冲层4、窗口层5以及顶电极层6。

[0071] 本实施例中,衬底1为钙玻璃基底,底电极层2为钼电极,光吸收层3为如实施例1所述的铜镉锌锡硒光吸收层,缓冲层4为CdS缓冲层,窗口层5的材料为透明导电材料(例如铝掺杂的氧化锌(AZO))。

[0072] 本实施例中,顶电极层6为包括多个相互间隔排列的子电极6a组成的栅状电极。由于透明导电材料的窗口层5的面电阻较大,不能够有效的收集电荷,因此通过设置栅状电极可以更好地收集电荷。在优选的方案中,所述子电极6a可以设置为包括依次设置在所述窗口层5上的Ni金属层、Al金属层和Ni金属层,形成Ni/Al/Ni的电极结构。在另外的一些实施例中的短波红外探测器,可以省略顶电极层6,通过增加窗口层5的厚度来提升电荷收集能力。

[0073] 本实施例的短波红外探测器,所述缓冲层4和所述窗口层5之间还设置有本征氧化锌薄膜层(i-ZnO)7。

[0074] 本实施例还提供了如上所述的短波红外探测器的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 一、提供衬底1,在所述衬底1上制备形成底电极层2。

[0076] 具体地,本实施例中,所述衬底1选择为钙玻璃衬底,所述底电极层2的材料钼。首先采用去离子水和清洗剂来清洗所述衬底1,通过氮气吹干经过清洗的所述衬底1,然后烘烤所述衬底1一段时间,再将所述衬底1传送至溅射腔室。将所述衬底1置入溅射腔室后,采用直流磁控溅射工艺在所述衬底1上制作底电极层2,具体工艺是:采用钼为靶材,(1.1)、首先在气压为1Pa的氩气气氛下,以300W的溅射功率在衬底1上循环溅射8次;(1.2)、接着再在气压为0.2Pa的氩气气氛下,以800W的溅射功率循环溅射4次,制备获得厚度为500nm底电极层2。

[0077] 在另外的一些实施例中:以上步骤1.1中的气压可以设置在1Pa~3Pa的范围内,溅射功率300W~400W的范围内;以上步骤1.2中的气压可以设置在0.2Pa~0.4Pa的范围内,溅射功率800W~1200W的范围内。

[0078] 二、在所述底电极层2上制备形成铜镉锌锡硒光吸收层3。

[0079] 具体地,参照实施例1的工艺,在所述底电极层2上制备形成铜镉锌锡硒光吸收层3。

[0080] 三、应用化学水浴沉积工艺在所述铜镉锌锡硒光吸收层3上制备形成CdS缓冲层4。本实施例中,化学水浴沉积工艺的反应液为硫酸镉、氨水以及硫脲的混合溶液,反应温度设

置为69℃,反应时间为10min。

[0081] 四、在所述CdS缓冲层4上制备形成本征氧化锌薄膜层7。

[0082] 具体地,本实施例中所述本征氧化锌层7采用射频磁控溅射沉积于所述缓冲层4上。具体工艺可以是:以ZnO为靶材,在真空条件下以120W的功率在所述CdS缓冲层4上溅射制成厚度为250nm的本征氧化锌层7。

[0083] 五、在所述本征氧化锌薄膜层7上制备形成窗口层5。

[0084] 具体地,本实施例中所述窗口层5采用射频磁控溅射沉积于所述本征氧化锌薄膜层7上。具体工艺可以是:以Al和ZnO为靶材,在真空条件下以750W的功率在所述本征氧化锌薄膜层7上溅射制成厚度为200nm的窗口层5。

[0085] S60、在所述窗口层5上制备形成顶电极层6。

[0086] 本实施例中,首先在窗口层5上依次沉积Ni金属层、Al金属层和Ni金属层,然后应用刻蚀工艺制备形成包括多个相互间隔排列的子电极6a组成的栅状电极,每一子电极6a分别形成Ni/Al/Ni的电极结构。

[0087] 本发明实施例提供的短波红外探测器,其中的光吸收层为晶粒大且晶界较少的铜镉锌锡硒光吸收层,其可以减少载流子被缺陷捕获、复合的问题,提高探测器的效率。

[0088] 以上所述仅是本申请的具体实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

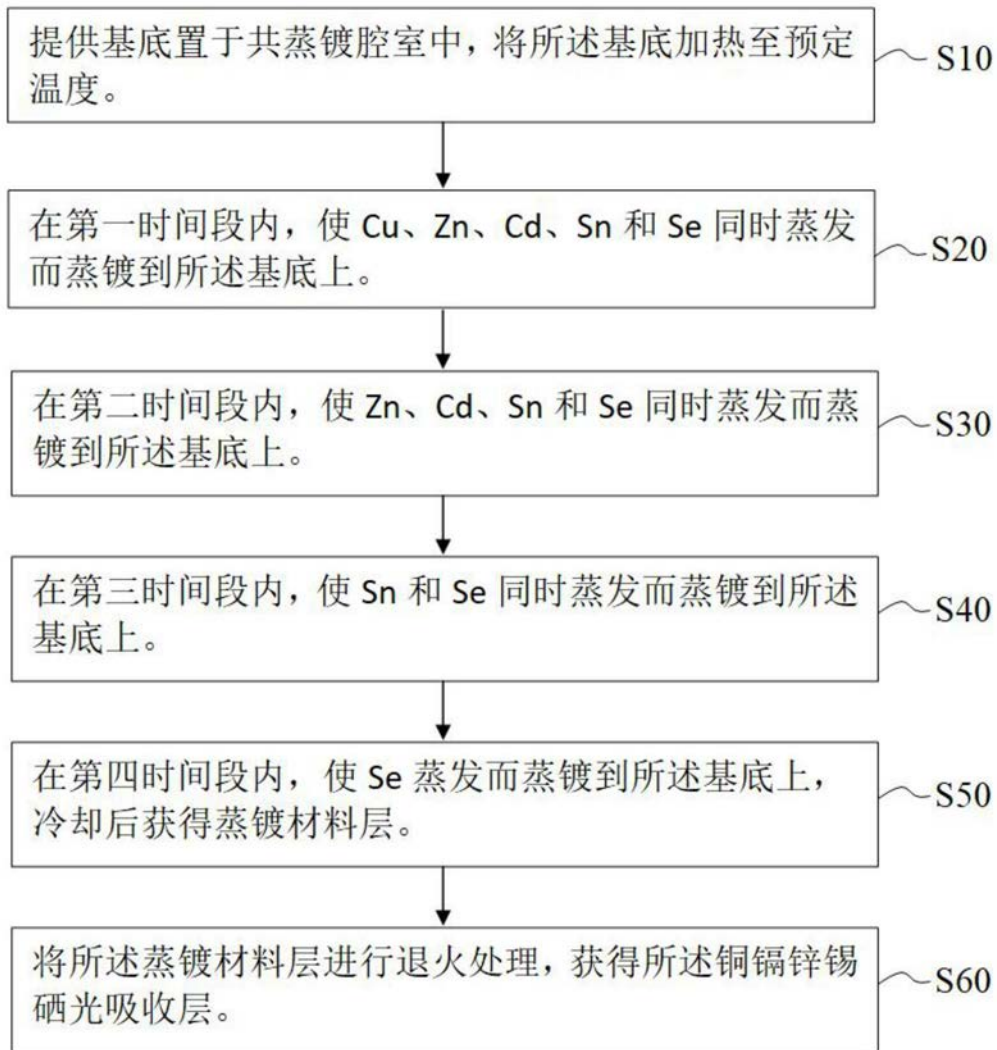


图1

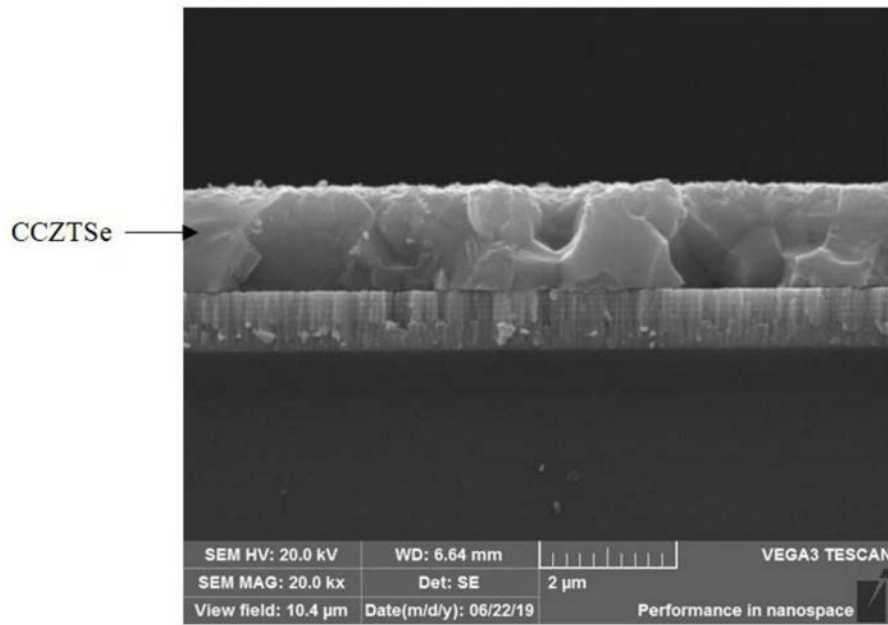


图2

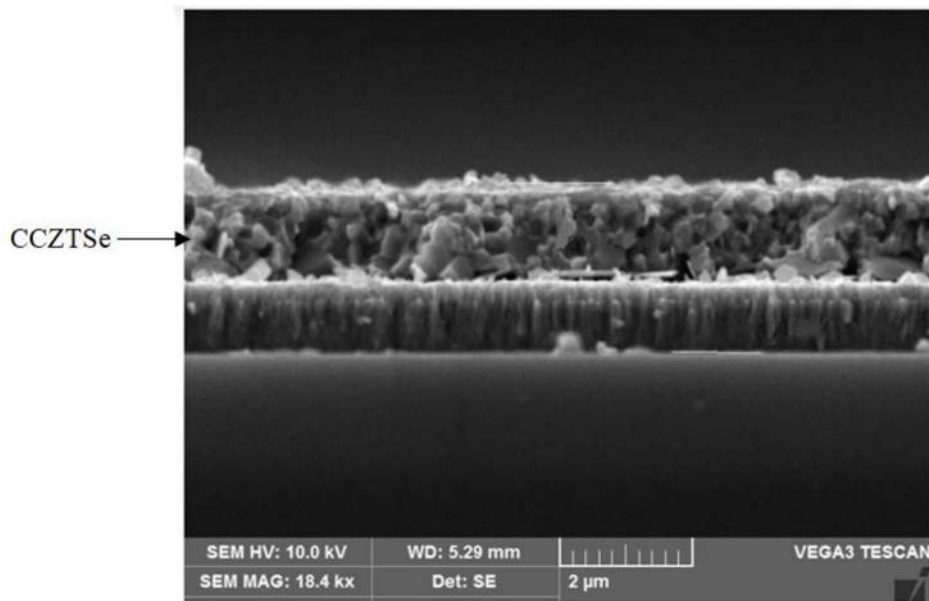


图3

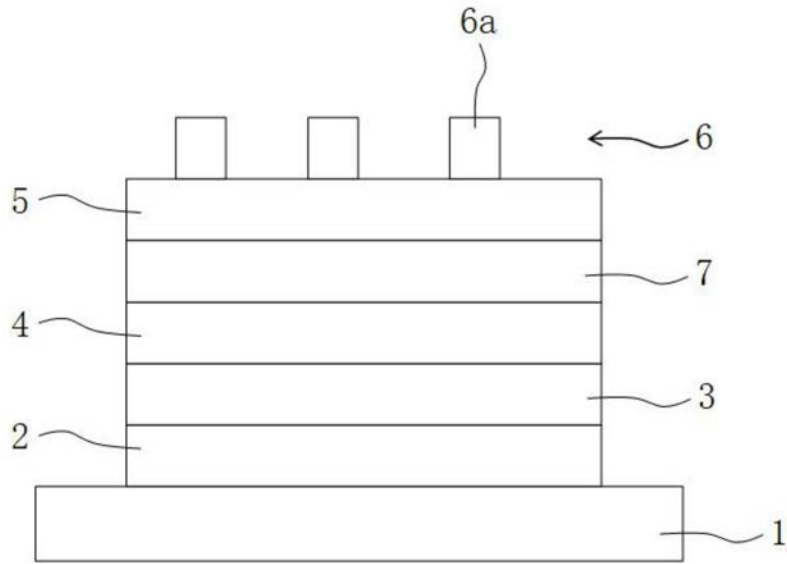


图4