

55-60

## 碲镉汞表面钝化膜界面电学特性研究

张新昌 王戎兴

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

TN/213

**A** 摘要 利用 MIS 结构, 在国内首次研究了新型热蒸发 CdTe/ZnS 复合钝化膜与碲镉汞之间的界面电学特性。发现 CdTe/ZnS 双层膜在适当工艺条件下, 固定电荷密度为  $-4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 慢态密度为  $5.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 快态密度为  $2.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 。以上参数优于目前光伏器件采用的单层 ZnS 钝化膜, 说明 CdTe/ZnS 复合膜是光伏器件的优良钝化膜。同时也研究了其它两种钝化膜, 单层 ZnS 膜和阳极氧化膜/CdTe/ZnS 三层膜, 发现单层 ZnS 膜时间稳定性不好, 而三层膜界面呈高密度固定正电荷, 均不是理想的钝化膜。并组建了一套 MISCV/GV 测量系统, 编制相应的测试、处理软件。

关键词: 碲镉汞, MIS, 钝化膜, 界面电学特性

红外材料

## 1 引言

碲镉汞红外器件的表面钝化是非常重要的。碲镉汞是一种三元化合物半导体, 物理化学相当活泼, 新鲜的碲镉汞表面在空气中很快就会氧化; 且碲镉汞中的 Hg-Te 键较弱, Hg 原子易逸出; 碲镉汞是窄禁带半导体, 表面能带弯曲与禁带宽度通常在同一量级, 从而引起长波 pn 结严重的隧道电流漏电, 所以钝化膜应使碲镉汞表面满足平带条件。以上各点都说明了表面钝化的重要性。

目前碲镉汞光伏器件钝化膜, 都存在这样那样的缺点而难以满足要求。现阶段 CdTe 作为碲镉汞器件钝化膜, 引起了国际上的广泛兴趣<sup>[1-6]</sup>。由于 CdTe 与碲镉汞之间晶格失配  $< 0.3\%$ , 可望获得较低的界面态密度; CdTe 与碲镉汞之间的异质结可形成对多子和少子的势垒<sup>[7]</sup>, 可将光生少子有效地限制在 HgCdTe 体内。CdTe 与 HgCdTe 具有相似的力学、化学性质, 具有较好的粘附性。CdTe 在  $< 150^\circ\text{C}$  时有较好的热稳定性, 对红外透明, 不易吸湿, 组成元素原子系数较大, 具有良好的抗辐射特性, 等等。虽然很多文献称 CdTe 是良好的钝化膜, 且已有 CdTe 用于实际 pn 结钝化的报导<sup>[8-10]</sup>, 但有关 CdTe 与 HgCdTe 界面电学参数的报导非常少。而国内光伏器件的钝化, 仍采用单层 ZnS, 所以开展新型介质膜-CdTe 的研究, 对尽快缩短我国红外器件与国外先进水平的差距, 是一项非常有意义的工作。

收稿日期: 1996年8月1日

## 2 碲镉汞 MIS 器件制备工艺与测量系统

### 2.1 碲镉汞 MIS 器件制备工艺

碲镉汞 MIS 器件的制备,需如下工艺流程:材料的机械化学抛光,样品清洗,表面腐蚀,介质生长,光刻栅极,蒸金,焊电极,测量。工艺流程虽与一般硅器件类似,但由于碲镉汞材料的特殊性,每一工艺环节都有其特殊性,造成了碲镉汞器件工艺的复杂性,使碲镉汞 MIS 器件的成品率很低。以上各工艺环节中,尤其重要的是材料表面预处理,包括抛光、清洗、腐蚀,往往决定着介质膜的生长质量。并且各个工艺环节不是独立的。抛光质量的好坏往往与样品本身质量有关,所以对不同抛光质量的样品应采取不同的表面腐蚀方法,表面腐蚀应尽量达到既除去样品表面损伤,又不致造成样品表面严重的选择性腐蚀。生长介质的过程中,要严格控制生长速率和衬底温度,以保证介质膜的致密度。介质生长完毕的后续工艺中,尽量避免介质经受高温,以防止热击穿。

### 2.2 测量系统

利用电容数字电桥 4275 A 和锁相放大器 Model 124A,组建了一套适用于各种材料的 MIS 器件的 CV/GV 测量系统(测量框图略),频率范围 20 Hz 到 10 MHz,电容测量精度优于 0.01 pF,并通过 IEEE 488 接口与计算机相连,编制了相应的测试软件,实现了测量数据的自动采集和存盘记录,使用非常方便。

## 3 碲镉汞 MIS 器件界面电学特性计算的理论基础

钝化膜与半导体界面以及半导体体内的许多信息,都可以从 MIS 器件的 CV 和 GV 特性来分析。本文考虑了碲镉汞作为窄禁带半导体的特殊性质,如导带的非抛物性和简并效应,杂质的补偿和非完全电离,理论上修正了碲镉汞 MIS 器件的 CV 特性,其中低频表面电容  $C_{SLF}$  与归一化表面势  $\mu_s$  的关系为:

$$C_{SLF} = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_s q}{Q_s(U_s)} \times \left[ -N_D \cdot \frac{\frac{1}{2} \exp(W_{DI} - U_s)}{1 + \frac{1}{2} \exp(W_{DI} - U_s)} + N_A \frac{\frac{1}{2} \exp(U_s - W_{AI})}{1 + \frac{1}{2} \exp(U_s - W_{AI})} \right.$$

$$\left. - n_i \frac{F_{1/2}(W_{VI} - U_s)}{F_{1/2}(W_{VI})} + n_i \frac{I(U_s - W_{CI}, W_{CV})}{I(W_{IC}, W_{CV})} \right]$$

n 型碲镉汞(对 p 型有类似表达式)高频表面电容  $C_{SHF}$  与半导体表面归一化能带弯曲  $\nu_s$  关系为:

$$C_{SHF} = -\frac{q \epsilon_0 \epsilon_s}{Q_{SHF}} \left\{ \left[ -N_D \frac{\frac{1}{2} \exp(W_{DI} - \nu_{S0} - u_B)}{1 + \frac{1}{2} \exp(W_{DI} - \nu_{S0} - u_B)} + N_A \left[ \frac{\frac{1}{2} \exp(u_B + \nu_{S0} - W_{AI})}{1 + \frac{1}{2} \exp(u_B + \nu_{S0} - W_{AI})} \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \left( 1 + \frac{\delta u_{FP}}{\delta \nu_s} \right) - \frac{\frac{1}{2} \exp(u_B - W_{AI})}{1 + \frac{1}{2} \exp(u_B - W_{AI})} \frac{\delta u_{FP}}{\delta \nu_s} \right] + n_i \frac{F_{1/2}(W_{VI} - u_B)}{F_{1/2}(W_{VI})} \frac{\delta u_{FP}}{\delta \nu_s} \right.$$

$$\left. \left. + n_i \frac{F_{1/2}(W_{VI} - u_B - \nu_{S0})}{F_{1/2}(W_{VI})} \left( 1 + \frac{\delta u_{FP}}{\delta \nu_s} + n_i \frac{I((\nu_{S0} - u_B - W_{CI}), W_{CV})}{I(W_{IC}, W_{CV})} \right) \right\}$$

以上两式(式中的各符号说明略)是以下界面电学特性计算的理论基础,特别是用于界面态在禁带中的分布和平带电压和计算。

## 4 实验结果分析和讨论

### 4.1 热蒸发单层 CdTe 膜一些实验结果

(a) CdTe 膜 77K 时的直流电阻率为  $3.1 \times 10^5 - 4.2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ , 说明热生长的 CdTe 膜是半绝缘膜。

(b) 热蒸发 CdTe 膜的折射率, 椭圆仪(波长为 632.8 nm)测量结果为  $n = 2.506$ , 相对于体材料折射率 2.75 偏低。

(c) 蒸发温度, 由于 CdTe 的熔点(1090 °C)远低于 ZnS 熔点(约 1900 °C), 因此蒸发 CdTe 时温度较低, 这对碲镉汞来说是特别有意义的。

### 4.2 CdTe/ZnS 复合膜的界面电学特性

本文研究了 CdTe/ZnS 复合膜与  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的界面电学特性。其中对组份  $x = 0.22, x = 0.25$  的  $n$  型碲镉汞典型 MIS CV 特性如图 1、图 2 所示, 图中的箭头为偏压扫描方向(下同)。其中长波材料的界面电学参数: 平带电压  $V_{fb}$  为 1.56 V, 对应表面固定负电荷密度  $-2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (不计栅极金属与碲镉汞的功函数差, 以下均同); 当偏压扫描极值为  $\pm 5 \text{ V}$  时, 平带电压漂移量  $\Delta V_{fb}$  为 0.45 V, 对应表面慢态密度为  $5.46 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ; 由高低频 CV 曲线组合法可计算出界面态在禁带中的分布(图略), 禁带中的最小界面态密度为  $2.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ , 此值小于电子束蒸发 ZnS 界面态密度  $> 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  的结果<sup>[1,2]</sup>。长波器件平带电压值稍偏离 0, 将进一步完善工艺条件, 以有效降低表面固定电荷密度。

对组份  $x = 0.25$  的 HgCdTe 的界面电学参数为: 最明显的特点是其平带电压基本在 0 附近, 为 0.3 V, 对应固定负电荷密度为  $-4.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 平带点基本在 0 V 附近, 这对钝化膜是非常重要的, 可见在较好工艺条件下, CdTe 钝化膜能满足碲镉汞光伏器件表面平带的要求; 图 2 是在  $\pm 5 \text{ V}$  的偏压扫描范围内 CV 曲线的滞后效应很小, 平带电压漂移量  $\Delta V_{fb}$  为 0.31 V, 对应表面慢态密度为  $4.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , 该慢态密度值可与文献[2][5]报道的 MOCVD 生长的 CdTe/HgCdTe 界面慢态密度相比较, 这对碲镉汞光伏探测器的稳定性是很有利的; 本器件的界面态密度由高频 CV 法算出也在  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  量级。

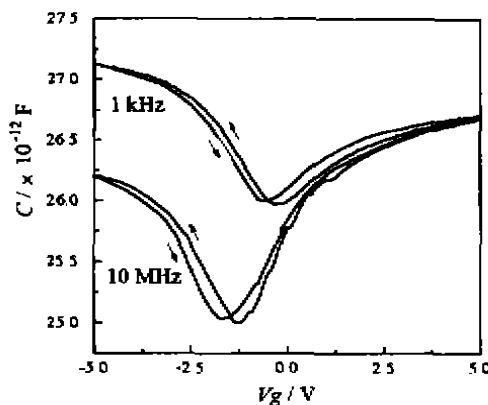


图 1  $x = 0.22$  的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  的 MIS CV 特性  
Fig. 1 The CV characteristics for  $x = 0.22$   $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  MIS device

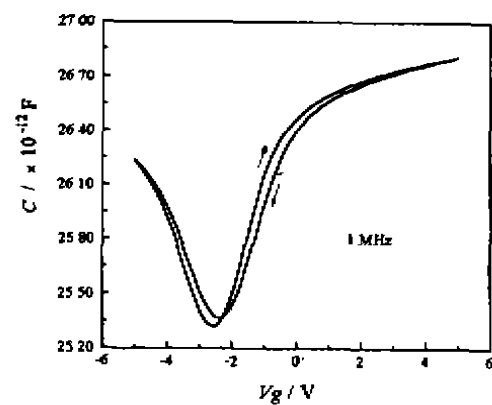


图 2  $x = 0.25$  的  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  MIS CV 特性  
Fig. 2 The CV characteristics for  $x = 0.25$   $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  MIS device

### 4.3 p 型碲镉汞/热蒸发 ZnS 界面电学参数

现有的焦平面工艺,采用 p 型碲镉汞材料,热蒸发 ZnS 作钝化层的技术路线。国内外有关 ZnS/HgCdTe 界面电学性质的报道较少,而且结果很不一致,特别是对 p 型碲镉汞材料。因此对热蒸发 ZnS/p 型 HgCdTe 界面电学性质的研究是非常有实际意义的。

对  $x = 0.368$  的 P 型碲镉汞材料,其 MIS 器件的 C-V 特性如图 3 所示。

本器件的平带电压  $V_{fb} = 1.56$  V,对应固定负电荷密度  $N_f = -2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ;图 3 中的偏压扫描速率约为:45 mV/s,最大偏压  $\pm V_{max} = \pm 10$  V,此时平带电压的漂移量  $\Delta V_{fb} = 1.22$  V,对应慢态密度  $N_{ot} = 1.79 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ;用高低频 C-V

曲线组合法计算了界面态在禁带中的分布(图略)。界面态在禁带中大致呈 U 型分布,最小界面态密度约  $3.9 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。这同文献[1]的报道是一致的。而优于文献[11]报道的电子束蒸发硫化锌的最小界面态密度  $1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  的结果。

### 4.4 HgCdTe 和阳极氧化膜/CdTe/ZnS 三层复合膜界面特性

作为一种尝试,我们也研究了阳极氧化膜、CdTe、ZnS 三层膜结构。我们的尝试基于如下考虑,据文献[13]报道,如果在淀积介质膜前,碲镉汞表面预先生长 10 nm 左右的阳极氧化膜,在淀积介质膜时会消失,另外,这层薄氧化膜也会使界面固定电荷密度和慢态密度减小,如果真是这样,在淀积 CdTe 时这一薄层氧化膜消失,则比在碲镉汞上面直接淀积 CdTe,更容易得到一个组分突变的界面。

控制阳极氧化的条件,在碲镉汞表面预先生长一层 10—20 nm 厚的阳极氧化膜,然后再在碲镉汞表面蒸发 CdTe 和 ZnS。MIS CV 曲线如图 4 所示。

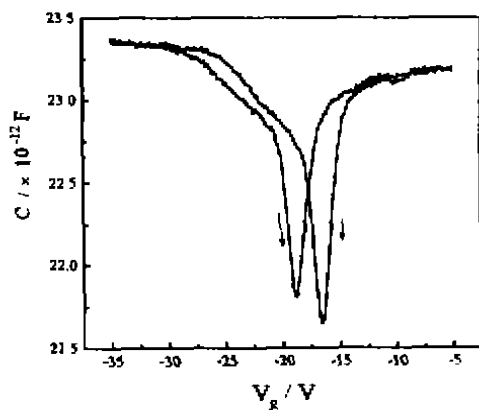


图 4 氧化膜/CdTe/ZnS 三层膜 MIS CV 特性  
fig. 4 The MIS CV characteristics for Anodic oxide/  
CdTe/ZnS triple layer film

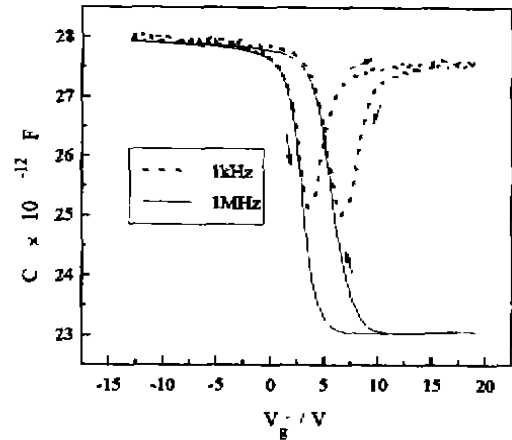


图 3 单层硫化锌 MIS C-V 特性  
Fig. 3 The CV characteristics for single layer ZnS  
MIS device

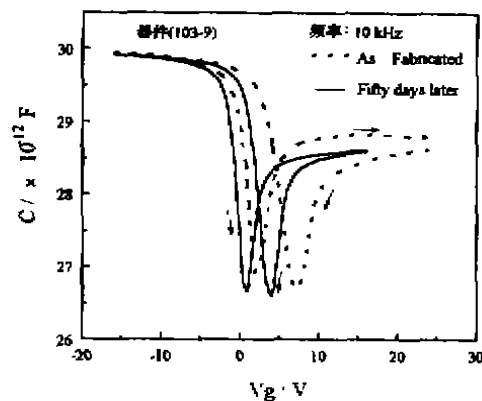


图 5 单层 ZnS MIS 的时间稳定性  
Fig. 5 The time stability for single layer ZnS MIS de-  
vice

可求  $V_{fb} = 14.5 \text{ V}$ , 对应固定正电荷密度  $1.59 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。从平面带电压的漂移量可求慢态密度  $2.26 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。可见, 界面固定正电荷密度太大, 表明阳极氧化膜还是存在于界面中的, 并没有象预期的那样的淀积 CdTe 消失。这样高的固定正电荷密度会使 p 型碲镉汞表面强反型, 造成 pn 结的表面沟道漏电, 使 n 型碲镉汞表面强积累, 造成场感应结的隧道漏电。所以, 这种三层膜结构不适合于光伏器件的钝化。

#### 4.5 介质膜的时间稳定性

光伏器件的失效问题, 是碲镉汞红外光伏探测器走上实用化必须研究和解决问题之一。其中介质膜时间稳定性, 对器件性能的稳定和使用寿命关系极大, 是造成碲镉汞光伏探测器失效的重要因素之一。

我们将单层 ZnS 和 CdTe/ZnS 复合膜的 MIS 器件装入抽成真空的杜瓦瓶, 初始真空度为  $10^{-3}$  托量级, 然后在室温下空气中自然存放若干天后, 再测量器件 CV 特性的变化, 结果如下:

由图 5 可以看出, 器件放置 50 天后, 器件的 CV 特性发生了较大的变化。平带电压的漂移竟然有 2 V 之多!, 这说明单层硫化锌膜的时间稳定性是值得怀疑的, 这可能与 ZnS 易吸湿有关。

CdTe/ZnS 复合膜双层膜的 MIS 放置 40 天后, 没有发现 CV 曲线的明显变化。这说明在我们所调查的时间范围内, CdTe/ZnS 双层膜的稳定性优于单层硫化锌膜。

## 5 结 论

综合以上结果, 得表 1. 和表 2.。

Table 1 The comparison of interface electrical characteristics for three passivation films

	固定电荷密度 ( $\text{cm}^{-2}$ )	慢陷阱密度 ( $\text{cm}^{-2}/V_{\text{max}}(\text{V})$ )	界面态密度 ( $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )
CdTe/ZnS	$-4.0 \times 10^{10}$	$4.1 \times 10^{10}/5$	$2.7 \times 10^{11}$
单层 ZnS	$-2.3 \times 10^{11}$	$1.79 \times 10^{11}/10$	$3.9 \times 10^{11}$
A. O. /CdTe/ZnS	$1.59 \times 10^{12}$	$2.26 \times 10^{12}$	—

Table 2 The Characteristics of three passivation films

	击穿场强 ( $\text{V}/\text{cm}$ )	介电常数	时间稳定性	淀积温度	黏附性
CdTe/ZnS	$1 \times 10^6$	10.6	好	较低	良好
ZnS 膜	$\geq 5 \times 10^5$	7.45	差	较高	良好
A. O. /CDT/ZnS	$1 \times 10^6$	19.3	—	—	良好

从上表 1 和表 2 可以看出, 在适当的工艺条件下, CdTe/ZnS 复合膜具有最优良的界面电学参数, 具有良好的绝缘、介电性能, 时间稳定性好, 并且 CdTe 的淀积温度也较 ZnS 低, 是碲镉汞红外光伏探测器较为理想的钝化膜。

单层 ZnS 界面呈固定负电荷, 适合于 p 型碲镉汞的表面钝化, 但这种介质膜的时间稳定性值得怀疑。

阳极氧化膜/CdTe/ZnS 三层膜界面呈高密度的固定正电荷, 不适合于光伏器件的钝化。

## 参 考 文 献

- [1] Nemirosky, Y. et. al., Narrow Band Cadmium-Based Components. ed. P. Capper, (EMIS/IEEE), 1994, 284
- [2] Nemirosky, Y. et. al., Metalorganic Chemical Vapor Deposition CdTe Passivation of HgCdTe. Journ. of Elect. Mat., 1995, 24(5), 647
- [3] Bubulac, L. O. et. al., Characterization of CdTe for HgCdTe Surface Passivation. Journ. of Elect. Mat., 1995, 24(9), 1175
- [4] Ariel, V. et. al., Electrical and Structural Properties of Epitaxial CdTe/HgCdTe Interface. Journ. of Elect. Mat., 1995, 24(9), 1169
- [5] Nemirosky, Y. et. al., The Interface of Metalorganic Chemical Vapor Deposition CdTe/HgCdTe. Journ. of Elect. Mat., 1995, 24(9), 1161
- [6] Sarusi, G. et. al., Application of CdTe Epitaxial Layers for Passivation of P-type  $Hg_{0.77}Cd_{0.23}Te$ . J. Appl. Phys., 1992, 71(10), 5070
- [7] Madarasz Frank L., Valence-band Barrier Formation in Graded  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  Heterostructures with a Valence-band Offset Included. J. Appl. Phys., 1989, 66(7), 3082
- [8] Mestechkin, A. et. al., Bake Stability of LW Infrared HgCdTe Photodiodes. Journ. of Elect. Mat., 1995, 24(9), 1183
- [9] Bajaj, J. et. al., Noise (1/f) and Dark Current in MW Infrared PACE-1 HgCdTe Photodiodes. J. Vac. Sci. Technol. 1992, B10(4), 1617
- [10] Koppel, P. and Owens K., Transport Properties of Liquid Phase Epitaxial  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  n/p Structure. J. Appl. Phys., 1990, 67, 6686
- [11] 袁皓心, 碲镉汞 pn 结的漏电机理及表面钝化研究. 中科院上海技术物理研究所博士学位论文. 1988:93
- [12] 陈宜方, 碲镉汞红外探测器介质膜界特性的研究. 中科院上海技术物理研究所博士学位论文. 1985:20

### A Study of Interface Electrical Characteristics for Passivation Films on $Hg_{1-x}Cd_xTe$

Zhang Xinchang, Wang Rongxing

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

#### Abstract

For the first time, by MIS test structure, we have investigated a new type of passivation film CdTe/ZnS for HgCdTe. With proper processing conditions, the interface electrical properties are: the flat band voltage  $V_{fb} \cong 0$ , the fixed charge density  $\sim -4.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , the slow state density  $\sim 5.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , and the interface state density  $\sim 2.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . These results show CdTe/ZnS film is superior to ZnS, and suitable for passivation of HgCdTe PV devices. We have also investigated single layer ZnS and anodic oxide/CdTe/ZnS triple layer film. And set up a measurement system for MIS CV/GV characteristics, including related hardware and software.

**Key words:** HgCdTe, MIS, Passivation film, Interface electrical characteristics.

**张新昌** 男, 1970年7月生, 在读博士生。1993年9月毕业于兰州大学物理系, 获理学学士学位, 同年进入中科院物理研究所攻读硕士学位, 研究碲镉汞红外探测器新型钝化膜, 1996年2月获理学硕士学位。现主要从事碲镉汞低维结构研究。