

长波碲镉汞材料阳极氧化膜/ZnS 界面的电学特性参数

王妮丽^{1,2}, 刘诗嘉¹, 兰添翼¹, 赵水平¹, 李向阳¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:通过碲镉汞阳极氧化膜和磁控溅射 ZnS 膜, 结合 HgCdTe 器件工艺, 成功制备了以阳极氧化膜和磁控溅射 ZnS 双层钝化膜为绝缘层的“长波弱 P”型 HgCdTe MIS 器件. 通过对器件的 $C-V$ 特性实验分析, 获得了长波 HgCdTe 材料的阳极氧化膜/ZnS 界面电学特性参数. 并通过获得的界面参数, 计算了阳极氧化和 ZnS 的双层钝化膜的表面复合速度. 并对 MIS 器件的变温 $C-V$ 特性进行了实验和分析.

关键词:碲镉汞; MIS; 钝化

中图分类号: TN305.7 **文献标识码:** A

Electrical properties of a MIS structure consisting of AOF/ZnS and LWIR HgCdTe film

WANG Ni-Li^{1,2}, LIU Shi-Jia¹, LAN Tian-Yi¹, ZHAO Shui-Ping¹, LI Xiang-Yang¹

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, CHN;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, CHN)

Abstract: The semiconductor-passivating layer interface, as well as the dielectric properties of the passivator, plays an important role in HgCdTe based photoelectric detectors. Anodization is commonly used as a surface passivator for HgCdTe. ZnS is deposited on the AOF (anodic-oxide film) as antireflecting layer. The electrical properties of the interface between AOF/ZnS and LWIR bulk HgCdTe materials were determined by capacitance-voltage ($C-V$) measurements in the frequency range of 10 KHz-10 MHz in the metal insulator semiconductor (MIS) structures. The results showed that the MIS detector could not reach the high frequency level even at frequencies up to 10 MHz in the case where the interfacial state densities were $3.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ q}^{-1} \text{ V}^{-1}$. The fixed charges were $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. The surface recombination velocity at the interface of AOF/ZnS and LWIR HgCdTe was 700cm/s. The variation of $C-V$ properties with temperature has been obtained and analyzed.

Key words: HgCdTe; MIS; passivation

PACS: 73.61. Ga

引言

碲镉汞材料电学性能评价的最好手段是对材料进行霍尔测试和非平衡载流子寿命的测试. 实验表明, 常规的两个温度点 77 K 和 300 K 的霍尔测试并不能很好地表征材料的性质^[1-3]. 近年, 在制备光导

碲镉汞器件的过程中发现, 采用一种传统霍尔测试方法定义的低迁移率的 n 型材料 ($\mu_{77\text{K}} \approx 10^2-10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), 经常会得到性能非常好的器件. 但在对碲镉汞材料进行变温变磁场霍尔测试时, 发现有一种材料在低温下与常规 n 型材料表现不一致. 这种特别的材料在处于中高温阶段时迁移率为负值, 当

收稿日期: 2012-01-05, 修回日期: 2012-07-12

Received date: 2012-01-05, revised date: 2012-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(60907048, 60807037); 上海市自然科学基金(10ZR1434500)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (60907048, 60807037); Natural Science Foundation of Shanghai (10ZR1434500)

作者简介 (Biography): 王妮丽 (1980-), 女, 湖南人, 博士研究生, 主要从事碲镉汞红外光导探测器的研究. E-mail: wangnili@mail.sitp.ac.cn.

温度进一步下降时,迁移率由负值变为正值,也就是由电子导电占优转变为空穴导电占优.据分析,可能这种材料正是国外报道中所提及的 P 型材料.我们将这种材料称之为弱 P 型材料.

通过对材料制备 MIS 器件,并对 MIS 器件进行研究,得到介质膜/MCT 界面电学特性.对光导碲镉汞探测器而言,最主要的钝化手段是通过阳极氧化来制备钝化层.制备方法主要是 HgCdTe 为阳极,室温下在 0.1 M 的 KOH 溶液(90% 乙二醇加 10% 的水)中实行表面钝化.氧化层厚约 80 nm,可在 n 型 HgCdTe 表面形成积累层.因其方法简便,重复性好而广泛用于碲镉汞光导探测器的钝化,性能上佳.但是温度稳定性稍差,一般超过 75℃,固定电荷和表面电导会增加.而 ZnS 由于其光学常数适当,常常生长于阳极氧化层之上,用作 HgCdTe 器件的抗反射层. HgCdTe MIS 器件已经被很多学者研究过^[4-6].另外通过对长波弱 P 型 HgCdTe MIS 器件 C-V 特性研究,获得了长波弱 P 型 HgCdTe 材料的阳极氧化膜/HgCdTe 界面电学特性参数.

1 实验

在长波弱 P 材料表面处理后制备 MIS 器件,通过分析,获得材料表面的界面参数.实验的样品是 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 长波材料,其中 Cd 组分约为 0.219,红外透射光谱测得 77 K 下材料的截止波长 $\lambda_c = 10.89 \mu\text{m}$.先通过范德堡法对样品进行变温变磁场霍尔测试.样品迁移率和载流子浓度随温度的变化见图 1.在温度较高时,测得样品的迁移率为负, N 型载流子占优,在温度进一步下降时,测得样品的迁移率由负变正,霍尔测得的 P 型载流子占主要部分,也就是所说的弱 P 型材料.

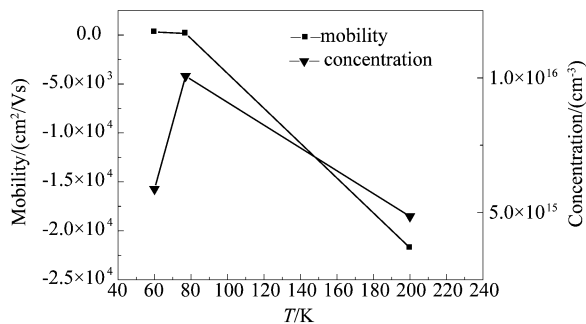


图 1 不同温度下样品的迁移率和电子浓度(磁场为 14000 高斯)

Fig. 1 Mobility and concentration as a function of temperature under a magnetic field of 14000 Gauss

MIS 器件的成品率与 HgCdTe 的介质膜生长厚度有关, ZnS 作为 HgCdTe 的抗反射层,对长波 HgCdTe 而言, ZnS 的厚度需达到 500 nm 以上,才能有抗反射的效果.但是 ZnS 膜厚度越大,导致 MIS 的电容的变化量减小^[7],从而要求测试的精度更高.将样品表面经化学机械抛光后,用 5% 的溴乙醇腐蚀 90 s,尽可能获得完整的 HgCdTe 晶体表面,然后进行阳极氧化和介质膜生长.磁控溅射 ZnS 的厚度为 500 nm;接下来进行光刻栅极和源极,淀积金属 In/Au (栅极的面积为 0.785 mm^2).图 2 为 MIS 器件的基本结构图.

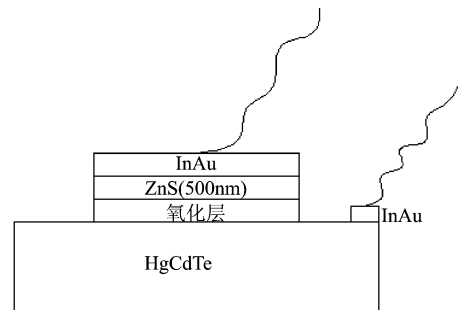


图 2 MIS 器件的基本结构图

Fig. 2 The MIS-structure cross section used in this study

2 实验结果及分析

优良的绝缘性能,是作为绝缘层的钝化层必备的性能.为了确定 ZnS 层的绝缘性能,在器件制备完成后,对器件的电极进行 77 K 下的 I-V 测试.采用 Keithley 236 测量了 MIS 器件的电流电压特性.图 3 为 MIS 器件的 I-V 曲线.

从图 3 可以看出,在电压为 $-10 \sim 10 \text{ V}$ 时,经

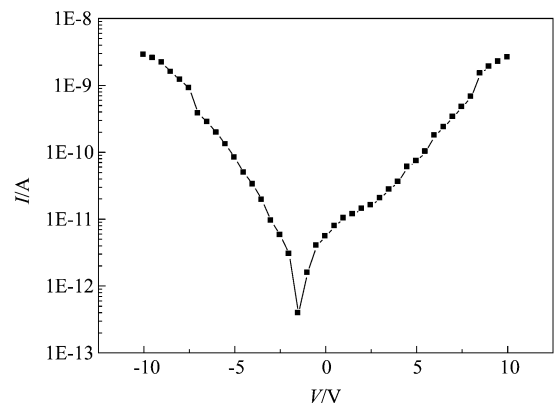


图 3 MIS 器件的 I-V 曲线

Fig. 3 I-V curve of HgCdTe/AOF/ZnS MIS structure

过介质层的电流仅为 10^{-9} A, 说明制备的 MIS 器件的 ZnS 层有良好的绝缘性能, 也满足 MIS 结构的 $C-V$ 测试时漏电流不能过大的要求。

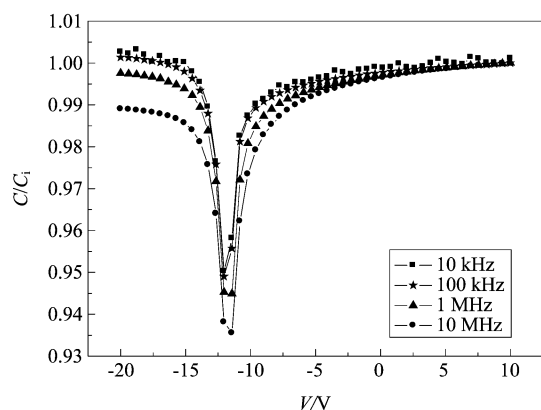


图4 MIS 器件的不同频率下的 $C-V$ 曲线
Fig. 4 $C-V$ curves of HgCdTe/AOF/ZnS MIS structure at different frequencies from 10 KHz to 10 MHz

用 HP4194A Multi-Frequency LCR Meter 测量了在 77 K 不同频率下长波 HgCdTe 材料的 MIS 器件 $C-V$ 曲线. 对同一个 MIS 器件在 50 Hz 和 5 MHz 进行了变温的 $C-V$ 测试, 结果如图 4 所示. 随着温度升高, 电容的变化量减少, 并且 $C-V$ 曲线向负压方向移动. 从图 4 可以看出, $C-V$ 曲线在 10 MHz 也没有完全达到高频.

由于 $C-V$ 曲线主要受到界面态和氧化物电荷的影响, 所以结合界面态等对结果进行分析. 很多方法来测量界面态密度, 如高低频 $C-V$ 特性法, $C-V$ 特性低温法, 热激电流与热激电容法等. 然而其中比较方便、常用而且成熟的方法是高低频 $C-V$ 特性法. 这里采用高低频 $C-V$ 特性法, 通过计算得到介质层与半导体界面的电学性质.

采用高低频电容法计算界面态密度. 栅面积为 $7.85 \times 10^{-7} \text{ m}^2$, 硫化锌厚度为 500 nm, 绝缘层单位面积电容为 $C_i = 1.51 \times 10^{-4} \text{ F/m}^2$. ZnS 材料的相对介电常数为取 8.5.

对于低频测量, MIS 器件单位面积电容用 C_{LF} 表示, C_s 为半导体耗尽层单位面积电容, C_{it} 为与界面陷阱有关的单位面积电容. 用高频测量时, 与界面态有关的电容跟不上信号的变化, 可以认为 C_{it} 为零. 高频测量的 MIS 器件单位面积电容用 C_{HF} 表示. 根据高低频电容的表达式(1)和(2)式, 运用式(3), 可以得到界面态密度 N_{it} [4].

$$\frac{1}{C_{\text{LF}}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_s + C_{\text{it}}}, \quad (1)$$

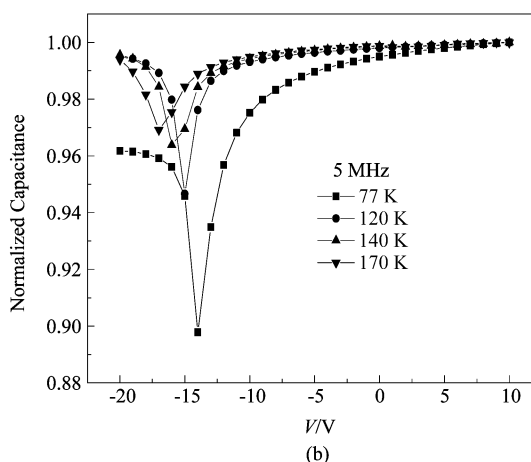
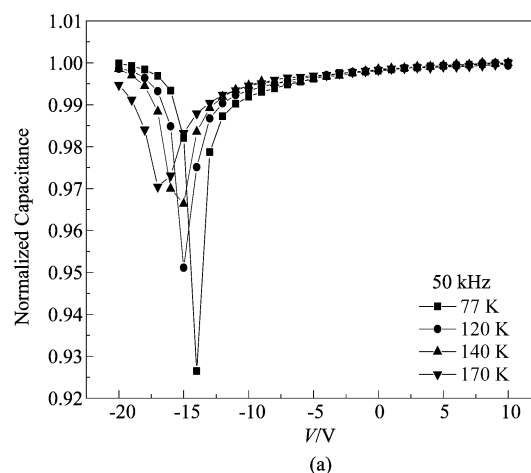


图5 MIS 器件在不同温度的 $C-V$ 曲线 (a) 50 kHz, (b) 5 MHz

Fig. 5 $C-V$ curves of MIS structure at different temperature measured at (a) 50 Hz, and (b) 5 MHz

$$\frac{1}{C_{\text{HF}}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_s}, \quad (2)$$

$$N_{\text{it}} = \frac{C_{\text{it}}}{q^2} = \frac{1}{q^2} \left[\left(\frac{1}{C_{\text{LF}}} - \frac{1}{C_i} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{\text{HF}}} - \frac{1}{C_i} \right)^{-1} \right]. \quad (3)$$

根据高低频测量结果计算得到 N_{it} 为 $3.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ q}^{-1} \text{ V}^{-1}$. 这个结果与文献[5]中报道的阳极氧化层与 HgCdTe 材料的界面快态密度为 $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ q}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 相比, 高出一个量级. 碲镉汞 MIS 器件在 10 MHz 下也很难达到高频的原因, 可能是因为界面态密度较高, 需要额外的电荷填充陷阱, 使得在恒定电压下得表面势减少, 导致空间电荷层宽度减少, 从而引起电容的相应增加, 结果使得高频时的电容接近于低频值. 也可能是因为界面态密度较高, 从而造成长波碲镉汞严重的少子隧道电流 [6], 使高频时的电容接近于低频值. 因为高频 $C-V$ 曲线没有完全达到高频, 利用高频 $C-V$ 曲线耗尽区平直部分的延长线

与横轴坐标的交点处所对应的电压作为平带电压的实验值,求得平带电压 $V_{FB} = -11$ V. 平带电压和半导体中的固定表面电荷存在一定的关系^[4],如下式所示.

$$V_{FB} = V_{ms} - \frac{Q_{fc}}{C_i}, \quad (4)$$

$$N_{fc} = \frac{Q_{fc}}{q} = \frac{C_i}{q}(V_{ms} - V_{FB}), \quad (5)$$

其中 V_{ms} 为金属和半导体的功函数差,假设 $V_{ms} = 0$, 那么根据上面的式(4)、式(5)可以得到表面固定电荷为 $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. 由于表面固定电荷比较大,导致 MIS 器件的平带电压偏大. 由于表面固定电荷偏大会导致器件的表面电导增加,从而影响器件的性能,因此需要改进以阳极氧化/ZnS 对器件进行钝化的方法.

根据界面态密度,又可以得到 77 K 下表面复合速度. 根据文献[9]中表面复合速度 S 的公式,可以得到最大的表面复合速度.

$$S_{\max} = \frac{\sqrt{\sigma_+ \sigma_-} V_T N_{it} (n_0 + p_0)}{2n_i \left[1 + \cosh\left(\frac{E_F - E_T}{k_B T} - \frac{1}{2} \ln(\sigma_+ \sigma_-)\right) \right]}, \quad (6)$$

其中 V_T 为 HgCdTe 中电子的热速度, $V_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}}$, σ_+ 和 σ_- 分别为空穴和电子的俘获截面. n_0 和 p_0 分别为电子和空穴的浓度, n_i 为 HgCdTe 的本征载流子浓度, E_F 为费米能级, E_T 为缺陷能级, k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. m_e 为电子质量. 假定 $\sigma_+ = \sigma_- = 10^{16} \text{ cm}^2$, $E_T - E_i = 21 \text{ meV}$. 根据式(6),计算得到最大的表面复合速度为 700 cm/s. 这个表面复合速度对 HgCdTe 器件来说,还是比较大,应该对阳极氧化的方法继续改进.

在变温 $C-V$ 测量中,随温度升高,电容变化量降低, $C-V$ 曲线向负电压方向移动. 由于 MIS 器件的电容与半导体材料、介质和界面电荷密度等都有关系,随温度的升高,半导体耗尽层电容减小,导致 $C-V$ 曲线向上移动. 由于 ZnS 的介电常数随温度变化不大,所以 $C-V$ 曲线向负电压方向移动可能是受到界面电荷密度随温度的变化的影响所致,而且根据实验结果,由于平带电压向负电压方向移动,说明界面电荷密度随温度的升高而变大. 但是具体的原理还需要进一步实验和分析.

3 结论

通过制备长波弱 P 型 HgCdTe 材料 MIS 器件,

并对 MIS 器件的 $C-V$ 特性进行测量,发现长波碲镉汞 MIS 器件在 10 MHz 下也很难达到高频,主要是因为界面态密度很高,使长波 HgCdTe 存在较大的少子隧道电流. 并通过对 MIS 器件进行分析,获得了长波弱 P 型 HgCdTe 材料和阳极氧化/ZnS 膜的界面电学参数, HgCdTe 和阳极氧化/ZnS 膜间的界面态密度达到 $3.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ q}^{-1} \text{ V}^{-1}$, 表面固定电荷为 $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. 计算得到表面最大的复合速度为 700 cm/s. 变温 $C-V$ 的测量中,随温度升高,电容变化量减少, $C-V$ 曲线向上移动的原因是因为半导体耗尽层电容随温度升高而减小. 温度升高, $C-V$ 曲线向负电压方向移动的原因可能是因为界面电荷随温度的变化所致,具体原因还需要进一步分析.

REFERENCES

- [1] Zhang K F, Lin X C, Zhang L P, *et al.* Study of mobility spectra of slight p-type and low mobility n-type bulk HgCdTe materials [J]. *Infrared*, 2011, **32**(6):1.
- [2] Schmit J, Kruse P, Stelzer E. Development of a 0.1eV Bandgap Semiconductor at the Honeywell Research Center (1959-1985) [J]. *Proc. of SPIE*. **7298**:72982R1-13.
- [3] Bratt P R, Johnson S M, Rhiger D R, *et al.* Historical perspectives on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems [J]. *Proc. of SPIE*. **7298**: 72982U1-35.
- [4] Jung Y C, Yoon S J, Suh S H. *et al.* The effect of ammonium sulfide treatment on interfacial properties in ZnS/HgCdTe heterostructure [J]. *J Electroceram*, 2006, **17**: 1041.
- [5] Voitsekhovskii A V, Nesmelov S N, Dzyadukh S M. The influence of resistance of the epitaxial-film volume on the capacity-voltage characteristics of the HgCdTe/AOF and HgCdTe/SiO₂/Si₃N₄ MIS structures [J]. *Russian Physics Journal*, 2005, **48**(6):584.
- [6] ZHANG Xin-Chang, ZHANG Qin-Yao, XU Zhen, *et al.* Study of surface properties of HgCdTe passivated with CdTe/ZnS film [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (张新昌, 张勤耀, 徐震, 等, CdTe/ZnS 复合钝化膜的界面电学特性研究, 红外与毫米波学报), 1996, **15**(6): 417.
- [7] Sze S M, Kwok K N. *Physics of semiconductor devices* [M]. Xi'an Jiaotong University Press, (施敏 半导体器件物理 第三版 西安交通大学出版社) 2008.
- [8] Nemirovsky Y. Bahir G, Passivation of mercury cadmium telluride surfaces [J], *J. Vac. Sci. Technol.* 1989, **A7**(2):450.
- [9] CHU Jun-Hao, *Narrow bandgap semiconductor physics* [M]. Beijing: Science Press, (褚君浩 窄禁带半导体物理 科学出版社) 2005.
- [10] Lopes V C, Syllaios A J, Chen M C. Minority carrier lifetime in mercury cadmium telluride [J], *Semicond. Sci. Technol.* 1993, **8**: 824.