

文章编号: 1672-8785(2012)03-0001-08

碲镉汞材料表面钝化研究的发展(上)

王忆锋 刘黎明 孙祥乐 陈 燕

(昆明物理研究所, 云南昆明 650223)

摘 要: 碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, MCT) 材料的表面钝化被认为是光导和光伏探测器制备中的关键步骤之一。实用的 MCT 器件需要稳定且可重复生产的钝化表面和符合器件性能要求的界面及表面势。通过对近年来的部分英语文献进行归纳分析, 介绍了 MCT 表面钝化研究的进展。描述了 MCT 钝化的基本概念。讨论了部分 MCT 钝化膜的生长方法、界面性质和参数。

关键词: 碲镉汞; 红外探测器; 表面钝化; 表面处理

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.03.001

Research Progress of Surface Passivation of Mercury Cadmium Telluride Materials

WANG Yi-feng, LIU Li-ming, SUN Xiang-le, CHEN Yan

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: The surface passivation of Mercury Cadmium Telluride (MCT) materials is one of the crucial steps for fabricating photoconductive and photovoltaic detectors. Practical MCT devices need stable and reproducible passivated surfaces and the surface potentials which meet their performance requirements. The research progress of the surface passivation of MCT materials is presented. The basic concepts of the passivation of MCT materials are described. The growth methods, interface properties and parameters of some passivation layers are discussed.

Key words: mercury cadmium telluride; infrared detector; surface passivation; surface treatment

0 引言

迄今为止, 在短波 (SWIR, $1 \sim 3 \mu\text{m}$)、中波 (MWIR, $3 \sim 5 \mu\text{m}$)、长波 (LWIR, $8 \sim 12 \mu\text{m}$) 和甚长波 (VLWIR, $12 \sim 25 \mu\text{m}$) 等各个红外波段, 碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 以下简称为 MCT, 其中 x 为 Cd 的组分) 均为主流的红外探测器材料。

MCT 器件有光导和光伏之分。表面钝化对于 MCT 器件的性能具有很大影响^[1], 它是 MCT 器件制备的关键步骤之一^[2], 多年来已经得到

了人们不断的深入分析和探讨。本文从基本概念出发, 主要以英语文献为背景, 介绍 MCT 材料表面钝化研究的发展状况。

1 MCT 表面钝化的一般性描述

MCT 钝化属于表面处理工艺, 其所成薄膜被称为钝化膜。钝化膜制备方法可以分为湿法工艺和干法工艺两类。其中, 湿法工艺主要是化学或电化学方法^[3-9], 如阳极氧化、阳极硫化和阳极氟化^[8]等; 干法工艺可以用各种汽相

收稿日期: 2011-12-05

作者简介: 王忆锋 (1963-), 男, 湖南零陵人, 工学士, 高级工程师, 主要从事器件仿真研究。

E-mail: wangyifeng63@sina.com

沉积工艺来完成,如热蒸发^[10-11]、电子束蒸发^[12-13]或者射频溅射、氧等离子体^[14-15]、氢等离子体^[16-20]、光化学汽相沉积^[12,21-22]、脉冲激光沉积、等离子体化学汽相沉积和金属有机化学汽相沉积^[23]等。在等离子体化学汽相沉积方法中,所用电源可以是直流电源,也可以是交流电源。若改用微波电源并利用磁场进一步对等离子体反应进行有效控制,则会构成电子回旋共振等离子体沉积法。该方法可以更好地调

节和控制沉积薄膜的微结构及组分。

从几何结构形式上来说,钝化膜可以分为单层膜和双层膜两类(见图1(a)和图1(b))。当半导体材料置于空气中时,其表面会形成极薄的氧化层。例如,在Si材料上制备金属电极时,金属/Si界面上的自生氧化层的厚度在0.5~1.5 nm ($1\text{ nm}=10^{-7}\text{ cm}$, $1\text{ Å}=10^{-8}\text{ cm}=0.1\text{ nm}$)之间。我们不妨将其称为自(然)生(成)的氧化层(见图1(c)),以区别于钝化制备的原生氧化层。

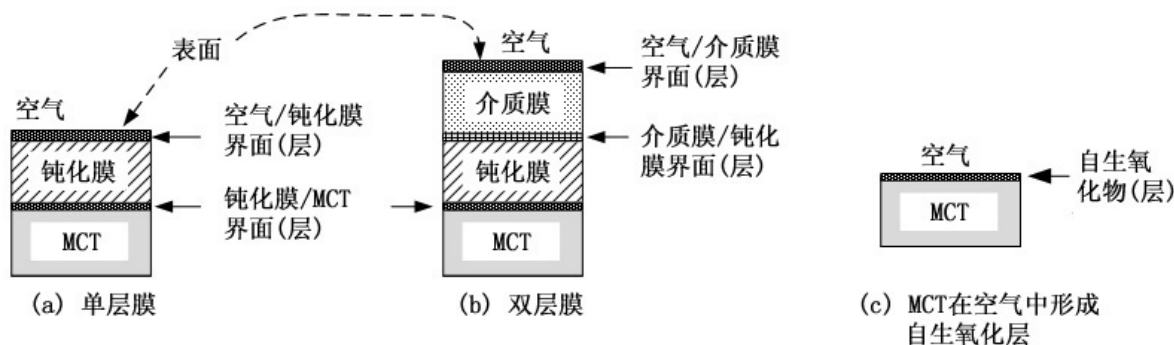


图1 MCT钝化膜的结构形式

在图1中,最上面一层材料与空气的接触面被定义为表面(层);两种不同材料之间的接触面被称为界面(层)。从文献中可以看到,“表面”和“界面”这两个术语有时是混用的。界面层一般由相关元素的原子相互扩散而成。因为有一个扩散距离或厚度,所以界面层是一个三维立体(cm^{-3})的空间概念。而在分析电荷等参量时,又可把两种材料的接触面当成一个没有厚度的平面即界面来处理,这时所用的是面积量纲(cm^{-2})。例如,先在 H_2O_2 电解液中生长一层阳极氧化层,然后再蒸发一层ZnS;经测量发现,在ZnS与阳极氧化层之间有一个厚15 nm的ZnO界面层;ZnO的形成是由于阳极氧化层表面吸收的Zn原子与ZnS蒸发的初始阶段中从氧化层表面扩散出去的O原子之间的化学反应所致^[4]。文献[24]报道,在化学刻蚀的MCT材料上沉积ZnS,将会导致Zn扩散到半导体内,形成一个由四元合金 $\text{Zn}_{1-y}(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_y\text{Te}$ 构成的界面层(其中组分呈梯度变化)。X射线光电子能谱(XPS)的深度剖面分析显示,合金的y值快

速上升到约0.7,然后非常缓慢地增加到1;在ZnS/MCT界面上,Cd/Hg的比值为常数,表明在整个界面上合金的x值为常数。

单层膜可以用湿法阳极工艺产生的原生层,如氧化物、硫化物和氟化物^[7-8]等。一个厚度约为20 Å的原生层已可控制表面电势^[25]。考虑到工艺损耗,要求原生层的厚度在200~300 Å之间^[1]。用湿法电化学工艺形成的原生层存在两个问题^[25]:一是需要一个导电衬底;二是较厚的原生层呈多孔状,不能粘附在衬底上。

单层膜还可以是用沉积工艺产生的介质层,如ZnS^[4,6,11,13,20-21,26-28]、CdS^[9,29]、ZnTe、 SiO_2 、 Si_3N_4 ^[12]、CdTe^[4-6,10,17,23,30-35]、CdZnTe和聚合物等。近年来,CdZnTe使用得比较多^[25]。根据半导体理论,pn结有同质结和异质结之分;由组分值x不同的MCT材料构成的pn结也归于异质结。因为CdTe相当于x=1的MCT,所以用CdTe钝化由MCT构成的CdTe/MCT结构,即相当于一个异质pn结,而这种异质结又可分为同型异质结(如p型CdTe/p型MCT^[32-33])和异

型异质结(如 p 型 CdTe/n 型 MCT^[31,33])。既然是一个结,其电学特性也就可以通过经典的 IV 曲线测量来反映^[13,19,21,26-27,35-36]。从带隙的角度来看,用 II-VI 族化合物钝化 MCT,相当于是在窄带隙材料的上面覆盖一层宽带隙材料^[36],比如 n 型 MCT(x=0.31)/n 型 MCT(x=0.22)。这时,即使界面复合速率较高,也不会对器件的性能造成明显影响;或者将窄带隙材料夹在两层宽带隙的中间,使宽带隙半导体对多数载流子和少数载流子均可构成势垒。这种结构经常可以得到优异的钝化性能^[1]。文献[30-33]对 CdTe/MCT 界面的性质进行了数值建模研究。

双层膜则是在原生层上再沉积一层较厚的介质膜^[4,9,17,26-27],这样可以实现对(有或没有原生层的)界面的保护^[25],使其免受或者少受环境条件的影响,如 ZnS/原生氧化物^[4,21]和 ZnS/CdTe^[26-28]等。文献[26]比较了分别用 ZnS 单层膜和 ZnS/CdTe 双层膜对 MCT 光伏器件进行钝化的效果。结果表明,双层钝化具有较好的性能。

一般说来,MCT 钝化膜应该满足以下要求^[12]:

(1) 钝化膜应是良好的绝缘体,并且与 MCT 的黏附性好;

(2) 在非气密情况下,钝化膜的性能对于大气条件应该是稳定的,而且不会随时间变化;

(3) 不受器件制备工艺过程中所用化学物质的侵蚀;

(4) 必须是足够致密的非针孔状结构^[24],以使大气气体成分无法侵蚀 MCT;

(5) 界面的电学性质必须不容易受到影响,以避免使探测器的性能发生不可接受的衰减。

当然,要满足上述要求可能并不容易。由于 MCT 材料存在固有的脆弱性,主要有下面两点困难^[12],而且这两点均与 Hg 原子有关。

(1) Hg 原子不能被能量较高的离子碰撞。即使是 1 keV 左右的低离子能量,也会把 Hg 原子溅射出来,使第一个原子层的化学组分发生明显改变,从而形成电活性缺陷。而沉积就是一个

外来离子与 MCT 晶格碰撞的过程。因此很自然的一个想法就是尽量选用低能离子。例如,使用 SiH₄ 和 N₂ 的混合气体,并通过电子回旋共振等离子体沉积法沉积 SiN_x 薄膜。由于轰击到 MCT 表面的离子的动能小于 20 eV,该过程对于 MCT 表面几乎没有什么损伤^[12]。使用 SiN_x 作为钝化膜可以获得高性能的 MCT 光电二极管。

(2) MCT 不能过于受热。当温度达到 50 ℃ 时,MCT 中的 Hg 原子便会逸出。在真空/100~200 ℃ 温度下,Hg 原子只需几分钟便可从表面扩散出来;在真空/室温下,Hg 耗尽也会以一个较慢的速率发生。光化学汽相沉积生长工艺不会在钝化膜/MCT 界面上引起 Hg 耗尽^[22]。由于 MCT 对温度的敏感性,任何高温钝化工艺——例如 Si 工艺中常用的热氧化(标准氧化温度在 80~100 ℃ 之间)——都必须被排除在外。近室温处理所需要的温度在 80~100 ℃ 之间^[12]。文献[16]研究了在近室温下用等离子体辅助原子层沉积方法制备 Al₂O₃ 膜的情况。文献[21]将沉积工艺的温度限制在 90 ℃ 以下。文献[14]报道,通过一个射频源(功率为 20~200 W)在 13.5 MHz 频率下产生的氧等离子体的温度小于 50 ℃。在较低的等离子体功率(约 30 W)和中等偏压(40~90 V)下,可以获得最佳的界面性能。这既可以避免样品受热,同时也可降低由于电子和离子轰击造成的表面损伤。实现的平均生长速率约为 20~30 Å/min。台面型异质结可以有效地降低小尺寸光电二极管中的热生漏电流,但是对台面侧壁进行钝化在技术上还存在困难,如果不能优化解决这个问题,将会导致反偏漏电流并影响均匀性。文献[37-38]研究了侧壁钝化问题。

钝化膜表面质量可用俄歇电子能谱^[21]、二次离子质谱、扫描电子显微术^[16]、X 射线衍射^[6,9]、原子力显微镜^[6]、透射电子显微术^[4]、X 射线光电子能谱^[4,34]和椭偏仪等测试手段进行分析。其中,椭偏仪用于测量钝化膜的厚度及折射率。可以用来表征钝化膜的电学性能的参数包括电容-电压(CV)特性^[5,10-11,21,29,39]、电流

- 电压 (IV) 特性^[13,19,21,26-27,35-36]、电阻-电压 (RV) 特性^[28]、噪声^[26,28,40]、漏电流^[19,35]、暗电流^[19,26,28,35]、光导寿命、霍尔效应^[23]和光电磁效应^[23]等。

2 MCT 的表面特点

理想半导体又被称为本征半导体,它是一种具有理想的周期性势(能)函数并且在一定程度上是无限大小的完美单晶材料。MCT 属于闪锌矿晶体结构,如图 2 所示(该图是基于文献[41]所述方法画出的)。从 MCT 晶格的空间结构上来看, Hg 或 Cd 在第一层, Te 在第二层。设想将一块无穷大的 MCT 晶体以这样的切法分为两

块。其中,第 I 块的第一个原子层(即表面 I)全部为 Hg 或 Cd 原子;第 II 块的第一个原子层(即表面 II)全部为 Te 原子;表面处的 Hg-Te 键及 Cd-Te 键被打断(称之为自由悬挂键或表面悬挂键,简称悬挂键)。文献[15]报道, MBE/MCT 经等离子体氧化后,较多的 Hg 耗尽可以进一步打断 Hg-Te 键。理论计算表明^[34],在以溴为基础的 MCT 表面刻蚀过程中容易产生 Te 原子。Te 原子层可以通过与肼发生化学反应形成脆弱的 H_2Te 来消除。文献[42]报道, MCT 表面经溴刻蚀后留下的氧化物和 Te 可以通过原子态氢来消除。随着表面附近的 Hg 和 Te 被耗尽,后续外延生长的单晶 CdTe 就会具有光滑的表面。

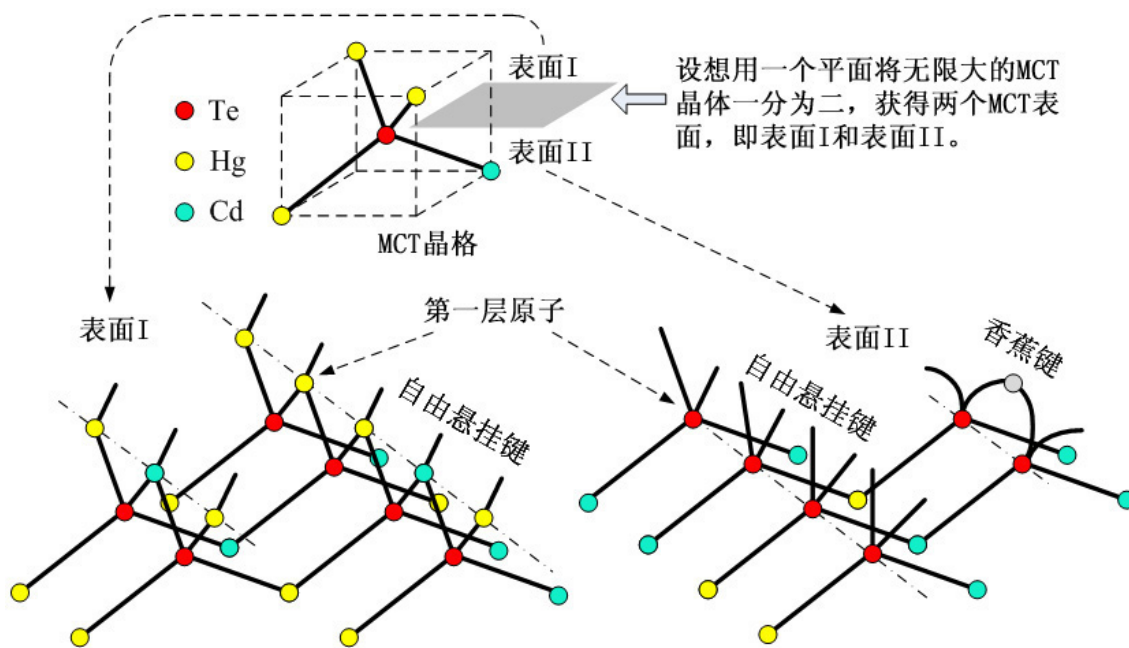


图 2 将一块理想的 MCT 晶体一分为二, 形成两个表面

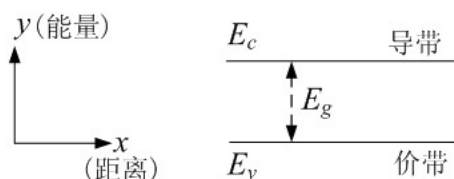
悬挂键之间的结合被称为香蕉键,如图 2 所示。香蕉键是一种更稳定的状态,换言之,它对器件的性能没有什么影响,因而较少提及。实际晶体常常具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质,这种性质被称为晶体的解理性,相应的晶面被称为解理面。劈裂产生的应力经常会引起 Hg 原子的迁移,从而导致 MCT 表面的化学计量比发生变化。

悬挂键可吸附外界离子而引入电荷,同时形

成一个表面层。对于带电的情况,该表面层同时又是一个空间电荷层。对于表面 I 来说, Hg 或 Cd 原子的悬挂键将会吸附阴离子,空间电荷层呈负电;对于表面 II 来说, Te 原子的悬挂键将会吸附阳离子,空间电荷层呈正电。因为 MCT 材料本身或为 p 型或为 n 型,所以表面空间电荷层的导电类型可能会与 MCT 体内的导电类型相同,也可能会相反;若相反则称之为表面反型层,反之则称为表面积累层。此外还有一种情

况, 即表面吸附有产生反型层的离子, 但由于电荷量较少, 尚不足以形成反型层, 而是会形成与 pn 结过渡区正好相同的载流子耗尽区 (将这种状态的表面层称为表面耗尽层)。MCT 属于窄带隙 (0.1 ~ 0.25 eV) 半导体材料。小于 100 meV 的表面势即可使表面积累、耗尽或反型^[1]。对于基于 pn 结的光伏器件来说, 反型即意味着光伏效应变成了光导效应, 从而导致光伏器件失效。因此, 控制 MCT 器件的表面势具有重要意义, 这就是 MCT 表面钝化需要完成的任务之一。

如果作进一步细分, 在反型过程中将会经历某一点。此时从量值上来看, 电子浓度和空穴浓度相等, 呈现为电中性, 即在电学意义上具有类似本征半导体的特征。



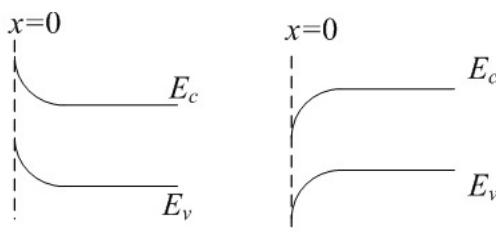
(a) 本征半导体常数或零势能形成平(能)带

3 半导体表面的平带条件与电荷

半导体中的电子运动满足薛定谔方程。一维定态薛定谔波动方程为

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m[E - U(x)]}{h^2}\varphi = 0 \quad (1)$$

式中, $\varphi(x)$ 为波函数, h 为普朗克常数, m 为粒子质量, E 为粒子能量。理想晶体的势函数 $U(x)$ 是一个与坐标无关的常数, 这时通过求解式 (1) 可以得到图 3(a) 所示的简化形式的能带模型。其中, E_c 为导带, E_v 为价带, 两者之间的距离被称为带隙 $E_g (= E_c - E_v)$ 。取 y 方向为粒子能量轴, x 方向为位置轴。



(b) 半导体不等于零的表面势能使能带弯曲

图 3 平带与半导体表面的能带弯曲

根据泊松方程, (电) 势能函数 $U(x)$ 与电荷密度 ρ 之间存在以下关系:

$$\frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2)$$

式中, $\epsilon_0 (= 8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1})$ 为真空介电常数, ϵ_r 为半导体材料的相对介电常数, ρ 为面电荷密度 (量纲为 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)。库仑 (C) 是一个电容量纲。钝化中一般不使用库仑, 而是用单位面积上的电子个数 ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-2}$, “个”一般略去) 即电荷数来表示。通过在钝化膜上设置一个金属电极构成的金属-绝缘体-半导体 (MIS) 结构就是一个电容器, 如图 4 所示。测出其电容大小 ($\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$), 再除以电子电荷量 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), 即可得到电荷数。

由式 (2) 可知, 当电势函数 $U(x)$ 为常数时, 必有 $\rho = 0$, 即没有电荷存在。因为电荷是电场之源, 所以相应的电势为零电势。这时的 E_c 和

E_v 与位置坐标 x 无关, 呈现为两条直线, 这就是所谓的平(能)带条件 (Flatband Condition)^[12]。平带属于理想情况, 这时表面漏电流最小, 光电二极管的性能最好^[25]。光化学汽相沉积法可以用于制备满足平带条件的 SiO_2/MCT 界面^[12]。理论计算表明, 在 ZnS/CdTe 结构中, ZnS 的介电性可以改善 CdTe/MCT 界面的平带条件。

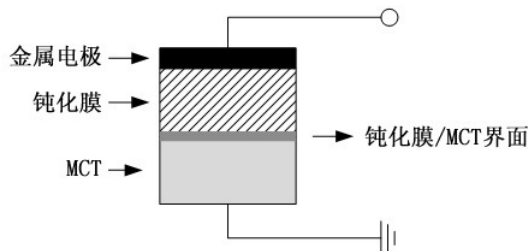


图 4 钝化膜 /MCT 加上金属电极后构成 MIS 电容器

另一方面, 从式 (2) 中可以看出, 只要有电

荷存在, 即 $\rho \neq 0$, 则必有电势函数 $U(x) \neq 0$ 。这时, 从薛定谔方程导出的 E_c 和 E_v 将会变成位置 x 的函数, 不再呈现为直线, 而是成为曲线即出现弯曲 (一般称之为“能带弯曲”)。能带可能向上弯曲, 也可能向下弯曲, 如图 3(b) 所示。从无水溶液中生长出的阳极氟化物薄膜经退火处理后性能稳定。在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 能带弯曲变化可以忽略不计。对于氟化物 / 氧化物的情况, 能带弯曲的程度将会随着阳极氧化物所占比例的上升而增加^[12]。为了使半导体内不发生能带弯曲所加的栅压或偏置电压被称为平带电压^[4], 此时净空间电荷为零。在阳极氟化工艺中, 平带电压依赖于离子浓度比 ($\text{F}^-:\text{OH}^-$)、电流密度以及阳极氟化的最终电压^[12]。

能带弯曲的原因在于材料表面产生了电荷。悬挂键对于外界离子的吸附、与金属电极的接触和外加电场等都可能引入电荷。钝化主要关注的是悬挂键, 即通过使悬挂键饱和、活性降低、减弱或者迟钝, 并使其不形成或者尽量少形成电荷, 以满足平带条件。

几乎未吸附其他气体分子的表面被称为清洁表面。文献 [10] 报道, 利用热蒸发在 MOCVD/MCT($x=0.23$) 上沉积 CdTe 后发现, 当沉积速率约为 $0.2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 效果最佳。但是在这一极慢的沉积速率下, 来自真空腔室中残余气体的无意玷污可能会进入薄膜, 因此对于足够洁净的膜层来说, 超高真空环境下的蒸发是必须进行的。

CdTe/MCT 异质结构的钝化性质可以通过能带建模来预测^[30-33]。具体算例有突变及梯度变化的 p 型 CdTe/n 型 MCT^[31,33] 和同质的 p 型 CdTe/p 型 MCT^[32-33], 其分析中包括了价带偏移及界面电荷对于表面电势的影响。

4 MCT 表面的氧化

图 2 只是一种示意性描述, 实际上也很难把 MCT 平面切得非常精准。在切断晶体时, 在应力的作用下, 晶体的上半部分原子相对于下半部分原子会相对移动。这种相对移动被称为滑

移, 产生滑移的原子面被称为滑移面。在高真空中将半导体单晶劈裂时, 无论采用什么样的切断方法, 晶体都会沿滑移面的路线断裂, 所以断裂面 (即表面) 必然由几种晶面组成。这意味着在 MCT 表面上, Hg、Cd 和 Te 三种元素很可能均有存在, 只是相互之间的数量比例不同罢了。相应地, MCT 表面氧化后生成的氧化物中将会含有这三种元素。例如, 用光化学汽相沉积法生长的氧化物是多晶 $(\text{Hg,Cd})\text{TeO}_3$ 和 $(\text{Hg,Cd})\text{TeO}_5$ 的混合物。

在超高真空环境中 (例如 MBE), MCT 表面就不存在被氧化的问题。从概念上来说, 只要离开超高真空环境, MCT 表面总会存在一个自生氧化层。MCT 表面用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 硫化处理后, 可以阻止自生氧化层的形成^[11]。自生氧化层不足以使 MCT 表面自动被钝化, 所产生的表面除了几乎没有 Hg 原子之外, 还会形成内含 Cd 的 Te 氧化络合物。因此, 在自生氧化层表面上, Cd 的含量看起来会有所上升^[1]。由于自生氧化层的功效不足以满足钝化要求, 于是又衍生出了专门生成原生氧化物的各种氧化工艺。其中, 人们对用电化学阳极氧化生长原生氧化物的方法研究得较为深入, 该方法已经成为 MCT 表面钝化的一种成熟技术^[12]。

文献 [3] 报道, 对于 MCT 光导器件, 可将晶片浸入铁氰化钾和氢氧化钾的含水溶液中并利用化学氧化过程生长原生氧化物的方法来进行有效钝化。以不同的浓度溶解这两种化学制品, 可以实现不同的氧化速率。由于 MCT 各组成元素在化学活性上的差异, 不可能在不产生缺陷的同时生长阳极氧化物。即使做到这一点, MCT 与钝化物之间的化学反应也是一个问题。MCT 中的平衡反应会使得 Hg 氧化物减少, Te 氧化 (对于 Cd 可能也有类似情况)。因此, 钝化膜中的 Hg 氧化物在热力学上是不稳定的, 这样一个过程显然会使界面区域中形成带电缺陷。氧化物中 Hg 的不稳定也会影响阳极氧化光伏器件的长期稳定性。

MCT 表面用溴甲醇处理后, 随着 MCT 表面上 Hg 和 Cd 的耗尽, 会留下一个被激活的 Te 原子层。其中有大量的 Te 悬挂键 (这一点可以从图

2 中看出, 即削去第一层的 Hg 或 Cd 原子后, 第二层的 Te 原子会带上悬挂键), 最终会在 MCT 表面上出现空气生成的碲氧化物 (TeO_2)。MCT 表面用溴甘醇处理后, 可以仅留下几个“中性”的原生氧化层。

用光化学汽相沉积法在 MCT 上生长 SiO_2 。在 SiO_2 沉积之前, 表面预处理已经使其存在一层厚度约为 $10 \sim 20 \text{ \AA}$ 的主要由碲氧化物构成的薄膜。但是在沉积 SiO_2 之后, 俄歇电子能谱的深度剖面并没有显示 SiO_2/MCT 界面处有任何碲氧化物存在。这一事实也许表明, 氧化物可能由于其自身的减少而被去除, 或者是在沉积过程中由于引入 SiO_2 薄膜而被去除^[12]。另外, 氧化物可以用化学与原位电化学刻蚀的组合^[9]、原子态氢^[42]和硫化^[11]等途径去除。在阳极氟化过程中, 电解液(氟化钾 + 甘醇)中羟基离子的存在除了会形成阳极氟化物之外, 还会形成阳极氧化物; 对氧化物所占比例的控制可以通过加入氢氧化钾和调节羟基离子浓度来实现; 如果氢氧化钾的浓度增加到 0.05 摩尔, 便可以阻止阳极氧化膜的形成^[12]。

5 MCT 钝化膜的固定电荷

钝化膜内有固定电荷和可动电荷。所谓固定是指其不容易漂移。固定电荷 Q_F 有正负之分, 它对暗电流的影响主要取决于其极性^[12]。在用磁控溅射生长时, 较高的压力可以减少固定正电荷。固定电荷可能会引起 MCT 的累积、耗尽或反型, 导致表面漏电流增加。与固定电荷相对应的是可动电荷, 其扩散系数和迁移率均很大, 受电场和温度的作用能够在钝化膜内漂移, 对器件性能的影响显著。

平带条件要求将 MCT 表面电势保持为零或者接近于零^[12]。因为电势是由电荷产生的, 所以能带的弯曲程度可以通过控制电荷密度来调节。更具体地说, 就是控制钝化膜单位面积上的固定电荷数量 Q_F 。若 $Q_F = 0$, 表面电势自然为零, 这是理想情况; 如果表面电荷数在一定范围内, 例如 $Q_F \approx 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ^[12], 那么可以认为

表面电势接近于零(这时称为近平带条件)。为了获得近平带条件, 需要仔细控制生长过程和实现良好的表面处理^[11]。如果在阳极氧化之前先作刻蚀处理, 那么 $\text{MCT}(x=0.3)$ 的固定正电荷可以再降低一个数量级; 但是同样的工艺对于 $\text{MCT}(x=0.2)$ 的固定电荷几乎没有什么影响。这些结果表明, 阳极氧化之前的半导体表面的结构和组分对于 MCT 的电学性质具有直接影响。等离子体阳极氧化形成的氧化物的介电常数和介电强度均较小, 最适合用于表面处理。

在湿法工艺中, 对于含水溶液, 利用高电流密度 ($> 400 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 可以实现近平带条件; 但是对于氟化膜, 在无水溶液中即使在低电流密度 (约 $130 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下也能获得同样的效果。如果用浓度大于 0.05 M 的氢氧化钾抑制氧化物的生长, 那么 Q_F 可以增加至约 10^{12} cm^{-2} 。因此, 利用这一系统生长氟化-氧化物, 在满足平带条件的整个范围内, 可以将 n 型 MCT 表面电荷的累积程度调节到强累积, 从而使该钝化体系不仅适用于光导器件, 也适用于光伏器件^[12]。

对于光导器件来说, 阳极氧化膜的 $Q_F \approx 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。大量的固定正电荷有助于在 n 型 MCT 光导器件表面上构建一个电场, 再将入射光子产生的少数载流子(空穴)驱离界面, 使其与多数载流子分离, 就可使载流子的寿命得到增加, 探测率得到改善^[12]。文献[43]利用随机扩散散射模型研究了多数载流子的累积数量很大时产生的表面电场对于表面迁移率的影响。

文献[44]研究了固定电荷密度对于 n 型 MCT 光导器件的各项性能参数的影响。文献[43]介绍了固定电荷密度引起的表面分流电阻的计算方法。文献[45]分析了表面固定正电荷、表面复合速度以及探测器厚度之间的关系。虽然阳极氧化可以为 n 型 MCT 提供高质量的表面钝化, 但是其固定正电荷数量较多, 会使表面反型为 p 型, 导致半导体偏离平带条件。因此, 阳极氧化工艺不适合用来对 p 型 MCT 材料制备的光伏器件进行钝化^[12]。

在 ZnS/MCT 界面上, $Q_F \approx 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。此外, 固定负电荷密度有两个值, 一个是 $Q_F \approx -1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 另一个是 $Q_F \approx -2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。文献 [10] 报道, 在超高真空环境下利用热蒸发在 MCT($x=0.23$) 上沉积 ZnS 后, MCT 表面略显积累, Q_F 值位于约 10^{11} cm^{-2} 量级的低端。文献 [4] 报道, ZnS/ 电化学阳极氧化物构成的双层膜具有较高的固定电荷密度, $Q_F \approx 1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 平带电压有较大偏移。他们认为固定电荷密度较高是由于氧空位及阳极氧化物中可能存在的 Zn 的阳离子态所引起的。文献 [22] 报道, 对于 ZnS/ 光 CVD 氧化物构成的双层膜, 当氧化层的厚度为 $350 \text{ \AA}$ 时, $Q_F \approx 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$; 当氧化层的厚度为 $1200 \text{ \AA}$ 时, $Q_F \approx 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。对于 ZnS(2000 $\text{\AA}$)/ 等离子体原生氧化物 (300 $\text{\AA}$) 双层膜^[15], 其固定正电荷密度也较低, $Q_F \approx (1 \sim 3) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。ZnS 用 H_2/CH_4 等离子体氢化后, 其平均值可减小到 $Q_F \approx 3.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 标准方差可降低到原来的 $1/6$ ^[20]。

ZnS 的一个问题是光刻过程中由于蓝光或紫外线曝光而产生的固定电荷^[12]。或许是因为 SiO_2 的带隙是 ZnS 带隙两倍的缘故^[12], SiO_2 不会出现这一问题。 SiO_2 氧化工艺有干氧氧化、湿氧氧化和水汽氧化之分, 其中采用干氧氧化工艺生长的干 SiO_2 膜的 Q_F 值最小。文献 [46] 报道, 干 SiO_2 膜的 $Q_F \approx -3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 可使 MCT 表面大体上满足平带条件。因此在以 SiO_2 为钝化膜的光伏器件中, 由消除耗尽区中的产生-复合带来的暗电流贡献实际上是可以消除的^[12]。这与其他钝化物形成的 MCT 界面产生了对比。例如, 阳极氧化物引入的大量固定正电荷会造成较大的产生-复合电流; ZnS 引入的大量固定负电荷会形成表面击穿电流。将干 SiO_2 膜置于潮湿环境中可以产生固定电荷极性的转变, 同时 $Q_F \approx 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

CdTe 可以直接方式或间接方式生长在 MCT 上 (直接方式被称为原位 (in situ) 生长)^[5]。与间

接方式相比, 原位生长具有较低的固定界面电荷^[5]。文献 [23] 计算了 CdTe/MCT($x=0.23$) 界面处的能带图, 发现使用载流子浓度在 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 之间的 p 型 CdTe 可以获得平带或近平带条件。文献 [10] 介绍了金属有机化学汽相沉积的 Cd 过压对于 MCT 表面电荷的影响; 在超高真空环境下沉积 CdTe 具有固定电荷密度较低等特点, Q_F 值位于约 10^{11} cm^{-2} 量级的低端。在用磁控溅射生长时, 较高的压力可以降低 CdTe 表面的沉积损伤, 减少慢陷阱及 MCT 表面的其他衰减。文献 [5-6] 报道, 在甘醇基电解液中沉积 CdTe 时, 加入 6N 纯度的氮泡, 可以降低电解液中的溶解氧。粗糙度有大于一个数量级的明显降低, 所获得的薄膜高度有序。

文献 [29] 作者在对 CdS/MCT 器件作 CV 测量时, 得到的 $Q_F \approx -5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。他们在无水 Na_2S 溶液中, 先以 $50 \sim 100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的固定电流密度在 MCT 上生长 $200 \sim 400 \text{ \AA}$ 厚的 CdS, 然后再生长一层厚 $1 \mu\text{m}$ 的 ZnS, 得到的 $Q_F \approx -5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。这说明较低的固定电荷密度可使 p 型 MCT 表面满足平带条件^[12]。

在使用 SiH_4 和 N_2 的混合气体通过电子回旋共振等离子体沉积法沉积 SiN_x 膜时, 由于轰击到 MCT 表面的离子的动能小于 20 eV , 该过程对于 MCT 表面几乎没有什么损伤。这种方法可以在 SiN_x 和 MCT 之间构建一个清洁界面, $Q_F \approx -1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ^[12]。

文献 [7-8] 介绍了在 MCT 上阳极生长原生氟化膜的方法。阳极氟化膜的 Q_F 值较低, 可以形成非常好的 MCT 界面^[12]。对于 p 型 MCT, $Q_F \approx 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 这会使 MCT 表面略微耗尽。对于 n 型 MCT, $Q_F \approx 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 这可以使 MCT 表面满足平带条件^[12]。

(未完待续)