

HgCdTe 共振缺陷态的电容谱研究

褚君浩

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室)

R. Sizmann R. Wollrab F. Koch

(Department of physics, E-16, T. U. München, D-8046 Garching, F. R. G.)

J. Ziegler H. Maier

(AEG D-7100 Heilbronn, F. R. Germany)

摘要——提出一种测量 HgCdTe 量子电容谱、研究共振缺陷态的方法。利用高精度差分电容测量方法,在 4.2 K 下测量了一系列受主浓度为 $3 \times 10^{16} \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的 P 型 HgCdTe MIS 样品的 $C-V$ 曲线。对浓度约 10^{17} cm^{-3} 的强 P 型 $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ 体材料样品,在 $C-V$ 曲线上耗尽区和反型层交界的偏压区域观察到一个附加峰,该峰起源于导带底以上 45 meV 的一个共振缺陷态,分析表明是氧占据 Hg 空位的杂质缺陷态。

关键词——HgCdTe, 共振缺陷态, 电容谱, 子能带, 表面和界面。

1. 引 言

用通常的深能级瞬态谱 (DLTS), 可以研究半导体杂质缺陷深能级的特征^[1~2], 但仅限于研究位于禁带之中的能级, 不能研究共振态。在窄禁带半导体材料中, 许多由缺陷短程中心元胞势产生的深能级位于价带或导带中, 由于它们与连续的能带态的相互作用, 这些局域电子态也称为共振态。许多工作^[3~7]研究了 HgCdTe 中的共振态问题。在理论方面, Kobayashi 等人^[3]利用紧束缚方法对组分从 0 到 1 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料, 给出了替代 sp^3 ——束缚深陷阱能级的化学趋势理论。近年来 Myles^[4]考虑了 HgCdTe 中阳离子替位杂质缺陷态带电状态不同引起的能量分裂, 给出中性态和单电离态能量分裂的更详细结果。在实验方面, 通常用输运及光学实验来研究 HgCdTe 中的共振态, Ghenim 等人^[5]进行了压力下输运测量, 发现位于导带底以上 150 meV 处有一个共振态能级, 浓度约为 $1.4 \sim 7.85 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Dornhaus 等人^[6]则从远红外光谱及输运测量认为导带底以上约 10 meV 处有一个共振态能级。本文提出: 对窄禁带半导体 MIS 结构样品, 利用 $C-V$ 测量可以研究位

于导带中的共振态能级，并首次报道在 $x=0.21$ 的强 P 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中发现一个位于导带底以上 45meV 的共振态^[8]。

半导体 MIS 结构的 $C-V$ 谱测量可以观察半导体表面的能带弯曲^[9]。最近，Mosser 等人对窄禁带半导体的 $C-V$ 测量中发现表面反型层电子的能量量子化特征^[10]。由于表面能带弯曲形成势阱，反型层电子的能量量子化，其基态能级位于导带底以上 E_0 的位置。因此，当导带弯曲量达 E_0 时，即导带底开始下降到费密能级以下时，并没有填充反型层电子的能量量子化能级，而是当弯曲量达 $E_0 + E_0$ ，即当基态子能带下降到费密能级以下时，才开始填充反型层。于是， $C-V$ 曲线中反型阈值电压被推迟，这就提供了一个确定位于导带底和基态子能带之间共振缺陷态的可能性。在平带情况下，位于导带底以上并远在费密能级以上的共振缺陷态并不能束缚电子。然而，当表面形成势阱、导带电子能量量子化使导带底已不存在电子状态，以致位于导带底以上的共振缺陷态能级随着能带弯曲下降到费密能级以下时，就能束缚电子。

通常认为 Hg 空位是 P 型 HgCdTe 样品的浅受主^[11]。强 P 型 HgCdTe 中汞空位更多，杂质占领汞空位的机会也更大。理论分析表明^[3, 4]，对于 $x=0.165\sim 0.22$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 样品，大多数阳离子位置的替代杂质形成共振缺陷态，位于导带底以上的能量状态。图 1 表示 $x=0.21$ 、 $N_a - N_d = 1.87 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 样品的能带弯曲情况。图中 $E_g = 86\text{meV}$ 是禁带宽度， $E_0 = 143\text{meV}$ 是零级电子子能带位置， E_R 是导带底以上的一个共振缺陷态能级， $Z_0 = 15\text{nm}$ 是反型层厚度， $Z_d = 48\text{nm}$ 是耗尽层厚度。图 2 表示根据 Kybayashi^[3] 和 Myles^[4] 的计算结果，在理想的电容谱上几种替代 Hg 空位的杂质的能量位置。显然，如果能带弯曲到使共振态能级浸没于费密能级之下，电子将填充这个能级。如果该缺陷态密度足够大，这一能级就会影响表面反型层的充放电过程，从而贡献于表面电容，在 $C-V$ 曲线上显示出来。

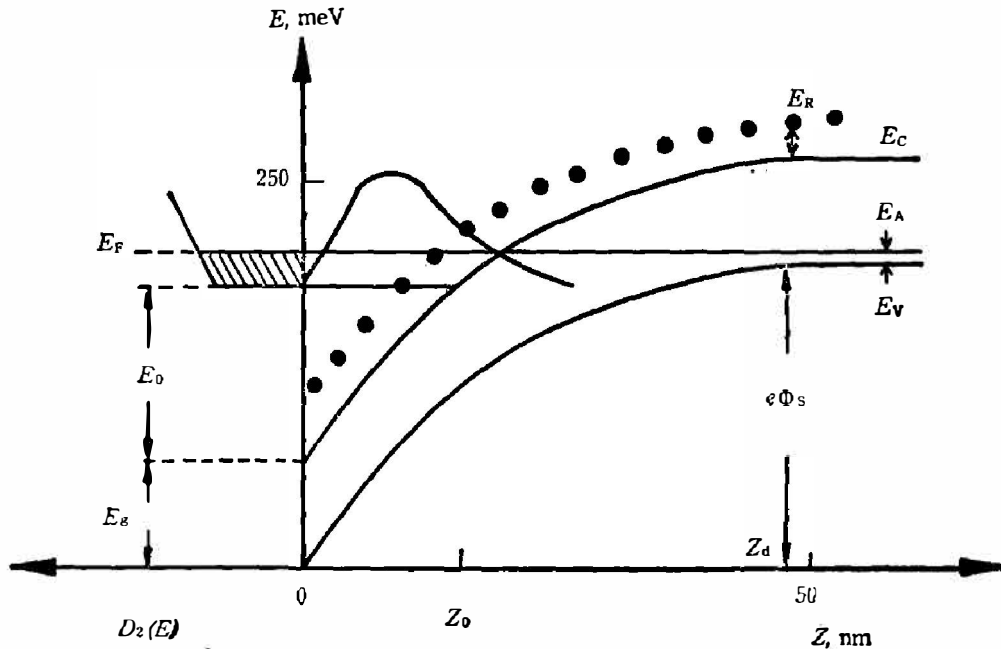


图 1 4.2 K 温度下 $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ ($N_a^* = 1.87 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) 在表面电子浓度 $N_s = 2 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 时的能带弯曲情况

Fig. 1 The surface band bending for $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ ($N_a^* = 1.87 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) with surface electron concentration $N_s = 2 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ at 4.2 K

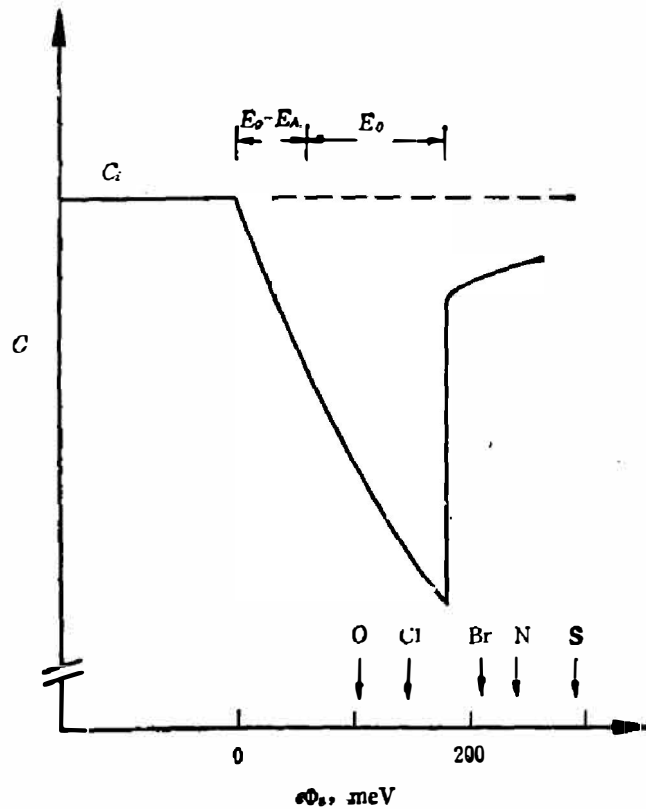


图2 HgCdTe MIS 样品电容对表面势的依赖关系(下方箭头表示几种汞空位替代杂质的能量位置)

Fig. 2 Schematic drawing of the dependence of the capacitance on the surface potential for HgCdTe MIS heterostructure. The downward arrows indicate the energy positions of several kinds of impurities substituting for mercury vacancies.

本文在 HgCdTe 体材料 MIS 样品的 $C-V$ 曲线子能带阈值电压之前的区域观察到一个附加的峰, 计算表明这意味着导带底以上 45 meV 处存在一个共振态, 本文对这一共振态的起源作了初步讨论.

2. 实 验

采用固态再结晶生长的 HgCdTe 样品, 约 1 mm 厚的晶片退火后, 经过研磨、抛光和腐蚀, 然后在 KOH 溶液中阳极氧化, 生成厚约 90 nm 的阳极氧化膜, 并蒸上约 1 μm 厚的 ZnS 钝化膜(部分样品的介质层采用 300 nm 厚的 SiO_2), 再涂上 1 μm 厚的腊克, 蒸上铝膜栅, 制成 MIS 结构样品. 这种结构具有较低的界面陷阱态 ($<10^9 \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$) 和较少的固定正电荷 ($<10^{13} \text{cm}^{-2}$)^[12].

已有不少有关窄禁带半导体 MIS 结构的 $C-V$ 测量实验报道^[12~14]. 本文采用差分电容测量方法, 精度可高达 0.01 pF/V, 测量频率为 233 Hz, 测量信号 U_{AB} 正比于样品电容与参考电容之差 $C_{\text{sample}} - C_{\text{ref}}$, 参看图 3. 测量在 4.2 K 下进行, 测得样品系统的电容 C 为样品绝缘层电容 C_i 和半导体表面层电容 C_s 的串联电容^[9], 即

$$C = \frac{C_i C_s}{C_i + C_s} \quad (1)$$

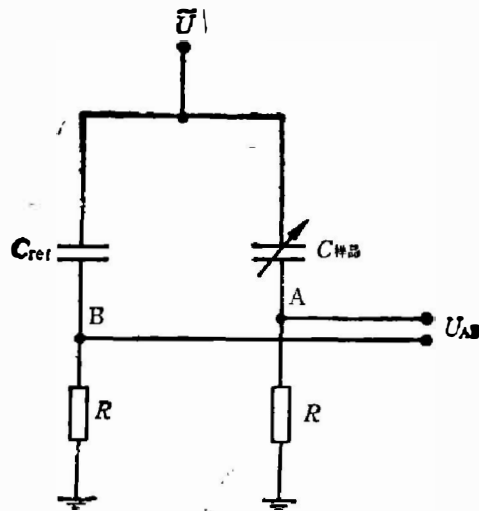


图 3 差分电容测量电桥示意图

Fig. 3 The scheme of differential capacitance bridge.

3. 结 果

本文采用的 $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ 体样品的有效受主浓度为 $N_A^* = 3 \times 10^{16} \sim 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，在

4.2K 下测量其电容谱。测量发现所有 $N_A^* \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 样品的电容谱在反型之前有一个附加峰，图 4 是样品 4a 的 $C-V$ 谱。该样品以阳极氧化膜和 ZnS 作为介质膜。图中 V_{fb} 、 V_t 分别为平带电压和子能带阈值电压。区域 $V_G < V_{fb}$ 、 $V_{fb} < V_G < V_t$ 、 $V_t < V_G$ 分别对应于积累、耗尽和反型区。图 4 下方是表面电导-电压 $\sigma-V$ 曲线，表面电导和表面电容在 V_t 处急剧跃增，对应于子能带阈值电压。平带电压 V_{fb} 由 $C-V$ 曲线积累区平坦部分与耗尽层区陡峭部分的交界处位置确定。精确确定 V_{fb} 要根据 $C-V$ 曲线、磁阻振荡曲线以及回旋共振实验而定，将另文叙述。图 4 中 V_{E_0} 处为能带弯曲恰使导带底接触到费密能级的位置，测得的附加峰位于 V_{E_0} 与 V_t 之间，表明该共振态位于导带底以上。随着能带弯曲，当这一共振态能级浸没到费密面以下时，电子就可填充这个能级，于是表面电容除耗尽层贡献之外另有一个增加量，其效果相当于从表面开始新

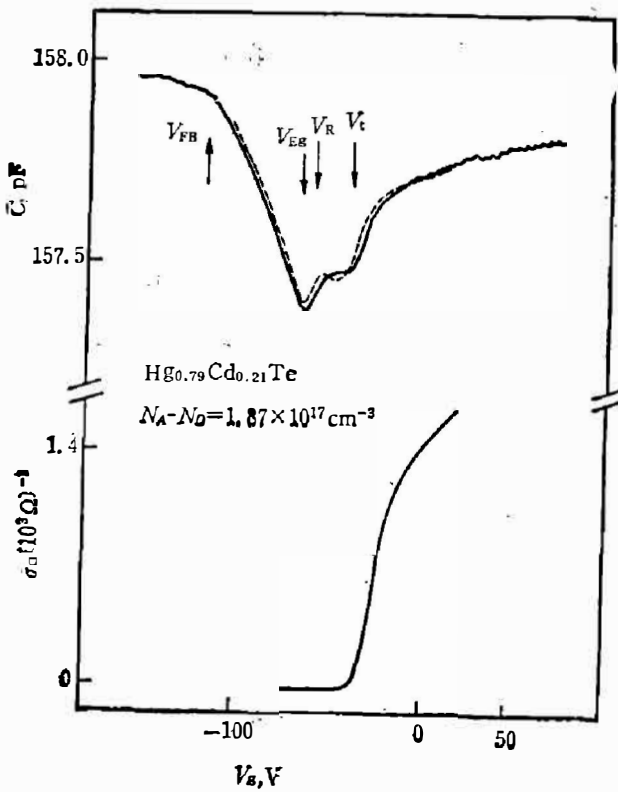


图 4 4.2 K 温度下 $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ ($N_A^* = 1.87 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 样品的表面电容电压谱和表面电导电压谱

Fig. 4 Capacitance vs voltage and conductivity vs voltage for $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ ($N_A^* = 1.87 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) at 4.2K

建另一个耗尽层。

由电容谱拟合计算可以确定共振态的能级位置和浓度。半导体表面电容定义为^[9]

$$C_s = \frac{\partial Q_s}{\partial \phi_s}, \quad (2)$$

式中 ϕ_s 是表面势, Q_s 为表面电荷, 并有

$$Q_s = -e(N_A^* z_d + N_R z_R + N_s). \quad (3)$$

式(3)中 z_d 是耗尽层区深度, z_R 是从表面到内部共振态能级浸入费密能级以下部分的距离, 即在 $z < z_R$ 范围, 共振态能级位于费密能级之下; $N_A^* = N_A - N_d - N_R$ 为有效受主浓度, 其中 N_R 为共振态浓度, N_s 为反型层电子浓度。半导体表面势可由柏松方程推导出来^[9], 即

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4)$$

这里 ρ 为表面电荷浓度。在子能带填充电子以前, 其分布为

$$\begin{cases} \rho = -eN_A^*, & (z_R < z < z_d) \\ \rho = -e(N_A^* + N_R), & (0 < z < z_R) \\ \rho = 0. & (z_d < z) \end{cases} \quad (5)$$

假定温度为 4.2 K 时费密能级钉扎在体内受主能级上, 则总的能带弯曲量为

$$e\phi_s = E_f + (E_g - E_0), \quad (6)$$

这里 E_0 为受主能级, E_g 为禁带宽度, 分别采用文献[15~17]的结果; E_f 为从导带底算起的费密能级。有效受主浓度由 $C-V$ 曲线耗尽层部分的斜率 $|K|$ 确定^[14], 有

$$N_A^* = \frac{C_i^3}{\varepsilon \varepsilon_0 e A^2 |K|}, \quad (7)$$

式中 A 为电容的面积。由以上表达式, 我们得到耗尽层区 $V_{fb} < V_G \leq V_R$ 的表面电容

$$C_s = e \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 N_A^* / 2}{E_g - E_0 + E_f}}. \quad (8)$$

而在共振态参与贡献的部分 $V_R \leq V_G < V_T$, 表面电容

$$C'_s = \frac{e \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 / 2} (N_A^* + N_R)}{\sqrt{(N_A^* + N_R)(E_g - E_0 + E_f) - N_R(E_g - E_0 + E_R)}}. \quad (9)$$

式(9)中 E_R 为从导带底算起的共振态能级, 可由共振峰的阈值电压 V_R 算得:

$$E_R = \frac{C_i^2 (V_R - V_{fb})^2}{2 \varepsilon \varepsilon_0 N_A^*} - (E_g - E_0). \quad (10)$$

从式(8)和式(9)可知, 当 $V_G = V_R$ 时能带弯曲使共振态能级 E_R 碰到 E_f , 则表面电容产生一个跃升 $\Delta C_s = C'_s - C_s$, 并有

$$\Delta C_s = e \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 / 2}{E_g - E_0 + E_R}} \cdot \frac{N_R}{\sqrt{N_A^*}}. \quad (11)$$

测得样品电容也有相应的改变量

$$\Delta C = \frac{C_i^2 \Delta C_s}{(C_i + C'_s)(C'_s + C_s)}, \quad (12)$$

因此在电容谱上出现附加的峰。共振缺陷态的浓度 N_R 可以由电容改变量 ΔC 利用式(11)

和(12)求得, 或通过拟合 $C-V$ 曲线求得. 图 4 中虚线表示拟合计算曲线, 由最佳符合得 $E_R=0.045\text{ eV}$, $N_R=9\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. 对几个不同样品的拟合计算结果列于表 1.

对不同受主浓度样品的测量结果表明, 对 $N_A^*\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 的样品, 不论是阳极氧化加 ZnS 或 SiO_2 作为介质膜, 都观察到这一附加峰, 而对低浓度样品则观察不到.

表 1 共振缺陷态的能级位置和密度

Table 1 The energy positoins and the concentrations of the resonant defect states for several HgCdTe samples with $x=0.21$

样 品	绝 缘 层	x	N_A^* (10^{17} cm^{-3})	N_R (10^{17} cm^{-3})	E_R (eV)
2a	SiO_2	0.21	1.65	1.1	0.041
4a	A.O.+ZnS	0.21	1.87	0.9	0.045
5b	A.O.+ZnS	0.21	3.17	1.8	0.047
5b3	A.O.+ZnS	0.21	3.96	2.5	0.045

4. 讨 论

4.1 这一共振态的起源很可能是氧占据汞空位造成的缺陷态. 理论计算表明^[4], 对于

$\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$, 氧原子占据汞空位后, 其中性态和单电离态的能级位置分别为导带底以上 50 meV 和 20 meV, 这一结果与本文从 $C-V$ 实验分析的结果相近. 氧原子占据汞空位的可能性可以从工艺上定性分析. 样品在退火或腐蚀后暴露在空气中, 在阳极氧化过程中氧可能占据汞空位, 污染体材料样品. 在标准的溴酒精化学腐蚀过程中, 表面损伤一般达几十 nm 深度, 表面有一层活化的富 Te 层很容易被氧化, 同时氧也易于占据汞空位^[18,19]. 在阳极氧化过程中生成的氧化膜中氧成分约 50%^[12], 这意味着在这一过程中大量氧原子聚集到表面, 与 Hg、Te、Cd 反应生成坚固的氧化膜, 这一过程中不可避免地伴随着部分氧原子占据 Hg 空位.

杂质原子占据 Hg 空位的过程不会无限地进行, 只能达到某个几率或某个百分数 η , 也就是杂质原子只能占据汞空位总量的一部分. 如果汞空位总量是 N_A , 那末被杂质占据的将是 $N_R=\eta N_A$,

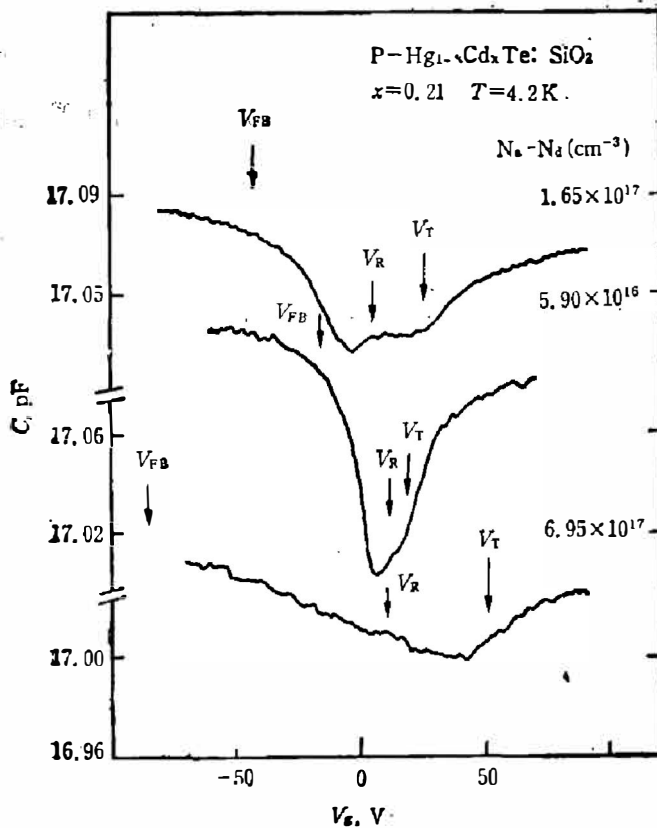


图 5 $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ ($N_A^*=1.65\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$) 样品的电容谱以及退火后和掺金后的电容谱
Fig. 5 The capacitance spectroscopy for $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ ($N_A^*=1.65\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$) and the $C-V$ curves for the same sample after annealing and Au-doping.

然后达到一种平衡态。从本文对几个样品的拟合计算结果来看,这个百分数约为 0.3~0.4,于是汞空位越多,汞空位位置的替代杂质也越多。根据这样的分析,很容易解释为什么只有对高浓度样品才观察到这个附加峰,而对低浓度样品则没有观察到这个峰。这是由于低浓度样品氧占据汞空位的绝对值数量较低,虽然也会引起表面电容的跃升,但从式(11)可以看出

$$\Delta C_s \propto \frac{\eta \sqrt{N_A}}{\sqrt{1-\eta}},$$

对于 N_A 低的样品,引起的电容跃升亦低,会被界面态效应以及非均匀性效应所淹没,这还由于组分 x 相同而 N_A 低的样品的基态子能带的阈值能量 E_{00} 较小(接近 E_R)。这意味着反型阈值电压 V_T 接近 V_R , 由于反型而造成的电容急剧上升也会使较小的共振态的贡献不易分辨。

4.2 为了进一步检验这一机理,我们用退火处理及掺金手段来研究缺陷态的变化。如果这个缺陷态是氧占据汞空位,则经过低温退火处理,汞空位被汞原子占据而恢复,原来占据汞空位的氧原子被汞原子驱赶,则共振态的浓度会减小。另一方面,如果 P 型样品的受主不是 Hg 空位,而是金,那末即使受主浓度很高,也应观察不到这个共振态。根据这样的设想,我们对观察到明显共振态峰的样品进行退火处理,变成低浓度样品,再测量其 $C-V$ 曲线。后将这种低浓度样品掺金,变成高浓度样品,再测量其 $C-V$ 曲线。图 5 是测量结果,图中上方曲线是 $N_A^* = 1.65 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的 SiO_2 介质 HgCdTe 样品的 $C-V$ 曲线,可以看到明显的共振态峰,拟合计算表明,共振态浓度为 $1.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $E_R = 0.041 \text{eV}$ 。中部曲线是样品在 250°C 温度下经过 10 h 退火处理后的测量结果,退火后样品的受主浓度变成 $5.9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,共振态峰也明显变小,拟合计算表明,这个 $E_R = 0.041 \text{eV}$ 的共振态浓度下降为 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。下方曲线是这种低浓度样品经掺金处理并在 250°C 温度下退火 10 h,使金杂质充分扩散而变成高浓度样品后的测量结果。此时样品浓度为 $6.95 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,但没有明显的共振态峰,拟合计算表明原来的共振态浓度仍为 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,这一实验说明该共振态并不依赖于受主浓度,而是依赖于汞空位浓度,因此进一步说明了该共振态起源于氧原子占据汞空位,同时也说明退火实验可以减少或消除它的影响。

5. 结 论

本文建立了用量子电容谱方法观察 HgCdTe 中共振态的一种手段,并发现高浓度 P 型 $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$ 样品在导带底以上 45 meV 处存在一个共振态,分析表明该共振态起源于氧占据 Hg 空位。

致谢——作者褚君浩感谢洪堡基金会对他 在联邦德国进行实验研究时给予的资助。作者曾与汤定元教授、沈学础教授、郑厚植教授和 G. Landwehr 教授进行过有益的讨论,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Polla D. L. and Jones C. E., *Solid State Commun.*, **36** (1980), 809.
- [2] Jones C. E., Nair V. and Polla D. L., *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981), 245.

- [3] Kobayashi Akiko, Sankey Otto F. and Dow John D., *Phys. Rev.*, **B25** (1982), 6367.
- [4] Myles Charles W., *the 1987 U. S. Workshop on the Physics and Chemistry of Mercury Cadmium Telluride*, October 1987, New Orleans, Louisiana. P. O/DI-31.
- [5] Ghenim L. et al., *J. Crystal Growth*, **72** (1985), 448.
- [6] Bornhaus R. et al., *Solid State Commun.*, **17** (1975), 837.
- [7] Liu L. and Vérié C., *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976), 453.
- [8] Chu. J. et al., *Fachkolloquium "II-VI-Halbleiter"*, Jahrestagung der DGKK, Karlsruhe, März, 1988.
- [9] Sze S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1969, p.429~433.
- [10] Mosser V., Sizmann R. and Kach F. et al., *Semiconductor Science and Technology*, **3** (1988), 808.
- [11] Zanio K., in *Semiconductors and Semimetals*, Ed. R. K. Willardson and A. C. Beer, *Academic, New York*, 1978, Vol. 13.
- [12] Stahle C. M. and Helms C. R., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**(4) (1987), 1093.
- [13] Beck J. D. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (1) (1982), 172.
- [14] Rosbeck J. P. and Harper M. E., *J. Appl. Phys.*, **62** (1987), 1717.
- [15] Scott W., *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 1048.
- [16] 袁皓心、童斐明、汤定元, *红外研究*, **6** (1987), 3.
- [17] Chu Junhao, Xu Shichou and Tang Dingyuan, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (11) (1983), 1064.
- [18] Lastras-Martiner A. et al., *J. Vac., Sci. Technol.*, **21** (1982), 157.
- [19] Herman M. A. and Pessa M. J. *Appl. Phys.*, **57** (1985), 2671.

STUDY OF RESONANT DEFECT STATES IN HgCdTe BY CAPACITANCE SPECTROSCOPY

CHU JUNHAO,

(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, China.)

R. SIZMANN, R. WOLLRAB, F. KOCH

(Physik Dept., E-16, T. U. München, D-8046 Garching, F. R. Germany)

J. ZIEGLER, H. MAIER

(AEG D-7100 Heilbronn, F. R. Germany)

ABSTRACT

This work presents a method for the study of resonant defect states by quantum-capacitance spectroscopy in HgCdTe. The $C-V$ curves for P-type HgCdTe MIS structure samples with doping range from 3×10^{16} to $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ have been measured by differential capacitance measurement with high sensitivity. An additional peak appearing in the region below the threshold of inversion for the samples with doping concentration of $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ is observed. It is attributed to a resonant defect level located at 45meV above the conduction band edge. It is supposed that the measured resonant defect states are produced by oxygen impurities substituting for mercury-vacancies.