

利用二次阳极氧化方法降低 N 型碲镉汞材料 表面复合速度

张立瑶^{1,2}, 乔辉¹, 李向阳¹

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

2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要:利用微波反射光电导衰退法比较了采用一次阳极氧化和二次阳极氧化的 N 型碲镉汞材料的非平衡载流子寿命及其随温度的变化, 通过与理论值进行比较拟合得到了碲镉汞材料表面复合速度随温度的变化曲线. 结果发现, 二次阳极氧化方法能够更好地降低材料表面悬挂键的密度, 同时减少抛光引入的表面缺陷能级的数量, 从而降低材料的表面复合速度, 改善材料的非平衡载流子寿命, 利于制造出高性能的 HgCdTe 红外探测器.

关键词: HgCdTe; 二次氧化; 少子寿命; 表面复合速度

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A

Reducing the surface recombination velocity of N-HgCdTe by second anodization

ZHANG Li-Yao^{1,2}, QIAO Hui¹, LI Xiang-Yang¹

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and devices, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The lifetime of minority carrier as a function of temperature in n-HgCdTe treated by first anodization and second anodization was measured by μ -PCD and compared. The surface recombination velocity as a function of temperature was simulated from the calculated minority carrier lifetime and measured minority carrier lifetime. The results show that second anodization is an effective way to decrease the density of surface dangling bond and surface defect level, thus reduce the surface recombination velocity and increase the minority carrier lifetime which is beneficial to produce HgCdTe detector with high performance.

Key words: HgCdTe, second anodization, minority carrier lifetime, surface recombination velocity

PACS: 07.57.Kp

引言

HgCdTe 材料是制备红外探测器的优良材料^[1]. 随着人们对 HgCdTe 探测器性能的要求越来越高, 如何通过技术改进获得高响应率、探测率的 HgCdTe 探测器一直是科研人员所关注的问题. 对于 HgCdTe 红外探测器, 材料的非平衡载流子寿命是决定最终器件性能的重要参数^[2], 表面钝化能够饱和材料表面的悬挂键^[3], 从而减少材料的表面复合, 提高少子寿命, 自身阳极氧化以其简便易控, 生长氧

化膜性能优良^[4]等优点广泛用于 HgCdTe 光导探测器的表面钝化中. 但是, 阳极氧化膜-HgCdTe 基体界面处化学失配比较严重^[5-7], 容易产生较大的表面态密度, 限制了材料非平衡载流子寿命的提高. S. H. Lee 等人^[8]用硝酸氧化 HgCdTe 表面后再用氨水去掉氧化物, 以此降低表面复合速度, 汤英文等人用二次阳极氧化方法提高了材料的少子寿命, 但未给出物理机制的解释^[9]. 本文采用二次阳极氧化的方法, 成功的减少材料的表面态, 减小表面复合速度, 从而提高材料的表面复合寿命, 进而提高材料的非

收稿日期: 2013-03-19, 修回日期: 2014-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(60907048)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China(60907048)

作者简介 (Biography): 张立瑶(1988-), 女, 湖北潜江人, 博士, 主要研究领域为碲镉汞光导探测器. E-mail: zhangly9@gmail.com

Received date: 2013-03-19, revised date: 2014-05-27

平衡载流子寿命,最终提高探测器的响应率和探测率.

1 碲镉汞材料中非平衡载流子复合的物理机理

处于热平衡的半导体材料受到外界作用时,热平衡条件遭到破坏,材料将处于非平衡状态,这时半导体中的载流子浓度会增加,多余的载流子称为非平衡载流子.当外界作用消失时,载流子的复合将大于产生,非平衡载流子逐渐消失,其平均生存时间称为非平衡载流子寿命^[3].

HgCdTe 材料中的非平衡载流子的体内复合机制主要有 Auger 复合、辐射复合以及 Shockley-Read-Hall 复合三种.其中, Auger 复合、辐射复合由材料禁带结构决定,SRH 复合与材料内部的杂质或者缺陷能级有关^[10].

1.1 Auger 复合

对于 HgCdTe 的能带结构,俄歇复合可以通过不同的途径,在导带、重空穴带和轻空穴带中有十种可能的俄歇过程,但在 n 型 HgCdTe 材料中,由于导带中有较多的电子,价带中空穴主要在重空穴带,因此在 n 型 HgCdTe 材料中俄歇复合以 Auger-1 复合为主要复合机制.本征 Auger-1 复合寿命为:

$$\tau_{A1}^{(i)} = 3.8 \times 10^{-18} \varepsilon_{\infty}^2 \frac{m_0}{m_e^*} \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{2m_e^*}{m_h^*}\right) \left(\frac{E_g}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[\left(1 + \frac{2m_e^*}{m_h^*}\right) \left(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}\right)^{-1} \left(\frac{E_g}{k_B T}\right)\right] |F_1 F_2|^{-2}, \quad (1)$$

非本征 Auger-1 复合寿命为:

$$\tau_{A1} = \frac{2n_i^2}{n_0(n_0 + p_0)} \tau_{A1}^{(i)}, \quad (2)$$

其中, m_0 、 m_e^* 、 m_h^* 、分别为静止电子质量、电子有效质量、空穴有效质量. ε_{∞} 为高频介电常数, E_g 为禁带宽度, k_B 为玻尔兹曼常数, $|F_1 F_2|$ 为布洛赫周期函数交叠积分,取值在 0.1 ~ 0.3 之间^[10],需要在实验中根据拟合情况进行调节.

1.2 辐射复合

辐射复合是导带中电子跃迁到价带与价带中的空穴复合,随之释放出光子的过程,是一种本征复合机制.在热平衡条件下,电子空穴的辐射复合率应该等于吸收辐射产生电子空穴对的产生率.

材料对温度为 T 的辐射吸收率为:

$$G_R = n_i^2 5.8 \times 10^{-13} \varepsilon_{\infty}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m_0}{m_e^* + m_h^*}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{m_0}{m_e^*} + \frac{m_0}{m_h^*}\right) \left(-\frac{300}{T}\right)^{\frac{3}{2}} [E_g^2 + 3k_B T E_g + 3.75(k_B T)^2]$$

因此,材料的辐射复合寿命为:

$$\tau_R = \frac{n_i^2}{G_R(n_0 + p_0)} \quad (4)$$

1.3 SRH 复合

由于材料中或多或少总存在一些杂质,这些杂质会在禁带中形成一些中间能级,使得原本能量不足以进行直接复合的电子和空穴可以通过这些杂质能级进行复合.这些杂质能级就称为 SRH 复合中心,在小注入条件下,SRH 复合寿命为:

$$\tau_{SRH} = \tau_{p0} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{n0} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0}, \quad (5)$$

其中, $\tau_{n0} = \frac{1}{v_n \sigma_n N_t}$, $\tau_{p0} = \frac{1}{v_p \sigma_p N_t}$, $n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right)$, $p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_g - E_t}{k_B T}\right)$, σ_n 、 σ_p 分别为电子、空穴的复合截面, N_t 为 SRH 复合中心浓度, E_t 为 SRH 复合中心能级, V_n 、 V_p 分别为电子、空穴的热运动速率. N_c 、 N_v 分别为导带和价带态密度,对 $x = 0.25$ 的 HgCdTe 取 $N_t = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,假定 $E_t = 8 \text{ meV}$, $\sigma_p = \sigma_n = 10^{-16} \text{ cm}^2$.

1.4 表面复合

由于晶格在表面处突然终止,在表面最外层原子将有未配对的电子存在,即有一个未饱和的键,称作悬挂键,与之相对应的电子能态就是表面态.此外,由于晶体缺陷或吸附原子等原因也能在表面形成表面态.这些表面态相当于表面的复合中心,增大了表面复合速度.

不考虑表面复合的情况下, HgCdTe 材料少数寿命是由 Auger 复合、辐射复合和 SRH 共同决定的,

$$\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (6)$$

考虑表面复合后,碲镉汞材料的实际少数寿命应为:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_s} \quad (7)$$

2 实验

实验采用组分 $x = 0.25$ 的 n 型 HgCdTe 材料.材料采用区熔法生长,生长出的多晶材料置于约

300 ℃ 的饱和 Hg 蒸气中退火后切割成晶片. 选取同一锭条上切割得到的位置相邻的两片材料, 编号为 1#、2#. 首先对表面进行化学机械抛光, 然后进行表面清洗; 接着采用浓度比为 2:40 的溴-乙醇进行化学腐蚀, 腐蚀时间为 90 s; 两片材料的抛光减薄, 表面清洗和化学腐蚀都采用同样的工艺条件. 最后, 两片样品置于电解槽中进行同样条件的电化学阳极氧化, 在表面形成阳极氧化膜, HgCdTe 为阳极, 石墨电极为阴极, 电解液采用 0.1 mol/L 氢氧化钾加 90% 乙二醇和 10% 去离子水. 其中 1#、2# 样品均进行一次氧化过程, 之后将 2# 样品氧化所形成的氧化膜使用 HF 酸去除, 用去离子水冲洗干净后氮气吹干, 然后采用与之前同样的工艺参数进行第二次电化学阳极氧化, 再次在样品表面形成阳极氧化膜, 这种方法即称为二次阳极氧化.

两片材料表面阳极氧化处理完毕后, 测试两片材料的少数寿命随温度的变化情况, 温度变化范围为 77 ~ 300 K, 少数寿命测试采用的是微波反射光电导衰退法, 微波反射法是一种非接触、无污染、简洁的少数寿命测试方法^[11]. 实验中通过测试得到 1#、2# 材料的少数寿命随温度变化曲线, 通过与理论计算得到的少数寿命进行对比, 再经过进一步拟合计算得出材料的表面复合寿命及表面复合速度.

3 实验结果与讨论

根据式(2)、(4)、(5)、(6)可拟合得到材料的 Auger 寿命、辐射寿命、SRH 寿命、体寿命随温度变化的理论曲线, 见图 1, 此外, 采用微波反射法测试得到 1#、2# 材料的少数寿命 τ_1 、 τ_2 随温度变化的实际曲线, 同样示于图 1.

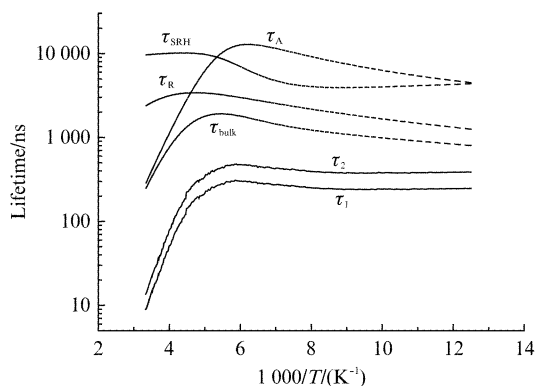


图 1 1#、2# 样品实测少数寿命、理论 Auger、辐射、SRH、体寿命随温度变化曲线

Fig. 1 Calculated lifetime from Eqs. 2, 4 - 6 and experimental results of sample 1 and 2 as a function of temperature

由图 1 看出, 无论是 1# 材料还是 2# 材料, 其实测寿命均小于理论体寿命的值, 这是由于 HgCdTe 材料表面存在着一定的表面复合.

根据图 1 中的 τ_{bulk} 、 τ_1 、 τ_2 曲线以及式(7), 可拟合得出 1#、2# 材料的表面复合寿命 τ_{s1} 、 τ_{s2} 的情况, 见图 2.

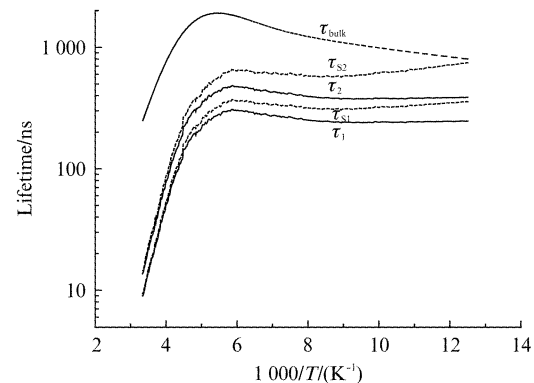


图 2 1#、2# 材料体寿命 τ_{bulk} 、表面复合寿命 τ_s 、实测寿命 τ 随温度变化曲线

Fig. 2 The carrier lifetime of sample 1 and 2 due to the surface recombination as a function of temperature calculated from Eq. 7 with the data shown in Fig. 1

由图 2 看出, 材料无论经过一次氧化还是二次氧化, 表面都还是存在一定的表面复合, 但是, 材料经过二次氧化后, 表面复合寿命增大, 最终使得材料的整体寿命增加.

根据 $\tau_s = \frac{d^2}{\pi^2 D_p} + \frac{d}{2S}$, 当材料厚度 $d \ll D_p$ 时, 上式可简化为 $\tau_s = \frac{d}{2S}$. 根据图 2 的数据可拟合出一次氧化以及二次氧化后, 材料的表面复合速度随温度的变化情况, 见图 3.

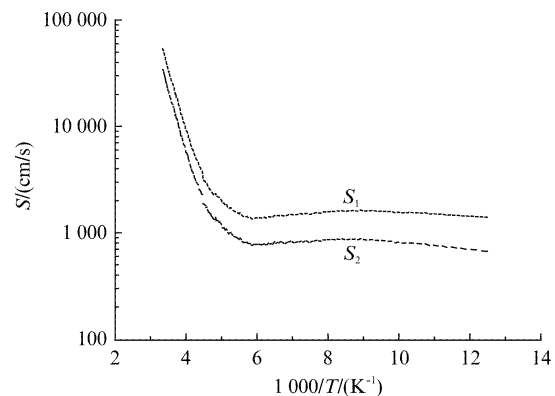


图 3 一次氧化、二次氧化后材料表面复合速度随温度变化曲线

Fig. 3 Surface recombination velocity as a function of temperature

由图 3 看出: (1) 表面复合速度在高温下数值较大, 随着温度的降低, 表面复合速度迅速降低, 当达到一定的温度值后, 随着温度继续降低, 表面复合速度基本保持恒定, 不再随温度的降低而发生变化. 这是因为在高温情况下, 热平衡载流子浓度较高, 热运动速度也较快, 此时极易发生表面复合, 表面复合速度较大. 随着温度的降低, 载流子浓度急剧下降, 此时, 电子-空穴之间的复合速率也随之急剧下降, 对应图 3 中表面复合速度急剧下降区域, 当温度降至一定的数值后, 随着温度的继续降低载流子浓度基本保持不变, 此时, 电子-空穴之间的复合也随之保持处于动态平衡状态, 复合速率基本不发生大的变化.

(2) 经过二次氧化的样品相对一次氧化的样品, 表面复合速度变温曲线整体下移, 但不会降至零. 这是因为 HgCdTe 材料进行一次阳极氧化后, HgCdTe 表面悬挂键部分被氧原子所饱和, 从而使得表面态密度降低, 而继续经过二次氧化后, 能将一次氧化所未能饱和的大部分悬挂键继续饱和, 使得表面态进一步降低, 表面复合速度降低. 但是, 由于 HgCdTe 与 HgCdTe 的氧化物的晶格并不能完全匹配, 总有一部分悬挂键未能饱和, 因此表面态密度不可能完全减少至零, 总是会存在一定的表面复合.

(3) 二次氧化与一次氧化处理的样品, 复合速度变温曲线随着温度的升高, 距离越来越远, 但在高温段, 两种处理方法所得到的样品表面复合速度曲线并不重合.

如果晶体没有表面缺陷, 表面复合仅由表面悬挂键造成, 则高温情况下, 不同表面悬挂键密度所对应的表面复合速度应基本重合^[3], 但图 3 中高温部分二次氧化的表面复合速度低于一次氧化, 说明 HgCdTe 材料经过溴腐蚀处理后, 表面依然存在一定的剩余损伤, 与文献[12]的报导符合, 因此表面会有因为剩余损伤而造成的表面态.

HgCdTe 材料在进行表面一次氧化时, 氧原子一方面饱和由于晶格在表面突然中止而造成的悬挂键, 另一方面饱和由于表面缺陷或吸附原子而额外造成的悬挂键. 形成的阳极氧化膜经过 HF 酸清洗完全溶解在 HF 酸中, 表面原先的剩余损伤也随之去除, 在表面基本无损伤的情况下再进行第二次氧化, 氧原子基本参与饱和表面悬挂键, 这种方法所得到的材料表面与体内的失配比也更小.

4 结论

少子寿命是决定 HgCdTe 探测器性能的重要参

数, 由于材料表面存在大量的悬挂键和一定的缺陷, 表面复合较为严重, 极大地影响了材料少子寿命的大小, 阳极氧化能够饱和材料表面的部分悬挂键和缺陷, 但氧化膜-HgCdTe 界面的复合情况依然比较严重, 通过对 HgCdTe 材料表面进行二次氧化能更好地饱和材料表面的悬挂键和缺陷, 减小材料的表面复合, 提高表面复合寿命, 最终提高材料整体的少子寿命, 有利于制造出性能优良的 HgCdTe 探测器.

致谢

感谢上海技术物理研究所红外器件室的林杏朝老师提供了 HgCdTe 材料, 对赵水平同志在少子寿命测试上给予的帮助, 表示衷心感谢.

References

- [1] Lopes V C, Syllaios A J, Chen M C. Minority carrier lifetime in mercury cadmium telluride[J]. *Semiconductor. Sci. Technol.* 1993, **8**: 824 - 841.
- [2] Nemirovsky Y, Bahir G. Passivation of mercury cadmium telluride surfaces[J]. *J. Vac. Sci. Technol.* 1989, **7**(2): 450 - 459.
- [3] CHU Jun-Hao. *Narrow gap semiconductors Physics* [M]. Beijing: Science Press. (褚君浩. 窄禁带半导体物理学. 北京: 科学出版社), 2005.
- [4] ZHU Xi-Chen. Surface passivation of MCT detector[J]. *Infrared Technology*. (朱惜辰. 碲镉汞探测器的表面钝化. 红外技术). 2001, **23**(5): 9 - 15.
- [5] Nemirovsky Y, Kidron I. The interface between Hg_{1-x}Cd_x and its native oxide[J]. *Solid State Electron.* 1979, **22**: 831.
- [6] Rhiger D R, Kvaas R E. Composition of native oxides etched surface on Hg_{1-x}Cd_xTe[J]. *J Vac. Sci. Technol.* 1982, **21**: 168 - 171.
- [7] Wager J F, Rhiger D R. Surface characterization of Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te native oxides[J]. *Vac. Sci. Technol.* 1985, **A3**: 212 - 217.
- [8] Lee S H, Shin H C, Lee H C, et al. New surface treatment method for improving the interface characteristics of Cd/Hg_{1-x}Cd_xTe heterostructure[J]. *Electron. Mater.* 1997, **26**(6): 556 - 560.
- [9] TANG Ying-Da. Influence of second anodization on characteristics of HgCdTe photonconductive detectors[J]. *Semiconductors optoelectronics* (汤英文. 表面二次氧化对 HgCdTe 光导器件性能的影响. 半导体光电). 2007, **28**(1): 72 - 75.
- [10] Petersen P E. Auger recombination in Hg_{1-x}Cd_xTe [J]. *Appl. Phys.* 1970, **41**(8): 3465.
- [11] Reine M B, Maschhoff K R, Tobin S P, et al. The impact of characterization techniques on HgCdTe infrared detector technology [J]. *Semiconductor. Sci. Technol.* 1993, **8**: 788 - 804.
- [12] ZHANG Li-Yao, QIAO Hui, LI Xiang-Yang. Study of polishing parameter of HgCdTe wafers[J]. *Semiconductors Optoelectronic* (张立瑶, 乔辉, 李向阳. HgCdTe 材料的溴-甲醇抛光工艺研究. 半导体光电). 2012, **33**(5): 683 - 685.