

CdTe/ZnS 复合钝化膜的界面电学特性研究

张新昌 张勤耀 徐震

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

黄河

(华南师范大学物理系, 广州, 510631)

TN304.26

A

摘要 利用 MIS 结构研究了长、中、短波碲镉汞材料, 新型热蒸发 CdTe/ZnS 钝化膜界面电学特性及其与工艺条件的关系。结果表明, CdTe/ZnS 双层膜界面电学参数依赖于界面预处理条件, 在适当的工艺条件下, 平带电压几乎为 0, 固定电荷密度为 $-4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$, 慢态密度为 $5.1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$, 界面态密度为 $2.7 \times 10^{-11} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词 碲镉汞, MIS, 表面钝化, 界面电学特性。

钝化膜

引言

碲镉汞光导器件的钝化膜通常采用阳极氧化膜加硫化锌, 已比较成熟, 而光伏器件到目前还没有一种性能优良的介质膜。目前碲化镉作为碲镉汞器件的钝化膜引起了人们极大的兴趣。Nemirosky^[1,2]等认为碲化镉是很有前途的光伏器件的钝化膜。国际上的研究热点主要是对 MOCVD 或 MBE 生长的碲化镉的研究^[3,4]。而国内光伏器件的钝化膜, 大多采用单层硫化锌。本文探索了碲化镉作为钝化膜的可行性, 并研究了其界面电学特性、绝缘性和生长条件等问题。限于我们的实验条件, 只对热蒸发碲化镉作了研究。

1 实验

固态再结晶法生长的组份为 $x=0.22, 0.25, 0.40$ 的 n 型碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{CdTe}$) 材料的表面经机械化学抛光后, 对组份为 0.22 和 0.25 的材料, 用 5% 溴乙醇腐蚀 1min, 对组份为 0.40 的短波材料用 10% 的溴乙醇腐蚀 1min, 立即放入真空腔, 蒸发 100~150nm 厚的 CdTe, 再蒸发 200~300nm 厚的 ZnS, 光刻栅极、蒸金, 制成 MIS 器件, 用导电银浆粘结栅极, 装入金属杜瓦瓶, 在外界光和电磁屏蔽的条件下, 在 80K 温度下用数字电桥 4284a 测量 CV 和 GV 谱, 频率范围为 1kHz~10MHz, 并通过 IEEE488 标准接口进行程控, 实现了实验数据的自动采集和记录。另外, 还测量了单层 CdTe 膜的直流电阻率和折射率。

2 结果和讨论

2.1 单层 CdTe 膜的性质

膜厚为 300~400nm 单层 CdTe (面积为 $1.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2$), 80K 温度下的 $I-V$ 特性如图 1 所示, 可求得 CdTe 膜在 80K 下的电阻率约为 $3.1 \times 10^5 \sim 4.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 表明热蒸发的

CdTe 膜是半绝缘膜. 热蒸发 CdTe 膜的折射率由椭偏仪测得为 $n=2.506$, 与体材料折射率 (2.75) 相比偏低. 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, 这对碲镉汞来说是非常有利的.

2.2 长波 HgCdTe/CdTe 界面电学特性

组份为 $x=0.22$ 的材料, MIS 的 CV 和 10MHz 下的 GV 曲线如图 2 所示. CV 曲线在 10MHz 下也没有完全达到高频, 可能是长波碲镉汞严重的少子隧道电流造成的.

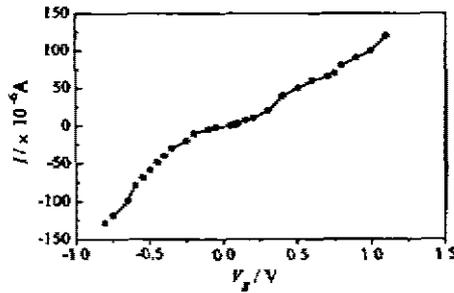


图 1 单层 CdTe 膜在温度为 80K 时的 I-V 特性

Fig. 1 I-V curve for single layer film of CdTe at 80K

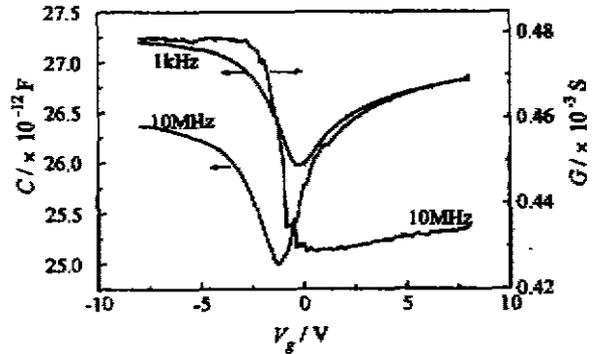


图 2 $x=0.22$ 的 n 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ MIS 器件 CV 和 GV 特性

Fig. 2 The CV and GV curves for n-Hg_{1-x}Cd_xTe MIS structure with $x=0.22$

如果禁带中界面态密度较高, 用霍尔测量的载流子浓度值来计算平带电压可能会引起较大误差, 我们利用高频 CV 曲线耗尽区的平直部分的延长线与绝缘层电容水平线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 $V_b=1.56\text{V}$, 对应表面固定负电荷密度为 $-2.1 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$, 这样高的界面电荷密度会造成长波器件较严重的表面漏电.

图 3 是采用高低频组合法计算的界面态在禁带中的分布, E_c 和 E_v 分别表示导带边和价带边能量, 可见禁带中最小界面态密度为 $2.7 \times 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, 比单层 ZnS 的界面态密度 ($1 \times 10^{12}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$) 小^[5].

图 4 和图 5 分别是不同偏压扫描速率下和不同偏压极值下 CV 曲线的滞后效应. 由图 4 和图 5 可见: 当偏压由正向负扫描时, CV 曲线基本上不随偏压扫描速率和偏压扫描极值发生明显的变化. 而当偏压由负向正扫描时, CV 曲线出现明显的滞后效应, 随着偏压扫描速率的减小和偏压极值的增大, 滞后效应越明显, 平带电压的漂移越大.

以上现象不难用基本半导体理论来解释. 反扫 CV 曲线出现滞后是由于半导体的费密能级在外加栅压的作用下相对于表面能带发生移动, 从而引起半导体表面与慢陷阱之间交换电荷所致. 平带电压随偏压扫描速率的漂移主要发生在强反型区, 这显然是由于 MIS 处于强反型时, n 型碲镉汞表面堆积的空穴与慢陷阱交换电荷引起慢陷阱带正电, 且偏压扫描速率越慢, 这种电荷交换就越充分, 使慢陷阱俘获更多的空穴, 相应使平带电压越向负方向漂移.

表 1 是根据图 5 得出的平带电压漂移量 ΔV_b 和慢态密度 N_s 与偏压极值 V_{max} 的关系.

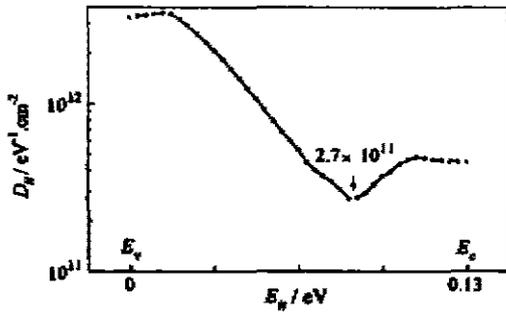


图 3 $x=0.22$ 的 n 型碲镉汞界面态在禁带中的分布

Fig. 3 Interface state distribution in energy band gap for n-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with $x=0.22$

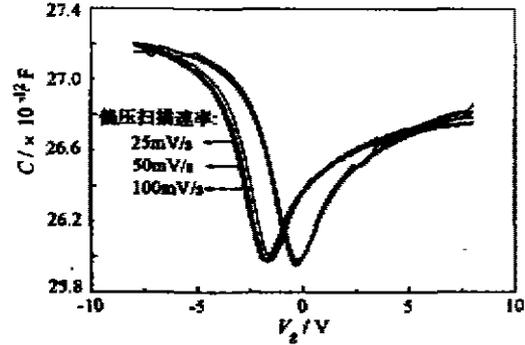


图 4 $x=0.22$ 的 n 型 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ MIS 器件不同偏压扫描速率 CV 曲线的滞后效应

Fig. 4 The hysteresis effect of CV curves at various gate bias sweep rates for n-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ MIS structure with $x=0.22$

表 1 界面慢态与偏压极值关系表

Table 1 Relationship between interface slow state density and maximum gate voltage

组份 x	V_{\max}/V	$\Delta V_n/\text{V}$	$N_{\text{ss}}/\text{cm}^{-2}$
0.22	6	0.94	1.14×10^{10}
	8	1.41	1.72×10^{11}
	9	2.13	2.6×10^{11}
	10	3.36	4.09×10^{11}
0.25	5	0.31	4.2×10^{10}
	6	0.38	5.1×10^{10}
	7	0.60	8.1×10^{10}

表 1 表明平带电压漂移量随漂移极值的增大而增大, 因为负偏压极值越大, 碲镉汞表面强反型区域堆积的空穴面密度越高, 慢陷阱俘获的空穴越多, 因而平带电压更向负偏压方向漂移。

2.3 中波 $\text{HgCdTe}/\text{CdTe}/\text{ZnS}$ 界面特性

组份 $x=0.25$ 的 n 型 HgCdTe 材料的制成的 MIS 器件, 10MHz 下的 CV 和 GV 特性如图 6 所示。

由材料霍尔测量的载流子浓度值, 先计算出平带电容, 再由高频 CV 曲线求平带电压值, 为 0.3V, 对应表面固定负电荷密度为 $-4.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$, 平带点基本在 0 附近, 这对钝化膜是非常重要的, 可见如果掌握好工艺条件, CdTe 钝化膜能满足碲镉汞光伏器件表面平带的要求。

图 7 是不同偏压扫描极值下的 1MHz 的 CV 曲线的滞后效应, 可见, 在 $\pm 7\text{V}$ 的偏压下, 滞后效应也是不太显著的, 这样小的慢态密度可与文献^[3,4]报道 MOCVD 生长的 CdTe 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。

表 1 中还列出了根据图 7 得出的平带电压漂移量 ΔV_{fb} 、慢态密度 N_{ot} 、与偏压极值 V_{max} 的关系。

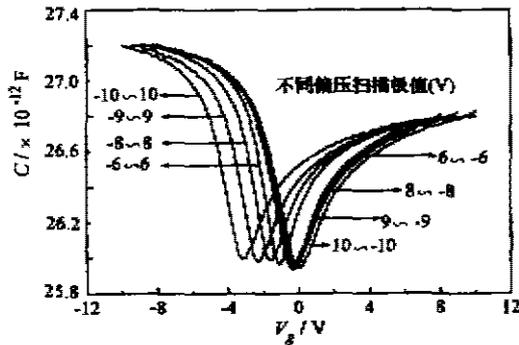


图 5 $x=0.22$ n 型碲镉汞 MIS 器件不同偏压扫描范围 CV 曲线的滞后效应
 Fig. 5 CV hysteresis effect at various gate bias ranges for n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MIS structure with $x=0.22$

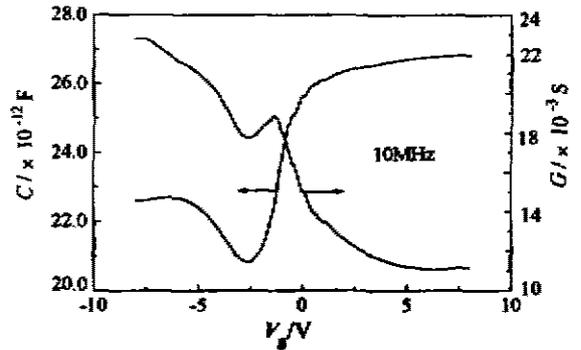


图 6 $x=0.25$ 的 n 型 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MIS 10MHz 下的 CV 和 GV 曲线
 Fig. 6 The CV and GV curves for n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MIS structure with $x=0.25$ at 10MHz

2.4 短波 n 型 HgCdTe/CdTe 界面特性

图 8 是 $x=0.40$ 的 n 型碲镉汞材料,经 10% 溴乙醇腐蚀 1min,制成的 MIS 在 10kHz 下的 CV 曲线。

由高频曲线求出的碲镉汞表面载流子浓度 $n=1.08 \times 10^{15} cm^{-3}$,它与霍尔测量值 $1.35 \times 10^{15} cm^{-3}$ 比较接近,可求得平带电压为 $-1.78V$,对应固定正电荷密度 $N_f=2.08 \times 10^{11} cm^{-2}$ 。

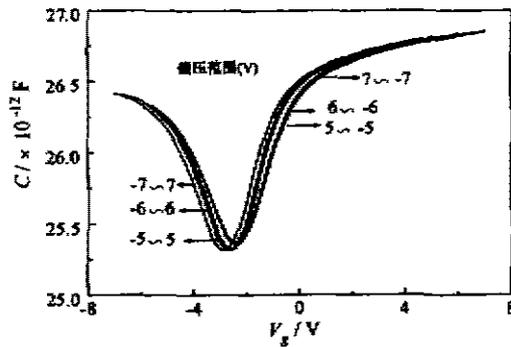


图 7 $x=0.25$ 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MIS 器件在不同偏压范围下的 CV 曲线的滞后效应
 Fig. 7. CV curve hysteresis effect at various gate bias ranges for n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MIS structure with $x=0.25$

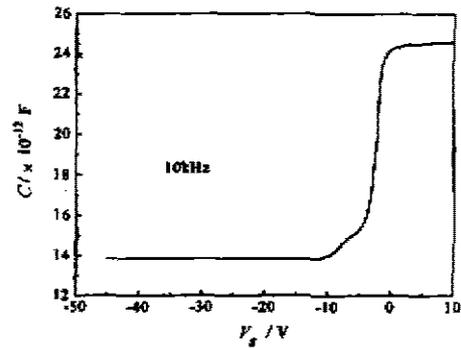


图 8 $x=0.40$ n 型 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MIS 器件 CV 曲线
 Fig. 8. The CV curve for n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MIS structure with $x=0.40$

把本器件偏压加到 $\pm 45\text{V}$, MIS 器件也没有发生明显的漏电(见图 8)。由于介质膜厚度 $<450\text{nm}$, 所以介质膜击穿场强可达 10^6V/cm , 表明介质膜绝缘性能和耐压能力良好。

以上三种不同组分的碲镉汞材料的 MIS 器件界面电学参数的最优值为: 平带电压几乎为 0, 界面固定电荷密度 $-4.0 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$, CV 滞后效应几乎可忽略, 慢态密度为 $5.1 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$, 界面态密度约为 $2.7 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ 。单层 CdTe 膜是一种半绝缘膜, 电阻率约为 $3.1 \times 10^5 \sim 4.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, CdTe/ZnS 双层膜绝缘性能优于单层膜, 击穿场强可达 10^6V/cm 。以上电学参数均优于单层 ZnS。另外, CdTe 膜的介电常数(10.6)大于 ZnS 的介电常数(7.5), CdTe 膜的淀积温度也比 ZnS 低。这说明 HgCdTe/ZnS 复合膜是一种非常有前途的介质膜, 能够满足作为碲镉汞光伏探测器钝化膜的要求。实验结果还表明, 界面固定电荷密度依赖于界面预处理条件, 长波和中波器件采用 5% 的溴乙醇腐蚀, 界面为负电荷, 短波器件采用 10% 的溴乙醇腐蚀, 界面为正电荷。界面电学参数与工艺条件的具体关系有待进一步研究。

3 结语

我们初步研究了热蒸发 CdTe/ZnS 双层膜与碲镉汞的界面电学特性, 其界面固定电荷、慢态密度、快态密度、绝缘性能都优于单层 ZnS。这说明 CdTe/ZnS 双层膜是一种非常有发展前途的碲镉汞光伏器件的钝化膜, 该结果对改进和提高碲镉汞红外光伏器件的钝化有一定的指导意义。但其界面电学特性与工艺条件的关系还有待于进一步研究。值得强调的是, 由于分子束外延(MBE)或金属有机物化学气相沉淀(MOCVD)生长的 CdTe 较热蒸发 CdTe 有着表面不易沾污、界面组分易控制等优点, 它是碲镉汞光伏器件钝化膜的发展方向, 将得到应用与发展。

致谢 对刘激鸣副研究员提供高质量的碲镉汞材料以及六室碲镉汞焦平面组全体成员对本工作的支持表示感谢。

参考文献

- 1 Nemirosky Y, et al. *Narrow Band Cadmium-Based Components* ed. P. Capper, (EMIS/IEEE), 1994: 284
- 2 Nemirosky Y, Bahir G. *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1989, **A7**:450
- 3 Nemirosky Y, Amir N, Goren D, et al. *Journ. of Elect. Mat.*, 1995, **24**(9):1161
- 4 Ariel V, et al. *Journ. of Elect. Mat.*, 1995, **24**(9):1169
- 5 袁皓心. 碲镉汞 pn 结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

A STUDY OF INTERFACE ELECTRICAL CHARACTERISTICS FOR CdTe/ZnS PASSIVATION FILMS

Zhang Xinchang Zhang Qinyao Xu Zhen

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

Huang He

(Department of Physics, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China)

Abstract To solve the problem of surface passivation of HgCdTe, a new type of passivation film CdTe/ZnS and the relationship between its interface electrical characteristics and manufacture conditions were investigated. The results reveal that the interface electrical properties depend on the surface pretreatment method strongly. With proper processing conditions, the flat band voltage $V_{fb} \cong 0$, the fixed charge density $\sim -4.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$, the solw state density $\sim 5.1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$, and the interface state density $\sim 2.7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ have been obtained. These results show that the CdTe/ZnS film is suitable for the passivation of HgCdTe PV devices.

Key words HgCdTe, MIS, surface passivation, interface electrical characteristics.