

(NH₄)₂S 硫化后 ZnS/ InP 界面的电学特性

庄春泉 汤英文 黄杨程 吕衍秋 龚海梅

(中国科学院上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 在(NH₄)₂S 硫化后的 n⁻ 型 InP 衬底上热蒸发 ZnS 薄膜制得 Au/ ZnS/ InP(100) MIS 器件,测得了其 *I-V* 特性曲线以及 3MHz 下的高频 *C-V* 曲线和 100Hz 下的准静态 *C-V* 曲线. 从这些曲线得到如下结果:正向饱和电流为 7×10^{-13} A; ZnS 钝化下经硫化的 n⁻ 型 InP 表面的固定电荷密度为 $-2.28 \times 10^{11}/\text{cm}^2$; 禁带中的最低表面态密度约为 $1 \times 10^{12}\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. 上述结果表明经硫化后的 ZnS/ InP 界面具有良好的界面特性.

关键词: InP; ZnS; 硫化; MIS 二极管

PACC: 7960; 6820; 7280E

中图分类号: TN386 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)10-1945-04

1 引言

InP 系列化合物半导体是红外传感器中的重要材料,它在航天遥感领域中具有广泛的应用. 然而,表面钝化问题一直是 III-III 族半导体工艺的难题之一,高的表面态密度和表面复合速率一直制约着 III-III 族半导体的发展,成为一个迫切需要解决的问题. 与 Si 工艺不同的是, III-III 族半导体的各组成元素的氧化物化学稳定性差,且界面态密度很大,这都使得其自身氧化层作为钝化层性能差. 自从 1978 年 Sandroff^[1] 等发现硫化物的水溶液可以有效去除 III-III 族半导体材料表面本征氧化层并能将其活性表面钝化,硫化成为 III-III 族半导体表面钝化技术中的主要研究对象,并且发展了多种硫化方法^[2~4]. 湿法硫化后的 III-III 族半导体表面性能不稳定,很容易被氧化而导致表面性能变差^[5]; 与湿法硫化相比,在材料表面镀一层能同时起到增透作用的硫化物薄膜的干法硫化能够克服这一矛盾. 硫化锌是红外光电器件中最重要增透和钝化材料之一,它具有宽带隙(3.5eV)、高介电常数、低吸收率、低机械应力以及易于淀积等优点. 然而,直接在衬底上热蒸发的 ZnS 介质膜往往是多孔的单晶和多晶混合体,这导致其钝化效果很差. 本文先对 n⁻ 型 InP 衬底进行 (NH₄)₂S 硫化,然后在衬底上热蒸发 ZnS 薄膜做成

MIS 器件,并对其 *I-V* 特性,3MHz 下的高频 *C-V* 特性和 100Hz 下的准静态 *C-V* 特性进行了测试,进而得到了 ZnS 钝化下经硫化的 ZnS/ InP 界面的电学特性. 结果表明,经硫化后的 ZnS/ InP 界面具有良好的界面特性.

2 实验

实验所用的材料为(100)晶向双面抛光的 n⁻ 型 InP 衬底,载流子浓度约为 $(1 \sim 3) \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. 经丙酮、无水乙醇、去离子水清洗后于 5% 的 HF 中腐蚀 30s 以去除表面的本征氧化层,再用去离子水冲洗后放入 (NH₄)₂S 溶液中室温下浸泡 30min,然后用去离子水、无水乙醇清洗后热蒸发 ZnS(99.999%),生长速度约 1nm/s,生长厚度为 270nm. 在 ZnS 上光刻出直径为 400μm 的栅极,用溅射法长 Au,离子能量为 350eV,在背面长 In/ Au 得到欧姆接触,焊上电极后便得到 MIS 器件.

3 结果与分析

好的介质膜性能是取得好的钝化效果的前提之一. 我们先对该 MIS 器件进行 *I-V* 测试以评价 ZnS 介质膜的性能,在 -2.5V 到 2.5V 范围内对 MIS 结构进行扫描得到 *I-V* 曲线,如图 1 所示.

$\pm 2.5\text{V}$ 处电阻率为 $10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,根据公式^[6] $I = I_s [1 - e^{-qV/kT}]e^{qV/nkT}$,可得正向饱和电流为 $I_s = 7 \times 10^{-13}\text{ A}$ 左右,理想因子 n 约为 1.1,表明在硫化后的 InP 表面稳定的 S-In 化合物 (In_2S_3 或 InS) 的存在^[7]使得热蒸发的 ZnS 晶体具有很好的质量^[8],基本达到了 MIS 结构对绝缘层绝缘性能的要求.

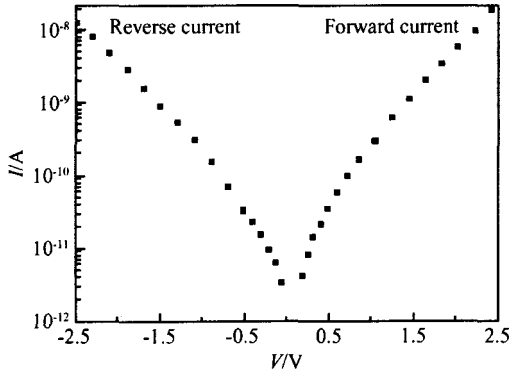


图 1 Au/ZnS/InP 结构的 I-V 曲线
Fig. 1 I-V curve for Au/ZnS/InP MIS structure

在对该 MIS 结构的 C-V 测试中,我们采用 HP4195A MULTIFREQUENCY LCR METER 测量,准静态测试中扫描速度为 20mV/s .在扫描速度为 200mV/s 下,得到不同频率下的 C-V 曲线,如图 2 所示.可以看出,约 500kHz 以下,C-V 曲线的畸变较严重,表明该频率段包含的表面态数量较多,这是限制 InP 系列红外传感器低频应用的重要因素之一.不同频率下曲线的不重合主要由两个原因引起:一是不同频率下表面态数量不同;二是 ZnS 介质膜的介电常数随频率变化,该差异可通过将曲线归一化后消除.与其他报道不同的是, 1MHz 下并未得到高频 C-V 曲线.耗尽区内曲线因快界面态的存在而发生明显的畸变,可用 $1/C^2 - V_g$ 曲线来描述,如图 3 所示. 1MHz 下该曲线在耗尽区内非线性;而 3MHz 下在耗尽区内 $1/C^2 - V_g$ 有很好的线性度 $d(1/C^2)/dV = 1 \times 10^{20}$,表明该频率下测得的 C-V 曲线已呈高频特性;在较高的频率下得到高频 C-V 曲线是 InP 材料的少子响应频率高,亦即界面态密度和陷阱密度低的结果.由 $d(1/C^2)/dV = 2/(A^2 q N_d)$ ^[9]可得 $N_d = 3.6 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$,与霍尔测试结果($1 \sim 3 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$)很接近.

3MHz 下 ZnS 的相对介电常数取 8.4,由 $C = S/d$ 可得 3MHz 下绝缘层电容为 35pF ,与实验结果基本一致.

在 InP 系列红外传感器中,由表面固定电荷决

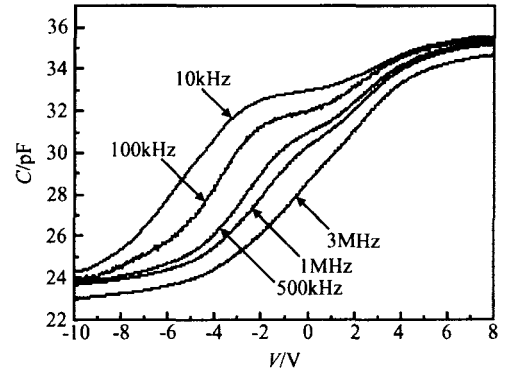


图 2 Au/ZnS/InP 结构在不同频率下的 C-V 曲线
Fig. 2 C-V curves at different frequencies for Au/ZnS/InP structure

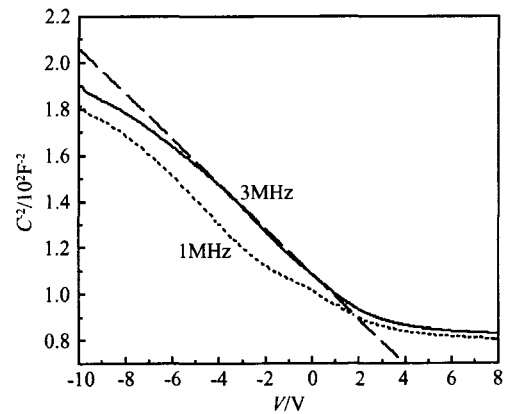


图 3 1MHz 和 3MHz 下 $1/C^2$ 随栅压的变化曲线
Fig. 3 $1/C^2 - V_g$ curves at 1MHz and 3MHz

定的表面势垒是影响器件性能的重要因素之一^[10],光伏器件总是需要尽可能低的表面势垒,即表面固定电荷.根据公式^[11]

$$N_f = (W_{ms} - V_{FB}) G / q \quad (1)$$

其中 W_{ms} 为 InP 的功函数 (4.49eV) 与接触金属 Au 的功函数 (4.8eV) 之差; G 为绝缘层的高频电容,为 35pF ; V_{FB} 为平带电压,如图 4 所示,约为 1V ,水平和竖直的虚线是便于读取平带电压的记号线.理论 C-V 曲线由泊松方程求得,可得表面固定电荷密度为 $-2.28 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$.这个结果对于 InP 系列族材料来说是较小的,表明热蒸发 ZnS 对于减小 InP 系列红外传感器的表面势垒是能够满足要求的.

至此,我们可对图 4 所示的准静态 C-V 和 1MHz C-V 曲线通过公式^[12]

$$N_{ss} = \frac{C_i}{qS} \times \left(\frac{C_F}{1 - C_F/C_i} - \frac{C_{HF}}{1 - C_{HF}/C_i} \right) \quad (2)$$

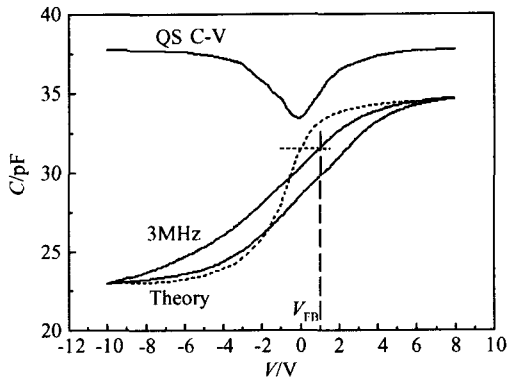


图 4 Au/ ZnS/ InP 结构的准静态和高频 C-V 曲线

Fig.4 Quasi-static and high-frequency C-V curves of Au/ ZnS/ InP structure

式中 C_L 和 C_{HF} 分别是准静态和高频下测得的 MIS 结构的电容值; C_i 为绝缘层的电容值; S 为栅极的面积; q 为单位电荷; N_{ss} 为 InP 的表面态密度, 可求得表面态密度 N_{ss} 随栅压 V_g 的分布曲线.

按照 MIS 结构中栅压与半导体表面势的关系^[12]

$$s(V_a) = \frac{V_a}{V_{acc}} \left[1 - \frac{C_L(V)}{C_{ox}} \right] dV + \quad (3)$$

其中 s 为一积分常数, 以及半导体表面势能 V_s 在禁带中相对于价带顶的位置关系^[11]

$$E_s - E_v = \frac{1}{2} E_g - (E_i - E_F)_{in} + qV_s \quad (4)$$

可将栅压转变成 InP 禁带中相对于价带顶的位置, 这样就得到了表面态密度在禁带中的分布曲线, 如图 5 所示. 横坐标表示表面能级距离导带底的位置. 可以看到, 表面态密度在禁带中大致成“U”型分

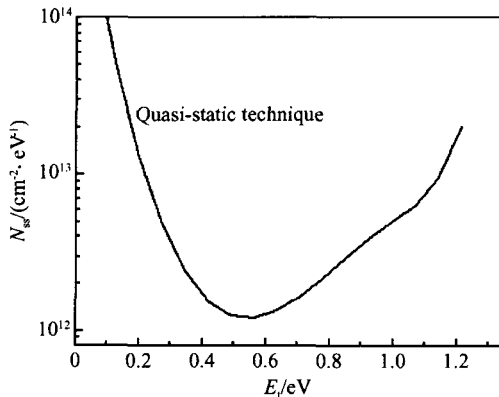


图 5 表面态密度在禁带中的分布图

Fig.5 Graph of surface state density distribution in forbidden band

布, 最小表面态密度为 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 左右, 略优于 Kapila^[2] 用 H₂S 硫化后 SiN_x/ InP 界面态密度的准静态法测试结果; 其位置在导带下约 0.5eV 处, 与 Kapila^[2] 所报导的 0.35eV 有很小的差别.

4 结论

本文通过在经 (NH₄)₂S 硫化后的 n 型 InP 上生长 ZnS 介质膜达到钝化的目的, 并通过 MIS 器件的 $I-V$, $C-V$ 特性对钝化的效果进行了评价: 介质膜具有优良的绝缘性能; 表面的固定电荷密度为 $-2.28 \times 10^{11} / \text{cm}^2$; 表面态密度在禁带中大致成“U”型分布, 最小表面态密度为 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 左右, 与所报导的^[2] 硫化结果相近, 表明经硫化后的 ZnS/ InP 界面具有良好的界面特性. 加上其优越的增透性能, 使得 ZnS 在 InP 系列红外探测器可广泛用作增透膜和钝化膜.

参考文献

[1] Sandroff C D, Nottenburg R N, Bischoff J C, et al. Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/ AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation. Appl Phys Lett, 1987, 51(1) :33

[2] Kapila A, Si X, Malhotra V. Electrical properties of the SiN_x/ InP interface passivated using H₂S. Appl Phys Lett, 1993, 62(18) :2259

[3] Li Zheshen, Cai Weizhong, Su Runzhou, et al. A novel passivating technique of GaAs S₂Cl₂ treatment. Chinese Journal of Semiconductors, 1994, 15(7) :505 [李喆深, 蔡卫中, 苏润洲, 等. GaAs 表面钝化的新方法: S₂Cl₂ 处理. 半导体学报, 1994, 15(7) :505]

[4] Mada Y, Wada K. Passivation of (NH₄)₂S-treated GaAs surface with an As₂S₃ film. Appl Phys Lett, 1998, 83(4) :2025

[5] Han I K, Woo D H, Kim H J, et al. Thermal stability of sulfur-treated InP investigated by photoluminescence. J Appl Phys, 1996, 80:4052

[6] Akkal B, Benamara Z, Grizza B. Electrical study of the Au/ InSb/ InP system. Materials Science and Engineering, 2002, C21 :291

[7] Chen Weide, Li Xiuqiong, Duan Lihong, et al. Enhancement of photoluminescence of (NH₄)₂S_x-treated InP surface radiated by glow discharge electron beam. Chinese Journal of Semiconductors, 1996, 17(7) :519 [陈维德, 李秀琼, 段俐宏, 等. 电子束辐照对 InP(100) 表面硫钝化的增强作用. 半导体学报, 1996, 17(7) :519]

[8] Eftekhari G. Electrical properties of InP MIS devices. Vacu-

- um ,2002 ,67 :81
- [9] Eftekhari G. Electrical properties of sulfur passivated IIFV compound devices. *Jpn J Appl Phys* ,1996 ,35 :564
- [10] Ando K, Yamamoto A, Yamaguchi M. Surface band bending effects on photoluminescence intensity in n-InP Schottky and MIS diodes. *Jpn J Appl Phys* ,1981 ,20 :1107
- [11] Chellali M, Tizi S, Benamara Z. Study and improvement of interfacial properties in a MIS structure based on p-type InP. *Vaccum* ,2003 ,72 :123
- [12] Kuhn M. A quasi-static technique for MOS CV and surface state measurements. *Solid-State Electron* ,1970 ,(13) :873

Electric Characterization of ZnS/ InP Interface After (NH₄)₂S Sulfidation Treatment

Zhuang Chunquan , Tang Yingwen , Huang Yangcheng , L ü Yanqiu , and Gong Haimei

(*State Key Laboratory of Transducer Technology , Shanghai Institute of Technic Physics , Shanghai 200083 , China*)

Abstract : An Au/ ZnS/ InP MIS diode is made through evaporating ZnS film on n-type InP ,which is sulfided by (NH₄)₂S. The capacitance-voltage characteristics ,both quasi-static and at 3MHz ,and the current-voltage characteristics of the structure are measured. Using both the quasi-static and the high-frequency capacitance data ,the interface defect density is calculated. It is shown that the minimum interface density is $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$;the fixed charge at the interface is $- 2.28 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$;the forward saturation current is $7 \times 10^{-13} \text{ A}$. All of these data indicate that the interface of ZnS/ InP is improved through sulfidation treatment of InP before evaporating ZnS.

Key words : InP ; ZnS ; sulfur passivation ; MIS diode

PACC : 7960 ; 6820 ; 7280E

Article ID : 0253-4177(2005)10-1945-04