

CdZnTe 晶体表面 Au 电极薄膜的制备及其欧姆接触性质

谢经辉^{1,2}, 刘雨从², 王 超², 殷子薇², 陈嘉栋^{2,3},
邓惠勇², 沈 悦¹, 王林军¹, 张建国², 戴 宁²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海技术物理研究所, 上海 200083; 3. 中国科学院 上海技术物理研究所, 常州光电技术研究所, 常州 213000)

摘 要: 为了研究不同制备工艺对电极欧姆接触特性的影响, 分别采用真空蒸发法、溅射法及化学沉积法在 CdZnTe 晶片表面制备了 Au 薄膜电极, 通过测试样品的 SEM、*I-V* 曲线及交流阻抗谱, 研究了不同电极制备工艺及退火处理对 Au 薄膜电极的微观结构及欧姆接触特性的影响。结果表明化学沉积法制备的 Au 薄膜表面更加平整、致密, 接触势垒的高度较低, 电极欧姆接触特性最好。退火处理可以改善电极的欧姆接触特性, 100℃退火后, 化学沉积法制备的 Au 电极的欧姆系数由 0.883 提高至 0.915, 势垒高度由 0.492 降低至 0.487 eV。交流阻抗谱分析表明, 化学沉积法制备电极具有最低的接触势垒, 这与界面处晶片表面的掺杂及缺陷的变化有关。

关 键 词: 碲锌镉; Au 薄膜制备; 欧姆接触; 交流阻抗谱

中图分类号: O472 文献标识码: A

Au Film Electrodes on CdZn Te Surface: Preparation and Ohmic Contact Property

XIE Jing-Hui^{1,2}, LIU Yu-Cong², WANG Chao², YIN Zi-Wei², CHEN Jia-Dong^{2,3},
DENG Hui-Yong², SHEN Yue¹, WANG Lin-Jun¹, ZHANG Jian-Guo², DAI Ning²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China; 3. Changzhou Institute of Photoelectric Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Changzhou 213000, China)

Abstract: Tellurium cadmium zinc (CdZnTe) is a kind of II - VI wide band-gap semiconductor compound, which is a promising material to fabricate the X- or γ -ray detectors. Its Ohmic contact property significantly influences the detector performance. In order to study the influence of preparation technology on Ohmic contact properties of the electrode, Au film electrodes were deposited by sputtering deposition, vacuum evaporation and electroless deposition. By analyzing *I-V* curves, SEM and AC impedance spectra, microstructure and Ohmic contact properties of the samples were studied. The results show that surface of the sample prepared by the electroless deposition is smooth and dense showing lower contact barrier and better Ohmic contact properties smooth and Ohmic contact properties of the electrodes. After annealing at 100℃, the Ohmic coefficient of the Au electrode prepared by electroless deposition increases from 0.883 to 0.915, and the barrier height reduces from 0.492 eV to 0.487 eV, displaying improved.

收稿日期: 2017-04-19; 收到修改稿日期: 2017-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(61290304, 2012CB619200); 科技部重大研发计划(2016YFB0402405, 2016YFA0202201); 上海市科委基金(16ZR1441200, 15520500200); 中国科学院前沿重点项目(QYZDJ-SSW-SLH018)
National Natural Science Foundation of China (61290304, 2012CB619200); Major Project of the Science and Technology Ministry of China (2016YFB0402405, 2016YFA0202201); Natural Science Foundation of Shanghai (16ZR1441200, 15520500200); Frontier Science Research Project (Key Programs) of Chinese Academy of Sciences (QYZDJ-SSW-SLH018)

作者简介: 谢经辉(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: xiejinghui2007@163.com

通讯作者: 邓惠勇, 副研究员. E-mail: hydeng@mail.sitp.ac.cn; 戴 宁, 研究员. E-mail: ndai@mail.sitp.ac.cn

AC impedance spectroscopy shows that it is the change of impurity-doping and defects of CdZnTe surface at the interface that attribute to the lowest contact barrier of the Au electrode prepared by electroless deposition.

Key words: CdZnTe; Au film preparation; Ohmic contact; AC impedance spectra

CdZnTe 晶体是制备室温 X 射线及 γ 射线探测器的理想半导体材料之一, 具有优异的光电性能, 近年来得到广泛关注^[1-2]。CdZnTe 核辐射探测器具有体积小、能量分辨率高、可在室温下工作等优点, 比传统探测器的探测效率更高。CdZnTe 探测器的性能主要由材料本身的特性决定, 但是晶体的表面处理、电极的制备等对性能也有很大影响^[3]。欧姆接触电极不仅可以提高核辐射探测器的荷收集效率, 还可以提高探测器的能量分辨率, 所以电极的制备尤为关键。对于 p-CdZnTe, 其电子亲和能大约为 4.7 eV, 为了使电极材料与晶体之间形成良好的欧姆接触, 要求电极材料的功函数高于 CdZnTe 电子亲和能。Au 的功函数为 4.7~5.0 eV, 经常用作 CdZnTe 的电极材料。电极制备工艺包括真空蒸发法、溅射法及化学沉积法, 但是, 由于界面处晶片表面掺杂、缺陷形成等因素的影响, 三种方法制备的电极的欧姆接触特性差异较大^[4-8]。为了改善 CdZnTe 晶体表面 Au 电极的欧姆接触特性, 揭示影响机理, 探索最优的电极制备条件, 本研究分别采用真空蒸发法、溅射法及化学沉积法制备 Au 电极, 在 CdZnTe 晶片表面形成一层 60~100 nm 厚的 Au 薄膜。利用 SEM 观察不同样品电极表面, 并分别测试样品的 I - V 曲线, 分析电极的欧姆接触特性及接触势垒的变化。同时, 利用 HF2LI 锁相放大器测试样品的交流阻抗谱, 进一步了解 Au 电极薄膜与 CdZnTe 晶体的界面性质。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用垂直布里奇曼法生长 CdZnTe 单晶, 晶片为同一块晶锭的单晶部分, 晶片尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm。CdZnTe 晶片的表面状态是影响电极欧姆接触特性的重要因素, 良好的表面态是电极欧姆接触的关键^[9]。为了比较不同方法制备的 Au 电极的微观结构和界面态的性质, 避免晶片表面状态的影响, 在制备电极前对 CdZnTe 晶片进行完全相同的表面处理。首先用砂纸对晶体表面进行打磨, 初步去除表面损伤, 然后用 10、5、1.5 μm 的 Al_2O_3 悬浮液分别进行机械抛光。机械抛光后, 为进一步消除晶体表面存在的细微划痕和缺陷, 再进行化学腐蚀。化学腐蚀利用 2% Br_2 -MeOH 溶液对晶片进行

腐蚀, 腐蚀时间为 90 s, 化学腐蚀可以明显去除表面划痕, 获得光滑的表面, 表面重构进一步减少, 降低表面的漏电流^[10]。

表面处理后, 分别采用溅射法、真空蒸发法及化学沉积法在 CdZnTe 晶片两面制备 Au 薄膜电极, 沉积时选用最优制备条件, 避免工艺参数控制不当的影响。溅射法及真空蒸发法分别采用 Baltec SCD 500 溅射仪和 PZF-300 高真空电阻蒸发镀膜仪。在真空条件下, 通过 Au 靶材在高速原子冲击下的溅射或者金箔材料高温加热后的蒸发, 分别在晶体表面形成 Au 薄膜电极层。将 1 克 AR 级 AuCl_3 溶解在 25 ml 去离子水中配制成 AuCl_3 溶液, 晶片四周隔离保护后浸在溶液中 2 min, 通过晶片和 AuCl_3 溶液的化学反应, 在晶片表面形成一层 Au 薄膜电极^[11]。

1.2 测试

在 KEITHLEY 2601B 上对各种样品进行 I - V 测试, 测试电压范围 -1~1V。采用 Zurich HF2LI 锁相放大器测量样品的阻抗谱, 测量的频率范围 1000 Hz~1 MHz。为了观察 Au 薄膜电极的表面形态, 对样品进行扫描电镜观察。 I - V 测试完成后, 将样品置于保温箱中, 所有样品在 100℃、空气氛围中退火 2 h, 重新测试样品的 I - V 曲线、SEM 及交流阻抗谱, 研究退火对 Au 薄膜电极表面及欧姆接触特性的影响。

2 结果与讨论

图 1 是采用溅射法、真空蒸发法、化学沉积法制备的 Au 薄膜电极 SEM 照片, 以及经 100℃退火 2 h 薄膜电极的 SEM 照片。为了避免观察的偶然性, 每个样品都选择了多个观察位置。从图 1 可以看出, 在相同表面处理下, 不同方法制备的 Au 薄膜的表面存在较大差异。由图 1(a)看到, 溅射得到的电极表面很粗糙, Au 颗粒边界不清晰, 薄膜不致密, 存在很多凹陷型缺陷。这是由于溅射时溅射原子的能量高, 会在表面撞击点造成缺陷。溅射出的 Au 在晶片表面还未形成膜时, 就有可能被其它溅射 Au 破坏^[12]。图 1(b)中蒸发制备的 Au 薄膜表面相对平整, Au 颗粒比溅射薄膜清晰, 但是蒸发镀膜时原子的能量较低, 导致薄膜的附着力低, 所以表面存在少量凹陷, 也会降低薄膜的性能。图 1(c)是化学沉积制备 Au 薄膜的表面形貌, 可以看到 Au 的表面比较均匀、致

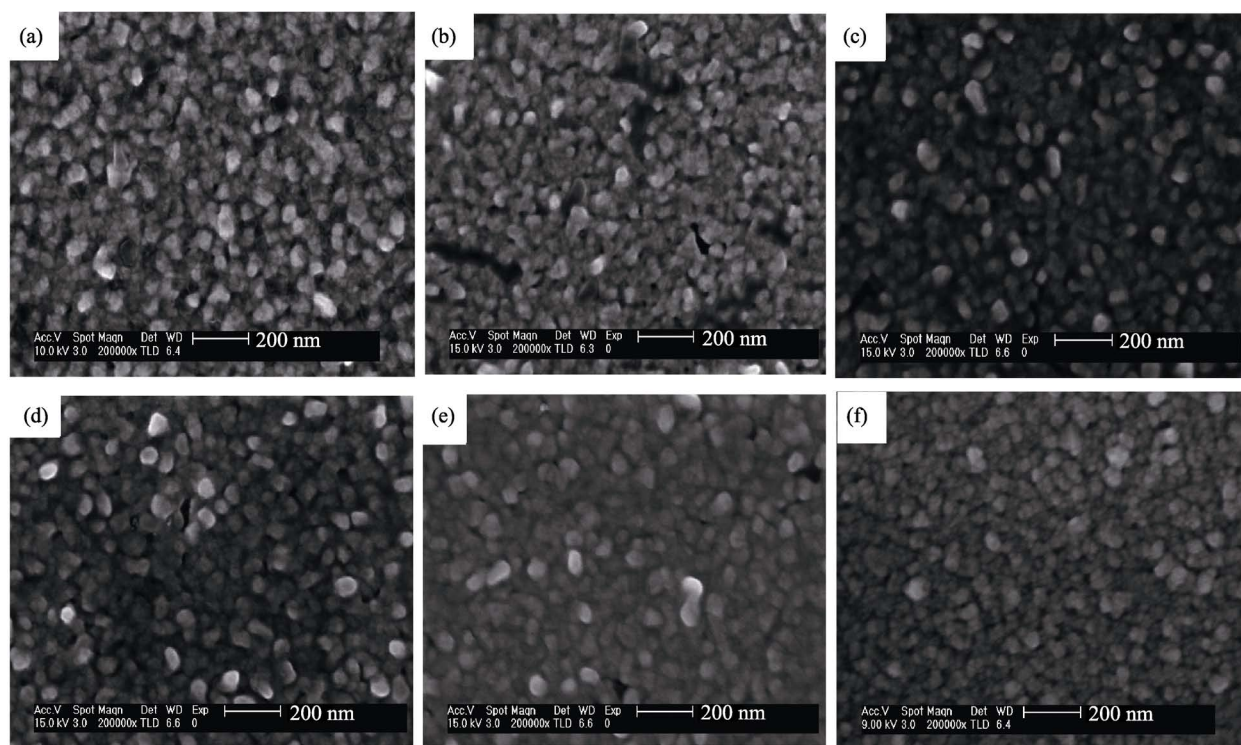


图 1 不同工艺条件下 Au 薄膜电极的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of Au film electrode prepared under different preparation conditions

(a) Sputtering method; (b) Vacuum evaporation method; (c) Electroless deposition method;
(d) Annealing after sputtering; (e) Annealing after vacuum evaporation; (f) Annealing after electroless deposition

密, 边界更加清晰。与溅射法和真空蒸发法相比, 化学沉积法制备 Au 薄膜比较方便, 但是薄膜的厚度、形状和尺寸不容易控制^[13]。

为研究退火对 Au 薄膜表面及电极欧姆接触特性的影响, 将所有样品在 100℃ 空气氛围中退火 2 h。图 1(d~f) 分别是样品退火后的表面形貌, 可以看出, 退火改善了薄膜的表面态, 退火后薄膜的致密性得到了提高, 表面缺陷明显减少, 并且更加平整^[14-15]。另外, 退火后 Au 薄膜表面泛白, 可能是由于退火过程中氧气的存在, 使薄膜表面形成一层氧化层^[16]。

薄膜表面态的改善可以提高薄膜的性能, 为了

研究其对电极欧姆特性的影响, 对所有样品进行 I - V 测试。图 2 是样品退火前后的 I - V 曲线, 从图 2(a) 可以看出, 三种方法制备的样品退火前的 I - V 曲线对称性都不好, 说明没有形成良好的欧姆接触。其中, 溅射(Sputtering, Sp)样品的电流随着电压的微小变化而发生较大变化, 并且变化不均匀, 比较其他两种电极制备, 欧姆接触特性更差。这是由于溅射粒子的能量太大, 粒子的轰击对表面层造成一定损伤, Au 薄膜与 CdZnTe 晶体之间产生了较多的缺陷, 使得 I - V 曲线的肖特基特性明显。真空蒸发(Vacuum Evaporation, Ev)样品表面不存在粒子轰击的情况,

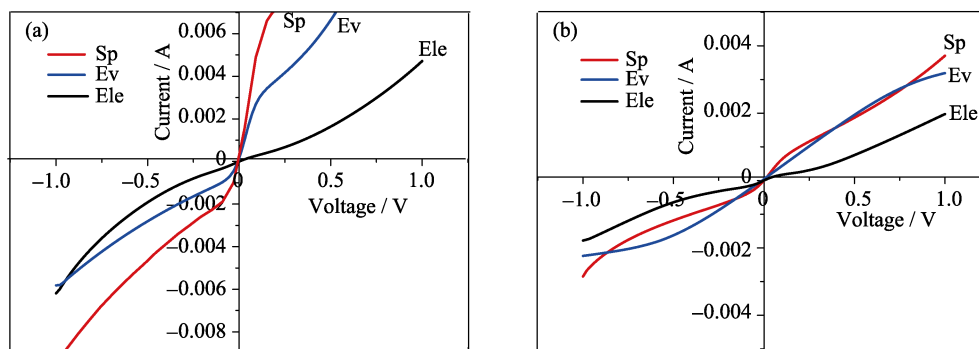
图 2 退火前(a)后(b)样品的 I - V 曲线Fig. 2 I - V curves of the samples before (a) and after annealing at 100℃ for 2 h in air (b)

表 1 不同样品的欧姆特性系数变化

Table 1 Change of the Ohm coefficient for different samples

	Sp	Ev	Ele
<i>b</i> (before annealing)	1.346	0.771	0.883
<i>b</i> (annealing for 2 h)	1.213	0.875	0.915

Au 薄膜电极表面相对平整,但是蒸发在晶片表面上的 Au 薄膜电极与晶片之间依然存在较多的表面态,所以欧姆特性也不理想。化学沉积(Electroless Deposition, Ele)样品 I - V 曲线对称性相对较好,电流的变化比较均匀,随着电压增加,电流没有较大的偏离。这是由于在化学沉积过程中,AuCl₃ 溶液会与晶片表面发生反应,晶片表面部分 Cd²⁺和 Zn²⁺会扩散到溶液中,同时溶液中的 Au³⁺也会沉积在晶片的表面。由于 Cd²⁺和 Zn²⁺与 Au³⁺的化合价不同,扩散时会在晶片表面形成一层 Cd 空位或 Zn 空位,相当于在晶片表面形成重掺杂层,更容易形成欧姆接触^[17]。

如图 2(b)所示,经 100℃退火 2 h 后,所有样品的 I - V 曲线的对称性都得到了改善,欧姆接触更好。溅射样品和真空蒸发样品的 I - V 曲线变化更加明显,可能是由于在退火过程中 Au 扩散减少了电极与晶片接触界面的界面态^[18-19]。同时,退火处理也可以提高真空蒸发制备样品电极与晶片表面的附着力,改善电极的力学性能。为了更好地比较样品欧姆接触特性的差异,按照 $I(V)=aV^b$ 的形式对三条曲线进行非线性拟合,其中 a 为常数, b 为欧姆特性系数, b 值越接近于 1,欧姆接触特性越好^[20]。各条曲线欧姆接触系数的值如表 1 所示,从表中可以看到,未退火前化学沉积制备的电极欧姆特性最好,退火后所有样品的欧姆接触特性都得到了改善,这与前面的分析相一致。

接触势垒高低主要取决于金属功函数、带隙、

电子亲和能及电极界面等^[16]。图 3(a)和(b)分别是样品在退火前后的 $\lg J$ - V 曲线。当偏压 $V>3kT/q$ 时,电流密度 J ^[16,21]为:

$$J = J_S \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right) \right\} \right], \quad (1)$$

$$J_S = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right), \quad (2)$$

其中, J_S 是饱和电流密度,它的值可由 $\lg J$ - V 曲线线性部分的截距得到。 A^* 是有效查理逊常数, $A^*=120 \text{ m}^2/\text{m}^{[22]}$, $m^*\approx 0.13 m$, q 是电子电荷, T 是开氏温度, ϕ_B 是势垒高度, V 是电压, k 是玻尔兹曼常数。

由式(2)可以得到:

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_S}\right), \quad (3)$$

由饱和电流密度的值就可以根据公式(3)计算得到肖特基势垒高度的变化。如表 2 所示,化学沉积制备电极的接触势垒(0.492 eV)最低,溅射制备电极的势垒(0.503 eV)最高,接触势垒越低越有利于形成欧姆接触^[22]。并且,退火会使 Au 扩散到 CdZnTe,改变接触层的结构。退火后,所有样品的接触势垒都有下降,退火使得 Au 与 CdZnTe 的接触势垒高度变小。通过上述分析得知,相同条件下化学沉积的电极欧姆特性最好,其次是真空蒸发电极,并且一定温度的退火有利于形成欧姆接触,提高电极的欧姆接触特性,这与上述分析结果一致。

交流阻抗谱可以区分半导体材料的载流子种类,揭示晶粒、晶界和电极界面缺陷等对导电性能的影响^[23-26]。研究中 CdZnTe 晶片选自同一晶锭的单晶部分,可以忽略晶粒、晶界等因素对交流阻抗谱的影响,而不同电极制备方法对电极界面的影响较大,

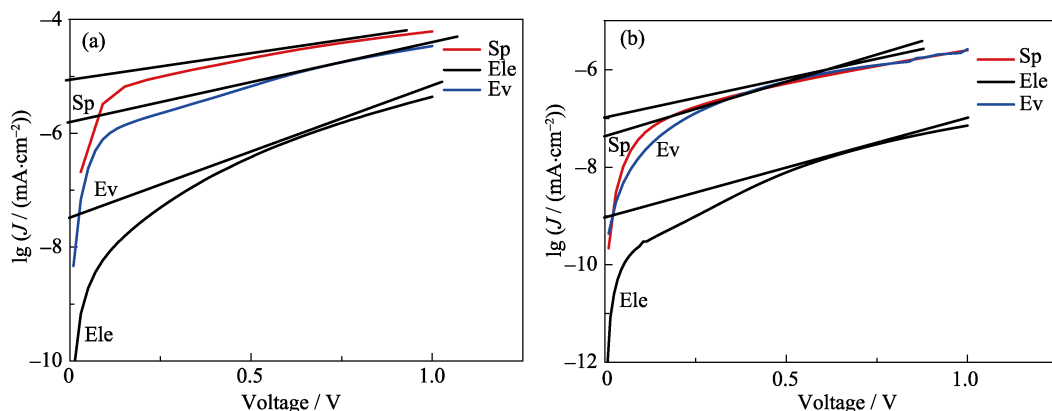
图 3 退火前(a)后(b)样品的 $\lg J$ - V 曲线Fig. 3 $\lg J$ - V curves of the samples before (a) and after annealing at 100℃ for 2 h (b)

表 2 不同样品势垒高度的变化

Table 2 Change of the barrier height for different samples

	Sp	Ev	Ele
φ_B /eV(before annealing)	0.503	0.498	0.492
φ_B /eV(annealing for 2 h)	0.494	0.493	0.487

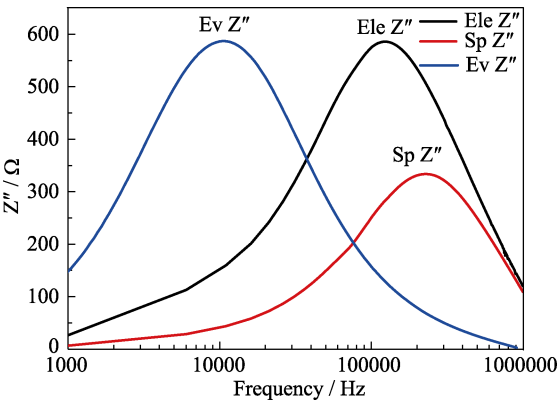


图 4 阻抗虚部与频率的关系

Fig. 4 Dependence of the imaginary part of impedance on the frequency

因此可以通过交流阻抗谱的变化进行分析。图 4 是样品退火后阻抗虚部(Z'')与频率的关系图,图中特征峰对应的频率为特征频率,即阻抗虚部最大值对应的频率,每条曲线只有一个特征峰,说明材料中只有一个部分对阻抗起主导作用,可以粗略地用 RC 并联电路表示其电学性质^[25]。从图 4 可以看出,溅射 Au 电极薄膜样品的特征频率最大,其次是化学沉积制备电极,真空蒸发电极的特征频率最小。特征频率是材料的本征特性,特征频率的值越大,说明材料的缺陷越多^[27]。由于三个样品的主要差别在于 Au 电极的沉积工艺不同,可以认为材料缺陷由 Au 薄膜与晶片的界面引起的。溅射电极由于溅射时粒子能量太高,会使表面撞击点产生缺陷,虽然经过退火处理后有所改善,但是缺陷仍然相对较多。化学沉积电极界面处的缺陷相较真空蒸发电极更多,这是由于化学沉积过程中 Au^{3+} 与 Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的置换造成晶片表面存在 Cd 空位或 Zn 空位,退火处理也没有完全消除这些空位的存在。由于化学沉积产生的空位相当于在晶片表面形成重掺杂层,势垒高度最低,所以不影响其欧姆接触特性优于真空蒸发 Au 薄膜的样品。

3 结论

分别采用溅射、真空蒸发及化学沉积的方法在 CdZnTe 晶片表面制备了厚度相近的 Au 薄膜电极。

SEM 结果表明化学沉积法制备的电极表面更加平整、致密。 I - V 曲线的拟合分析发现化学沉积法制备电极欧姆接触特性最好($b=0.883$), 100°C 退火处理后,欧姆接触特性均得到了提高。欧姆接触势垒的计算值和 I - V 曲线拟合结果相一致,化学沉积法制备的电极接触势垒最低($\varphi_B = 0.492\text{ eV}$),并且退火后进一步降低($\varphi_B = 0.487\text{ eV}$),有利于形成欧姆接触。交流阻抗谱的特征频率曲线表明溅射、化学沉积与真空蒸发制备的 Au 电极的界面缺陷密度依次减小,化学沉积法制备电极的接触势垒最低与其制备时晶片表面掺杂有关。

参考文献:

[1] LIMOUSIN O, MEURIS A, BLONDEL C, *et al.* Charge sharing in CdTe pixilated detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2009, **610**: 294–297.

[2] BOLOTNIKOV A E, HOSSAIN A, CARMARDA G S, *et al.* Effects of surface processing on the response of CZT gamma detectors: studies with a collimated synchrotron X-Ray beam. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **37**(9): 1356–1361.

[3] MORTON E J, HOSSAIN M A, ANTONIS P O, *et al.* Investigation of Au-CdZnTe contacts using photovoltaic measurement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2001, **458**: 558–562.

[4] WANG XIAOQIN, JIE WANQI, LI HUANYONG, *et al.* Effects of low-temperature annealing on Ohmic contact of Au/p-CdZnTe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2006, **560**: 409–419.

[5] YEVGEN O B, ANDRIY V S, VOLODYUYR V T, *et al.* Schottky barriers at Au/p-CdTe interfaces. *Proceedings of SPIE*, 2004, **5198**: 297–298.

[6] AYOUB M, DIERRE F, THOMPSON R L, *et al.* Electroless contact study on CdTe nuclear detectors: new results and element deposition. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, **59**(4): 1497–1503.

[7] NEMIROVSKY Y, RUZIN A. Study of contacts to CdZnTe radiation detectors. *Journal of Electronic Materials*, 1997, **26**(6): 756–764.

[8] TURTURICI A A, ABBENE L, GERARDI G, *et al.* Electrical properties of Au/CdZnTe/Au detectors grown by the boron oxide encapsulated Vertical Bridgman technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2016, **830**: 243–250.

[9] ZHENG QIAN, DIERRE F, CROCCOJ, *et al.* Influence of surface preparation on CdZnTe nuclear radiation detectors. *Applied Surface Science*, 2011, **257**: 8742–8746.

[10] BENSALAH H, PLAZAA J L, CROCCOJ, *et al.* The effect of etching time on the CdZnTe surface. *Applied Surface Science*, 2011, **257**: 4633–4636.

[11] ZHANG DAZHONG, ZHU LIHUI, SON SHIWEN, *et al.* The effect of surface treatments on the contact performance of Au-CdZnTe. *Infrared Technology*, 2016, **38**(7): 571–575.

[12] ZHANG XINGGANG, LIU ZHENG TANG, SON JINCHI, *et al.* Influences of sputtering power on contact structure and performance of Au films and CdZnTe crystal. *Semiconductor Optoelectronics*, 2006, **27**(5): 569–572.

- [13] 裴慧元, 方家熊. 碲锌镉半导体材料的欧姆电极. 中国, 00249702. 6, 2001.
- [14] 盛锋锋. CdZnTe 材料缺陷特性及热处理技术研究. 上海: 中国科学院大学博士学位论文, 2014.
- [15] SUN HAIYAN, SHAO NAN. Research of affect factors of CdZnTe transmission. *Laser & Infrared*, 2005, **35(05)**: 348–351.
- [16] AL-SHIBANI K M. Effect of isothermal annealing on CdTe and the study of electrical properties of Au-CdTe Schottky barriers. *Physica B*, 2002, **322**: 390–396.
- [17] SANG WANBIN, JIEWEI, ZHANG QI, *et al.* Primary study on the contact degradation mechanism of CdZnTe detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2004, **527**: 487–492.
- [18] LIANG XIAOYAN, MIN JIAHUA, WANG CHANGJUN, *et al.* Optimized process of thermal treatment of Au/CdZnTe contacts. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, **38(12)**: 2085–2088.
- [19] JIE SUN, LI FU, RINGER S P, *et al.* The effect of fast annealing treatment on the interface structure and electrical properties of Au/Hg₃In₂Te₆ contact. *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**: 6160–6166.
- [20] LI QIANG, JIE WANQI, FULI, *et al.* Investigation on the electrical properties of metal-Cd_{0.9}Zn_{0.1} contacts. *Materials Science and Engineering B*, 2006, **135(1)**: 15–19.
- [21] GNATYUK V A, AOKI T, VLASENKO O I, *et al.* Modification of the surface state and doping of CdTe and CdZnTe crystals by pulsed laser irradiation. *Applied Surface Science*, 2009, **255(24)**: 9813–9816.
- [22] 徐振邦. 半导体器件物理. 西安: 西安交通大学出版社, 2008: 142–150.
- [23] HE ZHIQI, MENG JIAN, JIANG KAI, *et al.* The influence of electrodes on AC impedances of solid electrolytes. *Journal of Functional Materials*, 1999, **30(5)**: 521–523.
- [24] CHEN WEN, XU QING, YUAN RUZHANG. Study on the AC complex impedance spectroscopy of SrTiO₃ multifunction ceramics. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1999, **4**: 18–21.
- [25] CHENG JINRONG, SHI GUIYANG, QI YUFA, *et al.* Impedance spectroscopy study of high temperature BiFeO₃-PbTiO₃ based ceramics. *Journal of Shanghai University*, 2011, **17(4)**: 535–540.
- [26] SAYANTANI DAS, SOURISHBANERJEE T P S. Structural and AC conductivity study of CdTe nanomaterials. *Physica E*, 2016, **78**: 73–78.
- [27] LI QIANG, LI HONGBO, FAN HUTQING, *et al.* Electrical conduction behavior and hopping rates estimate of cadmium zinc telluride single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **372**: 175–179.