

07.2;13.1

Исследование структур металл–диэлектрик–полупроводник на основе CdHgTe и HfO₂

© Д.В. Горшков, Е.Р. Закиров, Г.Ю. Сидоров, И.В. Сабина, Д.В. Марин

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: GorshkovDV@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2022 г.

В окончательной редакции 11 августа 2022 г.

Принято к публикации 17 августа 2022 г.

Исследована граница раздела Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te и HfO₂, выращенного методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения при температуре 120°C в экспериментально подобранном оптимальном ростовом режиме. Используемый метод измерения адмиттанса структур металл–диэлектрик–полупроводник позволил установить, что их электрофизические параметры однородны по поверхности образца. Проведен расчет энергетического спектра плотности быстрых поверхностных состояний на границе раздела HfO₂–Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te.

Ключевые слова: CdHgTe, HfO₂, атомно-слоевое осаждение, вольт-фарадная характеристика, пассивирующее покрытие.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.19.53589.19279

Твердые растворы теллуридов кадмия и ртути Cd_xHg_{1-x}Te (КРТ) активно применяются при разработке и изготовлении лазеров [1], матричных фотоприемников для среднего [2] и дальнего [3] инфракрасных спектральных диапазонов, а также для исследования свойств топологических изоляторов [4]. Пассивация поверхности является одной из ключевых технологических задач для данных устройств, так как качество границы раздела имеет сильное влияние на их характеристики. С учетом того, что часть этих приборов испытывает термоциклирование, необходимым требованием к пассивирующему покрытию является хорошая адгезия к КРТ [5]. С развитием технологии атомно-слоевого осаждения (АСО) стало возможным наносить различные виды диэлектрических покрытий с высокой степенью контроля над процессом даже при относительно низких температурах. В работе [6] показано, что Al₂O₃, нанесенный на КРТ методом АСО, немного превосходит по пассивирующим свойствам покрытие CdTe/ZnS. В [7–9] были показаны хорошие пассивирующие свойства Al₂O₃, нанесенного на КРТ методом плазменно-стимулированного АСО (ПАСО) при температуре 120°C. В ряде работ по пассивации узкозонных полупроводников группы A₃B₅ диэлектрик HfO₂ обеспечил более высокое качество границы раздела, чем Al₂O₃ [10,11]. Однако стандартное температурное окно ПАСО, где скорость роста за один цикл (СРЦ) слабо меняется, для HfO₂ находится в диапазоне температур 160–340°C [10,12,13], что значительно превышает допустимую для КРТ температуру нагрева в вакууме [14]. Целью настоящей работы было исследование пассивирующих свойств покрытия HfO₂, осаждаемого вне стандартного температурного окна на КРТ. Первоочередная задача состояла в изучении влияния параметров режима ПАСО на качество формируемых пленок при температуре роста 120°C.

Пленки HfO₂ выращивались на установке FlexAL (Oxford Instruments) с использованием прекурсора тетраакис(этилметиламин) гафния (ТЕМАН), подогреваемого до 75°C и подаваемого в ростовую камеру с потоком Ar величиной 250 sccm (время подачи 1 s). Такой же поток Ar подавался через объем ростовой камеры на фазах откачки остатков прекурсора (время подачи 3 s) и постплазменной откачки (ППО) продуктов реакции после фазы окисления. В фазе окисления давление O₂ в камере составляло 15 mTorr, мощность генератора индуктивно связанной плазмы — 250 W (время его работы 3 s). Длительность фазы ППО варьировалась с целью поиска времени выхода СРЦ на насыщение, как это было сделано в работе [13]. Для всех образцов осуществлялось 100 циклов осаждения при температуре подложки 120°C.

Эллипсометрические углы после роста HfO₂ на Si измерялись с помощью спектрального эллипсометра. Далее в модели Коши и с учетом измеренной до роста толщины собственного оксида кремния определялись толщины и коэффициенты преломления пленок. Химический состав анализировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке ProvenX-ARPES (SPECES, Германия), оснащенной источником фокусированного монохроматизированного излучения AlK_α (1486.71 eV) и полусферическим анализатором энергий электронов ASTRAIOS 190.

Для исследования электрофизических свойств границы раздела HfO₂–КРТ использовалась гетероэпитаксиальная структура Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te на подложке Si, выращенная методом молекулярно-лучевой эпитаксии. После роста нелегированный КРТ отжигался для получения вакансионного *p*-типа проводимости с концентрацией и подвижностью дырок 9.5 · 10¹⁵ cm⁻³ и 370 cm² · V⁻¹ · s⁻¹ соответственно. Никаких обработок поверхности КРТ

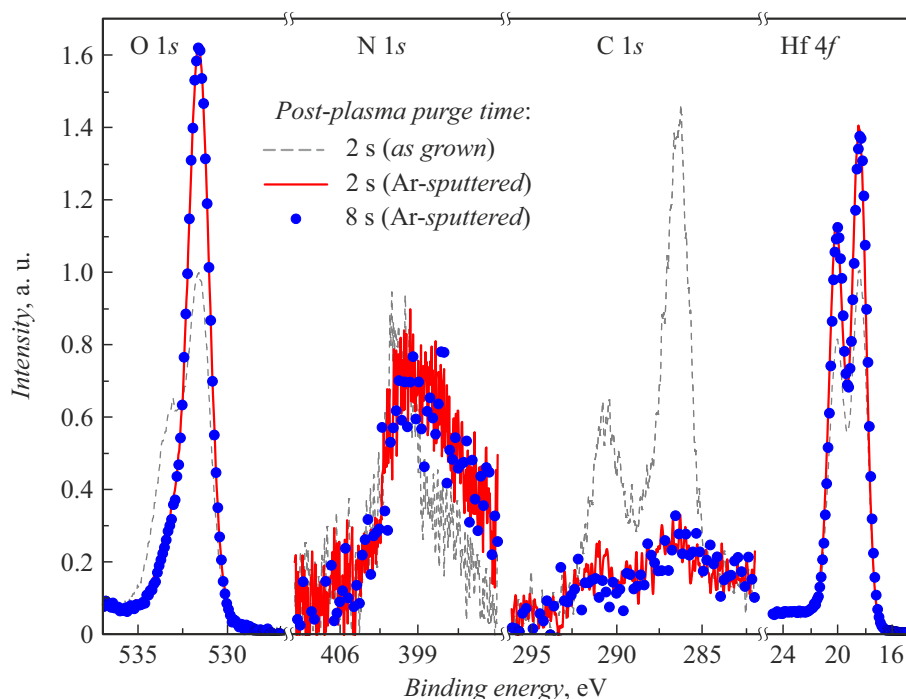


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные линии O 1s, N 1s, C 1s и Hf 4f пленок HfO_2 , выращенных методом ПАСО из прекурсора ТЕМАН при температуре роста 120°C , для постплазменных времен откачки 2 s (штриховая и сплошная линии) и 8 s (точки) до (штриховая линия) и после (сплошная линия и точки) бомбардировки поверхности ионным пучком для удаления слоя поверхностных загрязнений.

перед ростом HfO_2 не проводилось. На HfO_2 , нанесенный на КРТ, методом термического испарения напылялись индиевые контакты диаметром $50\text{--}500\ \mu\text{m}$. Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) полученных структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) проводились при температуре $77\ \text{K}$ с использованием Agilent B1500A.

Обнаружено, что увеличение длительности ППО камеры (использовались времена 2, 4, 6 и 8 s) приводит к снижению СРЦ (0.125 , 0.119 , 0.114 и $0.114\ \text{nm}$ соответственно). Таким образом, выход на насыщение происходит на 6 s. Удвоение выбранных времен фаз подачи прекурсора и продувки камеры после его подачи не оказало существенного влияния на СРЦ и коэффициент преломления пленок HfO_2 . В результате в настоящей работе времена всех фаз цикла ПАСО (подача прекурсора/продувка камеры/активация плазмы/постплазменная откачка) составили $1/3/3/6\ \text{s}$. Также была выращена пленка HfO_2 при температуре 290°C с временами фаз $1/3/3/2\ \text{s}$, измеренная СРЦ составила $0.106\ \text{nm}$, что близко к имеющимся в литературе значениям, полученным на аналогичном оборудовании: $0.104\ \text{nm}$ [15].

При анализе химического состава пленок HfO_2 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено, что атомы гафния находятся в окисленном состоянии Hf^{4+} (линия Hf 4f_{7/2} имеет энергию связи $18.4\ \text{eV}$ и полную ширину на половине высоты $1.2\ \text{eV}$); компоненты спектра, соответствующие субоксидам гафния или его элементному состоянию [16,17], отсутству-

ют (рис. 1). Зависимости формы и интенсивности линий гафния в спектре, а также отношения интегральных интенсивностей линий O 1s (энергия связи $532.1\ \text{eV}$) и Hf 4f от длительности ППО не выявлено. Наблюдаемые в спектрах до и после травления ионным пучком линии C 1s и N 1s свидетельствуют о наличии загрязнений на поверхности и в объеме диэлектрика. После отчистки поверхности образцов установлено, что концентрации атомов углерода и азота в объеме осаждаемых пленок уменьшаются на ~ 20 и $\sim 5\%$ соответственно при увеличении времени ППО с 2 до 8 s. Других загрязнений в пленке HfO_2 не выявлено.

Концентрация дырок в КРТ, измеренная зондовым методом Холла, составила $9.5 \cdot 10^{15}$ и $9.7 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ до и после роста диэлектрика соответственно. Следовательно, в процессе роста HfO_2 ионы кислорода не повреждают поверхность КРТ.

Для определения однородности электрофизических параметров интерфейса $\text{HfO}_2\text{--КРТ}$ по поверхности образца (размером $12 \times 24\ \text{mm}$) были измерены ВФХ не менее 30 МДП-структур. На рис. 2 приведены ВФХ структур с диаметром контакта $450\ \mu\text{m}$, имеющие характерный низкочастотный вид при частоте измерительного сигнала $10\ \text{kHz}$. Развертка напряжения осуществлялась от 0.5 до $-6.0\ \text{V}$ с целью минимизации влияния заряда, захватываемого в приповерхностной области полупроводника и диэлектрике на медленные ловушки, на форму и положения ВФХ. Из вставки к рис. 2 видно, что разброс емкости диэлектрика в области обогащения не

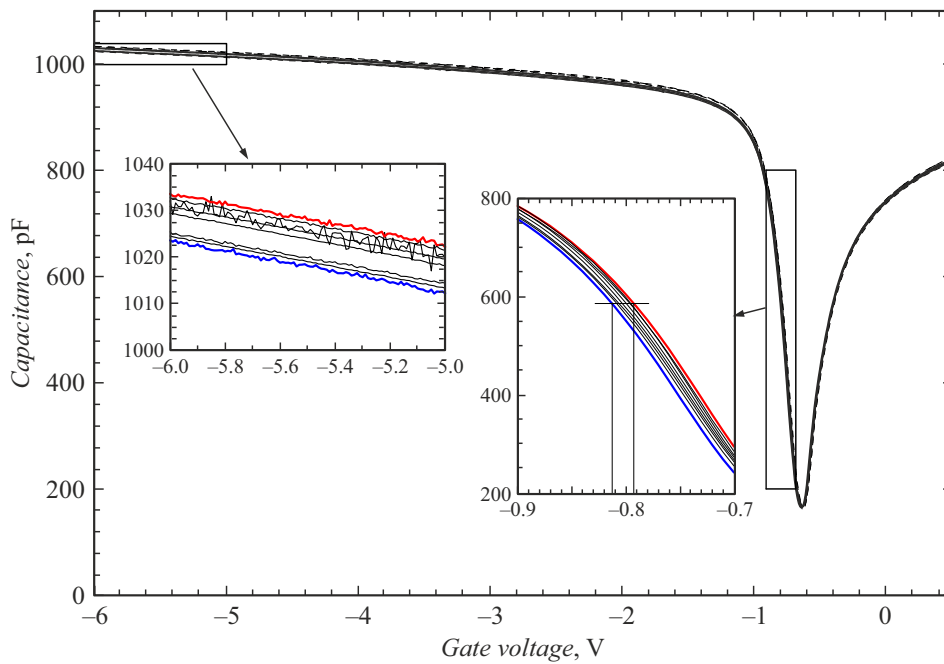


Рис. 2. Вольт-фарядные характеристики изготовленных структур $\text{In}-\text{HfO}_2-\text{Cd}_{0.22}\text{Hg}_{0.78}\text{Te}$. Диаметр индиевого контакта $450\ \mu\text{m}$. Измерения проводились при температуре $77\ \text{K}$ и частоте измерительного сигнала $10\ \text{kHz}$. Развертка напряжения — от 0.5 до $-6.0\ \text{V}$. На вставке показаны увеличенные участки ВФХ.

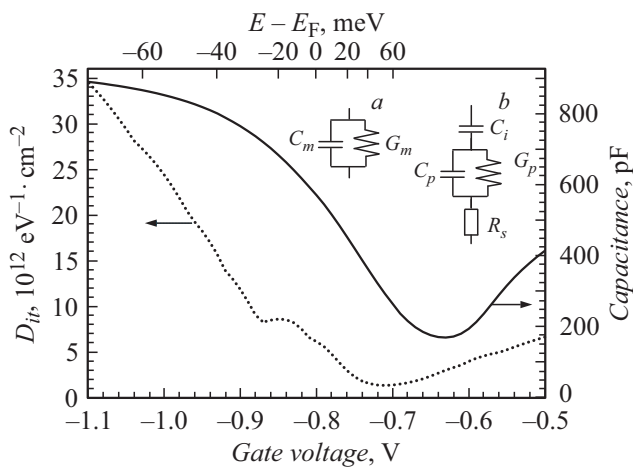


Рис. 3. Спектр распределения плотности поверхностных состояний, рассчитанный методом проводимости (пунктир), и ВФХ, измеренная на $1\ \text{kHz}$ (сплошная линия). Верхняя ось показывает оценку энергии относительно уровня Ферми (E_F). На вставке — измерительная схема (a) и упрощенная эквивалентная схема (b) МДП-структуры.

превышает 1%. Разброс положения напряжения плоских зон укладывается в диапазон $20\ \text{mV}$ при том, что шаг по напряжению и амплитуда переменного сигнала составляли $10\ \text{mV}$. Система HfO_2 -КРТ показала высокую степень однородности электрофизических характеристик по поверхности образца.

Для определения спектра плотности быстрых поверхностных состояний (D_{it}) на границе раздела HfO_2 -

КРТ использовалась методика, описанная в работе [18]. Были измерены ВФХ в диапазонах напряжений от 0.5 до $-6.0\ \text{V}$ и частот от $1\ \text{kHz}$ до $1\ \text{MHz}$. Поскольку при подаче отрицательного напряжения наблюдается накопление заряда на медленных ловушках, измерение каждой ВФХ при заданной частоте проводилось на разных МДП-структурах. Далее рассчитывалась параллельная проводимость (G_p) эквивалентной схемы МДП-структуры, представленной на вставке к рис. 3, согласно работе [18] по формуле

$$G_p = \frac{\omega^2 C_i^2 G_m}{G_m^2 + \omega^2 (C_i - C_m)^2}, \quad (1)$$

где C_m и G_m — измеренные емкость и проводимость, C_i — емкость диэлектрической пленки, ω — угловая частота переменного сигнала ($\omega = 2\pi f$), C_p — емкость КРТ (указана на рис. 3). Затем при фиксированном напряжении на затворе строилась зависимость G_p/ω от частоты. Такая зависимость имеет выраженный максимум, обусловленный перезарядкой поверхностных состояний. Используя формулу из работы [18], определяем величины D_{it}

$$D_{it} \approx \frac{2.5(G_p/\omega)_{\max}}{Aq}, \quad (2)$$

где $(G_p/\omega)_{\max}$ — максимальное значение зависимости (G_p/ω) от частоты при выбранном напряжении, A — площадь контакта, а q — величина заряда электрона. Данный метод оценки D_{it} дает хорошо согласующиеся с другими методами значения [19], и его ключевое преимущество состоит в отсутствии необходимости расчета теоретической зависимости ВФХ для КРТ, как это

делалось в работах [8,9]. Следует отметить, что формула (1) применима для случая пренебрежимо малого значения последовательного сопротивления (R_s). В нашем эксперименте последовательное сопротивление, вызванное объемным сопротивлением p -типа КРТ, существенно влияет на форму ВФХ начиная с частоты 40 kHz, но большинство значений $(G_p/\omega)_{\max}$ наблюдалось на частотах меньше 30 kHz.

На рис. 3 представлена зависимость плотности D_{it} от напряжения на металлическом затворе. Для оценки поверхностного потенциала использовался метод Берглунда. Полученные величины энергий по отношению к уровню Ферми отложены на верхней оси с шагом 20 meV. Также на рис. 3 приведена ВФХ, измеренная при 1 kHz. Вблизи уровня Ферми $D_{it} = 6 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

После 40 циклов охлаждения и нагрева образца не наблюдается деляминации или растрескивания пленки HfO_2 , что свидетельствует о ее хорошей адгезии к поверхности КРТ.

Таким образом, в работе было исследовано влияние времени ППО на СРЦ и химический состав пленок HfO_2 , выращенных методом ПАСО из прекурсора ТЕМАН при температуре роста 120°C. Было установлено, что величины емкости пленки HfO_2 и фиксированного заряда однородны по поверхности образца. Рассчитан спектр D_{it} для интерфейса $\text{HfO}_2\text{—CdHgTe}$. Полученные пленки HfO_2 обладают хорошей адгезией к КРТ.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 21-72-10134.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.Ya. Aleshkin, A.A. Dubinov, V.V. Rumyantsev, M.A. Fadeev, O.L. Domnina, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, F. Teppe, V.I. Gavrilenko, S.V. Morozov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **30**, 495301 (2018). DOI: 10.1088/1361-648X/aaebf5
- [2] V.M. Bazovkin, V.S. Varavin, V.V. Vasil'ev, A.V. Glukhov, D.V. Gorshkov, S.A. Dvoretzky, A.P. Kovchavtsev, Yu.S. Makarov, D.V. Marin, I.V. Mzhelsky, V.G. Polovinkin, V.G. Remesnik, I.V. Sabinina, Yu.G. Sidorov, G.Yu. Sidorov, A.S. Stroganov, A.V. Tsarenko, M.V. Yakushev, A.V. Latyshev, *J. Commun. Technol. Electron.*, **64**, 1011 (2019). DOI: 10.1134/S1064226919090043
- [3] A.V. Zverev, A.O. Suslyakov, I.V. Sabinina, G.Yu. Sidorov, M.V. Yakushev, V.D. Kuzmin, V.S. Varavin, V.G. Remesnik, Yu.S. Makarov, A.V. Predein, D.V. Gorshkov, S.A. Dvoretzky, V.V. Vasil'ev, Yu.G. Sidorov, A.V. Latyshev, I.I. Kremis, *J. Commun. Technol. Electron.*, **64**, 1024 (2019). DOI: 10.1134/S1064226919090171
- [4] A.V. Galeeva, A.I. Artamkin, A.S. Kazakov, S.N. Danilov, S.A. Dvoretzkiy, N.N. Mikhailov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, Beilstein *J. Nanotechnol.*, **9**, 1035 (2018). DOI: 10.3762/bjnano.9.96
- [5] Y. Nemirowsky, G. Bahir, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 450 (1989). DOI: 10.1116/1.576202
- [6] P. Zhang, Z.-H. Ye, C.-H. Sun, Y.-Y. Chen, T.-N. Zhang, X. Chen, C. Lin, R.-J. Ding, L. He, *J. Electron. Mater.*, **9**, 4716 (2016). DOI: 10.1007/s11664-016-4686-z
- [7] Д.В. Горшков, Г.Ю. Сидоров, И.В. Сабинина, Ю.Г. Сидоров, Д.В. Марин, М.В. Якушев, Письма в ЖТФ, **46** (15), 14 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.15.49741.18347 [D.V. Gorshkov, G.Yu. Sidorov, I.V. Sabinina, Yu.G. Sidorov, D.V. Marin, M.V. Yakushev, *Tech. Phys. Lett.*, **46**, 741 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020080064].
- [8] A.P. Kovchavtsev, G.Yu. Sidorov, A.E. Nastovjak, A.V. Tsarenko, I.V. Sabinina, V.V. Vasilyev, *J. Appl. Phys.*, **121**, 125304 (2017). DOI: 10.1063/1.4978967
- [9] A.V. Voitsekhovskii, S.N. Nesmelov, S.M. Dzyadukh, *J. Phys. Chem. Solids*, **102**, 42 (2016). DOI: 10.1016/j.jpcs.2016.10.015
- [10] N. Goel, P. Majhi, C.O. Chui, W. Tsai, D. Choi, J.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 163517 (2006). DOI: 10.1063/1.2363959
- [11] N. Miyata, A. Ohtake, M. Ichikawa, T. Mori, T. Yasuda, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 232104 (2014). DOI: 10.1063/1.4882643
- [12] A. Hardtdegen, H. Zhang, S. Hoffmann-Eifert, *ECS Trans.*, **75**, 177 (2016). DOI: 10.1149/07506.0177ecst
- [13] A. Sharma, V. Longo, M.A. Verheijen, A.A. Bol, W.M.M.E. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35**, 01B130 (2017). DOI: 10.1116/1.4972210
- [14] E.R. Zakirov, V.G. Kesler, G.Yu. Sidorov, I.P. Prosvirin, A.K. Gutakovsky, V.I. Vdovin, *Semicond. Sci. Technol.*, **34**, 065007 (2019). DOI: 10.1088/1361-6641/ab1961
- [15] S.B.S. Heil, J.L. van Hemmen, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **25**, 1357 (2007). DOI: 10.1116/1.2753846
- [16] T.P. Smirnova, L.V. Yakovkina, V.N. Kitchai, V.V. Kaichev, Yu.V. Shubin, N.B. Morozova, K.V. Zherikova, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 685 (2008). DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.07.123
- [17] D. Barreca, A. Milanov, R. Fischer, A. Devi, E. Tondello, *Surf. Sci. Spectra*, **14**, 34 (2007). DOI: 10.1116/11.20080401
- [18] E.H. Nicollian, J.R. Brews, *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology* (John Wiley and Sons, Inc, 2002).
- [19] R. Engel-Herbert, Y. Hwang, S. Stemmer, *J. Appl. Phys.*, **108**, 124101 (2010). DOI: 10.1063/1.3520431