

Низкотемпературные обработки поверхности CdHgTe методом PE-ALD перед осаждением HfO₂*

© И.А. Краснова, Е.Р. Закиров, Г.Ю. Сидоров, И.В. Сабина

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: krasnovaia@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 14 мая 2024 г.

Принята к публикации 14 мая 2024 г.

В настоящее время актуальной задачей остается развитие методов пассивации поверхности узкозонных полупроводников, в частности CdHgTe. Одним из перспективных защитных и пассивирующих диэлектриков является оксид гафния. В работе рассмотрено влияние нескольких способов подготовки поверхности CdHgTe, осуществляемых в установке плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PE-ALD) непосредственно перед нанесением тонких пленок HfO₂, на электрофизические параметры формируемой границы раздела диэлектрик–полупроводник. Произведен расчет величин плотности встроенного заряда и медленных ловушечных состояний, оценено изменение концентрации доноров в приповерхностной области полупроводника. Проведено исследование химического состава формируемых промежуточных покрытий.

Ключевые слова: CdHgTe, кадмий–ртуть–теллур, КРТ, пассивация поверхности, атомно-слоевое осаждение, HfO₂, МДП, вольт-фарадные характеристики, РФЭС.

DOI: 10.61011/FTP.2024.03.58402.6337H

1. Введение

Кадмий–ртуть–теллур (Cd_xHg_{1-x}Te, КРТ) является широко известным узкозонным полупроводником, применяемым для производства оптоэлектронных устройств инфракрасного диапазона [1–4], а также при разработке лазеров и детекторов ТГц излучения [5,6], в исследовании топологических изоляторов и двумерного электронного газа [7].

Одним из важных этапов в создании полупроводниковых устройств, в том числе на основе КРТ, является пассивация и защита поверхности полупроводника, которая включает не только нанесение диэлектрического покрытия, но и ее предварительную обработку. Среди ключевых требований к пассивации поверхности полупроводника — обеспечение низких плотностей поверхностных состояний и эффективного встроенного заряда. В литературе широко описано применение различных диэлектриков и широкозонных полупроводников для пассивации КРТ, наиболее распространенными среди которых являются ZnS [8,9] и CdTe [10,11]. Недавние исследования показали, что диэлектрические пленки HfO₂, получаемые методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PE-ALD) при 120°C, также являются перспективным пассивирующим покрытием для КРТ [12]. Однако среди известных работ по пассивации CdHgTe практически не уделяется внимания состоянию его поверхности перед осаждением диэлектрика. Нам ранее было показано, что оно оказывает существенное влияние на электрофизические характеристики границы раздела диэлектрик–КРТ [13].

* XXVIII Международный симпозиум „Нанофизика и нанoeлектроника“, Нижний Новгород, 11–15 марта 2024 г.

В данной работе исследуется влияние нескольких способов подготовки поверхности КРТ перед нанесением диэлектрического покрытия HfO₂ на электрофизические параметры формируемой границы раздела.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились на Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te, выращенном методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si(013) с использованием буферных слоев ZnTe и CdTe. Нелегированная эпитаксиальная пленка КРТ обладала электронным типом проводимости с концентрацией электронов, определяемой бесконтактным методом Холла, $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Пластина была разделена на множество образцов, которые подвергались различным обработкам, после чего на них осаждали HfO₂ и изготавливали структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП).

В качестве реперного был принят образец, на который HfO₂ наносился без предварительной обработки. Остальные образцы КРТ были химически очищены от собственного оксида и поверхностных загрязнений с использованием водного аммиака (NH₄OH) [14]. Два типа образцов были получены окислением в удаленной плазме ВЧ-разряда, генерируемой в установке атомно-слоевого осаждения (давление O₂ — 15 мТорр; мощность ВЧ-генератора — 300 Вт), в течение 1 и 10 мин при комнатной температуре. Другой метод подготовки заключался в атомно-слоевом осаждении сверхтонкого слоя AlN с использованием прекурсора триметилалюминия (ТМА) и удаленной плазмы ВЧ-разряда в атмосфере азота (ОСЧ). Было выполнено 30 циклов осаждения при

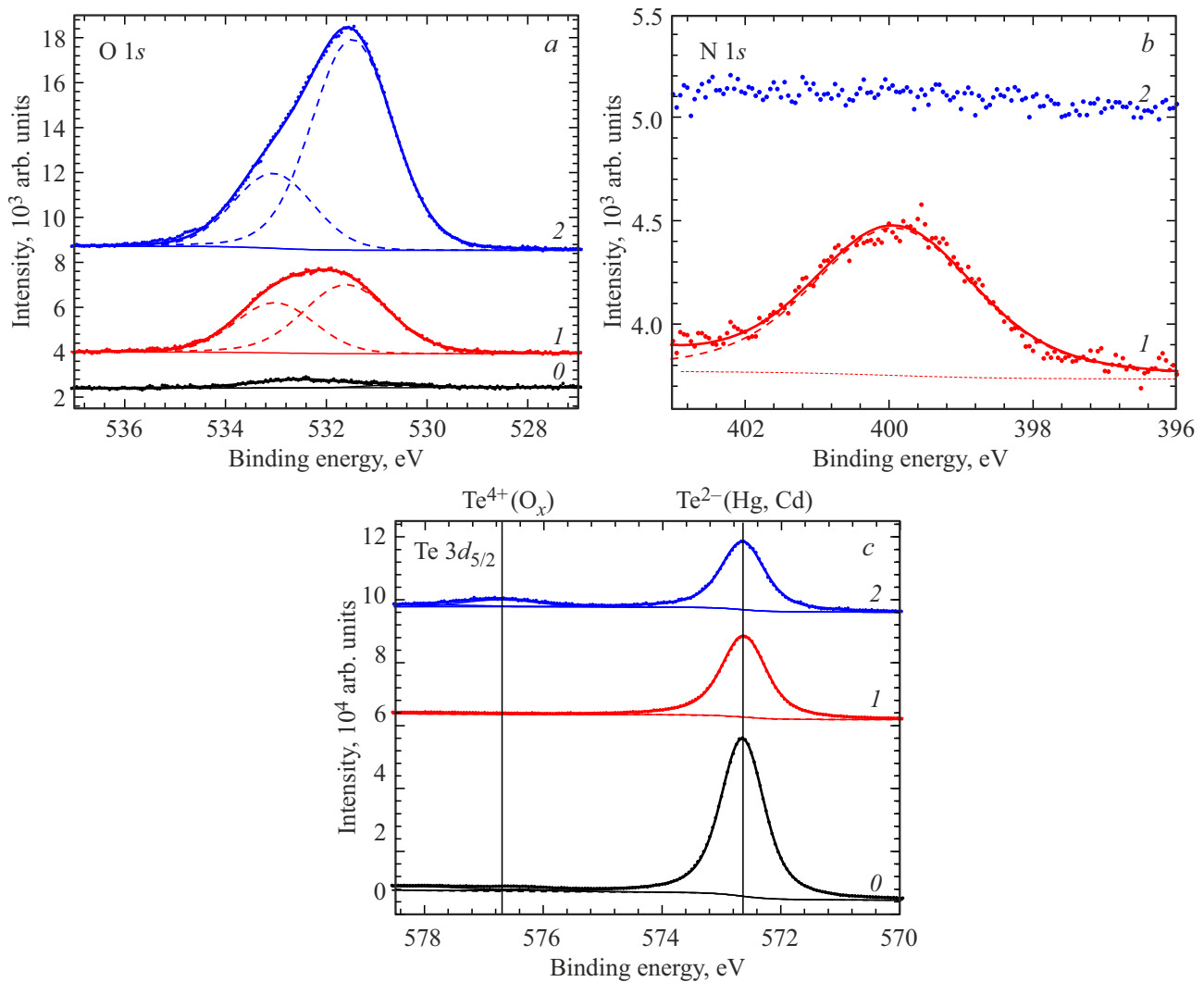


Рис. 1. Фотоэлектронные линии O 1s (a), N 1s (b) и Te 3d_{5/2} (c) образцов CdHgTe: очищенного в NH₄OH (0), с тонким слоем AlN (1) и Al₂O_x (2) на поверхности. Точками показаны экспериментальные данные, а линиями — результат разложения на компоненты. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

температуре подложки 100°C. Аналогичным образом, но с использованием для зажигания ВЧ-разряда смеси газов O₂ и N₂ (1:1), был изготовлен еще один тип структур. Как окисление, так и осаждение дополнительных слоев с использованием ТМА осуществлялось непосредственно перед осаждением диэлектрика без выноса образцов на лабораторную атмосферу.

Диэлектрические пленки HfO₂ толщиной ~ 20 нм наносили на образцы КРТ методом PE-ALD при температуре подложки 120°C. В качестве прекурсора использовался тетраис(этилметиламин)-гафний (ТЕМАН), а в качестве окислителя — удаленная кислородная плазма ВЧ-разряда [12]. Круглые индиевые контакты площадью $1.26 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, выполняющие роль металлического затвора, а также омический контакт к пленке КРТ были сформированы с использованием методов фотолитографии и термического испарения в вакууме.

Покртия, получаемые на поверхности КРТ в результате проводимых обработок, исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке ProvenX-ARPES с использованием полусферического анализатора энергий ASTRAIOS 190 2D-CMOS и монохроматизированного возбуждающего излучения AlK_α. Оценка толщин пленок на поверхности КРТ осуществлялась по методике, описанной в работе [15].

Частотные зависимости адмиттанса полученных МДП-структур измерялись при температуре жидкого азота в темноте с использованием анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Из вольт-фарядных характеристик (ВФХ) были определены напряжение плоских зон (U_{fb}), плотность встроенного заряда (N_{fix}) и плотность медленных ловушечных состояний (N_t) для всех исследуемых структур. Для

определения U_{fb} использована методика, описанная в работе [16].

3. Результаты

На рис. 1 показаны фотоэлектронные линии O 1s, N 1s и Te 3d_{5/2} образцов, которые после химической очистки были обработаны в установке PE-ALD с использованием TMA и удаленной плазмы: азотной и в смеси азота с кислородом. Из спектров следует, что использование смеси газов не приводит к образованию нитрида алюминия: положение линии Al 2p (74.8 эВ; не показана на рисунке) и высокая интенсивность сигнала O 1s свидетельствуют о формировании оксида алюминия (Al₂O_x). Тем не менее не исключается наличие в оксиде азота в концентрациях ниже предела обнаружения методом РФЭС. При использовании плазмы чистого азота, напротив, кроме азота в пленке присутствует кислород, а сама пленка при том же количестве циклов осаждения имеет значительно меньшую толщину. Наличие кислорода может быть следствием окисления AlN за время переноса образца из установки PE-ALD в установку РФЭС [17] и (или) присутствия в атмосфере азота паров воды и кислорода на уровне примеси (как в самом газе, так и в остаточной атмосфере вакуумной камеры [18]). Оценка толщины слоев Al₂O_x и AlN по снижению интенсивности фотоэлектронной линии теллура составляет около 4 и 2 нм соответственно, что согласуется с имеющимися данными по скорости осаждения Al₂O₃ для используемой установки (~ 0.14 нм за цикл) и представлениями о скорости осаждения AlN при близких условиях (~ 0.05 нм за цикл [17]).

Фотоэлектронная линия O 1s пленок AlN и Al₂O_x (рис. 1, а) может быть представлена суммой двух компонент с энергиями связи 531.5 и 533.0 эВ. Первая соответствует химическим связям Al–O, а вторую, как правило, ассоциируют с гидроксильными группами (Al–OH) [19]. Доля связей Al–OH в сформированной пленке Al₂O_x достигает 25%. Кроме того, отмечается, что наличие кислорода в удаленной плазме приводит к образованию оксида теллура на поверхности КРТ (рис. 1, с). Оценка усредненной толщины оксида КРТ по отношению компонент Te⁴⁺ и Te⁰ линии Te 3d соответствует примерно одному монослою. Окисление КРТ может происходить на самых ранних этапах атомно-слоевого осаждения, пока отсутствует сплошное покрытие поверхности, после чего пленка Al₂O_x выступает барьером для радикалов кислорода.

Без запуска металлоорганического прекурсора в реактор PE-ALD, удаленная кислородная плазма может быть использована для низкотемпературного окисления теллурида кадмия–ртути перед осаждением диэлектрика. Ранее нами было показано, что такой подход позволяет значительно снизить плотности встроенного заряда и медленных поверхностных состояний в структурах с PE-ALD Al₂O₃ на CdHgTe [13,20]. В данной работе

химически очищенные образцы окислялись в течение 1 и 10 мин, в результате чего была достигнута толщина собственного оксида, определяемая методом РФЭС, около 1 и 2 нм соответственно.

На рис. 2 показаны характерные низкочастотные вольт-фарадные зависимости МДП-структур с различной обработкой поверхности КРТ. Измерения проводились при частоте 10 кГц и циклической развертке напряжения на затворе в прямом (от 0.5 до –6 В) и обратном (от –6 до 0.5 В) направлениях. Исследуемые структуры проявляют выраженный гистерезис ВФХ, развивающийся пропорционально диапазону развертки [21]. Явление гистерезиса обусловлено перезарядкой медленных ловушечных состояний, локализованных вблизи границы раздела диэлектрик–полупроводник. Прямой и обратный ход петли имеют различную крутизну и глубину минимума, что свидетельствует о неоднородности параметров ловушек (площади сечения захвата носителей, концентрации) по их энергетическому расположению и удаленности от поверхности полупроводника. В начальный момент измерений (режим обогащения) медленные ловушки находятся в равновесном состоянии и практически не проявляются при прямом ходе развертки. В режиме сильной инверсии они постепенно меняют свой заряд в соответствии с положением относительно уровня Ферми, что приводит к изменению эффективного поверхностного заряда и сдвигу ВФХ в область отрицательных напряжений. При обратном же ходе ловушки частично успевают изменять свой заряд — наблюдается растяжение ВФХ вдоль оси напряжений. Часть ловушек, находясь в таком состоянии, по всей видимости, успевают также перезарядиться при используемой частоте измерительного сигнала вносят вклад в измеряемую емкость МДП-структуры (быстрые ловушки).

Ширина петли гистерезиса на уровне емкости плоских зон, приведенная на единицу диапазона развертки, была использована для оценки величины плотности медленных ловушечных состояний:

$$N_t = \frac{C_{inv}}{qS} \frac{(U_{fb1} - U_{fb2})}{\Delta U_{sweep}},$$

где C_{inv} — максимальная емкость структуры в режиме сильной инверсии, q — заряд электрона, S — площадь металлического контакта, ΔU_{sweep} — диапазон развертки напряжения, U_{fb1} и U_{fb2} — напряжения плоских зон, соответствующие прямому и обратному ходу ВФХ. Наименьшая плотность достигнута в структуре с Al₂O_x и составляет $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{В}^{-1}$; наибольшая — в структуре с 2 нм собственного оксида — $9.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{В}^{-1}$; у реперного образца — $3.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{В}^{-1}$.

Из полученных данных следует, что предварительное окисление КРТ в удаленной плазме приводит к значительному увеличению плотности ловушек вблизи границы раздела HfO₂–CdHgTe по сравнению со случаями, когда поверхность КРТ была химически очищена либо

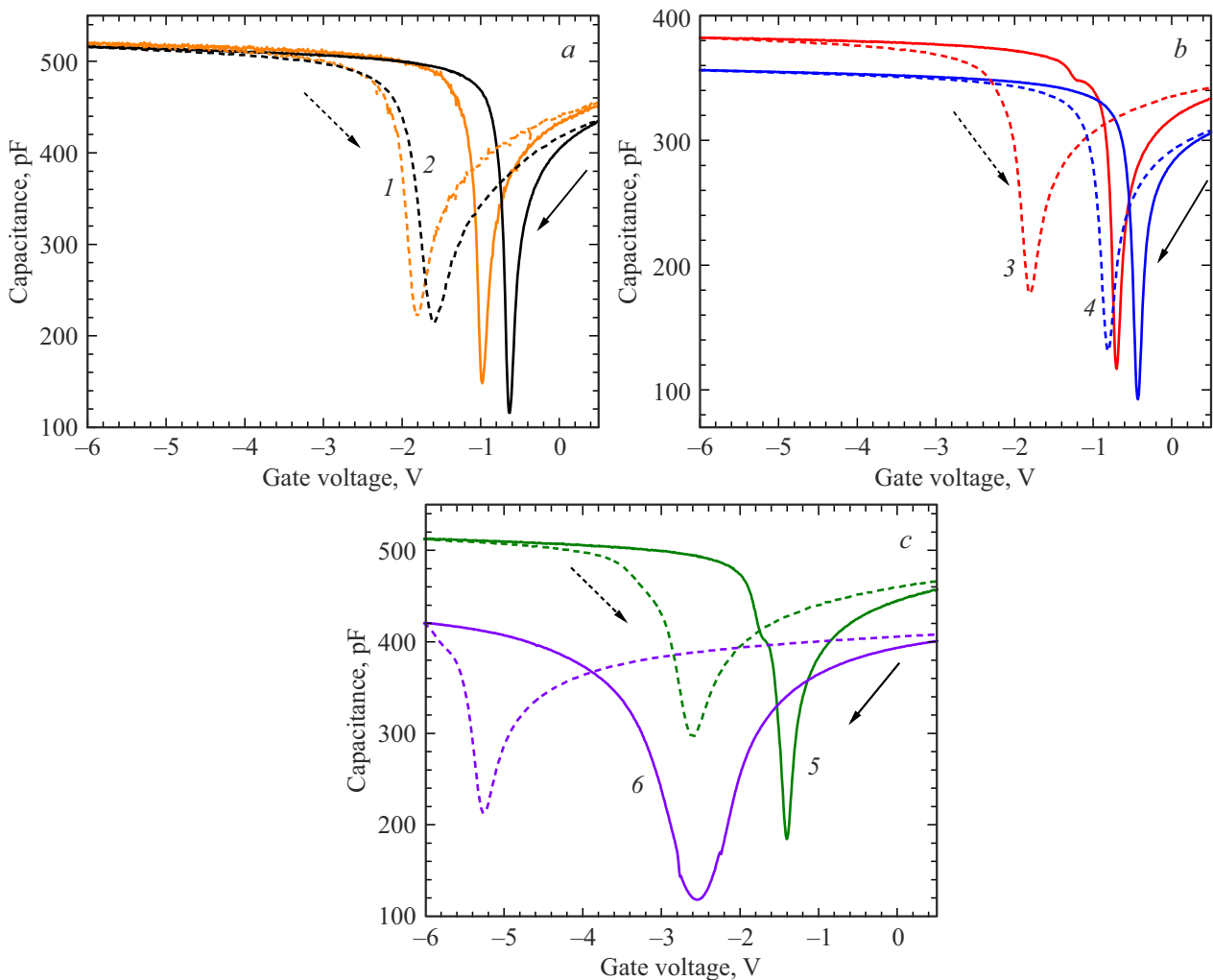


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики МДП-структур с различной обработкой поверхности КРТ перед нанесением HfO_2 : без дополнительных обработок (1); химическая чистка в NH_4OH (2); осаждение тонких пленок AlN (3) либо Al_2O_3 (4); окисление в удаленной плазме в течение 1 (5) и 10 мин (6). Сплошной линией показано прямое направление развертки, пунктирной — обратное.

обработка не производилась вообще. Ранее в структурах с PE-ALD Al_2O_3 на КРТ был получен противоположный результат. Такое разногласие может объясняться значительной разницей в физико-химических процессах, протекающих на границе между осаждаемым диэлектриком и собственным оксидом КРТ, причем эта граница в дальнейшем оказывает определяющее влияние на гистерезис ВФХ структур металл–диэлектрик–полупроводник.

Вычисление плотности эффективного встроенного заряда производилось по формуле

$$N_{fix} = \frac{C_{imv}}{qS} (\varphi_{ms} - U_{fb1}),$$

где φ_{ms} — разница работ выхода металла и полупроводника. Результаты вычислений представлены в таблице. Из них следует, что структуры, изготовленные на КРТ, окисленном в удаленной плазме, характеризуются положительным встроенным зарядом, величина которого

возрастает с увеличением толщины собственного оксида. В то же время остальные структуры обладают отрицательным встроенным зарядом. Исходя из этого предполагается, что диэлектрик HfO_2 обладает объемным отрицательным зарядом с эффективной плотностью $\sim 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, а собственный оксид КРТ, формируемый в кислородной плазме, может быть использован для его компенсации и минимизации.

Определяемая из экспериментальных ВФХ емкость структур при напряжении плоских зон была использована для оценки концентрации доноров (N_D) с помощью известного соотношения:

$$C_{fb} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ins} S}{d_{ins} + (\epsilon_{ins} / \epsilon_s) \sqrt{kT \epsilon_s \epsilon_0 / N_D q^2}},$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_{ins} и ϵ_s — диэлектрические проницаемости диэлектрика и полупроводника соответственно, d_{ins} — толщина ди-

Параметры границы раздела PE-ALD HfO₂–CdHgTe, вычисленные из вольт-фарядных характеристик МДП-структур

Предварительная обработка поверхности CdHgTe	$N_f, 10^{11}$ см ⁻² · В ⁻¹	$N_{fix}, 10^{12}$ см ⁻²	$N_D, 10^{15}$ см ⁻³
Без обработки	3.0	-1.2	2.8
Очистка в NH ₄ OH	3.2	-1.6	2.2
PE-ALD AlN	2.9	-1.1	2.1
PE-ALD Al ₂ O _x	1.0	-1.5	1.2
Окисление в удаленной кислородной плазме в течение 1 мин	4.4	0.3	4.9
Окисление в удаленной кислородной плазме в течение 10 мин	9.6	1.9	3.8

электрика, k — постоянная Больцмана [22]. Полученные величины (см. таблицу) превышают данные, получаемые после эпитаксиального роста CdHgTe, что свидетельствует о нарушении структуры приповерхностной области полупроводника и генерации электрически активных дефектов, выступающих в роли доноров. Окисление КРТ в плазме приводит к значительному росту концентрации доноров в области пространственного заряда МДП-структур. Наименьшая концентрация доноров достигнута в структуре с промежуточным слоем Al₂O_x на границе раздела HfO₂–CdHgTe.

4. Заключение

В настоящей работе исследовалась возможность улучшения электрофизических параметров границы раздела PE-ALD HfO₂–CdHgTe с помощью низкотемпературных обработок поверхности КРТ, применяемых непосредственно в камере атомно-слоевого осаждения диэлектрика. На химически очищенной эпитаксиальной пленке Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te были сформированы следующие покрытия: собственный оксид толщиной ~ 1 и ~ 2 нм, нитрид алюминия толщиной ~ 2 нм, оксид алюминия толщиной ~ 4 нм. В результате химического анализа этих покрытий методом РФЭС установлено, что использование триметилалюминия в сочетании с удаленной плазмой, зажигаемой в смеси азота и кислорода (1:1), сопровождается окислением поверхности КРТ и не приводит к образованию связей Al–N в формируемой пленке оксида алюминия. В то же время в пленках нитрида алюминия, осаждаемого с использованием атмосферы чистого азота, наблюдается высокое содержание оксида и гидроксида алюминия. Необходимо проведение дополнительных исследований для уточнения, образуются они в процессе роста пленки или же являются следствием переноса образцов в установку химического анализа через лабораторную атмосферу.

МДП-структуры с собственным оксидом КРТ обладают положительным встроенным зарядом, плотность

которого возрастает с толщиной оксида, в то время как другие образцы характеризуются отрицательным встроенным зарядом диэлектрика плотностью ~ 1 · 10¹² см⁻². Плотность медленных ловушечных состояний вблизи границы раздела диэлектрик–полупроводник, захват носителей которыми приводит к гистерезису ВФХ, в существенной степени определяется промежуточным слоем. Так, наименьшая плотность — в несколько раз ниже, чем у реперного образца — достигнута в структуре с Al₂O_x, а наибольшая — в структурах с собственным оксидом КРТ. Установлено также, что применение обработок с последующим осаждением оксида гафния приводит к увеличению концентрации донорных центров в области пространственного заряда КРТ. Наиболее близкой к ростовым данным концентрацией обладают МДП-структуры с промежуточным слоем Al₂O_x.

При дальнейшем развитии и оптимизации предложенная методика применения обработок непосредственно перед осаждением диэлектрика может оказаться эффективным способом пассивации поверхности КРТ, который позволит улучшить характеристики как изготавливаемых приборных структур (ИК фотодетекторов), так и разрабатываемых (ТГц детекторов и излучателей).

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10134).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А. Рогальский. *Инфракрасный детектор*, пер. с англ. под ред. А.В. Войцеховского (Новосибирск, Наука, 2003).
- [2] V.Y. 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).
- [3] 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).
- [4] W. Hu, Z. Ye, L. Liao, H. Chen, L. Chen, R. Ding, L. He, X. Chen, W. Lu. *Optics Lett.*, **39**, 5184 (2014).
- [5] S. Ruffenach, A. Kadykov, V.V. Rumyantsev, J. Torres, D. Coquillat, D. But, S.S. Krishtopenko, C. Consejo, W. Knap, S. Winnerl, M. Helm, M.A. Fadeev, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, V.I. Gavrilenko, S.V. Morozov, F. Teppe. *APL Mater.*, **5**, 035503 (2017).
- [6] А.А. Дубинов, В.Я. Алешкин, В.И. Гавриленко, В.В. Румянцев, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, В.В. Уточкин, С.В. Морозов. *Квант. электрон.*, **51** (2), 158 (2021).

- [7] 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).
- [8] C. Ailiang, S. Changhong, W. Fang, Ye Zhenhua. *Infr. Phys. Technol.*, **114**, 103667 (2021).
- [9] V.S. Meena, M.S. Mehata. *Thin Solid Films*, **731**, 138751 (2021).
- [10] V. Kumar, R. Pal, P.K. Chaudhury, B.L. Sharma, V. Gopal. *J. Electron. Mater.*, **34**, 1225 (2005).
- [11] Xi Wang, Kai He, Xing Chen, Yang Li, Chun Lin, Qinyao Zhang, Zhenhua Ye, Liwei Xin, Guilong Gao, Xin Yan, Gang Wang, Yiheng Liu, Tao Wang, Jinshou Tian. *AIP Advances*, **10**, 105102 (2020).
- [12] Д.В. Горшков, Е.Р. Закиров, Г.Ю. Сидоров, И.В. Сабинина, А.К. Гутаковский, В.И. Вдовин. *Изв. вузов. Физика*, **66** (6), 111 (2023).
- [13] E.R. Zakirov, V.G. Kesler, G.Yu. Sidorov, A.P. Kovchavtsev. *Semicond. Sci. Technol.*, **35** (2), 025019 (2020).
- [14] Е.Р. Закиров, В.Г. Кеслер, Г.Ю. Сидоров, В.А. Голяшов, О.Е. Терещенко, Д.В. Марин, М.В. Якушев. *ЖСХ*, **64** (3), 108216 (2023).
- [15] M.P. Seah, S.J. Spencer. *Surf. Interface Anal.*, **35** (6), 515 (2003).
- [16] Roy Winter, Jaesoo Ahn, Paul C. McIntyre, Moshe Eizenberg. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **31** (3), 030604 (2013).
- [17] M. Alevli, C. Ozgit, I. Donmez, N. Biyikli. *J. Cryst. Growth*, **335** (1), 51 (2011).
- [18] S. Ilhom, A. Mohammad, D. Shukla, J. Grasso, B.G. Willis, A.K. Okuyay, N. Biyikli. *RSC Advances*, **10**, 27357 (2020).
- [19] H. Fukumizu, M. Sekine, M. Hori, P.C. McIntyre. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 016504 (2020).
- [20] E.R. Zakirov, V.G. Kesler, G.Y. Sidorov. 2023 IEEE XVI *Int. Sci. and Techn. Conf. Actual Problems of Electronic Instrument Engineering (APEIE)* (Novosibirsk, Russian Federation, 2023) с. 30.
DOI: 10.1109/APEIE59731.2023.10347577
- [21] А.В. Войцеховский, С.Н. Несмелов, С.М. Дзядух. *Изв. вузов. Физика*, **58**(4), 97 (2015).
- [22] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов: В 2-х т., 2-е изд., перераб. и доп.* (М., Мир, 1984).

Редактор А.Н. Смирнов

Low-temperature surface treatments of CdHgTe using the PE-ALD method before HfO₂ deposition

I.A. Krasnova, E.R. Zakirov, G.Yu. Sidorov, I.V. Sabinina

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The development of methods for surface passivation of narrow-gap semiconductors, in particular CdHgTe, is an actual problem nowadays. One of the promising protective and passivating insulators is hafnium oxide. In this work, the effects of different methods of CdHgTe surface treatment, performed in a plasma-enhanced atomic layer deposition (PE-ALD) system immediately prior to the deposition of HfO₂ thin films, on the electrophysical characteristics of the resulting insulator–semiconductor interface are investigated. The values of the built-in charge density and slow trap states have been calculated, and the change of donor concentration in the near-surface region of the semiconductor has been estimated. The chemical composition of the formed intermediate layers was examined.