

07.2;13.1

Пассивация поверхности CdHgTe с использованием низкотемпературного плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения HfO₂

© Е.Р. Закиров, Г.Ю. Сидоров, И.А. Краснова, В.А. Голяшов, С.А. Пономарев,
О.Е. Терещенко, И.В. Марчишин

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

Поступило в Редакцию 2 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2024 г.

Принято к публикации 26 апреля 2024 г.

Изучены тонкие пленки оксида гафния, формируемые методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения на поверхности теллурида кадмия-ртути в диапазоне температур 80–160°C. Для характеристики свойств пленок и границы раздела диэлектрик–полупроводник применены следующие методики: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергий электронов, атомно-силовая микроскопия, спектральная эллипсометрия, а также анализ вольт-фарядных характеристик структур металл–диэлектрик–полупроводник. Представлены зависимости исследуемых параметров от температуры осаждения диэлектрика.

Ключевые слова: CdHgTe, HfO₂, плазменно-стимулированное атомно-слоевое осаждение, пассивация поверхности, структуры металл–диэлектрик–полупроводник.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.16.58529.19937

Теллурид кадмия-ртути (CdHgTe) является одним из ключевых полупроводниковых материалов, применяемых для производства приборов инфракрасной техники [1–3], а также для разработки устройств терагерцевой фотоники [4,5]. Одним из важнейших направлений работ по развитию технологии изготовления фотоприемных устройств на основе CdHgTe остается пассивация поверхности. Наиболее известными материалами, применяемыми в качестве пассивирующего покрытия CdHgTe, являются CdTe [5,6] и ZnS [7,8]. Из них CdTe образует наиболее качественную границу раздела с CdHgTe, что выражается в низких величинах плотности поверхностных состояний, плотности встроенного заряда и скорости поверхностной рекомбинации. Его существенными недостатками, однако, являются низкая величина разрыва валентной зоны (а следовательно, и высоты потенциального барьера для электронов) — менее 0.5 eV, низкое в сравнении с диэлектрическими пленками удельное сопротивление, а также отсутствие возможности селективного травления пассивирующего покрытия при формировании в нем окон для ионной имплантации и металлизации. Таким образом, не прекращается поиск новых и развитие существующих методик пассивации CdHgTe.

Одним из наиболее технологичных способов низкотемпературного нанесения диэлектрических покрытий является атомно-слоевое осаждение (АСО, ALD), в частности плазменно-стимулированное атомно-слоевое осаждение (ПАСО, PE-ALD). Технология широко применяется для пассивации поверхности полупроводников пленками Al₂O₃, HfO₂, TiO₂ [9] и др. Из литературы

известно только об использовании АСО Al₂O₃ [10] и ZnS [7] на CdHgTe, хотя оксид гафния представляется перспективной альтернативой. Задачей настоящей работы является исследование свойств как самих тонких пленок HfO₂, формируемых методом ПАСО на CdHgTe при температурах 80–160°C, так и образуемой границы раздела диэлектрик–полупроводник.

Пленка нелегированного Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te была выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si(013), а затем отожжена с целью вакансионного легирования ($p \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Пластина была разделена на множество идентичных образцов, на которые методом ПАСО с использованием прекурсора тетракис(этилметиламин)гафния (ТЕМАН) при различной температуре подложки (80, 100, 120, 140 и 160°C) наносили тонкие пленки (5–20 nm) HfO₂ [11]. Толщину и коэффициент преломления осаждаемых пленок контролировали *ex situ* спектральным эллипсометром Woollam EC-400. Анализ химического состава осуществлялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке ProvenX-ARPES, оснащенной монохроматизированным источником излучения AlK_α (1486.71 eV). Анализируемые пленки предварительно очищались от поверхностных загрязнений пучком ионов Ar⁺ (800 eV). Источник электронного пучка (1000 eV) применен для спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ). Морфология поверхности изучалась с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) Bruker MultiMode 8. Структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) с индиевыми затворами были изготовлены методом фотолитогра-

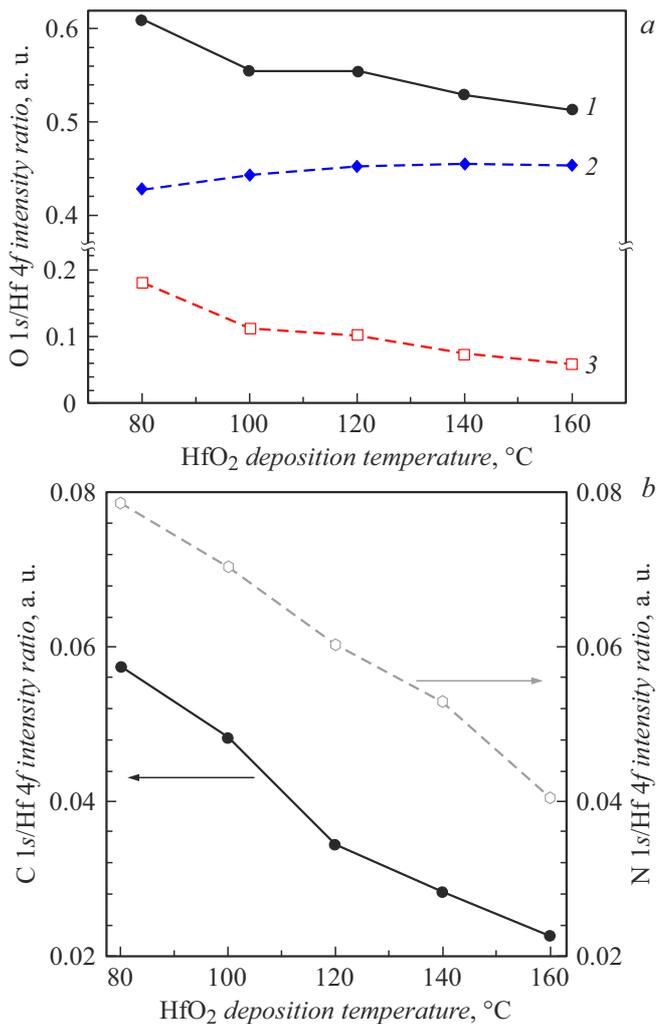


Рис. 1. Отношения площадей компонент линии O 1s (1 — суммарная площадь O 1s; 2 — компонента, соответствующая оксиду гафния; 3 — компонента, соответствующая побочным продуктам окисления) (a) и линий C 1s и N 1s (b) к площади линии Hf 4f.

фии, а их вольт-фарадные характеристики (ВФХ) измерялись анализатором Agilent B1500A при температуре образцов 77 К.

У всех исследуемых пленок толщиной ~ 20 нм фотоэлектронная линия Hf 4f (17–19 eV) описывается единичным дублетом (спин-орбитальное расщепление 1.67 eV, полная ширина на полувысоте 1.2 eV, отношение площадей 4:3), соответствующим окисленному состоянию Hf⁴⁺. Как известно из нашей предыдущей работы [11], а также из других источников [12], линия O 1s (531 eV) АСО-пленок HfO₂ содержит две компоненты: наиболее интенсивная при меньшей энергии связи соответствует оксиду гафния, а менее интенсивная при большей энергии связи — группам —ОН, абсорбированной воде и иным побочным продуктам окисления прекурсора. Из рис. 1, a, на котором показаны вычисленные отношения площадей компонент линий O 1s к

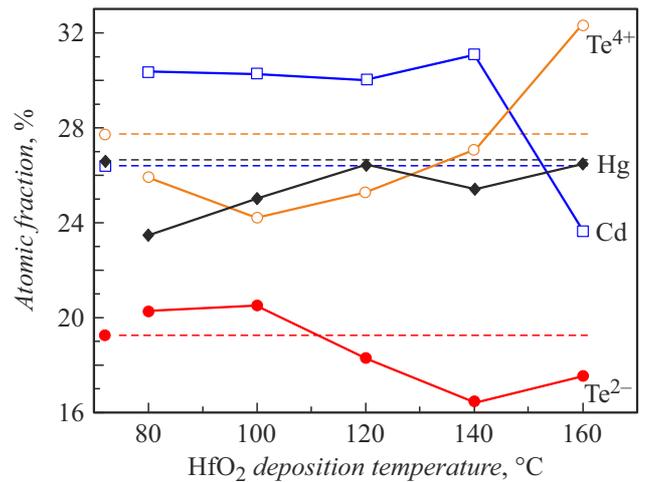


Рис. 2. Относительная концентрация атомов Te⁴⁺ (в составе собственного оксида CdHgTe), Te²⁻ (в составе CdHgTe), Cd и Hg вблизи границы раздела HfO₂–CdHgTe в зависимости от температуры осаждения диэлектрика. Штриховыми линиями показаны соответствующие концентрации в приповерхностной области CdHgTe до осаждения HfO₂.

площади Hf 4f при различных температурах осаждения, следует, что увеличение температуры подложки приводит к снижению доли кислорода, соответствующего побочным продуктам окисления, однако возрастающее при этом отношение $[O^{2-}]/[Hf]$ выходит на насыщение уже при 120 °C. Помимо кислорода и гафния в пленке содержится примесные углерод и азот, концентрация которых значительно снижается при увеличении температуры осаждения (рис. 1, b). Точное вычисление относительных концентраций компонентов пленок требует калибровки коэффициентов относительной атомарной чувствительности для данной экспериментальной установки. При этом известно, что низкотемпературные пленки HfO₂, как правило, имеют дефицит кислорода, а концентрация примесей может достигать десятков процентов [13], что ухудшает диэлектрические свойства пленок.

Методом СХПЭЭ проведена оценка ширины запрещенной зоны осаждаемого диэлектрика [14], которая составила около 5.8 eV для всех образцов. Эта величина соответствует литературным данным, однако в спектрах наблюдается особенность в диапазоне потерь энергии 2–3 eV, которая может объясняться наличием дефектных уровней в запрещенной зоне получаемых пленок. Величина разрыва валентной зоны ΔE_V на границе HfO₂–CdHgTe была определена из фотоэлектронных спектров по сдвигу края валентной зоны и составляла около 2.8 eV независимо от температуры осаждения. С учетом ширины запрещенной зоны Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te при комнатной температуре (0.181 eV) оценка величины разрыва зоны проводимости ΔE_C также близка к 2.8 eV.

Морфология поверхности осаждаемых пленок по данным АСМ не имеет выраженных особенностей и повторяет исходную поверхность пленки CdHgTe. При уве-

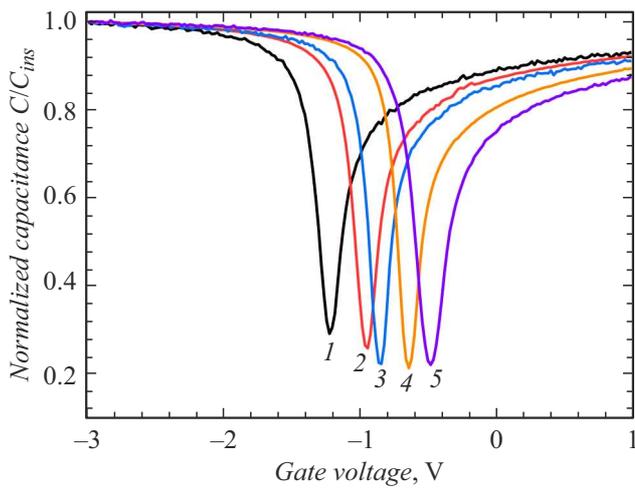


Рис. 3. ВФХ структур In–HfO₂–p–CdHgTe. Температура осаждения HfO₂ составляет 80 (1), 100 (2), 120 (3), 140 (4), 160°C (5).

личении температуры осаждения с 80 до 160°C наблюдается снижение шероховатости R_a с 0.98 до 0.85 nm, при том что исходная поверхность имела шероховатость 0.84 nm.

Для исследования изменений химического состава CdHgTe вблизи границы раздела с HfO₂ были изготовлены структуры с более тонким покрытием (~ 5 nm), а также предварительно откалиброваны коэффициенты относительной атомарной чувствительности S линий Te 3d, Cd 3d и Hg 4f (1, 0.78 и 0.876 соответственно). С использованием известных выражений для зависимости интенсивности фотоэлектронных линий от толщины пленки на поверхности подложки [15] было получено выражение для учета различной степени ослабления их фотоэлектронного сигнала при прохождении электронов с различной средней длиной неупругого рассеяния λ через пленку на поверхности:

$$I_{i,c} = I_{i,m}(1 - I_{\text{Hf},m}/I_{\text{Hf},\text{max}})^{-\lambda_{\text{Hf}}/\lambda_i},$$

где $I_{i,m}$ и $I_{i,c}$ — измеренная и скорректированная интенсивности фотоэлектронной линии i ; $I_{\text{Hf},m}$ и $I_{\text{Hf},\text{max}}$ — измеренная интенсивность линии гафния тонкой (~ 5 nm) и толстой (~ 20 nm) пленки HfO₂ соответственно; λ_{Hf} и λ_i — средняя длина неупругого рассеяния электронов гафния и элемента i подложки в пленке HfO₂ соответственно. После такой корректировки для вычисления относительных концентраций элементов в веществе использовалось стандартное выражение: $C_i = (I_{i,c}/S_i) / \sum I_{n,c}/S_n$.

Результат расчета зависимости химического состава CdHgTe вблизи границы раздела с HfO₂ от температуры осаждения диэлектрика представлен на рис. 2. При низких температурах (< 120°C) наблюдается частичное восстановление собственного оксида CdHgTe, а при более высоких — нарастание его толщины. Нагрев выше

140°C приводит к разложению материала в соответствии с наблюдаемым нами ранее поведением CdHgTe в вакууме [16]. Однако осаждаемая пленка, по-видимому, препятствует диффузии ртути в вакуум, и при высоких температурах осаждения дефицита ртути не наблюдается.

ВФХ полученных МДП-структур имеют характерный низкочастотный вид при частотах измерительного сигнала до 500 kHz (рис. 3), не достигая высокочастотного при 5 MHz. По величине максимальной емкости проведен расчет диэлектрической проницаемости пленок HfO₂: она монотонно увеличивается с 8 до 11 при повышении температуры осаждения с 80 до 160°C. По положению напряжения плоских зон, определяемому графическим дифференцированием ВФХ [17], и с учетом разности работ выхода металла и полупроводника $\phi_{ms} = -1.3$ eV была вычислена плотность отрицательного встроенного заряда диэлектрика: она увеличивается с $0.4 \cdot 10^{12}$ до $2 \cdot 10^{12}$ cm⁻² с ростом температуры осаждения в исследуемом диапазоне. Вычисление спектра поверхностных состояний емкостными методами затруднено в связи с необходимостью расчета идеальной ВФХ (с учетом таких особенностей полупроводника, как непараболичность зон, вырождение носителей заряда, квантование энергетических уровней вблизи поверхности) и достижения высокочастотного вида ВФХ. Поскольку время жизни неосновных носителей заряда в узкозонном Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te при температуре жидкого азота составляет всего лишь порядка 10–100 ps, для обеспечения высокочастотного характера необходимо повышение частоты измерительного сигнала сверх предела измерительного оборудования либо более глубокое охлаждение исследуемой структуры.

В заключение отметим, что увеличение температуры осаждения ожидаемо приводит к улучшению качества пленок HfO₂ с точки зрения химического состава и диэлектрических свойств, однако нагрев свыше 140°C критичен для структуры CdHgTe. Тем не менее плазменно-стимулированное осаждение HfO₂ при температуре около 120°C с использованием ТЕМАН и удаленной кислородной плазмы представляется перспективным способом пассивации и защиты поверхности CdHgTe. Пленка HfO₂ образует высокие потенциальные барьеры ~ 2.8 eV на границе с CdHgTe для носителей заряда обоих типов, обладает высоким удельным сопротивлением и напряжением пробоя в отличие от широко применяемого CdTe. Важной задачей остается снижение плотности встроенного заряда, которое может быть достигнуто путем оптимизации начальных стадий осаждения диэлектрика и/или использования предварительной обработки поверхности полупроводника.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-10134 (<https://rscf.ru/project/21-72-10134/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Wang, M. Wang, Y. Liao, H. Zhang, B. Zhang, T. Wen, J. Yi, L. Qiao, *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, **66** (3), 237302 (2023). DOI: 10.1007/s11433-022-2003-2
- [2] I.D. Burlakov, N.A. Kulchitsky, A.V. Voitsekhovskii, S.N. Nesmelov, S.M. Dzyadukh, D.I. Gorn, *J. Commun. Technol. Electron.*, **66** (9), 1084 (2021). DOI: 10.1134/S1064226921090035
- [3] M. Копытко, J. Sobieski, W. Gawron, P. Martyniuk, *Sensors*, **22** (3), 924 (2022). DOI: 10.3390/s22030924
- [4] А.С. Казаков, А.В. Галеева, А.И. Артамкин, А.В. Иконников, С.Н. Чмырь, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, М.И. Банников, С.Н. Данилов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **87** (6), 843 (2023). DOI: 10.31857/S0367676523701466 [A.S. Kazakov, A.V. Galeeva, A.I. Artamkin, A.V. Ikonnikov, S.N. Chmyr, S.A. Dvoretzkiy, N.N. Mikhailov, M.I. Bannikov, S.N. Danilov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **87** (6), 739 (2023). DOI: 10.3103/S1062873823702118].
- [5] F. Sizov, M. Vuichyk, K. Svezhentsova, Z. Tsybrii, S. Stariy, M. Smolii, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **124**, 105577 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105577
- [6] J. Chen, Y. Lin, L. Li, X. Wang, W. Dong, L. Liu, Z. Yuan, X. Cui, S. Yuan, *J. Mater. Res. Technol.*, **28**, 3175 (2024). DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.12.185
- [7] C. Ailiang, S. Changhong, W. Fang, Y. Zhenhua, *Infrared Phys. Technol.*, **114**, 103667 (2021). DOI: 10.1016/j.infrared.2021.103667
- [8] V.S. Meena, M.S. Mehata, *Thin Solid Films*, **731**, 138751 (2021). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138751
- [9] H.N. Abbasi, X. Qi, J. Gong, Z. Ju, S. Min, Y.-H. Zhang, Z. Ma, *J. Appl. Phys.*, **134** (13), 135304 (2023). DOI: 10.1063/5.0161858
- [10] I.I. Izhnin, I.I. Syvorotka, A.V. Voitsekhovskii, S.N. Nesmelov, S.M. Dzyadukh, S.A. Dvoretzkiy, N.N. Mikhailov, *Appl. Nanosci.*, **10** (8), 2486 (2019). DOI: 10.1007/s13204-019-01081-7
- [11] D.V. Gorshkov, E.R. Zakirov, G.Yu. Sidorov, I.V. Sabinina, D.V. Marin, D.G. Ikusov, M.V. Yakushev, V.A. Golyashov, O.E. Tereshchenko, *Appl. Phys. Lett.*, **121** (8), 081602 (2022). DOI: 10.1063/5.0096133
- [12] D. Barreca, A. Milanov, R.A. Fischer, A. Devi, E. Tondello, *Surf. Sci. Spectra*, **14** (1), 34 (2021). DOI: 10.1116/11.20080401
- [13] K.M. Kim, J.S. Jang, S.G. Yoon, J.Y. Yun, N.K. Chung, *Materials*, **13** (9), 2008 (2020). DOI: 10.3390/ma13092008
- [14] J. Park, S. Heo, J.-G. Chung, H. Kim, H. Lee, K. Kim, G.-S. Park, *Ultramicroscopy*, **109** (9), 1183 (2009). DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.04.005
- [15] A.G. Shard, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **38** (4), 041201 (2020). DOI: 10.1116/1.5141395
- [16] V.G. Kesler, E.R. Zakirov, in *2014 15th Int. Conf. of young specialists on micro/nanotechnologies and electron devices (EDM)* (IEEE, 2014), p. 33–35. DOI: 10.1109/EDM.2014.6882470
- [17] R. Winter, J. Ahn, P.C. McIntyre, M. Eizenberg, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **31** (3), 030604 (2013). DOI: 10.1116/1.4802478