

УДК 621.315.59 : 66.094.3

Л. Н. Ромашко, В. В. Васильев, А. М. Мясников, В. Н. Овсюк

(Новосибирск)

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА  
КРТ — ЕСТЕСТВЕННЫЙ ОКИСЕЛ**

Исследованы свойства границы раздела твердых растворов кадмий—ртуть—теллур (КРТ) и слоя естественного окисла (ЕО) и их влияние на вольт-амперные характеристики диодов. Проведено исследование примесей на поверхности КРТ и свойств границы раздела в зависимости от толщины травливаемого с поверхности слоя (от 1000 Å до 10 мкм) в растворе брома, а также различных отжигов во время формирования диэлектрических слоев с целью перераспределения ионов ртути у границы раздела. Обнаружено, что после травления в растворе брома вблизи поверхности образуются ловушки, зарядовое состояние которых может изменяться при внешних воздействиях (ИК-излучение, электрическое поле). Показано, что наличие ловушек у границы раздела увеличивает темновые токи диодов. Найденные режимы химических обработок, а также режимы термообработок позволяют уменьшать количество ловушек вблизи поверхности полупроводника на порядок, изменять плотность фиксированного заряда на границе раздела КРТ — диэлектрик от  $-2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

**Введение.** Твердые растворы кадмий—ртуть—теллур (КРТ) широко используются для изготовления ИК-детекторов. Характеристики получаемых детекторов зависят от объемных свойств полупроводникового материала, от свойств материала у границы раздела и свойств используемого в приборах пассиванта. Избыточные токи утечки в фотодиодах на основе узкозонного КРТ в основном обусловлены процессами межзонного туннелирования, туннелирования через уровни ловушек в запрещенной зоне в объеме полупроводника и на границе раздела полупроводник — диэлектрик. Пассивация поверхности КРТ представляет практическую трудность, так как некоторые технологические операции, используемые при изготовлении приборов, оказывают негативное влияние на качество приповерхностной области полупроводника. Например, при подготовке образцов к формированию на них приборов поверхность обычно полируют в бромсодержащем травителе, после которого в приповерхностной области полупроводника остается большое количество примесей и образуется нестехиометричный слой, обедненный по кадмию в приповерхностной области и обогащенный по теллуру на поверхности [1—3]. Кроме того, известно, что нанесение пассивирующих диэлектрических покрытий изменяет состав приповерхностного слоя, поэтому в качестве защитного слоя на поверхности КРТ выращивают естественные пленки (анодный сульфид, анодный окисел, естественный окисел) [4], которые хорошо согласуются с полупроводником, способствуют хорошей адгезии диэлектрика к полупроводнику и препятствуют изменению его состава при нанесении изолирующих слоев. В данной работе в качестве естественной пленки использовался естественный окисел. На границе раздела КРТ — естественный окисел обычно содержится положительный фиксированный заряд. Наличие положительного заряда можно связать с наличием на поверхности кристалла после травления большого количества примесей [3], некоторые авторы относят его к содержанию в окисле ионов ртути.

В данной работе проводились исследования свойств границы раздела КРТ — естественный окисел и их влияния на вольт-амперные характеристики диодов.

**Эксперимент.** Фотодиоды и тестовые МДП-структуры изготавливались на монокристаллических пластинах КРТ с составом  $x = 0,21-0,30$  ( $E_g = 110-250$  мэВ). Область  $n^+$ -фотодиодов площадью  $A = 50 \times 70$  мкм формировалась имплантацией ионов  $B^+$ . В качестве омического контакта к легированной области  $n$ -типа использовался In. Для пассивации поверхности КРТ применялись диэлектрические слои пиролитического  $SiO_2$  (700 Å) и плазмохимического  $Si_3N_4$  (500 Å). Перед нанесением диэлектрических слоев пластины КРТ подвергались: 1) химико-механической полировке, 2) химической полировке образцов со стравливанием поверхностного слоя полупроводника толщиной от 1000 Å до 10 мкм в растворе брома в смеси этанол : этиленгликоль, 3) отмывке в ацетоне, 4) для дополнительной очистки некоторые образцы промывались во фторсодержащем растворе. После травления проводилось исследование поверхности подложек на содержание примесей на масс-спектрометре вторичных ионов MIQ-256 (Cameca/Riber) с записью масс-спектров при сканировании под углом  $45^\circ$  области  $500 \times 700$  мкм пучком ионов  $O_2$ . Для окисления поверхности пластины КРТ выдерживались на воздухе при  $20^\circ C$ . Рост естественного окисла контролировался посредством эллисометра ЛЭФ-3М на длине волны  $6328 \text{ Å}$  при угле падения света  $70^\circ$ . В качестве электродов МДП-структур использовался тройной металлический сэндвич Ni—Al—Ni. Схематически разрез исследуемых МДП-структур показан на рис. 1, а.

Обычно естественный окисел содержит положительный фиксированный заряд ( $N_{\text{fix}} \approx (1-3)10^{11} \text{ см}^{-3}$ ), который может быть связан с наличием примесей на поверхности КРТ либо с содержанием в окисле неокисленной ртути [5, 6]. Проводились исследования загрязнения поверхности КРТ после стравливания с поверхности слоя толщиной от 1000 Å до 10 мкм в растворе брома и эксперименты с отжигом структур в диапазоне температур  $100-130^\circ C$  в вакууме и на воздухе на различных этапах формирования диэлектрических слоев с целью перераспределения ионов ртути у границы раздела. Отжиг трехслойной диэлектрической структуры перед напылением металлического электрода (рис. 1, б) должен приводить к диффузии ионов ртути внутрь образца, поскольку внешние диэлектрические слои  $SiO_2 + Si_3N_4$  препятствуют движению этих ионов на внешнюю поверхность. Отжиг структур с естественным окислом перед нанесением диэлектрических слоев  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  (рис. 1, с) должен способствовать диффузии ионов ртути на внешнюю поверхность окисного слоя с последующим испарением их в вакуум, одновременно с этим возможна диффузия части ионов ртути из естественного окисла в приповерхностный слой КРТ. Часть структур изготавливалась на пластинах КРТ, в которых отжиг проводился до нанесения естественного окисла (рис. 1, d).

**Методика измерений.** Вольт-фарадные характеристики МДП-структур измерялись на частотах  $8 \text{ кГц} - 1 \text{ МГц}$  при температуре  $77 \text{ К}$ . Плотность фиксированного заряда на границе раздела  $N_{\text{fix}}$  оценивалась по величине на-

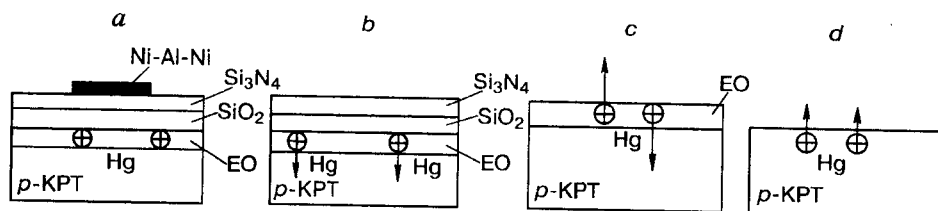


Рис. 1. Предполагаемая схема миграции ртути при отжиге образцов на различных стадиях формирования диэлектрических слоев

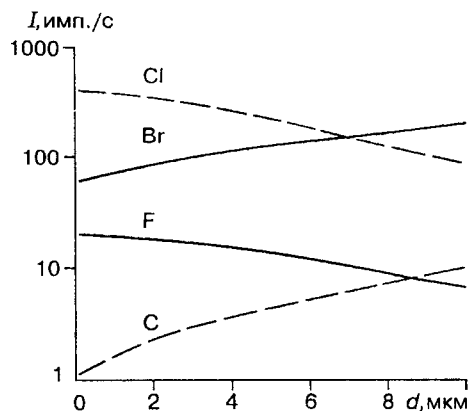


Рис. 2. Зависимость интенсивности выхода вторичных ионов ( $I$ ) от толщины ( $d$ ) травливаемого с поверхности слоя ( $D$ ) в растворе брома

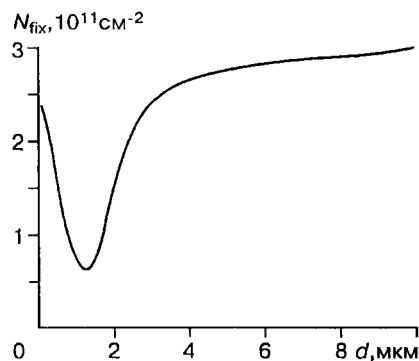
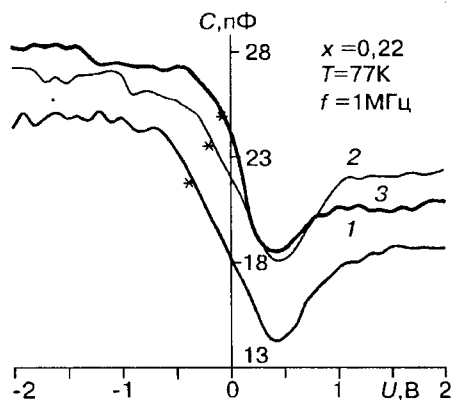


Рис. 3. Плотность фиксированного заряда ( $N_{\text{фик}}$ ) в зависимости от толщины ( $d$ ) травливаемого с поверхности слоя КРТ

пряжения плоских зон с учетом того, что контактная разность потенциалов не превышает 0,4 В [7]. Плотность поверхностных состояний  $N_{\text{it}}$ , перезаряжающихся при изменении напряжения в диапазоне  $\pm 3$  В со скоростью развертки 0,03 В/с (назовем эти состояния «медленными»), оценивалась по гистерезису вольт-фарадных характеристик. Генерационное время жизни и концентрация генерационных центров в области пространственного заряда (ОПЗ) оценивались по частотной зависимости проводимости [8—10]. Измерения вольт-амперных характеристик и дифференциального сопротивления ( $R_d$ ) диодов проводились в темновом режиме после освещения структур светом с длиной волны  $\lambda = 0,6\text{—}3$  мкм и приложения постоянных прямых и обратных смещений.

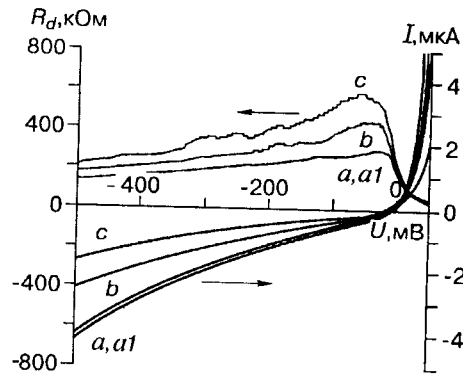
**Результаты и обсуждение.** Из анализа поверхности методом вторичной ионной масс-спектрометрии видно, что с увеличением длительности травления образцов на поверхности КРТ уменьшается содержание Si, Ca, K, Na, Cl, Mg, а содержание брома и соединений углерода C, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ... увеличивается (рис. 2). Измерение C-V-характеристик МДП-структур, изготовленных с различной глубиной травления, показало, что плотность фиксированного заряда и количество ловушек у границы раздела минимальны при травлении на глубину  $\sim 1,5\text{—}2$  мкм ( $N_{\text{фик}}$  на рис. 3). Исследование МДП-структур, изготовленных со травлением с поверхности слоя менее  $\sim 1000$  Å либо более 4 мкм, показало, что у границы раздела имеется большой фиксированный заряд и количество ловушек, зарядовое состояние которых



изменяется при воздействии на структуры постоянных смещений  $\sim \pm 4$  В (рис. 4). При смещении +4 В (кривые 2, 3)  $U_{\text{пз}}$  уменьшается, C-V-кривая приобретает более высокочастотный вид, т. е. происходит снижение плотности положительного фиксированного заряда в окисле и уменьшение количества ловушек вблизи поверхности полупроводника. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что под

Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики МДП-структуры: исходная (1), после выдержки под напряжением +4 В в течение 5 (2) и 10 мин (3)

Рис. 5. Вольт-амперные характеристики и дифференциальные сопротивления диодов, измеренные после воздействия отрицательного напряжения  $U = -4$  В (а) и последующей выдержки их в темноте (b), после освещения (a1) и приложения положительного напряжения  $U = 0,5$  В (с)



действием электрического поля отрицательные носители заряда захватываются на состояниях у границы раздела и ловушках вблизи поверхности полупроводника, уменьшая вероятность туннелирования при положительных напряжениях. На рис. 5 представлены типичные вольт-амперные характеристики и дифференциальные сопротивления диодов, изготовленных на тех же образцах. ВАХ измерены после воздействия на структуры постоянного отрицательного напряжения  $U = -4$  В (кривая а) и последующей выдержки их в темноте в течение 30 мин (кривая b), после освещения структур светом в течение 5 мин (кривая a1) и приложения постоянного положительного напряжения  $U = 0,5$  В (кривая с). По всей видимости, при приложении положительных напряжений на диод отрицательно заряженные носители захватываются на состояниях у границы раздела и ловушках вблизи поверхности полупроводника, уменьшая вероятность туннелирования носителей, вследствие чего уменьшаются обратные темновые токи и увеличивается дифференциальное сопротивление диодов. Приложение отрицательных напряжений или воздействие светом с длиной волны 0,6—3 мкм способствует освобождению ловушек, а следовательно, и увеличению темновых токов. Можно предположить, что наличие ловушек вблизи поверхности полупроводника увеличивает туннельную составляющую темнового тока диодов, причем изменение их зарядового состояния приводит к изменению туннельных эффектов. Такие диоды подвержены быстрой деградации (темновые токи при времени хранения 1—2 мес. увеличиваются в 5—10 раз).

Количество ловушек в приповерхностной области полупроводника и заряд на границе раздела можно уменьшить дополнительным отжигом образцов во время формирования диэлектрических слоев. При отжиге одновременно с изменением фиксированного заряда на границе раздела происходит уменьшение плотности «медленных» ловушек на ней и количества генерационных центров в ОПЗ. На рис. 6 представлена зависимость  $U_{пз}$  от времени отжига до (1) и после (2) нанесения защитных диэлектрических слоев  $SiO_2 + Si_3N_4$ . По всей видимости, уменьшение плотности фиксированного заряда происходит из-за диффузии ионов ртути из естественного окисла вглубь образца и/или вследствие испарения Hg из естественного окисла в вакуум в случае отжига перед нанесением диэлектриков  $SiO_2 + Si_3N_4$  (см. рис. 1, с). Изменение фиксированного заряда в окисле и количества «медленных» ловушек на границе раздела в случае отжига структур в вакууме (см. рис. 1, с)

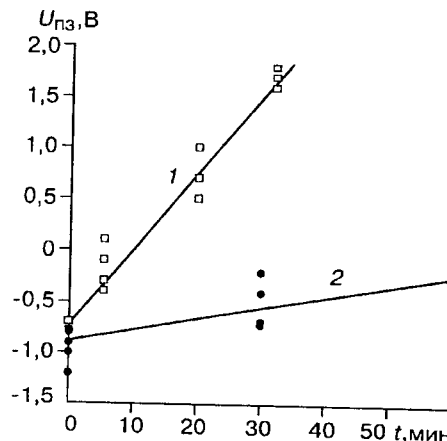


Рис. 6. Зависимость напряжения плоских зон от времени отжига образцов до (1) и после (2) нанесения диэлектрических слоев

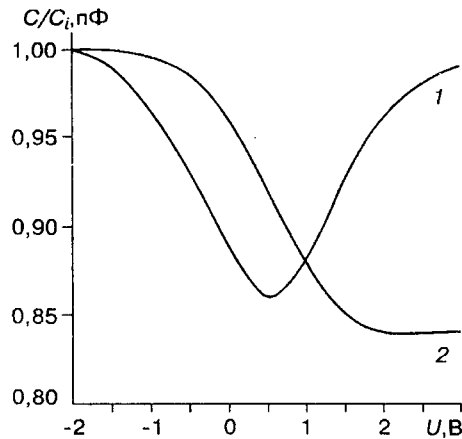


Рис. 7. Вольт-фарадные характеристики МДП-структур, изготовленных без отжига (1) и с отжигом (2) после формирования естественного окисла

существенно более сильное.  $N_{\text{fix}}$  изменяется в пределах приблизительно от  $-2 \cdot 10^{11}$  до  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , а  $N_{\text{it}}$  уменьшается приблизительно в 5 раз. На рис. 7 показан пример влияния отжига в вакууме на C-V-характеристики МДП-структур с естественным окислом перед нанесением слоев  $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ . Фиксированный заряд в окисле уменьшается с  $N_{\text{fix}} \approx 1 \cdot 10^{11}$  до  $N_{\text{fix}} \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , концентрация акцепторов в приповерхностном

слое полупроводника увеличивается не более чем на 10—15% (от  $\sim 6 \cdot 10^{16}$  до  $\sim 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Понижение уровня емкости при инверсии можно объяснить уменьшением количества генерационных центров в ОПЗ. Их количество в слое объемного заряда оценим по формуле

$$N_t = \sqrt{2k_0T/n_i \epsilon_s \epsilon_0 q^2} \frac{\sqrt{\ln \lambda^{-1}}}{AR_1 \sqrt{\lambda C_n C_p}},$$

где  $R_1$  — рекомбинационное сопротивление в слое объемного заряда;  $A$  — площадь металлического электрода МДП-структуры;  $C_n$  и  $C_p$  — коэффициенты захвата электронов и дырок на уровень. Рекомбинационное сопротивление оценивается по частотной зависимости  $G/\omega$  по максимальному уровню проводимости при инверсии:

$$R_1 = \left(\frac{G}{\omega}\right)_{\text{max}} \frac{C_d^2}{(G/\omega)_{\text{max}}^2 + (C_d - C)^2}$$

( $\omega$  — частота, при которой  $G/\omega$  имеет максимальное значение).

Коэффициенты захвата электронов и дырок на уровень рассчитывались по формуле

$$C = V_t \sigma,$$

где  $V_t$  — тепловая скорость носителей;  $\sigma$  — сечение захвата носителя на уровень.

Для КРТ сечение захвата носителей на уровень, который находится в середине запрещенной зоны,  $\sigma_n \approx 10^{-15}$  и  $\sigma_p \approx 10^{-17} \text{ см}^2$ ; тепловые скорости носителей  $V_t$  получены из соотношения

$$V_t = (8kT/\pi m^*)^{1/2},$$

где  $m^*$  — эффективная масса дырок или электронов.

Зная  $N_t$ , можно вычислить генерационное время жизни в слое объемного заряда:

$$\tau_0 = 1/N_t \sqrt{C_n C_p}.$$

Для МДП-структур, изготовленных без отжига, максимальный уровень проводимости  $G/\omega$ , измеряемый при инверсии, наблюдался при частоте  $\sim 200 \text{ кГц}$

и составлял  $\sim 2$  пФ. Используя вышеприведенные формулы, концентрацию генерационных центров в ОПЗ можно получить порядка  $N_i \sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , генерационное время жизни  $\approx 10^{-10}$  с. Для МДП-структур, при изготовлении которых был проведен отжиг в вакууме после формирования естественного окисла, концентрация ловушек в ОПЗ  $N_i \sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и генерационное время жизни  $\sim 10^{-9}$  с. Из полученных результатов можно сделать предположение, что при отжиге ртуть, диффундирующая из окисла в полупроводник, заполняет ловушки вблизи поверхности, тем самым уменьшая количество генерационных центров в приповерхностной области полупроводника. Одновременно с этим происходит испарение ртути из окисла, при котором значительно уменьшается фиксированный заряд в окисле. Вольт-фарадные характеристики МДП-структур, в которых отжиг проводился перед формированием естественного окисла (см. рис. 1, *d*), показали увеличение концентрации акцепторов в области пространственного заряда. В данном случае изменение С-V-характеристик объясняется испарением ртути с поверхности полупроводника и, следовательно, увеличением количества вакансий вблизи поверхности.

Дополнительная промывка поверхности КРТ во фторсодержащем растворе значительно уменьшает количество Si, Na, Ca, K, Br, Cl, Mg, F в приповерхностной области КРТ (но плохо удаляет углеродные соединения C, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ...) [3]. Для С-V-характеристик МДП-структур, изготовленных с дополнительной промывкой поверхности, характерны малые величины плотности поверхностных состояний и количества ловушек на границе раздела, концентрация акцепторов вблизи поверхности близка к объемной. С-V-характеристики имеют высокочастотный вид при измерении на 136 кГц [11].

Предполагается, что зарядовые состояния и ловушки у границы раздела КРТ — диэлектрик связаны с примесями, которые вносятся травлением поверхности перед формированием естественного окисла, и/или собственными дефектами материала. Диоды, пассивированные диэлектрическими слоями с минимальным количеством зарядовых состояний у границы раздела, имеют однородные и стабильные во времени ВАХ [11] (при хранении приборов в течение 2,5 лет деградации С-V и ВАХ не наблюдается). Темновые токи диодов ( $x = 0,22$ ) при смещении  $-50 \text{ мВ} \sim 10 \text{ нА}$ .

**Заключение.** Исследованы свойства границы раздела КРТ — ЕО — SiO<sub>2</sub> — Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в зависимости от режимов химических обработок поверхности и термообработок при формировании диэлектрических слоев. При травлении поверхности полупроводника в бромном растворе вблизи поверхности КРТ образуются поверхностные заряды и ловушки, наличие которых, по-видимому, приводит к увеличению туннельной составляющей темнового тока диодов. Обнаружено, что эти ловушки могут перезаряжаться при внешних воздействиях (электрическое поле, ИК-излучение), что приводит к изменению темнового тока диодов. Установлено, что количество поверхностных состояний и ловушек уменьшается при химической очистке поверхности или введении термообработок при формировании диэлектрических слоев. Пассивация поверхности слоями с малым количеством состояний у границы раздела позволяет получать однородные, не подверженные внешним воздействиям и стабильные во времени диоды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aspnes D., Arwin H. Nondestructive analysis of MCT // J. Vac. Sci. Technol. 1984. A2(3). P. 1309.
2. Lastras-Martinez A., Lee U., Zehnder J., Raccach P. M. Electrolyte electroreflectance study of the effects of anodization and of chemomechanical polish on HgCdTe // J. Vac. Sci. Technol. 1982. 21(1). P. 157.
3. Romashko L., Myasnikov A., Ovsyuk V. et al. Formation of oxide films on HgCdTe after fluorine-consist rinsing // Materials Sci. Forum. 1995. 185—188. P. 209.

4. Bhan R. K., Vishnu Gopal. Analysis of surface leakage currents due to Zener tunnelling in HgCdTe photovoltaic diodes // *Semicond. Sci. Technol.* 1994. 9(3). P. 289.
5. Helms C. R. Properties of HgCdTe native oxide interfaces // *J. Vac. Sci. Technol.* 1990. A8(2). P. 1178.
6. Mainzer N., Weiss E., Laser D., Shaanan M. Effects of anodic fluoro-oxide on the thermal stability of HgCdTe photoconductive arrays // *J. Vac. Sci. Technol.* 1989. A7(2). P. 460.
7. Beck J. D., Kinch M. A., Esposito E. J., Chapman R. A. MIS physics of the native oxide—HgCdTe interface // *J. Vac. Sci. Technol.* 1982. 21(1). May/June.
8. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984.
9. Овсяк В. Н. Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда. Новосибирск: Наука, 1984.
10. Войцеховский А. В., Давыдов В. Н. Фотоэлектрические МДП-структуры на узкозонных полупроводниках. Томск: Радио и связь, 1990.
11. Васильев В. В., Захарьяш Т. И., Клименко А. Г. и др. Фокальные матрицы  $2 \times 64$  для спектрального диапазона 8—10 мкм на объемных кристаллах CdHgTe // *Автометрия.* 1996. № 4.

*Поступила в редакцию 3 апреля 1996 г.*

---

---

---

**Реклама продукции в нашем журнале — залог Вашего успеха!**