

Исследование границы раздела ZnS—CdHgTe

© В.П. Бирюлин[¶], С.А. Дудко, С.А. Коновалов, Ю.А. Пелевин, В.И. Туринов

Научно-производственное предприятие „Исток“,
141120 Фрязино, Россия

(Получена 28 февраля 2003 г. Принята к печати 18 марта 2003 г.)

При исследовании границы раздела ZnS—Cd_xHg_{1-x}Te с помощью *C*–*V*-характеристик МДП структур на спутниковых образцах в процессе изготовления *n*⁺–*p*-переходов на *p*-Cd_xHg_{1-x}Te была получена плотность состояний в пределах $N_{ss} = (1-6) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$ при $T = 78 \text{ К}$. Эксперименты показали, что технологические режимы, применяемые при изготовлении *n*⁺–*p*-переходов, слабо изменяют состояние границы раздела ZnS—CdHgTe. Причем отрицательные значения напряжения плоских зон V_{FB} указывают (даже если первоначально после нанесения пленки ZnS было $V_{FB} > 0$) на обогащение приповерхностного слоя ZnS—*p*-CdHgTe основными носителями, дырками, что приводило к уменьшению тока утечки по поверхности. Получено также, что при длительном сроке хранения (до ~ 15 лет) на воздухе при комнатной температуре у таких *n*⁺–*p*-переходов с защитной пленкой ZnS не деградировали дифференциальное сопротивление R_d , токовая чувствительность S_i и обнаружительная способность D^* .

К пассивирующему покрытию фотодиодных структур на узкозонном Cd_xHg_{1-x}Te с $x = 0.2$ на спектральный диапазон 8–14 мкм предъявляются высокие требования. Помимо обычных требований к полупроводниковым приборам, таким как стабильность границы раздела, хорошая адгезия и высокая диэлектрическая прочность, требуется также, чтобы покрытие выдерживало термоциклы от 78 до 300 К без изменения электрических свойств. И пожалуй, основное требование, чтобы температура нанесения диэлектрика не превышала 90–100°С из-за термической нестабильности самого материала Cd_xHg_{1-x}Te.

В структурах SiO₂–Hg_{1-x}Cd_xTe ($x \approx 0.2$) плотность поверхностных состояний N_{ss} получают как с низкой величиной $N_{ss} = (1-2) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$, так и с высокой — $(8-9) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$ [1], а согласно работе [2] N_{ss} колеблется от $1.25 \cdot 10^9$ до $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$. В структурах с собственными анодными пленками N_{ss} изменяется от $1 \cdot 10^9$ до $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$ [3]. Для структур с анодным окислом, например из работы [4], на HgCdTe с параметрами $x = 0.22$, $\rho_0 = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и дополнительной пленкой ZnS толщиной $d_{ZnS} = 0.25 \text{ мкм}$ исследователями было получено значение $N_{ss} = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$. В работе [5] при пассивации пленкой SiN_x *n*⁺–*p*-переходов на Hg_{1-x}Cd_xTe, с граничной длиной волны чувствительности $\lambda = 5.4 \text{ мкм}$, для структур SiN_x–Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0.3$) была получена минимальная величина $N_{ss} = 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$, а для ZnS–Hg_{1-x}Cd_xTe с тем же значением x $N_{ss} = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$. Авторы работы [6], проведя сравнительный анализ пассивирующих свойств различных диэлектрических пленок для этого материала, указывают, что пленка ZnS формирует качественную границу раздела на свежетравленном HgCdTe с низкой плотностью N_{ss} , но нестабильна при термоциклах от комнатной температуры до 80–90°С и имеет худшие изоляционные свойства по сравнению с SiO₂.

Наша многолетняя практика, однако, показала, что пленку ZnS можно успешно применять не только в технологическом процессе изготовления (как маску при ионном легировании) *n*⁺–*p*-переходов на *p*-Hg_{1-x}Cd_xTe с $x \approx 0.2$, но и для окончательной пассивации фотодиодных структур. Для повышения электрической прочности пленка обычно наносилась испарением в 3–5 приемов, максимальная температура пластин, развивающаяся при напылении за счет разогрева излучением испарителя и выделения теплоты конденсации, составляла ~ 110°С. При этом в рамках разработки фотодиодов на Hg_{1-x}Cd_xTe нами были выполнены исследования N_{ss} границы раздела ZnS—CdHgTe и изменения N_{ss} в технологических процессах изготовления фотодиодов, а также при их длительном хранении, результаты которых приведены далее.

Измерения *C*–*V*-характеристик МДП структур проводились на установке, собранной на основе прибора Е7-12, при $T = 78 \text{ К}$ на структурах металл–ZnS–CdHgTe (металл = Al + In) на частоте $f = 1 \text{ МГц}$ с записью дисперсионной зависимости емкости в пределах напряжения смещения на металлическом электроде $V = \pm 20 \text{ В}$ с шагом 0.1 В. Площадь металлического контакта была $S = 0.5 \text{ мм}^2$, толщина ZnS составляла ~ 0.4–0.6 мкм, емкость диэлектрика $C_d = 50-100 \text{ пФ}$, дисперсию емкости можно видеть на рис. 1–4.

В процессе изготовления фотодиодов кристаллы CdHgTe с пассивирующей пленкой неоднократно подвергаются температурному воздействию при напылении индиевых контактов ($T \approx 80-100^\circ\text{С}$, $\tau \approx 5 \text{ мин}$) и при пайке на поликоровую подложку ($T \approx 115^\circ\text{С}$, $\tau \approx 2 \text{ мин}$). Но особенно длительно ($T \approx 90^\circ\text{С}$, $\tau > 13 \text{ ч}$) тогда, когда уже готовые фотодиодные структуры монтируются в криостаты и производится обезгаживание приборов на вакуумном посту, а затем (при $T \approx 60^\circ\text{С}$, $\tau \geq 100 \text{ ч}$) и на стенде в паре с электроразрядным насосом НЭМ-02. В этом случае может происходить изменение состояния границы раздела

[¶] E-mail: birulin@s1.ru

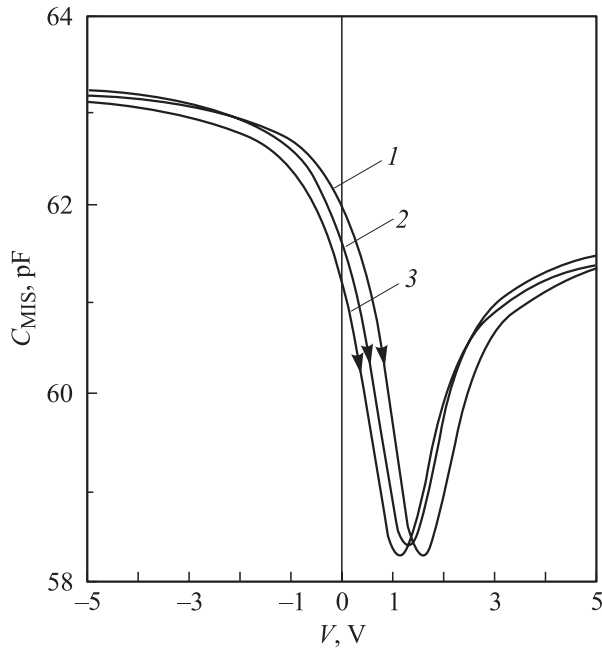


Рис. 1. Влияние прогрева в вакууме ($T = 60^\circ\text{C}$) на МДП характеристики структуры ZnS–CdHgTe. Образец 4, $x = 0.219$, $p = 1.18 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $d_{\text{ZnS}} = 0.52 \text{ мкм}$, контакт Al+In; τ , ч: 1 — 0, 2 — 110, 3 — 283 (таблица). Приведенный поверхностный потенциал при $V = 0$ $y = \varphi_s/k_0T$: +0.334 (кривая 1), +1.26 (кривая 2) и +2.1 (кривая 3).

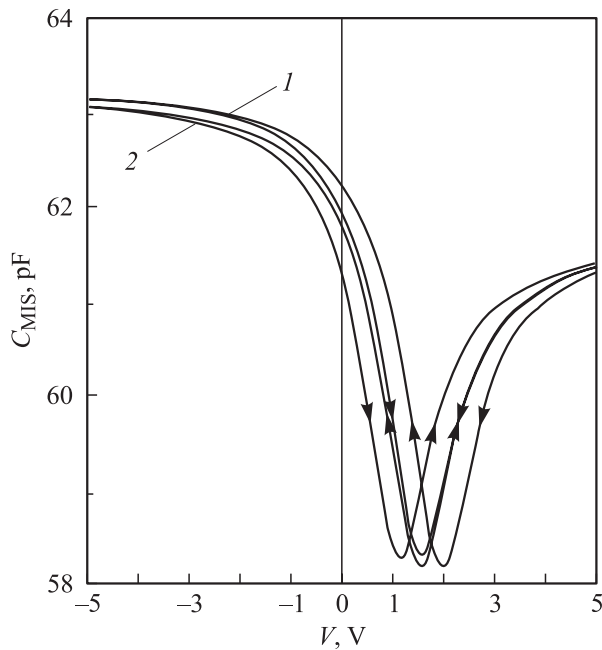


Рис. 2. Влияние прогрева в вакууме ($T = 60^\circ\text{C}$) на гистерезис ВФХ структуры ZnS–CdHgTe: образец 4 (кривые 1 и 2) соответствуют кривым 1 и 2 рис. 1.

ZnS–CdHgTe. Для проверки этого были выполнены измерения $C-V$ -характеристик МДП структур до и после отжига при различных температурах в зависимости от времени, представленные на рис. 1–4 и в таблице, и они,

как и ожидалось, имели низкочастотный вид, поскольку время жизни носителей тока в исследованных образцах было $\tau_n < 1/2\pi f$. Электрические и фотоэлектрические параметры и характеристики $n^+ - p$ -переходов определяются в основном слабо легированной p -областью,

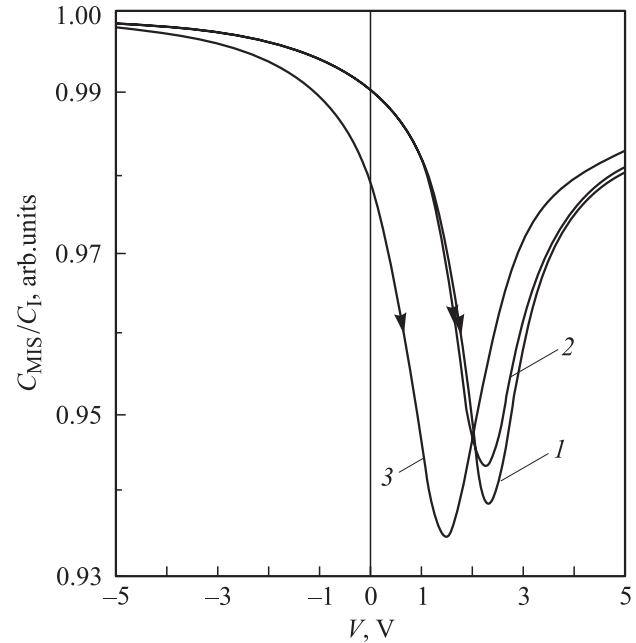


Рис. 3. Влияние обработки поверхности p -CdHgTe и последующего прогрева структуры Me–ZnS–CdHgTe на ее $C-V$ -характеристики: 1 — образец 5, 2 — образец 6, 3 — образец 7. Приведенный поверхностный потенциал при $V = 0$, $y = \varphi_s/k_0T$: –1.36 (кривая 1), –1.15 (кривая 2) и +0.82 (кривая 3).

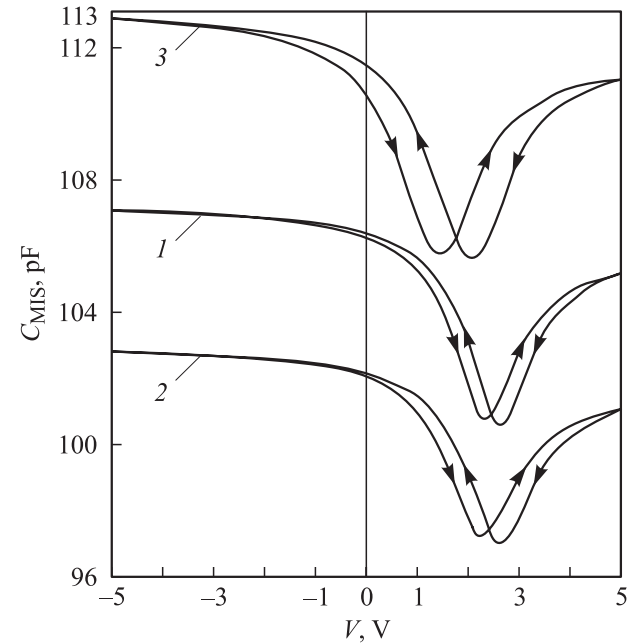


Рис. 4. Влияние обработки поверхности p -CdHgTe и последующего прогрева структуры Me–ZnS–CdHgTe на гистерезис ее ВФХ: кривые 1–3 соответствуют кривым 1–3 рис. 3.

Номер пластины и МДП структуры	Температура отжига, °C	Время отжига, ч	V_{FB}, V	$N_{ss.mid}, 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$
1	90	0	-0.553	5.40
		8	-0.719	5.47
		21	-0.849	4.40
		37	-0.839	5.23
2	90	0	-0.198	5.80
		21	-0.437	2.02
		37	-0.547	3.12
3	60	0	-0.049	2.13
		13	-0.12	2.10
		46	-0.566	3.16
		71	-0.254	2.09
		110	-0.304	2.16
		164	-0.376	2.21
		221	-0.365	1.85
		283	-0.411	2.02
4	60	0	+0.095	1.62
		46	-0.269	1.60
		71	-0.186	1.52
		110	-0.204	1.48
		164	-0.242	1.30
		283	-0.275	1.33

поэтому исследования проводились только на материале *p*-типа: и параметры границы раздела ZnS–CdHgTe, Q_{ss} и N_{ss} можно рассчитывать по формулам для параболической зоны [7]:

$$C = C_s C_d / (C_s + C_d); \quad C_d = \epsilon_d \epsilon_0 / d;$$

$$C_s = (q/k_0 T) (\partial Q_s / \partial T) = (\epsilon_s \epsilon_0 / 2L_D) \left\{ \delta [1 - \exp(-y)] - \delta^{-1} [1 - \exp(y)] \right\} / \left\{ \delta [\exp(-y) + y - 1] + \delta^{-1} [\exp(y) - y - 1] \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

$$Q_s = (k_0 T / q) (\epsilon_s \epsilon_0 / L_D) \left\{ \delta [\exp(-y) + y - 1] + \delta^{-1} [\exp(y) - y - 1] \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где C — измеряемая емкость, состоящая из последовательно включенной емкости поверхностного слоя пространственного заряда полупроводника C_s и емкости диэлектрика C_d (ZnS); Q_s — заряд поверхностного слоя полупроводника; $y = \phi_s q / k_0 T$ — приведенный поверхностный потенциал, q — заряд электрона, k_0 — константа Больцмана, T — температура в К; $\delta = p_0 / n_i$, p_0 и n_i — концентрация основных носителей и собственная концентрация в объеме *p*-CdHgTe; $L_D = (\epsilon_s \epsilon_0 k_0 T / 2n_i q^2)$ — длина экранирования Дебая; $\epsilon_s, \epsilon_d, \epsilon_0$ — относительные

диэлектрические проницаемости CdHgTe, ZnS и вакуума соответственно. Для расчетов принято $\epsilon_s = 19.5$ для составов $x \approx 0.2$ [8], для ZnS $\epsilon_d = 7.45$ [6] и $\tilde{n} = 2.19$ на длине волны $\lambda = 10.6$ мкм [9]. Из экспериментальной C – V -характеристики (рис. 1) находим минимальное значение емкости поверхностного слоя полупроводника $C_{s.min} = C_d C_{min} / (C_d - C_{min})$, соответствующее условию сильной инверсии пространственного заряда этого слоя, выражение (1), при условии $y \geq 2 \ln \delta$, и по $C_{s.min}$ определяем δ . Например, для образца 4 (кривая 1, рис. 1): $y = 16$, $\delta = 2540$ при $x = 0.219$ и $E_g = 0.129$ эВ, а $n_i = 4.65 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, т.е. $p_0 = 1.18 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $E_c - E_i = 0.044$ эВ, $F - E_v = 0.032$ эВ, $L_D = 8.82 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, $d_{ZnS} = 0.52$ мкм, $C_{min} = 1.17 \cdot 10^{-8} \text{ Ф/см}^2$, $C_{s.min} = 1.52 \cdot 10^{-7} \text{ Ф/см}^2$, а емкость плоских зон $C_{FB} = 61.22$ пФ при площади верхнего металлического контакта $A = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Подставляя δ и y в (2), находим $Q_{ss}(y)$ и плотность поверхностного заряда $Q_{ss}(y)$ из уравнения баланса напряжения на МДП структуре: $Q_{ss}(y) = -[C_d V + Q_s(y)]$. Плотность поверхностных состояний находим дифференцированием зависимостей $Q_{ss}(y)$, т.е. $N_{ss} = (1/q)(dQ_{ss}(y)/dy)$ (рис. 5, 6). В таблице представлены значения $N_{ss.mid}$, т.е. усредненные по E_g плотности поверхностных состояний $N_{ss.mid} = N_{ss}(V_{FB})/E_g$, где $N_{ss}(V_{FB})$ в данном случае находится по соотношению $N_{ss}(V_{FB}) = C_d V_{FB} / q$, V_{FB} — напряжение плоских зон (таблица), которое можно определить, в частности, по соотношению (1), положив в нем $y = 0$, тогда $C_{s0}(y = 0) = q(\epsilon_s \epsilon_0 p_0 / k_0 T)^{1/2}$ и $C_{FB} = C_{s0} C_d / (C_{s0} + C_d)$, по которому и находим V_{FB} .

Эксперименты показали (см. таблицу, рис. 1, 2), что эти технологические режимы изменяют слабо состояние границы раздела ZnS–CdHgTe. Причем отрицательные значения напряжения плоских зон V_{FB} указывают (даже

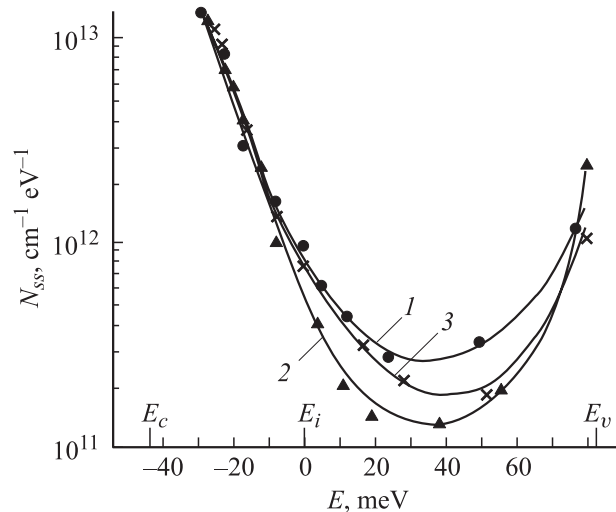


Рис. 5. Влияние прогрева в вакууме ($T = 60^\circ \text{C}$) на N_{ss} структуры ZnS–CdHgTe: образец 4, $x = 0.215$ – 0.223 , $p = 8.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $d_{ax} = 0.52$ мкм, контакт Al+In; τ , ч: 1 — 0, 2 — 110, 3 — 283. Кривые 1–3 соответствуют кривым 1–3 рис. 1.

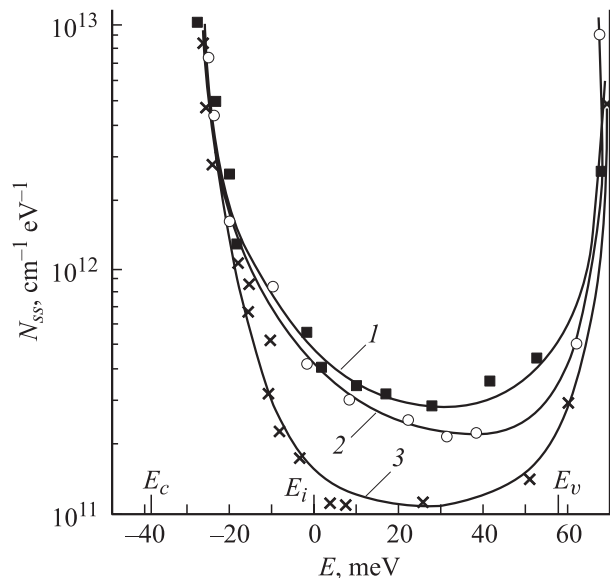


Рис. 6. Влияние обработки поверхности p -CdHgTe и последующего прогрева структуры Me-ZnS-CdHgTe на N_{ss} кривые 1–3 соответствуют кривым 1–3 рис. 3.

если первоначально после нанесения пленки ZnS было $V_{FB} > 0$, — см. таблицу, рис. 1, образец 2) на обогащение приповерхностного слоя ZnS- p -CdHgTe основными носителями, дырками, что должно приводить к уменьшению тока утечки у n^+ - p -переходов по поверхности. На C - V -характеристиках обычно имелись неширокие гистерезисные петли при проходе в прямом и обратном направлениях по напряжению, прикладываемому к верхнему электроду (рис. 3, 4), т.е. заряд подвижных ионов в пленке значительный. Более существенное влияние на свойства границы оказывают обработка поверхности пластин перед нанесением пленки ZnS и режим ее нанесения (рис. 3, 4): кривая 1 — кипячение пластины p -CdHgTe в метаноле и затем вакуумное напыление пленки ZnS на пластину, температура которой была $T = 90^\circ\text{C}$; кривая 2 — кипячение пластины в ацетоне и нанесение ZnS при $T = 90^\circ\text{C}$; кривая 3 — кипячение пластины в ацетоне и нанесение ZnS при $T = 60^\circ\text{C}$. Хотя и в этом случае плотность поверхностных состояний N_{ss} получается не выше, чем на качественных структурах из работ [1–5].

Из представленного здесь можно сделать заключение, что низкая N_{ss} (рис. 5, 6) в наших структурах, отрицательные значения V_{FB} (см. таблицу), а также относительно высокие пробивные напряжения $V \approx 10$ – 15 В пленки ZnS свидетельствуют, что пленка ZnS, технологические режимы ее нанесения и режимы обезгаживания криостатов можно считать удовлетворительными для пассивации покрытием n^+ - p -переходов на p -CdHgTe с $x \approx 0.2$. К этому следует добавить также, что длительное хранение кристаллов с n^+ - p -переходами в обычных комнатных условиях (температура 20 – 25°C , в атмосфере воздуха) в течение ≈ 15 лет не привело

к деградации у них таких эксплуатационных параметров, как дифференциальное сопротивление при нулевом смещении R_0 , вольтовая чувствительность S_v и обнаружительная способность D^* . И такие n^+ - p -переходы после хранения монтировались в криостаты, проводился стандартный цикл обезгаживания, фотодиоды поставлялись заказчиком, и в дальнейшем не было отказа их по фотоэлектрическим параметрам.

Итак, при исследовании границы раздела ZnS-Cd $_x$ Hg $_{1-x}$ Te с помощью C - V -характеристик МДП структур было получено, что плотность состояний N_{ss} на такой границе раздела не выше, чем на границе раздела SiO $_2$ -Cd $_x$ Hg $_{1-x}$ Te или на границе с собственным анодным окислом, и находится в пределах $N_{ss} = (1-6) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$. Пленка ZnS удовлетворительно выполняла функцию пассивации поверхности n^+ - p -переходов на p -Cd $_x$ Hg $_{1-x}$ Te. Получено было также, что при длительном сроке хранения (до ~ 15 лет) на воздухе при комнатной температуре у таких n^+ - p -переходов с защитной пленкой ZnS не деградировали дифференциальное сопротивление R_d , токовая чувствительность S_i и обнаружительная способность D^* , и они успешно использовались в дальнейшем в качестве чувствительных элементов.

Список литературы

- [1] B.K. Janousek, R.C. Carscallen, P.A. Bertran. J. Vac. Sci. Technol. A, **1**, 1723 (1983).
- [2] J.A. Wilson, V.A. Cotton. J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 199 (1985).
- [3] Y. Nemirovsky, L. Burstein, I. Kidron. J. Appl. Phys., **58**, 366 (1985).
- [4] Y. Nemirovsky, R. Adar, A. Kornfeld, I. Kidron. J. Vac. Sci. Technol. A, **4**, 1986 (1986).
- [5] N. Kajihara, G. Sudo, Y. Miyamoto, K. Tanikawa. J. Electrochem. Soc., **135**, 1252 (1988).
- [6] Y. Nemirovsky, G. Bahir. J. Vac. Sci. Technol. A, **7**, 450 (1989).
- [7] M.V. Whelan. Phil. Res. Rep., **20**, 620 (1965).
- [8] D.L. Carter, M.A. Kinch, D.D. Buss. J. Phys. Chem. Sol., Suppl 1, **32**, 273 (1971).
- [9] A. Campbell, C. Hayman. Proc. SPIE, **915**, 79 (1988).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of the interface between ZnS-CdHgTe

P.V. Birulin, C.A. Dudko, C.A. Kononov, J.A. Pelevin, V.I. Turinov

Istok Scientific-Industrial Society,
141120 Fryazino, Russia