

ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ПАССИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $CdZnTe$

*С.А. Леонов, Д.В. Кутний, Д.В. Наконечный, Л.Н. Давыдов, А.А. Захарченко,
В.Е. Кутний, А.В. Рыбка*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Описан предложенный авторами метод ионно-плазменной пассивации боковой поверхности полупроводникового кристалла, такого как $CdZnTe$. Показано, что пассивация может успешно осуществляться при нанесении покрытия не только из TiO_2 , но и из Al_2O_3 или ZrO_2 . Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) детекторных сенсоров, изготовленных из $CdZnTe$ с пассивированной боковой поверхностью. Проанализированы температурные зависимости ВАХ. Показано, что даже при $T \sim 0^\circ C$ пассивированная поверхность не влияет на работу детектора из $CdZnTe$.

PACS: 73.25.+i, 52.75.Rx

ВВЕДЕНИЕ

На поверхности даже идеального полупроводника происходит нарушение симметрии химических связей, которая имеется внутри детектора. Электроны, образующие разорванные связи, имеют другую энергию, чем электроны в объеме детектора. Кроме того, поверхность полупроводника всегда покрыта слоем окислов, на ней имеются адсорбированные атомы, которые тоже создают поверхностные электронные уровни энергии. Таким образом, в запрещенной зоне полупроводника формируются дополнительные энергетические уровни (или узкие зоны), положение и структура которых может отрицательно влиять на равновесные свойства приборов, изготавливаемых из таких полупроводниковых кристаллов. В настоящей работе в качестве таких приборов, которые позволяют изучать свойства поверхности и покрытий, создаваемых пассивацией на них, применялись детекторы γ -излучения. В простейшем случае такой детектор представляет собой монокристалл с нанесенными на его противоположные грани металлическими контактами. Поскольку достоинством $CdZnTe$ (CZT), который в последние годы широко применяется для целей детектирования γ -излучения, является большая ширина запрещенной зоны (1,65 эВ при $T=300$ К для $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$), то наличие дополнительных поверхностных уровней в ней приводит к нежелательной рекомбинации носителей заряда, уменьшает сбор регистрируемого детектором заряда. Не менее важно, что поверхностная проводимость увеличивает темновой ток, или ток утечки, который течет в детекторе под напряжением смещения в отсутствие детектируемого сигнала. Темновой ток является основным источником электронного шума и отвечает за снижение энергетического разрешения прибора. В темновой ток дает вклад как объемный, так и поверхностный ток утечки.

Для уменьшения поверхностного тока утечки применяют различные методы обработки кристаллической поверхности. Первой, обязательной стадией являются механическая обработка (шлифовка и полировка) и травление, которые устраняют, в частности, дефекты поверхности, созданные порезкой кристалла. Затем может применяться пассивация и нанесение различного рода защитных покрытий.

Одним из методов пассивации является мокрая химическая пассивация, которая создает на поверхности пассивирующую пленку из сульфидов или оксидов материала детектора [1,2]. Например, пассивация с образованием сульфида материала детектора осуществляется как процесс анодирования в ванне с $(NH_4)_2S$ или Na_2S . Однако при этом требуется последующий подогрев или засветка ультрафиолетом, чтобы зафиксировать химический процесс. Такой метод практически не повреждает поверхность, но создает проблемы, связанные с повышением температуры образца. Кроме того, трудно, если не проблематично, управлять композиционным составом пассивирующей пленки в процессе ее роста на кристаллах различной композиции.

Другим методом пассивации CZT является окисление в водном растворе H_2O_2 [3]. Примечательно, что качество пассивации (и соответствующее уменьшение поверхностных токов утечки) зависит немоноотонным способом от продолжительности окислительного процесса и, возможно, от стехиометрии созданной оксидной пленки [4].

Существуют также сухие методы пассивации. Один из них, метод плазменного анодирования, в котором кристалл окисляется в кислородной плазме при давлении 0,2...0,4 Торр, был предложен в работе [5]. В этом методе поверхность кристалла находится под умеренным потенциалом и эффективно окисляется без дополнительной высокой температуры. В еще одном методе поверхность полупроводника помещают под пучок энергетических нейтральных атомов кислорода на специальной

установке в Лос-Аламоской национальной лаборатории [6]. В этом случае кинетическая энергия нейтральных атомов кислорода (~ 2 эВ) достаточна для полного окисления поверхности, и нет необходимости подвергать кристалл высоким температурам. Создание окисной пленки на поверхности CdZnTe бомбардировкой атомами кислорода, как показано в работе [7], привело к значительному улучшению спектрометрических свойств детектора в диапазоне малых энергий 5...70 кэВ. Например, разрешение линии 59,6 кэВ (^{241}Am) стало 4,7 % FWHM вместо 6,9% FWHM после выдержки образца под пучком в течение 90 мин [7]. Во всех этих случаях образовывались собственные оксиды атомов полупроводника.

Когда создается пленка собственных оксидов, безразлично, влажными или сухими методами, ее состав или стехиометрия зависит от различного сродства атомов кристалла (например, Cd и Te в CdTe) к кислороду, а также от других факторов. Среди них — энергия падающих ионов в сухих методах или отношение концентраций ионов в анодной ванне, температура подложки, скорость роста пленки.

Новый метод ионно-плазменной пассивации, который позволяет управлять формированием пассивирующей пленки на детекторах различного химического состава, впервые был предложен в [8]. В настоящей работе излагаются новые результаты, полученные в развитие этого метода. В разд. 2 излагается постановка экспериментов. Разд. 3 посвящен измерениям ВАХ кристаллов, пассивированных пленками разного состава. В разд. 4 исследованы температурные зависимости электропроводности пассивированных кристаллов и проведено сравнение их с непассивированными образцами. В разд. 5 кратко изложены выводы.

РАЗРАБОТКА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО МЕТОДА ПАССИВАЦИИ ДЕТЕКТОРОВ ИЗ CdZnTe

Пассивации поверхности детекторов методом ионно-плазменного напыления проводилась в вакуумной электродуговой установке, подобной той, что описана в работе [9]. Схема установки приведена на рис. 1.

Процесс пассивации проводили в два этапа. На первом этапе перед нанесением пассивирующего слоя поверхность детекторов подвергали ионно-плазменной очистке в атмосфере O_2 при давлении порядка 10^{-2} Па в несамостоятельном газовом дуговом разряде. При этом с поверхности детектора удалялись адсорбированные молекулы газов и воды и происходило частичное её подтравливание. На втором этапе на поверхность образца, без извлечения его из вакуумной камеры, осаждался пассивирующий слой диэлектрического соединения, например, Al_2O_3 , TiO_2 или ZrO_2 . Этот слой формировался на поверхности детектора в процессе

проведения плазмохимической реакции распыляемого металла с кислородом.

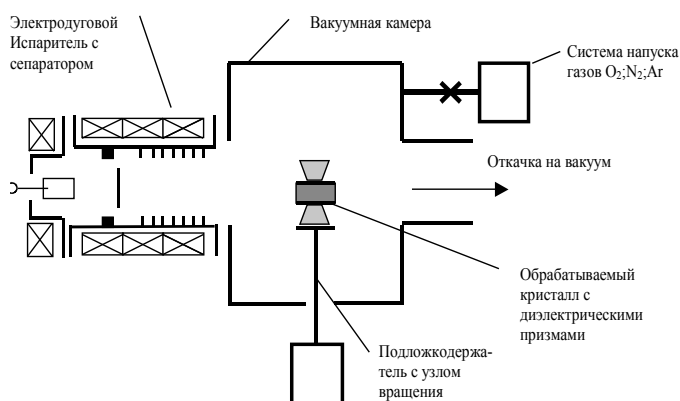


Рис. 1. Схема установки для ионно-плазменной пассивации поверхности CdZnTe

Изменение соотношения потоков ионов распыляемого материала и давления кислорода в процессе осаждения даёт возможность управлять составом формирующегося пассивирующего слоя и, тем самым, обеспечить наиболее полную пассивацию поверхности. В этом заключается существенное преимущество метода ионно-плазменного напыления по сравнению с обычной химической пассивацией поверхности.

Так как ионы, которые формируют слой, поступают с энергией, сопоставимой с энергией связи атомов поверхности, они легко перемещаются по ней, пока не образуют связь с атомом поверхности с энергией, достаточной для закрепления иона в этом месте. При этом металлические ионы образуют связи преимущественно с атомами Te, а ионы кислорода — с металлическими атомами Cd. Адгезия и проводящие свойства пассивирующей пленки зависят от соотношения потоков ионов, попадающих на поверхность полупроводника. Эти потоки гораздо легче контролировать, чем процесс мокрой пассивации в анодной ванне.

Зависимость удельного сопротивления толстых (несколько микрон) пленок из TiO_2 , нанесенных на подложку из стекла и полученных при различных давлениях кислорода, приведена на рис.2. Видно, что изменение соотношения потоков металла и кислорода, регулируемое давлением O_2 в вакуумной камере, существенно меняет электропроводность пленки.

ТЕМНОВОЙ ТОК ПАССИВИРОВАННЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Для регистрации слабого сигнала, создаваемого фотоном в CdTe- и CdZnTe-детекторах, необходимо, чтобы темновой ток (ток утечки детектора) был минимальным при достаточно высоких напряжениях смещения, прикладываемых к детектору.

В качестве образцов брались кристаллы $\text{Cd}_{90}\text{Zn}_{10}\text{Te}$, выращенные методом Бриджмена при

высоком давлении инертного газа (Ar) и имеющие размеры $5 \times 5 \times 2$ мм. Контакты (Au) площадью 5×5 мм наносились химическим осаждением из раствора. Пассивированию подвергалась только боковая поверхность кристаллов. При этом контактные поверхности в вакуумной камере закрывались диэлектрическими призмами (см. рис. 1).

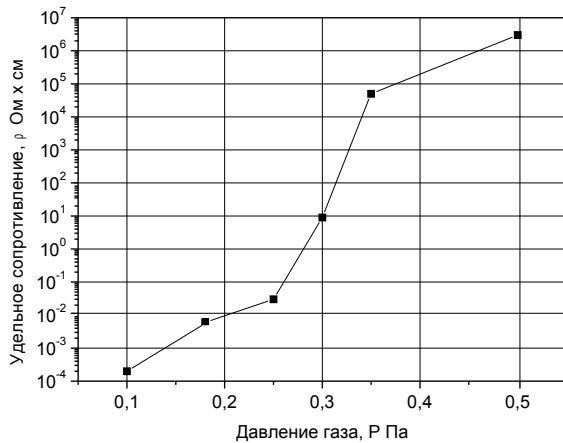


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления пленки TiO_2 от давления кислорода

Ниже приводятся результаты исследования ВАХ CdZnTe-детекторов, боковые поверхности у которых были пассивированы методом ионно-плазменного напыления в вакууме. Темновые токи измерялись как до, так и после пассивации; также проводились сравнения с токами непассивированного образца-свидетеля.

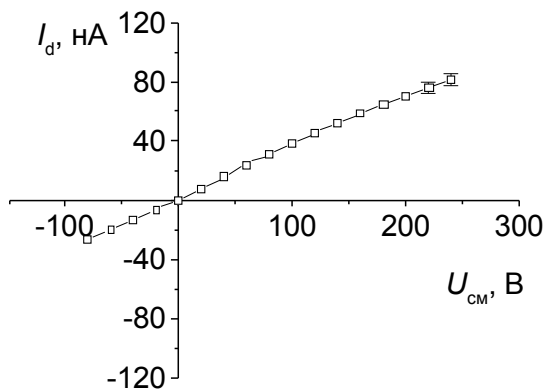


Рис. 3. ВАХ CdZnTe-детектора до пассивации

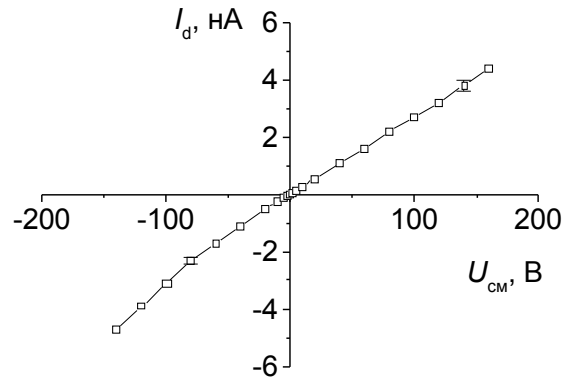


Рис. 4. ВАХ CdZnTe детектора после пассивации покрытием из TiO_2

На рис. 3 и 4 показаны типичные ВАХ планарного CdZnTe детектора с размерами $5 \times 5 \times 2$ мм до и после пассивации методом ионно-плазменного напыления в вакууме с образованием пленки из TiO_2 . Для измерения токов утечки использовался универсальный вольтметр типа В7-21 с ценой деления 20 рА и источник питания с регулируемым выходом. Обращает на себя внимание небольшое отличие в линейности ВАХ и величине темнового тока до и после пассивации. При напряжении смещения 100 В темновой ток до пассивации составлял ~ 40 нА, после пассивации ~ 3 нА. Динамическое сопротивление детектора увеличилось в данном случае с $\sim 2,5 \times 10^9$ до $\sim 3,5 \times 10^{10}$ Ом. Для некоторых образцов достигалось почти стократное увеличение до $\sim 1,2 \times 10^{11}$ Ом. До пассивации при отрицательных напряжениях смещения менее -100 В детектор находился в предпробойном состоянии (см. рис. 3). После пассивации этот эффект не наблюдается до $U_{см} \sim \pm 150$ В (см. рис. 4).

Заметим, что удельное сопротивление тонкой пленки (порядка 40 нм), которой покрыта боковая поверхность пассивированных кристаллов, может отличаться от удельного сопротивления толстой пленки, нанесенной на стекло (см. рис. 2). Этот вопрос требует дополнительных исследований компонентного состава пленки и интерфейсного слоя между полупроводником и пленкой.

При ионно-плазменной пассивации на поверхности детектора наиболее полно компенсируются разорванные связи, принадлежащие металлу и халькогену, а соответствующие электронные состояния переводятся в валентную зону.

На рис. 5 и 6 приведены ВАХ для CdZnTe-кристалла, у которого поверхность была пассивирована пленкой оксида циркония. Можно сделать вывод о том, что метод ионно-плазменной пассивации удовлетворительно работает с разными металлами, хотя технологически предпочтительнее применение TiO_2 .

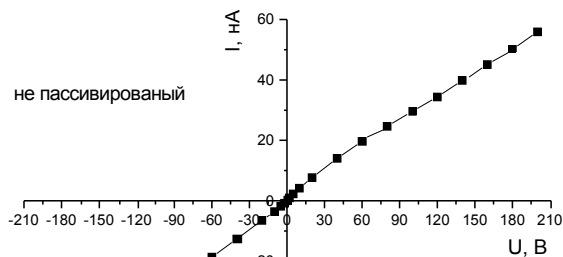


Рис. 5. ВАХ CdZnTe детектора до пассивации

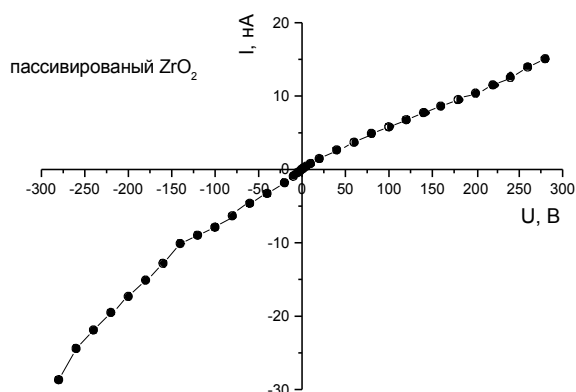


Рис. 6. ВАХ CdZnTe детектора после пассивации покрытием из ZrO_2

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

На рис.7 показана температурная зависимость сопротивления пассивированного и непассивированного CdZnTe-детектора, а также детектора из CdTe. Как видно, пассивация боковой поверхности имеет более выраженный характер для CdZnTe кристаллов по сравнению с CdTe. По-видимому, это происходит из-за большого различия в объемном сопротивлении этих материалов [10]. Хотя пассивация устраняет поверхностные темновые токи в обоих случаях одинаково, но в кристаллах CdZnTe, имеющих сопротивление $\sim 10^{10}$ Ом×см, темновой ток через боковую поверхность дает больший вклад в измеряемый ток, чем у CdTe ($\sim 10^8$ Ом×см).

Из рис. 7 также видно насколько эффективно понижение рабочей температуры кристалла для увеличения его сопротивления и уменьшения темнового тока и, соответственно, отношения сигнала к шуму в детекторе. Как следствие, при этом улучшается такой важный параметр, как энергетическое разрешение прибора.

С помощью данных рис. 7 можно оценить энергии активации E_a ($R = R_0 \exp(E_a / kT)$) электропроводности для объемного и

поверхностного темнового тока. У непассивированного CdTe ($E_a = 0,53$ эВ) и пассивированного CdZnTe ($E_a = 0,60$ эВ) преобладают объемные токи, у непассивированного CdZnTe ($E_a = 0,42$ эВ) велик вклад поверхностного тока, о чем свидетельствует заметно меньшая энергия активации электропроводности.

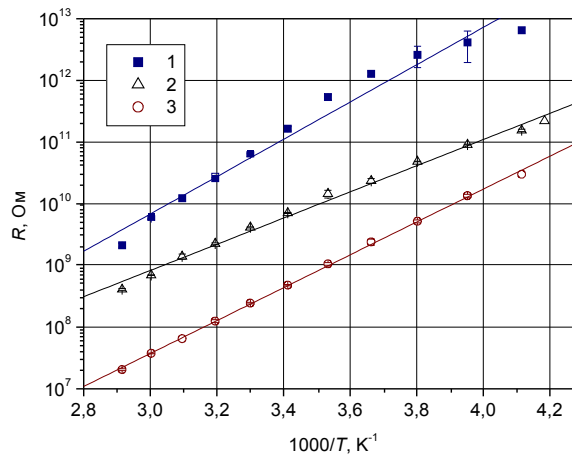


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления CdTe- и CdZnTe-детекторов: 1 – CdZnTe пассивированный; 2 – CdZnTe непассивированный; 3 – CdTe непассивированный

Лучшие CdZnTe-детекторы после пассивации имели значения темнового тока ~ 1 нА при напряженности поля ~ 1000 В/см ($U_{см} \sim 200$ В). Кроме того, пассивированные детекторы обладают повышенной временной стабильностью.

Таким образом, разработанный метод пассивации боковой поверхности CdZnTe-детекторов позволяет увеличить сопротивление исследуемых детекторов до более чем 10^{11} Ом (размер детектора $5 \times 5 \times 2$ мм) при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ

1. Получил дальнейшее обоснование и развитие предложенный авторами ионно-плазменный метод пассивации боковой поверхности детекторов путем создания химически стабильных и механически прочных покрытий на основе оксидов металлов. Такое покрытие обладает диэлектрическими свойствами, позволяет повысить сопротивление исследуемых CdZnTe-детекторов до $\sim 2 \times 10^{11}$ Ом и значительно снизить поверхностный темновой ток.

2. Оптимизация качества и стехиометрии наносимого покрытия достигается подбором подводимых к поверхности потоков ионов путем контроля давления газа в вакуумной камере. Детекторы с пассивированной боковой поверхностью имеют стабильные рабочие параметры при температуре окружающей среды от -30 до $+70^\circ$ С.

3. Комбинация эффективной пассивации и снижения рабочей температуры существенно уменьшает темновой ток, в результате чего можно повысить напряжение смещения и улучшить рабочие характеристики детекторов из CdTe и CdZnTe для дозиметрии и спектрометрии γ -излучения.

4. Показано, что предложенным методом на поверхности CdTe и CdZnTe можно получать пассивирующие пленки хорошего качества с применением не только Ti, но и таких металлов, как Zr и Al.

Работа выполнена в рамках проекта ИТЦУ №1787.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Nemirovsky, L. Burstein and I. Kidron. Interface of p -type $Hg_{1-x}CdTe$ passivated with native sulphides // *J. Appl. Phys.* 1985, v. 58 (1), p.366-373.
2. J.P. Ziegler, J.M. Lundquist and J.C. Hemminger. The interface chemistry of $HgCdTe$ passivated with native sulfide layers grown from nonaqueous and aqueous polysulfide solutions // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1989, v. 7, № 2, p. 469-473.
3. K.-T. Chen, D.T. Shi, H. Chen, B. Granderson, M.A.George, W.E. Collins, A. Burger, R.B. James. Study of oxidized Cadmium Zinc Telluride surfaces. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1997, v.15, № 3, p.850-853.
4. Burger, H. Chen, K. Chattopadhyay, D. Shi, S.H. Morgan, W.E. Collins, R.B. James. Characterization of metal contacts on and surfaces of cadmium zinc telluride // *Nucl. Instr. and Meth. A.* 1999, v. 428, p. 8-13
5. Y. Nemirovsky and R. Goshen // *Appl. Phys. Lett.* 1980, v.37, p.813.
6. T.H. Prettyman, M.A. Hoffbauer, J.A. Rennie, S.Cook, J.C. Gregory, M.A. George, P.N.Luke, M.Amman, S.A.Soldner, J.R. Earnhart // *Nucl. Instr. and Meth. A.* 1999, v.422, p.179.
7. H. Chen, K. Chattopadhyay, K.-T. Chen, A. Burger, R.B. James, M.A. George, J.C. Gregory, J.J. Weimer, P.K. Nag. Passivation of CdZnTe surfaces by oxidation in low-energy atomic oxygen // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999, v.17, № 1, p.97-101.
8. A.V.Rybka, S.A.Leonov, I.M.Prokhoretz, A.S.Abyzov, L.N.Davydov, V.E.Kutny, M.S.Rowland, C.F.Smith. Influence of Detector Surface Processing on Detector Performance // *Nucl. Instr. and Meth. A.* 2001, v.458, p.248-253.
9. I.I. Aksenov, V.A. Belous, S.A. Leonov, and V.M. Khoroshikh. Vacuum-arc systems for depositing "dropfree" coatings onto inner surfaces // *Proc. TATF'98. - Regensburg (Germany).* 1998, p.283-288.
10. M.R.Squillante, G.Entine. Novel concepts in X-ray and gamma-ray detection using compound semiconductors // *Nucl. Instr. and Meth. A.* 1996, v.380, p.160-164.

ІОННО-ПЛАЗМОВА ПАСИВАЦІЯ ПОВЕРХНІ КРИСТАЛІВ $CdZnTe$

С.О. Леонов, Д.В. Кутній, Д.В. Наконечний, Л.М. Давидов, А.А.Захарченко, В.Є. Кутній, О.В. Рибка

Описаний запропонований авторами метод іонно-плазмової пасивації бокової поверхні напівізолюючого напівпровідникового кристалу, такого як CdZnTe. Показано, що пасивація може успішно здійснюватися при нанесенні покриття не тільки з TiO_2 , але і з Al_2O_3 або ZrO_2 . Досліджені вольт-амперні характеристики (ВАХ) детекторних сенсорів, виготовлених з CdZnTe із пасивованою боковою поверхнею. Проаналізовані температурні залежності ВАХ. Показано, що навіть при $T \sim 0^\circ C$ пасивована поверхня не впливає на роботу детектора з CdZnTe.

ION-PLASMA PASSIVATION OF $CdZnTe$ CRYSTAL SURFACE

S.Leonov, D.Kutnij, D.Nakonechny, L.Davydov, A.Zakharchenko, V.Kutnij, A.Rybka

A method of ion plasma passivation, proposed earlier by the authors for lateral surface coating of semiinsulating semiconductor crystal, like CdZnTe, is presented in some detail. It is now shown that the passivation can be successfully realized not only with TiO_2 coating but also with coatings made from Al_2O_3 and ZrO_2 . The voltage-current characteristics of CdZnTe detector sensors with passivated lateral surface are investigated. The temperature dependence of these characteristics is analyzed. It is shown, that even at $T \approx 0^\circ C$ the passivated surface does not influence the CdZnTe detector performance.