06;11

Релаксация радиационно-нарушенного слоя, формирующегося при ионно-плазменном травлении твердых растворов CdHgTe

© И.И. Ижнин, Г.В. Савицкий, Е.И. Фицыч, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, В.С. Варавин, К.Д. Мынбаев

Научно-исследовательский институт материалов НПП "Карат", Львов, Украина

Львовский национальный университет им. И. Франко, Украина Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: i.izhnin@carat.electron.ua

Поступило в Редакцию 9 августа 2012 г.

Исследована релаксация электрических параметров радиационно-нарушенных слоев, образующихся при ионно-плазменном травлении образцов твердых растворов CdHgTe. Показано, что начальная концентрация донорных центров, формирующихся из-за радиационных нарушений, а также динамика их распада в ходе старения образцов (релаксации) определяются составом твердого раствора. Значение подвижности носителей в слоях после релаксации также зависит от состава твердого раствора.

Ионно-плазменное травление (ИПТ) широко используется в технологии изготовления приборов инфракрасной фотоэлектроники на основе твердых растворов CdHgTe (КРТ). После ИПТ поверхностный слой КРТ, как правило, имеет электронный тип проводимости. Считается, что за это ответственны процессы формирования донорных дефектов с участием атомов междоузельной ртути Hg_I, диффундирующих в глубь кристалла из источника, образующегося в ходе ИПТ вблизи поверхности. Быстро мигрируя на глубину, которая может достигать десятков микрометров, атомы Hg_I аннигилируют с вакансиями ртути $V_{\rm Hg}$ — акцепторами, и формируют донорные комплексы с атомами

10

акцепторных примесей. Благодаря этому эффекту ИПТ используется не только для сухого травления КРТ, но и для формирования электроннодырочных переходов в материале *p*-типа проводимости [1,2].

В ходе ИПТ в КРТ всегда формируется поверхностный радиационнонарушенный n^+ -слой (PHC). Это происходит при любых, даже самых малых, энергиях используемых ионов, что, как считается, обусловлено слабой химической связью Hg—Te [3,4]. Толщина PHC может достигать 2μ m. Прямое исследование свойств этого слоя затруднено. Например, подготовка образцов к просвечивающей электронной микроскопии, как правило, включает процедуру ионного травления; в таких условиях изучать эффект ранее проведенного ИПТ становится проблематично. В связи с этим сведения о свойствах PHC, образующегося при ИПТ КРТ, очень ограничены [5–8], хотя о негативном воздействии вызванных ИПТ нарушений на свойства материала (время жизни носителей) и приборных структур (токи утечки, фото-ответ) известно уже давно [4,9,10].

Об электрических свойствах РНС ранее сообщалось в связи с исследованиями "глубинной" (5µm и более) модификации свойств КРТ, происходившей в результате ИПТ образцов с составом (мольной долей CdTe) $x \sim 0.2$, синтезированных различными методами (см., например, [11,12]). Параметры РНС в этом случае определялись на основании данных анализа спектров подвижностей (mobility spectrum analysis, MSA), позволяющего обработкой полевых зависимостей коэффициента Хола R_H и проводимости σ выделять вклады различных слоев в свойства неоднородных образцов. MSA в настоящее время широко используется для исследования свойств многослойных полупроводниковых структур (в частности, на основе КРТ), однако результаты применения этого метода не всегда однозначны в силу его синтетического характера [8,11,13]. В настоящей работе мы сообщаем о результатах прямых исследований свойств РНС, формирующихся при ИПТ КРТ различного состава. Для проведения исследований флюенс ионов варьировался так, чтобы в материале либо образовывался только РНС, либо происходила и "глубинная" модификация свойств. После проведения ИПТ изучалась релаксация параметров РНС. Релаксация вызвана тем, что формирование дефектов и их комплексов в ходе ИПТ происходит в неравновесных условиях, и после прекращения травления начинается распад этих дефектов, проявляющийся в долговременном изменении электрических параметров материала. Анализ хода релаксации позволяет идентифицировать многие дефекты, присутствовавшие в

Образец	M10	M12	M23	M25
x h, µm	0.2 9.1	0.22 8.3	0.30 5.5	0.3 6.1
После роста				
$n_{77}, { m cm}^{-3}$ $\mu_{n77}, { m cm}^2/({ m V}\cdot{ m s})$	$\frac{7.6 \cdot 10^{13}}{160000}$	$2.2 \cdot 10^{15}$ 110300	$\frac{4.8 \cdot 10^{12}}{20800}$	$4.8 \cdot 10^{13} \\ 45500$
После отжига				
$p_{77}, { m cm}^{-3}$ $\mu_{p_{77}}, { m cm}^2/({ m V}\cdot{ m s})$	$\frac{2.8\cdot10^{16}}{390}$	$\frac{1.8\cdot10^{16}}{400}$	$\frac{1.0\cdot10^{16}}{310}$	$2.6 \cdot 10^{16}$ 250

Параметры подвергавшихся ИПТ образцов CdHgTe

материале до травления, поскольку они, как отмечено выше, вступают в реакции с атомами Hg_I [11,12].

Эксперименты проводились на пленках, выращенных молекулярнолучевой эпитаксией на подложках из GaAs с буферными слоями CdTe и ZnTe в ИФП CO PAH. После выращивания пленки имели *n*-тип проводимости, и часть образцов отжигалась в атмосфере He (245 – 265°C, 4–5 часов) для приведения к *p*-типу. ИПТ проводили ионами Ar на установке IB-3 фирмы EIKO (Япония). Энергия составляла 500 eV, плотность тока — от 0.1 до 0.2 mA/cm², время процесса — от 20 до 30 min. Температура столика с образцом во время ИПТ поддерживалась на уровне T = 293 K водяным охлаждением. До и после ИПТ по методу Ван-дер-Пау измерялись R_H и σ в магнитном поле *B* от 0.01 до 1.5*T* при T = 77 K. Глубина модификации свойств образцов после ИПТ определялась по измерению знака R_H при послойном химическом травлении.

Параметры образцов (толщина пленки *h* и концентрация *n* и *p* и подвижность μ_n и μ_p электронов и дырок соответственно) приведены в таблице. Кривые релаксации интегральных значений $R_H(B = 1.0 \text{ T})$ и σ приведены на рис. 1 для образцов М12 с $x \sim 0.2$ и М23 с $x \sim 0.3$. Можно видеть, что релаксация R_H и σ в образцах, где формировался только РНС, и в образцах с глубинной модификацией свойств проходила

по-разному. В первом случае после ИПТ R_H быстро возрастал и уже после ~ 200 min релаксации выходил на насыщение, в то время как во втором на начальном этапе релаксации возрастание R_H было более постепенным, а выход на насыщение начинался со времени старения $t \sim 10^3$ min (рис. 1, *a*). Из рис. 1, *b* следует, что релаксация σ в структурах с глубинной модификацией свойств (кривые 1, 2, 4 и 5) и там, где формировался только РНС (3 и 6), также носила различный характер.

Для обработки экспериментальных зависимостей $R_H(B)$ и $\delta(B)$ и выделения вкладов различных сортов носителей был применен метод дискретного MSA [14]. На рис. 2 представлены изменения во времени слоевой концентрации N_s и подвижности μ_n электронов по результатам обработки. Данные представлены для доминировавших в проводимости электронов в образцах с исходным (до ИПТ) *р*-типом. Релаксация N_s и μ_n в образцах *n*-типа происходила аналогично релаксации в образцах р-типа. Для образцов с глубинной модификацией свойств (в данном случае с конверсией типа проводимости на всю толщину пленки) проводимость определялась электронами с самой высокой подвижностью: $\mu_n \sim 100000 \, {
m cm}^2/({
m V} \cdot {
m s})$ для $x \sim 0.2$ и $\mu_n \sim 30000 \, {
m cm}^2/({
m V} \cdot {
m s})$ для $x \sim 0.3$ после релаксации, см. рис. 2, b. Эти носители характерны для слоя, свойства которого обусловлены произошедшим при ИПТ взаимодействием диффундирующих атомов Hg₁ с точечными дефектами [11,12]. Для образцов, где в результате ИПТ сформировался только РНС, проводимость определялась электронами с $\mu_n \sim 60000 \, \mathrm{cm}^2/(\mathrm{V}\cdot\mathrm{s})$ для $x \sim 0.2$ и $\mu_n \sim 10000 - 20000 \,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V}\cdot\mathrm{s})$ для $x \sim 0.3$. По нашим представлениям, это подвижность носителей в приповерхностном слое с донорными центрами, образующимися при захвате атомов Hg_l на протяженные дефекты (предположительно, дислокации) [11,15]. Как следует из рис. 2, ход релаксации N_s и µ_n для электронов этих двух типов, соответствующих слоям с разными видами дефектов, различен. Релаксация концентрации электронов в "глубинных" слоях носит экспоненциальный характер с двумя или тремя характеристическими временами, отражающими стадии распада определенного типа точечных дефектов [11,12]. Релаксация концентрации электронов в РНС подчиняется закону вида $N_s = N_{s0}/\sqrt{1+kt}$, где постоянная релаксация $k \sim 0.005 \,\mathrm{s}^{-1}$ совпадает со временем реструктуризации протяженного дефекта, захватившего атомы Hg₁ [11]. Важно, что из рис. 2, а следует, что слоевая концентрация электронов в РНС зависит от состава твер-



Рис. 1. Релаксация интегральных значений коэффициента Холла (*a*) и проводимости (*b*) в образцах М12 ($x \sim 0.2$, кривые 1-3) и М23 ($x \sim 0.3$, кривые 4-6) с исходным *n* (1 и 4) и *p* (2, 3, 5 и 6) типом проводимости, где в результате ИПТ образовался только РНС (3 и 6), либо произошла и глубинная модификация свойств материала (1, 2, 4 и 5).



Рис. 2. Релаксация слоевой концентрации (a) и подвижности (b) носителей в образцах КРТ, где в результате ИПТ произошла глубинная конверсия типа проводимости (кривые 1-4) либо сформировался только РНС (кривые 5-8): М10 (кривые I и 5), М12 (2 и 6), М23 (3 и 7) и М25 (4 и 8).

дого раствора: для образцов с $x \sim 0.2$ она составляет $(3-8) \cdot 10^{13}$ cm⁻², а для образцов с $x \sim 0.3$, — $(5-8) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. При этом совпадение по порядку величины характеристического времени релаксации свойств РНС для разных образцов указывает на сходную природу сформировавшихся в РНС дефектов [11,12]. Что касается величины μ_n , то в ходе релаксации подвижность электронов в слое с глубинной модификацией свойств может возрастать почти на порядок, в то время как в РНС она изменяется очень незначительно (рис. 2, b). Следует отметить, что в РНС также присутствовали носители с еще меньшей подвижностью, порядка $\sim 10000 \, \mathrm{cm}^2 / (\mathrm{V} \cdot \mathrm{s})$ вне зависимости от состава образцов. Электроны с аналогичными значениями подвижности ранее были выделены методом MSA в образцах КРТ с $x \sim 0.3$, подвергнутых плазменному травлению, причем значение μ_n оставалось неизменным в диапазоне $T = 20 - 300 \,\mathrm{K}$, что характерно для материала с большим количеством дефектов [8]. Согласно [8], РНС содержал только такие носители, однако в наших экспериментах проводимость РНС определялась электронами с более высокой подвижностью, значение которой зависело от х.

Таким образом, основной вывод нашей работы заключается в том, что несмотря на сходную природу дефектов, формирующихся в РНС пленок Cd_xHg_{1-x} Те с $x \sim 0.2$ и $x \sim 0.3$, и присутствие в обоих РНС очень "медленных" электронов с подвижностью порядка 10000 cm²/(V · s), не зависящей от x, количественно параметры данных слоев в целом различаются. Как и следовало ожидать, решетка КРТ с бо́льшим содержанием CdTe ($x \sim 0.3$) позволяет при равных условиях ИПТ сформироваться меньшему числу дефектов. Тем не менее, после релаксации концентрации донорных центров в РНС для КРТ с *x* ~ 0.2 и *x* ~ 0.3 оказываются близки. Подвижность доминирующих в проводимости носителей изменяется в ходе релаксации свойств РНС незначительно, а ее порядок величины в этом слое определяется составом твердого раствора. Данное обстоятельство подтверждает принципиальное различие свойств РНС, формирующихся в КРТ в результате ИПТ и ионной имплантации (см. также [16]). В последнем случае свойства РНС слабо зависят от параметров материала, и для достижения подвижности носителей, характерной для данного состава твердого раствора, необходим пост-имплантационный отжиг [17]. Нарушения, вносимые ИПТ, хотя и влияют на свойства материала и параметры приборов, однако не приводят к подобной кардинальной перестройке дефектной структуры.

Работа выполнена в рамках совместного российско-украинского проекта фондов фундаментальных исследований (грант РФФИ 11-02-90434 и ГФФИ Украины Ф40.2.65).

Список литературы

- Pal R., Mittal V., Sharma R.K., Basu P.K. // Defence Sci. J. 2009. V. 4. P. 395–400.
- [2] Soltz F.J. // Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications. Ed. by P. Capper and J.W. Garland. London: John Wiley & Sons, 2011. P. 399.
- [3] Stahle C.M., Helms C.R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. V. 10. P. 3239-3245.
- [4] Yin W., Zhou W., Huang J. // Proceed. SPIE. 2010. V. 7658. P. 76584A.
- [5] Elkind J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. V. 10. P. 1460-1465.
- [6] Savitsky V., Mansurov L., Fodchuk I., Izhnin I., Virt I., Lozynska M., Evdokimenko A. // Proceed. SPIE. 1999. V. 3725. P. 299–303.
- Wang C., Smith D.J., Tobin S., Parodos T., Zhao J., Chang Y., Sivananthan S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24. P. 995–1000.
- [8] Park B.A., Musca C.A., Antoszewski J., Dell J.M., Faraone L. // J. Electron. Mater. 2007 V. 36. P. 913–918.
- [9] Elkind J., Chen M.-C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 1139-1142.
- [10] Smith E.P.G., Musca C.A., Redfern D.A., Dell J.M., Faraone L. // J. Electron. Mater. 2000. V. 29. P. 853–857.
- [11] Izhnin I., Bogoboyashchyy V., Sizov F. // Proceed. SPIE. 2005. V. 5957. P. 595713.
- [12] Izhnin I.I., Mynbaev K.D., Pociask M., Mudryy R.Ya., Voitsekhovskii A.V., Talipov N.Kh. // Physica B. 2009. V. 404. P. 5025–5027.
- [13] Берченко Н.Н., Елизаров А.И.// Прикладная физика. 2001. № 4. С. 79.
- Bogoboyashchyy V.V., Elizarov A.I., Izhnin I.I. // Semicond. Sci. Technol. 2005. V. 20. P. 726–732.
- [15] Lunn M.A., Dobson P.S. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 73. P. 379-382.
- [16] Fitsych O.I., Voitsekhovskii A.V., Grigorjev D.V., Mikhailov N.N., Talipov N.H., Mynbaev K.D., Izhnin I.I. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2012. V. 272. P. 313–317.
- [17] Manchandra R., Sharma R.K., Malik A., Pal R., Dhaul A., Durr M.B. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 116102.