

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПОД АНОДНЫМ ОКИСЛОМ
НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ
И КОНВЕРСИЮ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2$)**

Талипов Н. Х., Попов В. П., Ремесник В. Г., Налькина З. А.

Методами резерфордовского обратного рассеяния, оптического отражения и дифференциальных холловских измерений исследовалось влияние отжига под анодным окислом толщиной ~ 100 нм на изменение состава приповерхностной области и процесс конверсии узконанного полупроводникового соединения $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при $T=175\text{--}300^\circ\text{C}$. Получены количественные данные по увеличению содержания ртути (уменьшению x) в приповерхностном слое в зависимости от температуры отжига. Обнаруженное различие в величинах x , определенных методами обратного рассеяния и оптического отражения, связывается с появлением в межузлиях решетки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ избыточной ртути, которая образуется в результате взаимодействия с элементами соединения на границе раздела. Поверхностный слой толщиной ~ 20 нм с накопленной межузельной ртутью является диффузионным источником. Ртуть из источника диффундирует в объем $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в процессе отжига под анодным окислом, в результате чего происходит конверсия типа проводимости с p -типа на n -тип. Для конкретных экспериментальных условий определены параметры диффузии ртути в температурном интервале $200\text{--}275^\circ\text{C}$. Полученные значения концентрации электронов $n=4\cdot 10^{14}\text{--}1\cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и их подвижности $\mu_n=(1.5\text{--}3.6)\cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в конвертированном слое, образовавшемся при отжиге $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ под анодным окислом, соответствуют литературным данным для электрофизических свойств $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, получаемым отжигом под давлением паров ртути.

Анодный окисел (АО), выращенный на $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ), используется для пассивации поверхности [^{1, 2}], получения слоев n -типа и $n\text{--}p$ -переходов в материале p -типа [³⁻⁶], а также его применяют в качестве маски при отжиге ионно-имплантированных образцов [⁷].

Исследования методом оже-спектроскопии свойств границы раздела АО—КРТ после термообработки показывают, что изменяется состав приповерхностной области, которая обедняется кадмием и обогащается ртутью [^{1, 2}]. Предполагается также, что за процесс конверсии типа проводимости с p -типа на n -тип ответственна ртуть, которая накапливается в приповерхностном слое p -КРТ при анодном окислении, а затем в процессе отжига диффундирует в объем кристалла и анигилирует с вакансиями ртути [^{3, 5}]. Однако в литературе практически отсутствуют количественные данные об изменении состава поверхности соединения и по электрофизическим свойствам слоев n -типа, полученных на p -КРТ отжигом под анодным окислом при различных режимах, что затрудняет понимание механизма происходящих при этом процессов, а также их необходимо знать и для практического применения при создании, например, $n\text{--}p$ -переходов.

Цель данной работы — изучение изменения состава поверхности и процесса конверсии p -КРТ при термообработке под АО.

Исследования проводились на монокристаллах КРТ p -типа с $x=0.20\text{--}0.22$, концентрацией дырок $p=(0.7\text{--}1.0)\cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижностью $\mu_p=600\text{--}700 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Образцы КРТ подвергались химико-механической полировке и травлению в полирующем травителе на основе бром—этанолэтиленгликоля. Толщина образцов после подготовки поверхности составляла 600 мкм. Анодный окисел толщиной ~ 100 нм выращивался на свежетравленной поверхности КРТ

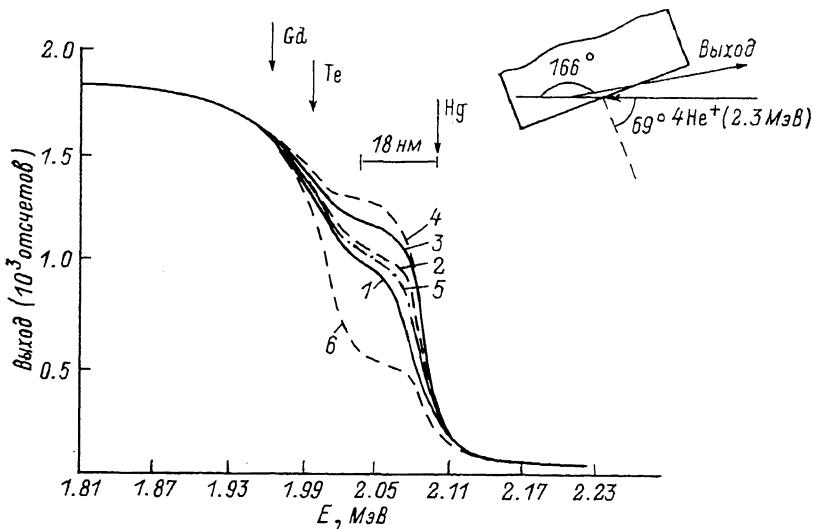


Рис. 1. Энергетические спектры POP.

Время отжига КРТ под АО $t=30$ мин. 1 — исходный КРТ; температура отжига, $^{\circ}\text{С}$: 2 — 200; 3 — 250; 4 — 300; 5 — 300, после травления на глубину ~ 50 нм. 6 — пленка АО на КРТ.

в электролите на основе 0.1 н. КОН в смеси этиленгликоль—вода 9 : 1 при плотности тока 0.3 мА/см² в гальваностатическом режиме. Отметим, что при таком способе анодного окисления стехиометрия поверхности соединения не изменяется. С целью уменьшения интенсивности испарения ртути из самой пленки АО и подложки в процессе термообработки [8–11] с окисленной стороны КРТ и с обратной наносилась пленка SiO₂ толщиной ~ 300 нм газофазным осаждением при $T=100$ $^{\circ}\text{С}$. Отжиг проводился в атмосфере азота при $T=175$ –300 $^{\circ}\text{С}$ длительностью $t=30$ с–30 мин, затем пленки двуокиси кремния и анодного окисла удалялись в HF. Термообработки в течение $t=30, 60, 120$ с проводились в печи для быстрого отжига.

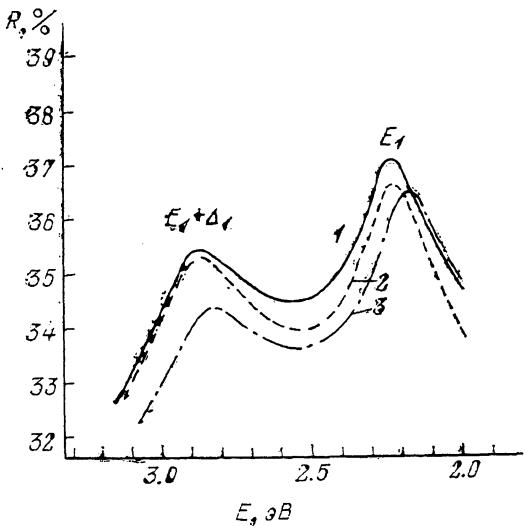
Дифференциальные холловские измерения проводились при $T=77$ К методом Ван-дер-Пау в переменном магнитном поле $B=0$ –1.0 кГс. Состав приповерхностной области КРТ исследовался методом резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов $^{4}\text{He}^{+}$ с энергией 2.3 МэВ и по спектрам оптического отражения, снятым на спектрофотометре *Specord-UV-VIS* при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены неориентированные спектры POP для исходного КРТ и после отжига под АО при $T=200, 250, 300$ $^{\circ}\text{С}$ в течение 30 мин. Здесь же приведены спектр для образца с удаленным после отжига под АО при $T=300$ $^{\circ}\text{С}$ поверхностным слоем толщиной ~ 50 нм и спектр, полученный от пленки АО. Геометрия исследования методом POP, показанная на рис. 1, позволяет в нашем эксперименте получить максимальное разрешение по изменению содержания ртути в поверхностном слое КРТ на глубине ~ 20 нм. Анализ спектров POP показывает, что с ростом температуры отжига концентрация ртути в приповерхностной области увеличивается. Аналогичное увеличение содержания ртути в поверхностном слое КРТ, термообработанного под анодным окислом, наблюдалось ранее в работах [7, 8].

Спектры оптического отражения, представленные на рис. 2, измерялись на тех же образцах КРТ, для которых приведены спектры POP (рис. 1). На спектрах отражения наблюдаются пики E_1 и $E_1 + \Delta_1$, положение которых смещается при изменении состава твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, что позволяет

Рис. 2. Спектры отражения.

Время отжига КРТ под АО $t=30$ мин. 1 — исходный КРТ; температура отжига, °С: 2 — 200, 3 — 250.



определять значение x [12]. Толщина анализируемого слоя определяется глубиной проникновения света и составляет величину ~ 30 нм. Поверхность образца, который отжигался при $T=300$ °С, помутнела и потеряла отражающую способность. Из рис. 2 видно, что с ростом температуры отжига пики смещаются в сторону меньших энергий фотонов, что соответствует увеличению содержания ртути и уменьшению содержания кадмия в анализируемом слое КРТ. После

стравливания поверхностного слоя на глубину ~ 50 нм состав поверхности образцов, отожженных при $T=200, 250$ °С, вернулся к исходному значению.

Отметим также, что увеличение содержания ртути в приповерхностной области наблюдается методами РОР и оптического отражения и при быстром термическом отжиге КРТ под АО в течение $t=30$ с. Для количественной же обработки результатов исследований этими методами мы использовали экспериментальные данные, представленные на рис. 1, 2, для времени отжига $t=30$ мин. В табл. 1 приведены результаты расчета по изменениям состава (величины x) концентрации избыточной ртути Δ [Hg]. Методика расчета величины Δ [Hg] по спектрам РОР рассматривалась в работе [11]. Анализ табл. 1 показывает, что с ростом температуры отжига в приповерхностной области КРТ уменьшается значение x , т. е. уменьшается содержание кадмия. При $T=300$ °С по данным РОР в поверхностном слое толщиной ~ 50 нм образовалась фаза HgTe, что согласуется с результатами работы [6]. Более высокие значения величин Δ [Hg], полученные методом РОР, по сравнению с оптическим отражением объясняются, на наш взгляд, тем, что оптическое отражение «чувствует» только ртуть, находящуюся в узлах подрешетки HgTe, тогда как методом РОР анализируется полное содержание ртути в исследуемом слое, которая находится как в узлах, так и накапливается в межузельном положении.

Наблюдаемое изменение состава КРТ по спектрам отражения свидетельствует о замещении кадмия в подрешетке CdTe ртутью, что, по-видимому, может происходить только за счет химических реакций между АО и КРТ на

Таблица 1

Состав поверхностной области $Cd_xHg_{1-x}Te$
и концентрация избыточной ртути Δ [Hg]
после отжига под АО в течение 30 мин

Температура отжига, °С	Спектры отражения		Спектры РОР	
	x	Δ [Hg], см^{-3}	Δ [Hg], см^{-3}	x
Исходная	0.200	—	—	0.200
200	0.184	$\sim 0.2 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{21}$	~ 0.14
250	0.125	$\sim 1.1 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{21}$	~ 0.07
300	—	—	$3 \cdot 10^{21}$	~ 0.00

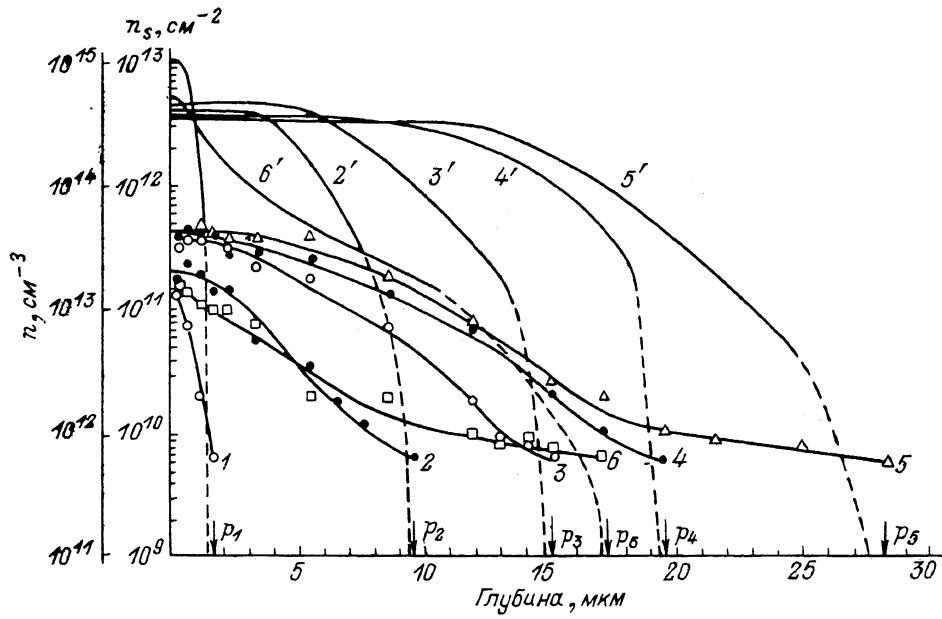


Рис. 3. Профили распределения слоевой концентрации электронов n_s (1–6) и концентрации n (I' – $6'$).

Время отжига КРТ под АО $t=60$ с; температура отжига, °С: 1, I' — 175; 2, $2'$ — 200; 3, $3'$ — 225; 4, $4'$ — 250; 5, $5'$ — 275; 6, $6'$ — 300.

границе раздела [1, 2, 13], в результате которых ртуть из пленки анодного окисла (согласно работе [8] и рис. 1, отношение $[Hg]^{AO}/[Hg]^{KPT} \approx 0.6$) поступает на место кадмия, образуя фазу $HgTe$, а также выделяется в свободном состоянии. Несвязанная ртуть накапливается в поверхностной области КРТ в межузельях решетки и в процессе отжига миграирует в объем полупроводника, что приводит к конверсии типа проводимости с p -типа на n -тип. Количественно концентрацию межузельной ртути $[Hg]^I$ можно определить как разность значений $\Delta [Hg]$, полученных из спектров РОР и спектров отражения. Из данных табл. 1 имеем оценку: $Hg|_e^I \approx (8-9) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Учитывая, что максимальное увеличение содержания ртути происходит в поверхностном слое ~ 20 нм, получаем величину поверхностной концентрации межузельной ртути: $[Hg]_e^I \approx \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Заметим, что такого количества ртути хватило бы для компенсации p -КРТ с исходной концентрацией дырок $p \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ на глубину ~ 2 мм, если бы не происходила потеря ртути из соединения за счет ее испарения во внешнюю среду сквозь защитные покрытия АО и SiO_2 . Потеря ртути заметно проявляется с увеличением времени и температуры отжига.

Процесс образования n -слоя при отжиге p -КРТ под АО исследовался на тех образцах, которые до выращивания анодного окисла при измерении исходных параметров (p , μ_p) в переменном магнитном поле $B=0-1.0$ кГс имели положительное значение постоянной Холла $R(B)$ [встречаются кристаллы p -КРТ со знакопеременной зависимостью $R(B)$]. Это было необходимо для того, чтобы обнаружить по отрицательному знаку измеряемой ЭДС (постоянной) Холла в слабом магнитном поле наличие n -слоя после отжига. Как было показано в работе [6], величина ЭДС Холла при измерении в полях $B=0-10.0$ кГс зависит от глубины n -слоя и может иметь знакопеременный вид. Это объясняется тем, что с увеличением магнитного поля проводимость n -слоя σ_n уменьшается за счет его магнитосопротивления (подвижность электронов в n -слое

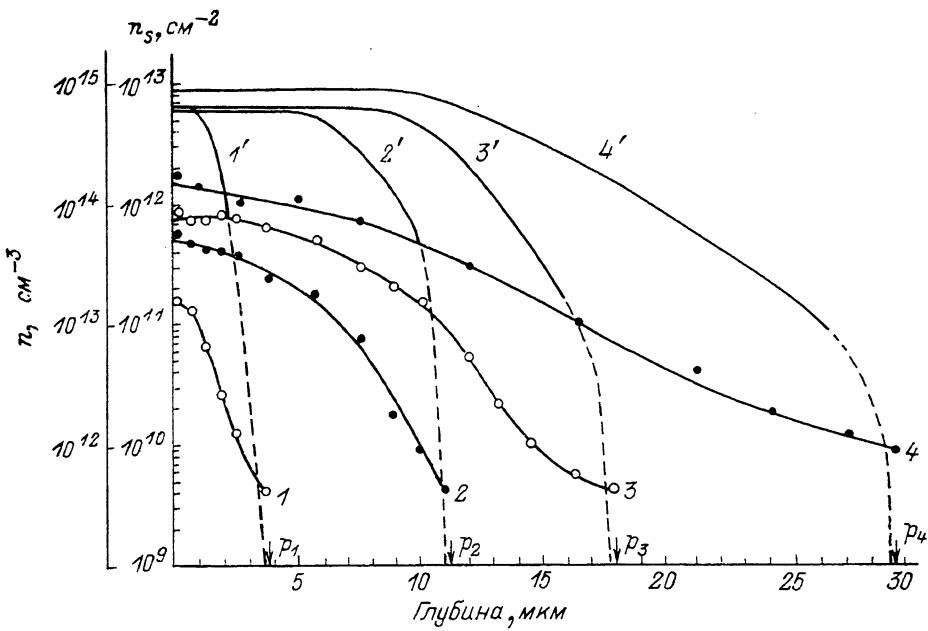


Рис. 4. Профили распределения слоевой концентрации электронов n_s (1—4) и концентрации н ($1'—4'$).

Температура отжига КРТ под АО $T=200$ °С. Время отжига: 1, 1' — 30; 2, 2' — 60; 3, 3' — 120 с; 4, 4' — 10 мин.

намного больше подвижности дырок в подложке) и при больших ($B \approx 10$ кГс) полях вклад проводимости подложки p -типа σ_p в полную проводимость двухслойного образца $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$, а значит и в измеряемое значение R (B) тем больше, чем меньше глубина конвертированного слоя. Поэтому для определения параметров n -слоев, имеющих глубину d_n несколько мкм на подложке p -типа толщиной ~ 600 мкм, мы использовали фиксированное значение слабого магнитного поля $B=90$ Гс, а за глубину d_n принималась суммарная толщина стравленного n -слоя перед последним шагом травления, когда ЭДС Холла при данном поле меняла знак с отрицательного на положительный. Полная проводимость σ измерялась при $B=0$. Определение слоевой концентрации электронов n_s и их подвижности для оставшегося после каждого шага травления n -слоя проводилось на основе метода расчета эффекта Холла для двухслойных образцов [14]. Пересчет слоевой концентрации на объемную концентрацию электронов n в стравленном слое осуществлялся по формулам, приведенным в монографии [15, стр. 217] после сглаживания профилей распределения n .

Результаты дифференциальных холловских измерений образцов КРТ после термообработки под АО представлены на рис. 3 и 4, на которых приведены профили распределения слоевой концентрации электронов и их объемной концентрации в n -слое для различных температур (рис. 3) и времен (рис. 4) отжига. Стрелками на рис. 3 и 4 показана глубина, на которой измеренная концентрация дырок в подложке после полного стравливания n -слоя соответствовала их концентрации в исходном образце, а концентрация электронов имела в объеме p -КРТ, применявшемся в данной работе, величину $n_p \approx 10^{11}$ см $^{-3}$.

Как видно из рис. 3 и 4, концентрация электронов в n -слое на начальном участке профиля распределения для всех образцов имеет постоянное значение $n=4 \cdot 10^{14}—1 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, а дальше уменьшается по некоторому закону, близкому по виду к функции erf, математически описывающей процесс диффузии [16].

Таблица 2

Зависимость глубины n -слоя от времени отжига
 p -КРТ под АО при $T=200$ °C

Время отжига t	Глубина n -слоя, мкм d_n	d_n^2/t , см $^2/\text{с}$
30 с	4 ± 0.5	5.4 · 10 $^{-9}$
60 с	10 ± 1	1.5 · 10 $^{-8}$
120 с	16 ± 1	2.1 · 10 $^{-8}$
10 мин	27 ± 2	1.2 · 10 $^{-8}$
60 мин*	50 ± 5	7.0 · 10 $^{-9}$
3 ч*	90 ± 10	7.6 · 10 $^{-9}$

Примечание. * Данные взяты из работы [6].

Подвижность электронов имела одинаковое значение по всей глубине n -слоя и для всех образцов КРТ (рис. 3 и 4) составляла величину $\mu_s = (1.5-3.6) \cdot 10^5$ см $^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Концентрация и подвижность электронов в слое n -типа, образовавшемся при термообработке p -КРТ под анодным окислом, и электрофизические параметры n -КРТ, получаемые отжигом p -КРТ в насыщенных парах ртути [17], имеют хорошее соответствие между собой. Это, по-видимому, свидетельствует об одинаковой природе конверсии типа проводимости с p -типа на n -тип в том и другом случае, а именно за счет диффузии ртути в объем кристалла. Очень важно иметь в виду то обстоятельство, что для разных образцов p -КРТ, даже близких по исходным параметрам, их физические свойства (состав, концентрация остаточных донорных примесей, плотность дислокаций, концентрация вакансий ртути) отличаются, из-за чего, по-видимому, при одних и тех же режимах отжига (например, $T=200$ °C, $t=60$ с на рис. 3 и 4) концентрация электронов в n -слое и его глубина несколько различные. Следует учесть и то, что время диффузии ртути при быстром ($t \leq 30$ с) отжиге может быть несколько меньше длительности термообработки за счет некоторого времени, необходимого, по-видимому, для первоначального накопления ртути с началом реакции между анодным окислом и КРТ. Напротив, при длительных отжигах потеря ртути с поверхности КРТ за счет испарения может быть значительной и ее диффузионный источник начнет истощаться, что, во-первых, меняет условия диффузии и, во-вторых, приведет к образованию n -слоя с меньшей глубиной по сравнению с той, которая имела бы место для того же образца за данное время в случае диффузии из постоянного источника, так как количество продиффундировавшей ртути и, следовательно, заполненных вакансий ртути в объеме p -КРТ при этом стало бы больше.

В табл. 2 приведена экспериментально полученная зависимость глубины n -слоя от времени отжига p -КРТ под АО при $T=200$ °C. Несмотря на некоторое различие в величинах d_n^2/t , учитывая изложенное ранее обсуждение, из данных табл. 2 можно считать, что выполняется соотношение $d_n^2 \sim t$, которое также свидетельствует о диффузионном характере образования слоя с n -типом проводимости на p -КРТ.

Анализ рис. 3 показывает, что с ростом температуры отжига до $T=275$ °C глубина n -слоя растет, а при $T=300$ °C она значительно уменьшается. Для слоевой концентрации электронов наблюдается существенный рост до $T=225$ °C, затем наступает насыщение и при $T=300$ °C — снижение. Мы считаем, что рост глубины конвертированного слоя и, следовательно, величины n_s , обусловлен повышенением коэффициента диффузии ртути D_{Hg} с увеличением температуры. Уменьшение же концентрации электронов и глубины n -слоя при $T=300$ °C происходит, по-видимому, за счет истощения диффузионного источника ртути из-за ее испарения, так как маскирующие свойства двуокиси кремния и анодного окисла на КРТ значительно ухудшаются при высоких температурах [6, 9]. Об истощении источника диффузии ртути при длительных отжигах p -КРТ под АО сообщается в работе [6]. Учитывая кратковременность отжига, для $T=200-275$ °C можно пренебречь испарением ртути, тогда диффузионный источник в приповерхностном слое будем считать неограниченным и бесконечно тонким (по сравнению с глубиной n -слоя). Воспользуемся моделью диффузии

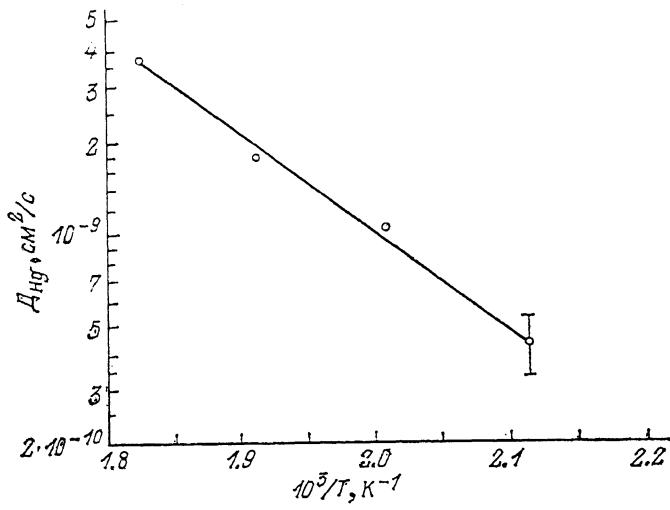


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии ртути при отжиге КРТ под АО.

ртути из бесконечно тонкого неограниченного источника и формулой определения коэффициента диффузии методом $n-p$ -перехода [16, стр. 189]. Результаты расчета D_{Hg} для отжигов при $T=200-275$ °С приведены на рис. 5. Из данного рисунка получаем следующее выражение для зависимости коэффициента диффузии ртути от температуры:

$$D_{Hg} = 3.5 \cdot 10^{-3} \exp(-0.65 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{s}.$$

Очевидно, полученные нами величины энергии активации и коэффициента диффузии следует рассматривать не как исследование процесса диффузии ртути в КРТ (данным исследованиям посвящено большое количество работ, имеющихся в литературе), а как подтверждение того предположения, что конверсия типа проводимости с p -типа на n -тип во время отжига p -КРТ под АО — это термически активируемый диффузионный процесс, а его параметры определены для конкретных экспериментальных условий: исходных свойств образцов; подготовки поверхности; способа выращивания анодного окисла и его толщины; наличия дополнительной защитной пленки двуокиси кремния. Возможно, изменение каких-либо из этих условий даст отличные от полученных в данной работе параметры диффузии ртути, для чего необходимо проведение дальнейших исследований.

Итак, в настоящей работе получены количественные данные по изменению состава приповерхностной области соединения $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \approx 0.2$) в результате отжига под анодным окислом. Обнаруженное различие в величинах x , определенных методами РОР и оптического отражения, связывается с появлением в межузельях решетки $Cd_xHg_{1-x}Te$ избыточной ртути, которая образуется в результате взаимодействия анодного окисла с элементами соединения на границе раздела. Приповерхностный слой толщиной ~ 20 нм с накопленной межузельной ртутью является диффузионным источником. В процессе отжига под анодным окислом образцов p - $Cd_xHg_{1-x}Te$ ртуть из источника диффундирует в объем кристалла и приводит к образованию слоя с n -типом проводимости. Для конкретных экспериментальных условий определены параметры диффузии ртути в температурном интервале 200—275 °С. Электрофизические свойства p -слоя, образовавшегося при отжиге p - $Cd_xHg_{1-x}Te$ под анодным окислом, со-

ответствуют литературным данным для концентрации и подвижности электропроводов в $n\text{-Cd}_{x}\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, получаемым отжигом под давлением паров ртути.

Авторы выражают благодарность В. В. Васильеву за помощь в проведении экспериментов, Л. С. Смирнову, Л. Н. Сафонову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Stahle C. M., Helms C. R., Simmons A. // J. Vac Sci. Techn. 1987. V. B5. N 4. P. 1092—1096.
- [2] Stahle C. M., Helms C. R., Schaake H. F., Strong R. L., Simmons A., Pallix J. P., Becker C. H. // J. Vac. Sci. Techn. 1989. V. A7. N 2. P. 474—482.
- [3] Jenner M. D., Blackman M. V. // Patent. United Kingdom. 1981. N 1 600 599.
- [4] Ито Макото, Фудзицу К. К. // Патент. Япония. 1987. № 60—18 22 12.
- [5] Brogowski P., Piotrowski J. // Semicond. Sci. Techn. 1990. N 5. P. 530—532.
- [6] Талипов Н. Х., Попов В. П., Корнишкис Н. А., Кремаренко А. А., Качурин Г. А. // Матер. II Всес. сем. «Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках». Павлодар, 1989. Ч. 1. С. 69—73.
- [7] Kao T. M., Sigmon T. W., Bubulac L. O. // J. Vac. Sci. Techn. 1987. V. A5. N 5. P. 3175—3179.
- [8] Takita K., Ipposhi T., Murakami K., Masuda K., Kudo H., Seki S. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. N 13. P. 852—854.
- [9] Takita K., Ipposhi T., Murakami K., Masuda K., Kudo H., Seki S. // Japan. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. N 12. P. 1862—1864.
- [10] Takita K., Ipposhi T., Murakami K., Masuda K., Kudo H., Seki S. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 5. P. 1500—1503.
- [11] Conway K. L., Opyd W. G., Gibbons J. F., Sigmon T. W. // Nucl. Instr. Meth. 1983. V. 209-210. P. 651—655.
- [12] Arwin H., Aspnes D. E. // J. Vac. Sci. Techn. 1984. V. A2. N 3. P. 1316—1323.
- [13] Kao T. M., Sigmon T. W. // J. Electrochem. Soc. Sol. St. Sci. a. Techn. 1988. V. 135. N 12. P. 3076—3081.
- [14] Коньков В. Л. // Изв. вузов СССР. Физика. 1966. № 2. С. 161—163.
- [15] Мейер Дж., Эриксон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. М., 1973. 296 с.
- [16] Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М., 1963. 462 с.
- [17] Jones C. L., Quelch M. J. T., Capper P., Gosney J. J. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 12. P. 9080—9092.

Институт физики полупроводников СО РАН
Новосибирск

Получена 4.04.1991
Принята к печати 15.08.1991