

Вода — источник электрически активных центров в CdHgTe

© Ю.Г. Сидоров, Г.Ю. Сидоров, В.С. Варавин[†]

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия
E-mail: varavin@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 4 октября 2022 г.
В окончательной редакции 10 января 2023 г.
Принята к публикации 6 марта 2023 г.

Исследовано влияние водных растворов с различным рН и электрохимической обработки в положении катода на концентрацию носителей заряда в образцах $Cd_xHg_{1-x}Te$. Катодная обработка кадмия-ртути-теллура при малой плотности тока увеличивает концентрацию доноров, а при высокой плотности образуются акцепторы. Предполагается, что гидроксильные группы создают акцепторные центры, встраиваясь в междоузлия кадмия-ртути-теллура. При обработке в течение длительного времени (больше 20 ч) образуются либо акцепторы с концентрацией на уровне 10^{16} см^{-3} (при высокой активности водорода), либо донорные центры с концентрацией 10^{14} см^{-3} (при низкой активности водорода), которые равномерно распределяются по всей толщине пленки кадмий-ртуть-теллур и при дальнейшем увеличении времени обработки их концентрация не изменяется.

Ключевые слова: CdHgTe, электрохимическая обработка, акцепторы, активность водорода.

DOI: 10.21883/FTP.2023.02.55332.4178

1. Введение

В ряде работ [1–3] было показано, что обработки водными средами приводят к образованию в $Cd_xHg_{1-x}Te$ кадмий-ртуть теллурид (КРТ) электрически активных центров. Так, кипячение пленок КРТ в деионизованной воде создает акцепторы с концентрациями до 10^{19} см^{-3} [1]. Послойное травление показывает в этом случае диффузионное распределение акцепторов по толщине пленки КРТ, а масс-спектрометрическое исследование не обнаружило посторонних электрически активных примесей. Природа образующихся акцепторов остается невыясненной, а также и вопрос — является ли присутствие воды достаточным условием для образования акцепторов в КРТ. С использованием данных работы [4], в которой были установлены переход дейтерия из тяжелой воды в КРТ и формирование акцепторов при кипячении, а также работы [5], в которой на основе расчетов было показано, что водород в CdTe может выступать в роли амфотерной примеси, в работе [2] сделано предположение, что результаты по введению акцепторов в КРТ при кипячении можно объяснить внедрением водорода в КРТ. Модель процесса образования акцепторов за счет водорода при диссоциации воды вызывает сомнения из-за высокой энергии связи кислорода с водородом.

Поскольку обработки водными растворами широко применяются в технологических процессах изготовления приборов из КРТ, представляет интерес выяснить природу электрически активных центров, создаваемых водой в КРТ.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследовалось влияние кипячения в водных растворах с различным рН и влияние электрохимической обработки в положении катода (катодная обработка — КО) на холловские параметры носителей заряда в образцах КРТ. Использовались гетероэпитаксиальные структуры $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe/ZnTe/Si(013)$ с варизонными слоями, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [6]. Содержание CdTe в поглощающем слое КРТ имело значения $x = 0.22$ и $x = 0.30$; а в верхнем варизонном слое содержание CdTe доходило до $x = 0.45$. Распределение состава по толщине слоев КРТ измерялось в процессе выращивания встроенным одно-волновым эллипсомером (рис. 1).

Кипячение проводилось в кварцевой посуде в деионизованной воде, с небольшими добавками соляной кислоты или аммиака. Очистка воды и ее деионизация осуществлялись с помощью системы SUPER-Q PLUS (Millipore), вода на выходе системы имела сопротивление, близкое к 18 МОм/см. Результаты послойных измерений образцов, подвергнутых кипячению в деионизованной воде, показали, что у поверхности концентрация дырок с увеличением времени кипячения растет и достигает значений 10^{19} см^{-3} , а вглубь пленки концентрация резко уменьшается. Зависимость концентрации у поверхности от времени обработки указывает, что равновесная концентрация акцепторов в приповерхностном слое не достигается и образование акцепторов лимитируется кинетическими процессами. Не наблюдалось насыщения концентрации дырок со временем кипячения.

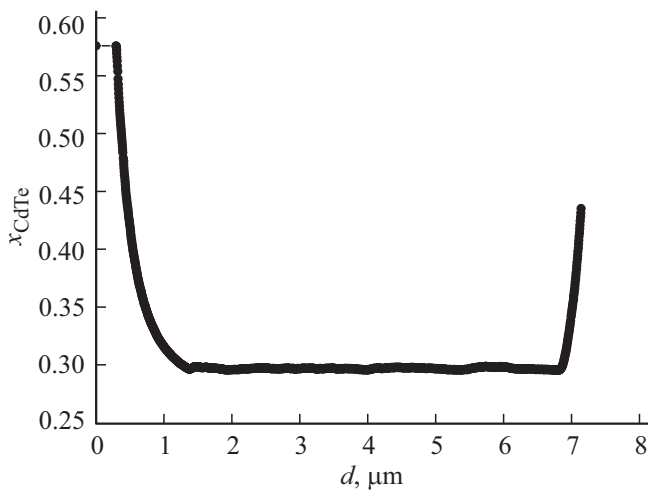


Рис. 1. Распределение состава по толщине слоев КРТ, измеренное автоматическим эллипсометром в процессе роста. Толщина отсчитывается от границы с буферным слоем CdTe.

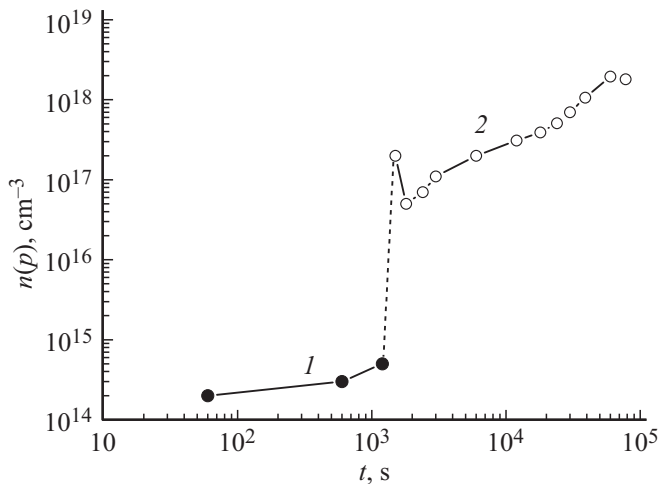


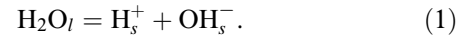
Рис. 2. Экспериментальная зависимость эффективной концентрации носителей заряда (электронов — 1 и дырок — 2) от времени кипячения в деионизованной воде. Измерения проведены в магнитном поле $B = 0.05$ Тл для n -типа и $B = 1.0$ Тл для p -типа.

Холловские измерения неоднородных по толщине пленок позволяют судить о процессе введения акцепторов. В случае присутствия разных типов носителей заряда, имеющих сопоставимый вклад в измеряемые электрофизические параметры, холловские измерения при фиксированном значении магнитного поля дадут эффективные значения. На рис. 2 показано изменение эффективной концентрации электронов(дырок) $n(p) = 1/(qR_H)$ от времени кипячения в деионизованной воде.

Все образцы КРТ электронного типа проводимости при кипячении изменяют тип проводимости на дырочный. Изменение типа проводимости и эффективной концентрации происходит резко при определенном времени

кипячения. При этом время, необходимое для смены типа проводимости, несколько варьируется даже на различных частях одной гетероэпитаксиальной пластины. Это скорее всего указывает на необходимость преодоления какого-то кинетического барьера для образования акцепторов, зависящего от состояния поверхности.

Являясь слабым электролитом, вода диссоциирует на ионы:



Ион водорода в воде присутствует в виде иона гидроксония H_3O^+ , но в (1) для упрощения записи ион водорода представлен без присоединенной воды.

Для реакции (1) константа равновесия запишется в виде

$$K = x_{H^+} \cdot x_{OH^-} / x_{H_2O},$$

где x_{H_2O} , x_{H^+} , x_{OH^-} — мольные доли воды, ионов гидроксония и гидроксил-ионов соответственно.

Состояние равновесия в реакции диссоциации в гомогенных (однородных) системах характеризуется степенью диссоциации α , величина которой равна отношению продиссоциировавших молекул вещества n к общему числу его молекул N :

$$\alpha = n/N.$$

Измерения электропроводности чистой воды показали, что степень диссоциации воды при 100°C составляет $\alpha_{373\text{K}} = 1.3 \cdot 10^{-8}$ [7]. Поскольку степень диссоциации мала, а мольная доля воды вследствие малой степени диссоциации равна единице, то мольная доля ионов в растворе практически равна квадрату степени диссоциации и, следовательно,

$$K_{373\text{K}} = \alpha^2 = 1.69 \cdot 10^{-16}.$$

Мольные доли гидроксония и гидроксид-ионов связаны между собой константой равновесия реакции (1) и увеличение мольной доли одних ионов приведет к уменьшению мольной доли ионов другого типа. В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны. Добавление в воду кислоты или щелочи сдвигает отношение количеств ионов гидроксония и гидроксид-ионов. В слабых растворах степень диссоциации соляной кислоты и аммония примерно равна единице и тогда для использованного 0.01 н. раствора соляной кислоты $x_{H^+} = 0.01$, а для 0.005 н. раствора аммиака $x_{OH^-} = 0.005$. Кислотность водной среды при кипячении сильно влияет на количество введенных акцепторов, как это видно из табл. 1.

Как видно из табл. 1, с ростом концентрации ионов гидроксония количество введенных акцепторов не растет, а падает, в то время как наблюдается корреляция между мольной долей гидроксильных групп в водном растворе и концентрацией введенных акцепторов. Кипячение в деионизованной (ДИ) воде и слабом растворе аммиака в течение 45 мин вводит акцепторы с

Таблица 1. Электрические параметры носителей заряда в образцах КРТ МЛЭ после кипячения в средах с различной кислотностью

Обработка	Толщина, мкм	Эффективная концентрация, см ⁻³	Эффективная подвижность, см ² /(В ⁻¹ · с ⁻¹)	Проводимость, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	x_{H^+}	x_{OH^-}
Необработанный исходный	9.1	$n = 5.5 \cdot 10^{14}$	$7.2 \cdot 10^4$	6.84		
Кипячение, 0.01 н. HCl 90 мин	9.1	$n = 2.7 \cdot 10^{14}$	$6.7 \cdot 10^4$	3.02	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-14}$
Кипячение ДИ H ₂ O 45 мин	9.1	$p = 1.2 \cdot 10^{16}$	330	0.65	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$
Кипячение 0.005 н. NH ₄ OH 45 мин	9.1	$p = 1.4 \cdot 10^{16}$	340	0.78	$3.4 \cdot 10^{-14}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$

концентрацией $> 10^{16}$ см⁻³, усредненной по всей толщине пленки, тогда как более длительное кипячение в течение 90 мин в слабом растворе соляной кислоты не изменяет тип проводимости, что свидетельствует о незначительном количестве введенных акцепторов. Этот результат противоречит предположению, что акцепторы в КРТ при кипячении создаются атомами водорода.

Равновесие в приведенных примерах экспериментов по кипячению не устанавливается. На это указывают послойные измерения Холла в кипяченых образцах, в которых в приповерхностном слое КРТ концентрация акцепторов растет со временем кипячения, а также невозможное время изменения типа проводимости от электронного к дырочному при кипячении. Это свидетельствует о необходимости преодоления активационного барьера для встраивания акцепторов в КРТ и недостаточности времени для диффузионного выравнивания концентрации акцепторов по толщине пленки КРТ. Тем не менее видна зависимость концентрации акцепторов от мольной доли ионов гидроксидов x_{OH^-} в растворе — чем выше x_{OH^-} , тем большее количество акцепторов вводится в КРТ.

Проведена проверка возможной связи акцепторов, образующихся при кипячении, с активностью компонентов КРТ. Концентрации точечных дефектов, связанных с компонентами КРТ, должны претерпевать изменения при изменении давления паров компонентов в окружающей среде, если условия позволяют приблизиться к равновесию. Область гомогенности КРТ позволяет менять давление паров ртути и теллура в пределах нескольких порядков без разрушения КРТ. Если образующиеся при кипячении акцепторы входят в узлы решетки КРТ, такие обработки должны приводить к изменению концентрации акцепторов на несколько порядков. Если акцепторы встают в узлы подрешетки металла, то отжиг в насыщенных парах ртути должен уменьшить их концентрацию. Если же акцепторы входят в узлы подрешетки теллура, то отжиг при минимальном давлении ртути и соответственно при максимальном давлении теллура

должен снизить их концентрацию. Были обработаны образцы с введенными при кипячении акцепторами в предельных случаях: при активности теллура, равной единице, и при активности ртути, равной единице. Как и в предыдущих работах [1], было установлено, что отжиги в насыщенных парах ртути в условиях, когда точечные дефекты в тонких пленках КРТ приближаются к равновесию с окружающей средой (температура $> 200^\circ\text{C}$, продолжительность более 20 ч), не происходит аннигиляции акцепторных центров. Это означает, что центры не связаны с узлами в металлической подрешетке КРТ. Результаты обработок приведены в табл. 2.

Для обработок был использован образец 1, прокипяченный в 0.005 растворе аммиака. После кипячения образец конвертировал в *p*-тип. После этого образец 1 был разрезан на две части 1-1 и 1-2. Образец 1-1 отжигался при максимальном давлении паров ртути. Как и в предыдущей работе [1], было установлено, что отжиги в насыщенных парах ртути, т. е. в условиях, когда точечные дефекты в тонких пленках КРТ приближаются к равновесию с окружающей средой (температура $> 200^\circ\text{C}$, продолжительность более 20 ч), не происходит аннигиляции акцепторных центров. Это позволяет заключить, что центры не связаны с вакансиями в подрешетке металла. Отжиг образца 1-2 при минимальном давлении ртути дал такое же увеличение концентрации акцепторов как и в образце 1-1, отжигавшемся при максимальном давлении паров ртути, т. е. акцепторы не занимали узлы ртути в образце 1-1 и теллура в образце 1-2. Увеличение концентрации акцепторов превышает концентрацию вакансий ($\sim 10^{16}$ см⁻³), которые должны были образоваться при использованном режиме отжига. Направивается предположение, что не все гидроксильные группы, образовавшиеся при кипячении на поверхности, оторвались и ушли в объем пленки КРТ в процессе кипячения, и более высокотемпературный прогрев увеличил проводимость по сравнению с кипячением. Отжиг на заполнение вакансий при насыщенном давлении паров ртути в случае образца 1-2 привел к

Таблица 2. Концентрация и подвижность носителей заряда в образцах КРТ МЛЭ с $x = 0.221$ после обработок при разных давлениях компонентов

Номер образца	Обработка	Эффективная концентрация, см^{-3}	Эффективная подвижность, $\text{см}^2/(\text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$	Проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	P_{Hg} , Торр
1	Исходный	$n = 4.9 \cdot 10^{14}$	$4.2 \cdot 10^4$	3.50	
	Кипячение 1 ч в 0.005 н. растворе аммиака	$p = 4.7 \cdot 10^{16}$	245	1.85	
1-1	Отжиг на заполнение вакансий 226°C (220°C Hg) 20 ч	$p = 7.4 \cdot 10^{16}$	430	5.11	10^1
1-2	Отжиг при 200°C 24 ч (отсутствие ртути, активность теллура близка к единице)	$p = 7.9 \cdot 10^{16}$	314	4.01	10^{-2}
1-2	Отжиг на заполнение вакансий 226°C (220°C Hg) 20 ч	$p = 7.5 \cdot 10^{16}$	297	3.58	10^1

Таблица 3. Влияние режимов электрохимической обработки на электрические параметры образцов

	Исходный после роста	Образец 1, КО 72 ч, 2 мкА/см ²	Образец 2, КО 24 ч, 24 мкА/см ²	Образец 3, КО 74 ч, 20 мкА/см ²	Образец 4, КО 100 ч, 68 мкА/см ²
Концентрация носителей, см^{-3}	$n = 4.9 \cdot 10^{14}$	$n = 6.1 \cdot 10^{14}$	$n = 8.3 \cdot 10^{14}$	$p = 4.6 \cdot 10^{16}$	$p = 5.1 \cdot 10^{16}$
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$	$4.2 \cdot 10^4$	$5.0 \cdot 10^4$	$9.7 \cdot 10^3$	232	345
Проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3.50	5.59	1.30	1.72	2.86

Примечание. КО — катодная обработка.

снижению проводимости на $\sim 10\%$, что и соответствовало бы вкладу вакансий, образовавшихся при отжиге при минимальном давлении паров ртути. Эти данные показывают отсутствие влияния активности компонентов КРТ на количество введенных при кипячении акцепторов и позволяют предположить, что гидроксильные группы способны создавать акцепторные центры, встраиваясь в междоузлия КРТ.

Концентрацией ионов гидроксония и гидроксид-иона у поверхности КРТ можно помимо кислотности раствора также управлять с помощью электрохимической обработки. ЭДС нормального кислородно-водородного элемента составляет 1.23 В, и несколько меняется в зависимости от концентрации ионов. При напряжениях на электродах, меньших нормального потенциала, восстановления водорода не происходит, и напряжение компенсируется поляризацией вследствие образования двойных электрических зарядов на электродах. Концентрация ионов гидроксония у катода снизит концентрацию ионов гидроксид-иона у поверхности КРТ и введение с этими ионами акцепторов будет подавлено.

В еще большей степени уменьшится вероятность образования акцепторов за счет гидроксид-ионов при увеличении перенапряжения на катоде, когда будет обра-

зовываться водород. Процесс образования молекулярного водорода на катоде протекает в две стадии — сначала в результате электрохимического процесса разряжается ион гидроксония и на поверхности катода образуется атом водорода. Вследствие отталкивания одинаково заряженных ионов гидроксония не происходит образования атомов водорода в соседних точках поверхности катода. Поэтому требуется некоторое время на протекание чисто химического процесса объединения атомов водорода в молекулу. При наличии атомарного водорода на поверхности появляется вероятность восстановления гидроксил-ионов до молекулы воды и снижения концентрации акцепторов в КРТ.

Электрохимическая обработка КРТ проводилась в 0.004 н. растворе серной кислоты. Анодом служила пластина пиролитического графита, катодом — образец, вырезанный из ГЭС (гетероэпитаксиальной структуры) КРТ МЛЭ. Вольт-амперная характеристика ячейки представлена на рис. 3.

Влияние режимов электрохимической обработки на электрические параметры образцов из одной структуры представлено в табл. 3.

Образцы вырезаны из одной и той же пластины ГЭС КРТ МЛЭ на подложке из кремния, толщина пленки

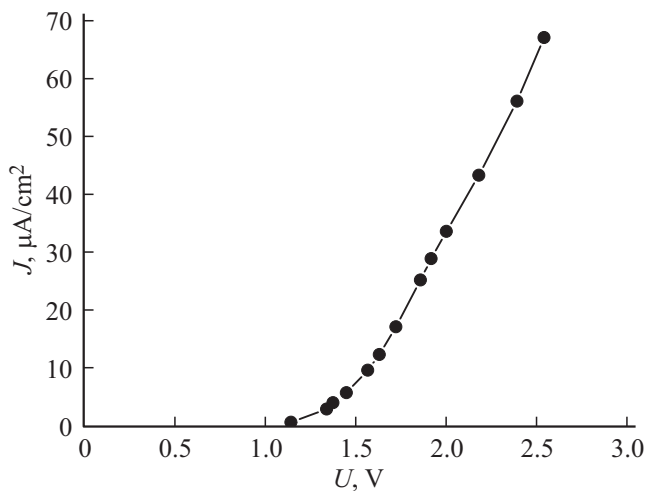


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика электролитической ячейки. Анод — пиролитический графит, катод — ГЭС КРТ МЛЭ, электролит — 0.004 н. раствор H_2SO_4 .

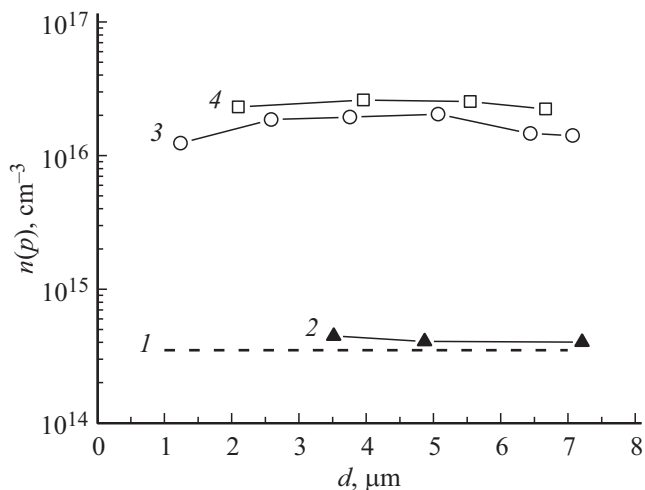


Рис. 4. Результаты послойных измерений концентрации носителей по толщине образцов, подвергнутых КО: 1 — концентрация электронов в исходном образце; 2 — концентрация электронов после КО при 2 мкА/см^2 72 ч; 3, 4 — концентрация дырок после КО при 24 мкА/см^2 100 ч. Толщина отсчитывается от границы с буферным слоем CdTe.

КРТ 7.8 мкм, $x = 0.22$. Параметры измерены с помощью эффекта Холла при 77 К, в магнитном поле 0.05 Тл для n -типа и 1.0 Тл для p -типа.

При КО с малой плотностью тока $1\text{--}3 \text{ мкА/см}^2$ (образец 1), когда выделения элементарного водорода еще не происходило, проводимость пленки КРТ электронного типа проводимости незначительно увеличилась. При высокой плотности тока $20\text{--}30 \text{ мкА/см}^2$ (образцы 2 и 3), сопровождаемой выделением водорода, в пленке КРТ образуются акцепторы, что приводит к уменьшению проводимости в образце 2 n -типа при временах катодной обработки ~ 20 ч. При временах обработки больше 40 ч образцы переходят в p -тип (образцы 3 и 4).

Концентрация носителей заряда в образцах после КО имеет равномерное распределение по всей толщине пленки КРТ (рис. 4). Концентрация акцепторов в образцах p -типа не изменяется с дальнейшим увеличением времени обработки. Увеличение плотности тока до $60\text{--}70 \text{ мкА/см}^2$ и напряжения > 2.4 В также не приводит к заметному росту концентрации акцепторов, которая несколько изменяется от образца к образцу.

В отличие от акцепторов, образующихся при кипячении, концентрация которых растет, не достигая насыщения, при катодной обработке в течение достаточно длительного времени (больше 20 ч при комнатной температуре) образовавшиеся акцепторы с концентрацией на уровне 10^{16} см^{-3} равномерно распределяются по всей толщине пленки КРТ (~ 10 мкм) и при дальнейшей обработке концентрация их не изменяется. При хранении при комнатной температуре на воздухе образцов, перешедших в p -тип при катодной обработке, электрофизические параметры не изменяются, т.е. образованные в КРТ водородом акцепторы устойчивы к окислению. При прогревах как на воздухе, так и в инертной атмосфере концентрация акцепторов в таких образцах растет.

В соответствии с результатами экспериментов атомы водорода, образующиеся на поверхности КРТ при электролизе воды, при достаточно высокой активности, приводят к образованию акцепторов в КРТ. Концентрация образующихся электрически активных центров не зависит от плотности тока и продолжительности обработки, а определяется используемым образцом. Такому поведению соответствует модель, в соответствии с которой атомы водорода не являются электрически активными в КРТ или их концентрация мала ($< 10^{14} \text{ см}^{-3}$). В то же время они могут образовывать акцепторы с концентрацией больше 10^{16} см^{-3} при достаточно высокой активности водорода при взаимодействии с нейтральными центрами, присутствующими в КРТ.

3. Заключение

Вода может служить источником образования акцепторных центров в КРТ. Количество образовавшихся акцепторных центров растет с повышением концентрации гидроксильных групп в растворе, с температурой, с продолжительностью воздействия и количеством доступной воды и может достигать 10^{19} см^{-3} . Не установлено влияние активности компонентов КРТ на количество электрически активных центров, образовавшихся при кипячении. Совокупность этих фактов позволяет предположить, что гидроксильные группы способны создавать акцепторные центры, встраиваясь в междоузлия КРТ. Полученные результаты показывают, что при разработке технологических операций изготовления фотоприемников на основе КРТ нужно минимизировать температуру и время контакта структур с водными средами для уменьшения образования акцепторных центров.

Атомы водорода, образующиеся при диссоциации воды в процессе обработок КРТ в положении катода, могут приводить при достаточно высокой плотности тока ($> 20 \text{ мкА/см}^2$) к образованию акцепторных центров в КРТ. Плотность этих центров не зависит от продолжительности обработки и от плотности тока, а определяется образом, подвергнутым обработке. Такое поведение возможно, если электрически активные центры образуются при взаимодействии атомов водорода с присутствующими в КРТ нейтральными центрами.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 242-2022-002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.Ю. Сидоров, Ю.Г. Сидоров, В.А. Швец, В.С. Варавин. ФТП, **55** (4), 331 (2021).
- [2] G.Yu. Sidorov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin. Phys. Status Solidi C, **7** (6), 1630 (2010).
- [3] Г.Ю. Сидоров, Д.В. Горшков, И.В. Сабина, Ю.Г. Сидоров, В.С. Варавин, А.В. Предеин, М.В. Якушев, Д.Г. Икусов. Прикл. физика, **3**, 45 (2019).
- [4] W.M.C. Hughes, M.L. Swanson, J.C. Austin. J. Electron. Mater., **22** (8), 1011 (1993).
- [5] Zs. Rak, S.D. Mahanti, Krishna C. Mandal. J. Electron. Mater., **38** (8), 1539 (2009).
- [6] М.В. Якушев, Д.В. Брунев, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, А.В. Предеин, И.В. Сабина, Ю.Г. Сидоров, А.В. Сорочкин, А.О. Сусяков. Автометрия, **45** (4), 23 (2009).
- [7] М.Х. Карапетьянц. *Введение в теорию химических процессов* (М., Высш. шк., 1970).

Редактор Г.А. Оганесян

Water — a source electrically active centres in CdHgTe

Yu.G. Sidorov, G.Yu. Sidorov, V.S. Varavin

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Influence of water solutions with various pH and electrochemical treatment in cathode position on concentration of charge carriers in samples $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ with $x = 0.2-0.3$ is investigated. Cathodic treatment cadmium-mercury-tellurium at small density current increases concentration of donors, and at high density acceptors are formed. It is supposed that hydroxyl groups create acceptors centers, introduce in interstitial cadmium-mercury-tellurium. At treatment for a long time (it is more than 20 h) or acceptors are formed with concentration at level of 10^{16} cm^{-3} (at high activity of hydrogen), or donors with concentration of 10^{14} cm^{-3} (at low activity of hydrogen) are uniform distribution on all thickness of cadmium-mercury-tellurium film and does not vary with the subsequent increase in time of treatment.