

Исследование влияния температуры крекинга мышьяка на эффективность его встраивания в пленки CdHgTe в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии

© Г.Ю. Сидоров[¶], Н.Н. Михайлов, В.С. Варавин,
Д.Г. Икусов, Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 23 октября 2007 г. Принята к печати 6 ноября 2007 г.)

Пленки $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x \approx 0.22$ толщиной ~ 10 мкм выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках из арсенида галлия и легировались мышьяком в процессе роста. Активационный отжиг легированных пленок позволил получить p -тип проводимости с концентрацией дырок до 10^{17} см^{-3} . Исследовано влияние температуры зоны крекинга источника мышьяка на эффективность встраивания мышьяка в пленку CdHgTe. Предложена модель, описывающая зависимость концентрации мышьяка в пленках от температуры зоны крекинга. Из сопоставления модели и экспериментальных данных следует, что эффективность встраивания двухатомного мышьяка примерно на 2 порядка выше, чем четырехатомного.

PACS: 61.72.Vv, 72.80.Ey, 81.05.Dz, 81.15.Ni

1. Введение

Полупроводниковые твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ (кадмий–ртуть–теллур, КРТ) являются базовым материалом для создания фотоприемных устройств на основе фотосопротивлений и фотодиодных структур, работающих в ближнем (3–5 мкм) и дальнем (8–14 мкм) инфракрасных диапазонах. Актуальной является проблема получения структур на основе КРТ со слоями разного типа проводимости в процессе выращивания методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В частности, перспективной примесью для получения материала p -типа является мышьяк, так как он имеет низкий коэффициент диффузии в КРТ и его использование позволяет получать материал с высоким временем жизни неосновных носителей. Однако при использовании мышьяка в процессе МЛЭ для получения требуемого уровня легирования приходится работать с очень большими потоками мышьяка, что может приводить к срыву роста пленки КРТ. По всей видимости, это связано с тем, что при используемых температурах источника молекулярный поток мышьяка представлен в основном молекулами As_4 , которые плохо встраиваются в растущую пленку [1]. Возможным вариантом решения данной проблемы является использование источника мышьяка с зоной крекинга, в которой молекулы As_4 распадались бы на молекулы As_2 .

Цель данной работы заключается в исследовании влияния температуры зоны крекинга источника мышьяка на эффективность встраивания мышьяка в пленку КРТ в процессе выращивания методом МЛЭ.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследовались эпитаксиальные пленки $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x = 0.20–0.23$, выращенные методом МЛЭ на подложках GaAs (013). Толщина пленок составляла 8–12 мкм. Нелегированные пленки после завершения процесса роста имели n -тип проводимости с концентрацией электронов $(2–4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Легирование осуществлялось с помощью потока As из источника типа ячейки Кнудсена с установленной на него зоной крекинга, величина потока задавалась температурой источника, доля молекул As_2 с потоке регулировалась температурой зоны крекинга. Пленки легировались по всей толщине, при этом все режимы роста оставались такими же, как для нелегированных пленок.

Известно, что в процессе МЛЭ мышьяк встраивается в растущую пленку в виде комплексов, имеющих донорные свойства [2] и, для того чтобы перевести его в акцепторное состояние, необходимо после окончания роста подвергнуть пленки дополнительной термической обработке. Использованный в данной работе активационный отжиг состоял из двух этапов: вначале проводился отжиг при высокой температуре ($\sim 350^\circ\text{C}$) и насыщенном давлении паров ртути в течение 2 ч. На этом этапе атомы мышьяка переходят в подрешетку теллура и становятся акцепторами. Второй этап — отжиг при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ и насыщенном давлении паров ртути в течение 22 ч. На этом этапе происходит заполнение образовавшихся на первом этапе отжига вакансий ртути. Согласно литературным данным [3], подобная схема приводит к практически полной активации имеющегося в материале мышьяка.

[¶] E-mail: George007@ya.ru

Параметры пленок до и после активационного отжига

Образец	x	До отжига			После отжига				Температура крекинга, °C
		Концентрация, 10^{14} см^{-3}	Подвижность, $10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Время жизни, мкс	Тип проводимости	Концентрация, 10^{15} см^{-3}	Подвижность, $10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Время жизни, мкс	
1	0.23	3.5	75	0.8–1.25					822
2	0.224	1.5	61	0.05–0.08	n	0.125	20.230	5.3	326
3	0.218	3.6	85	0.05–0.08	n	0.293	8.910	1.7	453
4	0.212	29	74	0.16–0.4	n	0.68	7.240	0.11	574
5	0.223	293	28	0.18	p	81	0.244	0.19	696
6	0.218	285	33	0.1	p	127	0.184	0.12	822
7	0.232	406	19	0.15	p	140	0.207	0.34	951

Поскольку мышьяк в пленках после роста проявляет донорные свойства и уровень фонового легирования невелик, измеренная концентрация электронов n соответствует концентрации донорных центров N_d на основе мышьяка, встроившегося в пленку. Аналогично концентрация дырок p после отжига соответствует концентрации акцепторов N_a на основе мышьяка.

На рис. 1 приведены результаты измерения концентрации носителей в пленках, выращенных при разных полных потоках мышьяка, после активационного отжига в зависимости от концентрации электронов после роста. Как видно из рисунка, концентрация дырок после активационного отжига приблизительно в 2 раза больше, чем концентрация электронов после роста. Из рисунка также видно, что проведенное легирование и использованная схема активационного отжига позволяют получить p -тип проводимости с концентрацией дырок до 10^{17} см^{-3} и выше. Нужно отметить, что времена жизни неосновных носителей в материале p -типа проводимости, легированного мышьяком, составляют 0.1–0.35 мкс при концентрации дырок в диапазоне $8 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эти значения времен жизни более чем на порядок превосходят

характерные времена для вакансионно легированного материала с $x \approx 0.22$, которые составляют величины $\sim 10 \text{ нс}$ [4]. Большие времена жизни в легированном мышьяком КРТ также приводятся в работах [5,6].

Для дальнейшего исследования была выращена серия образцов с полным потоком мышьяка, одинаковым для всех образцов, в то время как температура зоны крекинга изменялась в диапазоне от ~ 330 до $\sim 950^\circ\text{C}$. Результаты измерений концентрации и подвижности носителей до и после отжига, а также времена жизни неосновных носителей для второй серии образцов представлены в таблице. Так как после отжига не все образцы сменили тип проводимости, указан тип проводимости каждой пленки.

Из таблицы видно, что для образцов 2 и 3 не происходит существенного изменения концентрации электронов после роста по сравнению с уровнем фонового легирования, однако времена жизни носителей существенно меньше, чем для нелегированного образца 1. Поскольку температура зоны крекинга для них составляет 326 и 435°C соответственно, снижение времени жизни может быть обусловлено кластерами As_4 , которые являются рекомбинационными центрами.

Образец 1 соответствует эксперименту, в котором зона крекинга была разогрета, в то время как источник мышьяка был закрыт. Этот эксперимент был проведен для того, чтобы подтвердить связь наблюдавшегося эффекта роста концентрации носителей именно с крекингом мышьяка, а не с испарением примесей из зоны крекинга.

Для образцов 5–7, изменивших после отжига тип проводимости на дырочный, концентрация дырок примерно равна концентрации акцепторов. Однако для образцов 2–4 задача определения концентрации акцепторов из холловских измерения является более сложной из-за наличия смешанной проводимости, на которую указывают низкие значения подвижности. Поэтому для оценки концентрации акцепторов были проведены расчеты с учетом смешанной проводимости. В расчетах предполагалось, что концентрация фоновых доноров $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а подвижности электронов и дырок равны соответственно 100 000 и $500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [7].

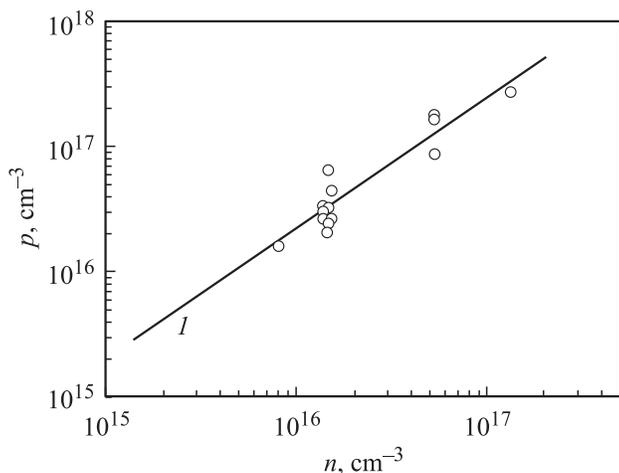


Рис. 1. Зависимость концентрации дырок (акцепторов) после отжига от концентрации электронов (доноров) до отжига. Точки — экспериментальные данные, 1 — линейная корреляция $N_a = 2N_d$.

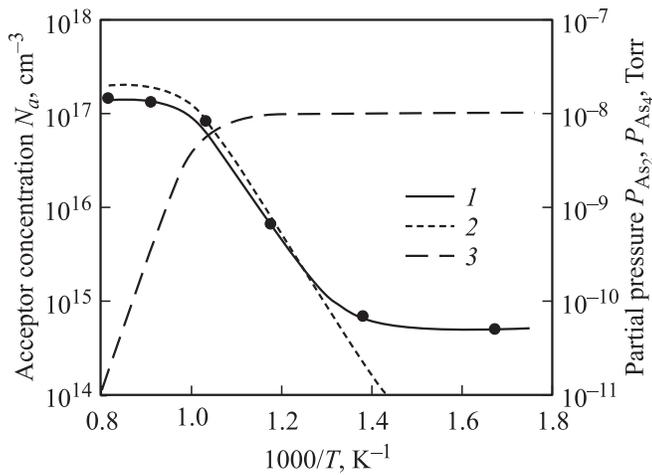


Рис. 2. Зависимость концентрации акцепторов (N_a) и давления паров двух- (P_{As_2}) и четырехатомных (P_{As_4}) молекул мышьяка от обратной температуры зоны крекинга (T). Точки — экспериментальные значения N_a , 1 — их наилучшая аппроксимация теоретической моделью. 2, 3 — расчетные парциальные давления (P_{As_2}) и (P_{As_4}) соответственно.

Концентрация акцепторов, определенная для серии образцов, выращенных при различных температурах зоны крекинга, представлена на рис. 2. Экспериментальная кривая имеет две особенности: во-первых, наблюдается резкий рост концентрации акцепторов при повышении температуры крекинга в районе $600\text{--}700^\circ\text{C}$; во-вторых, концентрация акцепторов выходит на насыщение при высоких температурах.

Для объяснения наблюдающейся зависимости была построена модель, основанная на рассмотрении молекулярного состава потока мышьяка. При использованных температурах поток из источника представлен в основном четырехатомными молекулами, которые, попадая в зону крекинга, распадаются на двухатомные. Уравнение для реакции диссоциации, происходящей в зоне крекинга, таково:



где As_2 и As_4 — двух- и четырехатомные молекулы соответственно. Константа диссоциации для этого уравнения есть

$$K_{diss} = (P_{As_2})^2 / P_{As_4}. \quad (2)$$

Здесь P_{As_2} и P_{As_4} — давление соответствующей составляющей потока мышьяка на выходе из зоны крекинга.

Уравнение материального баланса:

$$P_{As_4} + 2P_{As_2} = P_{0As_4}, \quad (3)$$

P_{0As_4} — давление потока мышьяка на входе в зону крекинга.

Температурная зависимость константы диссоциации, по данным работы [8], описывается выражением

$$\lg(K_{diss}) = 11.5 - 15900/T - 0.43 \ln T. \quad (4)$$

Вместе уравнения (2)–(4) позволяют рассчитать зависимости давлений паров P_{As_2} и P_{As_4} в потоке от температуры зоны крекинга, расчетные кривые приведены на рис. 2.

Резкое повышение концентрации акцепторов в области температур зоны крекинга $600\text{--}700^\circ\text{C}$ объясняется тем, что при этих температурах существенно меняется состав потока: число четырехатомных молекул резко уменьшается, число двухатомных возрастает, а поскольку димеры встраиваются лучше, чем тетрамеры, резко возрастает и концентрация атомов мышьяка в пленке. При дальнейшем повышении температуры практически все тетрамеры распадаются на димеры и концентрация акцепторов выходит на насыщение.

Далее предположим, что количества встроившихся в пленку двух- и четырехатомных молекул мышьяка (N_{As_2} и N_{As_4}) пропорциональны давлениям соответствующих компонент с коэффициентами k_2 , k_4 , характеризующими эффективность встраивания:

$$N_{As_2} = k_2 P_{As_2}, \quad (5a)$$

$$N_{As_4} = k_4 P_{As_4}. \quad (5b)$$

Тогда концентрация встроившихся атомов мышьяка в зависимости от температуры зоны крекинга будет определяться выражением

$$N_{As} = 2k_2 P_{As_2} + 4k_4 P_{As_4}. \quad (6)$$

Отношение коэффициентов встраивания есть неизвестный безразмерный параметр, по которому была проведена аппроксимация экспериментальной кривой. Наилучшая аппроксимация показана на рис. 2 сплошной линией, этой аппроксимации соответствует отношение коэффициентов $k_2/k_4 \approx 140$. Таким образом, эффективность легирования двухатомным мышьяком на 2 порядка больше, чем четырехатомным.

3. Заключение

Показано, что эффективность встраивания мышьяка в пленки КРТ в процессе МЛЭ резко возрастает при повышении температуры зоны крекинга мышьяка в области $600\text{--}700^\circ\text{C}$, после чего выходит на насыщение.

Предложена модель, основанная на рассмотрении молекулярного состава потока, успешно описывающая полученные экспериментальные данные. Используя данную модель, можно предсказывать концентрацию акцепторов в зависимости от температуры крекинга.

В результате сопоставления теоретической модели и экспериментальных результатов установлено, что эффективность встраивания двухатомных молекул мышьяка на 2 порядка выше, чем четырехатомных молекул.

Список литературы

- [1] L.A. Almeida. *J. Electron. Mater.*, **31** (7), 660 (2002).
- [2] M. Boukerche, S. Sivananthan, P.S. Wijewarnasuriya, I.K. Sou, J.P. Faurie. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 311 (1989).
- [3] S. Sivananthan, P.S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, H.R. Vydyanath, M. Zandian, D.D. Edwall, J.M. Arias. *J. Electron. Mater.*, **26**, 621 (1997).
- [4] M.A. Kinch, F. Aqariden, D. Chandra, P.-K. Liao, H.F. Shaake, H.D. Shih. *J. Electron. Mater.*, **34** (6), 880 (2005).
- [5] A.C. Chen, M. Zandian, D.D. Edwall, R.E. De Wames, P.S. Wijewarnasuriya, J.M. Arias, S. Sivananthan, M. Berding, A. Sher. *J. Electron. Mater.*, **27** (6), 595 (1998).
- [6] C.H. Swartz, S. Chandril, R.P. Tompkins, N.C. Giles, T.H. Myers, D.D. Edwall, E.C. Piquette, C.S. Kim, I. Vurgaftman, J.R. Meyer. *J. Electron. Mater.*, **35** (6), 1360 (2006).
- [7] В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, А.Э. Климов, В.Н. Шумский. *Автоматрия*, № 4, 59 (1998).
- [8] D.T.J. Hurle, J.B. Mullin. *Proc. Int. Conf. Cryst. Growth* (Boston, 1966) p. 241.

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of the influence of arsenic cracker zone temperature on the arsenic incorporation efficiency in CdHgTe films in the course of molecular beam epitaxy

*G.Yu. Sidorov, N. N. Mikhailov, V.S. Varavin,
Yu.G. Sidorov, D.G. Ikusov, S.A. Dvoretzky*

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

Abstract This paper investigates of the influence of the arsenic cracker zone temperature on the arsenic incorporation efficiency in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ films during molecular beam epitaxy. Epilayers with $x \approx 0.22$, were grown using molecular beam epitaxy on GaAs substrates and were doped with arsenic in the course of growth. After activation anneal a p -type conductivity material with carrier concentration up to 10^{17} cm^{-3} has been obtained. A theoretical model describing dependence of arsenic concentration in epilayers on the cracker zone temperature has been advanced. From a comparison on the theoretical model and the experimental data it follows that the incorporation efficiency of the dimer molecules is at least two orders of magnitude greater than the same for tetramers.