

Влияние гидрогенизации на электрофизические свойства эпитаксиальных структур $Cd_xHg_{1-x}Te$

© В.С. Варавин[¶], Г.Ю. Сидоров, М.О. Гарифуллин, А.В. Вишняков, Ю.Г. Сидоров

Институт физики полупроводников Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 18 августа 2010 г. Принята к печати 25 августа 2010 г.)

Исследовано явление гидрогенизации пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$. Гидрогенизация осуществлялась путем кипячения пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ в деионизованной воде либо с помощью электрохимических обработок. Установлено, что при контакте с водными средами в пленки вводятся акцепторные центры, концентрация которых может превышать 10^{17} см^{-3} . Показано, что вводятся два типа акцепторов на основе водорода: быстрые и медленные, оценены их коэффициенты диффузии. Обнаружено, что часть водорода после обработок присутствует в электрически неактивном виде и может активироваться при дальнейшем хранении либо при прогревах. После активации концентрация дырок может достигать 10^{18} см^{-3} . Обсуждается влияние pH среды на скорость введения водорода в материал.

1. Введение

Гидрогенизация полупроводников — широко известное явление, которое может приводить к изменению электрических и оптических свойств. Известно, что для проникновения атомов водорода в материал зачастую достаточно его контакта с водной средой. В то же время в производстве „инфракрасных“ (ИК) фотодиодов и фоторезисторов на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) присутствуют технологические процессы, при которых контакт с водной средой неизбежен. В ряде случаев используется сухое плазмохимическое травление, которое также может приводить к гидрогенизации. Существенной проблемой фотоприемников (ФП) на основе КРТ является долговременная стабильность их параметров, которая зависит от стабильности материала КРТ. В работе [1] при исследовании долговременной стабильности фоторезисторов, изготовленных из гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) КРТ электронного типа проводимости, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), было показано, что с поверхности КРТ происходит диффузия акцепторов. В результате происходит увеличение сопротивления фоторезисторов. В работе сделано предположение, что причиной деградации фоточувствительного элемента фоторезистора является диффузия вакансий ртути с фронтальной и боковых поверхностей фоточувствительной площадки фоторезистора.

В качестве акцепторов помимо вакансий ртути могут выступить атомы водорода. В работе [2] с помощью расчетов из первых принципов показано, что водород может проявлять как акцепторные, так и донорные свойства в зависимости от своего положения в решетке $CdTe$. Согласно данным этой работы, водород образует в $CdTe$ доноры, когда встает в связь $Cd-Te$ на место теллура, и образует акцепторы, когда встает в междоузлие, окруженное атомами кадмия. Введение водорода в узел кадмия и образование акцептора с вытеснением кадмия также приводит к образованию однократно ионизированного акцепторного центра, однако этот процесс

в $CdTe$ энергетически менее выгоден, чем вхождение в междоузлие, на 1.2 эВ. Если принять во внимание, что энергия образования вакансии в $CdTe \sim 1.5 \text{ эВ}$, то при наличии уже имеющихся вакансий вхождение водорода в свободный узел кадмия требует затрат энергии меньше, чем в междоузлие. Как и в $CdTe$, в КРТ, видимо, может происходить образование как акцепторных, так и донорных центров с участием атома водорода. Прямое доказательство растворения водорода в КРТ и вызванное этим изменение электрофизических свойств было продемонстрировано в работе [3] — кипячение образцов КРТ в тяжелой воде приводило к изменению типа проводимости с электронного на дырочный с концентрацией дырок $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При этом методом ВИМС обнаруживалось содержание дейтерия в образцах на уровне 10^{17} см^{-3} . Введение акцепторов при гидрогенизации пленок КРТ, выращенных методом МЛЭ, было продемонстрировано в работе [4].

В данной работе были измерены распределения концентрации носителей заряда по толщине пленок КРТ-МЛЭ после гидрогенизации с помощью кипячения в деионизованной воде и с помощью электрохимических обработок.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

2.1. Гидрогенизация кипячением

Исследовались образцы КРТ, которые представляли собой гетероэпитаксиальные пленки КРТ толщиной $\sim 10 \text{ мкм}$ ориентации (310) на подложках из GaAs, выращенные методом МЛЭ с контролем состава эллипсометрическим методом в процессе выращивания. На поверхности пленок КРТ имелся широкозонный варизонный слой. При величине $x = 0.22$ в рабочем слое пленки, величина x на поверхности достигала значения $x = 0.45$.

Гидрогенизация образцов осуществлялась кипячением в деионизованной воде (pH = 7).

[¶] E-mail: varavin@isp.nfs.ru

Таблица 1

Тип обработки	Концентрация носителей тока, $см^{-3}$	Подвижность носителей тока, $см^2/(В \cdot с)$
Необработанный образец	$n = 4.5 \cdot 10^{14}$	$9.2 \cdot 10^4$
Кипячение в деионизованной воде, 45 мин	$p = 1.5 \cdot 10^{16}$	330
Кипячение в деионизованной воде, 45 мин + отжиг в насыщенных парах ртути	$p = 7.2 \cdot 10^{16}$	430

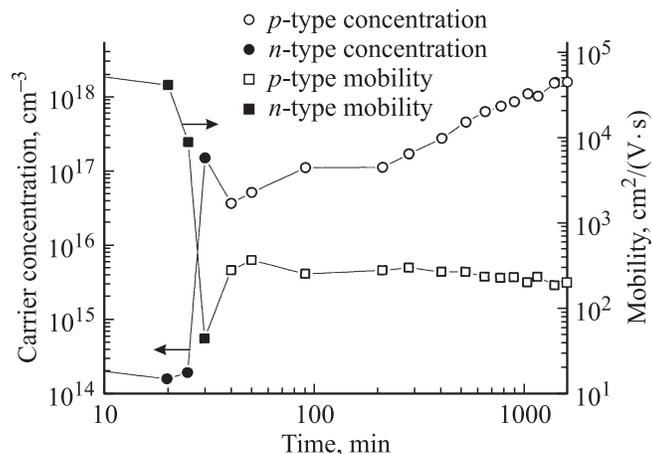


Рис. 1. Экспериментальные зависимости концентрации и подвижности носителей тока в пленке КРТ в деионизованной воде ($pH=7$). Закрашенные символы соответствуют n -типу проводимости, не закрашенные — p -типу.

Экспериментальные результаты по изменению концентрации носителей и типа проводимости пленки КРТ с $x=0.22$ и исходной концентрацией доноров $N_D = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ от времени кипячения приведены на рис. 1. На рисунке видно, что после 30 мин кипячения наблюдается смена типа проводимости с электронного на дырочный, при этом сразу после смены типа проводимости концентрация дырок составила величину около 10^{17} см^{-3} . Этот результат хорошо согласуется с данными уже упоминавшейся работы [2] по кипячению в тяжелой воде, где через 30 мин кипячения пленки КРТ, выращенной методом жидко-фазной эпитаксии (ЖФЭ), произошел переход в p -тип проводимости с концентрацией дырок $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При увеличении времени обработки наблюдается повышение концентрации дырок до величин более $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для проверки возможности непреднамеренного легирования во времени кипячения акцепторными примесями был проведен анализ примесей методом масс-спектрографии вторичных ионов (ВИМС) в пленках КРТ после роста и после гидрогенизации. Полученные спектры свидетельствуют о том, что после гидрогенизации количество примесей p -типа (таких как калий, натрий, медь и золото) лишь в несколько раз превышает число примесей до гидрогенизации. Такое увеличение числа примесей недостаточно для смены типа проводимости.

Таким образом, масс-спектральный анализ вторичных ионов исключил примесное легирование элементами первой группы.

Помимо примесей, акцепторами в КРТ также могут являться вакансии ртути, дважды ионизированные. При этом известно, что при проведении отжига в парах ртути происходит заполнение вакансий в подрешетке металла. Проводимость p -типа в наших пленках КРТ-МЛЭ можно получить с помощью отжига в инертной атмосфере без паров ртути, за счет генерации вакансий. Последующий отжиг при температуре 210°C в насыщенных парах ртути приводит к конверсии p -типа в n -тип за счет заполнения вакансий ртути и проявления фонового уровня доноров.

Однако в случае образцов, подвергавшихся кипячению, отжиг в парах ртути приводит не к уменьшению, а к увеличению концентрации дырок (см. табл. 1).

Таким образом, при кипячении в образце появляются акцепторы, которые не являются вакансиями ртути. Показанные в табл. 1 результаты являются типичными, близкие значения были получены на образцах из нескольких пленок КРТ.

Также следует отметить, что концентрация акцепторов, вводимых при кипячении, на порядки превосходит максимальную равновесную концентрацию вакансий в подрешетке металла для 100°C . На рис. 2 приведен

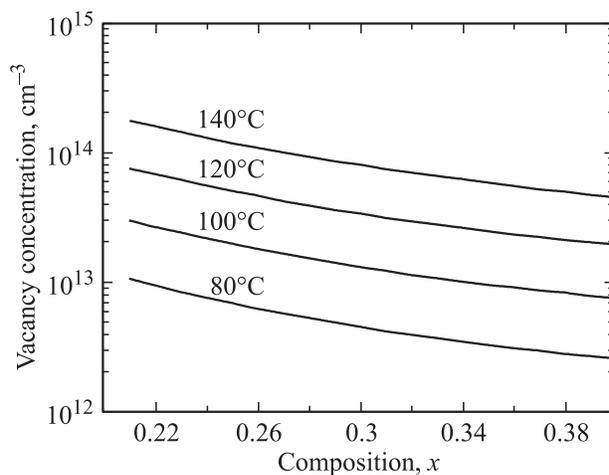


Рис. 2. Зависимости максимальной равновесной концентрации вакансий в подрешетке металла в твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ от состава для различных температур.

Таблица 2. Испытания на долговременную стабильность (прогрев при 110°C, 29 ч, инертная атмосфера)

Тип обработки	Концентрация носителей, см ⁻³	Подвижность носителей, см ² /(В·с)	Проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹
Исходные параметры	$2.6 \cdot 10^{14}$	$9.9 \cdot 10^4$	4.59
Необработанный образец + прогрев	$2.45 \cdot 10^{14}$	$9.3 \cdot 10^4$	4.04
10 мин H ₂ O + прогрев	$1.88 \cdot 10^{14}$	$6.6 \cdot 10^3$	0.22

результат расчета максимальной концентрации вакансий в подрешетке металла в твердых растворах Cd_xHg_{1-x}Te в зависимости от температуры и состава. Расчет проведен с использованием данных работы [5]. При температуре 100°C концентрация вакансий не превышает величины 10^{14} см⁻³.

Эти результаты приводят к выводу, что причиной конверсии типа проводимости являются атомы водорода, а не примеси или собственные точечные дефекты.

Измеряемая по эффекту Холла концентрация представляет собой некоторую усредненную по толщине пленки величину. Поэтому для изучения распределения концентрации носителей заряда по толщине пленки необходимо проведение измерений при послойном стравливании пленки.

Послойные измерения проводились на образцах пленки КРТ, которая исходно имела электронный тип проводимости с концентрацией $\sim 4.5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Кипячение образцов привело к конверсии типа проводимости в них из *n* в *p*. При последовательном стравливании пленки в стравленных слоях дифференциальным методом определялись проводимость и коэффициент Холла (в магнитном поле 0.05 Тл), а также подвижность и концентрация носителей тока. На рис. 3 приведены профили концентрации по толщине образцов после кипячения в течение 45 и 90 мин.

Видно, что у поверхности концентрация дырок достигает значений до 10^{19} см⁻³, при увеличении глубины

концентрация резко уменьшается и выходит на почти постоянный (с малым градиентом) уровень $\sim 10^{15}$ см⁻³.

Полученные экспериментально распределения дырок можно объяснить диффузией акцепторов в глубину с поверхности пленки. Были проведены расчеты диффузионных профилей с учетом отражающей границы в гетеропереходе пленка–(буферный слой) [6]. Экспериментальную зависимость можно описать, если предположить существование двух процессов диффузии акцепторов — быстрого (с коэффициентом диффузии порядка $(1-10) \cdot 10^{-11}$ см²/с при 100°C), приводящего к компенсации донорных центров и формированию материала *p*-типа с эффективной концентрацией дырок на уровне $(1-5) \cdot 10^{15}$ см⁻³ на всю толщину пленки КРТ, и медленного (с коэффициентом диффузии меньше $2 \cdot 10^{-13}$ см²/с при 100°C). По данным работы [7] коэффициент диффузии вакансий в подрешетке металла составляет величину $2 \cdot 10^{-14}$ см²/с для 100°C.

Можно предположить, что быстрая диффузия связана с диффузией межузельных атомов водорода и встраиванием их в положение, тетраэдрально окруженное катионами. Медленная диффузия связана с диффузией комплексов — „вакансия в подрешетке металла–атом водорода“.

Образец после кипячения в течение 45 мин с профилем носителей по толщине, показанным на рис. 3, был отожжен в насыщенных парах ртути при температуре 210°C, и также были проведены измерения при послойном стравливании. Выяснилось, что после отжига в гидрогенизированном образце отсутствует градиент концентрации носителей, а концентрация дырок имеет величину $7.2 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Таким образом, отжиг выравнивает концентрацию носителей по толщине пленки, однако общее количество акцепторов в пленке в результате отжига увеличилось примерно в 5 раз. Это возможно, если часть водорода после кипячения присутствовала в образце в электрически нейтральной форме, например в виде гидридоподобных соединений или в виде хемосорбированного водорода в поверхностном слое КРТ. Это обстоятельство является очень существенным. Оно означает, что при обработке в воде или водных растворах, в том числе и при низких температурах, например при комнатной, происходит постепенное накопление электрически неактивного водорода. Затем, с течением времени или при прогревах, этот водород может активироваться, приводя к изменению электрофизических характеристик материала.

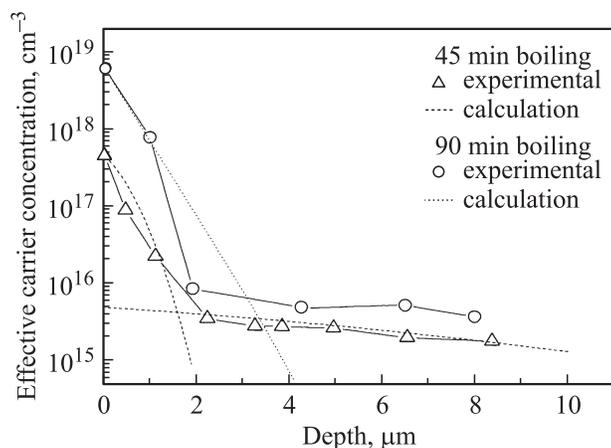


Рис. 3. Профили концентрации носителей заряда в КРТ после гидрогенизации кипячением. Символы — экспериментальные значения. Пунктирные линии — расчет.

Таблица 3.

№ п/п	Тип обработки	Концентрация носителей тока, $см^{-3}$	Подвижность носителей, $см^2/(В \cdot с)$
1	Параметры до обработок	$n = 4.0 \cdot 10^{14}$	$8.4 \cdot 10^4$
2	1. Катодная обработка, 40 мин	$n = 6.7 \cdot 10^{14}$	$3.6 \cdot 10^4$
3	1. Катодная обработка, 40 мин 2. Отжиг со ртутью $210^\circ C$, 24 ч	$p = 1.0 \cdot 10^{17}$	392
4	1. Катодная обработка, 22 ч	$p = 7.5 \cdot 10^{16}$	303
5	1. Катодная обработка, 22 ч 2. Отжиг со ртутью $210^\circ C$, 24 ч	$p = 1.7 \cdot 10^{18}$	183 183
6	1. Катодная обработка, 22 ч 2. Обработка в $H_2O_2 + KOH$, 1 ч 3. Отжиг со ртутью $210^\circ C$, 24 ч	$p = 3.1 \cdot 10^{16}$	485

Для проверки этого обстоятельства были проведены эксперименты следующего вида. Одна часть пленки КРТ выдерживалась в деионизованной воде в течение 10 мин при комнатной температуре, в то время как вторая не подвергалась никаким обработкам. Затем обе прогревались при температуре $110^\circ C$ в течение 29 ч. Типичные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что необработанные образцы КРТ выдерживают прогрев при $110^\circ C$ в течение 29 ч без изменения концентрации и подвижности носителей заряда. Образцы, обработанные деионизованной водой, в разной степени деградируют вплоть до перехода в высокоомное состояние, что свидетельствует о введении акцепторных центров.

На основании полученных результатов можно предположить, что наблюдавшиеся в работе [1] акцепторы, приводившие к деградации фоторезисторов, были обусловлены введением акцепторных комплексов на основе водорода, поскольку в этой работе при изготовлении фоторезисторов использовались обработки в водных растворах.

2.2. Гидрогенизация посредством электрохимических обработок

Существенным фактором, определяющим количество образующихся комплексов на основе водорода, является активность водорода в водном растворе. Электрохимическое воздействие позволяет изменять активность водорода в широких пределах за счет знака и величины приложенного напряжения при одной и той же температуре. При отрицательных потенциалах, когда образец выступает в роли катода, возможно настолько сильное повышение активности водорода, что происходит разрушение КРТ за счет образования гидридов. Электрохимическое воздействие является чрезвычайно мощным средством воздействия на активность водорода, поскольку позволяет переводить его из ионного состоя-

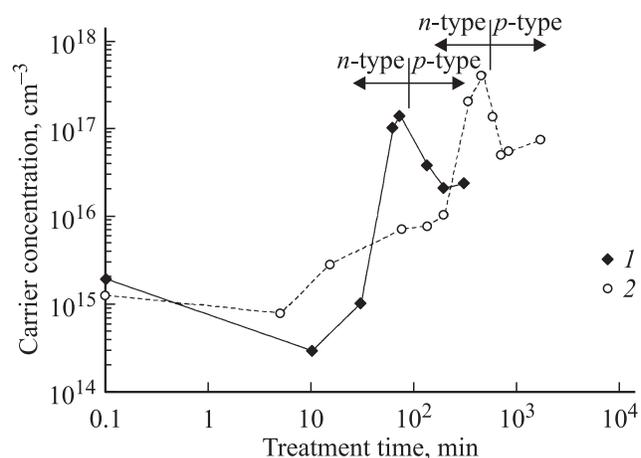


Рис. 4. Зависимости эффективной концентрации носителей от времени катодной обработки для двух образцов КРТ (1 и 2).

ния в нейтральные атомы водорода по реакции



Изменение потенциала этой реакции составляет

$$\varphi = -2.106 - 0.0591pH - 0.0591 \lg(P_H).$$

$$\lg(P_H) = -35.63 - P_H - 16.92\varphi.$$

Увеличение приложенного к катоду потенциала на $0.06 В$ увеличивает активность атомарного водорода на порядок.

В качестве анода в электрохимической ячейке использовалась пластина из высокоплотного графита высокой чистоты. В электролит для повышения его электропроводности добавлялся сульфат калия в концентрации $0.1 М$. Образец КРТ устанавливался в положение катода. Обработки проводились при комнатной температуре.

Было установлено, что при приложении к электрохимической ячейке напряжений больше 3 В происходит разрушение образца КРТ вследствие образования гидридов ртути и кадмия. При уменьшении приложенного напряжения движущая сила образования гидридов оказывается недостаточной для разрушения образца, и на поверхности должно происходить накопление водорода. На рис. 4 представлены результаты измерения эффективной концентрации носителей заряда в пленках КРТ в зависимости от времени катодной обработки.

Исходно пленки имели n -тип проводимости с концентрацией порядка 10^{15} см^{-3} . Видно, что при комнатной температуре с увеличением времени обработки до 100–1000 мин, что соответствует часам или суткам, происходит увеличение эффективной концентрации носителей, что означает постепенную компенсацию донорных центров. В дальнейшем значение эффективной концентрации проходит через максимум и наблюдается смена типа проводимости с электронного на дырочный. После смены типа проводимости концентрация дырок продолжает монотонно возрастать со временем обработки.

В табл. 3 представлены результаты отжига при температуре 210°C в насыщенных парах ртути образцов, подвергавшихся воздействию катодной обработки.

Исходный образец имел n -тип проводимости с концентрацией электронов на уровне $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $8.4 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. После катодной обработки в течение 40 мин наблюдалось увеличение концентрации с одновременным уменьшением подвижности, что говорит о введении в материал акцепторных центров. Отжиг этого образца (3 строчка табл. 3) привел к смене типа проводимости на p -тип. Этот результат означает, что после катодных обработок концентрация водорода в нейтральном состоянии в образце составляла величину порядка 10^{17} см^{-3} . Скорее всего, водород после обработки присутствовал в пленке в виде поверхностных комплексов Hg-H , Cd-H , а прогрев при 210°C активировал этот водород — перевел его в акцепторные комплексы в объеме образца. В следующей строчке табл. 3 приведен результат катодной обработки образца из той же пластины в течение 22 ч. Видно, что этот образец перешел в p -тип уже в процессе катодной обработки, дальнейший прогрев этой пленки при 210°C увеличил концентрацию дырок с $7.5 \cdot 10^{16}$ до $1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, во время катодной обработки водород накапливался в пленке в нейтральном состоянии. Активация водорода происходит постепенно даже при комнатной температуре, но процесс активации ускоряется при повышении температуры. Видно, что уменьшение времени катодной обработки от 22 ч до 40 мин уменьшает количество активированных акцепторов при последующем прогреве примерно на порядок. Малая скорость накопления водорода на поверхности указывает, что процесс образования гидридоподобных соединений на поверхности лимитируется скоростью введения водорода. Возможно, это связано с наличием окисного слоя, который всегда присутствует на поверхности КРТ, экспонировавшегося

на воздухе. С различной толщиной слоя окисла, возможно, связана и невоспроизводимость скорости изменения концентрации акцепторов в различных образцах при электрохимической обработке.

Следует также отметить еще одно важное обстоятельство — прогрев для активации водорода проводился при давлении паров ртути, близком к насыщенному, однако даже длительный прогрев в течение 22 ч при 210°C не привел к распаду акцепторных комплексов с участием водорода, и активированный водород не был вытеснен ртутью из образца.

Если водород при катодной обработке накапливается на поверхности, то введением окислителя при последующих обработках можно уменьшить количество водорода на поверхности и соответственно уменьшить количество акцепторов, получаемых после активации. Результаты обработок поверхности после катодной обработки в растворе щелочи и перекиси водорода приведены в последних строках табл. 3.

После обработки образца в растворе перекиси со щелочью количество акцепторов после отжига примерно на 2 порядка ниже, что подтверждает предположение о накоплении водорода на поверхности образца. Перекись водорода окисляет атомы металла на поверхности КРТ и происходит связывание водорода с кислородом, что снижает количество водорода, способного активироваться в дальнейшем. Можно отметить, что для получения концентрации акцепторов $1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в пленке толщиной 10 мкм необходимо $1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ атомов водорода на поверхности.

3. Заключение

Анализ полученных данных показывает, что во время контакта КРТ с водной средой происходит постепенное насыщение приповерхностного слоя КРТ электрически нейтральными гидридоподобными соединениями или хемосорбированным водородом. Водород из этих соединений переходит в КРТ с образованием двух типов акцепторов — быстро- и медленнодиффундирующих. Предполагается, что быстрые акцепторы — это атомарный водород в междоузлиях, а медленные акцепторы — атомы водорода в узлах подрешетки металла. Отжиг образцов ускоряет переход водорода из нейтральной формы в акцепторную. Предсказанные в работе [2] доноры на основе водорода не наблюдаются.

Показано, что скоростью гидрогенизации можно управлять, меняя активность водорода в водной среде, например за счет электрохимического воздействия.

Быстродиффундирующие акцепторы, наблюдавшиеся в работе [1] и приводящие к деградации фоторезисторов из КРТ, могут быть обусловлены введением акцепторных комплексов на основе водорода после обработок КРТ водными растворами.

Низкотемпературный ($60\text{--}80^\circ\text{C}$) длительный прогрев образцов КРТ, подвергавшихся обработкам в водных растворах, может приводить к изменениям электрофизических параметров материала КРТ. Сильнее всего этот

эффект будет проявляться в образцах n -типа проводимости с низкой концентрацией носителей $(1-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и в малой степени в образцах p -типа с концентрацией дырок около 10^{16} см^{-3} .

Список литературы

- [1] А.В. Филатов, Е.В. Сусов, А.В. Гусаров, Н.М. Акимова, В.В. Крапухин, В.В. Карпов, В.И. Шаевич. Оптик. журн., **76**, 49 (2009).
- [2] Z.S. Rak, S.D. Mahanti, D. Krishna. J. Electron. Mater., **8**, 1210 (2009).
- [3] W.M.C. Hughes, M.L. Swanson, J.C. Austin. J. Electron. Mater., **22**, 1011 (1993).
- [4] G.Yu. Sidorov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin. Phys. Status Solidi C, **6**, 1630 (2010).
- [5] В.С. Варавин, Г.Ю. Сидоров, Ю.Г. Сидоров. Журн. физ. химии, **84**, 1 (2010).
- [6] Р.Ш. Малкович. *Математика диффузии в полупроводниках* (СПб., Наука, 1999) с. 390.
- [7] В.В. Богобожий. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **2**, 132 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of hydrogenation on $CdHgTe$ epilayers electrophysical parameters

V.S. Varavin, G.Yu. Sidorov, M.O. Garifullin,
A.V. Vishnyakov, Yu.G. Sidorov

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

Abstract This paper investigates the phenomenon of hydrogenation of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ films. Hydrogenation was carried out by boiling $Hg_{1-x}Cd_xTe$ film in deionized water or by means of electrochemical treatments. It was established that acceptor centers are introduced into the film during the contact with aqueous environment with concentrations exceeding 10^{17} cm^{-3} . It is shown that two types of acceptors are formed during treatments: slow and fast ones, their diffusivities were estimated. It is found that some hydrogen is electrically inactive after treatments, but it may be activated during following storage or heating. After activation the holes concentration may reach the level of 10^{18} cm^{-3} . The influence of the environment ph on hydrogen introduction rate is also discussed.