

©1995 г.

РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ I, III И VIII ГРУПП И ТЕРМИЧЕСКИ ОТОЖЖЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ $Cd_xHg_{1-x}Te$

М.И.Ибрагимова, Н.С.Барышев, В.А.Жижарев, И.Б.Хайбуллин

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029, Казань, Россия
(Получена 20 июля 1994 г. Принята к печати 12 декабря 1994 г.)

Исследовано влияние ионной имплантации элементов I, III и VIII групп в сочетании с диффузионным термическим отжигом на рекомбинационные свойства $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $0.204 \leq x \leq 0.3$. Показано, что после имплантации и последующего отжига в кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$, в которых произошла инверсия типа проводимости $n \rightarrow p$, при температурах ниже $200 \div 150$ К доминирует рекомбинация через локальные уровни, расположенные на 25 ± 10 мэВ ниже дна зоны проводимости. Возникающие при этом рекомбинационные центры нейтральны и связаны, по-видимому, с формированием в кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$ вакансионных комплексов типа $(V_{Hg}V_{Te})$.

Введение

Твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ являются в настоящее время базовым материалом для изготовления приемников инфракрасного излучения. Весьма успешным оказалось применение метода ионной имплантации в сочетании с последующим термическим отжигом для формирования высококачественных $n-p$ и $p-n$ -переходов (см., например, [1-5]). Кроме того, в работах [6,7] показана возможность управления электрическими параметрами кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$ путем дозированного внедрения ионов I и III групп¹ и последующего диффузионного термического отжига, что позволило авторам получить объемный материал как n -, так и p -типа проводимости с заданным уровнем концентрации носителей заряда. В [6] также установлено отсутствие влияния на электрические параметры кристаллов n - и p -типа проводимости имплантации ионов He^+ с последующим диффузионным отжигом.

¹ В работе [7] обнаружено амфотерное поведение индия, имплантированного в кристаллы $n-Cd_xHg_{1-x}Te$; нами также установлено аналогичное поведение имплантированных ионов Ga^+ .

Значительный интерес представляет исследование времени жизни τ неравновесных носителей заряда в узкозонных полупроводниках и определение основных механизмов рекомбинации, контролирующих τ в них. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию процессов рекомбинации в кристаллах p - и n -типа проводимости (см., например, обзор [8]). В частности, установлено, что в кристаллах p - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и компенсированном материале n -типа проводимости в области примесной проводимости преобладает рекомбинация на центрах Шокли-Рида. Исследованию процессов рекомбинации в ионно-имплантированных образцах посвящены лишь одна работа [9]. Обнаруженный в этой работе глубокий уровень $E_t = E_c - 0.19 \text{ эВ}$ в n - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \cong 0.3$ при имплантации V^+ , Si^+ , H^+ связывается с возникающими радиационными дефектами. Кроме того, в работе [10] показано, что облучение p - $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ электронами с энергией 2.3 МэВ приводит к инверсии типа проводимости $p \rightarrow n$ и к образованию рекомбинационных центров с уровнем энергии $(40 \pm 5) \text{ мэВ}$ над валентной зоной.

Цель настоящей работы — исследование рекомбинационных свойств кристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ подвергнутых имплантации ионами I, III, и VIII групп и последующему диффузионному термическому отжигу.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались монокристаллы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, выращенные различными методами, с содержанием теллурида кадмия $x = 0.204 \div 0.3$. В свежепротравленные (в 2%-м растворе брома в этиловом спирте) образцы производилась имплантация ионов Cu^+ , Ag^+ , Ga^+ , In^+ и Xe^+ с энергиями $30 \div 80 \text{ кэВ}$ в интервале доз $1.2 \cdot 10^{14} \leq \Phi \leq 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре. Плотность ионного тока не превышала 0.7 мкА/см^2 , что позволяло предотвратить нагрев образцов в процессе ионной имплантации. Для однородного перераспределения внедренной примеси по всей толщине пластины ($\sim 1 \text{ мкм}$) и удаления радиационных дефектов проводился диффузионный термический отжиг (ДТО) в кварцевой ампуле в насыщенных парах ртути в течение $10 \div 12$ сут. Температура отжига составляла $300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ для кристаллов, подвергнутых имплантации Cu^+ , Ag^+ и Xe^+ , и варьировалась в интервале $250 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, облученного Ga^+ и In^+ . После отжига производилась шлифовка образцов и удаление приповерхностных слоев толщиной $100 \div 200 \text{ мкм}$.

Измерения коэффициента Холла R_H и электропроводности σ проводились методом Ван-дер-Пау при температурах 77 и 30 К, при напряженностях магнитного поля 500 и 15000 Э.

Для определения времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в интервале температур $77 \div 300 \text{ К}$ использовался метод релаксации фотопроводимости при импульсном возбуждении излучением диода на GaAs с длиной волны $\lambda = 0.91 \text{ мкм}$. Измерения производились при низком уровне возбуждения, релаксация фотопроводимости происходила по экспоненциальному закону.

Спектральное распределение фотопроводимости кристаллов измерялось на спектрометре ИКС-21 с призмой из NaCl при температуре жидкого азота.

На основании многочисленных измерений электрических параметров было установлено, что, варьируя дозу имплантации электрически активных примесей (Ag^+ , Cu^+ , In^+ , Ga^+) в $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, можно достичь снижения концентрации электронов в исходных кристаллах вплоть до инверсии типа проводимости и получить материал как со смешанной, так и с дырочной проводимостью. В табл. 1 представлены типичные результаты таких измерений для образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ до и после ионной имплантации в сочетании с последующим ДТО.

Фотоэлектрические измерения при 77 К показали, что использование ионной имплантации электрически активными примесями в $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в сочетании с последующим диффузионным термическим отжигом позволяет получить фоточувствительный материал на основе исходного нефоточувствительного. Результаты измерений времени жизни НЗ τ при температуре 77 К также приведены в табл. 1.

Измерения спектрального распределения сигнала фотопроводимости при 77 К с обеих сторон имплантированных образцов и после последовательного удаления слоев толщиной $\sim 100\div 150$ мкм показали высокую степень однородности их состава, а ранее проведенные нами измерения электрических параметров [6] — достаточно однородное перераспределение внедренных ионов в процессе отжига по всей толщине пластин.

С целью определения основных процессов рекомбинации и оценки глубины залегания уровней, созданных в результате ионной имплантации электрически активных примесей и ДТО в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, были измерены температурные зависимости времени жизни НЗ в диапазоне $77\div 300$ К. На рис. 1 приведены типичные результаты измерений $\tau = f(1/T)$. Количественный анализ этих кривых позволил установить, что высокотемпературные их части хорошо описываются в модели межзонной ударной и излучательной рекомбинации (см. [11,12]). В исследованных образцах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, в которых после ионной имплантации и последующего ДТО произошла инверсия типа проводимости $n \rightarrow p$, при температурах ниже $200\div 150$ К доминирует рекомбинация через локальные уровни в запрещенной зоне.

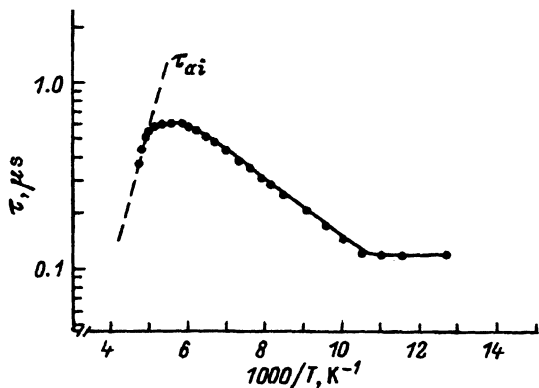


Рис. 1. Температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда для образца С1 $\leftarrow \text{Ag}^+$ ($x = 0.235$). Сплошная линия — расчет по теории Шокли-Рида. τ_{ai} — время жизни, обусловленное ударной рекомбинацией в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.235$) с собственной проводимостью.

Таблица 1. Параметры образцов при 77 К до и после имплантации Cu^+ , Ag^+ , Ga^+ , In^+ , In^+ , Xe^+ и диффузионного термического отжига

Образец	x	До имплантации				Условия имплантации		После имплантации и отжига			
		тип проводимости	$1/eR_H$, 10^{15} см^{-3}	$ R_H \sigma$, $10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	τ , мкс	ион	Φ , 10^{15} см^{-2}	тип проводимости	$1/eR_H$, 10^{15} см^{-3}	$ R_H \sigma$, $10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	τ , мкс
C1	0.235	n	-1.18	5.5	-	Ag^+	0.37	p	4.3	0.05	0.12
C2	0.3	n	-1.23	5.4	-	Ag^+	0.62	p	2.1	0.029	0.29
C3	0.245	n	-17.3	3.3	-	Ag^+	6.24	p	3.9	0.027	0.15
M1	0.232	n	-5.2	7.4	-	Cu^+	2.5	p	8.5	0.02	0.2
M2	0.3	n	-1.3	3.64	-	Cu^+	1.1	p	1.41	0.03	0.5
M3	0.25	n	-1.49	1.05	-	Cu^+	0.94	p	6.86	0.031	0.1
M4	0.3	n	-1.23	5.4	-	Cu^+	0.25	p	1.2	0.053	0.6
M5	0.3	n	-1.13	4.7	-	Cu^+	1.1	p	4.19	0.045	0.14
Г1	0.3	n	-1.1	4.3	-	Ga^+	62.4	p	2.15	0.029	0.28
Г2	0.204	n	-3.7	14.0	-	Ga^+	12.5	p	6.13	0.039	0.1
И1	0.27	n	-2.7	5.3	-	In^+	62.4	p	2.5	0.038	0.14
И2	0.204	n	-3.7	14.0	-	In^+	62.4	p	9.2	0.053	0.1
K1	0.24	p	1.15	1.82	7.0	Xe^+	37.4	p	1.1	1.85	0.1

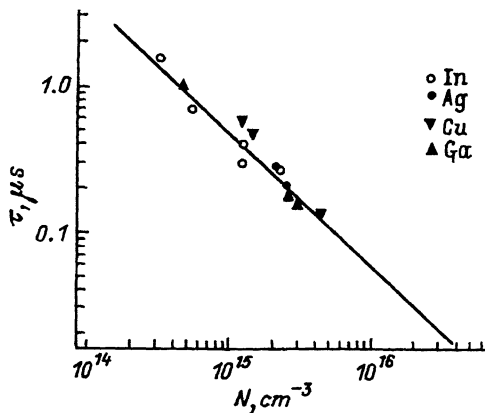


Рис. 2. Зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации N введенных имплантацией центров в $p\text{-Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$. $T = 77\text{ K}$.

Глубина залегания уровней определялась согласно статистике рекомбинации на центрах Шокли-Рида из выражения

$$\tau_t = \tau_{p0} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{n0} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0},$$

где n_0 и p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок, $\tau_{p0} = (B_p N_t)^{-1}$, $\tau_{n0} = (B_n N_t)^{-1}$, B_p и B_n — коэффициенты захвата дырок и электронов, N_t — концентрация центров рекомбинации.

$$n_1 = N_c \exp(-E_t/kT),$$

$$p_1 = N_v \exp[-(E_g - E_t)/kT],$$

энергия рекомбинационного уровня E_t отсчитывается от дна зоны проводимости; N_c и N_v — эффективные плотности состояний соответственно в зоне проводимости и валентной зоне.

На рис. 2 приведена зависимость времени жизни при 77 K от концентрации введенных имплантацией центров для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, облученного Ag^+ , Cu^+ , In^+ и Xe^+ , с $x = 0.3$. На этом же рисунке сплошной линией приведена зависимость $\tau \sim N_A^{-1}$ (N_A — концентрация акцепторных центров) для кристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \sim 0.32$ при 110 K, взятая из работы [13]. Полученные нами данные хорошо описываются зависимостью $\tau \sim N_A^{-1}$ — однозначное свидетельство того, что в области низких температур преобладающим механизмом является рекомбинация через локальные центры, концентрация которых пропорциональна числу созданных ионной имплантацией акцепторов (N_A). В работе [6] нами была установлена пропорциональность N_A числу внедренных при имплантации ионов в тех же образцах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

В табл. 2 приведены результаты расчетов для образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \cong 0.3$, выращенных из двухфазной смеси с постоянной подпиткой расплава. Из данных таблицы видно, что имплантация ионами I и III групп в сочетании с последующим ДТО приводит к образованию рекомбинационных уровней, расположенных на 20÷35 мэВ ниже дна зоны проводимости. Отношение экспериментально полученных величин τ_{n0} и рассчитанных τ_{p0} близко к 1 для всех рассматриваемых кристаллов. Последнее свидетельствует о том, что образовавшиеся рекомбинационные центры скорее всего нейтральны.

Таблица 2. Параметры центров рекомбинации для образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \cong 0.3$

Образец	Ион	x	Доза, 10^{15} см^{-3}	Концентрация, 10^{15} см^{-3}	$E_c - E_t$, мэВ	$\tau_{p0}, 10^{-6} \text{ с}$	$\tau_{n0}, 10^{-6} \text{ с}$	τ_{p0}/τ_{n0}
M2	Cu^+	0.3	1.1	1.41	21	0.35	0.5	0.7
M4	Cu^+	0.3	0.25	1.2	28	0.17	0.6	0.3
M5	Cu^+	0.3	1.1	4.19	29	0.081	0.14	0.6
K1	Xe^+	0.24	37.4	1.0	30	0.3	0.1	3
C2	Ag^+	0.3	0.62	2.1	35	0.48	0.29	1.6
Г1	Ga^+	0.3	62	2.15	35	1.28	0.28	4.6

Таблица 3. Параметры центров рекомбинации для образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x < 0.3$

Образец	Ион	x	Доза, 10^{15} см^{-3}	Концентрация, 10^{15} см^{-3}	$E_c - E_t$, мэВ	$\tau_{p0}, 10^{-6} \text{ с}$	$\tau_{n0}, 10^{-6} \text{ с}$	τ_{p0}/τ_{n0}
M1	Cu^+	0.23	2.5	8.5	17	3.6	0.2	18
M3	Cu^+	0.25	0.94	6.86	26	2.0	0.1	20
C3	Ag^+	0.245	6.2	3.9	27	1.6	0.15	11
C1	Ag^+	0.235	0.37	4.3	35	1.7	0.12	14

Небольшие различия в положениях рекомбинационных уровней и в величинах τ_{n0} и τ_{p0} для образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, подвергнутых облучению различными ионами I и III групп, не дают возможности связать возникающие центры с конкретными примесями. Полученные данные согласуются с результатами работ [14,15]. В частности, проведенные в работе [14] попытки идентифицировать рекомбинационные уровни в кристаллах, специально легированных Cl, Au, Ag, Si, Fe, In и Al, оказались безуспешными. С другой стороны, наблюдаемые в данных образцах уровни рекомбинации не могут определяться и чисто радиационными дефектами, поскольку, как установлено в [9], центры рекомбинации, имеющие радиационную природу, характеризуются сильным захватом дырок и слабым захватом электронов ($\tau_{n0} \gg \tau_{p0}$). Однако проведенное нами облучение образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ионами инертного Xe^+ в сочетании с аналогичным ДТО показывает, что ионная имплантация приводит к формированию эффективных центров рекомбинации, значительно уменьшающих время жизни в области низких температур. Отметим, что имплантация Xe^+ не приводит к изменениям электрических свойств $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [6] (табл. 1) и влияние облучения на процессы рекомбинации исследовались на образцах, в которых исходно обнаруживался заметный фотоэлектрический эффект. Кроме того, если в исходном кристалле температурный ход τ удовлетворительно объяснялся действием межзонных процессов, то после ионной имплантации с последующим ДТО зависимость $\tau = f(1/T)$ приобрела вид, характерный для рекомбинации ННЗ на центрах Шокли-Рида [12]. Энергия рекомбинационного уровня составляет ~ 30 мэВ от дна зоны проводимости, и отношение τ_{n0}/τ_{p0} близко к единице (табл. 2). Поскольку ксенон химически нейтрален, можно предполагать, что создаваемые при ионной имплантации центры рекомбинации связаны с радиационными дефектами, скорее всего входящими в состав комплексов.

Возможный вариант процесса формирования рекомбинационных центров в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \cong 0.3$, подвергнута ионной имплантации и ДТО, может быть представлен в следующей модели. Ионная имплантация приводит к сильному нарушению приповерхностного слоя вплоть до аморфизации при используемых нами режимах [16]. При последующем термическом отжиге в насыщенных парах ртути этот слой служит источником, создающим поток внедренных ионов и возникающих дефектов в глубь кристалла. В результате в объеме кристалла создаются неравновесные концентрации вакансий как в ртутной, так и в теллуровой подрешетках. Эти вакансии либо заполняются внедренными примесями, что определяет изменение электрических свойств, либо образуют достаточно стабильные комплексы, по-видимому, $(V_{\text{Hg}}V_{\text{Te}})$. Зарядовое состояние комплекса определяется зарядовым состоянием ртутной вакансии в предположении, что вакансия теллура всегда двукратно положительно заряжена. В $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \cong 0.3$ основным типом вакансий Hg являются двукратно отрицательно заряженные вакансии, и, следовательно, образующиеся комплексы нейтральны. Предложенная модель согласуется с данными экспериментов по облучению $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ионами Xe^+ и установленной зависимостью $\tau \sim N_A^{-1} \sim \Phi^{-1}$.

В табл. 3 представлены параметры центров рекомбинации для образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с составом, соответствующим $x < 0.3$. Из данных таблицы видно, что после имплантации ионов I группы и ДТО наблю-

дается рекомбинационный уровень, локализованный в том же интервале энергий $20 \div 35$ мэВ от дна зоны проводимости, что и в образцах с $x \cong 0.3$, однако отношение τ_{p0}/τ_{n0} составляет $10 \div 20$. В предложенной выше модели увеличение отношения $d\tau_{p0}/\tau_{n0}$ может быть связано с изменением зарядового состояния вакансий ртутной подрешетки. С уменьшением ширины запрещенной зоны возрастает доля однократно заряженных вакансий ртути V_{Hg} . Поэтому, по всей видимости, при ионной имплантации и ЛТО в образцах $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x < 0.3$ образуются в основном положительно заряженные комплексы $(V_{Hg}V_{Te})$.²

Таким образом, в настоящей работе показано, что ионная имплантация как электрически активных, так и нейтральных примесей в сочетании с диффузионным термическим отжигом приводит к образованию локальных уровней в запрещенной зоне, расположенных на $25 \div 10$ мэВ ниже дна зоны проводимости. Природа этих уровней общая, поскольку они обладают сравнительно небольшими различиями в параметрах рекомбинации Шокли-Рида τ_{n0} и τ_{p0} и связаны, по-видимому, с комплексами радиационных дефектов, возникающих при ионной имплантации в $Cd_xHg_{1-x}Te$.

В заключение авторы выражают благодарность В.Ю.Петухову за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] G.L. Destefanis. J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 171 (1985).
- [2] L.O. Bubulac, W.E.Tennant, D.S.Lo, D.D. Edwall, J.C. Robinson, J.C. Chen, G. Bostrup. J. Vac. Sci. Technol. A, **5**, 3166 (1987).
- [3] J. Baars, H. Seelewind, Ch. Fritzsche, U. Kaiser, J. Ziegler. J. Cryst. Growth, **86**, 762 (1988).
- [4] L.O. Bubulac, D.D. Edwall, D. McConnell, R.E. De Wanes, E.R. Blazejewski, E.R. Gertner. Semicond. Sci. Technol., **5**, S45 (1990).
- [5] S.E. Schacham, E. Finkman. Semicond. Sci. Technol., **5**, S41 (1990).
- [6] М.И. Ибрагимова, Н.С. Барышев, И.Б. Хайбуллин, Ф.И. Ахмедова, А.П. Фадеева. ФТП, **23**, 1249 (1989).
- [7] Ф.И. Ахмедова, Н.С. Барышев, М.И. Ибрагимова, И.Б. Хайбуллин. ФТП, **21**, 575 (1987).
- [8] Н.С. Барышев, Б.Л. Гельмонт, М.И. Ибрагимова. ФТП, **24**, 209 (1990).
- [9] V.F. Cotton, J.A. Wilson. J. Vac. Sci. Technol. A, **4**, 2177 (1986).
- [10] А.В. Войцеховский, А.П. Коханенко, Ю.В. Лиленко, А.С. Петров. ФТП, **15**, 676 (1981).
- [11] Б.Л. Гельмонт. ЖЭТФ, **75**, 536 (1978).
- [12] Н.С. Барышев, М.И. Ибрагимова, И.Б. Хайбуллин. ФТП, **24**, 363 (1990).
- [13] D.L. Polla, R.L. Aggarwal, D.A. Nelson, J.F. Shanley, M.V. Reine. Appl. Phys. Lett., **43**, 941 (1983).
- [14] R.G. Pratt, J. Hewett, P. Capper, C.L. Jones, N. Judd. J. Apl. Phys., **60**, 2377 (1986).
- [15] D.E. Lacklison, P. Capper. Semicond. Sci. Technol., **2**, 33 (1987).
- [16] М.И. Ибрагимова, И.А. Файзрахманов, И.Б. Хайбуллин. ФТП, **27**, 1276 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

² Приводимые в табл. 2 данные для $Cd_xHg_{1-x}Te \leftarrow He^+$ с $x = 0.24$ относятся к образцам с исходной проводимостью p-типа.

Recombination characteristics of ion-implanted (I, III and VIII groups) and thermally annealed $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ crystals

M.I.Ibragimova, N.S.Baryshev, V.A.Zhikharev, I.B.Khayibullin

Kazan Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences
420029, Kazan, Russia

Recombination properties of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0.19 \leq x \leq 0.32$) were studied after ion implantation (I, III and VIII group elements). It has been shown for all the elements that ion-implanted and annealed crystals having an inversion of $n \rightarrow p$ type display recombination through single levels 25 ± 10 meV below the conduction band edge. These levels are found to be produced by neutral recombination centers and can be related to vacancy complexes of $(V_{\text{Hg}}V_{\text{Te}})$ type.
