

УДК 621.315.592

Модифицирование свойств $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ низкоэнергетичными ионами

Обзор

© К.Д. Мынбаев[¶], В.И. Иванов-ОмскийФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 24 июля 2002 г. Принят к печати 30 октября 2002 г.)

Приводится обзор литературы по модифицированию свойств твердых растворов HgCdTe и родственных им ртутьсодержащих материалов при обработке поверхности пучками ионов низких энергий (60–2000 эВ). Проведен анализ условий возникновения эффекта инверсии типа проводимости в p -материале, дозовой и временной зависимости глубины залегания инвертированного слоя. Рассмотрено также изменение электрофизических свойств материала n -типа проводимости при воздействии на поверхность пучком ионов. Рассмотрены предложенные к настоящему времени механизмы инверсии типа проводимости при низкоэнергетичной ионной обработке HgCdTe , как вакансионно-легированного, так и легированного акцепторными примесями. Дан обзор свойств p – n -переходов, созданных данным методом, а также проанализированы электрические и фотоэлектрические параметры фотоприемников инфракрасного излучения на основе HgCdTe , созданных низкоэнергетичной ионной обработкой. Рассмотрены примеры оригинальных приборных структур, созданных данным методом.

1. Введение

Благодаря своим уникальным физическим свойствам твердые растворы теллуридов кадмия–ртути $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (в русскоязычной литературе — $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, КРТ) на сегодняшний день остаются основным материалом инфракрасной (ИК) оптоэлектроники [1,2]. Изменением состава твердого раствора (x) возможно получение КРТ с шириной запрещенной зоны E_g от 0 до 1.6 эВ, при этом различие в постоянных решетки между CdTe ($E_g = 1.6$ эВ) и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0.2$ ($E_g = 0.1$ эВ) составляет всего 0.2%. Очевидно, что такая возможность управления величиной E_g позволяет создавать многоцветные приемники ИК излучения на основе одного материала. Высокая подвижность электронов в КРТ делает возможным создание весьма быстродействующих приборов.

Основной проблемой сплавов КРТ была и остается проблема их технологии. Разумеется, отсутствие зависимости постоянной решетки от состава твердого раствора технологически является весомым преимуществом КРТ перед любым другим материалом. Однако получение высококачественного КРТ связано с большими трудностями и является весьма дорогостоящим делом. Слабая химическая связь Hg – Te обуславливает наличие большого числа собственных дефектов, влияющих на свойства материала. Малая величина E_g , необходимая для изготовления фотоприемников дальнего ИК излучения, создает проблемы с обеспечением стабильного поведения поверхности материала и интерфейсов в приборных структурах. Кроме того, для узкощелевых полупроводников, каковыми являются сплавы КРТ с малым x , характерен существенный вклад безызлучательных процессов рекомбинации, что существенно ухудшает параметры

приборов при недостаточной чистоте исходных материалов. Эти проблемы, по крайней мере отчасти, разрешимы при помощи современной технологии, однако себестоимость высококачественного материала при этом многократно возрастает. В связи с этим в последнее время КРТ испытывает все более сильную конкуренцию со стороны материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [3], для которых технология как роста, так и послеростовой обработки более развита. В частности, альтернативой ИК приемникам на основе узкощелевых сплавов КРТ, в которых детектирование падающего излучения осуществляется за счет межзонных переходов, становятся фотоприемники на основе квантовых ям на полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, например $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$, где детектирование происходит за счет межподзонных оптических переходов в ямах. Другим вариантом исполнения ИК фотоприемников на материалах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ служат приборы на квантовых точках в соединениях $(\text{In}, \text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}$, использующие оптические переходы между связанными состояниями в квантовых точках [4]. Кроме того, детекторы ИК излучения создаются с использованием напряженных сверхрешеток II рода на основе $\text{InAs}/\text{GaInSb}$.

Тем не менее во многих областях ИК техники на сегодняшний день КРТ по-прежнему лидирует как материал для приемников излучения [5]. Это обуславливает продолжающийся поиск новых приборных технологий для КРТ, а конкуренция со стороны материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ лишь стимулирует этот процесс.

Низкий энергетический порог образования собственных дефектов в КРТ, с одной стороны, затрудняет применение для этого материала традиционных методов получения заданных электрофизических свойств. С другой стороны, легкость генерации собственных дефектов делает возможным управление электрофизическими свойствами КРТ только за счет изменения концентрации таких дефектов, без введения приме-

[¶] E-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

сей. В настоящее время считается, что электрические свойства нелегированных кристаллов и эпитаксиальных слоев КРТ определяются вакансиями ртути (акцепторами) и остаточными донорными примесями [6]. Так, p -тип проводимости нелегированного КРТ обусловлен вакансиями ртути V_{Hg} , причем концентрация их может быть изменена термообработкой в достаточно широких пределах — от 10^{15} до 10^{18} см^{-3} (такой материал стали называть вакансионно-легированным). Это делает сплавы КРТ привлекательными для инженерии дефектов, развивающейся сейчас в технологии полупроводниковых материалов.

Низкоэнергетичная ионная обработка (НИО) широко используется в технологии полупроводниковых приборов. Низкоэнергетичными здесь считаются ионы с энергиями до $E = 2000$ эВ, и результат их воздействия на материал, как правило, отличается от результатов облучения ионами больших энергий (ионная имплантация, радиационно-стимулированная диффузия и т.п.). НИО применяется, в частности, при ионно-лучевом и плазменном травлении. Эти методы травления являются более „технологичными“, чем обычное химическое травление (ХТ). Кроме того, сухое ионное травление анизотропно. Оно используется для формирования приборных структур на КРТ [7–9], а также для очистки поверхности материала [10,11]. Уже на ранних стадиях использования НИО для травления КРТ выяснилось, однако, что при НИО материала p -типа проводимости может происходить инверсия в n -тип [12].

2. Инверсия типа проводимости и образование p – n -переходов

2.1. Ионно-лучевое травление КРТ

При использовании ионно-лучевого травления (ИЛТ) для КРТ было обнаружено, что подобная обработка может создавать инверсный слой на поверхности КРТ p -типа проводимости. Поначалу к этому относились лишь как к побочному эффекту, затрудняющему применение НИО в технологии КРТ. Однако в 1981 г. этот „побочный эффект“ был запатентован в качестве метода создания p – n -перехода [13]. Были проведены исследования зависимости протяженности области инверсии от энергии ионов, плотности тока и времени облучения, и было установлено, что эта глубина многократно превышает величину пробега ионов и может достигать сотен микрометров. Зависимость протяженности области инверсии от плотности тока ионов была близка к корневой, а от времени облучения — к линейной. Формирование p – n -перехода (т.е. факт инверсии) подтверждалось возникновением типичной диодной вольт-амперной характеристики (ВАХ).

В 1985 г. метод получил свое развитие в патенте [14], где были использованы одновременно эффекты травления и инверсии типа проводимости для создания на основе КРТ фотодиодов, сопряженных с кремниевым устройством считывания сигнала.

Таблица 1. Параметры ионно-лучевого травления при исследовании эффекта инверсии типа проводимости в КРТ

Энергия ионов, эВ	Плотность тока, мА/см ²	Время, мин	Температура держателя	Ссылка
500–2000	0.2–1		Водяное охлаждение	[16]
100–150	0.5–0.8		50°С	[17]
1200–1800	0.06–0.32	1–30	Без охлаждения	[18]
60–800	0.05–0.20	20	Без охлаждения	[19]
750	0.3–1	30	50°С	[20]
700	0.14, 0.54	0.25–10	Водяное охлаждение	[21,22]
1800	0.05	2		[23]

В 1987 г. появилась публикация по более детальному исследованию инверсии в КРТ при ИЛТ [15]. В этой работе исследовалось образование p – n -переходов при бомбардировке КРТ ионами аргона с энергией 1 кэВ и дозами от 10^{12} до 10^{14} см^{-2} . Экспериментальная зависимость числа аннигилировавших вакансий (акцепторов) $V_m N_a$, где V_m — объем инвертированного материала, N_a — концентрация акцепторов, от дозы облучения была линейной. Формирование p – n -переходов подтверждалось данными электронной микроскопии в режиме измерения тока, наведенного электронным лучом (ТНЭЛ).

В работе [16] эффект инверсии типа проводимости исследовался не только на монокристаллах и эпитаксиальных слоях КРТ, но и на кристаллах HgMnTe и HgZnTe (замещение атомов Cd атомами Mn и Zn в решетке имеет целью усилить слабую химическую связь Hg – Te и получить более стабильный материал). Параметры пучка ионов аргона, использованного в этих экспериментах, приведены в табл. 1. Было установлено, что протяженность области инверсии уменьшается в ряду HgCdTe – HgMnTe – HgZnTe , а также с увеличением концентрации акцепторов в исходном материале. Отмечалось, что в случае HgZnTe инверсия имела место лишь при использовании материала с относительно низкой исходной концентрацией акцепторов ($< 5 \cdot 10^{16}$ см^{-3}). Параметры материала после ИЛТ были аналогичны параметрам, получаемым в результате термического отжига (так, концентрация электронов после ИЛТ составляла, независимо от предыстории образца, $3 \cdot 10^{15}$ см^{-3} при $T = 77$ К).

Аналогичные выводы были сделаны и в работе [24], где исследовалось влияние ИЛТ на твердые растворы $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с $x = 0.15$. Свойства обработанного материала практически не зависели от параметров обработки. Области инверсии в HgZnTe оказались меньше, чем в КРТ при тех же условиях ИЛТ, что указывает, по мнению авторов, на более высокую стабильность связей в цинксодержашем твердом растворе.

Весьма детальное исследование инверсии в КРТ, подвергнутом ИЛТ, было проведено в работе [17]. Изучались результаты воздействия коллимированного пучка нейтрализованных ионов аргона с параметрами, приведенными в табл. 1, на монокристаллы КРТ, полученные твердотельной рекристаллизацией. Такие кристаллы с $0.2 < x < 0.3$ имели как p -тип (при 77 К концентрация дырок $p = (0.6-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu_p = 400-800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), так и n -тип проводимости. В последнем случае воздействию подвергались как обычные по параметрам образцы (при 77 К концентрация электронов $n = (0.5-2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu_n = (1-2) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), так и специально отобранные кристаллы с высокой степенью компенсации ($\mu_n < 6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Было установлено, что в образцах p -типа проводимости ИЛТ приводит к образованию n -слоя толщиной более 10 мкм. Этот слой был неоднороден по своим характеристикам: концентрация электронов n в приповерхностной области (1–2 мкм толщиной) на порядок превышала величину n в глубине инверсного слоя, равную $(1-4) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. На этом основании был сделан вывод о том, что сам образующийся в результате ИЛТ n -слой содержит: а) приповерхностную область, где доминируют эффекты радиационного воздействия ионов, и б) „объемную“ область, где эффект инверсии проявляется в „чистом“ виде.

Инверсия типа проводимости в эпитаксиальных слоях КРТ p -типа, подвергнутых ИЛТ, исследовалась в работе [25]. Слои были выращены жидкофазной эпитаксией (ЖФЭ) из растворов, обогащенных теллуrom, и имели состав с $x = 0.2-0.6$, концентрацию нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d = (5-400) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Толщина слоев составляла ~ 30 мкм. Они были подвергнуты ИЛТ ионами Ag^+ с энергией 1.2 кэВ и дозами от 10^{16} до 10^{18} см^{-2} .

Было обнаружено, что в образцах с $x \approx 0.2$ ИЛТ приводило к инверсии проводимости приповерхностного слоя в n -тип на глубины до нескольких десятков микрометров. Глубина залегания $p-n$ -перехода h нелинейно возрастала с увеличением дозы облучения и уменьшалась с увеличением $N_a - N_d$. Полученный в результате инверсии n -слой был неоднородным, как следовало из профилей распределения электронов в эпитаксиальных слоях по глубине d после ИЛТ. Типичные профили распределения концентраций электронов (n) и дырок (p) для двух образцов с разной исходной величиной $N_a - N_d$ представлены на рис. 1. Эти зависимости были получены в результате расчета „дифференциальных“ (в сравленном слое) значений коэффициента Холла R_H по гладким кривым, аппроксимирующим экспериментальные значения. Видно, что n вначале линейно убывает от поверхности, а далее имеет постоянное значение вплоть до фронта инверсии, т.е. ИЛТ приводит к образованию n^+-n-p -структуры. Толщина переходной области убывания n у поверхности могла достигать 2 мкм. При ИЛТ образцов с $N_a - N_d \geq 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ глубина области

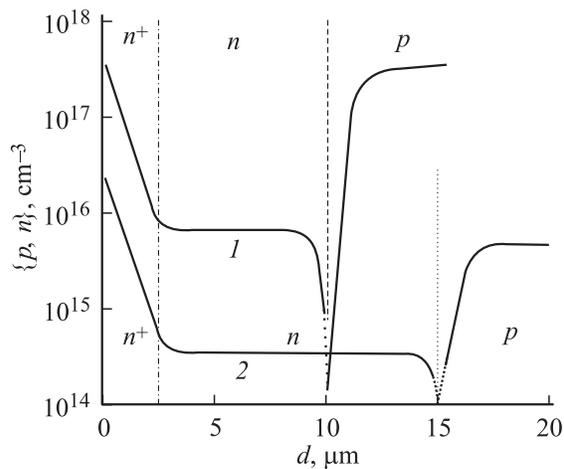


Рис. 1. Распределение носителей заряда по глубине эпитаксиальных слоев КРТ, подвергнутых ИЛТ. $N_a - N_d, \text{ см}^{-3}$: 1 — $2 \cdot 10^{17}$, 2 — $5 \cdot 10^{15}$ [25]. Видно образование в результате ИЛТ трехслойной $n^+ - n - p$ -структуры.

инверсии независимо от дозы облучения не превышала 0.5 мкм. Такая же тонкая (< 0.5 мкм) инверсионная область образовывалась в результате ИЛТ эпитаксиальных слоев составов с $x > 0.2$ (исследовались образцы с $x = 0.30, 0.45, 0.51$ и $0.58, N_a - N_d = (2-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); инверсии на большие глубины в этих сплавах не было.

Приведенные результаты были позже подтверждены теми же авторами в работе [18]. В [18] для ИЛТ использовались образцы p -типа проводимости с исходными параметрами, аналогичными приведенным выше, а также образцы n -типа с исходной концентрацией электронов при 77 К $n = (1-6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, полученные в результате послеростового отжига в насыщенных парах ртути при 250°C . ИЛТ осуществлялось пучком ионов Ag^+ с параметрами, указанными в табл. 1.

Вновь из всех исследованных составов ($x = 0.20-0.60$) инверсия типа проводимости наблюдалась только для образцов с $x = 0.20-0.24$ и $N_a - N_d \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Глубина области инверсии h была пропорциональна квадратному корню из времени обработки t и обратно пропорциональна $(N_a - N_d)^{1/2}$. Эти зависимости представлены на рис. 2 (точки 1) и рис. 3 соответственно. Зависимости h от состава твердого раствора в данном случае обнаружено не было.

Зависимость от состава, однако, была обнаружена в еще более поздней работе этих авторов [19]. Был исследован эффект инверсии типа проводимости в эпитаксиальных слоях КРТ с $0.28 \leq x \leq 0.55$ и $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ различных составов при ИЛТ пучком нейтрализованных ионов Ag с энергией от 60 до 800 эВ и плотностью тока от 0.05 до $0.2 \text{ мА}/\text{см}^2$ (см. табл. 1). Время обработки составляло 20 мин. Инверсия в n -тип наблюдалась только для составов с $x \leq 0.39$. Зависимость h от состава твердого раствора (от x) для образцов КРТ, обработанных ионами в одном и том же режиме, приведена на рис. 4.

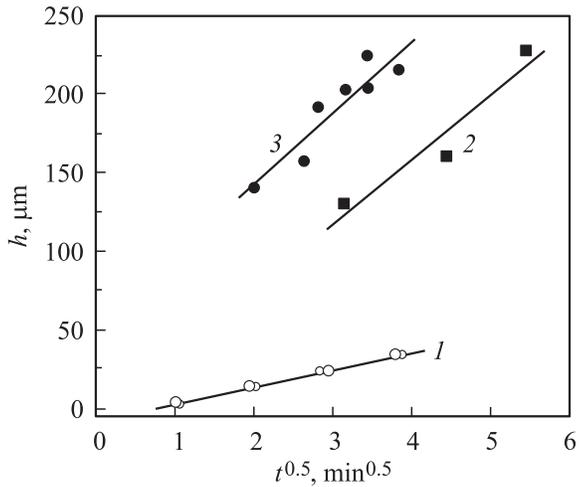


Рис. 2. Зависимость глубины области инверсии (h) от времени НИО (t): 1 — ИЛТ эпитаксиальных слоев КРТ, $x = 0.22$, $N_a - N_d = 7.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [18]; 2 — ИЛТ монокристаллов КРТ, $x = 0.22$, величина h приведена к значению $N_a - N_d = 1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [20]; 3 — плазменное травление монокристаллов КРТ, $x = 0.21$, $N_a - N_d = 1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [26]. Сплошные линии — линейная аппроксимация экспериментальных зависимостей.

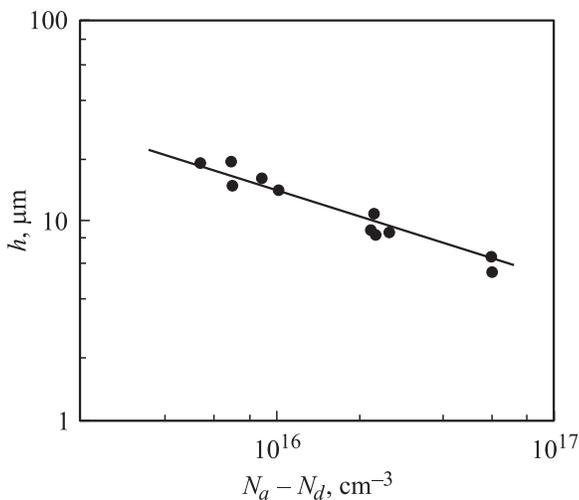


Рис. 3. Зависимость глубины области инверсии в результате ИЛТ от величины $N_a - N_d$ в исходных образцах [18].

Поскольку в экспериментах использовались образцы с разной исходной величиной $N_a - N_d$, а в работе [18] было установлено, что величина h обратно пропорциональна $(N_a - N_d)^{1/2}$, то по оси ординат отложено произведение h на $(N_a - N_d)^{1/2}$. Из рис. 4 видно, что имеет место убывание величины $L = h(N_a - N_d)^{1/2}$ с возрастанием x . Например, для величины $N_a - N_d = 1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ зависимость h от x будет описываться эмпирической формулой

$$h [\text{мкм}] \approx 6.32 + 2.48 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{x}{0.036}\right). \quad (1)$$

Для $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ явной зависимости h ни от x и y , ни от E_g не наблюдалось. Величина h для указанных режимов лежала в диапазоне 7–15 мкм.

Сопоставляя результаты работы [19] с данными своих более ранних работ [18,25], авторы [19] сделали вывод о том, что для возникновения эффекта инверсии в КРТ с $x \geq 0.28$ критичным является заряд, переносимый ионами. При облучении полупроводника заряженными ионами на поверхности образцов создается заряженный слой. В случае узкощелевого полупроводника, каковым является твердый раствор КРТ с $x \approx 0.2$, этот заряд компенсируется собственными носителями, концентрация которых n_i в этих материалах при температуре обработки весьма велика. В материале с большим x , а значит и с большой E_g , концентрация n_i уже существенно меньше и недостаточна для компенсации заряда вблизи поверхности. Накапливающийся заряд препятствует дальнейшему распылению поверхности и замедляет ход процессов, ответственных за инверсию типа проводимости. При $x > 0.5$ уменьшение содержания ртути в материале приводит к тому, что обработка пучком даже нейтрализованных ионов, когда заряда на поверхности нет, инверсии не дает.

Для определения точной формы создаваемого при ИЛТ p - n -перехода, что может дать ответ на вопрос о характере процессов, ответственных за его формирование, в работе [20] было предпринято детальное исследование p - n -переходов методом ТНЭЛ. Для этого использовались монокристаллы КРТ с $x = 0.21$, выращенные модифицированным методом Бриджмена. Кристаллы с концентрацией дырок $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью от 250 до $700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ подвергались воздействию нейтрализованным пучком ионов аргона с параметрами, приведенными в табл. 1.

Данные ТНЭЛ показали, что формирующиеся в результате ИЛТ p - n -переходы имели „диффузионную“ форму, при которой n -область формировалась также под краями маски, использовавшейся при ИЛТ. Использо-

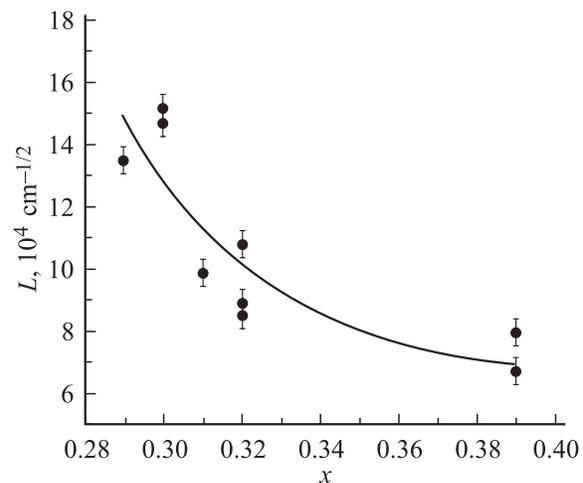


Рис. 4. Зависимость $L = h(N_a - N_d)^{1/2}$ от состава для образцов КРТ [19]. Сплошная линия — аппроксимация соотношением (1).

вание длительных (десять минут) времен облучения монокристаллов позволило инвертировать тип проводимости материала на большую глубину и создавать таким образом сверхглубокие $p-n$ -переходы. Так, на рис. 2 (точки 2) приведены данные [20] по формированию $p-n$ -переходов в КРТ с $x = 0.22$ при ИЛТ с плотностью тока 0.6 мА/см^2 . Исходная концентрация дырок в этом образце составляла $p = 3.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; для наглядности глубины залегания $p-n$ -переходов на рисунке приведены к исходной концентрации дырок $p = 1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, аналогично методике работы [19]. Реальная величина глубины залегания $p-n$ -перехода при ИЛТ в течение 30 мин составила для этого образца 385 мкм. Исследование электрических параметров инвертированных слоев показало, что концентрация электронов в приповерхностной области толщиной $\sim 10 \text{ мкм}$ в ~ 3 раза превышала „объемную“, которая, как показали измерения, оставалась однородной вплоть до достижения послойным стравливанием самого $p-n$ -перехода. При исследовании деградации созданных $p-n$ -переходов авторы обнаружили, что положение и форма переходов не менялись с течением времени, по крайней мере в течение нескольких месяцев.

Детальные исследования глубины и латерального распространения $p-n$ -перехода, формирующегося при ИЛТ, были предприняты также в работах [21,22]. В данном случае были использованы эпитаксиальные слои КРТ с $x = 0.21-0.33$, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках $CdZnTe$ при температуре 195°C . После окончания процесса роста на поверхности эпитаксиальных слоев при температуре 250°C *in situ* выращивались пассивирующие слои $CdTe$. Образовавшиеся структуры отжигались далее в вакууме при температуре 250°C в течение 24 и 325°C в течение 1.5 ч для получения слоев с различной концентрацией вакансий (акцепторов). Полученные концентрации находились в диапазоне $(1-11) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Затем на этих образцах методом ИЛТ вытравливались полоски длиной 3 мм и шириной 40–60 мкм. Параметры облучения приведены в табл. 1. Ионы попадали на поверхность образцов под углом 45° .

Положение $p-n$ -перехода и его латеральное распространение определялось методом ТНЭЛ. Было установлено, что при глубине области инверсии менее 10 мкм размер области был пропорционален току ионов и времени обработки и обратно пропорционален концентрации вакансий в исходных образцах. При сравнении областей инверсии для образцов с $x \approx 0.21$ и 0.31 было установлено, что в последнем случае протяженность инвертированного слоя была больше [21]. Что касается латерального распространения $p-n$ -перехода — было показано, что отношение латерального размера к глубине залегания перехода для всех образцов составило 0.5.

Инверсия типа проводимости в эпитаксиальных слоях КРТ, выращенных методом МЛЭ, также исследовалась в работе [27]. Слои с $x = 0.23$ были выращены на подложках $GaAs$ с буферным слоем $CdTe$ толщиной 4.5 мкм.

Особенностью этих слоев являлось наличие на их поверхности широкозонной области с градиентным увеличением содержания кадмия к поверхности до $x = 0.35$. ИЛТ таких слоев ионами аргона с энергией $E = 500 \text{ эВ}$ и плотностью тока $j = 0.3 \text{ мА/см}^2$ длительностью 12 мин приводило к инверсии типа проводимости с p на n на глубину 5 мкм. После удаления широкозонной области ИЛТ приводило к инверсии типа проводимости на всю толщину эпитаксиального слоя, что говорит об уменьшении скорости инверсии с возрастанием x .

Особое место занимает работа, в которой была исследована температурная стабильность $p-n$ -структур, созданных методом ИЛТ [23]. Ее результаты позволяют оценить возможность конверсии проводимости КРТ, уже инвертированной в n -тип при помощи НИО, обратно в p -тип. В работе использовались монокристаллы КРТ с $x = 0.205$ с концентрацией дырок при 77 К $p = 5.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Эти кристаллы в течение 2 мин подвергались ИЛТ пучком нейтрализованных ионов аргона с $E = 1.8 \text{ кэВ}$ и $j = 0.05 \text{ мА/см}^2$. После характеризации инвертированного материала пластины КРТ разрезались на образцы размером $1 \times 1 \text{ см}^2$, которые далее отжигались при 85, 120 и 160°C в течение 1, 2 и 4 ч. Изменение свойств образцов контролировалось по измерению R_H при 77 К в магнитных полях от 0.5 до 1.5 Тл.

Измерения показали, что после ИЛТ в образце формировалась трехслойная n^+-n-p -структура, причем общая толщина n -слоя составляла величину $\sim 10 \text{ мкм}$. Верхний приповерхностный слой толщиной до 2 мкм характеризовался относительно высокой концентрацией электронов и низкой их подвижностью. В „объеме“ n -слоя концентрация электронов составляла $(4-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Как показали измерения, отжиг такой структуры при 85°C в течение 4 ч не изменял ее свойства, однако отжиг при 160°C в течение 2 ч не только приводил к исчезновению n -слоя, но и изменял свойства самой исходной матрицы кристалла p -типа проводимости. Отжиг при промежуточной температуре 120°C показал, что с увеличением времени отжига толщина n -слоя, сформировавшегося в результате ИЛТ, уменьшалась. Таким образом, была показана обратимость процессов, происходящих при ИЛТ КРТ, которая достигалась термическим отжигом. Существенным было лишь отличие во временах, требуемых для инверсии проводимости в n -тип при помощи ИЛТ и обратно в p -тип при помощи отжига. Второе время было гораздо больше, что свидетельствует о существенно меньшей скорости процессов, протекающих при термическом отжиге КРТ по сравнению с теми, что происходят при НИО этого материала.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что ИЛТ КРТ с $x \leq 0.39$ в общем случае приводит к инверсии типа проводимости приповерхностного слоя на толщину, определяемую составом твердого раствора и концентрацией нескомпенсированных акцепторов в нем, а также плотностью тока ионов и временем обработки. Абсолютные значения глубин в каждом случае зависят,

Таблица 2. Параметры плазменного травления при исследовании эффекта инверсии типа проводимости при НИО КРТ

Тип плазмы	Давление в камере, Торр	Смещение, кВ	Температура держателя	Ссылка
Ar, H ₂		0	Водяное охлаждение	[28]
Ar, H ₂ , CH ₄	0.05	0.3	40°С	[26]
H ₂ + CH ₄	0.41	0.18	18°С	[29]
Hg	0.0008–0.003	0.6–3.0	50°С	[30]

по-видимому, от предыстории образцов. Зависимости глубины области инверсии от энергии ионов ни в одной из работ обнаружено не было. Инвертированный в *n*-тип проводимости материал мог быть конвертирован обратно в *p*-тип термическим отжигом.

2.2. Плазменное травление КРТ

Плазменное травление (ПТ) является альтернативой ИЛТ. Считается, что первое оказывает более мягкое воздействие на материал, поскольку сверхмалая энергия ионов и электронов в плазме (порядка десятков электронвольт и менее) позволяет избежать генерации радиационных дефектов, а химически активные газы плазмы могут насыщать оборванные связи на поверхности. Для сухого травления КРТ обычно используют плазму инертных газов (чаще всего аргона), водорода или смеси водорода и метана.

Влияние травления водородной и аргоновой плазмой на свойства КРТ исследовалось, например, в работе [28]. Использовались монокристаллы КРТ *p*-типа проводимости с $x = 0.22–0.25$ и $N_a - N_d = (4–9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Обработка в плазме осуществлялась в высоковакуумной камере при 300 К с плотностью тока высокочастотного (40.56 МГц) разряда $4–10 \text{ мкА/см}^2$ в течение 5–60 мин, при этом никакого напряжения на обрабатываемые образцы не прикладывалось (см. табл. 2). В результате авторы наблюдали формирование инверсного слоя толщиной до 50–100 мкм. Профили распределения носителей заряда по глубине имели вид, характерный для $n^+ - n - p$ -структуры. „Объемный“ *n*-слой характеризовался низкой концентрацией электронов и их высокой подвижностью. В случае использования плазмы с плотностью тока менее 4 мкА/см^2 формирования *n*-слоя не происходило.

Результаты по формированию *n*-слоев были одинаковыми после обработки в водородной и аргоновой плазме, из чего авторы [28] сделали вывод о том, что инверсия типа проводимости обусловлена только радиационным воздействием плазмы, и роль водорода как химически активной примеси при ПТ КРТ не проявилась.

Плазменное травление КРТ исследовалось также в работе [26]. Использовались монокристаллы с $x = 0.21$ и 0.28, выращенные модифицированным методом Бриджмена. Концентрация дырок *p* в них составляла $(5–10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $300–600 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. ПТ осуществлялось в реакторе с высокочастотным (ВЧ)

генератором, работавшим на частоте 13.56 МГц, в плазме аргона и смеси водорода с метаном. Параметры ПТ, использованные в этой работе, приведены в табл. 2.

Было обнаружено, что при воздействии на поверхность КРТ водорода и метана формирование инверсного слоя происходило при использовании как чистых газов, так и их смеси в любой пропорции. Увеличение парциального давления метана в камере, однако, уменьшало глубину залегания *p–n*-перехода.

При использовании аргоновой плазмы толщина стравленного слоя линейно возрастала с увеличением времени травления *t* и с увеличением мощности ВЧ разряда, в то время как глубина залегания *p–n*-перехода была пропорциональна $t^{0.52}$ и практически не зависела от мощности. На рис. 2 (точки 3) представлена полученная авторами зависимость $h(t)$ для образца с $x = 0.21$ и $p = 1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. ПТ происходило при давлении аргона в камере 0.05 Торр, мощности разряда 180 Вт и постоянном смещении 300 В.

Толщины стравленных слоев и глубины залегания *p–n*-переходов при использовании различных газов приведены в табл. 3. Из полученных данных авторы сделали заключение, что образование *p–n*-перехода в их экспериментах было вызвано именно физическим фактором воздействия на поверхность КРТ (столкновениями ионов плазмы с атомами решетки) и, таким образом, процесс был аналогичен тому, что происходит при ИЛТ КРТ.

Авторы работы [29] для своих экспериментов по ПТ КРТ использовали слои, выращенные методом ЖФЭ. Образцы с $x = 0.31$, толщиной $\sim 20 \text{ мкм}$, $N_a - N_d = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ подвергались травлению в смеси водорода и метана в режиме, указанном в табл. 2. Формирование инверсного слоя определялось по данным измерений тока, наведенного лазерным лучом (ТНЛЛ) при послойном ХТ обработанных слоев. Было установлено, что ПТ в указанном режиме в течение 1 мин приводило к

Таблица 3. Результаты плазменного травления КРТ ($x \approx 0.21$) в плазме чистых аргона, водорода и метана [26]

Параметр	Ar	H ₂	CH ₄
Глубина травления, мкм	5.2	2.5	0.8
Глубина залегания <i>p–n</i> -перехода, мкм	203	85	10

Примечание. Время травления 10 мин, давление 0.05 Торр, мощность разряда 180 Вт.

стравливаю ~ 0.2 мкм материала с поверхности слоя и образованию p - n -перехода на глубине ~ 1.5 мкм.

ПТ в аналогичных условиях было также проведено на слоях с $x = 0.30$ и $N_a - N_d = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [31]. Формирование p - n -перехода также контролировалось методом ТНЛЛ на сколе образца. Исследовались как глубина залегания, так и латеральное распространение p - n -перехода. При использовании режимов ПТ, указанных в [29], обработка поверхности в течение 90 с приводила к стравливанию слоя толщиной 0.2 мкм и формированию p - n -перехода на глубине 1.5 мкм при его латеральном распространении менее 1 мкм. Обработка длительностью 1 ч приводила к стравливанию 10 мкм материала с поверхности при глубине p - n -перехода 90 мкм и латеральном распространении его ~ 33 мкм.

С использованием ПТ в смеси водорода и метана p - n -переходы также создавались на эпитаксиальных слоях с $x = 0.32$, выращенных ЖФЭ [32,33].

Интересными представляются результаты по ПТ КРТ в высокочастотном мерцающем разряде ртутной плазмы [30]. Монокристаллы КРТ с $x = 0.20$ – 0.22 и $x = 0.27$ подвергались ПТ при давлении паров ртути в камере от $8 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ Торр и при смещении от 0.6 до 3 кВ. В результате ПТ КРТ как p -, так и n -типа проводимости наблюдалось формирование поверхностного n^+ -слоя толщиной до 2.5 мкм. В слоях с исходным p -типом проводимости кроме того наблюдалась инверсия на большую глубину. Так, ПТ КРТ с $x = 0.2$ и $p = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при смещении 1.5 кВ в течение 5 мин приводило к формированию p - n -перехода на глубине ~ 250 мкм. Столь высокую скорость инверсии, существенно превышающую скорость инверсии при травлении КРТ ионами аргона, авторы приписали дополнительному пересыщению поверхности КРТ ртутью из плазмы.

Таким образом, эффект инверсии типа проводимости при ПТ КРТ оказался схожим с тем, что наблюдается при ИЛТ. Химические свойства используемой плазмы при такой обработке не проявлялись. Глубина области инверсии зависит от предыстории образца и параметров процесса (типа плазмы, времени, давления, мощности т.п.).

3. Свойства инвертированных слоев

Для понимания механизмов инверсии типа проводимости и возможностей метода НИО при создании фотоприемников необходимо знание параметров материала, формирующегося в результате обработки. В КРТ, подвергнутом НИО, такие параметры определялись по измерениям коэффициента Холла R_H и подвижности при послыйном ХТ, измерениям вольт-фарядных характеристик (ВФХ) МДП структур, сформированных на инвертированном слое, и т.п.

Известно, что в общем случае ионная обработка полупроводников вызывает появление радиационных дефектов, которые могут отрицательно влиять на параметры

материала. Так, для метода ионной имплантации характерно создание высокодефектных приповерхностных слоев с очень высокой концентрацией носителей, низкой подвижностью и малыми временами жизни. При исследовании тонких поверхностных слоев КРТ, подвергнутых НИО, также наблюдалось ухудшение параметров материала. В частности, в работе [34] было показано, что облуживание монокристаллов КРТ n -типа проводимости с $x = 0.27$ ионами аргона с $E = 500$ эВ и $j = 0.3 \text{ мА/см}^2$ в течение 80 мин приводило к деградации параметров на глубины до нескольких микрометров. Концентрация электронов в приповерхностном слое толщиной до 1 мкм возрастала с $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в исходном кристалле до $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в обработанном. При этом наблюдалось уменьшение времени жизни носителей почти на порядок и увеличение скорости поверхностной рекомбинации почти в 20 раз.

Картина, однако, менялась при удалении от поверхности в глубь инвертированного слоя. Первые же измерения концентрации электронов в инвертированных НИО слоях показали, что эти значения были на несколько порядков ниже получаемых при создании p - n -переходов методом ионной имплантации. Для КРТ с $x \approx 0.2$ концентрация электронов при 77 К составила $n = 1.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $\sim 9.6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [13]. Аналогичные характеристики материала наблюдались при исследовании ВФХ МДП структур на основе монокристаллов КРТ с $0.2 < x < 0.3$ [17]. Структуры формировались выращиванием слоя CdS толщиной 100–200 Å с последующим напылением слоя ZnS толщиной 3000 Å. ВФХ снимались при $T = 77$ К на частоте 1 МГц. Измерения показали, что НИО КРТ как p -, так и n -типа проводимости приводила к формированию слоев n -типа с наличием двух подслоев. Концентрация электронов в первом, приповерхностном, n -слое толщиной 1–5 мкм составляла $(2-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и была в 2–10 раз больше, чем n в „объемном“ слое, лежащем под ним. Подвижность носителей в „объемных“ слоях, $\sim (1-4) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, и температурная зависимость подвижности были характерными для некомпенсированного материала. В кристаллах с исходным n -типом проводимости было установлено, что для слабо компенсированных образцов после ИЛТ в области насыщения R_H характерным является небольшое увеличение концентрации электронов n , а также подвижности μ_n . ИЛТ сильно компенсированных образцов приводило к значительному увеличению μ_n . Авторы также отмечали, что низкотемпературный отжиг образцов (75°C) после ИЛТ приводил к характеристикам поверхностного слоя к характеристикам „объемного“ инвертированного слоя, „залечивая“, по-видимому, радиационные дефекты.

Электрические свойства эпитаксиальных слоев КРТ с $x \approx 0.2$ как p -, так и n -типа проводимости, подвергнутых ИЛТ, подробно исследовались в работах [18,25]. Измерения R_H и проводимости σ при 77 К показали, что в результате ИЛТ происходит переход от свойств

Таблица 4. Электрические свойства эпитаксиальных слоев КРТ, подвергнутых ионно-лучевому травлению, при 77 К [18]

Образец	x	Параметры образца до ИЛТ		Параметры образца после ИЛТ		
		$N_a - N_d, \text{см}^{-3}$	$\mu_p, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$n, \text{см}^{-3}$	$\mu_n, 10^5 \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\tau, \text{мкс}$
1	0.21	$2.1 \cdot 10^{17}$	200	$1.2 \cdot 10^{15}$	2.1	0.49
2	0.23	$5.9 \cdot 10^{15}$	490	$3.5 \cdot 10^{14}$	1.5	1.80
3	0.22	$5.9 \cdot 10^{15}$	510	$8.3 \cdot 10^{14}$	1.3	0.40
4	0.22	$4.8 \cdot 10^{15}$	440	$6.7 \cdot 10^{14}$	2.2	0.55
5	0.22	$9.2 \cdot 10^{15}$	400	$9.6 \cdot 10^{14}$	1.7	0.63
6	0.21	$2.6 \cdot 10^{16}$	240	$1.2 \cdot 10^{15}$	2.1	0.49
7	0.23	$2.0 \cdot 10^{16}$	470	$5.0 \cdot 10^{14}$	2.1	2.30
8	0.23	$1.0 \cdot 10^{16}$	320	$1.5 \cdot 10^{15}$	1.2	0.55
9	0.20	$4.5 \cdot 10^{15}$	550	$1.6 \cdot 10^{14}$	1.7	1.00
10	0.23	$6.0 \cdot 10^{15}$	500	$3.5 \cdot 10^{14}$	1.8	1.20

„классического“ p -материала к свойствам „классического“ n -материала (см. рис. 5). Этот же рис. 5 иллюстрирует изменения, вызванные ИЛТ в образцах КРТ исходного n -типа проводимости. На рис. 5, b показано, что подвижность электронов в исследуемом образце до ИЛТ была на уровне $\mu_n \approx 1 \cdot 10^5 \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а ее температурная зависимость имела максимум при 100 К. Это означает, что исследуемый образец был сильно компенсированным. ИЛТ приводит к резкому увеличению μ_n до $8 \cdot 10^5 \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 4.2 \text{К}$, причем вид кривой, описывающей температурную зависимость μ_n , вновь становится „классическим“. При этом величина n в образце возросла только в ~ 2 раза. Это свидетельствует о том, что ИЛТ снижает степень компенсации материала.

Результаты изменения свойств материала, вызванных ИЛТ в образцах с изначальной проводимостью p -типа, представлены в табл. 4. Из таблицы видно, что материал n -типа, формирующийся в результате ИЛТ, имел при 77 К низкую концентрацию электронов, $(3-15) \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$, и высокую подвижность, не менее $10^5 \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Время жизни носителей, определенное по релаксации фотопроводимости, τ также было достаточно большим: лучший образец с $x = 0.23$ показал значение 2.3 мкс при 77 К. Авторами [18] также было установлено, что величина n в инвертированном материале изменялась в зависимости от значения $N_a - N_d$ в исходных образцах. Взаимосвязь между этими величинами представлена на рис. 6 (точки 1). Позже такая взаимосвязь наблюдалась и для эпитаксиальных слоев КРТ с большим содержанием кадмия [19]. Так, в табл. 5 представлены некоторые результаты измерения электрических параметров эпитаксиальных слоев КРТ с $0.28 \leq x \leq 0.55$, обработанных ионами с $E = 400 \text{эВ}$ при $j = 0.1 \text{мА}/\text{см}^2$. Низкая концентрация n и высокая подвижность μ_n при 77 К вновь свидетельствовали о хорошем качестве полученного n -слоя. Очевидно, что данные табл. 5 (точки 2 на рис. 6) подтверждают тенденцию к взаимосвязи между величинами концентрации электронов в образцах после инверсии и $N_a - N_d$ в исходном образце.

Измерения электрических параметров эпитаксиальных слоев $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ в этой же работе также показали низкую концентрацию и высокую подвиж-

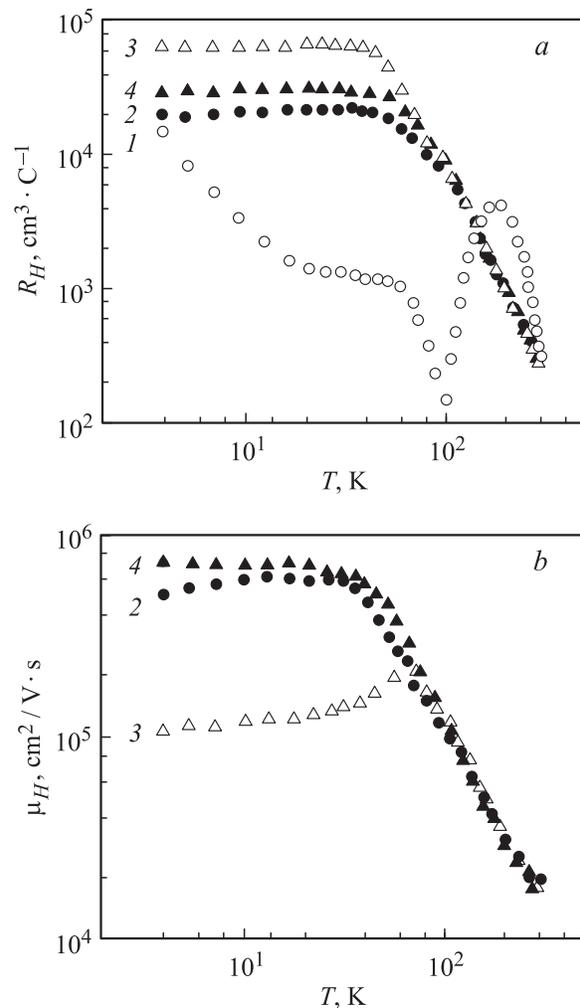


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Холла R_H (а) и холловской подвижности μ_H (б) в образцах КРТ исходного p -типа проводимости до (1) и после (2) ИЛТ, а также n -типа проводимости до (3) и после (4) ИЛТ [18]. Исходная подвижность для образца p -типа не показана.

Таблица 5. Параметры эпитаксиальных слоев КРТ с $x > 0.24$ до и после ионно-лучевого травления [19]

Образец	$E_g, \text{эВ}$ (300 К)	x	Параметры исходных слоев		Параметры слоев после ИЛТ	
			$N_a - N_d, 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$\mu_p, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$n, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	$\mu_n, 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
C1	0.264	0.28	0.80	360	1.0	3.7
C2	0.291	0.30	1.1	420	1.4	6.2
C3	0.304	0.31	0.73	460	0.63	2.1
C4	0.318	0.32	3.2	420	2.7	0.49
C5	0.412	0.39	1.8	250	1.1	1.9
C6	0.412	0.39	2.2	260	0.88	2.0
C7	0.565	0.50	2.1	75	Нет инверсии	
C8	0.594	0.52	2.4	120	» »	
C9	0.637	0.55	2.3	260	» »	

Примечание. Температура измерения: 77 К для образцов C1–C6; 300 К для образцов C7–C9.

ность носителей в инвертированных в n -тип слоях. Типичные значения концентрации при 77 К составляли $\sim 1.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Можно было бы ожидать, что наличие двух подслоев в инвертированном слое — поверхностного и „объемного“ — будет характерным лишь для материала, подвергшегося ИЛТ, но не ПТ, где радиационных нарушений должно быть гораздо меньше. Однако существование двух подслоев было зафиксировано и при ПТ, и даже в случае, когда при травлении на образец не подавалось смещение [28]. Концентрация электронов в приповерхностном подслое, по данным измерений R_H , в этом случае достигала значения 10^{18} см^{-3} (значение, характерное для слоев, подвергшихся ионной имплантации) при $\mu_n \approx 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. В „объемном“ слое концентрация носителей составляла $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $\sim (1-2) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и временах жизни $\sim 1 \text{ мкс}$.

При использовании ИЛТ в экспериментах, где глубина залегания p - n -перехода достигала нескольких со-

тен микрометров [20], также была получена структура с более высокой концентрацией электронов в приповерхностной области и почти в 3 раза меньшей в „объеме“ инвертированного слоя, когда приповерхностный слой толщиной до 10 мкм был удален. Подобная „объемная“ концентрация в n -слое достигала значений $\sim 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $1 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К для монокристаллов КРТ с $x = 0.23$.

Авторами [20] также были предприняты измерения диффузионных длин неосновных носителей тока в p -образцах КРТ с $x = 0.2$ и $N_a - N_d = (3-100) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвергнутых ИЛТ ионами аргона с $E = 750 \text{ эВ}$ в течение 20 мин [35]. Было установлено, что длины диффузии электронов варьировались от 6 до 15 мкм, а время жизни соответственно от 2 до 6 нс. Длины диффузии дырок находились при этом в интервале 20–65 мкм при времени жизни 1–10 мкс и в отдельных образцах были близкими к максимально возможному согласно теоретическому расчету величинам.

Оценки концентрации носителей в инвертированных при помощи НИО слоях КРТ были сделаны также при помощи измерения сигнала ТНЛЛ [29]. Для этого проводились измерения интенсивности сигнала ТНЛЛ при последнем химическом травлении инвертированного в результате плазменного травления слоя КРТ, причем первый шаг травления составлял 0.1 мкм, а последующие шаги измерения ТНЛЛ проводились через каждые 0.5 мкм. Как показали измерения, толщина всего n -слоя составляла 1.6 мкм. Интенсивность сигнала ТНЛЛ падала почти в 2 раза уже после первого шага травления, что указывало на существование тонкого (менее 0.1 мкм) слоя с высокой концентрацией электронов на поверхности КРТ, подвергнутой ПТ. Затем было проведено моделирование зависимости интенсивности сигнала ТНЛЛ от толщины стравленного слоя. Наилучшее согласие расчетной кривой и экспериментальных данных было достигнуто при использовании в расчете приближения однородного распределения концентрации электронов в инвертированном слое с величинами $n = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_n = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

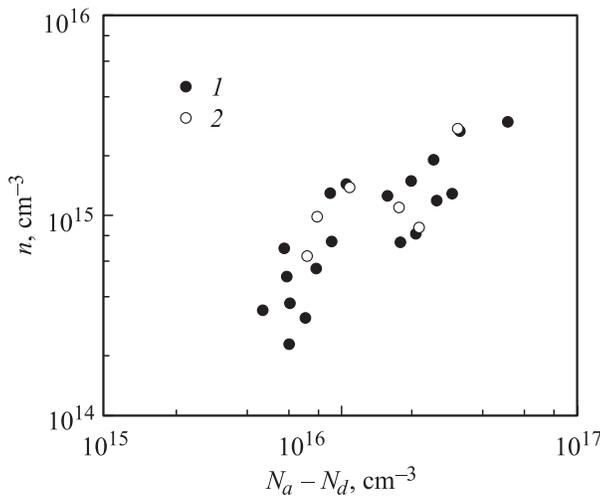


Рис. 6. Связь концентрации электронов n при 77 К в инвертированных эпитаксиальных слоях с величиной $N_a - N_d$ в исходных образцах разных составов: 1 — $x = 0.20-0.24$ [18]; 2 — $x > 0.24$ [19].

Подробные измерения электрических параметров КРТ, подвергнутого ПТ, были проведены в работе [36]. Эпитаксиальные слои КРТ с $x = 0.3$ толщиной 10 мкм были выращены методом ЖФЭ на подложках CdZnTe. Эпитаксиальные слои, имевшие после роста концентрацию дырок $p \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвергались ПТ в течение 2 мин в смеси водорода и метана ($\text{H}_2:\text{CH}_4 \quad 5:1$) при мощности разряда 100 Вт при давлении 500 мТорр. В результате, по данным измерения сигнала ТНЛЛ, проводимость была инвертирована в n -тип на глубину ~ 2 мкм.

На полученных структурах измерялись температурные зависимости коэффициента Холла R_H и проводимости σ в диапазоне температур от 30 до 400 К и магнитных полях от 0 до 12 Тл, и из полученных данных для n - p -структур рассчитывались значения n и μ_n в отдельно взятых слоях. Величина n в „объеме“ инвертированного слоя оказалась равной $\sim (1-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а μ_n — на уровне $4 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К. Температурная зависимость μ_n подчинялась закону $T^{3/2}$. Слойевая концентрация электронов в тонком приповерхностном слое при этом была достаточно высокой ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$), что указывало на высокую плотность дефектов, характерную для нарушенной поверхности. Эти выводы были подтверждены позднее на образцах с $x = 0.23$ и 0.31 в работе [37], где было показано, что значения n и μ_n в приповерхностных слоях КРТ, подвергнутого ПТ, одинаковы для образцов с разным x и очень слабо зависят от температуры вплоть до 20 К.

Свойства КРТ, подвергнутого ПТ, также изучались на монокристаллах КРТ, обработанных ртутной плазмой [30]. Как уже упоминалось выше, во всех случаях травления авторы этой работы наблюдали формирование приповерхностного n^+ -слоя. По данным измерений интенсивности отражения рентгеновских лучей было установлено наличие существенных структурных нарушений в приповерхностном слое, толщина которого зависела от смещения, прикладываемого к образцу во время ПТ. При смещении 2.4 кВ толщина n^+ -слоя составляла 2.2 мкм, при 1.2 кВ — 1.7 мкм, при 0.6 кВ — 1.5 мкм. Что касается „объема“ материала, то для образцов с исходным p -типом проводимости характерным было увеличение времени жизни τ после ПТ, а в образцах с исходным n -типом, по данным измерений R_H и σ , при 77 К происходило небольшое увеличение n и существенное — μ_n . Время жизни неосновных носителей в таких образцах после ПТ увеличивалось почти на порядок. Так, для образцов с $x = 0.27$ при 77 К были достигнуты подвижность $\sim 8 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и время жизни ~ 12 мкс.

Обобщая полученные результаты, можно констатировать, что во всех случаях слои n -типа проводимости, полученные при помощи НИО как монокристаллов, так и эпитаксиальных слоев вакансионно-легированного КРТ, характеризуются низкой концентрацией электронов (на уровне 10^{15} см^{-3} и ниже) и их высокой подвижностью. Температурные зависимости n и μ_n типичны

для некомпенсированного материала. В большинстве случаев имеется, предположительно, радиационно-нарушенный приповерхностный слой (толщиной от 0.1 до 10 мкм) с более высокой n и более низкой μ_n .

4. Низкоэнергетичная ионная обработка легированного КРТ

Особый интерес представляют результаты по НИО КРТ, p -тип проводимости в котором обусловлен не вакансиями ртути, а введенными в материал акцепторными примесями. В первом приближении, если считать, как это делали авторы уже первых работ по НИО КРТ, что инверсия типа проводимости в подвергнутых НИО образцах обусловлена заполнением вакансий, в случае легированного акцепторами КРТ, где концентрация вакансий после роста специальным отжигом сводится практически на нет, инверсии вообще происходить не должно. Однако выяснилось, что это не так.

В частности, в работе [31] исследовалось влияние ПТ на эпитаксиальные слои КРТ, легированные As. Слои имели состав с $x = 0.29$ и были выращены газофазной эпитаксией (ГФЭ) на подложках CdTe при температуре 500°C с добавлением элементарного As в источник Hg во время роста. После роста образцы подвергались контролируемому охлаждению, активации введенного As и низкотемпературному отжигу для аннигиляции вакансий. В результате слои имели p -тип проводимости с $p = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, причем отмечалось, что при использованной температуре отжига нелегированные слои КРТ превращались бы в слои n -типа проводимости, поэтому получившийся p -тип приписывался именно введенному As. Затем с поверхности эпитаксиальных слоев методом ХТ удалялся слой толщиной 0.5 мкм, и в слое нанесенного на поверхность фоторезиста формировались окна размером $300 \times 300 \text{ мкм}^2$. После этого эпитаксиальные слои подвергались ПТ в смеси водорода и метана при плотности мощности разряда $0.4 \text{ Вт}/\text{см}^2$ и смещении на образце 180 В. Такая обработка в течение 60 мин приводила к травлению приповерхностного слоя толщиной 3 мкм.

Исследования сигнала ТНЛЛ показали, что при ПТ легированных As слоев происходило формирование p - n -перехода между областями, открытыми для ПТ и оставшимися под маской фоторезиста, причем n -область формировалась на всю толщину эпитаксиального слоя, что было подтверждено измерением сигнала ТНЛЛ при послонном химическом травлении. Для определения параметров полученного n -слоя были проведены измерения интенсивности сигнала ТНЛЛ в зависимости от температуры в диапазоне 80–300 К. Расчетные кривые такой зависимости подгонялись под полученные экспериментальные результаты, а параметром подгонки служила величина концентрации электронов в n -слое. Наилучшее согласие было достигнуто для величины $n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, которая и была принята за искомую концентрацию.

Аналогичные эксперименты были проведены на эпитаксиальных слоях с $x = 0.31$, выращенных тем же методом и также легированных As [38]. Концентрация дырок в образцах составляла $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поверхность образцов подвергалась ХТ, а затем на ней были сформированы окна в маске фоторезиста размером $400 \times 400 \text{ мкм}^2$. Плазменное травление образцов происходило в смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ при давлении 400 мТорр и мощности разряда 90 Вт в течение 30 мин. В результате в окнах с поверхности был удален слой КРТ толщиной 0.75 мкм. Измерения сигнала ТНЛЛ показали формирование p - n -перехода, причем инверсия произошла на всю толщину эпитаксиального слоя, т.е. на глубину более 7 мкм.

Интересно отметить, что один из подвергнутых ПТ образцов был подвергнут затем отжигу в парах ртути при температуре 200°C в течение 17 ч. Как показали измерения сигнала ТНЛЛ, после такого отжига p - n -переход не регистрировался, т.е. отжиг конвертировал проводимость из n -типа обратно в p -тип. Чтобы подтвердить этот факт, на образце, прошедшем ПТ и отжиг, были проведены измерения R_H в магнитных полях до 12 Тл. Эти измерения подтвердили, что электрические параметры образца были однородными по его толщине и совпадали с таковыми для исходных p -образцов с $p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_p = 350 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Таким образом, эффект ПТ (образование p - n -перехода) полностью компенсировался низкотемпературным отжигом в парах ртути.

Исследования эффекта инверсии проводимости КРТ из p -типа в n -тип при ПТ были проведены также на образцах, легированных Au [36]. Эпитаксиальные слои КРТ с $x = 0.3$ толщиной 10 мкм были выращены ЖФЭ на подложках CdZnTe и имели после эпитаксии концентрацию дырок $p \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. ПТ в течение 2 мин в смеси водорода и метана ($5 \text{ H}_2 : 1 \text{ CH}_4$) при мощности разряда 100 Вт и давлении 500 мТорр приводило к формированию n -слоя толщиной $\sim 2 \text{ мкм}$. Концентрация электронов в „объеме“ инвертированного слоя оказалась равной концентрации в вакансионно-легированном КРТ, инвертированном в n -тип при помощи ПТ, т.е. $\sim (1-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В то же время подвижность электронов при 77 К в данном случае была на уровне $6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, т.е. на 50% выше, чем в вакансионно-легированных образцах.

Инверсия при ИЛТ КРТ, легированного As, исследовалась в работе [39]. Использовались варизонные эпитаксиальные слои КРТ, автолегированные As, выращенные методом испарения–конденсации–диффузии на подложках $\text{CdTe}(111)$ при температуре 873 К. После роста слои подвергались *in situ* низкотемпературному изотермическому отжигу в парах ртути для минимизации концентрации вакансий ртути.

По данным масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС) распределение концентрации As по поперечному сечению эпитаксиального слоя КРТ в пределах 10 мкм у его поверхности (там, где состав слоя был

постоянным и соответствовал $x = 0.22$) можно было считать однородным, а концентрация As была равна $1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрация дырок в слое составляла $1.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а их подвижность $410 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Таким образом, был сделан вывод, что p -тип проводимости был обусловлен именно атомами As, а их электрическая активность была 100%-й.

Процесс ИЛТ проводился ионами Ar^+ с $E = 500 \text{ эВ}$ и $j = 0.1 \text{ mA}/\text{см}^2$ при времени обработки 5 мин. В результате измерений R_H и σ было установлено, что ИЛТ в указанном режиме приводит к инверсии из p - в n -тип на глубину не менее 6 мкм. При этом величина n в приповерхностном слое толщиной до 2 мкм составляла $\sim 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а в „объеме“ инвертированного слоя $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т.е. в пределах погрешности измерений соответствовала концентрации As в эпитаксиальном слое до ИЛТ и в то же время более чем на порядок превышала концентрацию электронов, наблюдаемую для подвергнутого НИО вакансионно-легированного КРТ. Эти результаты в целом находятся в хорошем согласии с данными по эффекту НИО легированных As эпитаксиальных слоев КРТ, приведенными в работе [31].

Позднее авторы провели аналогичные исследования на таких же эпитаксиальных слоях, автолегированных Sb [40]. В данном случае концентрация электронов в слое, прошедшем ИЛТ, оказалась меньше, чем концентрация Sb в исходном образце, что было приписано авторами особенностям механизма инверсии в легированном разными примесями материале. Можно отметить, что исходная концентрация дырок в образце, автолегированном Sb, $(6-10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, была выше, чем в образцах, легированных As, $(1.8-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. С учетом этого глубина области инверсии, приведенная к величине $N_a - N_d$ в исходном материале, в обоих случаях была одинаковой и с хорошей точностью совпадала с размерами областей инверсии, полученных НИО в вакансионно-легированном КРТ [41].

Единственной работой по НИО КРТ, предварительного легированного донорной примесью, на сегодняшний день, по-видимому, остается работа [42]. В описываемых в [42] экспериментах воздействию ионов подвергались в том числе и образцы КРТ с $0.20 \leq x \leq 0.22$, легированные индием до концентраций $(5-50) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Перед ИЛТ образцы подвергались термическому отжигу и приводились к p -типу проводимости с $N_a - N_d$ в диапазоне $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Далее образцы облучались пучком нейтрализованных ионов аргона с $E = 1.8 \text{ кэВ}$ и $j = 0.05 - 0.5 \text{ mA}/\text{см}^2$. В результате облучения происходила инверсия проводимости в n -тип, причем концентрация электронов в инвертированных слоях соответствовала концентрации In. По мнению авторов, это служило прямым подтверждением того факта, что величина n в слоях n -типа проводимости, полученных НИО в нелегированном КРТ, определяется концентрацией остаточных доноров.

5. Механизмы инверсии типа проводимости

5.1. Вакансионно-легированный КРТ

Первая модель инверсии типа проводимости была предложена уже в работе [13]. Согласно этой модели, ИЛТ в результате распыления приповерхностного слоя материала приводит к генерации на поверхности кристалла избыточной ртути, которая диффундирует в глубь кристалла. Такие атомы ртути, находясь в междоузлиях и являясь донорами, перекомпенсируют акцепторные дефекты, что и является причиной инверсии. Концентрация доноров в приповерхностной области при этом выражалась эмпирической зависимостью $n_0 = G^2 t / (D_{\text{Hg}} p_0)$, где G — скорость генерации межузельной ртути на поверхности, p_0 — концентрация акцепторов, t — время облучения и D_{Hg} — коэффициент диффузии ртути. Можно отметить, что значения n_0 , получаемые по этой формуле, составляли величину более $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и находились в явном противоречии с экспериментально измеренной в той же работе при 77 К концентрацией электронов $n = 1.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $\mu_n \approx 9.6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Следующие модели уже учитывали особенности характеристик формирующегося в результате ИЛТ материала, в частности низкую концентрацию носителей. Так, по результатам экспериментов, проведенных в работе [15], ее авторами был предложен несколько иной механизм инверсии типа проводимости при ИЛТ КРТ, чем в [13]. Введенные в результате ИЛТ атомы межузельной ртути, по мнению авторов, диффундируют в глубь кристалла и рекомбинируют с вакансиями ртути — акцепторами, определявшими до этого тип проводимости. При этом n -тип проводимости материала после ИЛТ обусловлен концентрацией остаточных примесей — доноров. Особо отмечалось, что процессом, определяющим скорость движения фронта инверсии, является генерация межузельной ртути на поверхности. Глубина области инверсии при этом давалась формулой $h = kGt / (N_a A)$, где A — площадь образца, G — число атомов, падающих на образец в секунду, k — коэффициент, N_a — концентрация вакансий (акцепторов) в исходном образце.

В работе [17] была предложена модель „трехстадийного“ механизма, ответственного за изменение свойств КРТ в результате ИЛТ. Согласно этой модели, на первом этапе в результате радиационного воздействия формируются протяженные дефекты, предположительно дислокационные петли. На втором этапе свободные атомы Hg и Cd передвигаются по этим дефектам в глубь кристалла, причем авторы отдавали предпочтение не диффузионному, а прыжковому механизму миграции. На заключительной стадии происходит аннигиляция атомов Hg и Cd с вакансиями металлической подрешетки. Для объяснения того факта, что после ИЛТ КРТ характеризуется n -типом проводимости, авторы сделали предположение, что свойства такого материала определяются

не только остаточными донорными примесями, но и донорными дефектами, генерируемыми в процессе ИЛТ.

Таким образом, начиная с самых первых работ по изучению эффекта инверсии типа проводимости при НИО КРТ были сделаны предположения о том, что процессом, ответственным за инверсию, является аннигиляция вакансий, создаваемых в исходном кристалле во время роста и(или) отжига, и атомов межузельной ртути, высвобождаемых с поверхности в результате НИО [15,17,20,25]. Такие атомы ртути должны передвигаться в глубь кристалла по прыжковому [17] или диффузионному [15] механизму, причем скорость процесса в последнем случае определяется темпом генерации свободных атомов Hg на поверхности. Однако полученные в [18] зависимости $h(t)$ и $h(N_a - N_d)$ позволили авторам этой работы предположить, что именно диффузионные процессы ответственны за скорость движения фронта инверсии. Авторами [18] была получена зависимость вида

$$h^2/t \propto C_s D (N_a - N_d), \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, C_s — поверхностная концентрация атомов межузельной ртути, t — время обработки. Это соотношение качественно описывало зависимости $h(t)$ и $h(N_a - N_d)$, наблюдавшиеся в эксперименте.

Однако уже первые попытки количественно оценить величины коэффициента диффузии на основе имеющихся экспериментальных данных с использованием приведенного соотношения (2) дали значение $D \geq 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Эта величина даже с учетом неопределенности в длительности процесса диффузии при НИО (отсутствие эффекта „замораживания“ процесса, как в случае прекращения высокотемпературной диффузии) была на несколько порядков выше, чем максимальное значение коэффициента быстрой диффузии ртути при 225°C и даже при более высоких температурах [20]. Для решения этой проблемы авторами [20] было предложено рассматривать совокупность уравнений для диффузии как межузельной ртути, так и ее вакансий. При численном решении системы таких уравнений подбором параметров удалось достичь совпадения расчетного концентрационного профиля в образующемся при НИО p - n -переходе с профилем, наблюдавшимся экспериментально по данным электронной микроскопии. Этим было подтверждено, что именно диффузионная модель лучше всего описывает распространение фронта инверсии при НИО КРТ. Относительно значений коэффициента диффузии авторы предположили: поскольку при НИО диффузия происходит в условиях пересыщения материала ртутью, концентрация вакансий в уже инвертированном слое пренебрежимо мала, рекомбинация атомов межузельной ртути и вакансий в этой области не происходит и средняя длина пробега атомов межузельной ртути там намного увеличивается, что и дает сверхбыструю диффузию. Позднее теми же авторами было показано, что наблюдаемые значения D_{Hg} для

диффузии межузельной ртути при НИО не противоречат данным по величине коэффициента самодиффузии ртути, получаемым из экспериментов по отжигу кристаллов КРТ в условиях равновесия [43]. Считалось, что большое значение D_{Hg} обусловлено малой энергией активации диффузии. Предполагалось, что энергия < 0.2 эВ и при уменьшении температуры вплоть до 300 К D_{Hg} изменяется очень слабо.

Это предположение было экспериментально проверено в следующей работе тех же авторов, где образцы КРТ с $N_a - N_d = 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ подвергались ИЛТ аргоном с $E = 750$ эВ и $j = 600 \text{ мкА/см}^2$ в течение 20 мин, причем температура образцов определялась не естественным их разогревом в процессе ИЛТ, а задавалась искусственно и составляла 100, 130, 170, 230 и 330 К [44]. Глубина залегания p - n -перехода определялась методом ТНЭЛ.

Авторы установили, что глубина залегания p - n -переходов экспоненциально уменьшалась с уменьшением температуры образца, подвергнувшегося ИЛТ. При 100 К формирования p - n -перехода вообще не происходило. Для того чтобы выяснить, как долго продолжается процесс диффузии после остановки процесса ИЛТ, был проведен дополнительный эксперимент. В нем два идентичных по исходным параметрам образца КРТ подвергались ИЛТ при 300 К в течение 20 мин. Затем с поверхности одного из них был быстро стравлен слой толщиной 40 мкм, и после нескольких дней выдержки в обоих образцах была определена глубина залегания p - n -перехода. Она оказалась одинаковой для обоих образцов, т.е. процесс диффузии останавливался почти одновременно с прекращением ионной обработки. В этих условиях из рассмотренных авторами нескольких вариантов возможного хода процессов генерации и рекомбинации дефектов при ИЛТ был выбран случай насыщенной поверхностной генерации и температурно-независимой поверхностной рекомбинации. В этом случае глубина залегания p - n -перехода $d \propto (D_I t / C_0)^{1/2}$, где C_0 — концентрация вакансий ртути в кристалле перед началом ИЛТ. Зависимость d от температуры T при этом присутствует в выражении Аррениуса для $D_I = D_0 \exp(-E_M / k_B T)$, где D_I — коэффициент диффузии, E_M — энергия миграции межузельной ртути, k_B — постоянная Больцмана. Подгонка полученной зависимости $d(T)$ к полученным экспериментально данным дала значение $E_M = (120 \pm 30) \text{ мэВ}$.

В дальнейшем рассмотренные модельные представления были развиты в работе [45], где экспериментальной базой послужили измерения долговременного (период до 10^5 с) изменения электрической проводимости σ при 77 К образцов КРТ с $x = 0.21$. Изначально образцы имели p -тип проводимости с $p = (1-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Инверсия в n -тип происходила после ПТ в плазме H_2 или Ag при длительности обработки от 3 до 20 мин. При этом, по данным ТНЭЛ, формировался n -слой глубиной до 80 мкм. После НИО образцы хранились в жидком азоте (77 К) или на воздухе при температуре 295

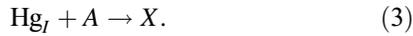
или 323 К. Значения σ измерялись методом Ван-дер-Пау. Измерения показали, что в образцах, сохранявшихся при 77 К в течение нескольких часов, изменения σ не происходило. При хранении образцов на воздухе при 300 К величина σ (77 К) постепенно снижалась, достигая равновесного значения в течение нескольких дней. Увеличение температуры хранения с 295 до 323 К приводило к 5-кратному ускорению релаксации σ . Измерения проводимости при послыном стравливании в образце, где σ достигала насыщения, показали, что ее значение было однородным по всей толщине инвертированного слоя.

Для построения модели, описывающей динамику точечных дефектов в КРТ, подвергнутому НИО, авторы использовали следующие экспериментальные факты: 1) толщина инвертированного слоя пропорциональна квадратному корню из времени НИО t и может достигать ~ 100 мкм при $t = 1000$ с; 2) проводимость σ при 77 К однородна по толщине по достижении равновесия; 3) процесс инверсии завершается вскоре после окончания НИО; 4) фронт инверсии распространяется латерально, а не только вертикально, так что имеет форму, характерную для диффузионных процессов; 5) процесс инверсии является температурно-активационным (соотношение Аррениуса); 6) инверсия происходит не только в вакансионно-легированном КРТ, но и в КРТ, легированном акцепторной примесью; 7) электрические параметры инвертированной области релаксируют с характерными временами, в ~ 1000 раз большими, чем время НИО; 8) после релаксации параметры инвертированной области при температурах ниже 70°C стабильны в течение длительного времени; 9) релаксация является активационным процессом с характерной энергией, приблизительно в 3 раза большей, чем при инверсии; 10) значение σ (77 К) не меняется при химическом травлении поверхности ни во время, ни после релаксации, и это означает, что релаксация радиационно-нарушенной приповерхностной области не влияет на процессы релаксации, происходящие в „объеме“.

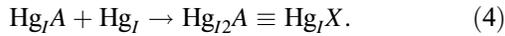
Модель, которая, по мнению авторов [45], удовлетворительно описывает все перечисленные выше наблюдения, состоит в следующем. В соответствии с общепринятым положением во время НИО на поверхности КРТ генерируются атомы межузельной ртути Hg_I , которые диффундируют в глубь кристалла и аннигилируют с вакансиями. Кроме этого, по мнению авторов, в кристалле существуют ловушки (X), которые могут захватывать атомы Hg_I . Химическая природа ловушек не уточняется. Энергия связи $Hg_I - X$ мала, и атомы Hg_I могут захватываться и высвобождаться много раз в процессе диффузии, если ловушки в основном пусты. Если ловушки заполнены, атомы Hg_I практически свободны. Предполагается, что ловушки X электрически нейтральны, а вакансии ртути и атомы Hg_I выступают в качестве однозарядных акцепторов и доноров соответственно. Таким образом, комплекс $(Hg_I - X)$ должен быть

однозарядным донором, хотя, если считать его донором двухзарядным, это скажется лишь на количественной оценке, но не на качественной картине.

Далее, если в кристалле присутствуют атомы примеси — акцепторы (A), то атомы Hg_I нейтрализуют их, образуя комплекс (Hg_I-A) . В принципе такой комплекс может быть одним из источников ловушек, т. е.



В этом случае формирование донорного комплекса может выглядеть как



Авторами [45] численно решалась система одномерных уравнений, описывающих генерацию Hg_I во время НИО, их уход с поверхности в вакуум, диффузию в глубь кристалла и аннигиляцию с вакансиями. Эта система выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C_{IT}}{\partial t} = D_{Hg} \frac{\partial^2 C_I}{\partial z^2} - RC_I C_V + s\delta(z), \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -RC_I C_V. \quad (6)$$

Здесь $C_{IT} \equiv C_{IT}(z, t)$, $C_I \equiv C_I(z, t)$ и $C_V \equiv C_V(z, t)$ — общая концентрация межзельной ртути (захваченной ловушками и свободной), концентрация свободной диффундирующей Hg_I и концентрация вакансий ртути V_{Hg} соответственно. D_{Hg} есть коэффициент диффузии межзельной ртути, а $s = s_I - s_{2I} C_I(0, t)$ определяет создание и уничтожение Hg_I на поверхности, где s_I и s_{2I} — температурно-независимые константы. По окончании ПТ $s_I = 0$. R есть коэффициент аннигиляции вакансий и межзельной ртути.

Экспериментальными данными для подгонки решения служило изменение во времени значения σ (77 К) в образце, хранившемся при различных температурах, и толщина n -слоя после окончания процесса релаксации. Подробности процедуры могут быть найдены в цитируемой работе. Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных было получено в предположении о существовании двух типов ловушек с концентрациями $\sim 10^{16}$, 10^{15} см^{-3} и свободными энергиями образования ~ 500 , $\sim 600 \text{ мэВ}$ соответственно. Коэффициент диффузии Hg_I при 300 К составил при этом $\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Относительно изменения толщины n -слоя было установлено, что в момент окончания НИО она составляет 70% от своего окончательного значения, а спустя еще 15 мин — 80%.

По мнению авторов [45], данная модель удовлетворительно объясняет все перечисленные выше 10 экспериментально наблюдаемых фактов, а ее преимущество состоит в том, что для описания как процесса НИО, так и релаксации требовалось рассматривать движение (диффузию) лишь одного типа центров — атомов Hg_I . Ввиду наблюдения эффекта инверсии и

в КРТ, легированном акцепторной примесью, авторы считали, что существование ловушек в виде комплекса, состоящего из атома Hg_I и атома примеси — акцептора, является весьма вероятным. Последняя детальная разработка данной модели, учитывающая в том числе и латеральное распространение формирующегося при НИО КРТ p - n -перехода, может быть найдена в работе [46].

Для объяснения эффекта инверсии типа проводимости в КРТ, подвергнутом ПТ в смеси водорода и метана, была предложена иная модель, в которой особая роль отводилась атомам водорода [47]. Экспериментальной базой для построения этой модели послужили данные по анализу подвергшихся ПТ вакансионно-легированных и легированных Au образцов КРТ методом ВИМС, а также измерения R_H из более ранней работы этих же авторов [36] и эксперименты по термической обработке полученных ПТ p - n -переходов. Использовались эпитаксиальные слои КРТ с $x = 0.31$ толщиной $\sim 20 \text{ мкм}$ с концентрацией дырок при 80 К $7.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ — вакансионно-легированные образцы и с концентрацией акцепторов $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ — образцы, легированные Au. На каждый из образцов наносился слой ZnS толщиной 1000 нм, а затем на поверхности образцов формировалось четыре области, из которых одна подвергалась ПТ с общим временем обработки 22 мин, вторая — 2 мин, а третья оставалась во время ПТ под слоем ZnS, который затем удалялся. Четвертая область служила для анализа проникновения атомов водорода в саму пленку ZnS. ПТ проводилось в смеси $H_2 + CH_4$ при плотности мощности высокочастотного разряда $\sim 0.2 \text{ Вт/см}^2$, общем давлении в камере 100 мТорр и постоянном смещении, подаваемом на образец, равном 200 В. Время травления составляло 20 мин, а температура держателя для образца, благодаря специальному охлаждению, не превышала 15°C . Для того чтобы повысить чувствительность метода ВИМС при последующем анализе образцов, в плазме $H_2 + CH_4$ вместо водорода использовался дейтерий.

Как и следовало ожидать, анализ показал, что в случае вакансионно-легированного КРТ наибольшее проникновение атомов дейтерия было получено в образцах, подвергавшихся ПТ в течение 22 мин, причем уровень сигнала ВИМС равномерно спадал от поверхности в глубь образца. Для образцов, подвергшихся ПТ в течение 2 мин, профиль дейтерия имел всплеск на глубине $\sim 1200 \text{ нм}$, причем положение этого всплеска смещалось в глубь образца при отжиге при температуре 80°C , и еще дальше — при 100°C . Поверхностная концентрация дейтерия зависела от времени ПТ, будучи примерно в 2 раза большей для образца, обработанного плазмой в течение 22 мин, чем в течение 2 мин. Проникновение дейтерия в КРТ, оставшийся под пленкой ZnS, было незначительным. Для образцов КРТ, легированных Au, главным отличием от

вакансионно-легированных образцов была существенно более низкая концентрация дейтерия на больших глубинах (> 1000 нм) в тех образцах, которые подвергались ПТ в течение 2 мин.

Для объяснения полученных результатов была предложена качественная модель, согласно которой плазма, используемая для ПТ, во-первых, являлась источником атомов водорода, а во-вторых, разрушая (стравливая) поверхностный слой материала, генерировала свободную межзельную ртуть. Сам водород при этом, по мнению авторов, входит в кристалл тремя способами и инверсия типа проводимости при ПТ являла собой сложный процесс, будучи вызванной и радиационными нарушениями, и нейтрализацией акцепторов, и, возможно, дополнительным эффектом легирования благодаря формированию комплексов (атом водорода)–(атом Hg_I). Авторы [47] считали, что при характерных для ПТ температурах генерируемая на поверхности свободная ртуть могла диффундировать вглубь лишь на малые расстояния. Так, при коэффициенте диффузии $D_I \approx 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с в течение 2 мин ПТ инверсия типа проводимости должна была бы проникать на глубину < 1000 нм, в то время как по данным эксперимента область инверсии составляла 2500 нм. Таким образом, во время ПТ в кристалле должны присутствовать дефекты другого типа, еще более подвижные, чем Hg_I . В качестве таких дефектов и предлагается рассматривать водород, так как размер атома водорода мал и при этом имеется неограниченный источник свободных атомов в плазме. Хотя сам атом водорода в междоузлии не проявляет себя в электрических свойствах кристалла, но, быстро диффундируя и связываясь с другими дефектами решетки, он способен изменять эти свойства вплоть до инверсии типа проводимости. В частности, предполагается, что в приповерхностной области прошедшего ПТ кристалла, для которой характерна повышенная концентрация электронов и их относительно низкая подвижность, электрические свойства образца определяются комплексами, состоящими из водорода, связанного на радиационно-внесенных дефектах решетки и(или) атомах Hg_I . „Объемная“ часть n -слоя формируется за счет нейтрализации водородом присутствовавших в кристалле акцепторов (собственных или примесных), так что электрические свойства образца определяются остаточными донорными примесями, как это изначально предполагалось для КРТ, подвергшегося НИО. Единственным невыясненным фактом в такой ситуации остается вопрос, почему глубина проникновения водорода в кристалл, по данным ВИМС, существенно превышает глубину инверсии по данным холловских измерений. Для ответа на этот вопрос предлагается рассмотреть систему уравнений для диффузии подвижного водорода в системе неподвижных акцепторов по аналогии с той, что была разработана для диффузии Hg_I в КРТ. Такая система уравнений

выглядит как

$$\frac{\partial C_{H_i}}{\partial t} = D_{H_i} \nabla^2 C_{H_i} - k C_{H_i} C_{A^-}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_{A^-}}{\partial t} = -k C_{H_i} C_{A^-}, \quad (8)$$

где C_{H_i} — концентрация межзельного водорода, C_{A^-} — концентрация ионизованных акцепторов, k — коэффициент, отражающий темп нейтрализации акцепторов водородом. В одномерном случае и в предположении, что водород на поверхности кристалла находится в условиях своей предельной растворимости, концентрация акцепторов на поверхности выражается как

$$C_{A^-}(t, z = 0) = C_{A^-}^0 \exp(-k C_{H_i}^s t), \quad (9)$$

где $C_{A^-}^0$ — начальная концентрация ионизованных акцепторов, а $C_{H_i}^s$ — концентрация насыщения для межзельного водорода. Такая модель предсказывает высокую скорость нейтрализации акцепторов на поверхности и быстрое снижение этой скорости при продвижении вглубь материала. Это и объясняет, почему глубина области инверсии меньше, чем глубина проникновения межзельного водорода. Сдвиг всплеска на кривой распределения водорода при термообработке образцов после ПТ в этом случае объясняется частичной экзодиффузией межзельного водорода при повышении температуры.

Таким образом, согласно [47] инверсия типа проводимости в КРТ происходит по двум основным сосуществующим механизмам, причем главную роль играет водород из плазмы. В этой связи интересно сравнить полученные результаты с данными работ [26,28]. В первом случае различия при использовании аргона и водорода обнаружено не было, а во втором наибольшая глубина области инверсии была получена при прочих равных условиях при использовании плазмы аргона, а не водорода или метана (см. табл. 3). Очевидно, что для случая ПТ аргоном должен быть предложен иной механизм инверсии.

Как уже было сказано, при построении двух выше рассмотренных моделей их авторы стремились учитывать данные по инверсии типа проводимости не только вакансионно-легированного КРТ, но и кристаллов, легированных акцепторными примесями. Для этого предлагалось рассматривать реакции подвижных атомов, оказавшихся в кристалле в результате НИО, с акцепторами, определявшими p -тип проводимости образца, причем этими акцепторами могли быть как вакансии ртути — в вакансионно-легированном кристалле, так и атомы примеси — в кристалле, специально легированном примесью (последний случай подробно будет рассмотрен далее в соответствующем разделе). В целом подобный подход претендует на то, чтобы описывать процессы инверсии в КРТ при НИО более общим образом, но тем не менее для вакансионно-легированного КРТ не прекращаются и попытки построения механизма инверсии, учитывающего лишь взаимодействие собственных дефектов.

Так, в работе [48] рассматривается общий случай инверсии типа проводимости в нелегированном КРТ. В этой работе предложенная ранее модель, описывающая инверсию проводимости КРТ из p - в n -тип при отжиге в парах ртути [49], развивается для получения аналитического выражения для z_J^2/t в зависимости от концентрации основных дефектов кристалла и концентрации остаточных донорных примесей N_d (z_J — глубина залегания p - n -перехода, достигнутая за время t). Такое выражение было получено, и подгонка аналитической кривой к данным экспериментов по отжигу монокристаллов КРТ при различных значениях давления паров ртути позволила определить ряд параметров собственных дефектов в КРТ. В нашем случае наиболее интересными представляются оценки параметров процессов, происходящих при ИЛТ КРТ, сделанные авторами работы [48] с использованием полученного ими аналитического выражения. Для этого авторы использовали данные экспериментальных работ [18,20] по ИЛТ КРТ составов с $0.20 < x < 0.24$.

Полученное аналитическое выражение не содержит в явном виде значений концентрации акцепторов (вакансий) в исходном материале N_a , влияющих на глубину инверсии при НИО КРТ, но содержит величину суммарной концентрации избыточного теллура $C_{ХТе}$, равную сумме концентрации вакансий ртути и концентрации теллура в форме преципитатов (модель работы [49] считает избыточный теллур в кристалле КРТ одним из ключевых „участников“ процессов, происходящих в КРТ, и рассматривает движение границы ⟨инверсный поверхностный слой⟩–⟨ядро кристалла⟩, а не собственно p - n -перехода). Приняв $N_a = C_{ХТе}$, авторы [48], используя данные работы [18], оценили, что при инверсии в результате ИЛТ величина $N_a z_J^2/t$ превосходит в $\sim 10^8$ раз значение, которое она имела бы при „отжиге“ КРТ при температуре 25°C , типичной для процесса НИО. Авторы отмечают, что при такой низкой температуре сложное аналитическое выражение, полученное ими для z_J^2/t , переходит в простое соотношение $N_a z_J^2/t = 2D_{\text{Hg}}C_{I0}$, где D_{Hg} — коэффициент диффузии атомов межузельной ртути, а C_{I0} — их поверхностная концентрация. Очевидно, что выражение полностью аналогично тем, что были получены для глубины залегания p - n -переходов, формирующихся в результате НИО КРТ ранее [18,20]. Таким образом, в предположении о неизменности величины коэффициента диффузии D_I единственным фактором, отличающим процесс ИЛТ от диффузии ртути при отжиге в ее парах, становится значение поверхностной концентрации Hg_I . Оценки, сделанные авторами [48], говорят о том, что величина C_{I0} , достигаемая при ИЛТ, в зависимости от плотности тока ионного пучка может достигать $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Аналогичные оценки были сделаны в [48] на базе экспериментальных данных работы [20]. Оценки показали, что величина $N_a z_J^2/t$ в этих экспериментах должна составлять в среднем $2.9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а эффективная концентрация C_{I0} была в $\sim 1.5 \cdot 10^8$ раз больше своего значения при „отжиге“ и составила $\sim 2.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Традиционные для КРТ представления о химической диффузии ртути для объяснения механизма инверсии при НИО КРТ были использованы в работе [50]. В этом случае при анализе электрических свойств кристаллов КРТ принимались во внимание только такие дефекты, как вакансии ртути и ее межузельные атомы, причем перенос при диффузии осуществлялся подвижными атомами Hg_I , а определяющим актом было взаимодействие этих атомов с неподвижными относительно них вакансиями. Оба типа дефектов при анализе считались двукратно заряженными.

В отличие от других работ авторы [50] считали, что процесс инверсии определяется не теми атомами межузельной ртути, которые образуются на поверхности в результате ее травления, а теми, что высвобождаются в результате поглощения энергии падающего иона на некоторой глубине. При этом в подвергнутом ИЛТ кристалле авторы различали три зоны. Прилегающая к поверхности зона толщиной порядка глубины проникновения ионов в результате ИЛТ содержала большое количество дефектов и была обеднена ртутью в результате ее испарения в вакуум. Последнее обстоятельство препятствовало дальнейшему оттоку атомов межузельной ртути к поверхности, так как ее химическая диффузия происходит тем медленнее, чем больше ее недостаток в кристалле [51] (аналогично [20]). Таким образом, межузельная ртуть диффундирует от поверхности в глубь кристалла, создавая там диффузионный слой определенной толщины. При этом внутренняя часть кристалла (ядро) сохраняет свою дефектную структуру неизменной. При условии, что количество заряженных точечных дефектов не превышает концентрацию собственных носителей (высокая температура), должен выполняться закон действующих масс:

$$[V_{\text{Hg}}][\text{Hg}_I] = K_F, \quad (10)$$

где K_F — константа равновесия. В результате диффузионная область в ходе диффузии очищается от вакансий практически на всю глубину, а на фронте диффузии концентрация вакансий скачком возрастает до своего исходного значения. Тогда глубина залегания фронта диффузии определяется как

$$l = (2D_I t [\text{Hg}_I]_s / [V_{\text{Hg}}])^{1/2}. \quad (11)$$

Все сказанное выше относится к химической диффузии при термическом отжиге КРТ. В случае ИЛТ концентрация собственных носителей оказывается гораздо меньше, чем при отжиге, а вблизи поверхности формируется слой с высокой плотностью заряженных дефектов. В этой ситуации система уравнений, записанная для случая отжига КРТ в [51], должна быть дополнена уравнением, учитывающим влияние внутреннего электрического поля (потенциала φ), а выражение для потока Hg_I — дрейфовым слагаемым. В результате система уравнений

принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} [Hg_I] - D_{Hg} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} [Hg_I] + \frac{2e}{k_B T} [Hg_I] \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right\} = k_F (K_F - [V_{Hg}]) \cdot [Hg_I], \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [V_{Hg}] = k_F (K_F - [V_{Hg}]) \cdot [Hg_I], \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - p + 2[V_{Hg}] - 2[Hg_I]). \quad (14)$$

Здесь k_F — константа скорости реакции, ось z направлена по внутренней нормали к поверхности кристалла; за начало отсчета $z = 0$ принята граница зоны диффузии и поверхностного дефектного слоя, и тогда, с учетом малости толщины дефектного слоя, фронту диффузии отвечает точка $z \approx l$. С учетом того что электрическое поле сосредоточено главным образом у границы раздела $z = 0$, в подавляющей части диффузионной области оно пренебрежимо мало. В итоге авторы полагают, что влияние внутреннего поля может сказаться только на величине эффективной поверхностной концентрации Hg_I , но не на качественной картине процесса диффузии. Таким образом, движение фронта диффузии должно происходить согласно выражению (2).

Далее авторы [50], учитывая реальную ситуацию в кристалле, сделали ряд упрощений и рассматривали два возможных механизма внедрения ртути в кристалл — диффузию точечных дефектов и образование краудионов, выводя для каждого из них зависимость глубины залегания фронта диффузии от основных параметров кристалла. Детали этого анализа могут быть найдены в работе, здесь же отметим, что ряд выполненных авторами оценок позволил сделать некоторые важные заключения. В частности, сделан вывод, что в большей части зоны диффузии при ИЛТ вакансии ртути отсутствуют, т.е. на фронте диффузии со стороны поверхности $[V_{Hg}] = 0$, а со стороны неинвертированного ядра кристалла $[Hg_I] = 0$. Этим ситуация при НИО КРТ отличается от картины, устанавливающейся при термическом отжиге, где концентрация вакансий в зоне диффузии понижается лишь до значения, соответствующего равновесию с паровой фазой. Таким образом, ИЛТ в принципе должно формировать n -слой „лучшего“ качества, чем термический отжиг, в том смысле, что слой будет практически некомпенсированным и должен обладать максимальной подвижностью электронов.

Причина таких особенностей диффузии ртути при ИЛТ заключается, по мнению авторов [50], в действии двух факторов. С одной стороны, при ИЛТ диффузия протекает при более низкой температуре, когда константа равновесия K_F мала и равна $\sim 10^8 \text{ см}^{-6}$. С другой стороны, НИО вызывает появление вблизи поверхности атомов Hg_I в количестве, намного превышающем предельную их концентрацию в равновесии с парами ртути. Так, оценки показывают, что при 300 К концентрация Hg_I на поверхности при ИЛТ в $\sim 10^7$ раз

превышает концентрацию в равновесии с паровой фазой и достигает значения 10^{12} см^{-3} . Эти значения по порядку величины согласуются с оценками из работы [48]. Отметим также, что для обоих рассмотренных механизмов (диффузионного и краудионного) квадрат толщины инвертированного слоя пропорционален дозе облучения $\Phi = jt$ и обратно пропорционален исходной концентрации вакансий. Это наблюдение согласуется с результатами большинства экспериментов по НИО КРТ [18,20,22]. Предсказанное в работе [50] уменьшение скорости инверсии с увеличением содержания Cd в твердом растворе и соответственно ширины запрещенной зоны, связанное с эффектом внутреннего электрического поля, также наблюдалось позднее в работе [19]. Отметим, что в самое последнее время разработанный в [50] механизм инверсии был дополнен учетом участия в реакциях нейтральных бивакансий ртути [52].

Существует и иной подход к объяснению механизма инверсии в нелегированном КРТ, подвергнутом ИЛТ [53]. Он базируется на экспериментальных фактах, многие из которых противоречат изложенным выше. В частности, авторы [53] утверждают, что: 1) зависимость глубины залегания p - n -перехода от времени не проходит через начало координат, т.е. в первые секунды НИО происходит более интенсивный процесс инверсии (в отличие от [18,20]); 2) размер области инверсии практически не зависит от температуры (что противоречит данным [14]); 3) фронт p - n -перехода имеет форму, близкую к полусфере (в отличие от [20]); 4) инвертированный слой состоит не из двух, а из трех подслоев — радиационно-нарушенного n^+ -слоя (толщиной 0.5–1 мкм), слоя с экспоненциально уменьшающимся от поверхности значением n (2–3 мкм) и однородного n^- -слоя, толщиной которого можно управлять; 5) глубина инверсии практически одинакова в КРТ, легированном Ag , Na , Cu и Au . На основании полученных данных авторы [53] делают предположение о том, что воздействие низкоэнергетического ионного пучка на КРТ сводится к трем основным эффектам: 1) разрушению кристаллической решетки на поверхности, 2) „имплантации“ части (примерно 0.02%) высвобожденных на ней атомов ртути в кристалл и 3) плазма-стимулированной диффузии. При этом считается, в соответствии с более ранними наблюдениями этих же авторов [54], что механизм внедрения атомов ртути в кристалл при НИО коренным образом отличается от механизма диффузии при термообработке. Отсутствие зависимости скорости процесса инверсии от температуры и большие глубины инверсии объясняются эффектом возбуждения металлической подрешетки ионным пучком или аномальной подвижностью атомов ртути. Одним из выводов подобного рассмотрения является то, что процессы, происходящие в кристалле при НИО, схожи с имеющими место при ионной имплантации. К сожалению, более подробный анализ этой модели затруднен в силу скудости представленных в работе [53] экспериментальных данных.

5.2. Легированный КРТ

Очевидно, что модель инверсии типа проводимости, разработанная для вакансионно-легированного КРТ, не должна адекватно описывать процессы, происходящие при НИО КРТ, легированного акцепторной примесью. При изготовлении таких образцов после выращивания проводится отжиг в условиях, близких к насыщению кристалла ртутью, так что большинство вакансий ртути оказываются заполненными. В этом случае концентрация дырок в исходном материале определяется концентрацией атомов акцепторной примеси, а диффундирующие при НИО атомы Hg_I не могут эффективно аннигилировать с вакансиями, поскольку число последних мало.

Ситуация оказалась интересной и тем, что характеристики диффузии атомов Hg_I (толщина инвертированного слоя, скорость его продвижения в глубь образца) для НИО образцов КРТ, как легированных примесью, так и вакансионно-легированных, оказались практически идентичными [39]. Кроме того, и параметры получаемых после НИО слоев n -типа проводимости (концентрация электронов, их подвижность) для образцов КРТ, легированных As и Sb и вакансионно-легированных, были весьма близкими [41].

Исключением из этой закономерности оказались образцы КРТ, легированные Au [36]. Исходная концентрация акцепторов в таком образце КРТ до НИО составляла $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а после НИО (ПТ) концентрация электронов при низких температурах (в области примесной проводимости) в инвертированном слое составляла $(1-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, т.е. на порядок меньше. Авторы предположили, что это связано с эффектом „вытеснения“ атомов Au с поверхности эпитаксиального слоя, из образующегося в ходе НИО слоя n -типа, в глубь образца, в слой p -типа. Другим возможным объяснением было следующее: атомы водорода, содержащиеся в плазме $H_2 + CH_4$, деактивируют атомы Au, формируя нейтральные комплексы $(Au^- - H^+)$. В обоих случаях при этом должен работать механизм инверсии, аналогичный предложенному для вакансионно-легированного КРТ.

Идея об участии комплексов (атом междузельной ртути)–(примесный атом) в инверсии типа проводимости была также высказана в работах, рассматривавших НИО (ИЛТ) КРТ, легированного As и Sb [39,40]. Авторы этих работ, однако, предположили формирование не нейтрального, а донорного комплекса, образуемого атомами междузельной ртути, высвобождаемыми на поверхности при ИЛТ и диффундирующими вглубь, и атомами As или Sb. Основанием для этого был экспериментальный факт, свидетельствующий, что концентрация электронов в „объеме“ n -слоя, образовавшегося в результате ИЛТ КРТ, легированного As, в пределах погрешности измерений соответствовала концентрации As в слое до ИЛТ. Таким образом, атомы примеси не были нейтрализованы; напротив, каждый из них каким-то образом должен был давать вклад в электронную проводимость.

Эта идея была детально развита в работе [41]. Ключевым здесь являлось то же самое предположение о взаимодействии атомов Hg_I во время НИО с другими точечными дефектами решетки и формированием, например, комплексов с атомами примеси. Изначально, до НИО, атомы V группы выступают как акцепторы (A'_X), находясь в подрешетке Те. Центр такого рода может образовывать в КРТ стабильный донорный комплекс D^\bullet , связываясь с атомом междузельной ртути посредством реакции



Закон действующих масс для такой реакции выглядит как

$$[Hg_I] \cdot [A'_X] = K[D^\bullet]. \quad (16)$$

Здесь $K = K_0 \exp(-\Delta H_c/k_B T)$ — константа равновесия ($K_0 \approx N_0$, где N_0 — плотность узлов в подрешетке металла, ΔH_c — теплота образования комплекса). К этому следует добавить условие постоянства количества атомов примеси, растворенной в кристалле, $[A]_{\text{tot}}$:

$$[A'_X] + [D^\bullet] = [A]_{\text{tot}} \quad (17)$$

(количество атомов примеси в междоузлиях считается пренебрежимо малым, а все замещающие атомы примеси полагаются ионизованными).

Тогда

$$[D^\bullet] = [A]_{\text{tot}} \cdot [Hg_I] / ([Hg_I] + K). \quad (18)$$

Отсюда следует, что при $[Hg_I] \ll K$ преобладают одиночные центры замещения A'_X , а при $[Hg_I] \gg K$ атомы примеси предпочтительно находятся в комплексах. Таким образом, доминирующая форма существования находящегося в подрешетке элемента V группы (одиночный атом или комплекс) определяется теплотой образования комплекса. Сделанные авторами расчеты показали, что при комнатной температуре и концентрации междузельных атомов ртути $[Hg_I] \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (такое значение достигается при генерации этих атомов в процессе НИО), атомы V группы будут преимущественно находиться в комплексах при $\Delta H_c > 0.6 \text{ эВ}$. В работе [39] для КРТ, легированного As, величина ΔH_c была оценена как $(1 \pm 0.1) \text{ эВ}$. Для КРТ, легированного Sb, ΔH_c составила $\sim 0.6-0.9 \text{ эВ}$ [40]. Таким образом, в обоих случаях энергия ΔH_c оказалась достаточно велика, чтобы стало необходимо учитывать образование комплексов при НИО КРТ, легированного этими примесями (As, Sb). При этом, если образование комплекса происходит достаточно быстро, процессы перестройки дефектной структуры оказываются лимитированными диффузией Hg_I , и уравнения диффузионной кинетики при НИО КРТ, легированного примесью, становятся аналогичными используемым для описания диффузионных процессов, происходящих при НИО вакансионно-легированного КРТ. В этих условиях скорость фронта инверсии

в образцах, легированных примесью и вакансионно-легированных, будет одинаковой, что и наблюдалось в эксперименте.

Таким образом, предложенная модель инверсии типа проводимости при НИО КРТ, легированного As или Sb, предполагает изменение зарядового состояния центра, содержащего атом примеси, посредством образования комплекса с атомом Hg_I . Необходимым условием образования такого комплекса является энергия, бо́льшая 0.6 эВ. При выполнении этого условия центр, представляющий собой атом элемента V группы A'_X — однозарядный акцептор, трансформируется в однозарядный донорный комплекс $(Hg_I - A'_X)$ посредством образования новой химической связи. Образование таких комплексов ведет к инверсии проводимости из p - в n -тип в слое, где происходит диффузия Hg_I . При этом скорость инверсии при НИО вакансионно-легированного КРТ и КРТ, легированного As или Sb, оказывается одинаковой.

Что касается концентрации электронов в инвертированном слое, то она должна быть близка к концентрации дырок в исходном p -образце при условии, что концентрация остаточных примесей меньше уровня легирования. Именно такой результат наблюдался в экспериментах по ИЛТ КРТ, легированного As: концентрация электронов в инвертированном слое составляла $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при концентрации дырок в исходном образце на уровне $(1.8-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Для образцов, легированных Sb, концентрация электронов после НИО оказывается меньше, чем исходная концентрация дырок в образце до обработки, — 10^{16} и $(6-10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Авторы [41] приписывают это меньшей теплоте образования пары $(Sb_{Te} - Hg_I)$, близкой к критической энергии 0.6 эВ. Можно отметить, что это различие было еще больше в случае образцов, легированных элементом I группы, Au — $(1-3) \cdot 10^{15}$ и $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно [36]. Очевидно, что для формирования концепции образования комплексов в последних двух случаях потребуются дополнительные исследования.

Тем не менее, по крайней мере в случае НИО КРТ, легированного As, концентрация электронов в инвертированном слое оказывается напрямую связанной с концентрацией акцепторной примеси в исходном материале. Это открывает возможность использования НИО для создания в КРТ p - n -переходов с заданной концентрацией носителей в n -области. Отметим, однако, что формирующийся p - n -переход в этом случае будет симметричным, в то время как при использовании вакансионно-легированного КРТ путем изменения концентрации дырок в исходном образце также возможно управление концентрацией электронов в n -области, но величины концентраций носителей n и p будут различаться почти на порядок [18,19].

Таким образом, на сегодняшний день нет единого мнения о механизме инверсии типа проводимости при НИО КРТ. Кажется, что для вакансионно-легированного КРТ наиболее реалистичными являются подходы,

учитывающие лишь взаимодействие точечных дефектов, когда генерируемые при НИО на поверхности кристалла атомы межузельной ртути диффундируют в глубь кристалла и аннигилируют с вакансиями, выявляя остаточные донорные примеси. Такой механизм качественно объясняет как ход самого процесса (т.е. наблюдаемые зависимости глубины области инверсии от параметров образца и процесса НИО), так и свойства получаемого материала. Однако этот подход не объясняет инверсии в легированном КРТ, где вакансии изначально присутствуют в очень малом количестве. Для этого случая были разработаны модели, предлагающие учитывать комплексообразование и взаимное вытеснение дефектов. Эти модели пока еще требуют прямого экспериментального подтверждения, например, путем исследования механизмов рассеяния при переносе заряда в подобных кристаллах. Важным, однако, является „сближение“ подходов, рассматривающих дефектообразование в КРТ при различных видах обработки — низкоэнергетическими и высокоэнергетическими ионами, а также при термической обработке [55,56]. Это позволяет надеяться на построение в будущем достаточно целостной картины, описывающей образование, миграцию и взаимодействие дефектов в КРТ.

6. Свойства p - n -переходов и фотоприемников, сформированных методом низкоэнергетической ионной обработки

Несмотря на то что механизм формирования p - n -переходов при НИО КРТ так окончательно и не прояснен, метод НИО, как уже отмечалось, используется для создания ИК фотоприемников вот уже более 10 лет. Хотя число публикаций на эту тему в открытой печати невелико, но и имеющиеся работы дают некоторое представление о возможностях метода. При использовании нового метода можно ожидать развития приборных структур в двух направлениях: во-первых, это улучшение параметров уже существующих приборов за счет внутренних преимуществ нового метода (например, снижение числа вносимых нежелательных собственных дефектов и т.п.), а во-вторых, использование принципиально новых возможностей, которые несет с собой новый метод. Имеющиеся к настоящему моменту публикации иллюстрируют возможности метода НИО в обеих указанных областях. Кроме того, имеются сообщения и о промышленном изготовлении фотоприемников на основе КРТ методом НИО с использованием обоих подходов [57]. В частности, „традиционный“ подход с применением ИЛТ используется для создания фотодиодов по технологии flip-chip (создание планарного p - n -перехода и формирования контакта со считывающей кремниевой пластиной посредством столбиков из

индия), а оригинальный — в так называемой loorhole-технологии, где одновременно используются эффекты ионного травления и формирования n -слоя, как было предложено в патенте [14].

Одной из самых первых работ по исследованию свойств p - n -переходов в КРТ, созданных методом НИО, по-видимому, можно считать работу [58], в которой и была реализована loorhole-технология. Исследовались свойства длинноволновых фотодиодов (ФД) (длина волны отсечки $\lambda_{co} \approx 11 \mu\text{м}$ при 77 К) на основе КРТ, созданных методом ИЛТ. p - n -переход создавался вытравливанием при помощи ионного пучка отверстия в материале с исходным p -типом проводимости; при этом в области этого отверстия происходила инверсия проводимости в n -тип. Толщина исходной пластины КРТ составляла 5 $\mu\text{м}$, а диаметр вытравленного отверстия варьировался от 4 до 10 $\mu\text{м}$, при этом p - n -переход был заглублен на 3 $\mu\text{м}$ от края отверстия. Концентрация дырок в p -области такого p - n -перехода была равна $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а концентрация электронов в формирующейся n -области — $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Измерения умножения фототока, ВАХ и шума в таких ФД показали, что в них ход обратных ветвей ВАХ определялся процессами лавинного умножения, а при больших смещениях — комбинацией лавинного умножения и межзонного туннелирования.

Темновые токи в p - n -переходах, созданных методом ИЛТ на основе монокристаллов КРТ с $x = 0.24$, исследовались в работе [59]. Концентрация дырок в исходных кристаллах в диапазоне температур от 77 до 110 К составляла $p \approx (1.2-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. p - n -переходы создавались методом ИЛТ, при этом использовались ионы аргона с энергией $E = 1.8 \text{ кэВ}$. Доза облучения составляла $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Диоды представляли собой планарные структуры площадью $A = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$, а для пассивации поверхности использовался CdS.

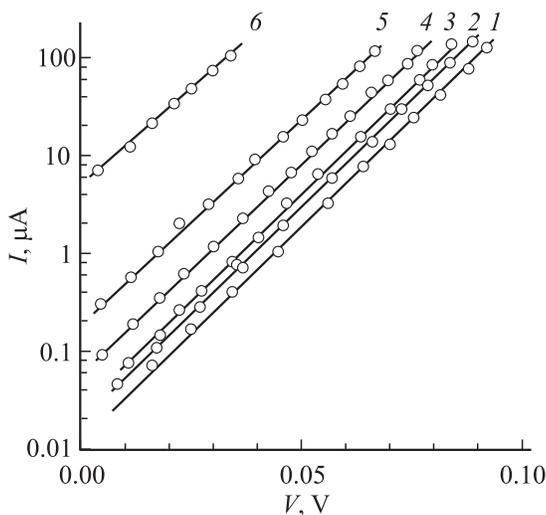


Рис. 7. Прямые ветви ВАХ p - n -перехода, сформированного методом ИЛТ, при разных температурах [59]. $T, \text{ К}$: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 77, 4 — 90, 5 — 110, 6 — 150.

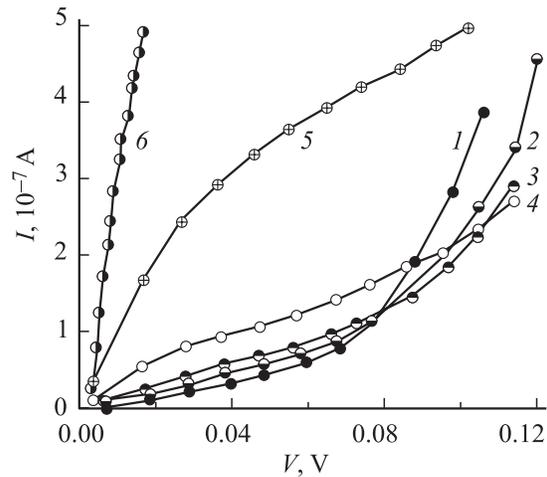


Рис. 8. Обратные ветви ВАХ p - n -перехода, сформированного методом ИЛТ, при разных температурах [59]. $T, \text{ К}$: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 77, 4 — 90, 5 — 110, 6 — 125.

На рис. 7 представлены прямые ветви ВАХ $I(V)$ типичного p - n -перехода, созданного методом ИЛТ, в диапазоне температур $60 \leq T \leq 150 \text{ К}$. Как видно из рис. 7, наклон ВАХ в логарифмическом масштабе при смещении до $\sim 0.8 \text{ В}$ не зависит от температуры. Сама ВАХ после вычитания падения напряжения на последовательном сопротивлении базы хорошо описывается выражением

$$I = F \exp[-\gamma(V_c - V)], \quad (19)$$

где I — ток через p - n -переход, V — приложенное смещение, V_c — контактная разность потенциалов, F — предэкспоненциальный множитель. Параметр γ в указанном диапазоне не зависел от температуры, что указывает на туннельный механизм протекания токов через p - n -переход при участии локальных центров [60]. При $T > 110 \text{ К}$ прямые ветви ВАХ хорошо описывались зависимостью

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{\beta kT}\right) - 1 \right],$$

где q — заряд электрона. Для $T = 150 \text{ К}$ было получено $\beta = 1.1$, что свидетельствует о диффузионном механизме протекания тока.

Обратные ветви ВАХ этого же p - n -перехода представлены на рис. 8. При $T > 110 \text{ К}$ ток сильно возрастает с увеличением температуры, и, следовательно, он обусловлен термоактивными механизмами (диффузионным или генерационно-рекомбинационным). В диапазоне температур от 60 до 90 К при больших смещениях, $V \geq 0.8 \text{ В}$, обратные токи уменьшались с ростом T , что характерно для механизма туннелирования зона-зона. Уменьшение тока с ростом T в этом случае связано с положительным температурным коэффициентом изменения E_g . Характерной для этого механизма особенностью является то, что ВАХ спрямляется

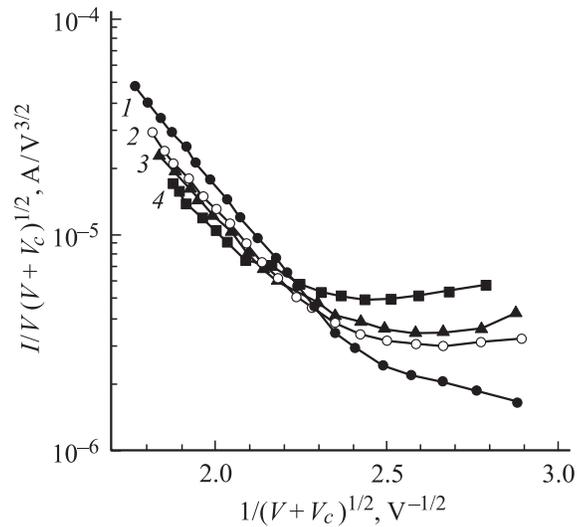


Рис. 9. Обратные ветви ВАХ в координатах $\ln[I/V(V + V_c)^{1/2}]$ от $(V + V_c)^{-1/2}$ при разных температурах [59]. T , К: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 77, 4 — 90.

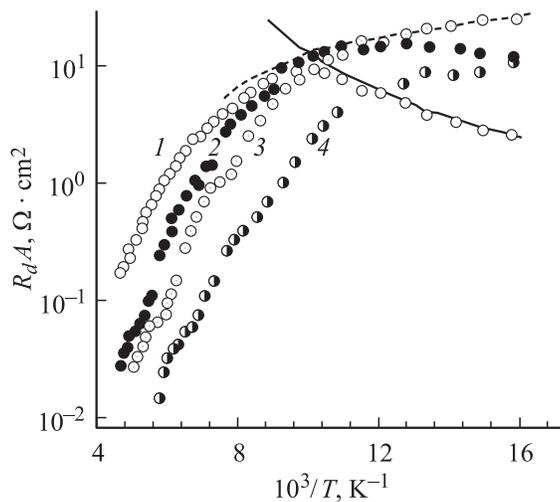


Рис. 10. Зависимость удельного дифференциального сопротивления от обратной температуры при различных смещениях. V , В: 1 — (-0.1) , 2 — (-0.05) , 3 — (-0.03) , 4 — 0. Сплошная и штриховая линии — расчетные зависимости [59].

в координатах $\ln[I/V(V + V_c)^{1/2}]$ от $(V + V_c)^{-1/2}$ [61]. Действительно, как видно из рис. 9, ВАХ спрямляется в соответствующих координатах. При малых смещениях, $0 < V < 0.08$ В, при $T = 60$ К обратная ветвь ВАХ также спрямляется в координатах рис. 9, однако наклон прямой оказывается меньше, чем при туннелировании зона-зона. Это указывает на туннелирование с участием локальных центров. При $T > 60$ К обратные ветви ВАХ при малых смещениях в координатах рис. 9 не спрямляются, причем обратные токи растут с увеличением T , и, следовательно, в этой области температур и смещений токи определяются иными механизмами.

Авторами [59] был также проведен анализ температурной зависимости удельного дифференциального сопротивления p - n -перехода R_dA . На рис. 10 приведены зависимости величины R_dA от обратной температуры в диапазоне $60 < T < 200$ К для смещений 0, -0.03 , -0.05 и -0.1 В. Наклон зависимости, измеренный при нулевом смещении (R_0A), при $T > 125$ К соответствовал E_g , что характерно для диффузионного механизма протекания тока через p - n -переход. При $T < 90$ К R_dA при смещении -0.1 В имело положительный температурный коэффициент, а такая зависимость характерна для туннелирования зона-зона в КРТ и связана с положительным температурным коэффициентом E_g . Расчетная кривая для температурной зависимости R_dA показана на рис. 10 сплошной линией. Параметром при подгонке кривых служила концентрация $N_0 = N_a N_d / (N_a + N_d)$. Наилучшее согласие было достигнуто при значении $N_0 = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что весьма близко к величине концентрации нескомпенсированных акцепторов в исходном p -материале. При $T < 90$ К и $V = -0.03$ В величина R_dA имела слабый отрицательный температурный коэффициент, что характерно для туннелирования через локальные уровни [62]. Расчетная зависимость R_dA от температуры в этом случае представлена на рис. 10 штриховой линией. Вновь наилучшее согласие с экспериментальной зависимостью вплоть до $T \approx 90$ К было получено для $N_0 = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, было установлено, что основными механизмами, определяющими ток в планарных p - n -переходах, созданных на КРТ методом ИЛТ, являются: при $T > 110$ К — термоактивационные механизмы, а при $60 < T < 110$ К — межзонное туннелирование и туннелирование через локальные центры.

Темновые токи в p - n -переходах, изготовленных НИО на основе эпитаксиальных слоев КРТ состава с $x = 0.32$, изучались в работе [32]. В данном случае p - n -переход формировался ПТ в условиях, описанных в работе [29]. Исходным материалом служили вакансионно-легированные эпитаксиальные слои КРТ, выращенные методом ЖФЭ на подложках CdZnTe . Слои имели толщину 24 мкм, концентрацию и подвижность дырок при 80 К $p = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_p = 430 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Длина волны отсечки для этого материала составляла $\lambda_{co} = 4.3$ мкм при 80 К. Приборные структуры были изготовлены по планарной технологии с пассивацией ZnS -слоем толщиной 3000 Å. Размер окон под ПТ для создания фотодиодных элементов составлял $250 \times 250 \text{ мкм}^2$.

ВАХ полученных структур имели вид диодных характеристик с напряжением отсечки в прямой ветви 135 мВ и мягким пробоем в обратной ветви при больших смещениях, характерным для туннельного механизма. Ампер-ваттная чувствительность приборов на длине волны 4.3 мкм составила 1.37 А/Вт. Квантовая эффективность на длине волны 4 мкм была равна 56%.

Температурная зависимость R_dA при нулевом смещении (R_0A) представлена на рис. 11 (точки 1). Вид-

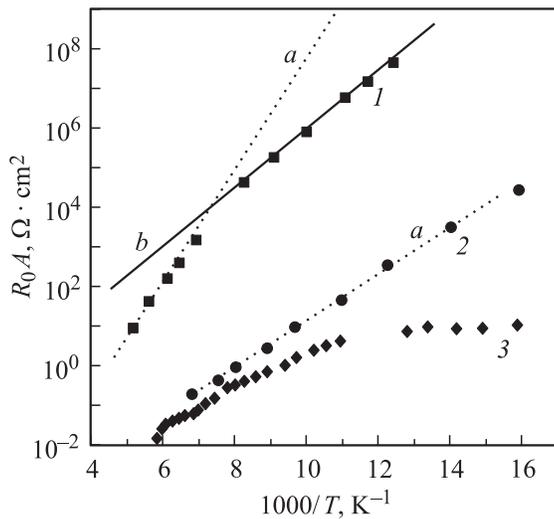


Рис. 11. Зависимости R_0A от обратной температуры: 1 — фотодиод на основе $p-n$ -перехода, созданного ИЛТ на эпитаксиальном слое КРТ, с $\lambda_{co} = 4.3$ мкм при 80 К [32]; 2 — гетероструктура с латеральными $p-n$ -переходами, созданными ИЛТ на эпитаксиальном слое КРТ, с $\lambda_{co} = 10.1$ мкм при 80 К [63]; 3 — $p-n$ -переход, созданный ИЛТ на эпитаксиальном слое КРТ с $\lambda_{co} = 8.4$ мкм при 80 К [59]. Линиями показаны расчетные зависимости для диффузионного (а) и генерационно-рекомбинационного (b) механизмов.

но, что до $T = 135$ К протекание тока определяется диффузионными механизмами, а ниже этой температуры — генерационно-рекомбинационными. При 80 К $R_0A = 4.6 \cdot 10^7$ Ом · см².

Измерения величины R_dA в зависимости от обратного смещения были проведены при температурах 80, 100, 120, 145 и 195 К. Измерения показали, что максимум кривой $R_dA = f(V)$ с увеличением температуры смещается в сторону больших значений смещения. Исходя из этого поведение $R_dA = f(T)$ моделировали с учетом трех механизмов протекания тока — диффузионного, генерационно-рекомбинационного и туннелирования через локальные центры. Энергетическое положение таких центров было оценено как $\sim 0.7E_g$.

Более подробные исследования свойств таких планарных ФД проведены в работе [64]. Здесь исследовались характеристики ФД, созданных ПТ на КРТ трех типов — эпитаксиальные слои, выращенные ЖФЭ на подложках из CdZnTe (в слое $x \approx 0.32$) и сапфира (в слое $x \approx 0.31$), и изотипный $p-p$ -переход, выращенный методом МЛЭ (в активном слое $x = 0.314$, в верхнем слое $x = 0.374$). Эпитаксиальные слои были вакансионно-легированными с концентрацией вакансий $5 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{16}$ и $(1-2) \cdot 10^{16}$ см⁻³ соответственно. Процесс создания ФД был аналогичен описанному выше. Типичные условия ПТ были следующими: отношение скоростей газовых потоков $H_2:CH_4$ составляло 5:1, давление в камере 500 мТорр, мощность ВЧ разряда < 100 Вт.

Интересно отметить, что по данным измерений ВФХ МДП структур, созданных на слоях ZnS, использовавшихся для пассивации поверхности фотодиодов, пассивирующие свойства ZnS улучшались после ПТ. МДП структуры были созданы на основе монокристаллов КРТ с $x \approx 0.30$ с использованием слоя ZnS толщиной 300 нм. Измерения ВФХ проводились на частоте 1 МГц при 80 К. Они показали, что после проведения ПТ величина встроенного заряда в диэлектрике существенно снизилась, уменьшился и разброс этой величины от образца к образцу. Таким образом, процесс НИО не только не нарушил пассивацию поверхности полупроводника, как часто бывает при использовании метода ионной имплантации, но даже усилил пассивирующий эффект. Позднее этими же авторами было показано, что оптимальной с точки зрения температурной стабильности $p-n$ -переходов, созданных на основе КРТ методом ПТ, является пассивация двойным слоем, состоящим из CdTe и ZnS [65].

Результаты по измерению температурной зависимости R_0A на примере ФД на основе эпитаксиального слоя с $x = 0.32$ были уже представлены в работе [32]. По оценке авторов, эти результаты были типичными и в целом хорошо отражали общую ситуацию с параметрами полученных ФД. Наилучшие значения R_0A для всех трех типов материала укладывались в диапазон $5 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^7$ Ом · см². Приборы, изготовленные на основе $p-p$ -гетеропереходов, выращенных методом МЛЭ, показали максимальные значения R_0A того же порядка, что и ФД на основе гомопереходов на более широкозонном материале, полученном ЖФЭ. Это подтвердило преимущества структур на основе гетеропереходов, где поверхностные токи утечки уменьшаются при наличии широкозонного слоя, снижающего влияние на темновые токи таких процессов, как туннелирование через поверхностные ловушки и поверхностную генерацию.

Были также проведены исследования низкочастотного шума приборов в зависимости от температуры. Для этого эксперимента были выбраны диодные структуры площадью 250×250 мкм² на основе гомопереходов на материале, полученном методом ЖФЭ на подложках CdZnTe. Для смещения -0.05 В частота (f), при которой величина фликкер-шума становится сопоставимой с величиной генерационно-рекомбинационного шума, была менее 10 Гц при 80 К и менее 1000 Гц при 180 К. Измерения спектральной плотности мощности избыточного шума показали, что она зависела от частоты как $1/f^{0.93}$.

Наконец, свойства средневолновых и длинноволновых ИК приемников, изготовленных на основе $p-n$ -переходов, полученных методом ИЛТ, изучались в работе [55]. Исследовались эпитаксиальные слои с $x \approx 0.2$ и 0.3, выращенные методом МЛЭ на подложках CdZnTe с пассивацией CdTe *in situ*. ИЛТ проводилось при $j = 0.54$ мА/см² в течение времени 17 с, что приводило к формированию $p-n$ -пере-

хода на глубине ~ 3 мкм при его латеральном распространении ~ 1.5 мкм. На сформированных линейках ФД, состоявших из 64 и 32 элементов, получены значения $R_0A > 10^7$ Ом·см² для $\lambda_{co} = 4.5$ мкм и $R_0A = 300$ Ом·см² для $\lambda_{co} = 8.9-9.3$ мкм соответственно при $T = 77$ К. В работе исследовались три типа эпитаксиальных слоев — без градиента состава, с малым плавным градиентом и ступенчатым градиентом по толщине слоя. Значения R_0A для слоев с градиентом состава оказались в 10 раз выше, чем для слоев без градиента.

Цитированные выше работы, за исключением посвященных loophole-технологии, представляют использование метода НИО при создании приборных структур на базе уже существующих технологий, где метод „встраивается“ в уже отработанную, например для метода ионной имплантации, технологическую цепочку. В литературе имеются сообщения и об оригинальных разработках приборных структур именно под метод НИО, когда применение другого способа создания $p-n$ -перехода или просто невозможно, или крайне затруднительно.

Одним из примеров такого подхода является разработка ИК приемника на длины волн 8–14 мкм для работы при повышенных температурах (200–300 К) на основе n^+-p-p^+ -гетероструктур КРТ с использованием ПТ [66,67]. Идея здесь заключается в создании прибора, плоскость электронно-дырочных переходов в котором параллельна направлению детектируемого излучения. Дело в том, что в узкощелевых полупроводниках при температурах, близких к комнатной, глубина поглощения ИК излучения может сильно превышать диффузионную длину носителей, вследствие чего поглощается только часть излучения. Это снижает квантовую эффективность приборов, в которых плоскость $p-n$ -перехода перпендикулярна направлению излучения, как это обычно делается в планарных и меза-структурах. Очевидно, что этого недостатка можно избежать при расположении перехода параллельно падающему излучению, при этом идеальные условия создаются, когда: а) толщина активной области сравнима с глубиной поглощения падающего излучения и б) длина этой области одного порядка или меньше диффузионной длины носителей. Кроме того известно, что удельное сопротивление фотодиода на основе узкощелевого КРТ при 300 К весьма мало (например, для детектора площадью 1×1 мм², рассчитанного на работу на длине волны 10.6 мкм при 300 К, сопротивление составляет всего $\sim 10^{-3}$ Ом). Малая величина R_0 ведет к очень малой вольтовой чувствительности диодов. Для увеличения сопротивления оптимальным является использование массива последовательно соединенных N гетероструктур, при этом R_0 возрастает в N^2 раз. Расчет показывает, что для детектора той же общей площадью 1×1 мм², состоящего из 300 отдельных элементов площадью 3×1000 мкм², где 3 мкм — ширина активной области, возможно увеличение R_0 до величины 10 кОм

при 300 К. В настоящее время не существует технологии, позволившей бы реализовать такую идею на практике, т.е. создавать массив гетероструктур с толстой (до 10 мкм) активной областью и линейными размерами каждой структуры всего в несколько микрометров. Однако с использованием ГФЭ и комбинации ХТ и ИЛТ авторам [67] удалось создать структуру, близкую по топологии к оптимальной.

Основой для таких структур служили эпитаксиальные слои КРТ p -типа проводимости, легированные As, толщиной от 5 до 15 мкм. Приблизительно 2/3 слоя по толщине от поверхности имели постоянный состав, а затем концентрация Cd постепенно увеличивалась к подложке CdZnTe. Типичный уровень легирования составлял 10^{16} см⁻³. После выращивания эпитаксиального слоя методом ХТ вытравливались канавки глубиной 0.7–0.9 от толщины всего слоя. Далее в p -слое создавались $p-n$ -переходы, для чего использовалось ИЛТ ионами Ag^+ , причем образец был расположен под углом 45° к пучку ионов, так что инверсия типа проводимости происходила на поверхности между канавками и на одной из стен каждой канавки. Из-за градиента состава в эпитаксиальных слоях полученная структура представляла собой массив n^+ip-p -диодов (p обозначает широкозонную область). Пассивация структур осуществлялась нанесением 200 нм CdZnTe и 300 нм ZnS.

Полученные структуры исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, и было установлено эффективное разделение генерируемых ИК излучением носителей на $p-n$ -переходе. Была также измерена спектральная чувствительность фотовольтаических детекторов, созданных данным методом на массиве $p-n$ -переходов, расположенных с периодом 15–30 мкм. Максимум обнаружительной способности при 300 К на длине волны 7 мкм составил $\sim 4.3 \cdot 10^8$ см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹. В целом оказалось, что созданные таким методом приборы имели чувствительность на уровне или лучше, чем фотоэлектромагнитные приемники ИК излучения, работающие при тех же внешних условиях. Приборы, созданные данным методом, с охлаждением на эффекте Пельтье показали характеристики, сравнимые с характеристиками лучших фотоспротивлений (ФС), работавших на тех же длинах волн при тех же температурах. Однако, в противоположность ФС, приемники на массивах гетероструктур могут работать как на очень низких, так и на весьма высоких частотах. Дальнейшая оптимизация геометрических размеров фотоприемников и их физических параметров (в частности, уровня легирования в p -области) должна, по мнению авторов, существенно улучшить их характеристики.

Еще одним примером оригинального использования метода НИО является разработка упрощенного процесса создания ФС на основе КРТ с применением ПТ [68]. ПТ в смеси водорода и метана было использовано в этом процессе одновременно: а) для травления слоя пассивирующего покрытия с целью открытия окон под

металлизацию и б) для увеличения уровня „легирувания“ n -материала в приконтактной области приборных структур. Весь процесс оказался при этом существенно упрощенным по сравнению со стандартной процедурой, использовавшей ХТ.

В экспериментах были использованы эпитаксиальные слои, выращенные методом ЖФЭ на подложках CdZnTe. Они имели состав, соответствующий $x = 0.3$, $n = 9.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_n = 4.0 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. ПТ проходило в смеси $1\text{CH}_4:5\text{H}_2$. Длительность ПТ была равна 1 мин. Измерения методом ТНЛЛ на тестовых структурах показали, что в указанном режиме ПТ не только полностью удаляло слой пассивирующего покрытия (использовался собственный анодный окисел), но и изменяло концентрацию носителей в приповерхностной области КРТ толщиной $\sim 8 \text{ мкм}$ ($n \rightarrow n^+$). Из измерений R_H концентрация электронов в n^+ -слое составила $2.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (в среднем по толщине) при $\mu_n = 3.3 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Сравнительные измерения вольтовой чувствительности созданных этим методом структур и структур, сформированных по стандартной технологии с использованием ХТ, показали, что на длине волны 3 мкм при 80 К чувствительность первых превышала чувствительность вторых в 3–4 раза в зависимости от приложенного смещения. Измерения фоточувствительности были проведены на частоте 1 кГц в электрическом поле 10 В/см при температуре 80 К и поле зрения 60° . Для такого прибора λ_{co} составляла 4.4 мкм . В указанных условиях прибор работал в режиме ограничения фоном, и обнаружительная способность его составила $2.0 \cdot 10^{11} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ при квантовой эффективности 70% . Таким образом, применение ПТ позволило существенно упростить технологию изготовления ФС на среднюю ИК область спектра и улучшить их параметры.

Еще один пример использования метода НИО показан в работах, где ИЛТ применялось для создания латеральных p - n -переходов, улучшающих характеристики гетеропереходов на основе КРТ [63,69]. Двухслойные гетероструктуры были выращены методом ЖФЭ на подложках CdZnTe. Первый слой КРТ, толщиной 15 – 20 мкм с $x = 0.22$ – 0.23 , выращивался из раствора, обогащенного теллуром, и имел p -тип проводимости. Второй, более широкозонный слой толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$, выращивался из раствора, обогащенного ртутью. Активный слой был легирован In до концентрации $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Верхний широкозонный слой был легирован As до концентрации $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. После роста структура проходила отжиг в насыщенных парах ртути, при этом активный слой изменил тип проводимости с p на n с $n = (5$ – $10) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_n = (4$ – $8) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Верхний слой при этом сохранял p -тип проводимости, так как был легирован акцепторной примесью. Таким образом, „рабочий“ p - n -переход был создан на стадии роста и отжига. Метод НИО использовался на следующей стадии — для создания латерального p - n -перехода. Для этого было применено ИЛТ аргоном. Глубина травления составила

$\sim 1000 \text{ \AA}$, при этом по краям „рабочего“ p - n -перехода формировались латеральные p - n - и n^+ - n -переходы. В широкозонном слое созданный p - n -переход обеспечивал изоляцию между отдельными диодами, а глубокая латеральная n^+ - n -структура в активном слое уменьшала время жизни неосновных носителей заряда в областях между диодами и создавала внутреннее поле, уменьшавшее взаимное влияние отдельных приборов друг на друга.

Измерения ВАХ и зависимости R_d от смещения в диапазоне от -400 до $+100 \text{ мВ}$ показали, что при 80 К темновые токи диодов определяются термоактивными механизмами. При смещении 0.1 В величина R_0A составляла 10^4 – $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Измерения температурной зависимости R_0A показали, что при температурах выше 60 К токи через p - n -переход определяются диффузионными процессами (рис. 11, точки 2), а при более низких температурах — комбинацией диффузионных, генерационно-рекомбинационных и туннельных механизмов. Для ФД площадью $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ при 77 К квантовая эффективность при засветке с тыльной стороны составляла 60 – 65% . Измерения спектра шума при смещении 0.05 В и температуре 80 К показали, что ток шума $1/f$ в этих приборах практически не зависел от частоты вплоть до 1 Гц . При этой частоте было зафиксировано значение шумового тока на уровне $2 \cdot 10^{-14} \text{ А/Гц}^{1/2}$. Авторы отмечали, что электрические свойства диодов не изменялись после низкотемпературного (80°C) отжига в течение 48 ч .

Напомним, что приведенные выше параметры в основном характеризовали „рабочий“ p - n -переход гетероструктуры, свойства которого были лишь косвенно улучшены латеральными p - n - и n^+ - n -переходами, созданными методом ИЛТ. Тем не менее полученные значения R_0A диодов с длинами волн отсечки λ_{co} от 9.5 до 11.5 мкм были близки к теоретическому пределу, что свидетельствует о перспективности использованного метода.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что метод НИО на сегодняшний день позволяет создавать фотоприемники ИК диапазона, не уступающие аналогичным приемникам, созданным другими методами. Очевидно, что метод НИО не исключает появления обратных токов туннельной природы, характерных для диодов, созданных методом ионной имплантации, где эти токи приписывались слишком большому уровню легирования и чрезмерной резкости p - n -переходов. Ясно также, что требуются дальнейшие исследования для оптимизации приборов, создаваемых при помощи метода НИО, и в особенности для изучения и решения проблемы деградации созданных таким образом приемников ИК излучения. Тем не менее метод НИО способствует существенному упрощению технологии создания приборных структур. Это следует в том числе и из проведенного недавно подробного сравнения технологии изготовления фотоприемников на основе КРТ методами плазменного

травления и ионной имплантации [70]. Кроме того, применение НИО позволяет создавать приборы с принципиально новой топологией, что открывает перспективы создания фотоприемников с рекордными параметрами.

7. Заключение

Проведенный анализ работ по модифицированию свойств $Hg_{1-x}Cd_xTe$ низкоэнергетическими ионами показывает, что обнаруженный более 20 лет назад эффект инверсии типа проводимости $p \rightarrow n$ при травлении поверхности материала ионным пучком за последние годы из нежелательного „побочного эффекта“ превратился в перспективный метод формирования в этом материале $p-n$ -переходов для создания ИК фотоприемников. На сегодняшний день технология, позволяющая добиваться эффекта инверсии типа проводимости, весьма развита и включает в себя как ионно-лучевое, так и плазменное травление. Зависимости глубины области инверсии от параметров исходного материала (состав, концентрация вакансий или примесей) и параметров процесса также в целом известны, что существенно облегчает использование технологии. Некоторое калибровочное уточнение параметров процесса для достижения желаемых размеров области инверсии, однако, необходимо с учетом конкретного типа используемого материала (монокристаллы или эпитаксиальные слои, метод выращивания и т.п.). Важно, что путем легирования исходного материала (вакансиями или примесями) в определенных пределах возможно добиваться и желаемого уровня концентрации носителей в материале после обработки. Все это открывает широкие возможности использования метода в технологии фотоприемников ИК диапазона, особенно с учетом того факта, что использование метода часто позволяет сократить и упростить технологические цепочки и не требует использования дорогостоящего оборудования.

Относительно физических процессов, происходящих в кристалле $Hg_{1-x}Cd_xTe$ при низкоэнергетической ионной обработке, существует общее мнение, что они определяются диффузионными механизмами. Такие диффузионные процессы протекают при сверхвысоких скоростях, обусловленных, по-видимому, сильно неравновесными условиями диффузии (гигантское пересыщение кристалла ртутью). Если дефектами, обуславливающими диффузионный перенос, практически бесспорно принято считать межузельные атомы ртути, то тип центров, отвечающих в конечном счете за электрические свойства материала после обработки, остается предметом дискуссий. Предложенные модели инверсии типа проводимости, предполагающие образование различных комплексов дефектов, в том числе для материала, легированного различными примесями, требуют экспериментальных доказательств. Очевидно, что необходимы также дополнительные исследования приповерхностной

высокодефектной области, формирующейся при НИО, и ее влияния на свойства приборных структур.

Тем не менее в практическом плане можно признать, что низкоэнергетическая ионная обработка сложилась как метод создания $p-n$ -переходов для ИК фотодиодов на основе ртутьсодержащих сплавов $A^{IV}B^{VI}$. Метод открывает возможности формирования новых типов приборных структур на $Hg_{1-x}Cd_xTe$, что говорит о больших перспективах его использования в технологии фотоприемников ИК диапазона на основе этого материала.

Список литературы

- [1] J. Piotrowski, A. Rogalski. *Sensors Actuators*, **A67**, 146 (1998).
- [2] M.A. Kinch. *J. Electron. Mater.*, **29**, 809 (2000).
- [3] A. Rogalski. *Infr. Phys. Technol.*, **43**, 187 (2002).
- [4] S. Krishna, A.D. Stiff-Roberts, J.D. Phillips, P. Bhattacharya, S.W. Kennerly. *IEEE LEOS Newsletter*, **16** (1), 19 (2002).
- [5] A. Rogalski. *Infr. Phys. Technol.*, **40**, 279 (1999).
- [6] Н.С. Барышев. *Свойства и применение узкозонных полупроводников* (Казань, УНИПРЕСС, 2000).
- [7] K. Fisher, N. Rappenau. *US Pat 4.128.467* (1978).
- [8] R.B. Withers. *US Pat 4.301.591* (1981).
- [9] M.V. Blackman, M.D. Jenner. *US Pat 4.321.615* (1982).
- [10] М.С. Никитин, К.П. Павлов. *Матер. VI Всес. симп. „Полупроводники с узкой запрещенной зоной и их применение“* (Львов, 1983) с. 136.
- [11] U. Solzbach, H.J. Richter. *Surf. Sci.*, **97** (1), 191 (1980).
- [12] J.L. Elkind. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1460 (1992).
- [13] J.T.M. Wotherspoon. *US Pat 4.411.732* (1983).
- [14] I.M. Baker. *US Pat 4.521.798* (1985).
- [15] M.V. Blackman, D.E. Charlton, M.D. Jenner, D.R. Purdy, J.T.M. Wotherspoon, C.T. Elliott, A.M. White. *Electron. Lett.*, **23**, 978 (1987).
- [16] P. Brogowski, H. Mucha, J. Piotrowski. *Phys. St. Sol. (a)*, **114**, K37 (1989).
- [17] G. Bahir, E. Finkman. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 348 (1989).
- [18] V.I. Ivanov-Omskii, K.E. Mironov, K.D. Mynbaev. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 634 (1993).
- [19] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, В.А. Смирнов, В.И. Иванов-Омский. *Письма ЖТФ*, **28** (22), 64 (2002).
- [20] E. Belas, P. Hoshl, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, K. Lischka, H. Sitter, A. Toth. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1695 (1993).
- [21] R. Haakenaasen, T. Colin, H. Steen, L. Trosdahl-Iversen. *J. Electron. Mater.*, **29**, 849 (2000).
- [22] R. Haakenaasen, T. Moen, T. Colin, H. Steen, L. Trosdahl-Iversen. *J. Appl. Phys.*, **91**, 427 (2002).
- [23] I.I. Izhnin, A.I. Izhnin, K.R. Kurbanov, B.V. Prytuljak. *Proc. SPIE*, **3725**, 291 (1999).
- [24] S. Rolland, R. Granger, R. Triboulet. *J. Cryst. Growth*, **117**, 208 (1992).
- [25] В.И. Иванов-Омский, К.Е. Миронов, К.Д. Мынбаев. *ФТП*, **24**, 2222 (1990).
- [26] E. Belas, J. Franc, A. Toth, P. Moravec, R. Grill, H. Sitter, P. Hoschl. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1116 (1996).
- [27] В.В. Богобоящий, А.П. Власов, С.А. Дворецкий, И.И. Ижнин, Д.Ю. Протасов, Л.Н. Ромашко, Ю.Г. Сидоров. *Тез. докл. 2-го Российско-Украинского сем. „Нанофизика и нанозлектроника“* (Киев, 2000) с. 63.

- [28] A.B. Двуреченский, В.Г. Ремесник, И.А. Рязанцев, Н.Х. Таплипов. *ФТП*, **27**, 168 (1993).
- [29] J.F. Siliquini, J.M. Dell, C.A. Musca, L. Faraone. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3443 (1997).
- [30] V.G. Savitsky, L.G. Mansurov, I.M. Fodchuk, I.I. Izhnin, I. Virt, M. Lozynska, A.V. Evdokimenko. *Proc. SPIE*, **3725**, 299 (1999).
- [31] J.F. Siliquini, J.M. Dell, C.A. Musca, L. Faraone, J. Piotrowski. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 1219 (1998).
- [32] M.H. Rais, C.A. Musca, J. Antoszewski, J.M. Dell, B.D. Nener, L. Faraone. *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 1106 (2000).
- [33] J.M. Dell, C.A. Musca, L. Faraone, B.D. Nener, M.H. Rais, J. Antoszewski. *Microelectron. J.*, **31** (7), 545 (2000).
- [34] P. Brogowski, J. Rutkowski, J. Piotrowski, H. Mucha. *Electron. Technology*, **24** (3/4), 93 (1991).
- [35] Э. Белас, Я. Франц, Р. Гриль, А. Тот, П. Хешл, Х. Ситтер, П. Моравец, К. Лишка. *Неорг. матер.*, **32**, 949 (1996).
- [36] J. Antoszewski, C.A. Musca, J.M. Dell, L. Faraone. *J. Electron. Mater.*, **29**, 837 (2000).
- [37] T. Nguen, J. Antoszewski, C.A. Musca, D.A. Redfern, J.M. Dell, L. Faraone. *J. Electron. Mater.*, **31**, 652 (2002).
- [38] E.P.G. Smith, J.F. Siliquini, C.A. Musca, J. Antoszewski, J.M. Dell, L. Faraone, J. Piotrowski. *J. Appl. Phys.*, **83**, 5555 (1998).
- [39] В.В. Богобаящий, А.П. Власов, И.И. Ижнин. *Изв. вузов. Физика*, **44** (1), 50 (2001).
- [40] N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchiy, I.I. Izhnin, A.P. Vlasov. *Phys. St. Sol. (b)*, **229**, 279 (2002).
- [41] N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchiy, I.I. Izhnin, Yu.S. Ilyina, A.P. Vlasov. *Surf. Coat. Technol.*, **158–159**, 732 (2002).
- [42] I.I. Izhnin, A.I. Izhnin, K.R. Kurbanov, B.B. Prytuljak. *Proc. SPIE*, **3182**, 383 (1997).
- [43] E. Belas, P. Hoschl, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, K. Lischka, H. Sitter, A. Toth. *J. Cryst. Growth*, **138**, 940 (1994).
- [44] E. Belas, R. Grill, J. Franc, A. Toth, P. Hoschl, H. Sitter, P. Moravec. *J. Cryst. Growth*, **159**, 1117 (1996).
- [45] E. Belas, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, R. Vorghová, P. Höschl, H. Sitter, A.L. Toth. *J. Cryst. Growth*, **224**, 52 (2001).
- [46] E. Belas, R. Grill, J. Franc, H. Sitter, P. Moravec, P. Hoschl, A.L. Toth. *J. Electron. Mater.*, **31**, 738 (2002).
- [47] J.M. White, R. Pal, J.M. Dell, C.A. Musca, J. Antoszewski, L. Faraone, P. Burke. *J. Electron. Mater.*, **30**, 762 (2001).
- [48] D. Shaw, P. Capper. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **11** (2), 169 (2000).
- [49] H.F. Schaake, J.H. Tregilgas, J.D. Beck, M.A. Kinch, B.E. Gnade. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 143 (1985).
- [50] В.В. Богобаящий, И.И. Ижнин. *Изв. вузов. Физика*, **43** (8), 16 (2000).
- [51] В.В. Богобаящий, А.И. Елизаров, В.И. Иванов-Омский, В.П. Петренко, В.А. Петряков. *ФТП*, **19**, 819 (1985).
- [52] В.В. Богобаящий, И.И. Ижнин. *Тез. докл. XVII Межд. научно-технической конф. по фотозлектронике и приборам ночного видения* (Москва, 2002) с. 164.
- [53] I.M. Baker, C.D. Maxey. *J. Electron. Mater.*, **30**, 682 (2001).
- [54] M.P. Hastings, C.D. Maxey, B.E. Matthews, N.E. Metcalfe, P. Capper, C.L. Jones, I.G. Gale. *J. Cryst. Growth*, **138**, 917 (1994).
- [55] R. Naaknaasen, H. Steen, T. Lorentzen, L. Trosdahl-Iversen, A.D. Van Rheenen, H. Syversen. *J. Electron. Mater.*, **31**, 710 (2002).
- [56] N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchiy, I.I. Izhnin, K.R. Kurbanov, A.P. Vlasov, V.A. Yudenkov. *Abstracts Int. Conf. on Solid State Crystals* (Zakopane, 2002) p. 197.
- [57] I.M. Baker, M.P. Hastings, L.G. Hipwood, C.L. Jones, P. Knowles. *III–Vs Review*, **9** (2), 50 (1996).
- [58] C.T. Elliott, N.T. Gordon, R.S. Hall, G. Crimes. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1251 (1990).
- [59] Н.Л. Баженов, С.И. Гасанов, В.И. Иванов-Омский, К.Е. Миронов, К.Д. Мынбаев. *ФТП*, **25**, 2196 (1991).
- [60] R.E. DeWames, G.M. Williams, J.G. Pasko, A.H.B. Vandervyck. *J. Cryst. Growth*, **86**, 849 (1988).
- [61] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [62] R.E. DeWames, J.G. Pasko, E.S. Yao, A.H.B. Vandervyck, G.M. Williams. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 2655 (1988).
- [63] G. Bahir, V. Garber, D. Resenfeld. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1331 (2001).
- [64] J.M. Dell, J. Antoszewski, M.H. Rais, C. Musca, J.K. White, B.D. Nener, L. Faraone. *J. Electron. Mater.*, **29**, 841 (2000).
- [65] J.K. White, J. Antoszewski, R. Pal, J.M. Dell, L. Faraone, J. Piotrowski. *J. Electron. Mater.*, **31**, 743 (2002).
- [66] C. Musca, J. Antoszewski, J. Dell, L. Faraone, J. Piotrowski, Z. Nowak. *J. Electron. Mater.*, **27**, 740 (1998).
- [67] J. Piotrowski, Z. Nowak, J. Antoszewski, J. Dell, L. Faraone, C. Musca. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 1209 (1998).
- [68] E.P.G. Smith, K.J. Winchester, C.A. Musca, J.M. Dell, L. Faraone. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 444 (2001).
- [69] G. Bahir, V. Garber, A. Dust. *J. Electron. Mater.*, **30** (6), 704 (2001).
- [70] O.P. Agnihotri, H.C. Lee, K. Yang. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, R11 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Modification of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ properties by low-energy ions

K.D. Mynbaev, V.I. Ivanov-Omskii

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The survey includes papers considering modification of the properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys and related materials as a result of the treatment of surface with low-energy (60–2000 eV) ion beams. We consider: (a) conditions of conductivity type conversion effect in p -type material, and the dependence of conversion depth on the ion dose and treatment time, and (b) changes in electrical and physical properties of n -type material treated. Electrical properties of the treated material are analyzed in detail. Discussed are some suggested mechanisms of conductivity type conversion in both vacancy-doped and impurity-doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ during ion treatment. A brief overview is given on the properties of p - n junctions created in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ by low-energy ion treatment and on electrical and photo-electrical parameters of infrared detectors fabricated by this method. Some examples of novel device structures developed with the use of the method are given.