

Исследование структуры дефектов в пленках $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных жидкофазной эпитаксией, с помощью низкоэнергетической ионной обработки

© И.И. Ижнин[¶], А.И. Ижнин, Е.И. Фицыч, Н.А. Смирнова*, И.А. Денисов*,
М. Поцяск⁺, К.Д. Мынбаев*

НИИ материалов НПП „Карат“,
79031 Львов, Украина

* Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности „Гиредмет“,
109017 Москва, Россия

⁺ Институт физики Университета Жешув,
35-310 Жешув, Польша

• Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 февраля 2011 г. Принята к печати 4 марта 2011 г.)

С использованием низкоэнергетической ионной обработки и измерения электрических параметров образцов исследована структура дефектов пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных жидкофазной эпитаксией. В пленках обнаружены нейтральные дефекты, предположительно связанные с нановключениями теллура. Ионная обработка электрически активирует эти дефекты, создавая в пленках высокую концентрацию донорных центров ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), распадающихся в течение $\sim 10^3$ мин старения при комнатной температуре. После этого свойства материала определяются концентрацией остаточных доноров, которая для исследованных пленок оказалась очень низкой (вплоть до $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

1. Введение

Известно, что твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) — одни из основных материалов инфракрасной фотоэлектроники, — обладают низкой энергией дефектообразования из-за слабой химической связи Hg–Te. Выявление дефектов и снижение их концентрации остается актуальной задачей технологии КРТ [1,2].

Для характеристики структуры дефектов КРТ традиционно используются измерения электрических параметров (коэффициента Холла R_H и проводимости σ с последующим определением концентрации и подвижности носителей). Эти измерения, однако, дают информацию лишь об электрически активных некомпенсированных точечных дефектах. В последнее время для обнаружения и идентификации дефектов в КРТ было предложено использовать измерения коэффициента Холла R_H и проводимости σ в сочетании с низкоэнергетической ионной обработкой (НИО) [3]. Высвобождаемые при НИО КРТ атомы межузельной ртути Hg_i активно взаимодействуют с дефектами и изменяют электрические свойства материала на глубину от единиц до сотен микрометров. Измеряя параметры образца до и после НИО, а также во время так называемой релаксации, когда созданные НИО дефекты постепенно распадаются, можно получить значительно больше информации о дефектной структуре материала, чем при стандартных измерениях. Так, например, с помощью НИО можно определить концентрацию остаточных доноров — важный параметр материала, который невозможно установить при помощи

обычных холловских измерений из-за электрической компенсации [4]. Более того, НИО, создающая концентрацию Hg_i , превышающую равновесную на 6–7 порядков [5,6], способна активировать в КРТ нейтральные дефекты [7]. Использование НИО обусловило заметный прогресс в изучении дефектов в пленках КРТ, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) [3], так что ионная обработка становится важным инструментом для исследования свойств данного материала.

Помимо МЛЭ, одним из основных методов синтеза КРТ уже много лет является жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) — базовая технология для инфракрасных фотоприемников второго поколения [2]. ЖФЭ КРТ продолжает развиваться [8], что требует постоянного анализа качества синтезируемого материала. Повышенная (400–550°C) относительно МЛЭ (160–200°C) температура синтеза КРТ методом ЖФЭ делает выращиваемый материал весьма чувствительным к чистоте исходных компонентов, подложки и конструкционных материалов. Представляется, что использование НИО для анализа свойств ЖФЭ КРТ может способствовать дальнейшему совершенствованию технологии материала.

2. Эксперимент

Эпитаксиальные пленки $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x \approx 0.20–0.29$ были выращены на подложках (111) $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ в закрытой системе из расплавов, обогащенных теллуrom, при температуре $T = 495–515^\circ\text{C}$. Непосредственно после выращивания образцы имели p -тип проводимости с концентрацией дырок (обусловленных присут-

[¶] E-mail: granat@ipm.lviv.ua

Параметры жидкофазной эпитаксии пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$

Номер образца:	1	2	3	4	5	6
x :	0.21	0.21	0.20	0.21	0.29	0.27
d , мкм:	28	20	32	18	21	15
После отжига:						
Тип проводимости:	p	n	p	n	p	n
$n_{77}(p_{77})$, $см^{-3}$:	$3.1 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$9.6 \cdot 10^{16}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{17}$	$2.9 \cdot 10^{14}$
$\mu_{n77}(\mu_{p77})$, $см^2/(В \cdot с)$:	360	202 000	380	288 000	250	83600
После НИО:						
n_{in} , $см^{-3}$:	$9.5 \cdot 10^{16}$	$7.2 \cdot 10^{16}$	$9.9 \cdot 10^{16}$	$9.8 \cdot 10^{16}$	$6.5 \cdot 10^{16}$	$6.2 \cdot 10^{16}$
μ_{n77} , $см^2/(В \cdot с)$:	44 800	59 300	53 000	58 400	21 700	38 900
После релаксации:						
n_{fn} , $см^{-3}$:	$2.7 \cdot 10^{14}$	$7.8 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^{14}$	$9.6 \cdot 10^{14}$	$3.2 \cdot 10^{14}$	$1.4 \cdot 10^{15}$
μ_{n77} , $см^2/(В \cdot с)$:	193 000	199 000	160 000	189 000	40 000	70 000

ствием вакансий ртути — акцепторов), измеренной при $T = 77$ К, $p_{77} \approx 2 \cdot 10^{17} см^{-3}$. Выращенные пленки подвергались отжигу в насыщенных парах ртути при $T_{ann} = 230^\circ C$ в течение $t = 48$ ч или при $T_{ann} = 350^\circ C$ в течение $t = 5$ ч. Первый отжиг переводил пленки в n -тип проводимости, второй вид отжига использовался для приведения p_{77} к уровню $\sim 2 \cdot 10^{16} см^{-3}$.

Исследования электрических свойств образцов проводили при помощи измерений коэффициента Холла R_H и проводимости σ в магнитных полях B от 0.01 до 1.5 Тл при $T = 77$ К. Измерения проводились по методу Вандер-Пау. Полученные экспериментально зависимости $R_H(B)$ и $\sigma(B)$ анализировали методом дискретного анализа спектров подвижности (DMSA) [3].

Параметры образцов приведены в таблице, где d — толщина пленки КРТ. Влияние НИО на электрические свойства КРТ хорошо известно (см., например, [9]), поэтому в исследование были вовлечены как образцы с „типичными“ свойствами (пленки 1 и 2, см. таблицу), так и образцы с нестандартными параметрами после отжига (пленки 3–6, см. таблицу). Так, в образцах 3 и 5 постростовую концентрацию дырок ($\sim 10^{17} см^{-3}$) термическим отжигом при T_{ann} уменьшить не удалось. Образец 4 с n -типом проводимости после отжига характеризовался аномально высокой подвижностью $\sim 3 \cdot 10^5 см^2/(В \cdot с)$ [10] для данного состава ($x \approx 0.2$). Кроме того, все образцы n -типа характеризовались очень низкой концентрацией электронов ($\leq 10^{14} см^{-3}$), что позволяло предположить в них сильную компенсацию.

На образцах с $x = 0.27$ и 0.29 также исследовалась фотолуминесценция (ФЛ). Для возбуждения сигнала ФЛ использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 0.81 мкм и мощностью возбуждения $120 Вт/см^2$, излучение которого механически модулировалось с частотой 192 Гц. Сигнал ФЛ от образца, находившегося на холодном пальце азотного криостата ($T = 84$ К), реги-

стрировался фоторезистором Ge : Au с использованием усилителя Stanford Research Systems SR830.

НИО проводили ионами аргона на установке ИВ-3 фирмы ЕИКО (Япония). Энергия ионов составляла 500 эВ, плотность тока $0.2 мА/см^2$, время процесса 20–30 мин. Температура столика с образцом во время НИО поддерживалась на уровне 293 К водяным охлаждением. Исследование временной релаксации электрических параметров пленок проводилось при последовательных измерениях при 77 К коэффициента Холла R_H и проводимости σ образцов, выдерживавшихся между измерениями при комнатной температуре.

3. Результаты

НИО привела к конверсии типа проводимости пленок из p - в n - или, в случае пленок с исходным n -типом, к существенному изменению электрических параметров. Толщина конвертированного слоя d_j для образцов 1, 3 и 5 (см. таблицу), определенная по данным измерения R_H при послойном химическом травлении, составила 17, 12 и 10 мкм соответственно. В образцах с исходным n -типом проводимости модификация электрических параметров произошла по всей толщине пленок. Для всех образцов конвертированный (модифицированный) слой имел типичную для результата НИО $n^+ - n$ -структуру [9], когда на поверхности образца формируется радиационно-нарушенный n^+ -слой толщиной около 2 мкм, за которым следует „объемный“ n -слой, в котором и проявляется основной эффект НИО.

При старении обработанных образцов, в ходе распада созданных НИО дефектов, наблюдалось уменьшение σ и возрастание R_H с увеличением времени старения t , что отражало изменение концентрации и подвижности носителей. Использование DMSA позволяет разделить вклады носителей, находящихся в разных слоях, и в

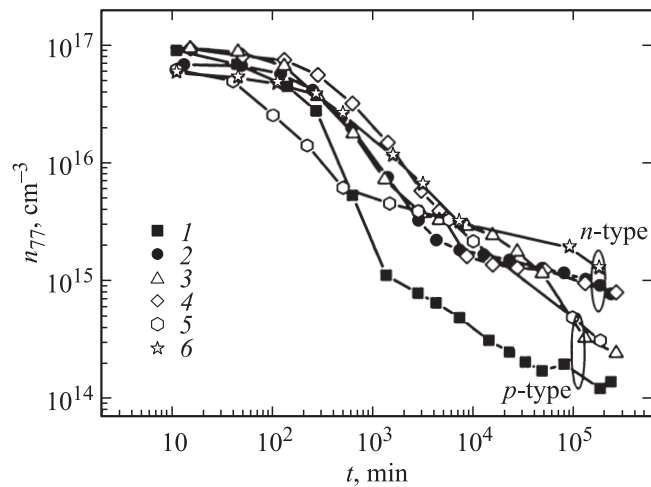


Рис. 1. Релаксация концентрации электронов в „объемных“ n -слоях, конвертированных (модифицированных) ионной обработкой пленок КРТ. Номера кривых соответствуют номерам образцов (см. таблицу).

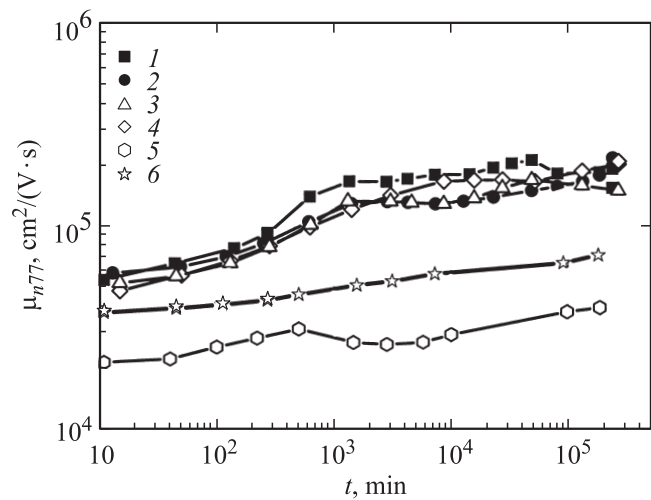


Рис. 2. Релаксация подвижности электронов в „объемных“ n -слоях конвертированных (модифицированных) ионной обработкой пленок КРТ. Номера кривых соответствуют номерам образцов (см. таблицу).

таблице представлены концентрация n_{77} и подвижность электронов μ_{n77} „объемного“ конвертированного (модифицированного) слоя, измеренные непосредственно после НИО (n_{in}) и после релаксации (n_{fn}). Видно, что n_{in} была равна $(6-10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Значения μ_{n77} сразу после НИО составляли около $50\,000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для пленок с $x \approx 0.2$ и $\sim 20\,000-40\,000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для пленок с $x \approx 0.27-0.29$ и хорошо соответствовали ожидаемым величинам подвижности для данных значений концентрации [10].

На рис. 1 представлена релаксация величины n_{77} в исследованных образцах в зависимости от времени старения t . Релаксация n_{77} в „объемных“ слоях модифицированных НИО пленок 2, 4 и 6 оказалась похожей на

релаксацию в пленках, выращенных МЛЭ [3]. Основная стадия релаксации (существенное изменение n_{77}) продолжалась около 10^3 мин, после чего кривая $n_{77}(t)$ выходила на насыщение. Для образца 1 за первые 100 мин старения величина n_{77} падала почти на 2 порядка, после чего продолжала уменьшаться, но с меньшей скоростью. Начальная стадия релаксации n_{77} для пленки 3 была похожа на релаксацию в пленках 2 и 4, релаксация в пленке 5 проходила по промежуточному механизму. Отметим, что в образцах 1, 3 и 5 зависимость $n_{77}(t)$ так и не вышла на насыщение за все время измерений ($> 10^5$ мин).

На рис. 2 показана релаксация μ_{n77} в „объемных“ конвертированных и модифицированных слоях исследованных образцов. Видно, что с увеличением времени старения подвижность электронов во всех образцах увеличивалась, подтверждая косвенным образом уменьшение концентраций носителей.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ образцов 5 и 6, измеренные до и после НИО. Как видно, форма спектров после НИО практически не изменилась. В данных условиях эксперимента (учитывая температуру, мощность накачки и ширину запрещенной зоны образца E_g) был реализован так называемый режим сильного возбуждения, когда влиянием хвостов плотностей состояний на положение максимума ФЛ можно пренебречь. Это позволило считать высокоэнергетические максимумы пиков ФЛ обусловленными межзонной рекомбинацией и сопоставить энергию пиков хорошо соответствовала E_g [11]. Измеренная энергия пиков хорошо соответствовала E_g для КРТ с $x = 0.27$ и 0.29 (для зависимости $E_g(x, T)$ использовалась формула из работы [12]). В спектре ФЛ пленки 6 наблюдались 2 низкоэнергетические полосы, отстоявшие от „краевой“ на ~ 13 и ~ 18 мэВ и, по-видимому, связанные с акцепторными состояниями. Тот факт, что эти полосы наблюдались и после НИО, может говорить

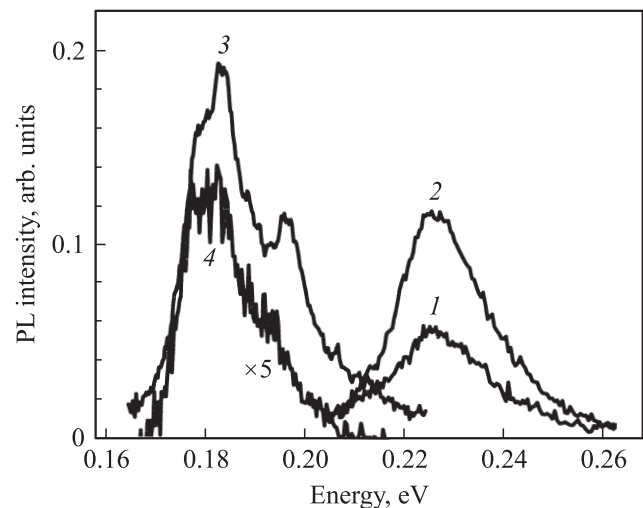


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции образцов 5 (1,2) и 6 (3,4), записанные до (1,3) и после (2,4) проведения ионной обработки.

о присутствии в образцах акцепторов, не образующих донорные комплексы с Hg_i . Отметим, что сам факт наблюдения сигнала ФЛ от узкозонных полупроводников КРТ свидетельствовал об их хорошем качестве [11].

4. Обсуждение результатов

Ранее нами было показано, что значение концентрации носителей заряда в подвергнутых НИО образцах КРТ n_{in} равно суммарной концентрации стабильных остаточных доноров, собственных донорных дефектов (таких, например, как антиструктурный теллур), преднамеренно введенных доноров, и суммарной концентрации донорных центров и комплексов, образованных Hg_i с акцепторами и нейтральными дефектами [4]. В образцах КРТ, выращенных МЛЭ, величина n_{in} достигает 10^{17} см^{-3} , и из таблицы следует, что в исследованных пленках значение n_{in} имело такой же порядок. Это, а также относительно высокая подвижность носителей в пленках до НИО позволяют предположить, что для исследованных образцов ЖФЭ, так же как и для пленок МЛЭ [3,4], были характерны нейтральные дефекты. Вероятнее всего, это комплексы теллура, поскольку именно такие дефекты присущи всем образцам КРТ вне зависимости от метода их синтеза [5], а преципитаты теллура нанометрового размера обнаруживаются в пленках КРТ, изготовленных ЖФЭ, экспериментально [13,14].

Что касается концентрации электронов после релаксации n_{fn} , то из таблицы нетрудно видеть, что во всех исследованных пленках (кроме образца 6) n_{fn} была меньше 10^{15} см^{-3} . Тот факт, что n_{fn} для образцов n -типа была почти на порядок выше концентрации электронов после отжига, подтверждает значительную компенсацию в отожженных образцах. Поскольку в нелегированных образцах n_{fn} определяется концентрацией остаточных примесей [4], можно сделать вывод, что исследованные пленки характеризовались низкой концентрацией остаточных доноров, особенно в сравнении с пленками, выращенными методом МЛЭ. Этот вывод был подтвержден данными исследования концентрации типичных для КРТ доноров методом масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС): так, например, в образце 2 концентрация галлия не превышала предела обнаружения, и лишь концентрация индия находилась на уровне 10^{15} см^{-3} ; эта величина, по-видимому, и определяла значение n_{fn} . В образцах, отожженных в p -тип проводимости, n_{fn} оказалась на уровне $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$, причем за время измерений зависимость $n_{77}(t)$ так и не вышла на насыщение. Подвижность электронов во всех образцах с $x \approx 0.2$ после релаксации вышла на уровень $200\,000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (включая образец 4 с аномально высокой исходной подвижностью), что подтверждает низкие значения концентрации.

Обращает на себя внимание тот факт, что n_{fn} для образцов с исходным n -типом проводимости ($\sim 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) оказалась заметно выше, чем для образ-

цов с p -типом, причем для пленок с $x \approx 0.2$ этот эффект имел место при одинаковых подвижностях носителей. С учетом высокой температуры синтеза ($\sim 500^\circ\text{C}$) и данных ВИМС наиболее вероятной причиной этого, на наш взгляд, явилось неконтролируемое легирование пленок индием из стенок графитового ростового контейнера, поскольку для синтеза образцов 2, 4 и 6 были использованы комплекты контейнеров, в которых ранее выращивались пленки, легированные индием. По всей видимости, предусмотренная технологией процедура предэпитаксиальной подготовки ростовых контейнеров (последовательный высокотемпературный отжиг в вакууме и в потоке очищенного водорода) при переходе от выращивания легированных пленок к нелегированным не обеспечивает полной очистки от следов лигатуры и должна быть в дальнейшем оптимизирована. Отметим, однако, что полученный для образцов p -типа низкий донорный фон ранее не был типичен для пленок КРТ, изготовленных ЖФЭ [8]. В той связи значения n_{fn} в образцах 2, 4 и 6 свидетельствуют о возможности проводить донорное легирование пленок для получения стабильных и однородных параметров материала, необходимых для изготовления фотоприемников.

5. Заключение

Исследование структуры дефектов образцов КРТ, полученных ЖФЭ, проведенное с использованием НИО после измерения коэффициента Холла и проводимости в процессе релаксации созданных обработкой дефектов, подтверждает высокую чувствительность предложенного метода выявления дефектов в КРТ. Показано, что данные пленки, подобно пленкам, выращенным МЛЭ, содержат нейтральные дефекты, предположительно связанные с нановключениями теллура. НИО электрически активирует эти дефекты и создает в пленках высокую концентрацию донорных центров ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), распадающихся в течение $\sim 10^3$ мин после обработки. В то же время исследованные пленки, изготовленные ЖФЭ, характеризуются низкой концентрацией остаточных доноров, которая при дальнейшей оптимизации условий выращивания и отжига может быть менее $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Работа частично поддержана Министерством промышленной политики Украины (договор № 93197/19) и российско-украинским грантом (Проект ГФФИ Украины Ф40.2.65 и РФФИ 11-02-90434-Укр_ф_а).

Список литературы

- [1] M.A. Kinch, J. Electron. Mater., **39**, 1043 (2010).
- [2] A. Rogalski, J. Antoszewski, L. Faraone. J. Appl. Phys., **105**, 091 101 (2009).
- [3] M. Pociask, I.I. Izhnin, E.S. Pyina, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, K.D. Mynbaev. Acta Phys. Polon A **114**, 1191 (2008).

- [4] M. Pociask, I.I. Izhnin, A.I. Izhinin, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, K.D. Mynbaev. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 025 031 (2009).
- [5] D. Shaw, P. Capper. *J. Mater. Sci.: Mater. in Electron.*, **11**, 169 (2000).
- [6] В.В. Богобаящий, И.И. Ижнин. *Изв. вузов. Физика*, **43** (8), 16 (2000).
- [7] М. Поцяск, И.И. Ижнин, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, Ю.Г. Сидоров, В.С. Варавин, К.Д. Мынбаев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **42**, 1444 (2008).
- [8] P. Capper. In: *Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications*, ed. by P. Capper, J. Garland (Chichester, John Wiley and Sons, 2011) p. 95.
- [9] К.Д. Мынбаев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **37**, 1153 (2003).
- [10] В.В. Богобаящий. *ФТП*, **36**, 1418 (2002).
- [11] J.W. Tomm, K.H. Herrmann, W. Hoerstel, M. Lindstaedt, H. Kissel. *Fuchs. J. Cryst. Growth*, **138**, 175 (1994).
- [12] V.V. Bogoboyashchyu. *Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron.*, **4**, 273 (2001).
- [13] А.И. Белогорохов, И.А. Денисов, Н.А. Смирнова, Л.И. Белогорохова. *ФТП*, **38**, 84 (2004).
- [14] A.I. Belogorokhov, N.A. Smirnova, I.A. Denisov, L.I. Belogorokhova, B.N. Levonovich. *Phys. Status Solidi C*, **7**, 1624 (2010).

Редактор Т.А. Полянская

Defect structure of liquid-phase epitaxy $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ films studied with low-energy ion treatment

I.I. Izhinin, A.I. Izhnin, E.I. Fitsych, N.A. Smirnova*, L.A. Denisov*, M. Pociask⁺, K.D. Mynbaev[•]

R&D Institute for Materials SRC „Carat“,
79031 Lviv, Ukraine

* State Institute for Rare Metals „Giredmet“
109017 Moscow, Russia

⁺ Institute of Physics, Rzeszów University,
35–310 Rzeszów, Poland

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

Abstract Using low-energy ion treatment and the measurements of electrical parameters, defect structure of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ films grown by liquid-phase epitaxy was studied. The films appeared to contain neutral defects tentatively related to tellurium nano-inclusions. The ion treatment electrically activates the defects, forming donor centers with high concentration ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) which disintegrate in $\sim 10^3$ min of ageing at the room temperature. After that, the properties of the material are determined by the concentration of residual donors, which for the studied films appeared to be very low (down to $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$).