

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

УДК 537.31

Образование акцепторных центров при воздействии окислительно-восстановительных сред на поверхность пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

В.С.Варавин, Г.Ю.Сидоров

Институт физики полупроводников СО РАН (г. Новосибирск)

Исследовано влияние окислительно-восстановительных сред на образование акцепторных центров в пленках $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs (301). При испытаниях на долговременную стабильность необработанные пленки *n*-типа не изменяют свои параметры, а в обработанных пленках проводимость и подвижность носителей могут уменьшаться почти на два порядка. Показано, что при обработках на поверхности формируется источник акцепторов, которыми наиболее вероятно являются вакансии ртути.

В настоящее время наиболее перспективными для использования как в ближнем (3–5 мкм), так и дальнем (8–14 мкм) ИК-диапазоне являются фотоприемники (ФП) на основе эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Опыт работы с приборами на основе КРТ показывает, что в ряде случаев со временем хранения происходит достаточно быстрое изменение их параметров. Проблема стабильности параметров ФП на основе КРТ – одна из самых существенных.

В случае фоторезисторов, изготовленных из материала *n*-типа, при длительном хранении повышается их сопротивление и ухудшается фоточувствительность. Скорее всего, это вызвано непреднамеренным введением акцепторных центров и компенсацией материала, что приводит к снижению проводимости и времени жизни неосновных носителей. Фотодиоды, изготовленные ионной имплантацией атомов бора в материал *p*-типа, имеют область электронного типа проводимости с низкой концентрацией электронов, которая во многом определяет параметры ФП. При введении акцепторов в эту область также наблюдается ухудшение параметров фотодиода. В обоих случаях происходящее со временем ухудшение параметров ФП может быть вызвано неконтролируемым введением акцепторов. Причем для деградации, вызванной компенсацией доноров, необходима концентрация акцепторов, превосходящая уровень фонового легирования $(2-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Акцепторами в КРТ могут быть либо примеси, либо вакансии в подрешетке металла. Однако в условиях соблюдения строжайшей чистоты материалов и при использовании деионизованной воды введение примесей в таких концентрациях маловероятно. В свою очередь, концентрация вакансий может превышать значение 10^{18} см^{-3} , а их коэффициент диффузии в подрешетке металла достаточно велик. Согласно работе [1] ко-

эффицент диффузии вакансий $D \approx 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ при температуре 300 К. Следовательно, при комнатной температуре вакансии могут диффундировать на расстояния до 0,05 мкм за 20 ч. Таким образом, вероятнее всего, вакансии выполняют роль акцепторных центров, ответственных за деградацию материала.

Цель настоящего исследования – выяснение возможных причин неконтролируемого введения акцепторов в пленки КРТ при производстве и хранении ФП на их основе.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В исследовании использовались гетероэпитаксиальные структуры (ГЭС) на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,20-0,23$), выращенные методом МЛЭ на подложках GaAs (013) [2]. Толщина пленок составляла 8–12 мкм. Нелегированные пленки после роста имели n -тип проводимости с концентрацией электронов $(2-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Поскольку при комнатной температуре параметры КРТ изменяются медленно, для исследования стабильности параметров пленок КРТ разработана методика ускоренных испытаний на стабильность. Согласно этой методике образцы подвергаются прогреву в инертной атмосфере при температуре 115 °С в течение 90 ч, что соответствует нескольким годам хранения при комнатной температуре, с последующим измерением типа проводимости, концентрации и подвижности носителей заряда методом Холла.

В первую очередь испытания были проведены для образцов, не подвергавшихся каким-либо обработкам после роста. Результаты измерения концентрации и подвижности в зависимости от времени прогрева представлены в табл.1. Как видно, изменение параметров находится в основном в пределах ошибки измерений. Это означает, что нестабильность параметров ФП связана не с несовершенством материала, а с технологией изготовления приборов на его основе.

Таблица 1

Результаты ускоренных испытаний на стабильность

Номер образца	Исходные параметры		После прогрева при температуре 115 °С в течение 90 ч	
	Концентрация электронов, см^{-3}	Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Концентрация электронов, см^{-3}	Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
1	$6,6 \cdot 10^{14}$	63700	$4,1 \cdot 10^{14}$	69000
2	$7,5 \cdot 10^{14}$	88400	$6,1 \cdot 10^{14}$	92800
3	$6,1 \cdot 10^{14}$	76800	$4,2 \cdot 10^{14}$	84200
4	$5,8 \cdot 10^{14}$	113300	$7,5 \cdot 10^{14}$	92400

В процессе изготовления фоточувствительных элементов из ГЭС КРТ пленки подвергаются воздействию различных технологических сред: нанесению и снятию фоторезиста при фотолитографии, травлению, нанесению диэлектриков и т.п. Поэтому следующим шагом исследования стала проверка влияния стандартных технологических операций на стабильность характеристик материала. Серия образцов была подвергнута воздействию технологических сред типичного технологического маршрута изготовления фотодиодов. Результаты испытаний приведены в табл.2. Измерения проводились методом Холла, при этом эффективная концентрация носителей определялась как величина, обратная измеренному значению коэффициента Холла: $n_{eff} = \frac{1}{eR_h}$, где e – заряд

электрона, а эффективная подвижность – как произведение проводимости на коэффициент Холла: $\mu_{eff} = \sigma R_h$.

**Параметры пленок после проведения стандартных технологических операций
и последующего испытания на стабильность**

Номер образца	Способ обработки	Концентрация электронов, см ⁻³	Подвижность, см ² /(В·с)	Проводимость, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	Не обработан	6,6·10 ¹⁴	80000	9,15
2	1. Фотолитография. 2. Отжиг при температуре 115 °С в течение 90 ч	6,9·10 ¹⁴	38250	4,33
3	1. Фотолитография и травление. Нанесение и снятие фоторезиста. 2. Отжиг при температуре 115 °С в течение 90 ч	9,1·10 ¹⁴	737	0,06

Как следует из табл.2, такие операции, как фотолитография и травление КРТ, в которых не предполагается преднамеренное изменение параметров КРТ, приводят к изменению параметров при ускоренных испытаниях на стабильность. При этом снижение значений подвижности и повышение концентрации связано со смешанной проводимостью, вызванной введением акцепторных центров и компенсацией фоновых доноров. Отметим, что непосредственно после обработки изменений параметров не происходит. Это означает, что обработка вносит изменения в состояние поверхности и при прогревах происходит диффузия внесенных загрязнений или образующихся на поверхности точечных дефектов в объем пленки КРТ. После воздействия технологических сред стабильность образцов ухудшается, причем иногда это ухудшение оказывается чрезвычайно сильным. Обращает на себя внимание то, что различные группы обработок приводят к одинаковому характеру изменения параметров – изменения связаны с введением акцепторных центров. Так как в различных технологических операциях используются разные среды, а характер изменения одинаков, то, скорее всего, этими акцепторными центрами являются собственные дефекты, а именно вакансии.

Поскольку проведенные технологические операции довольно сложны, при анализе их влияния трудно однозначно выделить факторы, приведшие к изменению параметров пленки. Поэтому для дальнейшего исследования влияния внешних воздействий на образование акцепторных центров в КРТ были использованы различные простые окислительно-восстановительные среды: растворы щелочей, кислот и деионизованная вода. Кроме того, для усиления влияния окислительно-восстановительных сред к образцам прикладывалось соответствующее напряжение.

В табл.3 приведены результаты ускоренных испытаний на стабильность после обработки в деионизованной воде и в растворе серной кислоты в течение разного времени. Обработка в кислотном растворе проводилась с подачей отрицательного напряжения на образец (положение катода) относительно второго электрода при плотности тока 0,3 мА/см². В качестве второго электрода использовалась пластина из графита. При данных условиях обработки должно происходить восстановление теллура. Для сравнения приведены результаты испытаний на стабильность необработанного образца из той же пластины. Изменения для этого образца были в пределах ошибки измерения. Как видно из таблицы, обработка приводит к довольно сильным изменениям парамет-

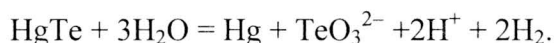
**Результаты ускоренных испытаний на стабильность образцов КРТ,
подвергшихся окислительно-восстановительной обработке**

Номер образца	Способ обработки	После 90-часового прогрева при температуре 115 °С	
		Концентрация носителей, см ⁻³	Подвижность, см ² /(В·с)
1	Без обработки	$n = 3,0 \cdot 10^{14}$	69000
2	Обработка в растворе серной кислоты в течение 22 ч (положение катода)	$p = 2,1 \cdot 10^{16}$	500
3	Обработка в растворе серной кислоты в течение 10 мин (положение катода)	$n = 4,8 \cdot 10^{14}$	6000
4	Промывка в деионизованной воде в течение 10 мин	$n = 5,5 \cdot 10^{13}$	24800

ров пленок после прогрева на стабильность, причем, как и в случае технологической обработки, характер этих изменений одинаков и соответствует введению в объем акцепторных центров, приводящих к возникновению эффекта смешанной проводимости. Необходимо отметить, что для опытов использовались очень чистые реактивы, а также была проведена обработка только в деионизованной воде, что также привело к аналогичному результату. Поэтому можно сделать вывод, что, вероятно, акцепторными центрами, вводимыми в пленку, являются не случайные примеси, а вакансии ртуты.

Расчет равновесной концентрации вакансий в зависимости от параметров окислительно-восстановительной среды. Как следует из результатов работы [3], равновесная концентрация вакансий не превысит 10^{14} см^{-3} при температуре 115 °С, что недостаточно для получения наблюдающегося в проведенных экспериментах изменения параметров. Однако энергичными воздействиями на поверхность КРТ можно создать поверхностные концентрации точечных дефектов, значительно превосходящие равновесные. Воздействие на поверхность кислотной или щелочной среды приведет к нарушению стехиометрии поверхностного слоя. Так, с окисленной поверхности в кислотную среду будут переходить преимущественно элементы второй группы, и поверхность обогатится теллуrom. В щелочную среду будет преимущественно переходить теллуr, и поверхность обогатится элементами второй группы. В первом случае можно ожидать образования в поверхностном слое большого количества вакансий в подрешетке металла и движения параметров образца в сторону дырочной проводимости. Во втором – обогащения поверхности элементами второй группы и движения параметров образца в сторону увеличения концентрации электронов проводимости.

Окислительно-восстановительные воздействия можно осуществить химическим способом, а можно за счет электролитических процессов. Если поместить образец КРТ в положение анода, будет происходить окисление поверхности, а в положение катода – восстановление. Для проверки этих представлений проведен термодинамический анализ процессов, происходящих при взаимодействии поверхности КРТ с окислительно-восстановительной средой с учетом приложенного напряжения. Основным процессом, происходящим при контакте с окислительно-восстановительной средой, является окисление (либо восстановление) теллура:



В случае окисления теллура должно происходить насыщение поверхности элементами второй группы и снижение числа вакансий, в случае восстановления – обогащение теллуrom и рост концентрации вакансий. С помощью этого уравнения реакции можно выразить активность ртути через активности других компонентов реакции. Концентрация вакансий рассчитывается по формуле

$$[V] = \frac{K}{a_{\text{Hg}}},$$

где K – константа равновесия реакции образования вакансий, зависящая от температуры.

Для концентрации вакансий ртути можно записать следующее выражение:

$$\ln([V]) = \ln\left(\frac{a_{\text{TeO}_3^2} \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{HgTe}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}\right) - \frac{\Delta G}{RT} + \ln(K). \quad (1)$$

Здесь $[V]$ – концентрация вакансий; a_i – термодинамические активности соответствующих компонентов; ΔG – энергия Гиббса образования вакансий плюс энергия Гиббса восстановления теллура с учетом приложенного потенциала.

Как следует из соотношения (1), концентрация вакансий зависит от ряда параметров. При использовании водных растворов активность воды близка к единице и этот параметр оказывается несущественным. Активность теллурида ртути равна его мольной доле, поскольку твердый раствор теллуридов ртути и кадмия близок к идеальному. Активность ионов водорода a_{H^+} определяется кислотностью раствора и может меняться управляемым образом примерно на 14 порядков. В кислотных растворах a_{H^+} может приближаться к значению 10^{-1} , а в щелочных – к 10^{-14} . Таким образом, концентрация вакансий должна зависеть от кислотности раствора – в кислых растворах она растет, а в щелочных – падает, что соответствует приведенным ранее качественным рассуждениям. Величиной ΔG также можно управлять, подавая на поверхность КРТ соответствующий потенциал. В отсутствие приложенного потенциала ΔG рассчитывается из табличных данных.

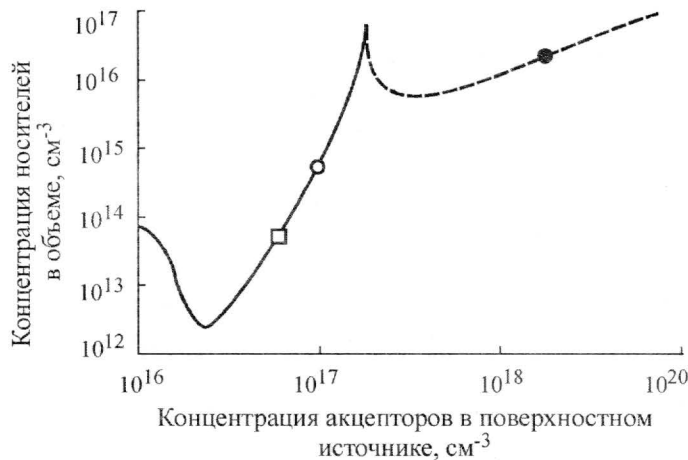
Таким образом, наибольшая концентрация вакансий ожидается при использовании кислых растворов с приложением отрицательного напряжения, а наименьшая – при использовании щелочных растворов и положительном напряжении. Однако при комнатной температуре установление равновесия маловероятно и выражение (1) следует рассматривать как качественно определяющее влияние различных факторов на концентрацию вакансий в поверхностном слое КРТ.

Исследование процесса диффузии вакансий при хранении или испытании на стабильность. Поскольку все описанные процедуры воздействуют лишь на поверхность пленки, дальнейшее изменение параметров пленки при испытаниях на стабильность связано с диффузией акцепторных центров из образовавшегося на поверхности источника в объем. Исследование этого процесса может быть использовано для дополнительной проверки предположения о том, что акцепторами являются именно вакансии. Согласно работе [1] в случае, если вводимыми из поверхностного источника акцепторами являются вакансии ртути, то их концентрация в объеме в зависимости от времени и температуры термообработки описывается следующим соотношением:

$$\frac{(p_f - p)}{(p_f - p_0)} = \exp\left(-10^{-6}t \cdot \exp\left(\frac{-1,045}{kT}\right)\right). \quad (2)$$

Здесь p_f – предельно достижимая концентрация акцепторов в объеме после термообработки, которая в случае неисчерпаемого источника при достаточном времени отжига равна его концентрации; p – концентрация акцепторов в момент времени t ; p_0 – исходная концентрация акцепторов в образце.

По формуле (2) проведен расчет концентрации вакансий в зависимости от концентрации поверхностного источника p_f для значений времени и температуры, использованных при отжиге на стабильность. Далее, учитывая, что в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ, присутствуют фоновые доноры с концентрацией на уровне $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, с использованием модели смешанной проводимости рассчитана эффективная концентрация носителей в зависимости от концентрации в поверхностном источнике p_f (рисунок). Используя данный расчет, для образцов 2 и 3, обработанных в растворе серной кислоты в течение 22 ч и 10 мин соответственно, и образца, промытого в деионизованной воде в течение 10 мин, по измеренным значениям эффективной концентрации носителей после отжига определены концентрации соответствующих поверхностных источников p_f .



Расчетная зависимость эффективной концентрации носителей от концентрации акцепторов в поверхностном источнике: — область, где пленки имеют электронный тип проводимости; - - - - дырочный; ● – образец 2 (катод): $p_f = 3,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; ○ – образец 3 (катод): $p_f = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $n = 4,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; □ – образец 4: $p_f = 5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n = 5,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$

Необходимо отметить, что некоторым значениям эффективной концентрации может соответствовать более одного значения концентрации в поверхностном источнике. В таких случаях дополнительно проводился расчет эффективной подвижности, после чего выбиралось значение концентрации в источнике для значения подвижности, соответствующего экспериментальному.

Как следует из расчета, при продолжительной обработке образца в растворе серной кислоты в положении катода поверхностная концентрация может превышать 10^{18} см^{-3} . Для проверки этих расчетов образцы после обработки и без обработки отжигались в обычном режиме перевода КРТ в дырочный тип проводимости при температуре $210 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 22 ч. Результаты приведены в табл.4.

Таблица 4

Результаты отжига образцов в режиме перевода КРТ в p -тип проводимости

Номер образца	Способ обработки	Концентрация, см ⁻³	Подвижность, см ² /(В·с)	Проводимость, Ом ⁻¹ ·см
1	Без обработки	$n = 5,0 \cdot 10^{14}$	69000	5,5
2	Отжиг при температуре 210 °С в течение 22 ч	$p = 8,0 \cdot 10^{15}$	500	0,6
3	1. Обработка в растворе серной кислоты в течение 22 ч (положение катода) 2. Отжиг при температуре 210 °С в течение 22 ч	$p = 1,8 \cdot 10^{18}$	183	52,3
4	1. Обработка в растворе серной кислоты в течение 22 ч (положение катода) 2. Обработка в растворе щелочи в течение 1 ч (положение анода) 3. Отжиг при температуре 210 °С в течение 22 ч	$p = 3,1 \cdot 10^{16}$	485	2,4

При достаточно высокой температуре (210 °С) диффузия вакансий на глубину пленки (10–12 мкм) происходит достаточно быстро и концентрация акцепторных центров в объеме пленки КРТ успевает выравниваться с концентрацией в поверхностном источнике. Отжиг в этих условиях необработанной поверхности дает концентрацию меньше 10^{16} см⁻³, что соответствует равновесной концентрации вакансий для температуры 210 °С. В свою очередь, после отжига образцов, обработанных в кислотном растворе при отрицательном потенциале, концентрация достигает значения больше 10^{18} см⁻³ (см. табл.4), что совпадает со значением концентрации в поверхностном источнике после такой обработки, полученным из приведенного выше расчета. Таким образом, акцепторы действительно ведут себя как вакансии, а также на поверхности присутствует неисчерпаемый источник этих акцепторов.

Дополнительная обработка такой поверхности перед отжигом в щелочном растворе с приложенным положительным потенциалом, что соответствует среде, в которой будет происходить окисление теллура, в соответствии с соотношением (1) для вакансий уменьшает концентрацию почти на два порядка. Этот факт также повышает вероятность предположения, что наблюдаемые при деградации эффекты обусловлены образованием на поверхности и последующей диффузией в объем вакансий в подрешетке металла. Как следует из таблицы, даже обработка в щелочном растворе с приложенным положительным потенциалом не возвращает состояние поверхности в исходное – концентрация акцепторов все равно оказывается в несколько раз выше равновесной концентрации вакансий.

В результате проведенной работы установлено, что параметры пленок КРТ, не подвергавшихся никаким технологическим воздействиям, устойчивы при испытаниях на стабильность. Показано, что под влиянием технологических обработок в поверхност-

ном слое КРТ могут проходить процессы, приводящие к образованию и диффузии акцепторных центров в объем КРТ.

Проведенный анализ влияния различных факторов на образование вакансий в под-решетке металла на поверхности пленок дает основания полагать, что акцепторными центрами, ответственными за деградацию параметров фотоприемников, являются вакансии ртути. Полученные результаты говорят о необходимости более глубокого исследования природы возникновения и механизмов действия поверхностных источников акцепторов, возникающих при обработке пленок.

Литература

1. *Destefanis G.L.* Electrical doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment // J. Cryst. Growth. – 1998. – Vol. 86. – P. 700–722.
2. Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий-ртуть-теллур на альтернативных подложках / *Ю.Г.Сидоров, С.А.Дворецкий, В.С.Варавин и др.* // ФТП. – 2001. – Т. 35, № 9. – С. 1092–1101.
3. *Богоболящий В.В.* Конденсированные среды и межфазные границы. – 2000. – Т.2, № 2. – С. 132–137.

Статья поступила
20 ноября 2007 г.

Варавин Василий Семенович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории № 15 ИФП СО РАН. *Область научных интересов:* физика полупроводников, электрофизические параметры КРТ, ИК-фотоприемники на основе КРТ.

Сидоров Георгий Юрьевич – инженер лаборатории № 15 ИФП СО РАН. *Область научных интересов:* физика полупроводников, электрофизические параметры КРТ, ИК-фотоприемники на основе КРТ.

Информация для читателей журнала «Известия высших учебных заведений. Электроника»

С тематическими указателями статей за 1996 - 2007 гг., аннотациями и содержанием последних номеров можно ознакомиться на нашем сайте:

<http://www.miet.ru/static/je/os.html>