

УДК 621.315.592

І.І. Іжнін

Львівський науково-дослідний інститут матеріалів НВП “Карат”

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ТИПУ ПРОВІДНОСТІ В $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,2$)

© Іжнін І.І., 2002

I.I. Izhnin

COMPARATIVE ANALYSIS OF TYPE CONDUCTIVITY CONVERSION PROCESSES IN $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,2$)

© Izhnin I.I., 2002

Проведено порівняльний аналіз процесів p - n -конверсії типу провідності при термічному відпалі, іонно-променевому травленні та відпалі анодного оксиду на ідентичних зразках вакансійно-легованого $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Вважалося, що у всіх цих процесах конверсія зумовлена дифузією міжвузловинних атомів ртуті з відповідного джерела та рекомбінацією її з власними акцепторами – катіонними вакансіями. Показано, що ефективні коефіцієнти дифузії міжвузловинних атомів ртуті, які визначають товщину конвертованого шару, при термічному відпалі в насиченій парі ртуті та відпалі анодного оксиду для цієї ж температури є однаковими, і це свідчить про ідентичність джерела дифузії ртуті. У випадку іонно-променевого травлення величина ефективний коефіцієнт дифузії свідчить про гігантське (у 10^7 – 10^8 разів) збільшення дифузійного потоку Hg порівняно з її термодифузійним потоком у насиченій парі. Збільшення дифузійного потоку Hg зумовлено утворенням поверхневого джерела Hg із надзвичайно великою концентрацією (близько 10^{12} – 10^{13}cm^{-3}), яка зростає при збільшенні густини струму іонів.

The work is devoted to the comparative analysis of the p - n type conductivity processes under thermal annealing, ion-beam milling and anodic oxide annealing on identical samples of the vacancy-doped $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. It was assumed that in all these processes type conductivity conversion is due to mercury interstitial diffusion from corresponding source and their recombination with native acceptors – cationic vacancies. It has been demonstrated that the mercury interstitial effective diffusion coefficients which determined converted layer depth under thermal annealing in saturated mercury vapor and anodic oxide annealing at the same temperature are similar. It may witness about the identity mercury diffusion sources. Under the ion-beam milling effective diffusion coefficient value shows the giant (in 10^7 – 10^8 times) increase of the Hg diffusion flow in comparison with its thermodiffusion flow in saturated vapor. It is stipulated by the formation of the surface Hg source with extremely high concentration (approximately 10^{12} – 10^{13}cm^{-3}) that rises when ion current increasing.

Вступ. p - n -Конверсія типу провідності в $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ є одним із найважливіших процесів при виробництві цього матеріалу (застосовується для зниження концентрації вакансій ртуті в післяростових монокристалічних пластинах та епітаксійних плівках,

для отримання матеріалу n-типу провідності), а також приладів на його основі (застосовується для створення р–n-переходів) [1]. Саме цим пояснюється значна увага дослідників до вивчення таких процесів і досягнення необхідної їх керованості, що вимагало детального розуміння поведінки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на атомному рівні. Конверсія типу провідності в р- $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, для якого р-тип визначається власними акцепторами – вакансіями ртуті (V_{Hg}) спостерігається при термічному відпалі в парі ртуті (ТВ) [2], термічному відпалі анодного оксиду (АО) [3], іонно-променевому травленні (ПТ) [4], при цьому в останньому випадку не потрібно термічної активації процесу. Вважається, що у всіх цих процесах конверсія типу провідності зумовлена дифузією міжвузловинних атомів ртуті (Hg_I) з відповідного джерела і рекомбінацією їх з власними акцепторами – катіонними вакансіями. Тому всім цим процесам має бути притаманно ряд спільних рис [1]. Для описання процесу конверсії можна застосувати величину $D_{\text{Hg}}^* = l^2/t$ – ефективний коефіцієнт дифузії (l – глибина залягання фронту дифузії; t – тривалість процесу), яка є сталою для даних умов проведення кожного з цих процесів і зменшується при зростанні концентрації акцепторів у вихідному матеріалі [1, 3, 5].

Найбільш широко досліджено конверсію типу провідності при відпалі в парі ртуті. Для пояснення особливостей дифузії Hg було запропоновано ряд моделей [6, 7, 8]. Модель, запропонована в [6], описує дифузію ртуті з парової фази в гетерогенних кристалах. Припускалось, що концентрації Hg_I і V_{Hg} набагато менші від надлишку Te, зосередженого в преципітатах. Модель [7] описує дифузію ртуті в гомогенних кристалах і не накладає жодних обмежень на концентрацію дефектів. В [8] узагальнено результати [6,7] на випадок довільного співвідношення між концентраціями дефектів та преципітатів Te. Аналіз результатів застосування цих моделей для опису експериментальних даних по дифузії ртуті свідчить про необхідність точного знання передісторії зразків та врахування співвідношення між концентраціями дефектів та преципітатів Te. Особливо це стосується спроб проаналізувати конверсію типу провідності для різних процесів в рамках певної моделі, як це було зроблено в [1], оскільки правило, експерименти по конверсії проводилися окремо для кожного з зазначених вище процесів різними авторами на зразках різного технологічного походження. Так авторами [1] при аналізі експериментальних даних [5] по конверсії типу провідності при ПТ в епітаксійних плівках р- $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ без преципітатів Te в рамках моделі [6] отримано, що швидкість конверсії зменшується при зростанні густини струму іонів. Проте експериментальні дані [4, 9, 10], де досліджено залежність глибини конверсії від густини струму іонів, свідчать про протилежну залежність, що, в свою чергу, добре узгоджується з результатами теоретичного аналізу процесу конверсії при ПТ [11]. Аналізуючи експериментальні дані конверсії під час відпалу анодного оксиду [3], також в рамках моделі [6], в [1] було зроблено висновок про прискорення швидкості просування фронту конверсії в $3 \cdot 10^3$ та $5 \cdot 10^4$ раз для температур відпалу 150 та 180 °С, відповідно, порівняно з відпалом в парі ртуті при цих же температурах. При цьому припускалося про наявність в досліджених зразках преципітатів Te. Такому прискоренню конверсії згідно з [1] відповідає джерело дифузії ртуті з концентрацією Hg_I близько 10^{13} см^{-3} , що переважає концентрацію Hg_I в джерелі, створеному при ПТ з густиною струму іонів $j \sim 0,6 \text{ мА/см}^2$, але механізми утворення такого джерела під час відпалу АО ніяк не було обгрунтовано.

Тому метою даної роботи було дослідження процесів р–п-конверсії типу провідності при ПТТ і термічному відпалі анодного оксиду на ідентичних зразках вакансійно-легованого р-CdHgTe та порівняння результатів з літературними даними.

Експеримент. Зразки монокристалічного вакансійно-легованого р-Cd_xHg_{1-x}Te ($x \approx 0,21$) були отримані методом вертикальної направленої кристалізації з підживленням із твердої фази в заводських умовах [12]. Після росту зразки проходили гомогенізуючий відпал в насиченій парі ртуті (823 К – 96 год; 693 К – 48 год) і при 77 К характеризувалися такими параметрами: концентрація важких дірок (яка відповідає концентрації вакансій ртуті N_A) $p_h = 4,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; рухливість важких дірок $\mu_{ph} = 500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Оскільки зразки були гомогенними, то для них $\Delta_{Te} = N_A$, де Δ_{Te} – вихідний надлишок Te [13].

Іонно-промене́ве травлення іонами Ar^+ проводили на установці ІВ-3 фірми ЕІКО (Японія) при таких режимах: енергія іонів $E = 500 \text{ еВ}$; густина струму іонів $j = 0,1 \text{ мА/см}^2$; час травлення $t = 300 \text{ с}$, флюєнс $\Phi = 1,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Анодний оксид одержували в стандартному електроліті на основі етиленгліколю в гальваностатичному режимі при густині струму $0,1 \text{ мА/см}^2$, товщина оксиду була біля 800 нм. Далі зразок відпалювали на повітрі разом з оксидом при 428 К упродовж 20 хв, після чого оксид був хімічно знятий в розчині КОН.

Для характеристики вихідних зразків і після кожного етапу обробки досліджувалися й аналізувалися польові залежності коефіцієнта Холла при 77 К в полях 0,01–1,5 Тл. Вимірювання проводили за стандартною методикою на постійному струмі в конфігурації Ван дер Пау. Точкові Іп контакти наносили на торцеві грані зразка пайкою мікропаяльником. Глибину конверсії визначали на підставі досліджень отриманих структур, виконаних методом диференціального коефіцієнта Холла при пошаровому хімічному травленні [14]. Товщина стравленого шару на кожному етапі вимірювалась за допомогою профілометра ДЕКТАК-ПА (Sloan), похибка вимірювання товщини не перевищувала 10 %.

Результати та обговорення. Іонно-промене́ве травлення. Результати досліджень зразка, підданого дії іонно-променевого травлення, подані на рис. 1. Крива 1 ($R_H(B) > 0$) відповідає початковому зразку, її вигляд є типовим для р-Cd_xHg_{1-x}Te з концентрацією дірок $\leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Після ПТТ (крива 2) інтегральний коефіцієнт Холла був від'ємним у всьому діапазоні досліджених магнітних полів, що свідчить про утворення під час ПТТ шару n-типу певної товщини. Для встановлення глибини залягання р–п-переходу було проведено 5 послідовних хімічних травлень (ХТ) з вимірюванням польових залежностей коефіцієнта Холла і провідності після кожного кроку травлення (криві 3–7). При послідовних кроках хімічного травлення вигляд польових залежностей коефіцієнта Холла поступово змінювався від $R_H(B) < 0$ після ПТТ (крива 2) до $R_H(B) > 0$ після 5 ХТ (крива 7). Після 1–4 кроків ХТ на польових залежностях $R_H(B)$ спостерігається характерна для двохшарової п–р-структури інверсія знака коефіцієнта Холла (криві 3–6). Така зміна вигляду польових залежностей коефіцієнта Холла в підданому дії ПТТ р-Cd_xHg_{1-x}Te під час пошарового хімічного травлення може бути пояснена утворенням за рахунок ПТТ шару n-типу провідності певної товщини, далі поступовим зменшенням його товщини при ХТ і пізніше переходом в область структури, де конверсія не відбулась.

Сумарна товщина знятого шару в процесі всіх кроків ХТ дорівнювала приблизно 10–11 мкм з врахуванням точності визначення товщин стравлених шарів. Таким чином у результаті ПТТ був утворений шар n-типу провідності завтовшки $l_j \approx 10\text{--}11 \text{ мкм}$.

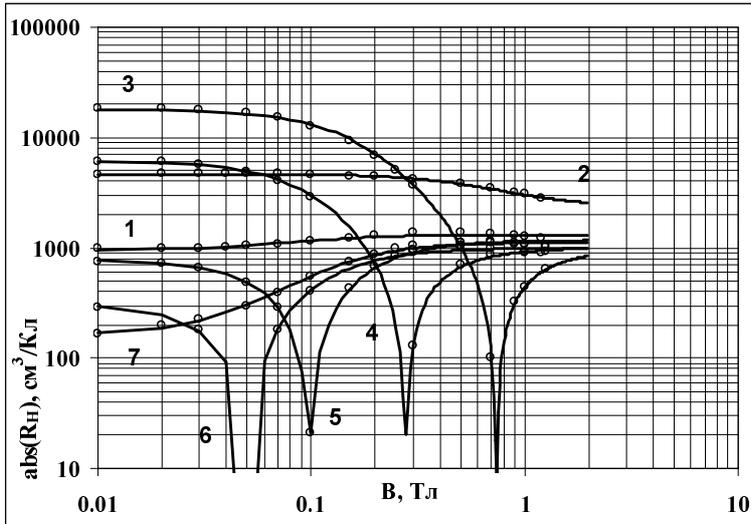


Рис. 1. Магнітопольові залежності коефіцієнта Холла при 77 К для ППТ вакансійно-легованого $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$:
 1 – вихідний зразок ($R_H > 0$);
 2 – після ППТ ($R_H < 0$); 3–7 – після 5-ти кроків хімічного травлення (сумарна товщина стравленого шару ≈ 10 мкм); 3–6 – криві з інверсією знака R_H ; 7 – $R_H > 0$

Для характеристики процесу конверсії, аналогічно [1], виберемо величину приведенного ефективного коефіцієнта дифузії $N_A l_j^2 / t$, яка в умовах нашого експерименту ($l_j = 10$ мкм, $t = 300$ с) дорівнює: $N_A l_j^2 / t = 1,3 \cdot 10^7$ (см \cdot с) $^{-1}$. Це значення цілком узгоджується з оцінками цієї величини, отриманими в [1] для експериментальних даних [5] ($1,6 \cdot 10^8$ та $2,7 \cdot 10^7$ (см \cdot с) $^{-1}$ для густин струму іонів при ППТ 0,032 та 0,6 мА/см 2 , відповідно). Вона свідчить про гігантське (близько 10^7 разів) збільшення дифузійного потоку Hg при ППТ порівняно з її термо-дифузійним потоком у насиченій парі ртуті при кімнатній температурі і є наслідком утворення при ППТ джерела дифузії ртуті надзвичайно великої концентрації (за оцінками [1] для експериментальних даних [5] концентрація ртуті в джерелі становить близько $10^{12} - 10^{13}$ см $^{-3}$). Механізм прискорення дифузії міжвузловинної ртуті був запропонований у [11], де теоретично обґрунтовано утворення поверхневого джерела Hg із великою концентрацією близько 10^{12} см $^{-3} - 10^{13}$ см $^{-3}$ для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,21$) при типових густинах струму іонів при ППТ:

$$[Hg_i^{\bullet\bullet}]_0 = \frac{jS}{ek_0} \ln \left(1 + \frac{N_0}{\delta_0} \right), \quad (1)$$

де δ_0 – дефіцит ртуті в тонкому приповерхневому дефектному шарі ($\sim 10^{19}$ см $^{-3}$); S – площа поперечного перерізу теплового клину ($S \approx 10^{13}$ см 2); k_0 – стала швидкості реакції.

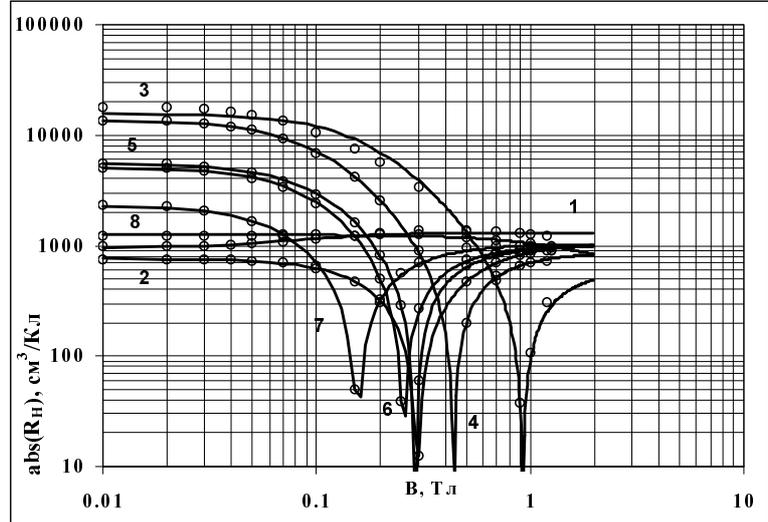
Відповідно (1), ефективна концентрація Hg у джерелі росте пропорційно густині струму іонів, що відповідає наведеним у літературі безпосереднім експериментальним даним [4, 9, 10], які свідчать про зростання глибини конверсії із збільшенням густини струму іонів.

Відпал анодного оксиду. Відпал аналогічного зразка вакансійно-легованого $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з анодним оксидом при 428 К протягом 20 хв призвів до утворення конвертованого n-шару завтовшки близько 6 мкм. Результати досліджень цього зразка зображено на рис. 2.

Після нанесення анодного оксиду (крива 2) на польовій залежності коефіцієнта Холла спостерігається інверсія знака, що свідчить про утворення інвертованого шару n-типу провідності і є наслідком дії вбудованого додатного заряду оксиду. Після термічного відпалу АО (крива 3) інверсія знака $R_H(B)$ відбувається при більших магнітних полях, що зумовлено збільшенням ефективної товщини шару n-типу за рахунок дифузії ртуті та анігіляції з вакансіями ртуті. Відповідно після зняття анодного оксиду спостерігається зменшення ефективної товщини n-шару за рахунок зняття дії вбудованого додатного заряду АО (крива

4, інверсія знака $R_H(B)$ відбувається в проміжному полі між двома попередніми випадками). В процесі 4-х кроків ХТ ($\Delta d \approx 6$ мкм) n-шар, зумовлений дифузією ртуті, був повністю знятий (криві 5–8).

Рис. 2. Магнітопольові залежності коефіцієнта Холла $R_H(B)$ при 77 К для термічного відпалу АО у вакансійно-легованому p-CdHg_{1-x}Te: 1 – вихідний зразок ($R_H > 0$); 2 – після нанесення АО; 3 – після відпалу АО; 4 – після зняття АО; 5–8 – після 4-х кроків хімічного травлення (сумарна товщина травленого шару ≈ 6 мкм); 2–7 криві з інверсією знака R_H ; 8 – $R_H > 0$



Товщина конвертованого під час відпалу АО n-шару (6 мкм) відповідає ефективному коефіцієнту термодифузії $l^2 / t = 3 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Відповідно до експериментальних даних [15] та моделі термічної дифузії ртуті [8] глибина конверсії у вакансійно-легованих кристалах Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te при відпалі в насиченій парі Hg визначається таким співвідношенням:

$$D_{Hg}^* = l^2 / t = (\Delta^* / \Delta_{Te}) \cdot \exp(-1,045 \text{ eV} / k_B T) \text{ см}^2/\text{с}, \quad (2)$$

де $\Delta^* = 3,0 \cdot 10^{18}$ см⁻³; Δ_{Te} – вихідний надлишок Te в зразку.

Оскільки вихідні кристали були гомогенними, то в умовах даного експерименту $\Delta_{Te} = N_A$ і, відповідно, $D_{Hg}^* = 3,8 \cdot 10^{-10}$ см²/с, що практично збігається з отриманою тут величиною l^2 / t , що свідчить певною мірою про ідентичність джерела дифузії ртуті при відпалі АО та в насиченій парі ртуті. Іншими словами, під АО існує вільна ртуть; швидше за все, це надлишкова ртуть, витиснута при утворенні АО на границю його розділу з кристалом і яка утворює включення другої фази. Це не узгоджується з результатами роботи [1], де при аналізі експериментальних даних [3] отримано, що при відпалі АО в аналогічних умовах (423 К) спостерігається прискорення конверсії в $3 \cdot 10^3$ разів порівняно з термічним відпалом в насиченій парі ртуті. Імовірніше, це є наслідком припущення авторами [1] існування в досліджених зразках преципітатів телуру.

Висновки. Дослідження конверсії типу провідності при відпалі анодного оксиду в гомогенних зразках вакансійно-легованого p-CdHgTe ($x \approx 0,2$) дає значення ефективного коефіцієнта дифузії ртуті, яке добре узгоджується з таким для термічного відпалу в насиченій парі ртуті при тих же температурах. Це свідчить про ідентичність джерела дифузії ртуті, яким у випадку АО може виступати вільна ртуть, яка утворюється під час оксидування і витісняється на границю його розділу з кристалом, утворюючи включення другої фази. Висновок [1] про прискорення конверсії при відпалі АО в $3 \cdot 10^3$ разів порівняно

з термічним відпалом в насиченій парі ртуті імовірніше за все пов'язаний з припущенням авторами [1] про існування в досліджених зразках преципітатів телуру. Значення ефективного коефіцієнта дифузії ртуті при іонно-променевому травленні добре узгоджується з даними відомих в літературі експериментів і свідчить про гігантське прискорення її дифузійного потоку в порівнянні з термічним відпалом в насиченій парі ртуті. Згідно з запропонованим у [11] механізмом виникнення прискореної дифузії ртуті при ППТ, концентрація ртуті в джерелі дифузії зростає при збільшенні густини струму іонів і відповідає наявним експериментальним даним.

1. Shaw D., Capper P. // *J. of Materials Science*. – 2000. – **11**. – P. 169–177.
2. Shaw D. “*Properties of narrow gap cadmium-based compounds*”, ed. By Capper P., INSPEC, IEE. – London, 1994.
3. Brogowski P., Piotrowski J. // *Semicond. Sci. Technol.* – 1990. – **5**. – P. 530–533.
4. Wotherspoon J.T.M. // *UK Patent № GB 2095898*, 1981.
5. Ivanov-Omskii V.I., Mironov K.E., Mynbaev K.D. // *Semicond. Sci. Technol.* – 1993. – **8**. – P. 634–637.
6. Schaaake H.F., Tregilgas J.H., Bec J.D., Kinch M.A., Gnade B.E. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1985. – **A3**. – P. 143–149.
7. Богоболящий В.В., Елизаров А.В., Иванов-Омский В.И. и др. // *ФТП*. – 1985. – **19**. – С. 819–824.
8. Bogoboyashchyy V.V. // *Functional Materials*. – 2001. – **8**. – P. 609–614.
9. Blackman M.V., Charlton D.E., Jenner M.D., Purdy D.R., Wotherspoon J.T.M., Elliot C.T., Wite A.M. // *Electron. Lett.* – 1987. – **23**. – P. 978–979.
10. Haakenaasen R., Colin T., Steen H., Trosdahl-Iversen L. // *J. Electron. Mater.* – 2000. – **29**. – P. 849–852.
11. Bogoboyashchii V.V., Izhnin I.I. // *Russian Physics J.* – 2000. – **43**. – P. 627–636.
12. Bogoboyashchii V.V., Kurbanov K.R., Oksanich A.P. // *Functional materials*. – 2000. – **7**. – P. 546–551.
13. Vydyanath H.R. // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – **128**. – P. 2609–2619.
14. Bogoboyashchii V.V., Vlasov A.P., Izhnin I.I. // *Russian Physics J.* – 2001. – **44**. – P. 61–70.
15. Богоболящий В.В. // *Конд. среды и межфазные границы*. – 2000. – **2**. – С. 132–137.