

УДК 621.315.592

Влияние плазмохимического травления и последующего отжига на электрофизические свойства CdHgTe

Б. А. Костюк, В. С. Варавин, И. О. Парм, В. Г. Ремесник, Г. Ю. Сидоров

Исследовано влияние плазмохимического травления в плазме Ar/H₂ и последующей выдержки при разных температурах на электрофизические свойства пленок Cd_xHg_{1-x}Te с $x \approx 0,2$, выращенных на подложках из GaAs (013). Установлено, что после плазмохимического травления концентрация электронов увеличивается до $\sim 10^{17}$ см⁻³, а также происходит релаксация концентрации с течением времени. На основе модели с образованием комплексов между междоузельными атомами ртути и структурными дефектами кристалла проведено численное моделирование кривых релаксации при разных температурах.

PASC: 66.30.Hs; 61.72.Cc; 61.80.Jh; 81.05.Dz

Ключевые слова: плазмохимическое травление, CdHgTe, спектр подвижности, QMSA, атомы междоузельной ртути.

Введение

Пленки Cd_xHg_{1-x}Te в настоящее время находят широкое применение в производстве ИК-фотоприемников, работающих в диапазоне длин волн от 1 до 20 мкм.

При изготовлении большеформатных линеек и матриц разделение фоточувствительных элементов часто осуществляется с помощью вытравливания мезаструктур. В двцветных приемниках существует проблема изготовления контактов к фоточувствительным элементам каждого диапазона. Она решается протравливанием контактных областей к слоям Cd_xHg_{1-x}Te заданного состава. Травление на глубину до 10 мкм при размерах фоточувствительного элемента структуры 15—20 мкм возможно только при условии анизотропного процесса травления с преимущественным травлением в глубину.

На сегодняшний день наиболее широко используется плазмохимическое травление (ПХТ) [1]. Однако ПХТ ведет к образованию дефектного приповерхностного слоя и повышению концен-

трации доноров в объеме образца, также как и при ионном травлении. Эти эффекты могут быть нивелированы последующей обработкой образца, а именно, химическим травлением для удаления приповерхностного поврежденного слоя толщиной около 1 мкм и низкотемпературным отжигом для возвращения электрофизических параметров в объеме образца в исходное состояние.

Заметим, что после ПХТ и ионного травления наблюдается также эффект уменьшения концентрации электронов в объеме образца с течением времени [2].

В нашей работе мы исследовали релаксацию концентрации носителей заряда при разных температурах в пленках Cd_xHg_{1-x}Te, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), и на основе модели [3] провели численные расчеты релаксации.

Модельные представления процесса релаксации

Согласно общепринятым представлениям [3], освобождающиеся при ПХТ у поверхности образца атомы междоузельной ртути диффундируют в объем образца. Они рекомбинируют с вакансиями ртути в подрешетке металла и захватываются на некие ловушки, образуя донорные соединения (комплексы). После окончания травления термически неустойчивые комплексы распадаются с течением времени, и высвобождающаяся с них ртуть диффундирует к поверхности и выходит из кристалла. Ловушки образованы структурными дефектами кристалла, и авторы [3] рассматривали два типа ловушек, отличающихся энергией связи с атомами междоузельной ртути.

Костюк Богдан Андреевич, инженер.
Варавин Василий Семенович, ст. научный сотрудник.
Парм Игорь Оскарович, ведущий инженер.
Ремесник Владимир Григорьевич, ст. научный сотрудник.
Сидоров Георгий Юрьевич, научный сотрудник.
Институт физики полупроводников
им. А. В. Ржанова СО РАН.
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13.
Тел. 8 (383) 330-90-55. E-mail: kostyuk93work@gmail.com;
varavin@isp.nsc.ru

Статья поступила в редакцию 10 августа 2014 г.

© Костюк Б. А., Варавин В. С., Парм И. О., Ремесник В. Г., Сидоров Г. Ю., 2014

Для численного моделирования процесса релаксации электрофизических параметров в исследованных пленках $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ мы использовали несколько иной подход по сравнению с предложенным в работе [3]. В нашем рассмотрении система уравнений, описывающих кинетику релаксации образца после ПХТ принимает вид:

$$\frac{\partial C_{tr}^{(j)}(y, t)}{\partial t} = -k1^{(j)} \cdot C_{tr}^{(j)}(y, t) + k2^{(j)} \cdot C_i(y, t) \cdot (N_{tr}^{(j)} - C_{tr}^{(j)}(y, t)) \quad j=1, 2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i(y, t)}{\partial t} = Di \cdot \frac{\partial^2 C_i(y, t)}{\partial y^2} - \sum_{j=1}^2 \frac{\partial C_{tr}^{(j)}(y, t)}{\partial t} \quad (2)$$

с граничными условиями:

$$\left(\frac{\partial C_i(y, t)}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{S}{Di} \cdot (C_i(y, t))_{y=0} - \left(\frac{\partial C_i(y, t)}{\partial y} \right)_{y=l} = 0. \quad (3)$$

Уравнение (1) описывает изменение со временем концентрации комплексов $C_{tr}^{(j)}$, образованных междоузельными атомами ртути C_i с ловушками двух типов $N_{tr}^{(j)}$. Первый член в правой части этого уравнения $k1^{(j)}$ отвечает за термическую неустойчивость донорных комплексов и описывает их спонтанный распад со временем, второй член $k2^{(j)}$ отвечает за рекомбинацию междоузельной ртути с пустыми ловушками. Уравнение (2) описывает диффузию междоузельных атомов ртути с коэффициентом диффузии Di . Граничные условия (3) соответствуют выходу ртути с поверхности образца и отражению от буферного слоя CdTe [4], причем S — темп уничтожения атомов на поверхности (выход их из образца), l — граница с буферным слоем CdTe . Параметр S принимается константой, не зависящей от температуры [5]. Температурные зависимости коэффициентов $k1^{(j)}$ и $k2^{(j)}$ были аппроксимированы по закону Аррениуса с соответствующими энергиями активации $E_d^{(j)}$ и $E_f^{(j)}$ и предэкспоненциальными множителями $k1^{(j)}$ и $k2^{(j)}$.

Поскольку в описанной выше модели рассматриваются ловушки двух типов, полная концентрация электронов будет определяться выражением:

$$n = N_{res} + C_i + \sum_{j=1}^2 C_{tr}^{(j)}, \quad (4)$$

где N_{res} — это концентрация остаточных доноров с учетом компенсации.

Параметры Di , E_m , S были взяты из литературы [3, 5]. Константы скорости реакций второго порядка были оценены как [6]:

$$k2^{(j)} = 4\pi Di \cdot r_c^{(j)} \quad j=1, 2$$

где $r_c^{(j)}$ — эффективный радиус захвата j -ой ловушки может быть оценен как $a/\sqrt{2}$ и равен 0,46 нм [7], принимая во внимание нейтральность дефектов. Здесь a — постоянная решетки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Даная система не решается аналитически, она решалась численно методом конечных разностей по явной схеме.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измерения проводились на образцах размером около 1×1 см, вырезанных из многослойных гетероэпитаксиальных структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, которые выращены методом МЛЭ на подложке GaAs (013). Измерялись магнетопольные зависимости проводимости и коэффициента Холла методом Ван-дер-Пау в диапазоне магнитных полей от 0,05 до 1 Тл. Эти зависимости обусловлены присутствием в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ нескольких типов носителей заряда [8]. Затем из полевых зависимостей проводимости и коэффициента Холла рассчитывался спектр подвижности (QMSA) [9], с помощью которого извлекались электрофизические параметры носителей заряда.

ПХТ образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ проводилось на установке реакционно-ионного травления индукционного типа Plasmalab 80 Plus фирмы Oxford Instruments в плазме Ar-H_2 . Достигнутая скорость травления — 0,2 мкм/мин при зеркально-гладком качестве поверхности. Давление газов в реакторе 5 мТорр, соотношение потоков Ar:H_2 равно 4. Время травления 10 минут.

Сразу после ПХТ были получены распределения концентрации и подвижности по толщине пленки с помощью дифференциальных холловских измерений [10] при послойном химическом травлении пленки. Вблизи поверхности на толщине около 1 мкм наблюдается большой градиент электрофизических параметров. В этом слое концентрация электронов достигает величины $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а их подвижностью $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Это явление связано с наличием ионной составляющей в процессе травления, которая разрушает поверхность и создает дефектный приповерхностный слой с высокой концентрацией и низкой подвижностью. Этот эффект хорошо согласуется с литературными данными [9]. Поэтому перед исследованием релаксации электрофизических параметров после ПХТ образцы подвергались химическо-

му травлению на глубину $\sim 1,5$ мкм для удаления нарушенного n^+ -слоя.

Затем в процессе релаксации методом QMSA определялась концентрация объемных электронов, которая использовалась для определения параметров модели, указанной выше.

На рис. 1, а, б показаны экспериментальные данные и теоретический расчет для кривых релаксации после ПХТ эпитаксиальной пленки $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$ (№ 1), толщиной 11,3 мкм и имеющей после выращивания n -тип проводимости с концентрацией электронов $2,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Релаксация исследовалась при температурах 299, 343 и 393 К.

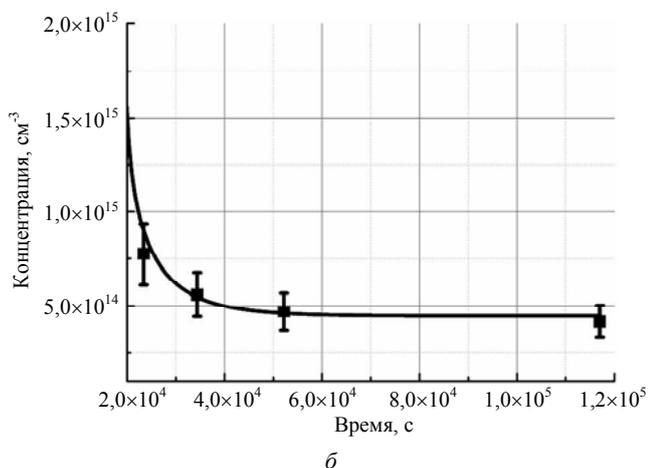
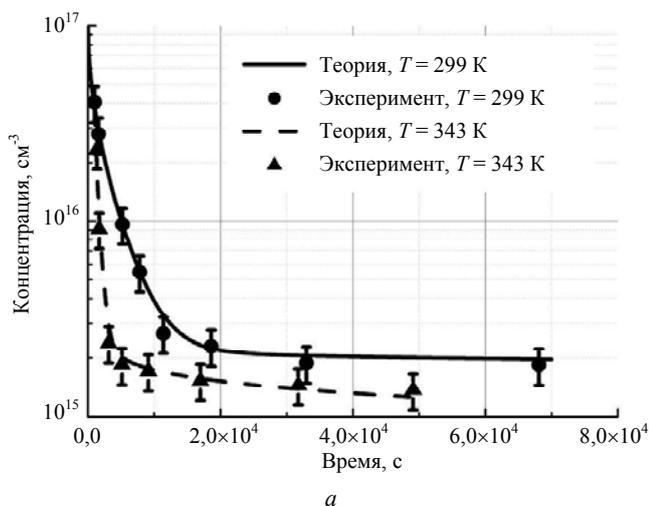


Рис. 1. Экспериментальные даны: а — релаксация концентрации “объемных” электронов в образце № 1 после ПХТ при температурах 299 К, 343 К. б — при температуре 393 К. Сплошные кривые — теоретический расчет, символы — экспериментальные данные

Концентрация объемных электронов сразу после ПХТ в исследованной пленке была равна, примерно, 10^{17} см^{-3} . Из рис. 1, а видно, что при температурах $T = 299$ и 343 К за время порядка $2 \cdot 10^4$ с концентрация уменьшается до значений

$n \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и выходит на насыщение. Для дальнейшего уменьшения концентрации необходимо увеличение температуры хранения. Как видно из рис. 1, б, при увеличении температуры хранения до $T = 393$ К удается уменьшить концентрацию объемных электронов до $n \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Наилучшее совпадение теории с экспериментом для этого образца было достигнуто при выборе $N_{res} = 4,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Также была исследована релаксация при повышенных температурах электрофизических параметров образцов, вырезанных из структуры $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ (№ 2) толщиной 10,3 мкм, которая имела после выращивания n -тип проводимости с концентрацией электронов $1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Исследования проводились при температурах $T = 393$ и 413 К. Экспериментальные зависимости и теоретический расчет для отжига $\text{Cd}_{0,23}\text{Hg}_{0,77}\text{Te}$ после ПХТ при температурах $T = 393$ и 413 К представлены на рис. 2.

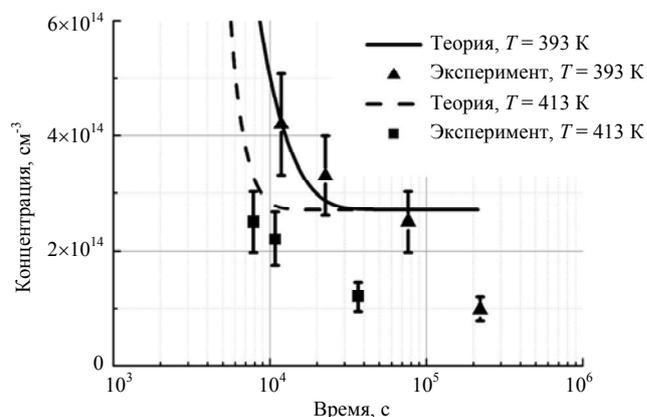


Рис. 2. Релаксация концентрации “объемных” электронов в образце № 2 после ПХТ при температурах 393, 413 К. Сплошные кривые — теоретический расчет, символы — экспериментальные данные

Видно, что для $T = 413$ К и $T = 393$ К (при больших временах) экспериментальные значения концентрации в образцах не выходят на насыщение, а продолжают уменьшаться с ростом времени выдержки. Это говорит о том, что в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при высоких температурах проходят процессы, которые не описываются предложенной моделью, например, генерация вакансий или неконтролируемая диффузия акцепторной примеси с поверхности.

При подгонке теоретических кривых к экспериментальным данным (рис. 1, 2) были определены параметры ловушек, представленные в таблице.

Различия в значениях параметров ловушек МЛЭ и объемного материалов [4] могут быть объяснены различиями в дефектной структуре, в частности, большой плотностью дислокаций несоответствия в МЛЭ материале.

Таблица

Параметры ловушек для образцов из структур № 1, 2

$N_{tr}^{(1)}$, см ⁻³	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{17}$	$N_{tr}^{(2)}$, см ⁻³	$(1,6 \pm 0,8) \cdot 10^{15}$
$k1_0^{(1)}$, с ⁻¹	$(2,7 \pm 0,6) \cdot 10^6$	$k1_0^{(2)}$, с ⁻¹	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$
$k2_0^{(1)}$, см ³ с ⁻¹	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$k2_0^{(2)}$, см ³ с ⁻¹	$2,5 \cdot 10^{-12}$
$E_d^{(1)}$, мэВ	340 ± 70	$E_d^{(2)}$, мэВ	900 ± 190
$E_f^{(1)}$, мэВ	120 ± 30	$E_f^{(2)}$, мэВ	120 ± 30

Заклучение

Установлено, что ПХТ образцов Cd_xHg_{1-x}Te с $x \sim 0,2$, выращенных методом МЛЭ, приводит к повышению концентрации электронов вблизи поверхности до значений $\sim 10^{19}$ см⁻³ и в рабочем слое до 10^{17} см⁻³ сразу после травления. Это обусловлено образованием приповерхностного нарушенного n^+ -слоя и образованием донорных комплексов в рабочем слое.

Также было установлено, что после ПХТ образцов Cd_xHg_{1-x}Te с $x \sim 0,2$, происходит релаксация электрофизических параметров в рабочем слое, ускоряющаяся с увеличением температуры. Эффект релаксации описывается моделью, основанной на распаде донорных комплексов, образующихся между междоузельными атомами ртути и структурными дефектами кристалла (ловушками двух типов).

Полученные значения параметров комплексов позволяют производить расчет динамики релаксации вплоть до концентраций электронов $\geq 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³, в диапазоне температур от $T = 20$ °С до $T = 120$ °С.

Использование ПХТ для создания мезоструктур на основе CdHgTe МЛЭ требует после-

дующего удаление химическим травлением тонкого нарушенного слоя, а также прогрева при температурах, не превышающих 120 °С, для возвращение концентрации электронов в рабочем слое к исходному значению.

Литература

1. Destefanis G., Baylet J., Ballet P., et al. // J. Electron. Mat. 2007. V. 36. No. 8. P. 1031.
2. Мынбаев К. Д., Иванов-Омский В. И. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 10. С. 1.
3. Belas E., Grill R., Franc J., Moravec P., et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 224. No. 1—2. P. 52.
4. Ahmed M. U., Jones E. D., Mullin J. B., et al. // J. Electronic Materials. 1996. V. 25. No. 8. P. 1260.
5. Belas E., Grill R., Franc J., et al. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 159. No. 1—4. P. 1117.
6. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. — М.: Мир, 1969.
7. Bogoboyashchyy V. V., Izhnin I. I., Mynbaev K. D. // Semicond. Sci. Technol. 2006. V. 21. No. 2. P. 116.
8. Chu J., Sher A. Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors. — New York: Springer, 2008.
9. Beck W. A., Anderson J. R. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. No. 2. P. 541.
10. Petritz R. L. // Phys. Rev. 1958. V. 110. No. 6. P. 1254.

Influence of plasma etching and following storage on the CdHgTe electrical properties

B. A. Kostiuk, V. S. Varavin, I. O. Parm, V. G. Remesnik and G. Y. Sidorov

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics
13 Lavrentiev av., Novosibirsk, 630090, Russia
E-mail: kostyuk93work@gmail.com

Received August 10, 2014

The influence of plasma etching in Ar/H₂ and following storage in different temperatures on electrical properties of Cd_xHg_{1-x}Te $x \sim 0.2$ films growth by molecular beam epitaxy on substrates of GaAs (013) was studied. It was established that plasma etching of Cd_xHg_{1-x}Te leads to increase in electron concentration in the crystal bulk up to $\sim 10^{17}$ cm⁻³. The relaxation of concentration with

time occurs after plasma etching. The numerical modeling of relaxation at different temperatures was carried out based on the model assuming complexes formation between Hg interstitials and crystal imperfections.

PASC: 66.30.Hs; 61.72.Cc; 61.80.Jh; 81.05.Dz

Keywords: plasma etching, CdHgTe, mobility spectrum, mercury interstitials.

References

1. G. Destefanis, J. Baylet, P. Ballet, et al., *J. Electron. Mat.* **36**, 1031 (2007).
2. K. D. Mynbaev and V. I. Ivanov-Omsky, *Semiconductors* **37**, 1 (2003).
3. E. Belas, R. Grill, J. Franc, et al., *J. Cryst. Growth* **224**, 52 (2001).
4. M. U. Ahmed, E. D. Jones, J. B. Mullin, et al., *J. Electronic Materials* **25**, 1260 (1996).
5. E. Belas, R. Grill, J. Franc, et al., *J. Cryst. Growth* **159**, 1117 (1996).
6. F. Kryoger, *Chemistry of Imperfect Crystals*. (Mir, Moscow, 1969) [in Russian].
7. V. V. Bogoboyashchyy, I. I. Izhnin, and K. D. Mynbaev, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 116 (2006).
8. J. Chu and A. Sher, *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*. (New York: Springer, 2008).
9. W. A. Beck and J. R. Anderson, *J. Appl. Phys.* **62**, 541 (1987).
10. R. L. Petritz, *Phys. Rev.* **110**, 1254 (1958).