

УДК 538.911

*И.И. ИЖНИН***, Е.И. ФИЦЫЧ*, А.В. ВОЙЦЕХОВСКИЙ**, А.Г. КОРОТАЕВ**, К.Д. МЫНБАЕВ*** ***,
В.С. ВАРВИН*****, С.А. ДВОРЕЦКИЙ*****, Н.Н. МИХАЙЛОВ*****, М.В. ЯКУШЕВ*****,
А.Ю. БОНЧИК*****, Г.В. САВИЦКИЙ******

ДОЛГОВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ CdHgTe n^+n -СТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ ИОННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований долговременной (более 7 лет) релаксации при комнатной температуре электрических параметров (концентрации и подвижности носителей заряда) n^+n структур CdHgTe, сформированных ионным травлением. Показано, что параметры образцов после кратковременной (порядка 200000 мин) релаксации в пределах точности эксперимента сохраняются и в течение долговременной (более 7 лет) выдержки. Таким образом, метод ионного травления может быть использован для формирования стабильных p - n переходов фотодиодов на основе CdHgTe и для определения уровня донорного фона в этом материале.

Ключевые слова: CdHgTe, ионное травление, релаксация, концентрация и подвижность носителей заряда.

Твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) сегодня являются основным материалом для создания многоэлементных фотоприемников инфракрасного диапазона (длины волн 2–20 мкм) с предельными параметрами, в том числе, и приемников двойного назначения (приборы ночного видения, системы наблюдения и локации, и т.п.) [1]. Такой статус КРТ обусловлен особенностями зонной структуры этого материала, и по оценкам специалистов он будет сохраняться ещё по крайней мере два десятилетия. КРТ имеет наибольшее значение отношения коэффициента поглощения к темпу термической генерации неравновесных носителей заряда из всех известных полупроводников и полупроводниковых структур (включая квантовые ямы и сверхрешетки соединений A_3B_5), что обеспечивает получение приемников с предельными значениями основного параметра – удельной обнаружительной способности.

Одним из методов формирования p - n -переходов фотодиодов в вакансионно–легированном КРТ p -типа проводимости является ионное травление (ИТ). В основе этого метода лежит специфическое взаимодействие низкоэнергетических (100–1000 эВ) ионов (преимущественно Ag) с поверхностью КРТ, впервые отмеченное в работе [2]. Свойства модифицированных ИТ слоев КРТ на сегодня хорошо изучены [3], для основных процессов при ИТ определены закономерности и разработаны физико-математические модели [4]. Отметим некоторые из них, необходимые для дальнейшего понимания проблемы. В результате ИТ в КРТ формируется типичная n^+n - p или n^+n структура [3] с радиационно–нарушенным n^+ -слоем (толщиной ~ 1 –3 мкм) и основным n -слоем (его толщина зависит от исходных параметров материала и режимов ИТ и может достигать сотен микрометров). Поверхностный n^+ -слой характеризуется высокими значениями концентрации электронов (до 10^{17} – 10^{18} см $^{-3}$) и низкими значениями подвижности ($\sim 10^4$ см 2 /(В·с)). Основной n -слой характеризуется постоянными по его толщине значениями концентрации и подвижности электронов, которые соответствуют высококачественному материалу с низким уровнем компенсации, и который и определяет параметры фотодиодов. Концентрация и подвижность дырок в незагрязненной процессами, происходящими при ИТ, части образца совпадает с исходными значениями этих параметров материала до ИТ. В процессе ИТ в приповерхностной области КРТ формируется источник неравновесной междоузельной ртути (Hg_I) с чрезвычайно высокой концентрацией ($\sim 10^{14}$ см $^{-3}$ против $\sim 10^6$ см $^{-3}$ для равновесной концентрации) [5]. С одной стороны, это предопределяет сверхбыстрое продвижение фронта диффузии Hg_I (большие глубины) и полную аннигиляцию вакансий ртути (конверсию типа проводимости в материале p -типа и модификацию – снижение уровня компенсации в материале n -типа). С другой стороны, высокая концентрация Hg_I приводит к формированию в модифицированном (конвертируемом) слое донорных центров и комплексов с наиболее известными для КРТ акцепторными примесями (As, Sb, Cu, Ag и Au) [6] и определенными структурными нейтральными дефектами (предположительно, наноконкомплексам теллура) [7]. Было установлено [8], что после окончания процесса ИТ наблюдается выраженная релаксация (изменение) электрических параметров модифицированного (или конвертированного) слоя в течение 10^3 – 10^5 мин в процессе хранения образцов при комнатной температуре (будем называть такую

релаксацию краткосрочной). Релаксация связана с распадом донорных комплексов, сформированных междуузельной ртутью с неконтролируемыми акцепторными примесями и наноконplexами Te вследствие быстрого уменьшения концентрации Hg_i после прекращения ИТ. Данный факт требовал проведения специальных исследований по долговременной стабильности параметров структур КРТ, созданных при помощи ИТ, поскольку этот метод применяется для промышленного изготовления фотоприемников. Первые такие попытки были предприняты еще в работе [9], однако там был сделан лишь качественный вывод о том, что $n^+ - n$ структура, сформированная ИТ, сохраняется после долговременного (10 лет) хранения при комнатной температуре. Целью настоящей работы было исследование количественных характеристик релаксации параметров $n^+ - n$ структур, сформированных ИТ, в течение долговременного хранения.

Для исследований были использованы образцы эпитаксиальных структур (ЭС) КРТ, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (013)GaAs с буферным слоем CdTe/ZnTe [10]. В типичной ЭС на границах активного слоя Cd_xHg_{1-x}Te (состав $x \sim 0.22$) толщиной $d \sim 9$ мкм выращивали варизонные широкозонные слои с толщинами нижнего и верхнего слоев $\sim 1,0$ и $\sim 0,3$ мкм соответственно и изменением состава от $x \sim 0,22$ до $x \sim 0,45$. Исследовали номинально нелегированный слой (образец #1) и слои, легированные донорной примесью In (образцы #2 и #3 с концентрацией индия $\sim 2,8 \cdot 10^{15}$ и $\sim 1,3 \cdot 10^{16}$ см⁻³ соответственно). Параметры образцов после роста и ИТ определяли путем измерения полевых зависимостей коэффициента Холла $R_H(B)$ и проводимости $\sigma(B)$ при $T=77$ К в магнитных полях B в диапазоне от 0,01 до 1,5 Тл. Полученные зависимости анализировали методом дискретного анализа спектров подвижности (DMSA) [11], в результате чего получали параметры (концентрацию и подвижность электронов) исходного образца или основного объема модифицированного ИТ n -слоя.

После роста ЭС характеризовались n -типом проводимости, значения концентрации (n_{77}) и подвижности (μ_{n77}) электронов при $T=77$ К представлены в табл. 1. ИТ осуществляли ионами Ag⁺ на установке ИВ-3 фирмы ЕИКО (Япония) 04.10.2007 г. при следующих режимах: энергия – 500 эВ, плотность тока – 0,2 мА/см², время – 20 мин. Исследование процесса краткосрочной (порядка 200000 мин) релаксации электрических параметров проводили путем последовательных измерений при 77 К $R_H(B)$ и $\sigma(B)$ образцов, которые выдерживали между измерениями при комнатной температуре. Этот этап исследований был завершен 12.02.2008 г. Далее образцы сохраняли при комнатной температуре на протяжении 7 лет. Последнее измерение было проведено 19.12.2014 г. Результаты исследований параметров структур в процессе релаксации представлены на рис. 1 и в табл. 1.

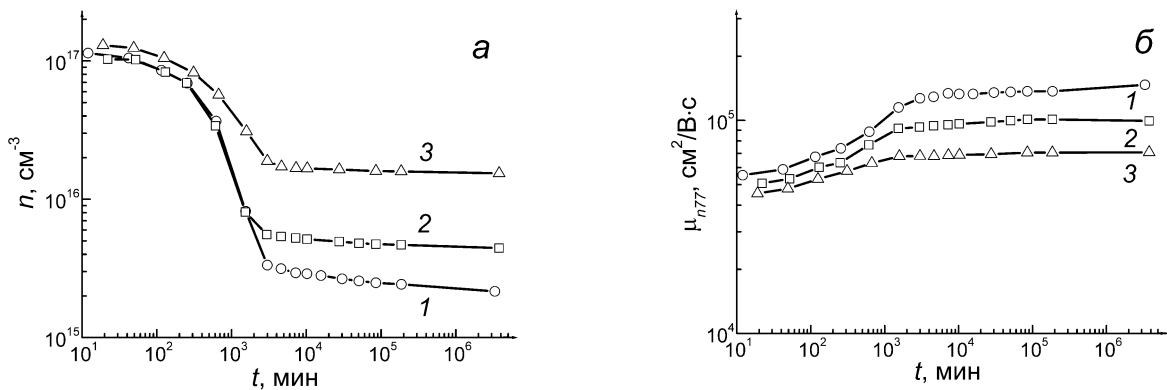


Рис. 1. Изменение концентрации (а) и подвижности (б) электронов основного объема модифицированного ИТ n -слоя, измерявшихся при 77 К для образцов КРТ в процессе их хранения при комнатной температуре. Последние точки получены после долговременной релаксации. Номера кривых соответствуют номерам образцов

Как видно из рис. 1(а), после прекращения ИТ для всех образцов наблюдается выраженная релаксация концентрации электронов основного объема модифицированного n -слоя, зависимость $n_{77}(t)$ является экспоненциальной. Величина n_{77} в исследованных образцах непосредственно после ИТ составляла $\sim 10^{17}$ см⁻³. Согласно существующим представлениям [4], эта концентрация определяется суммарной концентрацией доноров (собственных и примесных) и концентрацией донорных

комплексов и центров, сформированных междоузельной ртутью с неконтролируемыми акцепторными примесями и некоторыми нейтральными структурными дефектами. Поскольку в нелегированном исходном образце (#1, табл. 1) заряженные дефекты с концентрацией $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не наблюдались ($n_{77}=7,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\mu_{n77}=163200 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), то можно утверждать, что в данном случае эту концентрацию определяли нейтральные структурные дефекты. Такая ситуация является характерной для всех МЛЭ структур (см., например, [12]), поэтому предполагается, что такими дефектами могут быть наноконфлексии Те [7]. Экспоненциальный характер релаксации свидетельствует о распаде донорных комплексов, образованных атомами Hg_i с наноконфлексиями Те.

Таблица 1

Свойства исходных образцов и образцов после ИТ и релаксации

Параметр	Образец		
	#1	#2	#3
Состав x	0,215	0,219	0,220
Исходные (после роста)			
$\sigma_0(77 \text{ К}), (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	2,252	39,74	125,5
$n_{77}, \text{ см}^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{16}$
$\mu_{n77}, \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	163200	110300	71600
После ионного травления			
$\sigma_0(77 \text{ К}), (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	1073	1001	1022
$n_{77}, \text{ см}^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{17}$
$\mu_{n77}, \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	55300	50700	45400
После кратковременной релаксации			
Время t , мин	186810	185770	185870
$\sigma_0(77 \text{ К}), (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	65,81	94,46	188,8
$n_{77}, \text{ см}^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^{15}$	$1,6 \cdot 10^{16}$
$\mu_{n77}, \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	137000	101000	70600
После долговременной релаксации			
Время t , мин	3324570	3790090	3790190
$\sigma_0(77 \text{ К}), (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	53,15	82,6	180,6
$n_{77}, \text{ см}^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
$\mu_{n77}, \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	146900	99500	70800

После кратковременной релаксации концентрация электронов характеризует концентрацию донорного фона N_{BD} (неконтролируемые донорные примеси и собственные дефекты – «антиструктурный теллур» Те_{Hg}), которая для образца #1 составляла $2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и которая в пределах точности эксперимента оставалась постоянной на протяжении последующих 7 лет хранения. Это касается и поведения подвижности (рис. 1(б)). Таким образом можно сделать вывод, что стабилизация параметров $n^+ - n$ структуры, сформированной ИТ, происходит уже на стадии кратковременной релаксации. Кроме того, сравнение параметров образцов исходного (до ИТ) и после ИТ и релаксации (рост концентрации электронов до $\sim 2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при сохранении подвижности) свидетельствует, что ионное травление приводит к значительному уменьшению уровня компенсации вследствие аннигиляции вакансий ртути и превращения неконтролируемых акцепторных примесей в донорные центры и их дальнейшего распада при релаксации через образование стабильных (по крайней мере, при комнатной температуре) нейтральных центров.

Что касается образцов #2 и #3, легированных In, то в целом процесс релаксации для них является аналогичным таковому для образца #1. Стабилизация параметров $n^+ - n$ структур, сформированных ИТ, происходит уже на стадии кратковременной релаксации. Тем не менее, есть и отличия. Стабилизация концентрации электронов здесь происходит на уровне, соответствующем сумме концентраций донорного фона $N_{BD}=2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и введенной примеси In ($\sim 4,7 \cdot 10^{15}$ и $\sim 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно) с учетом точности определения её концентрации.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования впервые позволили количественно доказать, что стабилизация параметров $n^+ - n$ структур (концентрация и подвижность электронов основного объема модифицированного n -слоя), сформированных ИТ в КРТ, происходит уже на стадии краткосрочной релаксации (порядка 200000 мин). Параметры остаются постоянными на протяжении долговременной (больше 7 лет) выдержки, что подтверждает пригодность метода ионного травления для формирования стабильных $p - n$ переходов фотодиодов на основе КРТ.

Кроме того, метод ионного травления позволяет определить уровень донорного фона в КРТ после краткосрочной релаксации, поскольку приводит к снижению уровня компенсации доноров электрически активными акцепторными дефектами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogalski A. Infrared Detectors. Second Edition – N.Y.: CRS Press, 2011. – 900 p.
2. Wotherspoon J. T. M. Method of manufacturing a detector device. GB Patent 2095898. – 1981. – 9 p.
3. Мынбаев К. Д., Иванов–Омский В. И. // ФТП. – 2003. – Т. 37, В. 10. – С. 1127–1150.
4. Іжнін І. І. Модифікація властивостей вузькощілинних твердих розчинів CdHgTe при іонному травленні // Дисс. докт. фіз.-мат. наук. – Львів, 2007. – 357 с.
5. Bogoboyashchyu V. V., Izhnin I. I., Mynbaev K. D. // Semicond. Sci. Technol. – 2006. – V. 21, No. 2. – P. 116–123.
6. Berchenko N. N., Bogoboyashchii V. V., Izhnin I. I., Vlasov A. P. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2002. – V. 229, No. 1. – P. 279–282.
7. Izhnin I. I., Dvoretzky S. A., Mikhailov N. N., Sidorov Yu. G., Varavin V. S., Mynbaev K. D., Pociask M. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91, No. 13. – P. 132106.
8. Belas E., Bogoboyashchii V. V., Grill R., Izhnin I. I., Vlasov A. P., Yudenkov V. A. // J. Electron. Mater. – 2003. – V. 32, No. 7. – P. 698–702.
9. Богобоящий В. В., Іжнін І. І., Сизов Ф. Ф., Юденков В. О. // Доповіді НАН України. – 2004. – № 4. – С. 70–75.
10. Varavin V. S., Vasiliev V. V., Dvoretzky S. A., Mikhailov N. N., Ovsyuk V. N., Sidorov Yu. G., Suslyakov A. O., Yakushev M. V., Aseev A. L. // Opto-Electronics Review. – 2003. – V. 11, No. 2. – P. 99–111.
11. Богобоящий В. В., Іжнін І. І. // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2003. – № 2. – С. 10–13.
12. Izhnin I. I., Izhnin A. I., Savvitsky H. V., Vakiv M. M., Stakhira Y. M., Fitsych O. I., Yakushev M. V., Sorochkin A. V., Sabinina I. V., Dvoretzky S. A., Sidorov Yu. G., Varavin V. S., Pociask–Bialy M., Mynbaev K. D. // Semicond. Sci. Technol. – 2012. – V. 27, No. 3, P. 035001.

*Научно-производственное предприятие “Карат”, г. Львов, Украина

**Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

***ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт–Петербург, Россия

****Университет ИТМО, г. Санкт–Петербург, Россия

*****Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

*****Институт прикладной механики и математики им. Я. С. Пидстригача НАН Украины, г. Львов, Украина

E-mail: i.izhnin@carat.electron.ua

Іжнін Ігорь Іванович, д. ф. - м. н., начальник отдела;
 Фицыч Елена Ивановна, к. ф. - м. н., доцент;
 Войцеховский Александр Васильевич, д. ф. - м. н., зав. кафедрой;
 Коротаев Александр Григорьевич, к. ф. - м. н., декан;
 Мынбаев Карим Джафарович, д. ф. - м. н., зав. лабораторией;
 Варавин Василий Семенович, к. ф. - м. н., ст. науч. сотр.;
 Дворецкий Сергей Алексеевич, к. ф. - м. н., зав. лабораторией;
 Михайлов Николай Николаевич, к. ф. - м. н., ст. науч. сотр.;
 Якушев Максим Витальевич, д. ф. - м. н., вед. науч. сотр.;
 Бончик Александр Юрьевич, к. ф. - м. н., ст. науч. сотр.;
 Савицкий Григорий Владимирович, к. ф. - м. н., ст. науч. сотр.

I. I. IZHNNIN***, E. I. FITSYCH*, A. V. VOITSEKHOVSKI**, A. G. KOROTAEV**, K. D. MYNBAEV*****,
 V. S. VARAVIN*****, S. A. DVORETSKY*****, N. N. MIKHAILOV*****, M. V. YAKUSHEV*****,
 A. YU. BONCHYK*****, H. V. SAVVITSKY*****

THE LONG–TERM STABILITY OF CdHgTe $n^+ - n$ STRUCTURES FORMED BY ION MILLING

The experimental investigations of a long–term (more than 7 years) relaxation at the room temperature of electric parameters (the concentration and mobility of a carrier) of CdHgTe $n^+ - n$ structures formed by ion milling were carried out. It was shown that the parameters of the structures after a short–term relaxation (about 200000 min) held out during a long–term aging. Thus, the method of ion milling can be used for fabrication of $p - n$ junctions of CdHgTe photodiodes and for determination of the background donor concentration in this material.

Keywords: Cd_xHg_{1-x}Te, ion milling, relaxation, carrier concentration and mobility.

REFERENCES

1. Rogalski A. *Infrared Detectors. Second Edition*, N.Y., CRS Press, 2011, 900 p.
2. Wotherspoon J.T.M. *Method of manufacturing a detector device*. GB Patent 2095898, 1981.
3. Mynbaev K.D., Ivanov-Omskii V.I., Modification of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ properties by low-energy ions, *Semiconductors*, 2003, vol. 37, no. 10, pp. 1153–1178.
4. Izhnin I.I., *Modyfikatsiya vlastyvostei vuzkoshchilynnyh tverdyh rozchyniv CdHgTe pry ionnomu travlenni*, Diss. doct. phiz.-mat. nauk., Lviv, 2007, 357 p. (In Ukr.)
5. Bogoboyashchyy V.V., Izhnin I.I., Mynbaev K.D., The nature of compositional dependence of p–n junction depth in ion–milled p– $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, *Semicond. Sci. Technol.*, 2006, vol. 21, no. 2, pp. 116–123.
6. Berchenko N.N., Bogoboyashchyy V.V., Izhnin I.I., Vlasov A.P., Defect structure re-building by ion beam milling of As and Sb doped p– $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, *phys. stat. sol. (b)*, 2002, vol. 229, no. 1, pp. 279–282.
7. Izhnin I.I., Dvoretzky S.A., Mikhailov N.N., Sidorov Yu.G., Varavin V.S., Mynbaev K.D., Pociask M., Conductivity type conversion in ion- milled p– $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$:As heterostructures grown by molecular–beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 13, art. 132106.
8. Belas E., Bogoboyashchii V.V., Grill R., Izhnin I.I., Vlasov A.P., Yudenko V.A., Time relaxation of points defects in p– and n–(HgCd)Te after ion beam milling, *J. Electron. Mater.*, 2003, vol. 32, no. 7, pp. 698–702.
9. Bogoboyashchyy V.V., Izhnin I.I., Sizov F.F., Yudenko V.O., Relaksatsiya elektrichnih parametriv struktur, sfornovannih ionnim travlenniam u vuzkoshchilinnemu $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, *Dopovidi NAN Ukraini*, 2004, no. 4, pp. 70–75. (In Ukr.)
10. Varavin V.S., Vasiliev V.V., Dvoretzky S.A., Mikhailov N.N., Ovsiuk V.N., Sidorov Yu.G., Suslyakov A.O., Yakushev M.V., Aseev A.L., HgCdTe epilayers on GaAs: growth and devices, *Opto–Electronics Review*, 2003, vol. 11, no. 2, pp. 99–111.
11. Bogoboyashchyy V.V., Izhnin I.I., O fizicheskom smysle ogibayushchei spektrov podvizhnosti, *Visnyk Kremenchuckogo derzhavnogo politechnichnogo universytetu*, 2003, no. 2, pp. 10–13. (In Russ.)
12. Izhnin I.I., Izhnin A.I., Savytskyy H.V., Vakiv M.M., Stakhira Y.M., Fitsych O.I., Yakushev M.V., Sorochkin A.V., Sabinina I.V., Dvoretzky S.A., Sidorov Yu.G., Varavin V.S., Pociask-Bialy M., Mynbaev K.D., Defect structure of HgCdTe films grown by molecular–beam epitaxy on Si substrates // *Semicond. Sci. Technol.*, 2012, vol. 27, no. 3, art. 035001.

*Scientific Research Company “Carat”, Lviv, Ukraine,

**National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia,

***Ioffe Institute, Saint–Petersburg, Russia,

****ITMO University, Saint–Petersburg, Russia,

*****Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of SB RAS, Novosibirsk, Russia,

*****Pidstrygach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Lviv, Ukraine

E-mail: i.izhnin@carat.electron.ua

Izhnin Ihor Ivanovych, Dept. Head, Dr. Sc.;

Fitsych Elena Ivanovna, Asst. Prof., PhD;

Voitsekhovski Alexander Vasilievych, Chair Head, Dr. Sc.;

Korotaev Alexander Grigorievych, Dean, PhD;

Mynbaev Karim Djafarovich, Dept. Head, Dr. Sc.;

Varavin Vasilij Semenovych, Senior Researcher, PhD;

Dvotetsky Sergej Alekseevych, Dept. Head, PhD;

Mikhailov Nikolaj Nikolaevych, Senior Researcher, PhD;

Yakushev Maxim Vitalievych, Leading Researcher, Dr. Sc.;

Bonchuk Alexander Yurievych, Senior Researcher, PhD;

Savytskyy Hrygory Vladimirovych, Senior Researcher, PhD.