

Фотолюминесценция твердых растворов CdHgTe, подвергнутых обработке низкоэнергетическими ионами

© И.И. Ижнин, А.И. Ижнин, К.Д. Мынбаев*[¶], Н.Л. Баженов*, Е.И. Фицыч, М.В. Якушев⁺,
Н.Н. Михайлов⁺, В.С. Варавин⁺, С.А. Дворецкий⁺

Научно-исследовательский институт материалов НПП „Карат“,
79031 Львов, Украина

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

⁺ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,
623090 Новосибирск, Россия

[¶] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)
(СПбГЭТУ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 апреля 2013 г. Принята к печати 23 мая 2013 г.)

Исследована фотолюминесценция твердых растворов CdHgTe, прошедших обработку низкоэнергетическими ионами. Наблюдался коротковолновый сдвиг максимума спектров фотолюминесценции непосредственно после ионной обработки, объясняемый формированием большой концентрации донорных дефектов и эффектом Бурштейна–Мосса. Изменение формы спектров и, в частности, исчезновение линий, связанных с переходами на акцепторные состояния, свидетельствует о том, что данные дефекты формируются при взаимодействии атомов межзельной ртути, вводимых в образец при обработке, с атомами примесей. При прекращении обработки, по мере распада дефектов концентрация электронов снижается, и сдвиг максимума спектра исчезает, но форма линий остается постоянной. Такое поведение спектров люминесценции может быть использовано для диагностики дефектно-примесной структуры CdHgTe.

1. Введение

Низкоэнергетическая ионная обработка (НИО) и ее разновидности (ионно-лучевое и плазменное травление) в настоящее время являются одними из основных методов формирования электронно-дырочных переходов в технологии фотодиодов на основе твердых растворов CdHgTe (КРТ), базовых материалов инфракрасной фотоэлектроники [1–3]. Обработка КРТ *p*-типа проводимости низкоэнергетическими ($E < 1$ кэВ) ионами приводит к конверсии в *n*-тип на глубины, которые могут составлять десятки микрометров. Считается, что конверсия (а в случае исходного материала *n*-типа проводимости — модификация свойств, выражающаяся в изменении концентрации и подвижности носителей) обусловлена высвобождением в приповерхностном слое КРТ атомов межзельной ртути Hg_i, их быстрой миграцией в глубь кристалла и реакциями с другими дефектами. В частности, общепризнанным эффектом НИО является „залечивание“ вакансий ртутной подрешетки V_{Hg} при их аннигиляции с Hg_i [1–3].

Изучение свойств подвергнутых НИО образцов КРТ до настоящего времени сводилось в основном к анализу их электрических параметров (см., например, [4–8]). Об оптических свойствах твердых растворов КРТ, обработанных низкоэнергетическими ионами, имелись лишь отдельные сообщения [9,10]. Они были посвящены наблюдению (при фиксированной температуре $T \approx 80$ К) коротковолнового сдвига максимумов спектров фотолюминесценции (ФЛ) и фотоответа сформированных

при помощи НИО диодных структур. Существует понимание, что основной причиной такого сдвига является эффект Бурштейна–Мосса, возникающий из-за высокой концентрации электронов (обычно измеряемой при $T = 77$ К, n_{77}), формирующейся в результате НИО [9–12]. Если считать, что эта концентрация после обработки остается постоянной, то данный эффект следовало бы учитывать при разработке фотоприемников [9,11]. По нашим представлениям, однако, увеличение n_{77} вызвано формированием в ходе НИО донорных центров (комплексов), являющихся по своей природе нестабильными. Эти центры образуются в результате дефектно-примесных реакций, проходящих в неравновесных условиях (пересыщении кристалла атомами Hg_i), и после прекращения НИО начинают распадаться. Данный процесс, называемый релаксацией, происходит при комнатной температуре в течение 10^4 – 10^5 мин. В ходе релаксации величина n_{77} снижается от исходных значений, достигающих непосредственно после НИО, в зависимости от особенностей дефектной структуры материала, 10^{16} – 10^{17} см⁻³ и выше, до величин, соответствующих концентрации остаточных доноров 10^{14} – 10^{15} см⁻³ [4,5]. В результате сдвиг максимума ФЛ исчезает [10,12]. Поскольку, согласно таким представлениям, часть формирующихся донорных центров образуется путем реакции атомов Hg_i с примесями I и V групп Периодической системы — акцепторами в КРТ, — после НИО можно ожидать и изменения формы спектров ФЛ, однако до сих пор этот эффект не изучался. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния НИО на положение и форму спектров ФЛ в диапазоне температур

[¶] E-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

от 4.2 до 300 К. Полученные данные позволяют уточнить характер дефектно-примесных реакций, происходящих в КРТ под действием низкоэнергетических ионов.

2. Эксперимент

Исследования проводились на образцах, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (310) GaAs и Si с буферными слоями ZnTe и CdTe [13]. Образцы представляли собой гетероэпитаксиальные структуры с однородным по химическому составу x_a „активным“ слоем $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $0.29 < x_a < 0.33$ толщиной от 3 до 9 мкм. Значения x_a и толщина слоев контролировались с помощью эллипсометрических измерений *in situ*.

ФЛ изучалась при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 1.03 или 0.81 мкм. Сигнал ФЛ регистрировался с использованием схемы синхронного детектирования охлаждаемым фотодиодом InSb или фоторезистором Ge : Au.

НИО проводили ионами аргона на установке ИВ-3 фирмы ЕИКО (Япония). Энергия ионов составляла 500 эВ, плотность тока 0.2 мА/см², время процесса 20–30 мин. Температура столика с образцом во время обработки поддерживалась на уровне 293 К водяным охлаждением. Реализованный режим НИО обеспечивал модификацию свойств материала на всю глубину активного слоя.

3. Результаты и их обсуждение

Исследовались спектры ФЛ структур непосредственно после выращивания (*as-grown*), после НИО, а также после двух видов отжига: в парах Hg и атмосфере He. Действие отжига в насыщенных парах Hg (~ 230°C, 4 ч) отчасти сходно с эффектом НИО, так как заключается в приведении образца в равновесие с паровой фазой, что при наличии в материале вакансий V_{Hg} означает их аннигиляцию с вводимыми атомами Hg. Отжиг в атмосфере He (~ 240°C, 20 ч) используется для перевода материала в *p*-тип проводимости путем генерации вакансий ртути — акцепторов.

На рис. 1 представлены температурные зависимости положения основных линий излучения в спектрах ФЛ образца с $x_a = 0.32$, выращенного на подложке Si, и на вставке к рисунку — спектры, записанные при $T = 4.2$ К. Исследовались спектры *as-grown* образца (кривые 1 и 1' и спектр 1 на вставке), такого же образца после НИО и релаксации (кривая и спектр 2), а также спектры образцов, прошедших после выращивания отжиг: в парах Hg (кривые 3 и 3' и спектр 3) и в атмосфере He (кривые 4 и 4', спектр не показан).

Низкотемпературный спектр ФЛ *as-grown* структуры (спектр 1) состоял из двух полос, при этом высокоэнергетическая (ВЭ) полоса А соответствовала излучению

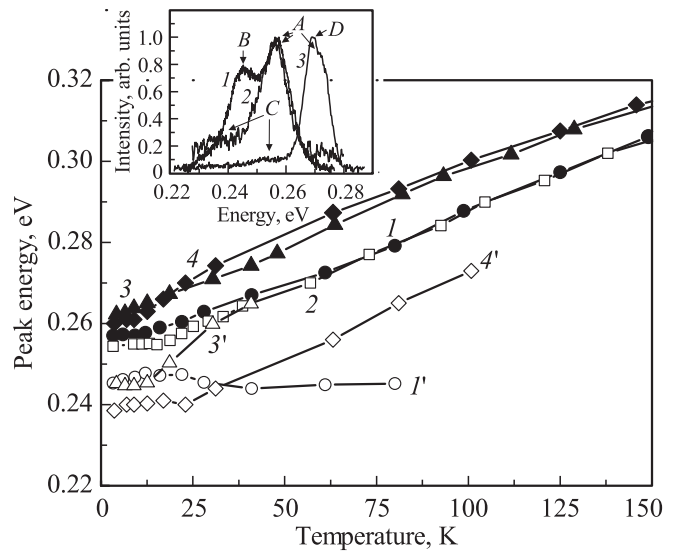


Рис. 1. Температурные зависимости энергий пиков основных линий в спектрах ФЛ образца КРТ с $x = 0.32$ для *as-grown* структуры (кривые 1 и 1'), после НИО (2) и после отжига в парах Hg (3 и 3') и атмосфере He (4 и 4'). На вставке представлены низкотемпературные ($T = 4.2$ К) спектры *as-grown* структуры (1), структуры после НИО (2) и после отжига в парах Hg (3).

экситона, локализованного флуктуациями состава, доминирующему в спектрах ФЛ КРТ при низких температурах [14]. Как следует из рис. 1, НИО не повлияла на положение максимума ВЭ полосы во всем исследованном температурном диапазоне (кривые 1 и 2), в отличие от обоих типов отжига, которые привели к заметному коротковолновому сдвигу максимума спектра ФЛ (кривые 3 и 4). Отсюда следует, что введение в материал большого количества атомов Hg_i (эффект НИО) само по себе не способно изменить энергию межзонных переходов. Это означает, что выраженная перестройка структуры МЛЭ КРТ в результате отжига, проявляющаяся в сдвиге максимума спектра ФЛ и сужении экситонной полосы излучения (рис. 1, см. также [15]), связана с диффузией компонентов и упорядочиванием твердого раствора, а не с дефектно-примесными реакциями в системе точечных дефектов в подрешетке ртути. При $T > 150$ К спектры ФЛ всех образцов состояли из одной линии, которую можно было приписать межзонным переходам. При этом и для *as-grown* структуры, и для структуры, прошедшей НИО, энергия максимума спектра по мере возрастания температуры приближалась к номинальному значению ширины запрещенной зоны E_g для состава твердого раствора, определенного по данным эллипсометрии.

Обратим теперь внимание на поведение низкоэнергетических (НЭ) полос в спектрах ФЛ до и после НИО и отжига. В спектре *as-grown* структуры НЭ полоса В, отстоявшая от ВЭ полосы при $T = 4.2$ К на расстояние 12 мэВ, была обусловлена донорно-акцепторной

рекомбинацией. Этот вывод был сделан на основании изучения кинетики интенсивности ФЛ этих двух полос и наблюдения коротковолнового сдвига НЭ полосы с увеличением уровня возбуждения [15]; кроме того, он подтверждается и типичной для донорно-акцепторной рекомбинации в КРТ [16] „аномальной“ по отношению к другим линиям температурной зависимостью положения ее максимума (кривая 1' на рис. 1). Как было показано в [15], после отжига в атмосфере He в НЭ части спектра ФЛ образцов, выращенных на подложке из Si, полоса донорно-акцепторной рекомбинации исчезает, и возникает сложное по форме крыло. Одна из линий в этом крыле, отстоящая от экситонной полосы на ~ 20 мэВ (кривая 4' на рис. 1), может быть приписана переходу на акцепторные уровни, образовавшиеся при введении в материал V_{Hg} , а вторая (на рисунке не показана) — переходам на акцепторные уровни, не связанные с вакансиями. Последнее предположение подтверждается тем фактом, что подобная полоса присутствовала и в спектрах ФЛ структур, отожженных в парах Hg (спектр 3 и кривая 3').

Важно, что спектры ФЛ структуры, отожженной в парах Hg, и структуры, подвергшейся НИО (спектры 2 и 3), оказались подобны. Оба они состояли из экситонной полосы А и полосы С, связанной с переходами из зоны проводимости на не идентифицированный пока акцепторный уровень; полоса донорно-акцепторной рекомбинации отсутствовала. Различие между спектрами 2 и 3 состояло в коротковолновом сдвиге всего спектра ФЛ, характерном для образцов, прошедших отжиг, появлении в спектре ФЛ отожженной структуры линии связанного экситона D [15] и сужении в этом спектре полосы экситонного излучения в целом. Полуширина линии локализованного экситона составляла 10 мэВ в *as-grown* образце, столько же после НИО и всего 4 мэВ после отжига в парах Hg. Изменение формы спектров после отжигов и НИО, таким образом, подтверждает справедливость предложенной ранее концепции формирования при такой обработке донорных центров (комплексов), сопровождающегося утратой примесей I и V групп Периодической системы исходных акцепторных свойств в КРТ [4].

В то же время ранее было высказано предположение, что некоторые акцепторные примеси с атомами Hg, при НИО не взаимодействуют. При измерениях электрических параметров образцов это проявлялось в сохранении после НИО и релаксации эффекта электрической компенсации [17], а в спектрах ФЛ должно проявляться в сохранении линий, связанных с переходами на акцепторные состояния. Такой эффект наблюдался нами в спектре ФЛ образца с составом $x_a = 0.30$ (подложка GaAs). На рис. 2 представлены записанные при $T = 84$ К спектры ФЛ (1 и 2) и фотопроводимости (ФП, 3 и 4) данного образца. Как видно, спектр ФЛ *as-grown* образца 1 состоял как минимум из двух полос. Максимум ВЭ полосы А для *as-grown* структуры на спектре 1 соответствовал значению E_g , определенному по уровню полу-

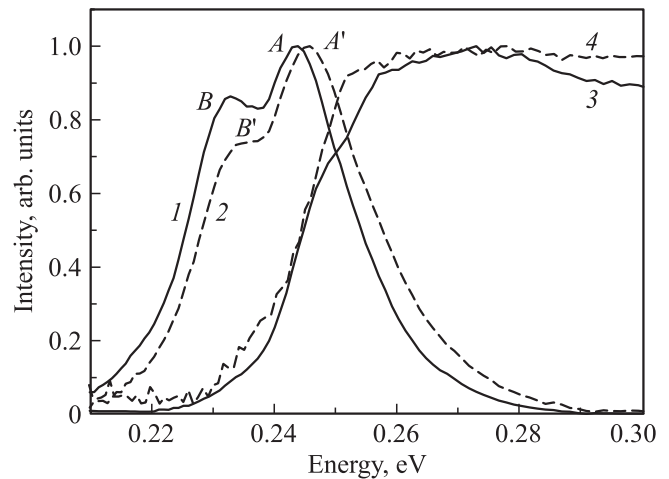


Рис. 2. Спектры ФЛ (1, 2) и ФП (3, 4) образца КРТ, записанные при $T = 84$ К: для *as-grown* структуры (1, 3) и структуры после НИО и релаксации (2, 4).

спада кривой ФП (спектр 3) и составившему ~ 245 мэВ. Полуширина этой полосы ФЛ была равна ~ 18 мэВ. НЭ полоса В отстояла от ВЭ полосы на расстояние ~ 14 мэВ, имела полуширину 15 мэВ и была, очевидно, связана с переходами на акцепторный уровень. Спектр 2 был записан на образце, прошедшем после выращивания НИО и основную стадию релаксации. Можно видеть, что и этот спектр содержит две полосы (обозначены как А' и В') с таким же энергетическим расстоянием между ними, как для *as-grown* образца, и близкими к исходным полуширинами. Положение полуспада спектра ФП после НИО и релаксации (спектр 4) также соответствовало полуспаду в исходном (*as-grown*) образце (спектр 3). Согласно сказанному выше, это означает, что акцепторные состояния, ответственные за формирование полосы В, не были связаны ни с вакансиями ртути, ни с примесями элементов I или V групп.

В заключение рассмотрим влияние НИО на спектр ФЛ образца, прошедшего отжиг. На рис. 3 представлены спектры ФЛ *as-grown* образца с $x_a = 0.30$ (подложка из GaAs) и такого же образца, отожженного в атмосфере He. Для отожженного образца спектры представлены до НИО, спустя 1 ч после НИО и после релаксации. Из рисунка видно, что спектр ФЛ *as-grown* образца 1 содержал ВЭ полосу А с энергией максимума ~ 248 мэВ и НЭ полосу В с энергией максимума ~ 230 мэВ. Как и в предыдущем случае, сопоставление спектров ФЛ и ФП (кривая 5, энергия полуспада кривой ФП составляла 247 мэВ) позволило приписать ВЭ полосу межзонным переходам, а НЭ полосу — переходам на акцепторный уровень. Спектр ФЛ отожженного, но не прошедшего НИО, образца 2 также мог быть разложен на две полосы, но уже с другим расстоянием между их максимумами. Здесь слабо выраженная полоса В' отстояла от полосы, связанной с межзонным излучением А' (сдвинувшейся в результате отжига на ~ 9 мэВ в ВЭ сторону), на

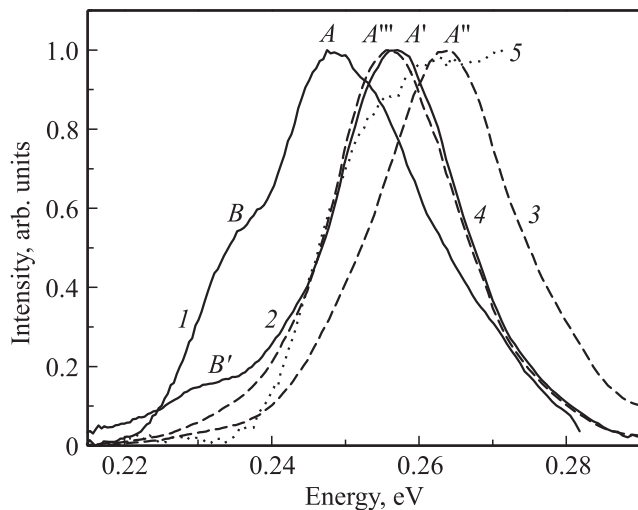


Рис. 3. Спектры ФЛ (1–4) и ФП (5) образца КРТ, записанные при $T = 84$ К: для *as-grown* структуры (1, 5) и структуры после отжига до НИО (2), через 1 ч после НИО (3) и после релаксации (4).

расстояние в ~ 26 мэВ. После НИО полоса B' полностью исчезла (спектры 3 и 4), и спектр ФЛ содержал только одну полосу A'' (после релаксации — A''') с полушириной 19 мэВ, которую можно было сопоставить межзонным переходам. Это может означать, что в *as-grown* образце акцепторные примеси присутствовали в виде комплексов. В результате термического отжига произошла их диссоциация с изменением энергии залегания акцепторных уровней, а затем, в ходе НИО, примеси вступили в реакцию с атомами Hg_i и утратили акцепторные свойства. Спектр 3 иллюстрирует, что максимум ВЭ полосы спектра ФЛ, записанного через 1.5 ч после НИО, был сдвинут в сторону больших энергий относительно исходного на величину ~ 7 мэВ из-за эффекта Бурштейна–Мосса, а спектр 4 показывает, что после релаксации спектр вернулся в исходное положение. Можно обратить внимание, что форма спектра изменилась сразу после НИО, а в ходе релаксации оставалась постоянной. Подобный эффект наблюдался для всех образцов, вовлеченных в данное исследование.

4. Заключение

Таким образом, исследование спектров фотолюминесценции образцов КРТ, прошедших обработку низкоэнергетическими ионами, показывает, что в отличие от термического отжига такая обработка не способна произвести эффект, который приводил бы к необратимому изменению энергии межзонных переходов. В то же время полученные результаты подтверждают, что формирование большой концентрации донорных дефектов непосредственно после ионной обработки приводит к возникновению эффекта Бурштейна–Мосса и коротковолновому сдвигу максимума спектров. Этот эффект

вызван формированием донорных центров с участием атомов примесей и межузельной ртути, что сказывается и на форме спектров, в частности исчезновении линий, связанных с переходами на акцепторные состояния. По мере распада этих центров концентрация электронов снижается, и сдвиг максимума исчезает, но форма линий остается постоянной. Такое поведение формы спектров люминесценции подтверждает специфичный характер реакций в дефектно-примесной системе КРТ, происходящих под действием низкоэнергетических ионов, и может быть использовано для диагностики дефектной структуры исходного материала аналогично тому, как это уже делается с помощью измерений электрических свойств прошедших обработку структур.

Список литературы

- [1] R. Pal, V. Mittal, R.K. Sharma, P.K. Basu. *Defence Sci.*, **4**, 395 (2009).
- [2] P. Agnihotri, H.C. Lee. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, R11 (2002).
- [3] К.Д. Мынбаев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **37**, 1153 (2003).
- [4] M. Pociask, I.I. Izhnin, E.S. Ilyina, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, K.D. Mynbaev. *Acta Phys. Polon. A.*, **114**, 1191 (2008).
- [5] И.И. Ижнин, А.И. Ижнин, Е.И. Фицыч, Н.А. Смирнова, И.А. Денисов, М. Поцяск, К.Д. Мынбаев. *ФТП*, **45**, 1166 (2011).
- [6] B.A. Park, C.A. Musca, J. Antoszewski, J.M. Dell, L. Faraone. *J. Electron. Mater.*, **36**, 913 (2007).
- [7] G. Xu, X. Liu, K. Zhang, H. Qiao, J. Jia, X. Li. *Proc. SPIE*, **8419**, 841 912 (2012).
- [8] D. Chandra, H.F. Schaake, M.A. Kinch, P.D. Dreiske, T. Teherani, F. Aqariden, D.F. Weirauch, H.D. Shih. *J. Electron. Mater.*, **34**, 864 (2005).
- [9] X. Zha, J. Shao, J. Jiang, W.Y. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 201 112 (2007).
- [10] M. Pociask, I.I. Izhnin, A.I. Izhnin, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, K.D. Mynbaev. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 025 031 (2009).
- [11] J. Wang, X. Chen, Z. Wang, W. Hu, W. Lu, F. Xu. *J. Appl. Phys.*, **107**, 044 513 (2010).
- [12] M. Pociask, I.I. Izhnin, K.D. Mynbaev, A.I. Izhnin, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin. *Thin Sol. Films*, **518**, 3879 (2010).
- [13] Ю.Г. Сидоров, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, И.В. Сабинина. *ФТП*, **35**, 1092 (2001).
- [14] A. Lusso, F. Fuchs, Y. Marfaing. *J. Cryst. Growth*, **101**, 673 (1990).
- [15] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, В.И. Иванов-Омский, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, А.В. Сорочкин, В.Г. Ремесник, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин, Ю.Г. Сидоров. *ФТП*, **45**, 900 (2011).
- [16] Б.Л. Гельмонт, В.И. Иванов-Омский, В.А. Мальцева, В.А. Смирнов. *ФТП*, **15**, 1109 (1981).
- [17] I.I. Izhnin, G.V. Savitskii, E.I. Fitsych, J. Piotrowski, K.D. Mynbaev. *Opto-Electronics Rev.*, **21**, 220 (2013).

Редактор Т.А. Полянская

Photoluminescence of CdHgTe solid solutions subjected to low-energy ion treatment

I.I. Izhnin, A.I. Izhnin, K.D. Mynbaev[•],
N.L. Bazhenov*, O.E. Fitsych, M.V. Yakushev⁺,
N.N. Mikhailov⁺, V.S. Varavin⁺, S.A. Dvoretzky⁺*

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

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

[•] St.-Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract Photoluminescence (PL) of CdHgTe solid solutions subjected to low-energy ion treatment has been studied. Blue-shift of the maximum of PL spectra after the treatment was observed, which is explained by the formation of donor defects with high concentration and the Burstein–Moss effect. Change of the shape of the PL spectra, and, in particular, the disappearance of lines related to transitions to acceptor states, shows that the defects are formed as a result of interaction of interstitial mercury atoms, which are introduced into the sample during the treatment, and acceptor impurities. After the treatment stops, due to the disintegration of the defects, the electron concentration decreases and the blue-shift disappears, but the shape of the spectra does not change. Such behavior of the PL spectra can be used for diagnostics of defects and impurities in CdHgTe.