

Дефекты в гетероэпитаксиальных структурах теллуридов кадмия и ртути, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией на подложках из кремния

© К.Д. Мынбаев^{*+}, С.В. Заблоцкий^{*×}, А.В. Шилиев^{*}, Н.Л. Баженов^{*}, М.В. Якушев[■],
Д.В. Марин[■], В.С. Варавин[■], С.А. Дворецкий^{■•}

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

⁺ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

[×] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

[■] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделений Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

[•] Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

E-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

(Получена 27 мая 2015 г. Принята к печати 5 июня 2015 г.)

Проведено исследование дефектов в гетероэпитаксиальных структурах теллуридов кадмия и ртути с мольной долей теллурида кадмия от 0.3 до 0.4, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках из кремния. С использованием метода фотолюминесценции при низких температурах в запрещенной зоне выявлены относительно глубокие уровни с энергией залегания 50–60 мэВ и более мелкие уровни с энергией 20–30 мэВ. Исследование температурной зависимости времени жизни неосновных носителей заряда показало, что это время определялось присутствием уровней с энергией залегания около 30 мэВ. Обсуждается связь выявленных энергетических состояний с дефектами кристаллической структуры.

В последнее время в технологии фотодиодов на основе теллуридов кадмия и ртути (КРТ, химическая формула CdHgTe), одного из основных материалов инфракрасной фотоэлектроники, все большее внимание уделяется методу создания электронно-дырочных переходов, при котором в исходном материале электронного типа проводимости формируется p^+ -область [1–3]. В электронно-дырочных переходах типа „ $p^+ - n^-$ “ темновые токи значительно меньше, чем в структурах типа „ $n^+ - p^-$ “, что обеспечивает более высокую рабочую температуру или более длинноволновую границу чувствительности фотодиодов. Среди прочего, это связано с тем, что для КРТ n -типа проводимости характерна меньшая концентрация глубоких уровней (ГУ), ограничивающих величину времени жизни неосновных носителей заряда τ . В материале p -типа, полученного вакансионным легированием, т. е. введением вакансий ртути (акцепторов в КРТ), ГУ часто приписывают энергетическим состояниям этих вакансий [4–8].

Исследования дефектной структуры образцов КРТ, содержащих рекомбинационные уровни, в настоящее время особенно актуальны для гетероэпитаксиальных структур (ГЭС), выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках из Si. Эти ГЭС все более активно используются для изготовления „ $p^+ - n^-$ “ фотодиодов [1,2]. В настоящей работе сообщается о результатах исследований дефектов в таких ГЭС, проведенных методом фотолюминесценции (ФЛ).

При анализе полученных результатов мы использовали данные краткого сообщения [9], а также данные, полученные при исследовании ГЭС, выращенных в похожих условиях на подложках GaAs [10].

ГЭС были выращены на подложках (013)Si [2] и имели однородный по химическому составу фоточувствительный слой с мольной долей CdTe $x = 0.3 - 0.4$ толщиной от 5 до 8 мкм. Параметры этого слоя (имевшего после роста n -тип проводимости) по данным измерений эллипсометрии *in situ* и исследования эффекта Холла при температуре $T = 77$ К (с определением концентрации n_{77} и подвижности μ_n электронов) приведены в таблице. Исходный материал КРТ n -типа для структур „ $p^+ - n^-$ “ часто получают легированием индия в процессе выращивания, но часть исследованных нами образцов была не легированной, и влияния легирования на дефектную структуру обнаружено не было. Спектр ФЛ возбуждался полупроводниковым лазером с длиной волны 1.03 мкм и регистрировался с использованием схемы синхронного детектирования охлаждаемым фотодиодом из InSb.

Спектры ФЛ всех образцов непосредственно после роста имели сложную структуру. На рис. 1 представлены низкотемпературные спектры ФЛ образцов ГЭС #5 и #6. Разложение на отдельные полосы спектров образца #5, записанных при различных температурах, позволило выделить линию рекомбинации экситона, локализованного флуктуациями состава (LE, линия A), линию C, соответствующую переходу на акцепторное состояние ($c - A$) с

Параметры исследованных ГЭС

Образец	Состав, x	Концентрация электронов n_{77} , см^{-3}	Подвижность электронов μ_n , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Легирование
1	0.30	$6.7 \cdot 10^{14}$	12000	—
2	0.35	$6.0 \cdot 10^{14}$	12000	—
3	0.36	$1.2 \cdot 10^{15}$	11500	—
4	0.37	$1.3 \cdot 10^{15}$	13000	In
5	0.37	$2.0 \cdot 10^{15}$	10000	In
6	0.38	$1.0 \cdot 10^{15}$	10000	In
7	0.39	$7.0 \cdot 10^{14}$	7000	—
8	0.39	$2.9 \cdot 10^{15}$	5700	—
9	0.40	$1.5 \cdot 10^{15}$	11000	In
10	0.40	$5.2 \cdot 10^{14}$	7000	—

энергией залегания акцепторного уровня $E_A \sim 11$ мэВ, и размытую полосу в длинноволновой части, которая, очевидно, была связана с ГУ. В спектре образца #6 наблюдались линии LE (линия A'), линия связанного экситона (B'), переход $c-A$ (C' , $E_A \sim 11$ мэВ), и выраженный переход на более глубокий уровень $c-DT$ (D' , энергия залегания уровня $E_{DT} \approx 55$ мэВ). В спектре образца #10 непосредственно после роста (рис. 2, кривая 1) наблюдались линии LE (A'') и $c-A$ с $E_A \sim 20$ мэВ (B'') и 30 мэВ (C''), а также переход на ГУ D'' с $E_{DT} \approx 60$ мэВ.

Изучение дефектной структуры ГЭС проводилось после операций, используемых в технологии изготовления фотодиодов типа „ p^+-n^- “ и „ n^+-p^- “. Так, части некоторых ГЭС были подвергнуты имплантации ионами As (для создания p^+ -области) с энергией 200 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с последующим двухступенчатым активационным отжигом (АО) в насыщенных парах ртути (2 ч при $T = 360^\circ\text{C}$ и затем 24 ч при $T = 225^\circ\text{C}$). После этого с поверхности образцов химическим травлением удалялся нарушенный слой толщиной 1 мкм. Другие части образцов прошли двухступенчатый АО без процедур имплантации и химического травления. Часть образцов была подвергнута отжигу для перевода в p -тип проводимости при низком давлении паров ртути (15 ч при $T = 260^\circ\text{C}$), применяемому в технологии „ n^+-p^- “ фотодиодов.

При низких температурах в спектре ФЛ образца #6 после имплантации и двухступенчатого АО наблюдались линии LE, $c-A$ и $c-DT$ с той же энергией залегания уровней, что и в образцах непосредственно после роста [9]. В спектре образца #6, подвергнутого отжигу в атмосфере гелия, доминировала линия LE и присутствовала линия $c-DT$. Сходный вид имели и спектры образцов #2 и #7, прошедших аналогичный отжиг для перевода в p -тип проводимости при низком давлении паров ртути.

Присутствие выраженных линий $c-A$ в спектре ФЛ образца ГЭС #6 после имплантации и двухступенчатого АО позволило объяснить конверсию всего эпитаксиаль-

ного слоя в дырочный тип проводимости, произошедшую вместо формирования тонкой p^+ -области, требуемой для создания „ p^+-n^- “ перехода. Концентрация и подвижность дырок в слое после конверсии составили $p_{77} = 1.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_p = 240 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. По всей очевидности, конверсия могла быть вызвана дефектом, исходно присутствовавшим в образце и переведенным в акцепторное состояние (активированным) с помощью отжига. Другие образцы после такого отжига (в том числе, и прошедшие имплантацию) сохраняли n -тип проводимости с $n_{77} \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_n \approx 1.5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Все образцы, отожженные при низком давлении паров ртути, как и ожидалось, имели p -тип проводимости с $p_{77} = (1.5-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_p = 150-250 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

На рис. 2 представлены низкотемпературные спектры ФЛ ГЭС #10 для образца после роста и образца после

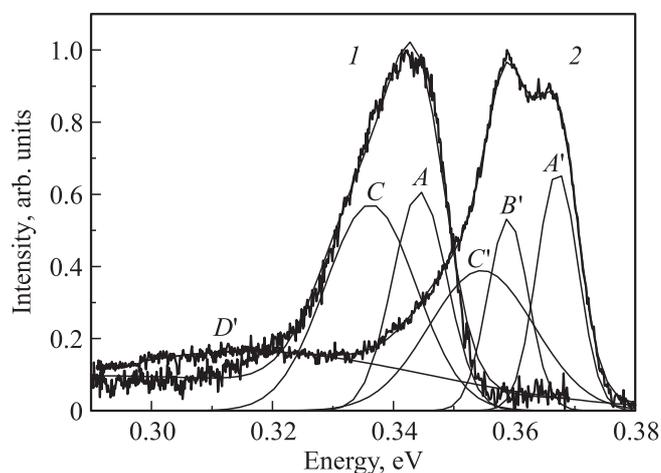


Рис. 1. Нормализованные спектры ФЛ ГЭС #5 (1) и #6 (2) непосредственно после роста, записанные при 4.2 К.

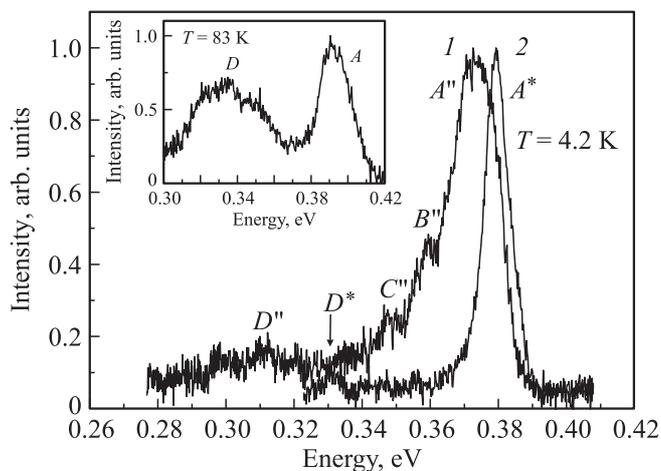


Рис. 2. Нормализованные спектры ФЛ образца #10 непосредственно после роста (1) и после двухступенчатого активационного отжига (2), записанные при 4.2 К. На вставке — спектр ФЛ образца непосредственно после роста, записанный при 83 К.

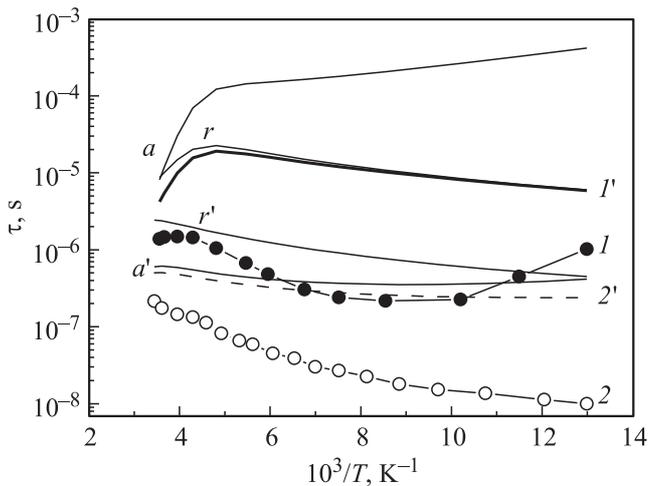


Рис. 3. Экспериментальные ($I, 2$) и расчетные ($I', 2'$) температурные зависимости времени жизни неосновных носителей заряда для ГЭС #1: после роста (I, I') и после отжига в p -тип проводимости ($2, 2'$). Тонкими линиями показаны расчетные кривые для вкладов оже- (a, a') и излучательной (r, r') рекомбинации для образца непосредственно после роста (a, r) и после отжига (a', r').

двухступенчатого АО. Как уже отмечено выше, спектр образца после роста (кривая I) содержал несколько линий, соответствующих переходам на акцепторные состояния, включая переходы $c-A$ на уровни с $E_A \sim 20$ и 30 мэВ и на ГУ с $E_{DT} \approx 60$ мэВ. Последние переходы становились особенно выраженными при температуре $T \sim 80$ К (см. вставку на рис. 2). В образце, прошедшем отжиг в p -тип проводимости (спектр не показан), все эти переходы сохранялись, но интенсивность переходов $c-A$ несколько уменьшалась. После двухступенчатого АО в спектре ФЛ этого образца наблюдались только линия LE (A^*) и переход на ГУ D^* (кривая 2). Спектры ФЛ образцов #2, 3, 4 и 9, прошедших имплантацию и двухступенчатый АО, содержали только линию LE.

На рис. 3 представлены температурные зависимости времени жизни неосновных носителей заряда $\tau(T)$ для ГЭС #1, измеренные непосредственно после роста и после отжига образца в p -тип проводимости. Измерения τ были проведены по релаксации фотопроводимости. На этом же рисунке приведены расчетные температурные зависимости времени жизни в КРТ рассматриваемых составов и концентраций носителей заряда (для отожженного образца $p_{77} = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Расчеты были выполнены для межзонных механизмов рекомбинации в рамках моделей, учитывающих особенности зонной структуры КРТ [11,12]. Меньшие, относительно расчетных значений, величины τ , наблюдавшиеся в эксперименте, указывали на вклад рекомбинации Шокли–Рида [13], а немонотонный характер зависимости $\tau(T)$ при низких температурах, характерный для образца непосредственно после роста, вероятнее всего, свидетельствовал о существовании нескольких центров такой рекомбинации.

В образце, отожженном в p -тип проводимости (кривая 2), зависимость $\tau(T)$ приобретала „классический“ вид [13]. В абсолютном значении τ здесь падало, в то же время экспериментально измеренные величины становились ближе к расчетным. По линейным участкам на зависимости $\tau(T)$ ниже 200 К были определены глубины залегания рекомбинационных центров. Они составили ~ 34 мэВ для образца n -типа непосредственно после роста и ~ 30 мэВ для образца, прошедшего отжиг в p -тип проводимости. Отметим, что в спектрах ФЛ данного образца при 80 К нами наблюдались состояния в запрещенной зоне с глубиной залегания ~ 25 мэВ (образец непосредственно после роста) и ~ 22 мэВ (образец после отжига в p -тип). Рекомбинационные центры с энергией залегания ~ 30 мэВ наблюдались, по данным измерений $\tau(T)$, и в других ГЭС КРТ состава $x \sim 0.3$ (как n -, так и p -типа проводимости), выращенных на подложках из Si методом МЛЭ в аналогичных условиях [14]. Глубокие уровни с энергией $50-70$ мэВ по данным измерений $\tau(T)$ в этих образцах не проявлялись.

На основании результатов измерений электрических параметров, спектров ФЛ и времени жизни носителей заряда можно сделать заключение, что свойства исследованных ГЭС КРТ, выращенных на подложке Si, в значительной мере определялись двумя типами неконтролируемых дефектов. Относительно глубокие уровни с энергией $50-60$ мэВ, которые проявлялись в спектрах ФЛ, были обусловлены спецификой ГЭС КРТ, выращенных на подложке Si [9,10], но их влияния на время жизни в эксперименте выявлено не было. Величина τ в исследованных ГЭС определялась присутствием уровней с энергией залегания около 30 мэВ. Очевидно, что природу уровней именно с такой энергией следует уточнить для оптимизации технологии МЛЭ гетроэпитаксиальных структур КРТ на подложке Si, предназначенных для создания „ $p^+ - n$ “ фотодиодов. Здесь имеется некоторая неопределенность относительно того, от какой именно зоны следует отсчитывать энергию этих уровней. С одной стороны, существует устоявшееся мнение, что уровни с энергией ~ 30 мэВ, характерные для вакансионно-легированного КРТ p -типа и определяющие значение τ в таком материале, напрямую связаны с вакансиями ртути и отстоят на величину этой энергии от дна зоны проводимости [7]. С другой стороны, в наших экспериментах уровни с близкой энергией мы наблюдали в образцах и p -, и n -типа проводимости, а в последнем случае энергию залегания рекомбинационных центров при измерениях $\tau(T)$ с малым уровнем возбуждения следует отсчитывать от потолка валентной зоны. В этом случае связь этих уровней с вакансиями ртути становится не столь очевидной, и здесь следует обратить внимание на исчезновение подобных уровней в спектрах ФЛ образцов, прошедших двухступенчатый АО. Этот отжиг включает высокотемпературную стадию, а высокотемпературный отжиг, как известно, способен уменьшать концентрацию структурных дефектов в ГЭС КРТ [15]. Эффект исчезновения этих уровней после

двухступенчатого АО может, таким образом, означать связь выявленных энергетических состояний с примесями и(или) собственными дефектами, локализованными на структурных дефектах. Эта картина характерна для ГЭС КРТ, выращенных МЛЭ на подложке Si, вне связи с конкретной технологией [15,16], и, таким образом, именно исследование взаимодействия точечных и структурных дефектов в этом гетероэпитаксиальном материале и становится наиболее актуальной задачей.

Часть работы, выполненная в ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН, поддержана грантом Министерства образования и науки РФ RFMEFI60414X0134.

Список литературы

- [1] L. Mollard, G. Bourgeois, C. Lobre, S. Gout, S. Viollet-Bosson, N. Baier, G. Destefanis, O. Gravrand, J.P. Barnes, F. Milesi. *J. Electron. Mater.*, **43**, 802 (2014).
- [2] М.В. Якушев, В.С. Варавин, В.Г. Ремесник, Д.В. Марин. *ФТП*, **48**, 788 (2014).
- [3] A.M. Itsuno, P.Y. Emelie, J.D. Phillips, S. Velicu, C.H. Grein, P.S. Wijewarnasuriya. *J. Electron. Mater.*, **39**, 945 (2010).
- [4] C.L. Littler, A.J. Syllaios, V.C. Lopes. *Progr. Cryst. Growth*, **28**, 145 (1994).
- [5] C.H. Grein, J.W. Garland, S. Sivananthan, P.S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, M. Fuchs. *J. Electron. Mater.*, **28**, 789 (1999).
- [6] P.S. Wijewarnasuriya, M.D. Lange, S. Sivananthan, J.P. Faurie. *J. Electron. Mater.*, **24**, 545 (1995).
- [7] M.A. Kinch, F. Aqariden, D. Chandra, P.K. Liao, H.F. Schaake, H.D. Shih. *J. Electron. Mater.*, **34**, 880 (2005).
- [8] D.D. Edwall, R.E. DeWames, W.V. McLevige, J.G. Pasko, J.M. Agias. *J. Electron. Mater.*, **27**, 698 (1998).
- [9] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, М.В. Якушев, Д.В. Марин, В.С. Варавин, Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий. *Письма ЖТФ*, **40**, 65 (2014).
- [10] К.Д. Мынбаев, А.В. Шилиев, Н.Л. Баженов, А.И. Ижнин, И.И. Ижнин, Н.Н. Михайлов, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий. *ФТП*, **49**, 379 (2015).
- [11] Н.Л. Баженов, К.Д. Мынбаев, Г.Г. Зегря. *ФТП*, **49**, 444 (2015).
- [12] Н.Л. Баженов, К.Д. Мынбаев, Г.Г. Зегря. *ФТП*, **49**, 1206 (2015).
- [13] S. Krishnamurthy, M.A. Berding, Z.G. Yu. *J. Electron. Mater.*, **35**, 1369 (2006).
- [14] S.V. Zablotsky, N.L. Bazhenov, K.D. Mynbaev, M.V. Yakushev, D.V. Marin, V.S. Varavin, S.A. Dvoretzky. *Intl. School Conf. OPEN „Saint-Petersburg OPEN 2015“, Book of Abstracts* (St. Petersburg, Russia, 2015) p. 33.
- [15] И.И. Ижнин, К.Д. Мынбаев, М.В. Якушев, А.И. Ижнин, Е.И. Фицыч, Н.Л. Баженов, А.В. Шилиев, Г.В. Савицкий, R. Jakiela, A.B. Сорочкин, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий. *ФТП*, **46**, 1363 (2012).
- [16] L. Bubulac, J. Benson, R. Jacobs, A. Stoltz, M. Jaime-Vasquez, L. Almeida, A. Wang, L. Wang, R. Hellmer, T. Golding, J. Dinan, M. Carmody, P. Wijewarnasuriya, M. Lee, M. Vilela, J. Peterson, S. Johnson, D. Lofgreen, D. Rhiger. *J. Electron. Mater.*, **40**, 280 (2011).

Редактор А.Н. Смирнов

Defects in mercury—cadmium telluride heteroepitaxial structures grown by molecular—beam epitaxy on silicon substrates

K.D. Mynbaev^{*,+}, S.V. Zablotsky^{*,×}, A.V. Shilyaev^{*}, N.L. Bazhenov^{*}, M.Y. Yakushev[■], D.V. Marin[■], V.S. Varavin[■], S.A. Dvoretzky^{■•}

* Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

+ ITMO University,

197101 St. Petersburg, Russia

× St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,

197376 St. Petersburg, Russia

■ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

• National Research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract A study of defects in mercury—cadmium telluride heteroepitaxial structures (with molar fraction 0.3 to 0.4) grown by molecular—beam epitaxy on silicon substrates has been performed. Low-temperature photoluminescence studies revealed relatively deep levels with the energy of 50 to 60 meV and shallow levels with the energy of 20 to 30 meV in the energy gap. Temperature dependence of minority carrier lifetime showed that the lifetime was controlled by energy levels with the energy of 30 meV. Discussed is a possible relation of the revealed states to specific defects of crystalline structure.