

# Самопроизвольное формирование периодической наноструктуры с модуляцией состава в пленках $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

© П.А. Бахтин, В.С. Варавин<sup>¶</sup>, С.А. Дворецкий, А.Ф. Кравченко<sup>¶¶</sup>, А.В. Латышев, Н.Н. Михайлов, И.В. Сабина, Ю.Г. Сидоров, М.В. Якушев

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 27 января 2003 г. Принята к печати 7 марта 2003 г.)

В пленках  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs при повышенных температурах, установлены аномалии электрофизических свойств. Аномалии проявляются в анизотропии проводимости, изменении спектров пропускания и фотопроводимости при низкотемпературном отжиге, а также в наличии периодического волнообразного микрорельефа поверхности. Исследована температурная зависимость проводимости вдоль и поперек волн микрорельефа. Предполагается, что пленка  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  с аномальными электрофизическими свойствами представляет собой самопроизвольно сформированную периодическую структуру в виде вертикальных наностенок разного состава. Рассматриваются возможные механизмы формирования такой структуры.

## 1. Введение

Полупроводниковые твердые растворы на основе  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (КРТ) являются основным материалом для изготовления инфракрасных фотоприемников, чувствительных в диапазоне длин волн 1–20 мкм.

На электрофизические свойства материала КРТ, помимо электрически активных точечных дефектов, сильное влияние оказывают микронеоднородности состава и проводимости, приводящие к аномальным температурным и полевым зависимостям [1]. В свою очередь однородность и дефектность материала в значительной степени определяются методом получения.

Для выращивания пленок КРТ большой площади наиболее подходящим является метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), который позволяет использовать альтернативные подложки, такие как GaAs и Si. В методе МЛЭ выращивание осуществляется при наиболее низких по сравнению с другими методами температурах (180–200°C) и формирование структурных дефектов и микрорельефа растущей поверхности сложным образом зависит от условий выращивания, таких как температура и скорость роста, давление паров ртути, ориентация и материал подложки. Появление микрорельефа на начальных стадиях роста может приводить к формированию неоднородностей состава и проводимости в объеме, которые будут оказывать существенное влияние на параметры выращиваемых структур.

Причинами, вызывающими появление микронеоднородностей состава и проводимости, могут быть нестабильность твердого раствора и упругие напряжения. Из литературы известно, что в очень многих эпитаксиальных структурах полупроводниковых твердых растворов наблюдаются волнообразная поверхность и модуляция состава в объеме пленки [2–7]. Эти явления связывают

с тем, что в некоторых интервалах температур и составов однородные твердые растворы полупроводников оказываются неустойчивыми и распадаются на периодические структуры с чередующимся составом. На ранней стадии экспериментальные работы, касающиеся этой темы, носили случайный характер, поскольку основной целью было получение стабильного однородного твердого раствора. Последние исследования неустойчивости твердых растворов позволяют предположить, что это явление можно использовать для получения наногетероструктур [2]. Для описания неустойчивости многокомпонентных твердых растворов часто используют развитую для металлических сплавов теорию спиноподобного распада [2–4]. Так, в работе [2] при исследовании пленок твердого раствора на основе InGaAsP, полученных в области неустойчивости на подложках InP и GaAs, был обнаружен характерный спектр фотолюминесценции, состоящий из двух пиков. Наличие двух пиков в спектрах фотолюминесценции таких образцов позволило предположить, что эпитаксиальный слой не однороден и состоит из двух твердых растворов различного состава. Исследование таких структур с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало модуляцию интенсивности перпендикулярно плоскости роста. Авторы предполагают, что данные факты свидетельствуют о возможности спиноподобного распада и, как следствие, формирования модуляции состава.

В работе [5] при выращивании пленок  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при температурах 565–590°C наблюдалось самопроизвольное формирование структуры, которую авторы назвали вертикальной сверхрешеткой. Процесс формирования структуры также объясняется разделением фаз твердого раствора. Исследования таких структур с помощью просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции на просвет подтверждают существование периодических вертикальных областей различного состава.

<sup>¶</sup> E-mail: varavin@isp.nsc.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: krav@thermo.isp.nsc.ru  
Fax: 8(3832) 304967

Спонтанную модуляцию состава в слоях AlGaIn, выращенных на подложках из сапфира, обнаружили в работе [6]. Однако в этом случае модуляция состава была в направлении роста пленки.

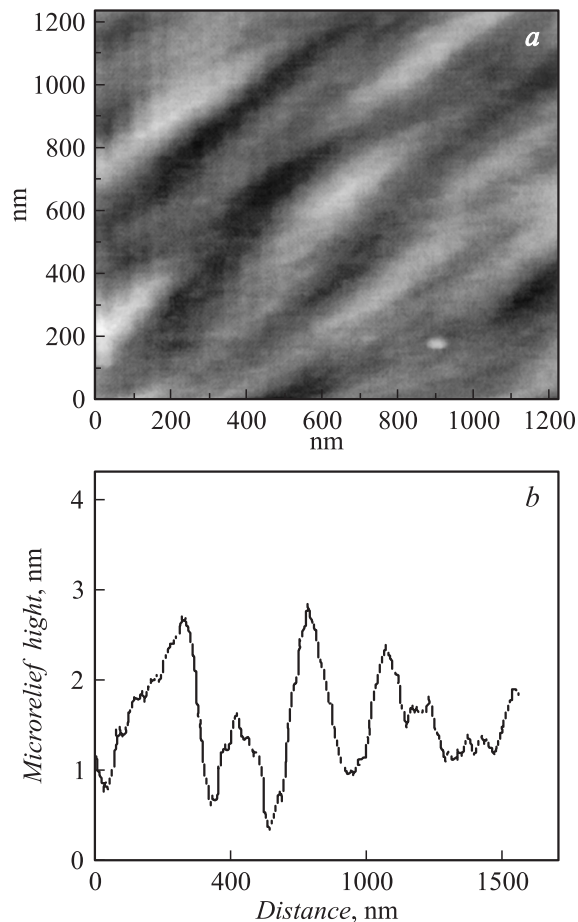
Влияние упругих напряжений на рост эпитаксиальных пленок рассматривалось в работах [7–9]. На пленках InGaAs наблюдали волнообразный рельеф поверхности. Предполагается, что формирование поверхности определяется соотношением между поверхностной энергией, которая является стабилизирующей при образовании рельефа с малым периодом, и энергией упругой деформации, которая дестабилизирует поверхность с большим периодом рельефа. Авторы работы [7] показали, что возможность появления модуляции состава и морфологическая устойчивость эпитаксиальной пленки зависят от знака параметра несоответствия кристаллических решеток (т.е. от того, растет ли пленка в условиях сжатия или растяжения). Модуляция состава в объеме пленки может обуславливать анизотропию транспортных и оптических свойств гетероструктур.

Нами при исследовании пленок КРТ, выращенных методом МЛЭ при повышенных (для данного метода) температурах (210°C), были обнаружены аномалии электрофизических свойств, выражающиеся одновременно в анизотропии проводимости, в пологом характере спектра пропускания и в изменении спектров пропускания и фотопроводимости после отжига. Кроме того, на таких пленках всегда наблюдался периодический микрорельеф поверхности. Цель данной работы состоит в исследовании транспортных и оптических процессов в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ и имеющих периодический микрорельеф поверхности.

## 2. Результаты и обсуждение

Исследовались пленки КРТ, выращенные методом МЛЭ [10] на подложках GaAs (013) диаметром 50.8 мм. Подложки имели базовый срез по ориентации (011). На подложках выращивались буферные слои CdTe толщиной 5–7 мкм, а затем пленки КРТ состава с  $x = 0.21–0.24$  и толщиной 8–12 мкм, которые имели проводимость электронного типа. На пленках, выращенных при повышенных температурах ( $\sim 210^\circ\text{C}$ ), были обнаружены аномально низкие значения подвижности носителей заряда ( $\sim 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ), анизотропия проводимости и особенности в спектральной зависимости пропускания.

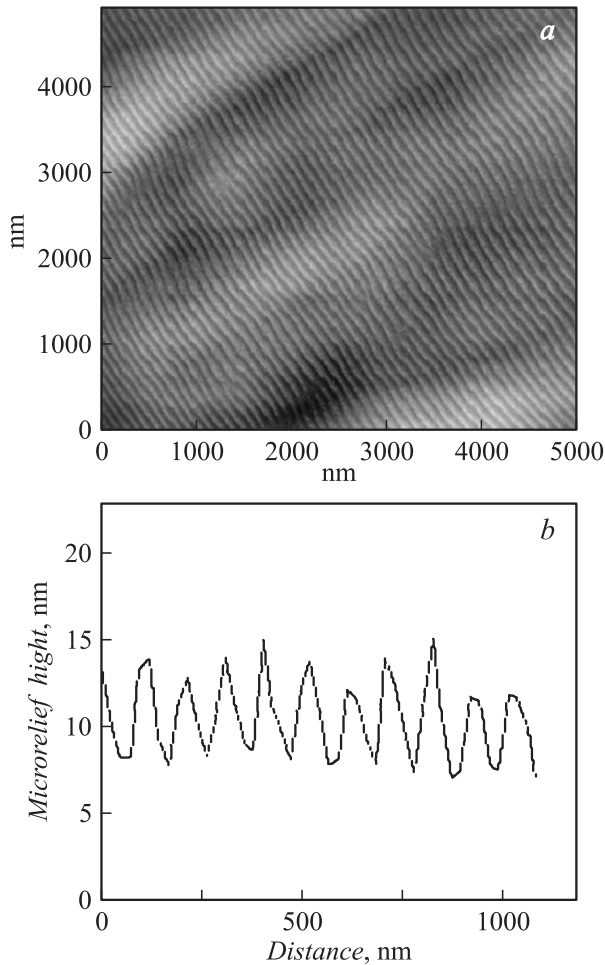
Изучение поверхности пленок с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало следующие результаты. Микрорельеф поверхности пленок, выращенных при температурах 180–200°C, представлен на рис. 1. Видно, что неровности пологие и нерегулярные. При повышении температуры выращивания (до 210°C) на поверхности помимо пологих неровностей образуется система упорядоченных волн, как показано на рис. 2. Характерный период этого микрорельефа составляет



**Рис. 1.** Изображение поверхности пленки без периодического микрорельефа, полученное с помощью АСМ, (а) и характерный профиль рельефа (b).

0.1–0.2 мкм, а угол наклона склонов волн достигает  $5–7^\circ$ . Направление волн относительно базового среза подложки одинаково по всей площади пленки и для разных пленок составляет угол  $30–45^\circ$ .

В пленках КРТ, выращенных при повышенных температурах и при этом имеющих периодический микрорельеф поверхности, была обнаружена анизотропия проводимости в плоскости пленки (с коэффициентом анизотропии порядка 10 при температуре 77 К). Нами были проведены измерения угловых зависимостей проводимости и установлено, что проводимость минимальна в направлении поперек волн периодического микрорельефа [11]. Анизотропия наблюдается в любом месте пластины, и ее причиной не является градиент проводимости по площади пластины. В пленках КРТ, не имеющих периодического микрорельефа поверхности, анизотропия проводимости не наблюдается. Поскольку толщина пленок ( $\sim 10 \text{ мкм}$ ) существенно больше высоты периодического микрорельефа ( $\sim 4 \text{ нм}$ ), то только его наличие не может быть причиной сильной анизотропии проводимости.



**Рис. 2.** Изображение поверхности пленки с периодическим микрорельефом, полученное с помощью АСМ, (a) и характерный профиль рельефа в направлении поперек волн рельефа (b).

Еще одной особенностью пленок, имеющих анизотропию проводимости, является более слабая спектральная зависимость коэффициента пропускания света в области края собственного поглощения по сравнению с таковой для пленок без анизотропии проводимости, при одинаковой толщине и близких составах [11]. Отжиг таких пленок при температуре  $T = 220\text{--}240^\circ\text{C}$  и времени отжига несколько десятков часов приводит к сдвигу края собственного поглощения в коротковолновую сторону и к увеличению крутизны спектральной зависимости. Такое поведение спектра пропускания может быть обусловлено присутствием в пленке микрообластей другого состава, занимающих значительную долю объема. Спектральная зависимость пропускания в этом случае будет такой же, как у эквивалентной структуры в виде двух слоев разного состава, и крутизна спектральной зависимости будет меньше, чем для однородной пленки такой же толщины.

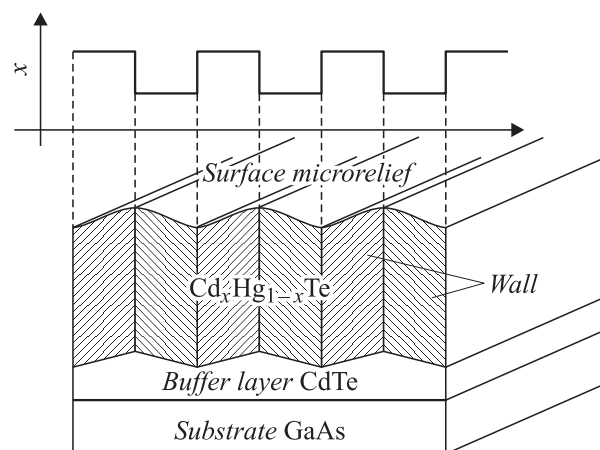
Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет предположить, что пленки КРТ с ано-

мальными свойствами имеют структуру в виде периодической системы наностенок разного состава, расположенных вдоль направления роста, как показано на рис. 3.

Как следует из литературы, причинами образования волнообразного рельефа и модуляции состава в эпитаксиальных пленках полупроводниковых твердых растворов могут быть спинодальный распад и упругие напряжения. Однако для материала КРТ параметр постоянной решетки незначительно изменяется с составом. Максимальное рассогласование между CdTe и HgTe составляет 0.3%, поэтому упругие напряжения между областями разного состава будут невелики. Кроме того, критическая температура спинодального распада составляет всего 80 К [12]. Таким образом, можно предположить, что в наших образцах наблюдаемая морфология поверхности и модуляция состава вызваны не спинодальным распадом или упругими напряжениями, а другими причинами, в числе которых может быть наличие волнообразного рельефа на буферном слое. Можно предположить следующий механизм формирования стенок. Поскольку состав твердого раствора КРТ может зависеть от ориентации поверхности, на которой происходит рост, то на противоположных склонах волн микрорельефа будут расти стенки разного состава и, возможно, с разной концентрацией носителей заряда.

При наличии наностенок разного состава изменение спектральной зависимости после отжига может быть вызвано диффузионным выравниванием состава. Нами был сделан расчет толщины стенок, при которой возможно диффузионное выравнивание состава при использованных режимах отжига [11]. Полученное значение составляет  $\sim 0.1$  мкм, что сравнимо с периодом микрорельефа.

Нужно отметить, что после отжига при  $T = 240^\circ\text{C}$  пленки становятся  $p$ -типа проводимости, при этом анизотропии проводимости не наблюдается.



**Рис. 3.** Схематическое изображение поперечного разреза структуры и распределение состава в направлении поперек волн микрорельефа.

Наличие микронеоднородностей состава и выравнивание состава после отжига подтверждается также изменением спектра фотопроводимости. На рис. 4 показаны спектры фотопроводимости образца 525 до и после отжига. Видно, что длинноволновая граница фотопроводимости после отжига сдвигается в коротковолновую область примерно на 8 мкм. Сдвиг на такую большую величину может быть связан только с изменением состава. Оценки показали, что для такого сдвига состава в соседних стенках должны иметь  $x = 0.195$  и  $x = 0.270$  после роста и одинаковый состав с  $x = 0.233$  после отжига.

Рассмотрим возможность появления анизотропии проводимости по причине разной удельной проводимости в стенках. Оценки показывают: для того чтобы отношение проводимости вдоль и поперек стенок было  $\sim 10$  (что наблюдается экспериментально), необходимо иметь отношение проводимостей в стенках разного состава  $\sim 40$ . При этом концентрация электронов в соседних стенках должна различаться более чем на порядок, поскольку подвижности электронов для составов с  $x = 0.2-0.3$  различаются не более чем в 3 раза. Такое различие концентраций в стенках представляется маловероятным, так как в однородных пленках разного состава, выращенных при одинаковых условиях, концентрации носителей различаются слабо.

Для определения природы анизотропии были проведены измерения температурных зависимостей проводимости и коэффициента Холла (в диапазоне от 77 до 300 К) на холловских образцах, изготовленных с помощью фотолитографии в направлениях максимальной и минимальной проводимости. На рис. 5 показаны зависимости проводимости от температуры. Сплошными линиями показаны расчетные зависимости для однородного материала  $n$ -типа проводимости. Видно, что экспериментальные значения проводимости вдоль полос микрорельефа хорошо совпадают с рассчитанной температурной зависимостью проводимости однородного материала

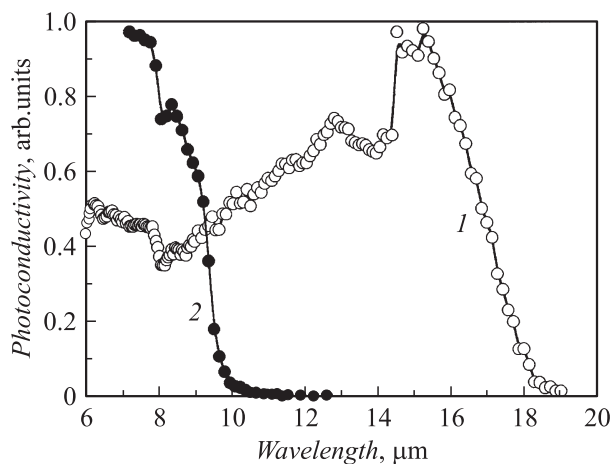


Рис. 4. Спектр фотопроводимости пленки 525: 1 — до отжига; 2 — после отжига при температуре 220°C и времени отжига 75 ч.

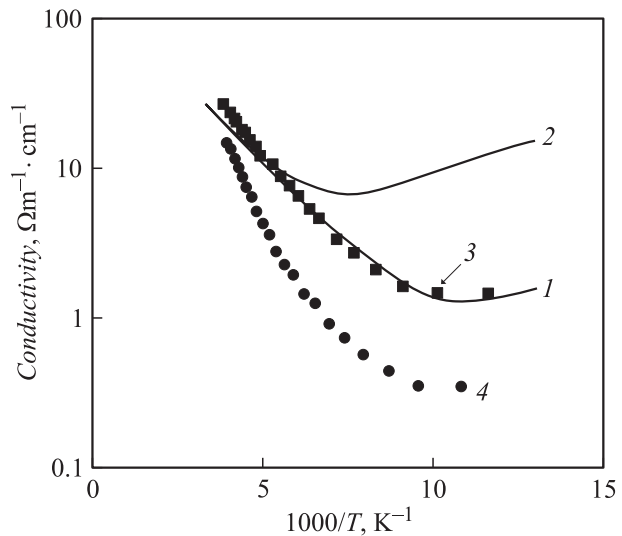


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости: 1, 2 — расчет для однородного материала с концентрацией доноров  $N_d = 10^{14}$  и  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  соответственно; 3, 4 — эксперимент для направлений вдоль и поперек волн микрорельефа соответственно.

при концентрации электронов  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Температурная зависимость проводимости поперек волн микрорельефа имеет более крутой наклон, а значение проводимости меньше в несколько раз. В целом же поведение зависимости поперек волн микрорельефа повторяет характер зависимости вдоль полос микрорельефа.

Температурные зависимости коэффициента Холла на образцах вдоль и поперек волн микрорельефа подобны, а величина коэффициента Холла различается незначительно в диапазоне температур от 77 до 300 К.

Поскольку соседние стенки имеют разный состав, то должен возникать потенциальный барьер по типу  $n-n$ -гетероперехода. При этом проводимость с понижением температуры должна экспоненциально снижаться, что не наблюдается экспериментально. Возможно, это связано с большой длиной экранирования Дебая (оценка величины дает значение  $\sim 0.1 \text{ мкм}$ ), что приводит к уменьшению высоты барьеров между соседними стенками.

Таким образом, анизотропия проводимости в исследованных пленках КРТ обусловлена скорее всего различием подвижности носителей при их движении вдоль и поперек наностенок разного состава за счет потенциальных барьеров между стенками.

### 3. Заключение

В пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ на подложках GaAs при повышенных температурах, установлены аномалии электрофизических свойств, проявляющиеся в анизотропии проводимости и изменении спектров пропускания и фотопроводимости при низкотемператур-

ном отжиге таких пленок. На пленках с анизотропией проводимости всегда наблюдается волнообразный периодический микрорельеф поверхности, а направление минимальной проводимости совпадает с направлением поперек волн микрорельефа. Предполагается, что пленка КРТ с аномальными электрофизическими свойствами представляет собой самопроизвольно сформированную периодическую структуру в виде вертикальных наностенок разного состава. Наблюдаемые особенности в спектральных зависимостях пропускания пленок и изменение спектров пропускания и фотопроводимости при отжиге объясняются различием состава в предполагаемых стенках и диффузионным выравниванием состава при отжиге. Анизотропия проводимости, наиболее вероятно, может быть обусловлена различием подвижности носителей при их движении вдоль и поперек наностенок разного состава за счет потенциальных барьеров между стенками.

## Список литературы

- [1] А.И. Власенко, А.В. Любченко, Е.А. Сальков. УФЖ, **25** (8), 1317 (1980).
- [2] Н.А. Берт, Л.С. Вавилова, И.П. Ипатова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, А.А. Ситникова, И.С. Тарасов, В.А. Щукин. ФТП, **33** (5), 544 (1999).
- [3] И.П. Ипатова, В.Г. Малышкин. ФТП, **27** (2), 285 (1993).
- [4] Д. Бимберг, И.П. Ипатова, П.С. Копьев. УФН, **167** (5), 554 (1997).
- [5] Sung Won, Tae-Yeon Seong, J.H. Lee, Bun Lee. Appl. Phys. Lett., **68** (24), 3443 (1996).
- [6] I. Levin, L.H. Robins, M.D. Vaudin, J.A. Tuchman, E. Lakin, M.J. Sherman, J. Ramer. J. Appl. Phys., **89** (1), 188 (2001).
- [7] J.E. Guyer, S.A. Barnett, P.W. Voorhees. J. Cryst. Growth, **217**, 1 (2000).
- [8] J.E. Guyer, P.W. Voorhees. J. Cryst. Growth, **187**, 150 (1998).
- [9] F. Leonard, R.C. Desai. Phys. Rev. B, **57**, 4805 (1998).
- [10] Yu.G. Sidorov, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, M.V. Yakushev, V.S. Varavin, V.V. Vasiliev, A.O. Suslyakov, V.N. Ovsyuk. Proc. SPIE, **4355**, 228 (2001).
- [11] П.А. Бахтин, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, А.Ф. Кравченко, А.В. Латышев, Н.Н. Михайлов, И.В. Сабинина, Ю.Г. Сидоров, М.В. Якушев. Автометрия, **2**, 83 (2002).
- [12] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, A. Zunger. Phys. Rev. B, **41** (12), 8240 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

## Spontaneous forming periodical nanostructure with modulation composition in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ films

*P.A. Bahtin, V.S. Varavin, S.A. Dvoreckiy, A.F. Kravchenko, A.V. Latishev, N.N. Mikchailov, I.V. Sabinina, Yu.G. Sidorov, M.V. Yakushev*

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

**Abstract** In  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  films, grown by molecular-beam epitaxy on GaAs substrates at elevated temperatures, anomalies of electrophysical properties have been observed. Such anomalies manifest themselves in the anisotropy of conductivity, changes in transmission spectrum and photoconductivity at low-temperature annealing, and also in the availability presence of a periodical corrugated undulation microrelief of a surface. Temperature dependence of the conductivity along and across waves of the microrelief has been measured. The authors assume that a  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  film with the anomalies of electrophysical properties represents an spontaneously generated periodic structure in the shape of upright nanowalls of different compositions. Possible mechanisms of occurring such a structure are suggested.