

Фотолюминесценция эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$, легированных мышьяком

© М.С. Ружеви́ч¹, Д.Д. Фирсов², О.С. Комков², К.Д. Мынбаев^{1,3}, В.С. Варавин⁴, М.В. Якушев⁴

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: max.ruzhevich@niuitmo.ru

Поступила в Редакцию 5 июля 2023 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 сентября 2023 г.

Представлены результаты исследования фотолюминесценции пленок твердых растворов $\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках из Si и легированных мышьяком. Анализ спектров фотолюминесценции, полученных при различных температурах и мощностях возбуждающего лазера, позволил судить о природе зарегистрированных пиков. В пленках, прошедших двухстадийный активационный отжиг, наблюдалась активация мышьяка с формированием мелких (7–8 мэВ) акцепторных уровней. Подтверждена эффективность мышьяка в качестве акцепторной примеси для теллуридов кадмия-ртути.

Ключевые слова: CdHgTe, легирование, акцепторная примесь, фотолюминесценция.

DOI: 10.61011/FTP.2023.06.56479.5375

Формирование электронно-дырочных переходов продолжает оставаться актуальной задачей для теллуридов кадмия-ртути (КРТ, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$), одного из основных материалов инфракрасной фотоэлектроники и, в частности, ее средневолнового диапазона (длины волн $\lambda = 3\text{--}5$ мкм), где используется материал с $x \approx 0.3$ [1]. Создание p - n -структуры подразумевает формирование областей и с электронным, и с дырочным легированием, но проблема получения КРТ p -типа проводимости, особенно с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), остается не до конца решенной. В настоящее время общепринято акцепторное легирование МЛЭ КРТ мышьяком, однако непосредственно после выращивания пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te:As}$ обычно имеют электронную проводимость [2]. Считалось, что причиной этого является амфотерная природа мышьяка, который может занимать как узлы решетки аниона в качестве акцептора As_{Te} , так и катиона в качестве донора As_{Hg} [3,4]. Существует и предположение о существовании в МЛЭ КРТ донорной структуры типа халькогенидного стекла As_2Te_3 и акцептора AsHg_8 [5,6]. Механизм встраивания мышьяка в МЛЭ КРТ остается предметом дискуссий, но известно, что получить p -тип проводимости возможно путем постростовой активации введенной примеси. Она осуществляется двухстадийным отжигом, включающим собственно высокотемпературную ($T \sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$) активацию и низкотемпературный ($T \sim 200^\circ\text{C}$) отжиг в насыщенных парах ртути для снижения концентрации вакансий ртути, образующихся при высокой температуре.

Сравнительный анализ фотолюминесценции (ФЛ) пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te:As}$ до и после активационного отжига проводился неоднократно [7], но данные по энергии E_{As} формирующихся при активации мышьяка в КРТ с $x \approx 0.3$ акцепторных уровней разнятся от 12.8 мэВ (комплекс AsHg , $x = 0.30$ [8]) до 26.8 мэВ (AsHg_8 , $x = 0.31$ [9]) и 11 мэВ для As_{Te} и 25 мэВ для комплекса $\text{AsHg-V}_{\text{Hg}}$ ($x = 0.30$ [10,11]). Эти данные отличаются от результатов холловских измерений, согласно которым для КРТ с $x \approx 0.3$ $E_{\text{As}} \approx 6$ мэВ [12–14]. В настоящей работе сообщается о результатах исследования ФЛ пленок $\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te:As}$, выращенных МЛЭ на подложке из Si в ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН. Состав ($x \approx 0.29$) и толщина ($d \approx 6$ мкм) пленок были определены в ходе роста с помощью *in situ* эллипсометрии [15]. Легирование осуществлялось потоком мышьяка из источника типа ячейки Кнудсена с установленной на него зоной крекинга. Уровень легирования по всей толщине пленок задавался как $2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ для структуры 1103 и $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ для структуры 1106. Режим роста структур оставался таким же, как для нелегированных пленок данного состава [16]. Состав пленок и отсутствие непреднамеренно введенных примесей были подтверждены исследованием пленок *ex situ* на электронном микроскопе TESCAN MIRA3 с детектором для энергодисперсионного рентгеновского анализа UltiMAX®.

Непосредственно после выращивания пленки имели n -тип проводимости с концентрацией электронов, по данным холловских измерений при $T = 77$ К,

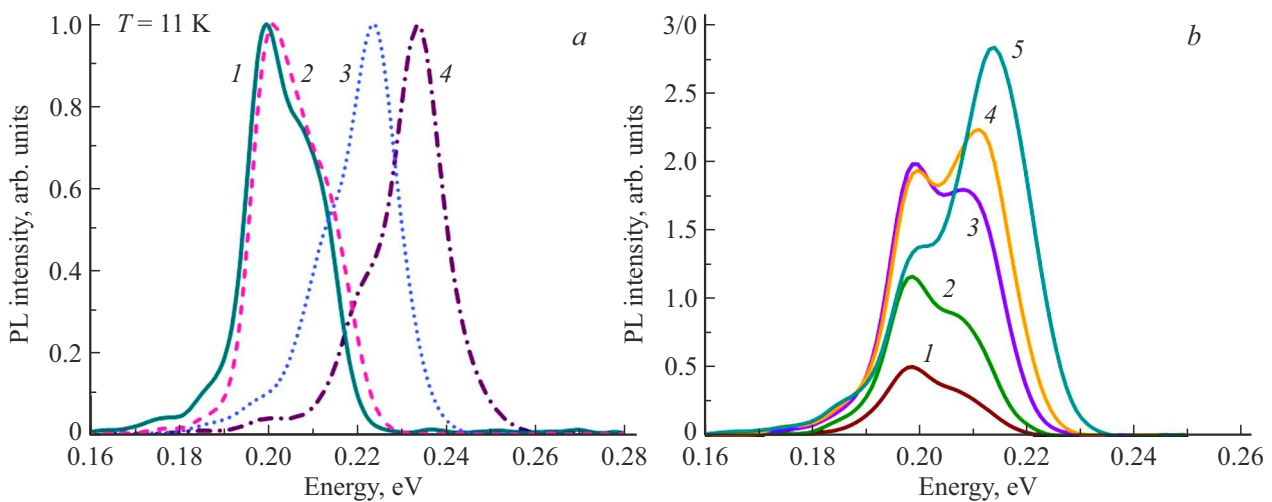


Рис. 1. Нормированные спектры ФЛ при $T = 11$ К пленок 1103 (1 и 4) и 1106 (2 и 3) до (1 и 2) и после (3 и 4) активационного отжига (а), и спектры неотожженной пленки 1103 при различных значениях P_{ex} , мВт: 1 — 7, 2 — 28, 3 — 72, 4 — 170, 5 — 400 (б).

$(5-7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $\sim 18000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Двухэтапный активационный отжиг, проведенный в насыщенных парах ртути при $T = 350^\circ\text{C}$ в течение 2 ч и при $T = 220^\circ\text{C}$ в течение 22 ч, перевел пленки в p -тип с подвижностью дырок $\sim 190 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и их концентрацией $9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для структуры 1103 и $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для структуры 1106. Эти данные свидетельствовали о хорошей электрической активации мышьяка.

Для исследования ФЛ использовалась установка на базе фурье-спектрометра Vertex 80 с пошаговым сканированием, описанная в работе [17], с помощью которой, кроме ФЛ, исследовалось фотоотражение варизонных гетероструктур КРТ [18]. Источником возбуждения служил диодный лазер с $\lambda = 809 \text{ нм}$. Для исключения влияния фонового теплового излучения запись спектров ФЛ осуществляли с синхронным усилением сигнала при механической модуляции излучения лазера. Измерения проводились в температурном интервале $T = 11-294 \text{ К}$ в гелиевом криостате замкнутого цикла Janis CCS-150. Сигнал ФЛ регистрировался охлаждаемым фотовольтаическим детектором на основе КРТ. Для учета влияния атмосферного поглощения при обработке спектров ФЛ последние делились на спектр излучения глобара, записанный в тех же условиях.

Данные оптического пропускания (спектры записывались при $T = 294 \text{ К}$ с использованием фурье-спектрометра InfraLum-801) позволили уточнить состав пленок: $x = 0.293$ для структуры 1103 и $x = 0.294$ для структуры 1106; однородность состава по площади пластин составила ± 0.003 . На рис. 1, а представлены спектры ФЛ пленок до и после отжига, записанные при $T = 11 \text{ К}$. Во всех случаях спектры содержали две полосы. Спектры 1 и 2 пленок до отжига состояли из полос полушириной 10–12 мэВ с расстоянием между пиками $\sim 12 \text{ мэВ}$. На рис. 1, б представлено измене-

ние формы спектра ФЛ пленки 1103 при различных мощностях возбуждающего лазера P_{ex} . Видно, что при увеличении P_{ex} спектральный максимум смещался в сторону больших энергий, интенсивность высокоэнергетической (ВЭ) полосы быстро росла, а низкоэнергетической (НЭ) — насыщалась. В результате активационного отжига произошло небольшое ВЭ смещение полос ФЛ (рис. 1, а), типичное для рассматриваемых материалов [7]. Спектры отожженных пленок 3 и 4 наилучшим образом описывались двумя линиями с полушириной ВЭ полос 8–9 мэВ и НЭ полос 22–24 мэВ. Расстояние между ВЭ и НЭ пиками при $T = 11 \text{ К}$ составило 7–8 мэВ. Интенсивности ВЭ и НЭ пиков для отожженных пленок при увеличении P_{ex} вели себя так же, как для неотожженных пленок.

С увеличением температуры интенсивность ФЛ НЭ полос обеих пленок уменьшалась существенно быстрее, чем ВЭ полос (рис. 2, а). При температуре $> 50 \text{ К}$ НЭ полосы не регистрировались. На рис. 2, б приведены температурные зависимости положений спектральных максимумов ФЛ для структуры 1103. Для неотожженной пленки положение ВЭ пика (см. символы 1) при низких температурах было существенно ниже (на $\sim 35 \text{ мэВ}$ при 11 К) значения ширины запрещенной зоны E_g КРТ с $x = 0.293$, рассчитанного согласно данным работы [19] (кривая 5). Для отожженной пленки (символы 3) эта энергетическая разница (с учетом увеличения x) была меньше. При увеличении температуры пик ВЭ полосы начинал приближаться к расчетным значениям E_g . Температурная зависимость положения НЭ пиков ФЛ для обеих пленок была различной: если для неотожженных пленок (символы 2) такие зависимости практически отсутствовали, то для отожженных (символы 4) они были близки аналогичным зависимостям ВЭ пиков.

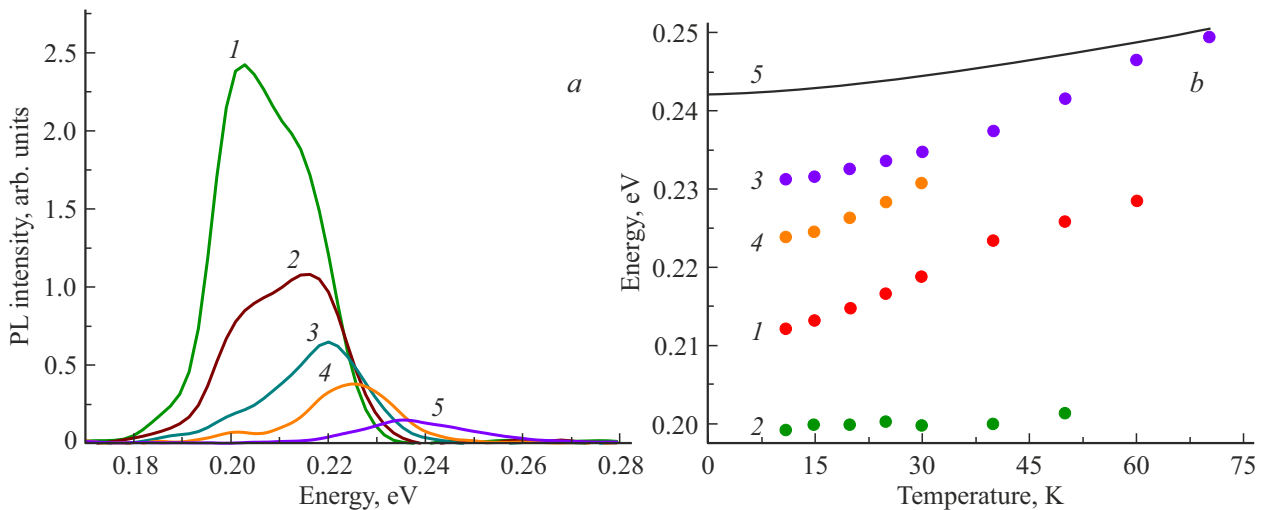


Рис. 2. *a* — спектры ФЛ неотожженной пленки 1106 при T, K : 1 — 11, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 80; *b* — температурная зависимость положений пиков ФЛ для пленки 1103 при низких температурах: до (1 и 2) и после (3 и 4) отжига, 5 — расчетная зависимость $E_g(T)$.

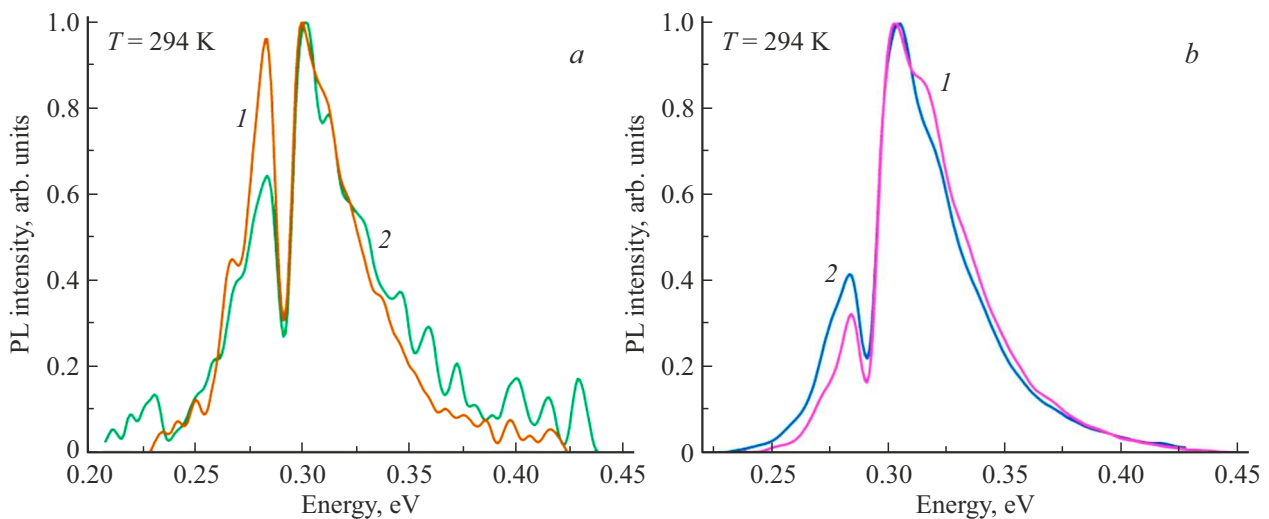


Рис. 3. Нормированные спектры ФЛ при $T = 294 K$ неотожженных (*a*) и отоженных (*b*) пленок 1103 (1) и 1106 (2).

На рис. 3 приведены нормированные спектры ФЛ исследованных пленок при $T = 294 K$. В абсолютных значениях интенсивность ФЛ отоженных пленок была на несколько порядков больше, чем неотожженных. В области ~ 0.29 эВ на спектрах наблюдается провал, связанный с поглощением сигнала молекулами CO_2 в атмосфере. Можно отметить практически идентичное положение полос ФЛ для двух пленок, что подтверждает схожесть их составов, а также небольшой ВЭ сдвиг пиков ФЛ после активационного отжига. Полуширина полос ФЛ до отжига была 54 и 60 мэВ, после отжига — 50 и 51 мэВ для пленок 1103 и 1106 соответственно.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что и до, и после отжига ВЭ полосы ФЛ обеих пленок соответствовали межзонным оптическим переходам, в то время как НЭ полосы в пленках до

и после отжига имели различную природу. В пленках до отжига НЭ полосы, скорее всего, были обусловлены донорно-акцепторной рекомбинацией (ДАР). Их положение относительно ВЭ полос, полуширина и поведение с изменением внешних условий были аналогичны таковым, наблюдавшимся ранее для ДАР в нелегированных пленках КРТ с $x = 0.32$, также выращенных на подложках из Si [20]. Это обстоятельство не позволяет однозначно связать проявление донорного уровня с легированием исследованных пленок мышьяком, хотя такая интерпретация и возможна. В литературе приводятся полученные по данным ФЛ значения энергии подобного уровня в 15.2 мэВ для As_2Te_3 и 11.8 мэВ для As_{Hg} ($x = 0.31$) [9], 8.5 мэВ [10] и 17 мэВ [11] для As_{Hg} ($x = 0.30$). Однако классические представления о доноре в КРТ с $x = 0.30$ в рамках водородоподобной

модели дают энергию ~ 0.85 мэВ [21]; такой уровень мог участвовать в наблюдаемой ДАР. Что касается НЭ полос в спектрах пленок, прошедших отжиг, то их природа отлична от ДАР и соответствует поведению типичного акцептора, при том что акцепторные состояния с подобными энергиями в легированных образцах, выращенных по данной технологии, ранее не наблюдались [7]. Появление этих полос можно приписать энергетическим уровням, сформировавшимся вследствие активации мышьяка. Полученные значения энергии ($\sim 7-8$ мэВ) согласуются с упомянутыми выше данными исследований как ФЛ [9,11], так и эффекта Холла [12–14] в $\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}:\text{As}$.

Таким образом, нами было проведено исследование фотолюминесценции легированных мышьяком пленок КРТ, выращенных МЛЭ на подложке из Si. Установлено, что в результате активации мышьяка формируются мелкие акцепторные состояния с энергиями залегания 7–8 мэВ. Достижение высокой степени электрической активации мышьяка в совокупности с малой глубиной залегания энергетического уровня подтверждают его эффективность как акцепторной примеси в КРТ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Kopytko, A. Rogalski. *Sensors Actuators: A. Phys.*, **339**, 113511 (2022).
- [2] J.W. Garland, C. Grein, S. Sivananthan. *J. Electron. Mater.*, **42**, 3331 (2013).
- [3] M.A. Berding, A. Sher. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 685 (1999).
- [4] H.R. Vydyanath. *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, S213 (1990).
- [5] X. Biquard, I. Alliot, P. Ballet. *J. Appl. Phys.*, **106**, 103501 (2009).
- [6] P. Ballet, B. Polge, X. Biquard, I. Alliot. *J. Electron. Mater.*, **38**, 1726 (2009).
- [7] M.S. Ruzhevich, K.D. Mynbaev. *Rev. Adv. Mater. Sci. Technol.*, **4**(4), 17 (2022).
- [8] I.C. Robin, M. Taupin, R. Derone, A. Solignac, P. Ballet, A. Lusson. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 202104 (2009).
- [9] F. Gemain, I.C. Robin, S. Brochen, P. Ballet, O. Gravrand, G. Feuillet. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 124104 (2013).
- [10] F. Yue, J. Chu, J. Wu, Z. Hu, Y. Li, P. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 121916 (2008).
- [11] F.-Y. Yue, L. Chen, Y.-W. Li, Z.-G. Hu, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu. *Chin. Phys. B*, **19**, 117106 (2010).
- [12] G.K.O. Tsen, R.H. Sewell, A.J. Atanacio, K.E. Prince, C.A. Musca, J.M. Dell, L. Faraone. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 015014 (2008).
- [13] M. Zandian, A.C. Chen, D.D. Edwall, J.G. Pasko, J.M. Arias. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2815 (1997).
- [14] Y. Selamet, C.H. Grein, T.S. Lee, S. Sivananthan. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 1488 (2001).
- [15] М.В. Якушев, В.С. Варавин, В.Г. Ремесник, Д.В. Марин. *ФТП*, **48**, 788 (2014).
- [16] Г.Ю. Сидоров, Н.Н. Михайлов, В.С. Варавин, Д.Г. Икусов, Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий. *ФТП*, **42**, 668 (2008).
- [17] D.D. Firsov, O.S. Komkov, V.A. Solov'ev, P.S. Kor'ev, S.V. Ivanov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 285108 (2016).
- [18] О.С. Комков, М.В. Якушев. *Фотомодуляционная оптическая спектроскопия варизонных гетероструктур CdHgTe*. ФТП, принято в печать (2023). УТОЧНЯЕТСЯ!
- [19] C.R. Becker, V. Latussek, A. Pfeuffer-Jeschke, G. Landwehr, L.W. Molenkamp. *Phys. Rev. B*, **62**, 10353 (2000).
- [20] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, В.И. Иванов-Омский, В.А. Смирнов, М.В. Якушев, А.В. Сорочкин, В.С. Варавин, Н.Н. Михайлов, Г.Ю. Сидоров, С.А. Дворецкий, Ю.Г. Сидоров. *Письма ЖТФ*, **36** (11), 39 (2010).
- [21] D. Shaw, P. Capper. *Extrinsic Doping*, Chap. 14 in: *Mercury cadmium telluride: growth, properties, and applications*, ed. by P. Capper, J. Garland (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2017) p. 323. <https://doi.org/10.1002/9780470669464>

Редактор А.Н. Смирнов

Photoluminescence of $\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$ epitaxial films doped with arsenic

M.S. Ruzhevich¹, D.D. Firsov², O.S. Komkov², K.D. Mynbaev^{1,3}, V.S. Varavin⁴, M.V. Yakushev⁴

¹ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

² ETU „LETI“,
197022 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

⁴ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics
of the Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The results of photoluminescence study of $\text{Cd}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$ solid solution films grown by molecular beam epitaxy on a Si substrate and doped with arsenic are presented. Analysis of the photoluminescence spectra obtained at different temperatures and excitation laser powers allowed us to assess the nature of the observed peaks. In the films subjected to two-stage activation annealings, activation of arsenic was observed with the formation of shallow (7–8 meV) acceptor levels. The effectiveness of arsenic as an acceptor dopant for cadmium-mercury tellurides has been confirmed.