

03,09

## Термический отжиг $\text{HgCdTe}$ с большим содержанием $\text{CdTe}$ : структурные и оптические исследования

© М.С. Ружевич<sup>1</sup>, К.Д. Мынбаев<sup>2</sup>, Н.Л. Баженов<sup>2</sup>, М.В. Дорогов<sup>1</sup>, А.М. Смирнов<sup>1</sup>, В.В. Бельков<sup>2</sup>, М.В. Томкович<sup>2</sup>, В.С. Варавин<sup>3</sup>, В.Г. Ремесник<sup>3</sup>, И.Н. Ужаков<sup>3</sup>, Н.Н. Михайлов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: max.ruzhevich@niuitmo.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2024 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

Приведены результаты изучения структурных и оптических свойств пленок  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с большим ( $x = 0.5-0.7$ ) содержанием  $\text{CdTe}$ , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и подвергнутых термическому отжигу при температурах от 330 до 440 °С. Влияние отжига на кристаллическую структуру и точечные дефекты определено по данным исследований оптического пропускания, фотолюминесценции, рентгеновской дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что дефектная структура материала после отжига претерпевает существенные изменения, в то время как его кристаллическое совершенство меняется незначительно.

**Ключевые слова:**  $\text{HgCdTe}$ , отжиг, фотолюминесценция, дефекты, структурные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59763.4-25

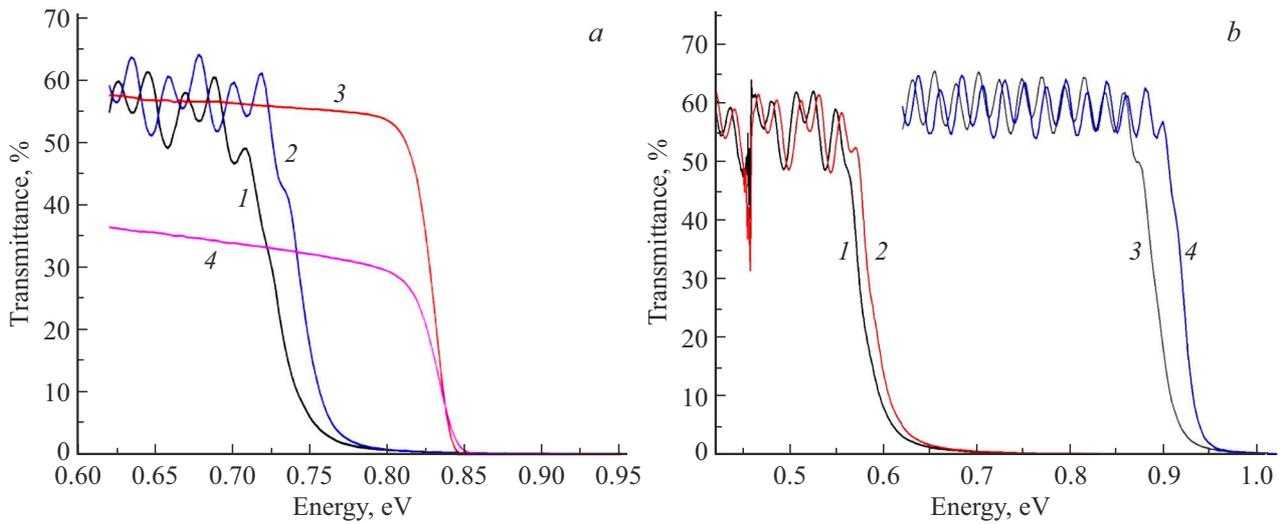
### 1. Введение

Твердые растворы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (КРТ) с большим ( $x \geq 0.5$ ) содержанием  $\text{CdTe}$  востребованы при разработке фотодетекторов ближнего инфракрасного диапазона для астрономических наблюдений [1] и при создании барьерных слоев лазерных гетероструктур [2] и  $n\text{Вn}$ -фотоприемников [3,4]. Для изготовления и фотоприемников, и инжекционных лазеров необходим материал с дырочным типом проводимости, однако акцепторное легирование КРТ с  $x \geq 0.5$  на сегодняшний момент отработано недостаточно [5,6]. Очевидным (и традиционным для КРТ с  $x < 0.5$ ) вариантом такого легирования является введение в материал собственных акцепторов — вакансий ртути — путем термического отжига в условиях ее дефицита [7]. Однако для КРТ с  $x \geq 0.5$ , синтезированного наиболее востребованным сегодня методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), подобный отжиг должен проводиться при температурах, в 2–2.5 раза превышающих температуру роста. В материале со слабыми химическими связями, каковым является КРТ, это может приводить к структурным изменениям и возникновению большого числа дефектов. Для изучения данных эффектов нами было проведено исследование структурных и оптических свойств выращенных методом МЛЭ пленок  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с  $x = 0.5-0.7$ , подвергнутых термическому отжигу для генерации вакансий ртути.

### 2. Методика экспериментов

Пленки толщиной 3–4  $\mu\text{m}$  были выращены на подложках (013)  $\text{GaAs}$  [8] и имели постоянный состав (определялся по данным *in situ* эллипсометрии) по толщине. Рост проходил в условиях, близких к оптимальным для каждого состава, т.е. температура подложки уменьшалась от материала с большим  $x$  к материалу с меньшим. Непосредственно после выращивания пленки имели  $n$ -тип проводимости с концентрацией электронов, по данным исследования эффекта Холла при температуре  $T = 77 \text{ K}$ ,  $(3-60) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Отжиги для генерации вакансий проводились при температуре  $T_{\text{ann}}$  от 330 до 440 °С (в зависимости от состава) в атмосфере гелия при пониженном давлении паров ртути в течение 7–15 min. В результате пленки были переведены в  $p$ -тип проводимости с концентрацией дырок  $(2-7) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Исходные и отожженные пленки исследовались методами оптического пропускания (ОП), фотолюминесценции (ФЛ), рентгеновской дифракции (РД) и электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС). Спектры ОП записывались при температуре  $T = 294 \text{ K}$  с использованием Фурье-спектрометра InfraLUM-801 с коротковолновой приставкой или решеточного спектрометра PerkinElmer Lambda 1050. Спектры ФЛ записывались при  $T = 103 \text{ K}$  и  $T = 294 \text{ K}$  с применением монохроматора МДР-23 при возбуждении полупроводниковым лазером (длина волны  $\lambda = 1.03 \mu\text{m}$ ) и регистрацией сигнала германие-



**Рис. 1.** Спектры оптического пропускания пленки ( $T = 294$  К) с  $x = 0.60$  до (1) и после (2) отжига, образца кристалла (3) и слоя, выращенного методом ЖФЭ (4) (a); и образцов пленок с  $x = 0.50$  (1 и 2) и  $x = 0.70$  (3 и 4) до (1 и 3) и после (2 и 4) отжигов (b).

**Таблица 1.** Изменения в спектральных характеристиках пленок после отжига

Состав $x$	Сдвиг края ОП, meV		Сдвиг пика ФЛ, meV		$\Delta$ FWHM пика ФЛ, meV	
	294 К	103 К	294 К	103 К	294 К	103 К
0.50	8–11	2–12	10–12	1–2	1–4	
0.60	17–20	1–2	7–8	1–2	8–10	
0.70	20–30	20–27	32–45	1–7	12–18	

вым фотодиодом с использованием схемы синхронного детектирования. Для сравнения, в тех же условиях исследовались оптические свойства образцов КРТ, выращенных методом твердотельной рекристаллизации с подпиткой из твердой фазы (объемный рост), и методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Рентгеновские дифрактограммы пленок регистрировались на установке ДРОН-8 в щелевой конфигурации с острофокусной трубкой БСВ-29 с медным анодом и сцинтилляционным детектором NaI(Tl). Исследования ЭДРС проводились на электронном микроскопе FEI Quanta 200.

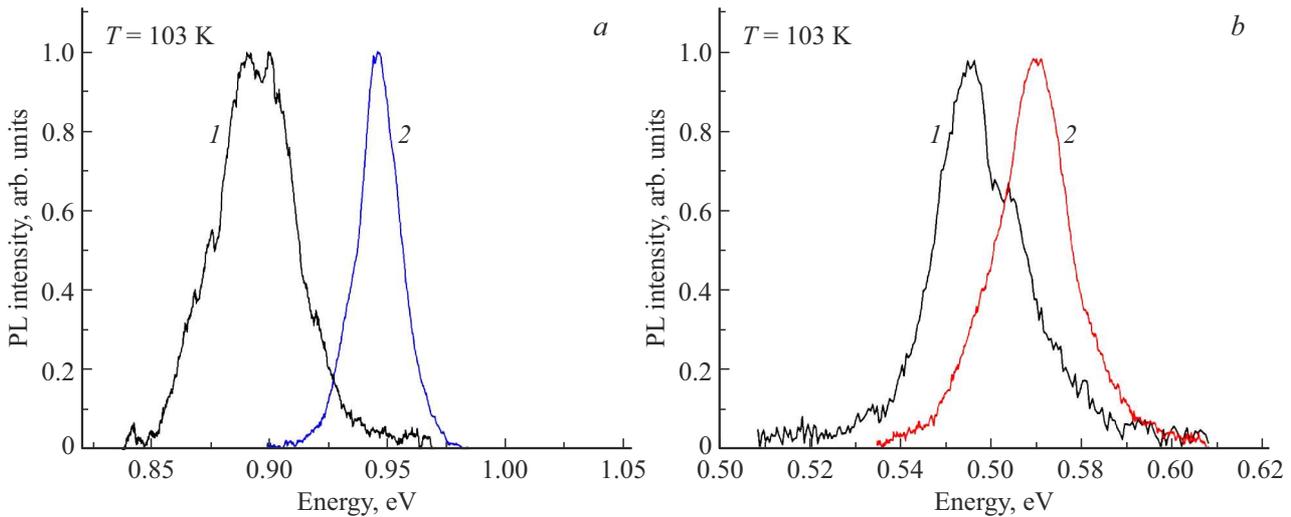
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены примеры спектров ОП ряда образцов до и после термических отжигов. Спектры являются типичными для пленок, выращенных методом МЛЭ [9,10]; в низкоэнергетической части они характеризуются выраженными интерференционными полосами, свидетельствующими о хорошей планарности. Для описания резкости края пропускания можно ввести величину  $\Delta E$ , представляющую собой отрезок на оси абсцисс, равный разнице энергий между максимумом и пересечением с осью абсцисс касательной, проведенной

через точку, где пропускание падает в два раза, для каждого спектра. Тогда для неотожженных пленок величина  $\Delta E$  будет находиться в интервале 42–51 meV, а у пленок, прошедших термический отжиг,  $\Delta E = 36–38$  meV. На графиках эффект увеличения резкости края ОП хорошо виден для пленок составов  $x = 0.60$  (рис. 1, a, спектры 1 и 2,  $T_{ann} = 370$  °С) и  $x = 0.70$  (рис. 1, b, спектры 3 и 4,  $T_{ann} = 440$  °С). На рис. 1, a также приведены спектры ОП образцов близкого состава ( $x = 0.63$ ) объемного кристалла КРТ (спектр 3) и слоя, выращенного методом ЖФЭ на подложке CdTe (спектр 4). Видно, что наклон края ОП отожженной пленки с  $x = 0.60$ , выращенной методом МЛЭ, соответствует таковому для слоя, выращенного методом ЖФЭ ( $\Delta E = 35$  meV), а наклон края объемного образца ( $\Delta E = 26$  meV) еще более резкий. Таким образом, в пленках, выращенных методом МЛЭ, в результате отжига происходило некоторое выравнивание состава.

Для всех пленок в результате отжига наблюдался сдвиг края ОП. Его величина на половине интенсивности сигнала представлена в табл. 1.

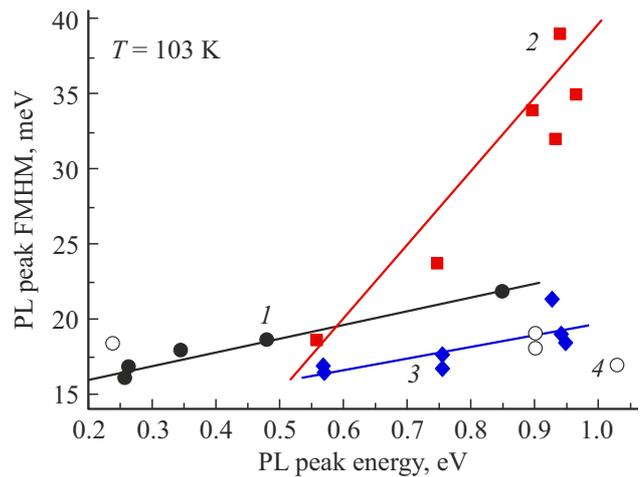
Спектры ФЛ записывались при  $T = 103$  К и  $T = 294$  К. На рис. 2 приведены записанные при  $T = 103$  К спектры ФЛ ряда пленок различных составов до и после термических отжигов. При данной



**Рис. 2.** Нормализованные спектры фотолуминесценции пленок с  $x = 0.70$  (a) и  $x = 0.50$  (b) до (1) и после (2) отжига, проведенных при температурах  $440^\circ\text{C}$  (a) и  $370^\circ\text{C}$  (b).

температуре мелкие уровни (с энергией залегания  $E_s \leq 15$  meV), иногда наблюдаемые при  $T = 4.2$  K [11], уже ионизованы, и спектры содержали только одну „краевую“ полосу. Другой тип уровней, наблюдавшихся в пленках, выращенных данной технологией МЛЭ, — глубоких, с  $70 \leq E_d \leq 90$  meV [11], в исследованных образцах обнаружен не был. До отжига полуширины (FWHM) полос ФЛ пленок составов  $x = 0.50$ ,  $x = 0.60$  и  $x = 0.70$ , выращенных в одной серии экспериментов, при  $T = 103$  K составили 19, 28 и 40 meV соответственно. При  $T = 294$  K FWHM полос составляли  $\sim 40$  meV для пленок с  $x = 0.50$  и  $\sim 55$ – $58$  meV для пленок с  $x = 0.60$  и  $x = 0.70$ . После термического отжига наблюдался сдвиг максимума полосы ФЛ в сторону больших энергий и уменьшение FWHM; эти величины для  $T = 103$  K и  $T = 294$  K представлены в табл. 1. Для пленки с  $x \approx 0.7$ , отожженной для сравнения в режиме отжига для минимизации концентрации вакансий (24 h в насыщенных парах ртути при  $T_{\text{ann}} = 225^\circ\text{C}$ ), сдвиг пика ФЛ был незначительным, но его FWHM также уменьшилась с  $\sim 30$  до  $\sim 20$  meV.

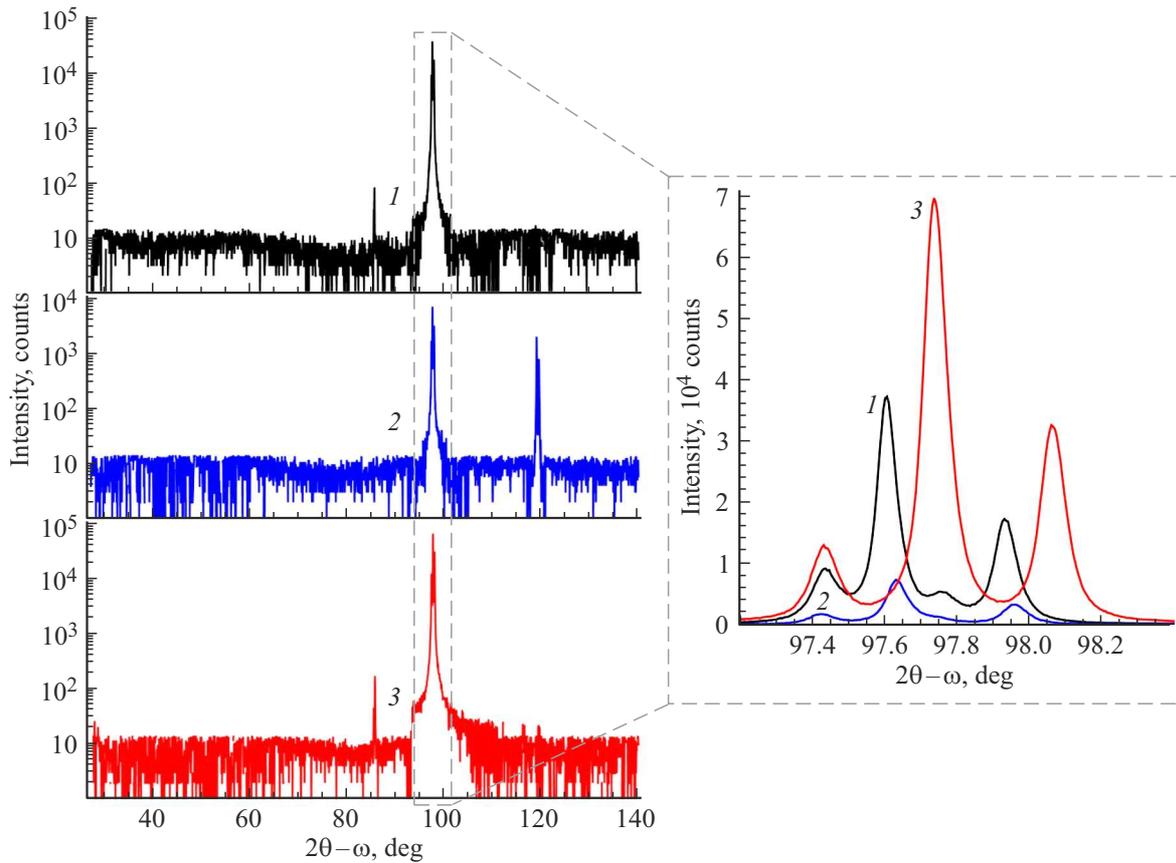
На рис. 3 представлены соотношения между полуширинами пиков ФЛ и энергиями этих пиков (т.е., опосредованно, величиной  $x$ ) при  $T = 103$  K. Прямые линии на рис. 3 представляют собой линейные аппроксимации некоторых соотношений и приведены для наглядности. Видно, что с увеличением  $x$  FWHM пиков ФЛ для образцов объемных кристаллов (символы 1) возрастает слабо. Для неотожженных пленок, выращенных методом МЛЭ (символы 2), наблюдается резкий рост FWHM с увеличением  $x$ ; при этом сами величины FWHM существенно превышают таковые для объемных кристаллов (символы 1) и слоев, выращенных методом ЖФЭ (символы 4). Для отожженных пленок, выращенных методом МЛЭ (символы 3), зависимость FWHM от состава становится слабой, а сами значения FWHM становятся



**Рис. 3.** Соотношения между энергиями и полуширинами пиков ФЛ для образцов КРТ, выращенных методом объемного роста (1), МЛЭ (2 — неотожженных и 3 — отожженных), и ЖФЭ (4).

сравнимы с таковыми для объемного материала, и слоев, выращенных методом ЖФЭ.

Рентгеноструктурные исследования были проведены для пленок с  $x = 0.70$  (до и после отжига при  $T_{\text{ann}} = 440^\circ\text{C}$ ) и  $x = 0.50$  (неотожженная пленка). Дифрактограммы, полученные в широкой щелевой конфигурации (использовались экваториальные щели 1.0 mm), представлены на рис. 4 и в целом имеют схожий вид. Основной максимум РД при углах  $\sim 97.8^\circ$  имел сложную структуру, здесь два основных пика для пленки с  $x = 0.70$  (углы  $97.61^\circ$  и  $97.93^\circ$ ) соответствовали КРТ с  $x \approx 0.7$  (табличное значение для  $\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$  (620)  $97.64^\circ$ ; пик при  $97.93^\circ$ , вероятнее всего, соответствовал излучению  $\text{K}\alpha_2$ ). Пик при угле  $85.70^\circ$  имел низкую



**Рис. 4.** Спектры рентгеновской дифракции пленок с  $x = 0.70$  до (1) и после (2) отжига при  $T_{ann} = 440^\circ\text{C}$  и неотожженной пленки с  $x = 0.50$  (3). На выноске показаны пики вблизи угла  $97.6^\circ$ .

**Таблица 2.** Полуширины кривых качания РД исследованных образцов

Состав пленки	Полуширина кривой качания, угл. секунд
$x = 0.70$ (неотожж.), $2\theta = 97.61^\circ$	119
$x = 0.70$ (после отжига), $2\theta = 97.63^\circ$	173
$x = 0.50$ (неотожж.), $2\theta = 97.74^\circ$	176

интенсивность и был исключен из анализа. Кривые качания РД были получены в узкой щелевой конфигурации (использовались экваториальные щели  $0.05\text{ mm}$ ); их полуширины представлены в табл. 2.

Дифрактограмма отожженной структуры с  $x = 0.70$  в дополнение к пикам РД от  $\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$ , рассмотренным выше, содержала пик при угле  $119.05^\circ$ , который мог быть отнесен к дифракции от подложки (табличное значение для GaAs (620)  $119.07^\circ$ ). Это свидетельствовало о меньшем, по сравнению с неотожженным образцом, угле разориентации кристаллографических направлений пленки и подложки (в исходном образце он был оценен как  $\sim 0.7^\circ$ ). Этот пик отсутствовал и на дифрактограмме неотожженной пленки с  $x = 0.50$  (кривая 3, здесь угол

разориентации был оценен как  $\sim 0.9^\circ$ ). Основные пики РД от пленки здесь соответствовали углам  $97.74^\circ$  и  $98.07^\circ$ ; полуширина кривой качания РД для этого образца также приведена в табл. 2.

Таким образом, данные РД показали кристалличность пленок и до, и после отжига. Отжиг пленки с  $x = 0.70$  привел к снижению интенсивности пиков и уширению кривой качания РД, но одновременно существенно уменьшилась разориентация пленки и подложки, и исчез паразитный пик РД при угле  $85.70^\circ$ . Уменьшение интенсивности сигнала РД после отжига уже наблюдалось нами ранее для пленок с  $x = 0.74$  и  $x = 0.38$  [12]; этот эффект может быть вызван уменьшением размеров областей когерентного рассеяния, вызванным аккумуляцией точечных дефектов на протяженных из-за диффузии первых в ходе отжига.

По данным РД, в результате отжига дифракционный пик от пленки с  $x = 0.70$  сместился в область больших углов. Данный эффект свидетельствует об изменении межплоскостного расстояния в результате отжига, что могло быть связано как с изменением (в данном случае, уменьшением)  $x$ , так и с процессами релаксации в пленке и ее деформацией. Для анализа изменения  $x$  в результате отжига эта пленка была дополнительно исследована методом ЭДРС. При исследованиях использовалось

ускоряющее напряжение 10 kV при нормальном падении электронного пучка, что, по оценкам, сделанным с помощью программы CASINO [13], соответствовало толщине области генерации сигнала  $\sim 250$  nm. Измерения, проведенные в пяти точках на поверхности каждого образца, показали содержание компонентов для неотожженной пленки, соответствовавшее  $x = 0.65$ ; для пленки после отжига состав был оценен как  $x = 0.67$ . Присутствия посторонних химических элементов выявлено не было. Отклонение состава пленок КРТ, определяемого методом ЭДРС, в меньшую сторону относительно значений  $x$ , полученных методами ОП и *in situ* эллипсометрии, является типичным для примененной методики [10]. Оно может быть связано с малой глубиной проникновения электронного пучка и увеличением концентрации ртути на поверхности пленки в результате ее окисления. Качественно данные ЭДРС подтвердили результаты оптических исследований, показавших увеличение  $x$  в результате отжига.

Таким образом, как и ранее для пленки с  $x = 0.74$  [12], исследования РД, проведенные в рамках настоящей работы, не выявили существенных изменений кристаллического совершенства КРТ, — даже после высокотемпературного (при 440 °C) отжига. При этом данные оптических исследований показали улучшение (в виде увеличения резкости края ОП и сужения полуширины спектров ФЛ) качества материала, а также изменение  $x$ . Отметим, что по данным РД, исследованные пленки с  $x = 0.70$  и до, и после отжига обладали более высоким кристаллическим совершенством по сравнению с пленкой с  $x = 0.50$  (см. табл. 2), в то время как по данным ОП (рис. 1, *b*) и ФЛ (рис. 2), лучшим качеством обладала пленка с  $x = 0.50$ . Таким образом, очевидно, что эффекты, наблюдавшиеся в экспериментах по ОП и ФЛ, были, в основном, результатом не структурных изменений, а диффузии точечных дефектов. Ключевым фактором изменений оптических свойств здесь явилась температура отжига, более высокая для пленок с большим  $x$ , а основной движущей силой, — процесс экзодиффузии ртути. Действительно, эксперименты по отжигу пленок с  $x = 0.70$  в описанном выше режиме минимизации концентрации вакансий с нанесенным на поверхность тонким (50 nm) слоем HgTe показали сдвиг края ОП при  $T = 294$  K и пика ФЛ при  $T = 103$  K на 10–15 meV уже в сторону низких энергий, что было обусловлено, очевидно, обратным процессом, — диффузией ртути из HgTe в КРТ.

Для КРТ, выращенного равновесными методами (объемный рост и ЖФЭ) проявление в оптических свойствах эффекта заметного изменения  $x$  в результате отжига, в целом, нетипично [14], в то время как для пленок, выращенных методами МЛЭ и газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений (МОГФЭ), данный эффект наблюдался неоднократно [14,15]. Вероятнее всего, он связан с существенным исходным разупорядочением таких материалов. Если в материале, выращенном МОГФЭ, это разупорядочение

вызвано слоистой структурой (чередованием слоев HgTe и CdTe при росте), то в пленках, выращенных методом МЛЭ, его можно объяснить большим масштабом флуктуаций химического состава. Диффузия точечных дефектов в процессе отжига в таких условиях приводит к существенному изменению оптических свойств, практически не затрагивая структурные. Эти эффекты должны приниматься во внимание при разработке дизайна соответствующих структур: при изготовлении фотоприемников ключевое внимание при отжиге следует обращать на изменение оптических свойств материала (сдвиг края поглощения, см., например, [15]), а при изготовлении инжекционных лазеров на квантовых ямах, — на изменение химического состава барьерного слоя, определяющего структуру зон, и, соответственно, скорость оже-рекомбинации [16].

Генерация акцепторных состояний в исследованных образцах в результате отжига будет рассмотрена в следующей работе.

## Заключение

Методами оптического пропускания, фотолюминесценции, рентгеновской дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии были проведены исследования структурных и оптических свойств пленок  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с большим ( $x = 0.5–0.7$ ) содержанием CdTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, до и после термического отжига. Исследования РД не выявили существенных изменений кристаллического совершенства пленок после отжига, но данные оптических исследований показали существенное улучшение (в виде увеличения резкости края ОП и сужения полуширины спектров ФЛ) качества материала, а также изменение его среднего химического состава. Данные эффекты объяснены наличием существенных флуктуаций химического состава, обусловивших специфику диффузии точечных дефектов при отжиге.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Я.Д. Кириленко за помощь в анализе результатов ЭДРС.

## Финансирование работы

Работа в области роста структур, термического отжига и исследования оптического пропускания частично поддержана грантом РНФ № 24-62-00010.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T. Le Goff, T. Pichon, N. Baier, O. Gravrand, O. Boulade. *J. Electron. Mater.* **51**, 10, 5586 (2022).
- [2] V.V. Rumyantsev, K.A. Mazhukina, V.V. Utochkin, K.E. Kudryavtsev, A.A. Dubinov, V.Ya. Aleshkin, A.A. Razova, D.I. Kuritsin, M.A. Fadeev, A.V. Antonov, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, V.I. Gavrilenko, F. Teppe, S.V. Morozov. *Appl. Phys. Lett.* **124**, 16, 161111 (2024).
- [3] M. Vallone, M. Alasio, A. Tibaldi, F. Bertazzi, S. Hanna, A. Wegmann, D. Eich, H. Figgemeier, G. Ghione, M. Goano. *IEEE Photon. J.* **16**, 1, 6800208 (2024).
- [4] А.В. Войцеховский, С.М. Дзядух, Д.И. Горн, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, Г.Ю. Сидоров, М.В. Якушев. *Оптический журнал* **91**, 2, 6 (2024).
- [5] G.A. Umama-Membreno, H. Kala, S. Bainsy, N.D. Akhavan, J. Antoszewski, C.D. Maxey, L. Faraone. *J. Electron. Mater.* **45**, 9, 4686 (2016).
- [6] K. Majkowycz, K. Murawski, M. Kopytko, *Infr. Phys. Technol.* **137**, 105126 (2024).
- [7] D. Shaw, P. Capper. In: *Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties, and Applications* / eds. P. Capper, J. Garland. John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2010). P. 297.
- [8] В.А. Швец, Н.Н. Михайлов, Д.Г. Икусов, И.Н. Ужаков, С.А. Дворецкий. *Оптика и спектроскопия* **127**, 8, 318 (2019).
- [9] F.-Y. Yue, S.-Y. Ma, J. Hong, P.-X. Yang, C.-B. Jing, Y. Chen, J.-H. Chu. *Chin. Phys. B* **28**, 1, 017104 (2019).
- [10] М.С. Ружевиц, К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, М.В. Дорогов, В.С. Варавин, Н.Н. Михайлов, И.Н. Ужаков, В.Г. Ремесник, М.В. Якушев. *Оптический журнал* **91**, 2, 23 (2024).
- [11] М.С. Ружевиц, К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, М.В. Дорогов, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, В.Г. Ремесник, И.Н. Ужаков. *ФТТ* **65**, 3, 411 (2023).
- [12] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, А.М. Смирнов, Н.Н. Михайлов, В.Г. Ремесник, М.В. Якушев. *ФТП* **54**, 12, 1302 (2020).
- [13] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Almez, R. Gauvin. *Scanning* **29**, 3, 92 (2007).
- [14] M.S. Ruzhevich, K.D. Mynbaev. *Rev. Adv. Mater. Technol.* **2**, 4, 47 (2020); **4**, 4, 17 (2022).
- [15] J. Sobieski, M. Kopytko, K. Matuszelanski, W. Gawron, J. Piotrowski, P. Martyniuk. *Sensors* **24**, 2837 (2024).
- [16] М.А. Фадеев, А.А. Дубинов, В.Я. Алешкин, В.В. Румянцев, В.В. Уточкин, В.И. Гавриленко, Ф. Теп, Х.-В. Хюберс, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, С.В. Морозов. *Квантовая электроника* **49**, 6, 556 (2019).

Редактор Е.Ю. Флегонтова