## 06;07

# Дефекты в гетероэпитаксиальных слоях CdHgTe/Si и их поведение в условиях формирования имплантационных *p*<sup>+</sup>-*n*-фотодиодных структур

## © К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, М.В. Якушев, Д.В. Марин, В.С. Варавин, Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург Университет ИТМО, Санкт-Петербург Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск Томский государственный университет, Томск E-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

#### Поступило в Редакцию 5 марта 2014 г.

Методом фотолюминесценции исследована дефектно-примесная структура гетероэпитаксиальных слоев  $Cd_xHg_{1-x}$ Te/Si (0.35 < x < 0.39), выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией для создания  $p^+$ -n-переходов ионной имплантацией мышьяка. Показано, что полной реализации возможностей фотодиодных структур " $p^+$ -на-n" на основе CdHgTe/Si препятствует неконтролируемое легирование материала, приводящее к формированию как мелких (с энергией залегания ~ 10 meV), так и глубоких (~ 50 meV) акцепторных уровней.

В технологии фотодиодов на основе CdHgTe (КРТ), одного из основных материалов инфракрасной фотоэлектроники, традиционно используются 2 метода создания электронно-дырочных переходов: формирование  $n^+$ -области в материале дырочного типа проводимости или  $p^+$ -области в материале электронного типа. Для структур " $p^+$ -на-n" характерны значительно меньшие темновые токи, что в конечном счете обеспечивает более высокую рабочую температуру фотодиодов [1]. Это обусловлено тем, что в КРТ n-типа обычно наблюдается большее время жизни неосновных носителей заряда, поскольку для такого материала характерна меньшая концентрация глубоких

65

рекомбинационных центров, ограничивающая это время. Для создания структур " $p^+$ -на-n", как правило, проводят ионную имплантацию мышьяка с последующей термообработкой для активации введенной акцепторной примеси и отжига радиационных дефектов. Материал nтипа для таких структур получают легированием донорной примесью, обычно индием [2].

Исследования, проводимые при разработке имплантационной технологии " $p^+$ -на-n", как правило, сфокусированы на анализе профилей вводимой примеси и радиационных нарушений и на параметрах получаемых фотодиодов (см., например, [1,3-5]). Дефектной структуре материала *п*-типа проводимости и изменениям, происходящим в ней в процессе изготовления *p*-*n*-переходов и в целом при постростовой обработке материала, внимания практически не уделяется. В то же время известно, что используемые на современном этапе технологии КРТ гетероэпитаксиальные слои (ГЭС), выращенные молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ), обладают специфической дефектно-примесной структурой, не всегда стабильной при термообработке. Так, структурные неоднородности, характерные для ГЭС, выращиваемых на подложке из Si [6], влияют на поведение фоновых примесей: протяженные дефекты при постростовом отжиге служат каналами их быстрой диффузии к поверхности слоя [7], а границы раздела, наоборот, способны геттерировать примеси, препятствуя их миграции [8]. Кроме того, отжиг CdHgTe/Si влияет на активность примесей, захваченных на структурных дефектах [9], что также должно сказываться на свойствах конечной приборной структуры. В связи с этим возникает необходимость исследования поведения дефектов в CdHgTe/Si в ходе технологических операций, применяемых при создании *p*<sup>+</sup>-*n*-переходов ионной имплантацией мышьяка, в частности, и при изготовлении фотодиодных структур на основе КРТ в целом. В данном сообщении представлены результаты такого исследования, проведенного методом фотолюминесценции (ФЛ). Этот метод активно используется в последнее время для изучения дефектнопримесной структуры КРТ [9-11] и позволяет получать более глубокое представление о свойствах материала, чем стандартные измерения его электрических параметров.

ГЭС были выращены МЛЭ на подложках (013)Si с буферными слоями CdTe и ZnTe [2] и имели однородный по химическому составу x фоточувствительный слой Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te с 0.35 < x < 0.39 толщиной от 5 до 7 $\mu$ m. Все образцы выращивались в одинаковых условиях,

Образец #	Состав х	Концентрация электронов <i>n</i> <sub>77</sub> , cm <sup>-3</sup>	Подвижность электронов $\mu_{n77}$ , cm <sup>2</sup> /(V · s)	Легирование
1	0.35	$6.0\cdot10^{14}$	12 000	_
2	0.37	$1.3\cdot 10^{15}$	13 000	In
3	0.37	$2.0\cdot10^{15}$	10 000	In
4	0.38	$1.0\cdot 10^{15}$	10 000	In
5	0.39	$7.0\cdot10^{14}$	7000	_

Параметры исследованных ГЭС

ряд образцов легировался индием (концентрация ~  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>), остальные были номинально нелегированными. Параметры ГЭС по данным исследования оптического пропускания при температуре T = 300 К и измерений эффекта Холла при T = 77 К приведены в таблице. Сигнал ФЛ возбуждался со стороны ГЭС полупроводниковым лазером с длиной волны  $1.03 \,\mu$ m и регистрировался с использованием схемы синхронного детектирования охлаждаемым фотодиодом InSb со стороны подложки из Si.

На рис. 1 представлены низкотемпературные спектры ФЛ ГЭС #1, #3 и #4 непосредственно после выращивания (as-grown). Как видно, спектры ФЛ этих образцов значительно отличаются. Если спектр образца #1 представляет собой одиночный пик гауссовой формы, то спектры образцов #3 и #4 имеют сложную форму. В частности, разложение спектров ФЛ образца #3, записанных при различных температурах на отдельные полосы, позволило выделить: полосу рекомбинации экситона, локализованного флуктуациями состава (*LE*, линия *A*); полосу, соответствующую переходу на акцепторное состояние (c-A)с энергией залегания акцепторного уровня  $E_A \sim 11 \text{ meV}$  (линия C), и размытый "хвост" ФЛ в длинноволновой части спектра. В свою очередь, в спектре образца #4 наблюдались линии LE (линия A'), линия связанного экситона (B'), переход c-A  $(C', E_A \sim 11 \text{ meV})$  и выраженный переход на более глубокий уровень c - DT (D', энергия залегания уровня  $E_{DT} \approx 55 \,\mathrm{meV}$ ). Наличие мелких акцепторных состояний в ГЭС КРТ, выращенных на подложках из кремния, связывают с захватом неконтролируемых акцепторных примесей на структурные дефекты, специфичные для гетерокомпозиции CdHgTe/CdTe/ZnTe/Si [9]. Появление глубоких уровней с  $E_{DT} \sim 55 \,\mathrm{meV}$  в МЛЭ КРТ с  $x \sim 0.2$ 



**Рис. 1.** Нормализованные спектры ФЛ ГЭС #1 (1), #3 (2) и #4 (3), записанные при 4.2 К. Тонкие линии показывают подгонку спектров и их разложение на гауссовы составляющие.

и 0.3 по одной из гипотез связывалось с введением в материал донорной примеси — индия [12]. Именно такие уровни, как центры рекомбинации Шокли–Рида, чаще всего ответственны за снижение времени жизни неосновных носителей заряда, не позволяющее в полной мере реализовать потенциал высокотемпературных фотодиодов "*p*<sup>+</sup>-на-*n*".

Для исследования поведения дефектно-примесной структуры CdHgTe/Si при изготовлении фотодиодов образец #4 был подвергнут имплантации ионами As с энергией 200 keV и дозой  $1 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> с последующим двухстадийным отжигом в насыщенных парах ртути (2 h при  $T = 360^{\circ}$ C и 24 h при  $T = 225^{\circ}$ C). Другой образец этого же ГЭС был подвергнут стандартному отжигу для перевода в *p*-тип проводимости в атмосфере гелия при низком давлении паров ртути (15 h при  $T = 260^{\circ}$ C) [2], еще один образец — циклическому отжигу для аннигиляции дислокаций, аналогичному описанному в [13].



**Рис. 2.** Нормализованные спектры ФЛ ГЭС #4 непосредственно после роста (1), после отжига в атмосфере He (2) и после ионной имплантации, активационного отжига и удаления поверхностного слоя толщиной  $1.2 \, \mu m$  (3). Спектры записаны при 80 К.

В результате ионной имплантации As в КРТ формируется сложная структура " $p^+ - \pi$  (или  $\nu$ ) –  $n^{"}$  [3], но сигнал ФЛ в подобных образцах собирается из основной "базы", а не из имплантированной области [14]. При низких температурах в спектрах ФЛ имплантированного и отожженного образца #4 прослеживались линии *LE*, c - A и c - DT с той же энергией залегания уровней, что и в as-grown ЭС. После стравливания с поверхности образца слоя толщиной  $1.2 \,\mu$ m (что гарантировало удаление  $p^+$ -области), интенсивность линии c - DT ослабла, но стал проявляться переход c - A (линия C'') с  $E_A \sim 11 \, \text{meV}$  (рис. 2). Такая же структура спектра была характерна для ГЭС #4, прошедшего циклический отжиг для аннигиляции дислокаций, однако максимум линии c - A после этого отжига здесь сместился на  $\sim 7 \, \text{meV}$  (подобный эффект ранее наблюдался в других структурах CdHgTe/Si [9]). В спек-

тре образца, подвергнутого отжигу в атмосфере Не, доминировала линия LE(A') и присутствовала слабо выраженная линия c-DT(D'). Сходный вид имели и спектры номинально нелегированных образцов #1 и #5, прошедших аналогичный отжиг в *p*-тип в атмосфере Не. Это обстоятельство, а также отсутствие полосы *D* в спектрах легированного In ГЭС #3 не позволяют связать формирование глубоких уровней в CdHgTe/Si с введением индия, а говорят, скорее, о неконтролируемом легировании материала.

Структурное совершенство исследованных ГЭС по данным ФЛ оказалось высоким: полуширина линии *LE* as-grown слоев при T = 4.2 К составляла от 6 до 10 meV. Ни один из видов отжигов (постимплантационный, в *p*-тип и циклический) не приводил к сдвигу линии *LE*, полуширина этой линии после отжигов также не изменялась (рис. 2). Все это говорит о стабильности кристаллической структуры выращенных слоев.

В то же время измерение электрических параметров ГЭС после постростовых технологических операций выявило некоторые аномалии. В частности, если образцы, отожженные в атмосфере Не, показали ожидаемые для такой обработки результаты (конверсия всего ГЭС в *p*-тип с концентрацией дырок  $p_{77} = (1.5-3) \cdot 10^{16} \, {\rm cm}^{-3}$  и подвижностью  $\mu_p = 150-250 \, {\rm cm}^2/({\rm V}\cdot{\rm s})$  по результатам холловских измерений), то после имплантации и активационного отжига в образце #4 вместо формирования тонкой  $p^+$ -области произошла конверсия в дырочный тип проводимости по всей толщине ГЭС. Концентрация и подвижность дырок в ГЭС после активационного отжига были равны соответственно  $p_{77} = 3.8 \cdot 10^{16} \, {\rm cm}^{-3}$  и  $\mu_p = 130 \, {\rm cm}^2/({\rm V}\cdot{\rm s})$ , а после удаления слоя толщиной  $1.2 \, \mu{\rm m}$  они составили  $p_{77} = 1.9 \cdot 10^{16} \, {\rm cm}^{-3}$  и  $\mu_p = 240 \, {\rm cm}^2/({\rm V}\cdot{\rm s})$ .

Сопоставление данных холловских измерений с результатами исследования ФЛ и данными из литературы [2] показывает, что свойства исследованных ГЭС CdHgTe/Si в значительной мере определялись неконтролируемыми акцепторами, не связанными с введением индия. При этом примеси, ответственные за появление глубоких уровней, по-видмому, локализовались у поверхности эпитаксиальных слоев, в то время как мелкие акцепторы присутствовали по всему объему слоев. Таким образом, успешное изготовление фотодиодных структур " $p^+$ -на-n" на основе ГЭС CdHgTe, выращенных МЛЭ на подложках Si, требует особого внимания к неконтролируемому легированию. На фоне присутствия структурных дефектов данное легирование может проявляться как непосредственно после выращивания ГЭС, так и в результате

постростовой обработки. В общем случае присутствие неконтролируемых акцепторов как центров рекомбинации Шокли–Рида снижает время жизни неосновных носителей заряда в *n*-области фотодиодов [2,12], а иногда, как следует из результатов настоящего исследования, активация подобных примесей может приводить и к полной конверсии материала в *p*-тип проводимости. В этом проявляется специфика технологии " $p^+$ -на-n", поскольку само по себе наличие неизбежных при гетероэпитаксии структурных дефектов, как показывает успешный опыт изготовления на основе МЛЭ структур CdHgTe/Si типа " $n^+$ -на-p" [15], не препятствует реализации возможностей данного материала.

### Список литературы

- Mollard L., Destefanis G., Bourgeois G., Ferron A., Baier N., Gravrand O., Barnes J.P., Papon A.M., Milesi F., Kerlain A., Rubaldo L. // J. Electron. Mater. 2011. V. 40. P. 1830.
- [2] Якушев М.В., Варавин В.С., Ремесник В.Г., Марин Д.В. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 788.
- [3] Lobre C., Jalabert D., Vickridge I., Briand E., Benzeggouta D., Mollard L., Jouneau P.H., Ballet P. // Nucl. Instrum. Phys. B. 2013. V. 313. P. 76.
- [4] Itsuno A.M., Emelie P.Y., Phillips J.D., Velicu S., Grein C.H., Wijewarnasuriya P.S. // J. Electron. Mater. 2010. V. 39. P. 945.
- [5] Billman C.A., Almeida L.A., Smith P., Arias J.M., Chen A., Lee D., Piquette E.C. // J. Electron. Mater. 2011. V. 40. P. 1693.
- [6] Якушев М.В., Гутаковский А.К., Сабинина И.В., Сидоров Ю.Г. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 956.
- [7] Bubulac L.O., Benson J.D., Jacobs R.N., Stoltz A.J., Jaime-Vasquez M., Almeida L.A., Wang A., Wang L., Hellmer R., Golding T. et al. // J. Electron. Mater. 2011. V. 40. P. 280.
- [8] Benson J.D., Bubulac L.O., Lennon C.M., Jacobs R.N., Smith P.J., Markunas J.K., Jaime-Vasquez M., Almeida L.A., Stoltz A., Arias J.A. et al. // J. Electron. Mater. 2013. V. 42. P. 3217.
- [9] Ижнин И.И., Мынбаев К.Д., Якушев М.В., Ижнин А.И., Фицыч Е.И., Баженов Н.Л., Шиляев А.В., Савицкий Г.В., Jakiela R., Сорочкин А.В. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 1363.
- [10] Zhang X.H., Shao J., Chen L., Lu X., Guo S.L., He L., Chu J.H. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. Art. 043 503.
- [11] Gemain F., Robin I.C., Brochen S., Ballet P., Gravrand O., Feuillet G. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. Art. 142 104.

- [12] Swartz C.H., Tomkins R.P., Giles N.C., Myers T.H., Edwall D.D., Ellsworth J., Piquette E., Arias J., Berding M., Krishnamurthy S. et al. // J. Electron. Mater. 2004. V. 33. P. 728.
- [13] Farrell S., Rao M.V., Brill G., Chen Y., Wijewarnasuriya P., Dhar N., Benson D., Harris K. // J. Electron. Mater. 2011. V. 40. P. 727.
- [14] Белотелов С.В., Иванов-Омский В.И., Ижнин А.И., Смирнов В.А. // ФТП. 1991. Т. 25. С. 1058.
- [15] Якушев М.В., Варавин В.С., Васильев В.В., Дворецкий С.А., Предеин А.В., Сабинина И.В., Сидоров Ю.Г., Сорочкин А.В., Сусляков А.О. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 4. С. 1.