

# Акцепторное легирование мышьяком при осаждении слоев CdTe из диметилкадмия и диизопропилтеллура

© В.С. Евстигнеев<sup>1</sup>, А.В. Чилиясов<sup>1</sup>, А.Н. Моисеев<sup>1</sup>, С.В. Морозов<sup>2</sup>, Д.И. Курицын<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, 603951 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: evstigs@gmail.com

Поступила в Редакцию 31 августа 2020 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2020 г.

Принята к публикации 9 сентября 2020 г.

Исследованы вхождение и активация мышьяка из трис-диметиламиноарсина в слои CdTe, выращенные методом химического осаждения из паров диметилкадмия и диизопропилтеллура на подложках GaAs. Вхождение мышьяка в CdTe зависит от кристаллографической ориентации слоев и увеличивается в ряду (111)В → (100) → (310). Концентрация мышьяка в слоях CdTe пропорциональна потоку трис-диметиламиноарсина в степени 1.4 и увеличивается при уменьшении соотношения диизопропилтеллура/диметилкадмий с 1.4 до 0.5. После осаждения слои CdTe:As имели *p*-тип проводимости с концентрацией мышьяка и дырок  $10^{17} - 7 \cdot 10^{18}$  и  $2.7 \cdot 10^{14} - 4.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  соответственно, доля электрически активного мышьяка не превышала  $\sim 0.3\%$ . После отжига в аргоне (250–450°C) максимальная концентрация дырок и доля электрически активного мышьяка составили  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 4.5\%$  соответственно. Энергия ионизации мышьяка, определенная из температурной зависимости концентрации дырок, лежит в интервале 98–124 мэВ. В спектрах низкотемпературной фотолуминесценции слоев проявляется пик с энергией  $\sim 1.51$  эВ, который отнесен к донорно-акцепторной рекомбинации, где акцептором является As<sub>Te</sub> с энергией ионизации  $\sim 90$  мэВ.

**Ключевые слова:** теллурид кадмия, химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений, вторично-ионная масс-спектрометрия, активация мышьяка, отжиг.

DOI: 10.21883/FTP.2021.01.50377.9514

## 1. Введение

Теллурид кадмия (CdTe) — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.48 эВ при 300 К, близкой к идеальной для преобразования энергии солнечного спектра. CdTe имеет высокий коэффициент поглощения оптического излучения ( $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$  при 700 нм), что позволяет поглощать  $\sim 90\%$  падающего излучения в слоях толщиной 2–3 мкм. Это делает CdTe одним из наиболее перспективных материалов для создания эффективных преобразователей солнечной энергии. Тонкопленочные солнечные элементы на основе поликристаллических структур *p*-CdTe/*n*-CdS характеризуются одним из самых больших коэффициентов полезного действия (22.1% [1]) среди солнечных элементов этого типа. Основной проблемой, ограничивающей их эффективность, является низкое напряжение холостого хода, величина которого зависит от концентрации дырок и времени жизни неосновных носителей заряда *p*-CdTe [2].

Достижение концентрации дырок  $p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в слоях *p*-CdTe является одним из необходимых условий для изготовления эффективных солнечных элементов. Акцепторными свойствами в CdTe обладают некоторые собственные дефекты (например, V<sub>Cd</sub>), а также примеси элементов I (Cu, Ag, Au) и V (N, P, As, Sb) групп Периодической системы. Элементы V группы имеют малые энергии ионизации (энергии ионизации N, P, As

составляют 56, 68 и 60–120 мэВ соответственно [3–6], Sb — 280 мэВ [7]) и заметно меньшие значения коэффициента диффузии по сравнению с элементами I группы, что делает их наиболее перспективными для управления электрофизическими свойствами CdTe. При этом энергии встраивания атомов N и P в кристаллическую решетку CdTe достаточно высоки и легирование ими в большинстве технологий осаждения представляет определенные трудности. Поэтому наиболее активно в настоящее время исследуется поведение в CdTe примеси As. Однако получение CdTe:As *p*-типа проводимости с высокой концентрацией дырок остается трудной научной задачей для различных методов роста. Это обусловлено амфотерным поведением мышьяка в CdTe (встраиваясь в анионную, As<sub>Te</sub>, или катионную, As<sub>Cd</sub>, подрешетки, мышьяк проявляет акцепторные или донорные свойства соответственно) и высокой степенью компенсации в материале, обусловленной образованием комплексов типа собственный дефект–примесь и АХ-центров [8,9]. В случае использования поликристаллического материала появляются эффекты, связанные с неоднородным распределением примеси в кристаллитах и на границах зерен. Исследование поведения примеси мышьяка в монокристаллических слоях CdTe упрощает задачу.

Получение эпитаксиальных слоев CdTe методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) дает возможность управ-

лять концентрацией собственных дефектов и изменять условия вхождения примеси в слои за счет использования разнообразных прекурсоров и их соотношений. В качестве источников примеси мышьяка в методе МOCVD применяют арсин и его производные [10–12], а в последнее время наибольшее применение находит трис-диметила-миноарсин (ТДМАА, ТДМААs, As[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) [6,13–16]. Это связано с его невысокой температурой распада (50% при 350°C [17]), а также низким давлением пара, что обеспечивает лучший контроль уровня легирования.

Цель данной работы — изучение закономерностей вхождения в условиях процесса МOCVD и активации мышьяка в эпитаксиальных слоях CdTe в зависимости от концентрации легирующего прекурсора (ТДМАА), кристаллографической ориентации подложки и соотношения исходных диметилкадмия (ДМК, DMCD) и диизопропилтеллура (ДИПТ, DIPTe), а также послеростового отжига слоев.

## 2. Экспериментальная часть

Эпитаксиальные слои CdTe выращивали из паров ДМК и ДИПТ в вертикальном кварцевом реакторе с нагретыми стенками (~300°C) при общем давлении 20 кПа и температуре пьедестала 330°C. В качестве подложек использовали „epigady“ пластины полупроводящего GaAs с кристаллографической ориентацией (100), отклонение  $4^\circ \rightarrow \langle 110 \rangle$ ,  $(310) \pm 0.5^\circ$  и  $(111)B \pm 0.5^\circ$ . Чистота исходных металлоорганических соединений (МОС) составляла не менее 99.999% (производитель ООО „ЭЛМОС“). В качестве газа-носителя использовали водород, очищенный диффузией через Pd-фильтр.

Перед осаждением слоев подложки отжигали при 550°C в течение 15 мин в потоке водорода. Предварительно на подложки наносили буферный слой нелегированного CdTe толщиной 2–3 мкм для предотвращения диффузии компонентов подложки в слой. Величина потока ДМК была фиксированной и составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/мин. Величину потока ДИПТ изменяли от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1.4 \cdot 10^{-4}$  моль/мин (соотношение потоков ДИПТ/ДМК = 0.5–1.4), а потока ТДМАА — от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/мин. Общий поток водорода в реактор составлял 3 норм.л/мин. В аналогичных условиях также выращивали нелегированные слои CdTe (без добавления ТДМАА в газовую фазу) и использовали их в качестве образцов сравнения для надежной интерпретации свойств легированных слоев. Кристаллографическая ориентация всех выращенных слоев совпадала с ориентацией используемых подложек по данным метода двухкristальной рентгеновской дифрактометрии.

Толщину выращенных слоев определяли из инфракрасных (ИК) спектров пропускания, полученных на фурье-спектрометре Nicolet 6700. Спектры были сняты при 295 К в диапазоне волновых чисел 500–6000 см<sup>-1</sup>

с разрешением 0.5 см<sup>-1</sup>. Концентрацию мышьяка и ее распределение по толщине структур определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF.SIMS-5. Концентрационные профили были получены путем чередования импульсных ионных пучков: анализирующего Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> с энергией 25 кэВ, ток 1 пА, и распыляющего Cs<sup>+</sup> с энергией 1 кэВ. Абсолютная величина концентрации мышьяка была рассчитана путем количественного анализа ВИМС-спектров с применением эталонных образцов, полученных методом ионной имплантации.

Темновые электрофизические параметры выращенных пленок определяли из измерений эффекта Холла в постоянном магнитном поле  $B = 0.5$  Тл на образцах с размерами  $1.5 \times 1.5$  см и при толщине легированного слоя не менее 3 мкм в диапазоне температур 240–340 К. Омические контакты диаметром ~1.5 мм к *p*-CdTe изготавливали путем химического осаждения золота по углам образцов из водного раствора HAuCl<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O.

Изучение природы нахождения атомов мышьяка в кристаллической решетке CdTe, влияния условий получения и послеростовых отжигов слоев на поведение примеси проводили методом стационарной фотолюминесценции (ФЛ). Для регистрации ФЛ использовали решеточный спектрометр Acton SP2500i с базой 0.5 м, оснащенный CCD-камерой Spec-10 : 256E (Princeton Research) с разрешением 0.5 нм. Возбуждение ФЛ осуществляли при помощи фемтосекундного Ti : Sapphire-лазера Tsunami (Spectra-Physics), с удвоением по частоте до длины волны 390 нм. Средняя мощность возбуждения составляла 10 мВт при диаметре пятна засветки ~100 мкм. Измерения проводились при температуре 4 К, для поддержания температуры образец помещался в криостат замкнутого цикла.

Для увеличения концентрации электрически активного мышьяка проводили послеростовые отжиги слоев CdTe в горизонтальной кварцевой трубе в потоке высокочистого аргона (0.3 норм.л/мин) в диапазоне температур 250–450°C с последующим резким охлаждением (30–50°C/мин).

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено концентрационное распределение мышьяка по толщине слоев CdTe кристаллографических ориентаций (100), (310) и (111)B, выращенных в одном процессе при соотношении потоков ДИПТ/ДМК = 1 и ступенчатом увеличении потока ТДМАА от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/мин. Повышение потока ТДМАА приводит к увеличению содержания мышьяка в слоях CdTe всех кристаллографических ориентаций. При изменении потока ТДМАА для слоев CdTe (100) и (310) наблюдается резкий профиль изменения концентрации мышьяка, в то время как для CdTe (111)B наблюдается плавное изменение его содержания. Это объясняется большей шероховатостью

поверхности CdTe (111)В в наших условиях осаждения, что приводит к усреднению результатов измерения концентрации мышьяка по глубине и отсутствию резких границ между областями с разным уровнем легирования.

Зависимость содержания мышьяка в слоях CdTe (100) и (310) от потока ТДМАА (рис. 1) описывается выражением

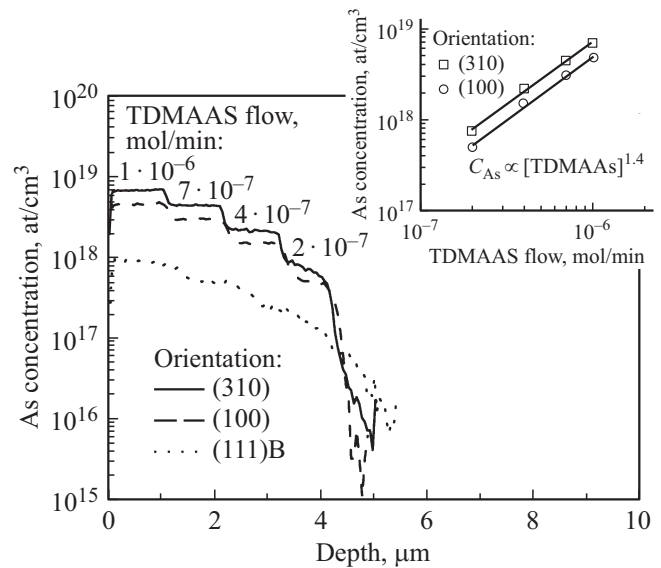
$$C_{As} \propto [TDMAAs]^a, \quad (1)$$

где  $a \approx -1.4$ .

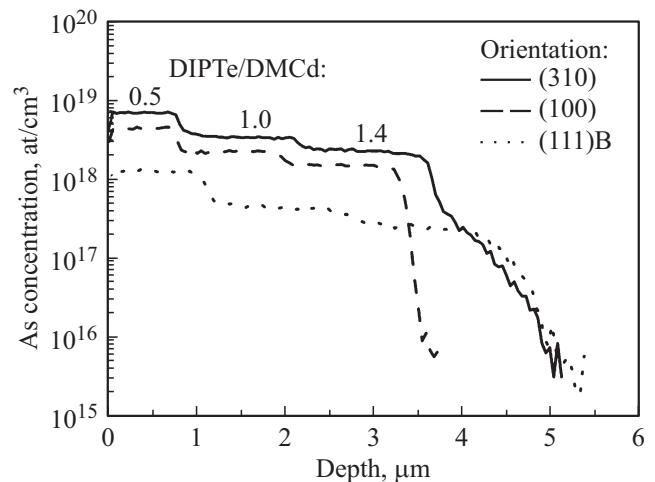
Показатель степенной зависимости концентрации мышьяка в CdTe от потока ТДМАА имеет дробное значение. Из-за сложности химической системы выделить конкретную лимитирующую стадию процесса вхождения As в CdTe представляется сложной задачей. Из [17] известно, что лимитирующей стадией газофазного термического разложения ТДМАА в водороде является гомолитический разрыв связи As–N. Образующиеся в процессе распада радикалы диметиламинала и водорода взаимодействуют с исходной молекулой ТДМАА, что увеличивает скорость ее разложения. В процессе роста CdTe реакции с участием прекурсоров могут проходить как в газовой фазе, так и на поверхности. Отклонение  $a$  от 1 может быть обусловлено вхождением мышьяка в слой не только в результате сложной кинетики распада ТДМАА, но и поступлением мышьяка по другим каналам совместного распада ТДМАА, ДМК и ДИПТ, осложненным влиянием поверхности осаждения. В данном случае мы можем исключить образование аддукта между ДМК, ТДМАА и продуктами его распада [14], поскольку повышение потока ТДМАА от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/мин не приводило к увеличению скорости осаждения CdTe на изучаемых ориентациях роста. Для легированных из ТДМАА слоев CdTe (100), выращенных из паров диэтилтеллура (ДЭТ) и ДМК, ранее нами получена аналогичная степенная зависимость с близким по значению коэффициентом  $a = 1.5$  [13].

Результаты эксперимента по выращиванию слоев CdTe (100), (310) и (111)В в одном процессе при изменяющемся соотношении ДИПТ/ДМК и фиксированном потоке ТДМАА  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/мин представлены на рис. 2. Для всех кристаллографических ориентаций различимы три ступеньки легирования. Как и ожидалось [6,13], вхождение мышьяка в слой CdTe увеличивается при уменьшении соотношения ДИПТ/ДМК от 1.4 до 0.5. Изменение соотношения ДИПТ/ДМК в газовой фазе позволяет управлять эффективным соотношением Te/Cd на ростовой поверхности и переходить по условиям осаждения от обогащения Te к обогащению Cd. В условиях обогащения Cd понижается энергия образования вакансий теллура  $V_{Te}$ , что увеличивает включение мышьяка в анионную подрешетку [14].

Из рис. 1 и 2 следует, что вхождение мышьяка в CdTe имеет выраженную зависимость от кристаллографической ориентации роста и увеличивается в ряду (111)В  $\rightarrow$  (100)  $\rightarrow$  (310). Это свидетельствует о лимитирующей роли поверхностных стадий в процессе

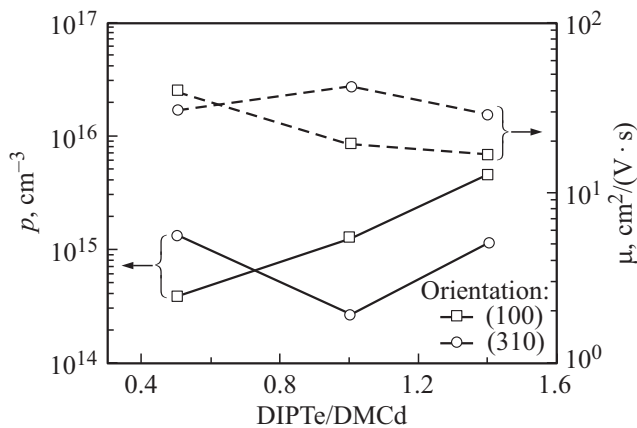


**Рис. 1.** Концентрационное распределение As по толщине слоев CdTe: As(100), (310) и (111)В, выращенных в одном процессе при изменяющемся потоке ТДМАА. Соотношение ДИПТ/ДМК = 1. На вставке — зависимость концентрации As в слоях CdTe: As(100) и (310) от потока ТДМАА.



**Рис. 2.** Концентрационное распределение As по толщине слоев CdTe: As(100), (310) и (111)В, выращенных в одном процессе при изменяющемся соотношении ДИПТ/ДМК. Поток ТДМАА —  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/мин.

легирования. Наименьшее вхождение мышьяка наблюдается для Te-обогащенной поверхности (111)В, которая содержит атомы с одной оборванной связью, доступной для присоединения атома Cd. Содержание мышьяка для ориентации (100) выше, чем для (111)В, поскольку атомы Cd или Te на ее поверхности содержат по две оборванные связи [10]. Нереконструированная поверхность (310) кристаллов типа алмаза и сфалерита представляет собой систему террас (100) равной ширины, разделенных ступеньками, распространяющимися вдоль



**Рис. 3.** Зависимость концентрации ( $p$ ) и подвижности ( $\mu$ ) дырок ( $T = 295$  К,  $B = 0.5$  Тл) в слоях CdTe : As (100) и (310) от отношения потоков ДИПТ/ДМК.

направлений [100] [18]. Поэтому вероятность вхождения мышьяка на ней должна быть выше, чем для ориентации (100).

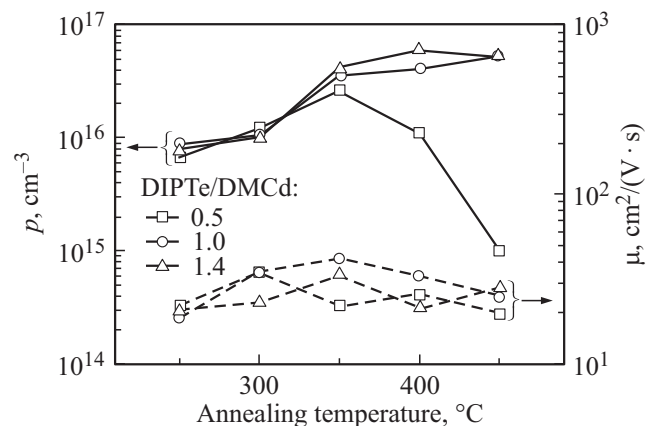
Для изучения электрофизических свойств использовали легированные образцы CdTe (100) и (310), выращенные при соотношениях ДИПТ/ДМК = 0.5, 1, 1.4 и потоке ТДМАА  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/мин. В соответствии с результатами анализа методом ВИС концентрация мышьяка в полученных слоях лежала в диапазоне  $(1-7) \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ , в пределах погрешности измерений совпадая с данными для образцов со ступенчатым профилем легирования (рис. 2). В качестве образцов сравнения использовали нелегированные слои CdTe, полученные в тех же условиях без потока ТДМАА. Все нелегированные образцы были высокоомными, их удельное сопротивление превышало  $10^6$  Ом·см, а удельное сопротивление легированных слоев лежало в диапазоне  $(0.8-5) \cdot 10^2$  Ом·см. Зависимости концентрации и подвижности дырок в этих слоях от соотношения ДИПТ/ДМК представлены на рис. 3. Для легированных слоев CdTe (100) концентрация дырок растет от  $3.8 \cdot 10^{14}$  до  $4.6 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ , а их подвижность уменьшается от 40 до  $17$  см $^2$ /(В·с) при увеличении соотношения ДИПТ/ДМК от 0.5 до 1.4. В то же время для слоев CdTe (310) при ДИПТ/ДМК = 1 наблюдаются минимум концентрации и максимум подвижности дырок на уровне  $2.7 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$  и  $42$  см $^2$ /(В·с) соответственно. Таким образом, доля электрически активного мышьяка в полученных слоях несколько увеличивалась с увеличением отношения ДИПТ/ДМК, но не превышала 0.3%.

Электрофизические параметры слоев CdTe:As (100) и их зависимость от отношения ДИПТ/ДМК хорошо согласуются с результатами работы [16], в которой проводили легирование CdTe(100) мышьяком с использованием тех же исходных соединений при более высокой температуре  $400^\circ\text{C}$ . Полученные слои имели  $p$ -тип проводимости с концентрацией дырок в диапазоне  $8 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ , которая росла с увеличением

отношения ДИПТ/ДМК. Такая зависимость объяснялась уменьшением степени самокомпенсации мышьяка за счет понижения его общей концентрации в слоях CdTe при росте в избытке ДИПТ. В модели компенсации As в CdTe, предложенной в работе [19], рассматривается несколько типов компенсирующих дефектов:  $\text{As}_{\text{Cd}}$  и АХ-центры, проявляющие донорные свойства, а также наиболее вероятные комплексы  $V_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$ , которые дают глубокий акцепторный уровень ( $\sim 293$  мэВ), и  $V_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Te}}$ , создающие глубокий донорный уровень ( $\sim 377$  мэВ). Увеличение избытка ДИПТ в нашем случае может приводить к увеличению концентрации вакансий кадмия  $V_{\text{Cd}}$  и их комплексов с мышьяком  $V_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Cd}}$ , с одновременным уменьшением содержания компенсирующих доноров  $V_{\text{Cd}}-\text{As}_{\text{Te}}$ . Косвенно на увеличение концентрации ионизованных дефектов указывает заметное уменьшение подвижности носителей заряда в слоях, полученных в избытке ДИПТ.

В случае слоев CdTe : As (310) зависимость имеет более сложный характер, что может быть обусловлено отличной от CdTe : As (100) в этих условиях осаждения равновесной концентрацией компенсирующих мышьяк собственных дефектов и их комплексов.

Для увеличения доли электрически активного мышьяка проводили серии отжига легированных слоев CdTe (100) в потоке аргона. При этом происходило изменение равновесных концентраций собственных дефектов, комплексов мышьяк-дефект и АХ-центров. Отжигу были подвергнуты также нелегированные слои CdTe (100), удельное сопротивление которых после обработки превышало  $10^6$  Ом·см. На рис. 4 представлены зависимости концентрации и подвижности дырок в слоях CdTe:As (100), выращенных при отношениях ДИПТ/ДМК = 0.5, 1, 1.4, от температуры отжига в течение 15 мин. Из рисунка видно, что изменение концентрации дырок в слоях CdTe:As (100), выращенных при разных соотношениях ДИПТ/ДМК,



**Рис. 4.** Зависимость концентрации ( $p$ ) и подвижности ( $\mu$ ) дырок ( $T = 295$  К,  $B = 0.5$  Тл) в слоях CdTe : As (100), выращенных при различном соотношении ДИПТ/ДМК, от температуры отжига. Время отжига 15 мин.

обнаруживает схожее поведение после отжига при температурах до 350°C. После отжига при температуре  $T_{\text{ann}} = 250^\circ\text{C}$  концентрация дырок в слоях повышается до  $p = (7-10) \cdot 10^{15} \cdot \text{см}^{-3}$ . Для слоев, выращенных при ДИПТ/ДМК = 1 и 1.4, концентрация дырок растет далее с повышением температуры отжига и достигает максимума  $p = (5-6) \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$  при  $T_{\text{ann}} = 400-450^\circ\text{C}$ . Заметно отличается изменение электрофизических параметров после отжига образцов, выращенных при ДИПТ/ДМК = 0.5. При повышении температуры отжига от 250 до 350°C концентрация дырок в слоях растет, достигая значений  $p = (2-2.5) \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ , а затем резко падает с увеличением температуры отжига до уровня  $p = 1 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$ . Подвижность дырок в слоях растет с повышением температуры отжига, проходит через максимум 33–42  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при температурах 300–350°C, а затем уменьшается. Наибольшее значение доли электрически активного мышьяка после таких отжига в слоях CdTe(100) находится на уровне  $\sim 4.5\%$ . Полученные нами значения концентрации дырок и доли электрически активного мышьяка близки к данным работ [11,16], в которых из паров ДИПТ и ДМК были получены слои CdTe:As с концентрацией дырок до  $p = 6 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ . Доля электрически активного мышьяка при этом составляла  $\sim 3\%$  в работе [11] и не превышала 1% в работе [16].

Известно, что высокотемпературный отжиг приводит к изменению равновесной концентрации как собственных, так и связанных с примесными атомами дефектов в легированных слоях, а последующее быстрое охлаждение — к „закалке“ этого состояния. Повышение температуры отжига образцов CdTe, полученных при ДИПТ/ДМК = 1.0 и 1.4, по-видимому, приводит к уменьшению концентрации обусловленных мышьяком АХ-центров ( $\text{As}_{\text{Te}}^+$ ), состояние которых в кристаллической решетке является метастабильным, в пользу основного акцепторного состояния  $\text{As}_{\text{Te}}^-$ . Это понижает степень компенсации акцепторов в слоях и увеличивает концентрацию дырок. Более сложное изменение электрофизических параметров при отжиге образцов CdTe:As, полученных при ДИПТ/ДМК = 0.5, вероятно, объясняется наличием в слоях существенной концентрации межузельного кадмия Cd, который самостоятельно образует глубокий донорный уровень с энергией ионизации 330 мэВ [20] и может взаимодействовать при более высоких температурах отжига с дефектами, связанными с мышьяком.

Концентрация дырок в слоях, выращенных при ДИПТ/ДМК = 0.5 и 1.4, практически не зависит от времени отжига и колеблется в интервалах  $p = (0.8-2) \cdot 10^{16}$  и  $(5-6) \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$  соответственно. Подобная зависимость уже наблюдалась нами ранее во время отжига слоев CdTe:As(100), выращенных с использованием диэтилтеллура (ДЭТ), более термически стойкого МОС теллура, при 355°C и отношении ДЭТ/ДМК = 0.5, т.е. в избытке ДМК [6].

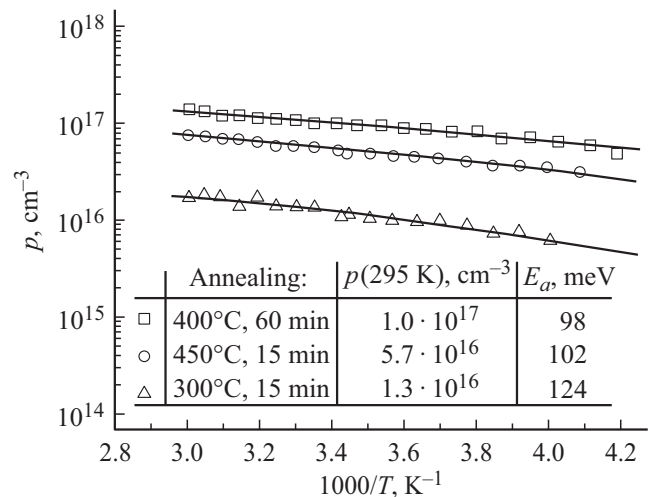


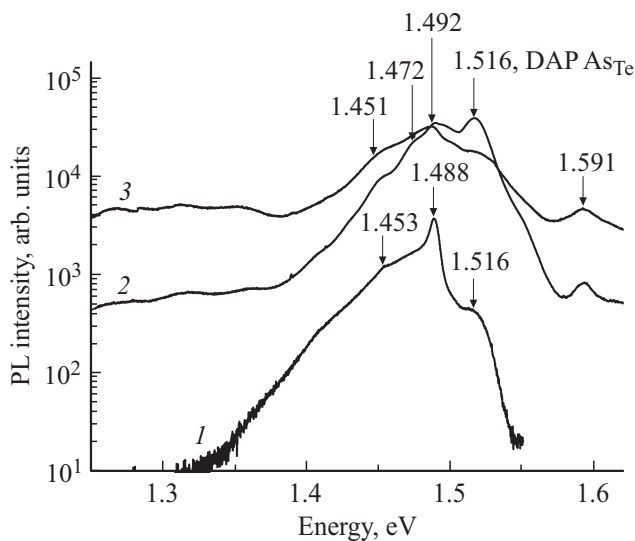
Рис. 5. Зависимость концентрации дырок от обратной температуры в слоях CdTe:As(100), отожженных в различных условиях. ДИПТ/ДМК = 1.

Концентрация дырок в слоях, выращенных при отношении ДИПТ/ДМК = 1, увеличивается с продолжительностью отжига и достигает максимального значения  $p = 1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$  в течение 60 мин. Этот результат несколько выше значений, полученных в [11,12,15,16], и близок к рекордным значениям концентраций дырок  $p = (1-2) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$  в легированных мышьяком эпитаксиальных слоях CdTe, полученных методом МOCVD [6,13,21,22]. Тем не менее доля электрически активного мышьяка в слоях CdTe, полученных с использованием ДИПТ ( $\sim 4.5\%$ ), существенно ниже доли в слоях CdTe, полученных ранее с использованием ДЭТ (10–85%) [6]. Это может быть обусловлено прежде всего уменьшением концентрации вакансий теллура ( $V_{\text{Te}}$ ) в решетке CdTe из-за использования менее термически устойчивого МОС теллура и, следовательно, большей вероятности встраивания As в катионную подрешетку.

На рис. 5 представлены температурные зависимости концентрации дырок в слоях CdTe:As(100), выращенных при отношении ДИПТ/ДМК = 1 и отожженных в различных режимах. Из данных зависимостей была определена энергия ионизации акцепторного уровня по модели, предполагающей наличие одного дискретного акцепторного уровня вблизи параболической валентной зоны и аналогичного донорного уровня вблизи зоны проводимости [23]. Значения энергии ионизации мышьяка в слоях CdTe:As, определенные из температурных зависимостей концентрации дырок, лежат в интервале 98–124 мэВ. Полученные данные согласуются со значениями энергии ионизации мышьяка в слоях CdTe, представленными в литературе (60–120 мэВ [5,6,12,16,21]).

Энергия ионизации мышьяка была оценена из измерений низкотемпературной ФЛ. На рис. 6 приведены спектры низкотемпературной ФЛ слоев CdTe:As(100) с концентрацией дырок  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $4.1 \cdot 10^{16}$  и  $5.2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ ,





**Рис. 6.** Изменение спектров низкотемпературной ФЛ (4 К) слоев CdTe:As(100) в зависимости от условий отжига. Соотношение ДИПТ/ДМК=1, концентрация мышьяка в слоях  $2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , время отжига 15 мин. Температура отжига и концентрация дырок: 1 —  $300^\circ\text{C}$ ,  $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 2 —  $400^\circ\text{C}$ ,  $4.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 3 —  $450^\circ\text{C}$ ,  $5.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

выращенных при соотношении ДИПТ/ДМК = 1 и отожженных при 300, 400 и  $450^\circ\text{C}$  соответственно. В спектре ФЛ слоя с концентрацией дырок  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  линия с энергией 1.516 эВ ассоциируется с донорно-акцепторной рекомбинацией и имеет фоновые повторения в низкоэнергетической области спектра при 1.488 и 1.453 эВ [24]. По мере увеличения концентрации дырок до  $5.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  полоса при 1.516 эВ становится интенсивнее и приобретает более развитую фоновую структуру. Пик с энергией 1.591 эВ в литературе связывают с рекомбинацией экситона, связанного на акцепторе  $\text{As}_{\text{Te}}$  с энергией ионизации  $\sim 90$  мэВ [24]. Используя правило Хейнса [25], получим энергию ионизации для данного акцептора 92 мэВ.

#### 4. Заключение

В вертикальном кварцевом реакторе методом МOCVD на подложках GaAs(100), (310), (111)В при  $330^\circ\text{C}$  и давлении 20 кПа выращены легированные мышьяком из ТДМАА эпитаксиальные слои CdTe. По данным ВИМС, содержание мышьяка находилось в интервале  $2 \cdot 10^{17} - 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Установлено, что зависимость содержания мышьяка в слоях CdTe(100) и (310) описывается уравнением  $C_{\text{As}} \propto [\text{ТДМАА}]^{1.4}$  в диапазоне потоков ТДМАА  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$  моль/мин. При уменьшении соотношения ДИПТ/ДМК от 1.4 до 0.5 концентрация мышьяка в CdTe увеличивается, что обусловлено изменением эффективного соотношения атомов Te/Cd на ростовой поверхности. Вхождение мышьяка в CdTe зависит от кристаллографической

ориентации роста и увеличивается в ряду (111)В  $\rightarrow$  (100)  $\rightarrow$  (310). Это свидетельствует о лимитирующей роли поверхностных стадий в процессе легирования. Показано, что после осаждения слои CdTe:As(100) и (310) имели *p*-тип проводимости с концентрацией дырок в диапазоне  $2.7 \cdot 10^{14} - 4.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , зависящей от соотношения ДИПТ/ДМК. Проведение послеростовых отжигов слоев CdTe:As(100) в аргоне привело к частичной активации мышьяка как акцептора. Максимальная концентрация дырок и доля электрически активного мышьяка составили  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 4.5\%$  соответственно после отжига слоев CdTe:As(100) при  $400^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Из температурных зависимостей концентрации дырок в слоях CdTe:As(100) определена энергия ионизации мышьяка, значения которой лежат в интервале 98–124 мэВ. На спектрах ФЛ при 4 К выявлен пик донорно-акцепторной рекомбинации с энергией  $\sim 1.51$  эВ, где в качестве акцептора выступает мышьяк в анионной подрешетке  $\text{As}_{\text{Te}}$  с энергией ионизации  $\sim 90$  мэВ.

#### Благодарности

Анализ структур методом ВИМС выполнен на оборудовании ЦКП „Диагностика микро- и наноструктур“ Ярославского государственного университета.

#### Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию Министерства науки и образования РФ (тема № 0095-2019-0004) и частично поддержана Российским научным фондом (проект № 17-12-01360).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] M.A. Green, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **27** (7), 565 (2019).
- [2] Kanevce, M.O. Reese, T.M. Barnes, S.A. Jensen, W.K. Metzger. *J. Appl. Phys.*, **121** (21), 214506 (2017).
- [3] E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat. *Solid State Commun.*, **48** (11), 955 (1983).
- [4] M. Soltani, M. Certier, R. Evrard, E. Kartheuser. *J. Appl. Phys.*, **78** (9), 5626 (1995).
- [5] J.M. Arias, S.H. Shin, D.E. Cooper, M. Zandian, J.G. Pasko, E.R. Gertner, R.E. DeWames, J. Singh. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (2), 1025 (1990).
- [6] V.S. Evstigneev, A.V. Chilyasov, A.N. Moiseev, M.V. Kostunin. *TSE*, **689**, 137514 (2019).
- [7] Е.С. Никонок, З.И. Захарук, В.Л. Шляховый, П.М. Фочук, А.И. Паренко. *ФТП*, **35** (4), 417 (2001).
- [8] D.J. Chadi, C.H. Park. *Mater. Sci. Forum*, **196**, 285 (1995).
- [9] S.H. Wei, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B*, **66** (15), 155211 (2002).

- [10] L. Svob, I. Cheze, A. Lusson, D. Ballutaud, J.F. Rommeluere, Y. Marfaing. *J. Cryst. Growth*, **184**, 459 (1998).
- [11] P.Y. Su, R. Dahal, G.C. Wang, S. Zhang, T.M. Lu, I.B. Bhat. *J. Electron. Mater.*, **44** (9), 3118 (2015).
- [12] M. Ekawa, K. Yasuda, T. Ferid, M. Saji. *J. Appl. Phys.*, **71** (6), 2669 (1992).
- [13] А.В. Чилиясов, А.Н. Моисеев, В.С. Евстигнеев, Б.С. Степанов, М.Н. Дроздов. *Неорг. матер.*, **52** (12), 1284 (2016). [A.V. Chilyasov, A.N. Moiseev, V.S. Evstigneev, B.S. Stepanov, M.N. Drozdov. *Inorg. Mater.*, **52** (12), 1210 (2016).]
- [14] В.С. Евстигнеев, А.В. Чилиясов, А.Н. Моисеев, М.В. Костюнин. *Неорг. матер.*, **55** (10), 1040 (2019). [V.S. Evstigneev, A.V. Chilyasov, A.N. Moiseev, M.V. Kostyunin. *Inorg. Mater.*, **55** (10), 984 (2019).]
- [15] G. Kartopu, O. Oklobia, D. Turkyay, D.R. Diercks, B.P. Gorman, V. Barrioz, S. Campbell, J.D. Major, M.K. Al Turkestani, S. Yerci, T.M. Barnes, N.S. Beattie, G. Zoppi, S. Jones, S.J.C. Irvine. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **194**, 259 (2019).
- [16] P.Y. Su, C. Lee, G.C. Wang, T.M. Lu, I.B. Bhat. *J. Electron. Mater.*, **43** (8), 2895 (2014).
- [17] S. Salim, C.K. Lim, K.F. Jensen. *Chem. Mater.*, **7** (3), 507 (1995).
- [18] М.В. Якушев, Д.В. Брунев, Ю.Г. Сидоров. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 1, 89 (2010).
- [19] T. Ablekim, S.K. Swain, W.J. Yin, K. Zaunbrecher, J. Burst, T.M. Barnes, D. Kuciauskas, S.H. Wei, K.G. Lynn. *Sci. Rep.*, **7** (1), 4563 (2017).
- [20] B.E. McCandless, W.A. Buchanan, C.P. Thompson, G. Sriramagiri, R.J. Lovelett, J. Duenow, D. Albin, S. Jensen, E. Colegrove, J. Moseley, H. Moutinho, S. Harvey, M. Al-Jassim, W.K. Metzger. *Sci. Rep.*, **8** (1), 1 (2018).
- [21] S.K. Ghandhi, N.R. Taskar, I.B. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **50** (14), 900 (1987).
- [22] L. Svob, Y. Marfaing, B. Clerjoud, D. Côte, A. Lebkiri, R. Druilhe. *J. Cryst. Growth*, **159** (1-4), 72 (1996).
- [23] W. Scott, E.L. Stelzer, R.J. Hager. *J. Appl. Phys.*, **47** (4), 1408 (1976).
- [24] G.L. Burton, D.R. Diercks, O.S. Ogedengbe, P.A.R.D. Jayatilaka, M. Edirisooriya, T.H. Myers, K.N. Zaunbrecher, J. Moseley, T.M. Barnes, B.P. Gorman. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **182**, 68 (2018).
- [25] J.R. Haynes. *Phys. Rev. Lett.*, **4** (7), 361 (1960).

Редактор Л.В. Шаронова

## Arsenic doping in the deposition of CdTe layers from dimethylcadmium and diisopropyltellurium

V.S. Evstigneev<sup>1</sup>, A.V. Chilyasov<sup>1</sup>, A.N. Moiseev<sup>1</sup>, S.V. Morozov<sup>2</sup>, D.I. Kuritsyn<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences, 603951 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup> Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The incorporation and activation of arsenic from tris(dimethylamino)arsine in CdTe layers grown by metalloorganic chemical vapor deposition with dimethylcadmium and diisopropyltellurium on GaAs substrates are investigated. Arsenic incorporation into CdTe depends on the crystallographic orientation of the layers and increases in the order (111)B → (100) → (310). Arsenic concentration in the CdTe layers is proportional to the tris(dimethylamino)arsine flow rate the power of 1.4 and an increase with decrease of the diisopropyltellurium/dimethylcadmium ratio from 1.4 to 0.5. The as-grown CdTe:As layers had *p*-type conductivity with arsenic and hole concentrations of  $1 \cdot 10^{17}$ – $7 \cdot 10^{18}$  and  $2.7 \cdot 10^{14}$ – $4.6 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, respectively, but with the arsenic activation efficiency not exceeding 0.3%. After annealing in argon flow (250–450°C) the highest hole concentration and arsenic activation efficiency were  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> and ~ 4.5%, respectively. The ionization energy of arsenic determined from the temperature dependence of the hole concentration was in the range of 98–124 meV. Low-temperature photoluminescence spectra of the layers showed an emission peak with the energy of 1.51 eV, which can be attributed to donor–acceptor recombination, where the acceptor is As<sub>Te</sub> with ionization energy ~ 90 meV.