

УДК 621.315.592

# Легирование эпитаксиальных слоев и гетероструктур на основе HgCdTe

## Обзор

© К.Д. Мынбаев<sup>¶</sup>, В.И. Иванов-ОмскийФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 27 апреля 2005 г. Принят к печати 28 апреля 2005 г.)

Приводится обзор литературы по легированию эпитаксиальных слоев твердых растворов HgCdTe и гетероструктур на их основе. Анализируются основные изменения в технологии легирования HgCdTe, произошедшие при переходе от приборных структур, изготовленных на основе объемного материала, к структурам на основе эпитаксиальных пленок. Рассмотрена специфика легирования эпитаксиальных слоев HgCdTe при выращивании их методами жидкофазной эпитаксии, газофазной эпитаксии с использованием металлорганических соединений и молекулярно-пучковой эпитаксии. Проведен анализ электрических свойств легированного материала. Кратко анализируются современные представления о собственных дефектах в HgCdTe и их влиянии на свойства этого материала.

PACS: 61.72.Ss, 61.72.Yx, 66.30.Tt, 66.30.Lw, 68.55.Ln

### 1. Введение

Технология твердых растворов HgCdTe (КРТ), являющихся одним из основных материалов инфракрасной оптоэлектроники, продолжает развиваться и совершенствоваться. Это связано как с постоянным спросом на этот материал для военных и коммерческих применений, так и с уникальными свойствами КРТ, позволяющими использовать структуры на квантовых ямах на его основе для изучения физических эффектов и явлений, таких как квантовый эффект Холла, спин-орбитальное расщепление и т.п. [1–3].

Исследование легирования твердых растворов КРТ всегда шло параллельно с изучением поведения собственных дефектов в этом материале. Последние ввиду малой энергии образования в существенной степени определяют электрические, оптические и другие свойства КРТ. Этому факту давно было найдено практическое применение. В частности, известно, что КРТ *p*-типа проводимости может быть получен за счет генерации в нем термообработкой вакансий ртути, причем концентрация их может быть изменена в широких пределах — от  $10^{15}$  до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> (такой материал стали называть вакансионно-легированным). При примесном легировании КРТ в качестве донорных примесей традиционно использовались элементы III и VII группы — In и I. Акцепторными примесями служили элементы I группы, замещающие атомы подрешетки металла (Li, Cu, Ag и Au), и элементы V группы, замещающие атомы в подрешетке халькогена (Sb, P). Обзор ранних трудов по легированию КРТ может быть найден в работе [4].

За последние десятилетия в технологии КРТ произошли существенные изменения, вызванные прежде всего переходом от использования объемного материала к эпитаксиальным слоям (ЭС) и гетероструктурам на

их основе. Это потребовало пересмотра подходов к легированию в свете развития современных методов выращивания и послеростовой обработки, и в первую очередь молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ).<sup>1</sup> Методики легирования и принципы управления электрическими и физическими свойствами тонких ЭС отличаются от тех, что использовались ранее при легировании объемного материала. Так, на первой стадии переход к ЭС существенно ограничил температурный диапазон, в котором проводилось легирование, из-за диффузии компонентов и примесей из подложки в слой. ЭС КРТ, и тем более многослойные структуры, по этой причине стали легировать при температуре не выше 500°C. Одновременно стал происходить частичный отказ от использования примесей, имевших высокие коэффициенты диффузии — прежде всего элементов I группы (Cu, Ag, Au). Эти тенденции были отмечены в последнем обзоре по легированию КРТ, который опубликован в 1996 г. [5]. В дальнейшем, из-за все более уменьшавшейся толщины ЭС и соответственно все более жестких требований к величине коэффициентов диффузии даже при относительно низких (180–200°C) температурах МПЭ, для легирования ЭС акцепторными примесями перешли почти исключительно к элементам V группы (As, N). Поскольку эти примеси являются амфотерными в ЭС, выращенных из Te-угла фазовой диаграммы, для их активации пришлось разрабатывать специальные схемы отжига, которые будут подробно рассмотрены далее. Сходная тенденция сложилась при разработке донорного легирования ЭС, выращиваемых методами газофазной эпитаксии с использованием металлорганических соединений (ГФЭ МОС<sup>2</sup>). В силу высокого коэффициента

<sup>1</sup> В русскоязычной литературе также распространен термин „молекулярно-лучевая эпитаксия“ (МЛЭ).

<sup>2</sup> В русскоязычной литературе используется также аббревиатура МОПФЭ — металлорганическая парофазная эпитаксия.

<sup>¶</sup> E-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

диффузии индия и так называемого „эффекта памяти“ при эпитаксии с использованием металлорганических соединений эта примесь в КРТ, изготовленном методом ГФЭ МОС, уступила место йоду.

Ввиду особенностей ЭС, выращиваемых методом МПЭ, а также ужесточения требований к чистоте приборных структур легирование стало в основном проводиться *in situ*. Существенные изменения произошли в технологии легирования при разработке (кроме традиционно использовавшихся  $n^+ - p$ -переходов) структур типа  $p - n^-$ ,  $n - p - n^-$  и других, еще более сложных. Можно отметить также и тенденцию к замене традиционного „вакансионного“ легирования для получения материала  $p$ -типа проводимости примесным легированием, обусловленную сложившимся в последние годы мнением о нестабильности собственных дефектов в КРТ [6]. Кроме того, в настоящее время считается установленным, что при вакансионном легировании КРТ происходит образование глубоких уровней, которые, являясь центрами рекомбинации Шокли-Рида, уменьшают время жизни неосновных носителей заряда. Аналогично проявилась тенденция к использованию легированного материала  $n$ -типа проводимости вместо нелегированного КРТ  $n$ -типа там, где требуется материал с низкой ( $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацией электронов. С развитием МПЭ стало ясно, что возможности контроля над концентрацией носителей, обусловленных собственными дефектами, существенно меньше, чем при легировании примесями. Одновременно происходит ревизия статуса собственных дефектов в КРТ в связи с новыми результатами, полученными при его выращивании методом МПЭ, и использованием низкоэнергетической ионной обработки для управления его свойствами. В частности, появились свидетельства о существенном влиянии на свойства КРТ антиструктурных дефектов, а также новые данные о взаимодействии примесей с собственными дефектами на различных стадиях роста и постростовой обработки.

Отметим, что на пути полной интерпретации накопленных результатов стоят не только различия в качестве и свойствах КРТ, получаемого разными методами и для разных целей, но и различие в механизмах встраивания атомов в кристаллическую решетку при выращивании КРТ различными методами. Типичный пример представляют слои, полученные методами жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) и МПЭ [7]. Кроме того, наметившаяся тенденция к выращиванию КРТ гетероэпитаксией (в частности, на подложках GaAs и Si с буферными слоями CdTe и(или) CdZnTe) также требует определенных оговорок при анализе полученных данных. Тем не менее авторы считают полезным попытку дать общую картину современного состояния проблемы примесей и их взаимодействия с собственными дефектами в ЭС КРТ. Оговоримся, что сильно неравновесные условия легирования, возникающие, например, при ионной имплантации, останутся за рамками нашего рассмотрения. Для анализа последних достижений в этой области читателю могут быть рекомендованы оригинальные исследования, например [8–12].

## 2. Легирование эпитаксиальных слоев КРТ донорными примесями

### 2.1. Легирование индием и галлием

На сегодняшний день индий является наиболее хорошо изученной и широко применяемой донорной примесью для КРТ. В диапазоне концентраций  $\sim 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  все введенные в КРТ атомы In, как правило, оказываются на 100% электрически активными и являются однозарядными донорами как примесь замещения в подрешетке катиона [5]. In обладает высокой растворимостью в КРТ (до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  и даже выше), и на ранних этапах легирования КРТ, когда использовались уровни легирования  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и более, существовали проблемы с электрической активацией этой примеси. Концентрация электронов в легированном материале  $n$ -типа оказывалась существенно меньше концентрации введенных атомов In ( $C_{\text{In}}$ ). Для объяснения малой электрической активности In в основном использовались две идеи. Первая предполагала, что снижение электрической активности In происходит из-за образования соединений индия с теллуридом (InTe или  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ) [13–15]. Вторая рассматривала самокомпенсацию индия собственными точечными дефектами [16–18]. Существовали также подходы, учитывавшие оба эти фактора [13,19], а также предполагавшие, что только часть атомов In в решетке электрически активна [20].

В той или иной степени каждая из этих моделей подтверждалась конкретными экспериментальными данными (в том числе и по образованию теллуридов индия). Сходная ситуация складывалась и при попытке обобщить данные по диффузии In в КРТ; здесь также наблюдался очень большой разброс в значениях коэффициента диффузии  $D$  и энергии активации. Это породило множество моделей диффузии In, предполагавших самые различные механизмы его миграции в КРТ [17,20–22]. Вероятнее всего, большая часть этих различий все же должна быть отнесена на счет существенной разницы в качестве исходных материалов на ранних стадиях технологии КРТ [21]. Этот фактор проявлялся, например, в скорости конверсии типа проводимости при отжиге ЭС и объемных кристаллов КРТ в парах ртути [23]. Нельзя сказать, чтобы эти противоречия были окончательно разрешены, но с совершенствованием технологии КРТ и переходом на ЭС, легированные умеренно и *in situ*, проблема слабой электрической активности индия в КРТ при сильном легировании несколько утратила актуальность.

Данные последнего времени по легированию КРТ индием обобщены в табл. 1. На рис. 1 представлены данные по электрической активности In в ЭС, полученные методом ЖФЭ (символы 1, 2). Для сравнения также приведены современные данные по легированию монокристаллов КРТ [25] и данные классической работы [13] (символы 3 и 4 соответственно). Видно, что при невы-

Таблица 1. Сводка данных по легированию эпитаксиальных слоев КРТ индием, рассматриваемых в обзоре

Метод роста	Подложка	Состав $x$	Источник примеси	Диапазон легирования, $\text{см}^{-3}$	Ссылка
ЖФЭ	CdTe	$\sim 0.2, \sim 0.3$	$\text{Ge}_2\text{S}_3:\text{In}$	$(4-8) \cdot 10^{18}$	[16,21]
ЖФЭ	CdTe	0.22–0.25	Пары In	$10^{18}-10^{21}$	[22]
ЖФЭ	CdZnTe	0.20–0.23	Ростовое легирование	$5 \cdot 10^{14}-10^{17}$	[24]
Кристаллизация с подпиткой из твердой фазы (слитки)	—	$\sim 0.2$	Ростовое легирование	$10^{15}-10^{17}$	[25]
МПЭ	CdZnTe	0.4–0.85	Слой HgCdTe:In ( $C_{\text{In}}=10^{18} \text{ см}^{-3}$ )	$< 10^{18}$	[17]
ЖФЭ	CdTe	0.20–0.52	Пары In	$5 \cdot 10^{19}-5 \cdot 10^{21}$	[26]

соких уровнях легирования электрическая активность In (отношение  $n_{77}/C_{\text{In}}$ ,  $n_{77}$  — концентрация электронов при 77 К) практически равна единице. При низких уровнях легирования ( $< 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и монокристаллах сказывается влияние неконтролируемых доноров (см. символы 3). В свою очередь при уровнях легирования свыше  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  электрическая активность In в КРТ падает (см. символы 1, 4). Расчетная кривая 5, которая, как видно из рисунка, хорошо описывает приведенные экспериментальные результаты 1, была получена в работе [16] для температуры легирования  $360^\circ\text{C}$  в рамках модели самокомпенсации In простыми собственными дефектами акцепторного типа (вакансиями Hg — см. кривую 6). Эта модель учитывала взаимосвязь концентрации примеси и точечных дефектов через уравнение электронейтральности:

$$n + 2[V_{\text{Hg}}''] = p + [\text{In}_{\text{Hg}}^\bullet], \quad (1)$$

где использованы обозначения Крегера [27]. Это уравнение с учетом связи концентрации дефектов с энергией Ферми выглядело следующим образом:

$$N_C F_{1/2}(E_F/kT) + 2[V_{\text{Hg}}''] \exp[2(E_F - E_{F0})/kT] = N_V F_{1/2}((-E_g - E_F)/kT) + [\text{In}_{\text{Hg}}^\bullet], \quad (2)$$

где  $N_C$  и  $N_V$  — плотность состояний в зонах проводимости и валентной соответственно,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $F_{1/2}$  — функция Ферми соответствующего индекса,  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_{F0}$  и  $[V_{\text{Hg}}]$  — энергия Ферми и концентрация вакансий в нелегированном кристалле КРТ при температуре легирования. Таким образом, было показано, что в условиях насыщения Hg в КРТ весь растворенный In находился в электрически активном состоянии, а расхождение между величинами  $C_{\text{In}}$  и  $n_{77}$  при высоких уровнях легирования объяснялось компенсацией примеси собственными акцепторными дефектами. На рис. 1 также представлены результаты расчетной зависимости концентрации электронов и вакансий ртути от уровня легирования индием КРТ с  $x \approx 0.2$  (кривые 7 и 8) из работы [28]. Расчеты были выполнены *ab initio* для температуры

легирования  $500^\circ\text{C}$  и давления паров Hg 3 атм. Они показали, что при  $C_{\text{In}} < 10^{20} \text{ см}^{-3}$  эта примесь присутствует в кристалле главным образом как изолированный атом и исключительно в подрешетке катиона. Важным результатом расчетов является резкое возрастание в сильно легированном кристалле концентрации вакансий (кривая 8), это подтверждает справедливость модели самокомпенсации In. Кроме того, расчеты [28] показали возможность существования нейтрального комплекса  $V_{\text{Hg}}-\text{In}_{\text{Hg}}$ , в который связывается, однако, менее одного процента от всего введенного In. Этот комплекс, по мнению авторов [28], хотя и слабо влиял на электрическую активность In, но должен был играть существенную роль при диффузии этой примеси. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение в работе [17], где было проведено сравнение диффузии In в ЭС КРТ ( $x = 0.45-0.80$ ) в вакууме и насыщенных парах ртути.

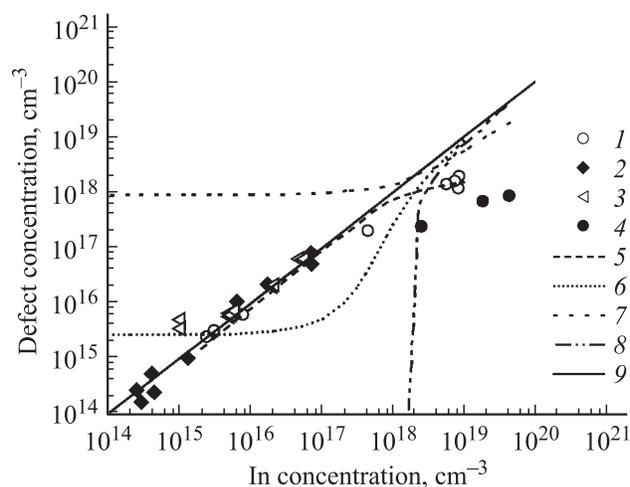
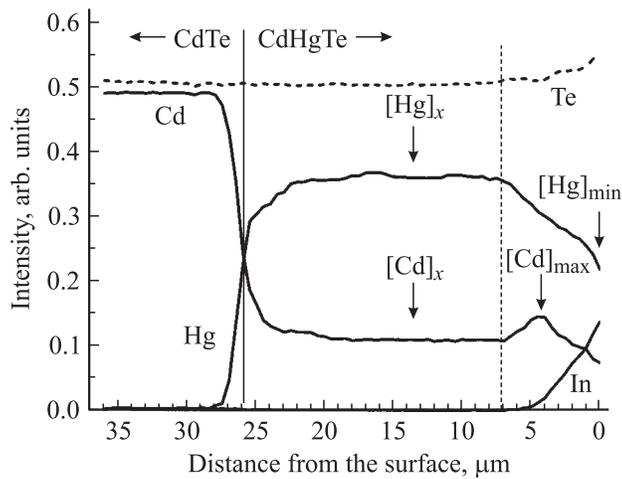


Рис. 1. Электрическая активность индия в эпитаксиальных слоях КРТ: 1–4 — экспериментальные данные по зависимости концентрации электронов при 77 К ( $n_{77}$ ) от концентрации индия, 1 — [16], 2 — [24], 3 — [25], 4 — [13]; 5–7 — расчетные данные по концентрации электронов или дефектов: 5 —  $n_{77}$  [16], 6 —  $2[V_{\text{Hg}}]_{633\text{K}}$  [16], 7 —  $n_{77}$  [28], 8 —  $[V_{\text{Hg}}]_{77\text{K}}$  [28], 9 —  $[\text{In}_{\text{Hg}}]$ .



**Рис. 2.** Распределение In, Cd, Hg и Te на сколе слоя КРТ, полученного ЖФЭ и легированного индием из газовой фазы.  $C_{In} = 4.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Сплошная вертикальная прямая показывает границу раздела „подложка–ЭС“, пунктирная — границу слоя, в котором произошло перераспределение компонентов твердого раствора. Стрелками показаны места измерения концентраций элементов, использованных при построении рис. 3 из работы [26].

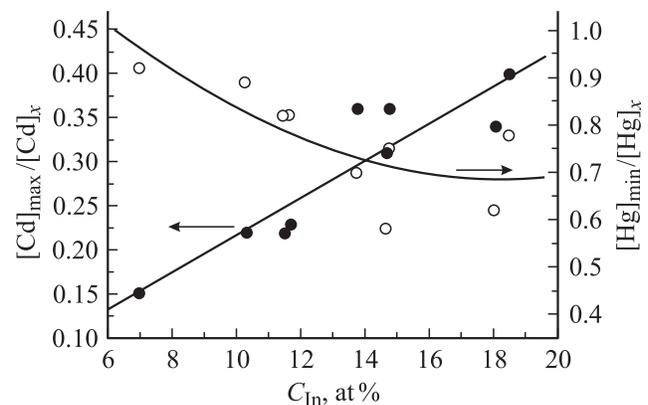
Диффузия происходила быстрее при отжиге в вакууме, т. е. в условиях дефицита ртути — высокой концентрации ее вакансий. Отметим, что полученные авторами [17] данные по диффузии In были объяснены в рамках модели компенсации индия собственными акцепторными дефектами — вакансиями ртути, по схеме, аналогичной предложенной в работе [16]. Эффект самокомпенсации, согласно проведенным авторами [17] расчетам, становился более выраженным с увеличением состава твердого раствора.

В расчетах и при обсуждении экспериментальных данных по растворимости In в КРТ обычно рассматривается атом примеси в подрешетке металла, без указания его специфического положения [13,28,29]. В работе [26] на основании экспериментальных данных по сильному диффузионному легированию ЖФЭ-КРТ индием (от  $5 \cdot 10^{19}$  до  $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) был сделан вывод о том, что In может занимать в КРТ не только узлы Hg, но и Cd. Так, на рис. 2 представлено полученное методом рентгеноспектрального микроанализа типичное распределение In и компонентов твердого раствора в ЭС с  $x = 0.22$ , легированного диффузией In из газовой фазы при  $T = 360^\circ\text{C}$ . В результате диффузии произошло сильное легирование приповерхностного слоя КРТ индием. Одновременно можно отметить сильное обеднение этого слоя ртутью и менее выраженное — кадмием, а также сегрегацию Cd в слое, лежащем под слоем с максимальной концентрацией In. Поверхность ЭС также оказалась обогащена теллуrom. Такая картина была типичной для всех ЭС с поверхностной концентрацией индия  $C_{In} > 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 3 представлено отношение максимальной концентрации кадмия  $[Cd]_{max}$  (см. рис. 2) в обогащенном этим элементом слое к его содержанию в области постоянного состава ЭС до легирования  $[Cd]_x$  в зависимости от величины  $C_{In}$ , выраженной в ат%. Здесь же приведена зависимость от  $C_{In}$  отношения концентрации ртути на поверхности  $[Hg]_{min}$  к содержанию этого элемента в области постоянного состава ЭС  $[Hg]_x$ . Видно, что с увеличением  $C_{In}$  величина  $[Cd]_{max}/[Cd]_x$  линейно возрастает, а  $[Hg]_{min}/[Hg]_x$  уменьшается. Отметим, что данные тенденции оказались справедливыми для ЭС всех исследованных составов, т. е.  $[Cd]_{max}/[Cd]_x$  и  $[Hg]_{min}/[Hg]_x$  зависели только от  $C_{In}$ , но не от величины  $x$ .

Полученные данные об изменении структуры дефектов КРТ при сильном легировании индием, во-первых, подтвердили справедливость модели самокомпенсации (об этом говорит обеднение поверхности ртутью, вызванное генерацией избыточных вакансий), а во-вторых, показали, что In в КРТ занимает узлы не только Hg, но и Cd. Поскольку экстраполяция зависимости  $[Cd]_{max}/[Cd]_x = f(C_{In})$ , представленной на рис. 3, дает  $[Cd]_{max}/[Cd]_x = 1$  при  $C_{In} = 0$ , очевидно, что In начинает занимать узлы Cd уже при малых концентрациях примеси. Так как концентрация вакансий Cd в исходных ЭС мала, этот процесс должен идти путем вытеснения атомов Cd из узлов, что еще раз подтвердило нестабильность этих атомов в решетке КРТ. Данный вывод согласуется с гипотезой [22,30] о том, что при  $T > 573 \text{ K}$  In диффундирует в КРТ как по диссоциативному механизму, так и по межузельному — посредством вытеснения.

Еще одним важным аспектом легирования КРТ индием является влияние  $C_{In}$  на состав ЭС, выращиваемых методом МПЭ. Эта проблема рассматривалась в работе [31], где подобное влияние было проанализировано на основании анализа температурной зависимости давления паров In и Te и взаимодействия этих паров с парами Hg и Cd. Действительно, для изменения  $C_{In}$  в КРТ, выращенных МПЭ (МПЭ-КРТ), варьируют температуру источника In, что изменяет парциальное давление его



**Рис. 3.** Зависимости отношений  $[Cd]_{max}/[Cd]_x$  и  $[Hg]_{min}/[Hg]_x$  от  $C_{In}$  для ЭС с  $x = 0.24$  [26]. Время диффузии для всех образцов составило 40 ч. Пояснения в тексте.

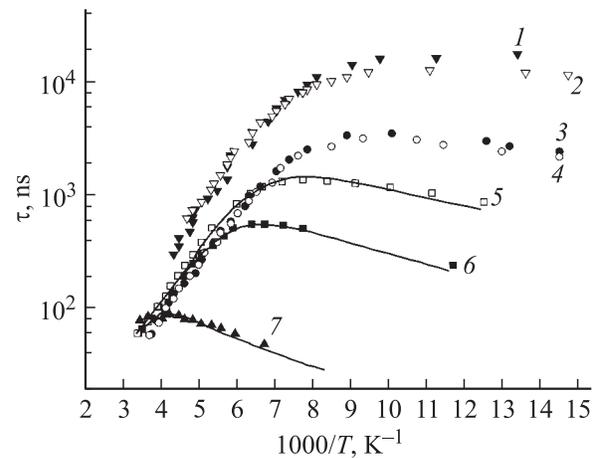
паров над растущим слоем. При этом изменяется и давление паров Hg, что ведет к изменению величины  $x$ . Авторы [31] показали, что в типичных условиях МПЭ изменение температуры источника In от 290 до 326°C приводит к увеличению  $x$  от 0.2 до 0.24.

Как уже было отмечено, в настоящее время актуальным является диапазон слабых уровней легирования КРТ донорами ( $\sim 10^{14}$ – $10^{15}$  см $^{-3}$ ). В принципе такой уровень концентрации электронов в КРТ достижим в нелегированном материале за счет фоновых донорных примесей, однако здесь следует учитывать необходимость максимального увеличения подвижности  $\mu$  и времени жизни неосновных носителей заряда  $\tau$ . Так, нелегированные монокристаллы КРТ, отожженные в парах ртути при низкой температуре ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) для получения  $n$ -типа проводимости, оказываются сильно компенсированы и неоднородны, но слабое легирование таких кристаллов индием снимает эти проблемы [25]. Аналогично подобное легирование позволяет решить проблемы, связанные со смешанной проводимостью ЭС (часто связанные с наличием специфических по своим электрическим свойствам слоев на границе раздела ЭС–подложка и на поверхности), и увеличить подвижность электронов  $\mu_n$  в материале  $n$ -типа. Однако недавно было показано, что легирование ЭС КРТ индием ведет к тому, что влияние рекомбинации Шокли–Рида на величину  $\tau$  (время жизни неосновных носителей заряда) может начать проявляться уже при уровнях легирования  $\sim 2 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$  [32] (обычно рекомбинация Шокли–Рида проявляется в номинально чистых образцах КРТ  $n$ -типа при  $n < 5 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$  [33,34]). На рис. 4, в частности, представлены температурные зависимости  $\tau$  в нелегированных и слабо легированных In МПЭ-КРТ [32]. Как видно, величина  $\tau$  в нелегированных образцах (кривые 1 и 2) оказывается существенно выше, чем в легированных (кривые 3 и 4). Анализ данных, полученных в результате измерения эффекта Холла, проведенный в рамках модели „Multi-Carrier Fitting“ (MCF), позволил связать этот факт с тем, что концентрация носителей в нелегированных образцах была на порядок меньше, чем в легированных. При этом наличие явно выраженного максимума на зависимости  $\tau(T^{-1})$  для образцов, легированных индием, оказалось возможным объяснить, только предположив, что в этих образцах существовал энергетический уровень, ответственный за рекомбинацию Шокли–Рида,двигающийся с увеличением температуры вместе с потолком валентной зоны относительно уровня Ферми. Энергетическое положение уровня для образцов с  $x \approx 0.2$  соответствовало 0.054 эВ над потолком валентной зоны.

Существование центров рекомбинации Шокли–Рида предполагалось и в образцах МПЭ-КРТ-(211)В, отожженных в  $n$ -тип при 250°C [35]. Температурные зависимости  $\tau$  для трех групп образцов с  $x \approx 0.23$  из этой работы также представлены на рис. 4 (кривые 5–7). Ход температурной зависимости  $\tau$  для всех групп образцов в рассматриваемом диапазоне температур (80–300 К)

мог быть объяснен процессами межзонной рекомбинации, однако при снижении  $C_{\text{In}}$  до  $2 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$  и ниже измеренные значения  $\tau$  оказались возможным интерпретировать только с учетом вклада центров рекомбинации Шокли–Рида. Авторы [35] предположили, что такие центры расположены на  $(3/4)E_g$  над потолком валентной зоны. Природу этих центров они, предположительно, связывали с вакансиями ртути, однако такие же центры существовали и в образцах, отожженных при 150°C. В последнем случае природа центров должна была быть иной, и возникновение таких центров приписывалось автолегированию ЭС из использованных в работе подложек CdZnTe.

Проблема автолегирования особенно актуальна для ЭС КРТ, выращиваемых на подложках GaAs. Известно, что в подобных слоях методом масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС) в ЭС всегда фиксируется определенная концентрация атомов Ga [36,37], однако величины  $C_{\text{Ga}}$  и  $n_{77}$  в *as grown* ЭС не коррелируют. Подробный анализ этой проблемы был проведен в работе [38], где было показано, что в условиях МПЭ в действительности активность Ga на поверхности растущего слоя мала и концентрация электрически активного галлия в ЭС не превышает  $10^{14}$  см $^{-3}$ . Тем не менее галлий может присутствовать в выращенных ЭС в виде соединения Ga $_2$ Te $_3$  и переходить в электрически активное состояние при последующей термообработке слоев. Так, после отжига при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  концентрация электронов в ЭС  $n$ -типа, выращенных на подложках GaAs, возрастала от  $5 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$  до  $10^{17}$  см $^{-3}$  [38]. Концентрация электрически активного Ga также увеличивалась с ростом давления паров ртути.



**Рис. 4.** Температурные зависимости времени жизни неосновных носителей заряда ( $\tau$ ) в слоях МПЭ-КРТ  $n$ -типа проводимости. 1, 2 —  $x \approx 0.232$ , нелегированные с  $N_D = 2 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$  [32]; 3, 4 —  $x \approx 0.224$ , легированные индием с  $N_D = 4 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$  [32], после активационного отжига: 1, 3 — при  $T_{\text{ann}} = 430^\circ\text{C}$ , 2, 4 — при  $T_{\text{ann}} = 225^\circ\text{C}$ . 5–7 —  $x \approx 0.23$  [35], легирование индием с  $N_D$ , см $^{-3}$ ; 5 —  $1.4 \cdot 10^{15}$ , 6 —  $3.1 \cdot 10^{15}$ , 7 —  $1.1 \cdot 10^{16}$ . Сплошными линиями показаны соответствующие расчетные кривые из работы [35].

**Таблица 2.** Сводка данных по легированию эпитаксиальных слоев КРТ йодом, рассматриваемых в обзоре

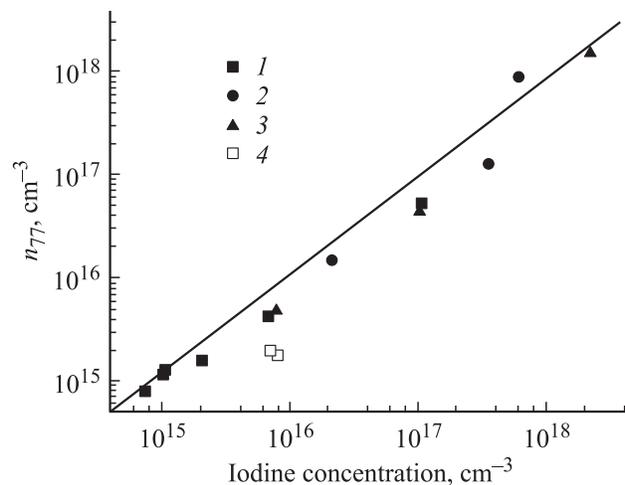
Метод роста	Подложка	Состав $x$	Источник примеси	Диапазон легирования, $\text{см}^{-3}$ (метод определения)	Ссылка
ГФЭ МОС	GaAs/ZnTe/CdTe	0.22–0.24	Изопропил-йодид (ИПИ)	$8 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{18}$ (ВИМС)	[39]
ГФЭ МОС	CdTe, CdZnTe	0.21–0.25	Этил-йодид (ЕИ)	$7 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{18}$ (ВИМС)	[40]
МПЭ МОС	GaAs/CdTe	0.24	ЕИ	$3 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18}$ (эффект Холла)	[41]
ГФЭ МОС	GaAs/CdTe, CdTe	0.20–0.24	$\text{I}_2$	$10^{16} - 10^{17}$ (эффект Холла)	[36]
ГФЭ МОС	CdZnTe	$\sim 0.2$	ЕИ	$3 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{18}$ (ВИМС)	[42]
ГФЭ МОС	GaAs/CdTe	0.23–0.36	ИПИ	$2 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{17}$ (эффект Холла)	[43]
МПЭ	CdZnTe	0.3, 0.7	$\text{CdI}_2$	$3 \cdot 10^{16} - 10^{18}$ (эффект Холла)	[44]
ГФЭ МОС	GaAs, Si/GaAs	$\sim 0.2, \sim 0.3$	Изобутил-йодид (ИБИ)	$3 \cdot 10^{15} - 10^{17}$ (ВИМС)	[45]

В заключение можно упомянуть результаты по преднамеренному легированию галлием ЖФЭ-КРТ [24]. Легирование проводилось из жидкой фазы, и слои  $n$ -типа проводимости были получены при концентрации Ga в расплаве от  $3 \cdot 10^{-3}$  ат% и выше. Отжигом легированных образцов в парах Hg при  $\sim 270^\circ\text{C}$  были получены слои с концентрацией электронов при 77 К  $n_{77}$  от  $5 \cdot 10^{14}$  до  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в зависимости от концентрации Ga в расплаве. Величина подвижности электронов  $\mu_n$  при той же температуре составила от  $(2-4) \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в зависимости от уровня легирования. Авторы [24] на основании сравнения этих результатов с собственными данными по легированию ЭС КРТ индием, представленными в той же работе, сделали вывод, что использование последнего предпочтительнее.

## 2.2. Легирование йодом

Легирование КРТ йодом изначально в основном разрабатывалось как альтернативное легированию In для ГФЭ МОС. Для этого существовали две основные причины. Одна из них заключалась в том, что при использовании индия для ГФЭ МОС при изготовлении КРТ (ГФЭ-МОС-КРТ) налицо был эффект памяти, когда МОС — источник индия (прекурсор) — в ходе ростового процесса осаждался на стенках реактора. В результате ЭС, выращенные в последующих циклах эпитаксии, оказывались подлегированы In, что не позволяло получать резкие  $p-n$ -переходы или выращивать нелегированные слои. Второй причиной послужило меньшее значение коэффициента диффузии I по сравнению с In при тех же температурах. Это обусловлено тем, что I замещает атомы в подрешетке теллура, а In — металла. Поскольку атомы Te гораздо более стабильны в решетке, то и коэффициент диффузии йода в КРТ оказывается на порядок меньше, чем индия. Сведения об экспериментах по

легированию ЭС КРТ йодом представлены в табл. 2, а на рис. 5 приведены данные по электрической активности йода в ЭС КРТ из работ [39,40,43]. Видно (символы 1–3), что в первых трех случаях была достигнута практически 100%-я электрическая активация примеси вплоть до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . О достижении высокой концентрации электронов ( $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при легировании ЭС КРТ йодом сообщалось также в работе [41]. Обзор ранних работ по легированию йодом ГФЭ-МОС-КРТ может быть найден в работе [36]. Более поздние работы проанализированы в обзоре [46], где, в частности, сообщается о первом наблюдении зависимости „растворимости“ йода в КРТ от ориентации подложки. Концентрация йода  $C_I$  изме-



**Рис. 5.** Электрическая активность йода в слоях КРТ, изготовленных методом ГФЭ МОС. Данные из работы: 1 — [40],  $x \approx 0.23$ , подложка CdZnTe(100) $4^\circ$ ; 2 — [40], подложка CdZnTe(211)B; 3 — [39], подложка CdTe/ZnTe/GaAs(100); 4 — [43],  $x \approx 0.3$ , подложка CdTe/GaAs(100). Сплошная линия соответствует 100%-й активации примеси.

нялась от  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в ЭС, выращенных на подложке (100) $^\circ$   $\rightarrow$  (111)А, до  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для подложки (211)В. Что касается обзора [36], то эта статья содержит также и оригинальные работы авторов, эксперименты которых по легированию КРТ йодом продолжались до последнего времени. В частности, в работе [45] авторы сообщали о достижении высокой однородности легирования йодом ЭС КРТ, выращенных на подложках GaAs диаметром 3 дюйма. Величина  $C_I$  в этих экспериментах составила  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Электрическая активность примеси в последнем случае вновь была практически 100%-й.

Аналогичный диапазон  $C_I$  был достигнут в работе [43], однако, как следует из рис. 5, электрическая активность йода в этих экспериментах даже на низких уровнях легирования составляла всего 20–30% (символы 4). Причину этого авторы не указали. Важно, что практически во всех перечисленных в табл. 2 работах были получены, по данным ВИМС, резкие профили йода в ЭС и гетероструктурах на основе КРТ. Это подтвердило низкий коэффициент диффузии I и, следовательно, пригодность этой примеси для легирования тонких слоев и многослойных структур. Отрицательным моментом следует считать указания на существование эффекта памяти также и для йода по крайней мере при высоких уровнях легирования [39].

Равновесные свойства йода в КРТ были рассчитаны *ab initio* в статье [28], где было показано, что до концентраций по крайней мере  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  йод действительно должен входить исключительно в подрешетку аниона. При этом расчеты предсказывали тенденцию к связыванию атомов йода в нейтральный комплекс с вакансией катиона, и в отличие от результатов, полученных для In, в комплекс связывалась большая часть атомов I, входящих в решетку. Таким образом, концентрация

электронов в КРТ при 77К  $n_{77}$  оказывалась близкой к величине  $C_I$  только после отжига легированных ЭС в условиях насыщения ртутью при  $T < 200^\circ\text{C}$ . В условиях дефицита ртути при  $C_I > 10^{20} \text{ см}^{-3}$  эта примесь начинала замещать атомы катиона.

Йод также исследовался как донорная примесь в КРТ и в условиях выращивания материала методом МПЭ [44]. В качестве источника йода использовалось соединение CdI<sub>2</sub>. Для ЭС с  $x = 0.7$  было получено значение концентрации электронов на уровне  $1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а для ЭС с  $x = 0.3$  — порядка  $7.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . С использованием йода методом МПЭ были выращены структуры с модулированным легированием; эти результаты будут обсуждены далее.

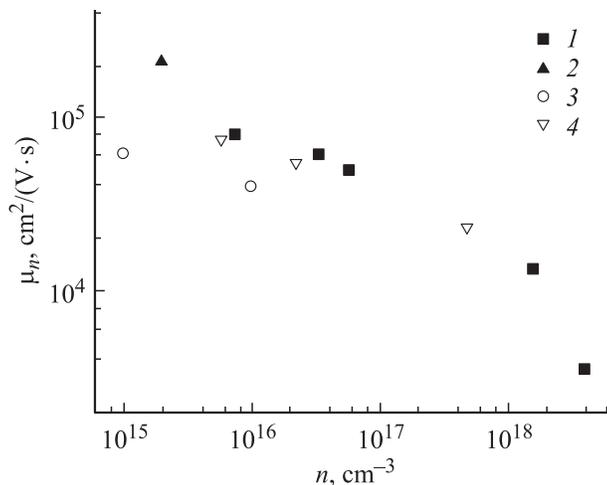
На рис. 6 представлены значения  $\mu_n$  в ГФЭ-МОС-КРТ с разным уровнем легирования йодом. Как следует из рисунка, с увеличением  $C_I \approx n$  подвижность падает. В работе [41] уменьшение подвижности при  $C_I > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , исходя из температурной зависимости  $\mu_n$ , приписывалось рассеянию на ионизованных атомах примеси; вероятнее всего, это справедливо и по отношению к результатам других работ. Максимальные значения  $\mu_n$ , полученные при легировании ЭС КРТ йодом, были не хуже величин, достигнутых на тот момент времени в ЭС, легированных индием.

### 3. Легирование эпитаксиальных слоев КРТ акцепторными примесями

#### 3.1. Легирование мышьяком

Как уже было отмечено, необходимость разработки новых подходов в легировании ЭС КРТ акцепторными примесями была связана с переходом на выращивание тонких слоев для многослойных структур. При этом при разработке акцепторного легирования приходилось учитывать и специфику приборов, для которых выращивался материал и создавались электронно-дырочные переходы. Так, в традиционных фотодиодах требовалось акцепторное легирование на уровне  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , для структур с геометрией, использующей рабочие  $p^+-n$ - и  $p-n^-$ -переходы, — на уровне  $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а для высокотемпературных ИК фоторезисторов и массивов фотодиодов с вертикальной геометрией и высокой плотностью элементов — порядка  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Выращивание ЭС КРТ методом МПЭ всегда проводится из Те-угла фазовой диаграммы, т.е. в условиях обогащения теллуром. Рост из Hg-угла, в принципе возможный для методов ЖФЭ и ГФЭ МОС, в МПЭ ведет к образованию двойников. Кроме того, что это ухудшает качество материала в целом, существуют свидетельства, что As сегрегируется на подобных дефектах и не проявляет электрической активности [47]. Что касается роста из Те-угла, то, поскольку МПЭ проводится при низких температурах (менее  $200^\circ\text{C}$ ), *as grown* слои имеют  $n$ -тип проводимости и для получения слоя  $p$ -типа с высокой концентрацией акцепторов необходимо примесное легирование.



**Рис. 6.** Подвижность электронов в слоях КРТ, изготовленных методом ГФЭ МОС, с разным уровнем легирования йодом: 1 —  $x \approx 0.24$  [41], низкий уровень концентрации электронов соответствует нелегированному образцу; 2 —  $x \approx 0.22$  [40]; 3 —  $x \approx 0.23$  [39]; 4 —  $x \approx 0.23$  [43]. Значения 1–3 измерены при 20К, 4 — при 77К.

Таблица 3. Сводка данных по легированию эпитаксиальных слоев КРТ мышьяком, рассматриваемых в обзоре

Метод роста	Подложка	Состав $x$	Метод легирования, источник примеси	Диапазон легирования, $\text{см}^{-3}$	Ссылка
ГФЭ МОС	CdTe, GaAs	0.2–0.3	Ростовое, поток AsH <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{17}$	[36]
ГФЭ МОС	CdZnTe	$\sim 0.2, \sim 0.3$	Ростовое,	$2 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{17}$	[46,50]
ГФЭ МОС	CdZnTe	0.2–0.35	Ростовое, DMA-As ТВА-As, DMA-As	$2 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{18}$	[51]
МПЭ	CdTe CdZnTe	0.22–0.42	Ростовое планарное, As <sub>4</sub>	$10^{14} - 7.7 \cdot 10^{16}$	[35,52]
ГФЭ МОС	GaAs/CdTe	0.23, 0.30	Ростовое, DMA-As	$2.3 \cdot 10^{16} - 5.5 \cdot 10^{16}$	[43]
МПЭ	CdZnTe	0.29–0.38	Ростовое, As <sub>4</sub>	$5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{19}$	[47]
МПЭ	CdTe, CdZnTe	$\sim 0.2, \sim 0.3$	Ростовое планарное, As <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{19}$	[49]
МПЭ	CdZnTe	$\sim 0.2, \sim 0.3$	Ростовое	$\sim 2 \cdot 10^{17}$	[53]
МПЭ	CdZnTe	$\sim 0.3$	Ростовое, As <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{19}$	[54]
МПЭ МОС	CdZnTe	$\sim 0.3$	Ростовое, As и CdAs	$5 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{17}$	[55]
МПЭ	CdZnTe	$\sim 0.3$	Ростовое, As <sub>4</sub>	$10^{15} - 10^{20}$	[56]
МПЭ	CdZnTe	$\sim 0.3$	Ростовое, As <sub>4</sub>	$10^{15} - 10^{16}$	[48]
МПЭ	CdZnTe, CdTe/Si	0.23–0.36	Ростовое, планарное	$10^{15} - 10^{17}$	[57]
МПЭ	CdTe/Si	$\sim 0.3$	Ростовое распыление As из твердой фазы	$10^{15} - 10^{16}$	[58]
ЖФЭ		0.24–0.34	Ростовое, из жидкой фазы	$10^{15}$ (Te-угол), $2 \cdot 10^{16}$ (Hg-угол)	[59]
МПЭ	CdZnTe	0.28–0.31	Ростовое, из эффузионной ячейки или ячейки с разложителем (As <sub>2</sub> )	$(1-2) \cdot 10^{17}$ (эффузионная ячейка), $10^{18} - 2 \cdot 10^{20}$ (ячейка с разложителем)	[60]
ГФЭ МОС	GaAs, GaAs/Si	$\sim 0.2, \sim 0.3$	Ростовое, DMA-As	$5 \cdot 10^{16} - 10^{17}$	[45]
ГФЭ	CdTe	0.19–0.30	Диффузия из HgCdTe:As	$5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{20}$	[61,62]
МПЭ	CdZnTe	0.22–0.60	Ростовое, из эффузионной ячейки или ячейки с разложителем (As <sub>2</sub> )	$3 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{20}$	[32,63]

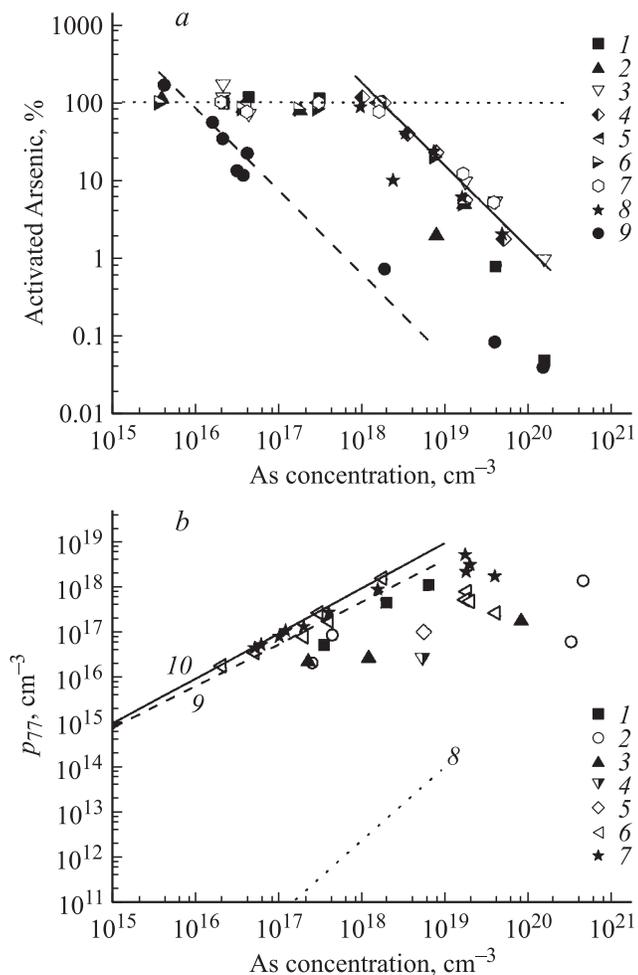
Как было отмечено выше, традиционно использовавшиеся ранее для акцепторного легирования КРТ элементы I группы имеют высокие коэффициенты диффузии, что затрудняет их применение в тонких ЭС, используемых для современных ИК приемников, не говоря уже о квантово-размерных структурах. В связи с этим основной акцент при разработке акцепторного легирования для МПЭ-КРТ был сделан на мышьяке, обладающем низким коэффициентом диффузии. Мышьяк является амфотерной примесью для КРТ, и поскольку в условиях роста из Те-угла фазовой диаграммы имеется большое количество вакансий в металлической подрешетке и малое — в подрешетке халькогена, атомы As имеют тенденцию встраиваться в первую, замещая атомы ртути и выступая как доноры. Таким образом, получается материал *n*-типа проводимости, где атомы мышьяка электрически активны, но не как акцепторы, а

как доноры (возможен также вариант образования нейтральных комплексов с участием атомов As). Расчеты показывают, что количество атомов As в междоузлиях в рассматриваемых условиях пренебрежимо мало. Чтобы получить материал *p*-типа с желаемой концентрацией акцепторов, нужно решить две задачи:

1) перевести атомы мышьяка из катионной подрешетки в анионную,

2) заполнить образовавшиеся вакансии в катионной подрешетке.

Вторая задача решается просто — путем отжига в парах ртути (называемого стехиометрическим [48]), причем здесь высоких температур не требуется. Для решения первой задачи, однако, необходимо разрабатывать технологические приемы активации As. При этом крайне нежелательно использование активационных отжигов при высоких температурах, поскольку при таком отжиге



**Рис. 7.** Электрическая активность мышьяка в МПЭ-КРТ. *a* — данные из работ: 1–4 — [49], 5–9 — [56]. Символы с нечетными номерами — обычное легирование, с четными — планарное. Температура послеростового отжига  $T_{\text{ann}}$ , °C: 1, 2 — 300; 3, 4 — 450; 5, 6 — (300 + 250); 7, 8 — 450 + 250, 9 — 250, в последнем случае ЭС имели *n*-тип проводимости. Сплошная и штриховая линии соответствуют наклону  $-1$ , пунктирная прямая обозначает уровень 100%-й активации мышьяка. *b* — данные из работ: 1–5 — [63], 6, 7 — [54]. Состав ( $x$ ) и температура отжига  $T_{\text{ann}}$ , °C: 1 — 0.23, 2 — 0.3; 3 — 0.4; 4 —  $x = 0.6$ ,  $T_{\text{ann}} = 430$ ; 5 —  $x = 0.6$ ,  $T_{\text{ann}} = 460$ ; 6 —  $x = 0.3$ ,  $T_{\text{ann}} = 300$ ; 7 —  $x = 0.3$ ,  $T_{\text{ann}} = 436$ . Расчет концентраций дефектов [65],  $T = 175^\circ\text{C}$ : 8 —  $[\text{As}_{\text{Te}}]$ , 9 —  $[\text{As}_{\text{Hg}}]$ , 10 — 100%-я активация As.

происходит сильная диффузия атомов, и в конечном итоге разрушение структур на основе тонких ЭС.

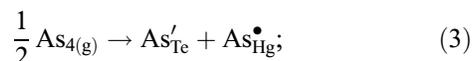
Очевидным решением этой проблемы являлся отжиг *as grown* образцов *n*-типа при  $T \approx 250^\circ\text{C}$  в условиях насыщения ртутью, так как с точки зрения термодинамического баланса в этих условиях для атомов As равновесным является положение в узлах решетки аниона. Однако такой отжиг даже в течение длительного времени (24 ч и более) не приводил к инверсии типа проводимости [47,49]. Поэтому для активации As стали разрабатывать другие технологические приемы; краткое

представление о них дает табл. 3. Подробное рассмотрение этих приемов может составить предмет отдельного обзора, поэтому в рамках этой работы мы ограничимся лишь некоторыми примерами.

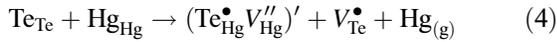
Из ростовых методов активации As можно отметить так называемое „планарное легирование“ [35,49,52,57]. Суть его состоит в том, что источник элементарного As включается (т.е. открывается клапан эффузионной ячейки с As) во время роста периодически. В этот момент закрываются клапаны источников Te и CdTe, но клапан Hg остается открытым. Таким образом, As и Hg принуждены реагировать на поверхности, и в растущем слое As занимает места Te, а Hg — свои собственные. В результате *as grown* материал имеет *p*-тип проводимости и переводить атомы As из одной подрешетки в другую не требуется. По оценкам авторов метода, электрически активны в таком материале около 50% атомов As. Отжигом при  $450^\circ\text{C}$  (10 мин) с последующим отжигом при  $250^\circ\text{C}$  (24 ч) в условиях насыщения ртутью при умеренных уровнях легирования можно увеличить активность мышьяка до 100% (см. символы 8 на рис. 7, *a*). Другим вариантом активационной процедуры являлся отжиг при  $300^\circ\text{C}$  (24 ч) с последующим отжигом при  $250^\circ\text{C}$  (24 ч) (символы 6 на том же рисунке). При отжиге только при  $250^\circ\text{C}$ , в случае обычного легирования (клапан As открыт все время) часть образцов вообще не конвертировалась в *p*-тип, а электрическая активность мышьяка и в случае планарного легирования оказывалась невысокой [49]. Полученные данные подтвердили необходимость проведения активационных отжигов при температурах, существенно превосходящих температуру процесса МПЭ.

Для постростовой активации As, частично оказавшегося после роста в узлах катионной подрешетки, был предложен двухступенчатый отжиг в различных средах [47]. Вначале проводился отжиг при  $250^\circ\text{C}$  в вакууме, а затем — при той же температуре, но в парах Hg при относительно низком их давлении. При этом наблюдалась активация введенного в ЭС As как акцептора, т.е. снижение уровня компенсации, которая возникла из-за того, что после роста часть атомов мышьяка оказалась в анионной, а часть — в катионной подрешетке. По мнению авторов [47], такая активация происходит по следующей схеме. При отжиге при  $250^\circ\text{C}$  в условиях дефицита Hg (в вакууме) происходит генерация большого числа вакансий Hg. При этом часть атомов Te оставляет свои узлы и занимает узлы Hg, образуя антиструктурные дефекты  $\text{Te}_{\text{Hg}}$ . Образовавшиеся вакансии Te занимают атомами As, которые становятся акцепторами. Антиструктурные дефекты  $\text{Te}_{\text{Hg}}$  при этом связываются с вакансиями ртути и двигаются к поверхности кристалла, где покидают его. Вакансии ртути заполняются во время второго этапа активации — отжига в парах Hg, так что в результате в кристалле остаются центры  $\text{As}_{\text{Te}}$ , т.е. требуемые акцепторы. Квазихимические реакции для этих процессов выглядят следующим образом:

1) в процессе МПЭ:



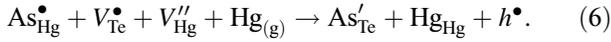
2) при отжиге при 250°C в вакууме:



и



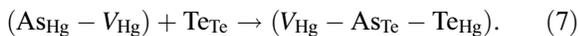
3) при отжиге при 250°C в парах Hg:



Важно, что, поскольку вакансии Te постоянно заполняются атомами As, этот процесс не приходит к равновесию в смысле наличия в кристалле определенного количества вакансий Te для данной температуры. Это означает постоянное формирование вакансий Te и продолжающуюся активацию As, занимающего места в анионной подрешетке. По мнению авторов [47], рассматриваемая схема активации работает по тому же принципу, что и традиционные схемы, использующие на первом этапе высокотемпературный отжиг. Дело в том, что теоретически предсказано [64], что концентрация пар  $\text{Te}_{\text{Hg}} - V_{\text{Hg}}$ , так же как и вакансий Hg, возрастает при более высоких температурах и более низких давлениях паров ртути. Поэтому уменьшение давления паров Hg (отжиг в вакууме) дает тот же эффект, что и увеличение температуры. Таким образом, рецепт активации As при низкой температуре состоит в создании неравновесно большого числа вакансий и дефектов типа  $\text{Te}_{\text{Hg}}$  ( $\text{Te}_{\text{Hg}} - V_{\text{Hg}}$ ).

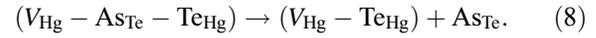
Эта концепция была в дальнейшем подтверждена как экспериментально (например, в работе [58]), так и теоретическими расчетами [65] (расчетные концентрации атомов мышьяка, занимающих узлы теллура и ртути при 175°C, представлены кривыми 8 и 9 на рис. 7, b соответственно). В первом случае авторы сообщали об активации As при температуре 250°C путем двухступенчатого отжига, где температура оставалась постоянной на всем протяжении процесса, но первая его часть проходила при пониженном давлении паров ртути. Это обеспечивало высокую концентрацию вакансий ртути и пар  $V_{\text{Hg}} - \text{As}_{\text{Hg}}$ , необходимых для активации As (справедливости ради, отметим, что повторить эти результаты другим авторам не удалось [63]). Расчеты [65] были выполнены для МПЭ-КРТ с  $x = 0.3$  в условиях насыщения теллуrom и предсказали в этих условиях вхождение As в катионную подрешетку.

Схема переноса As в подрешетку халькогена выглядит следующим образом [66]. Исходным после роста дефектом является атом мышьяка в подрешетке катиона, связанный на вакансии ртути. Расчет предсказывает большую концентрацию таких комплексов в *as grown* материале. Этот комплекс взаимодействует с атомом теллура, находящимся в своем узле:



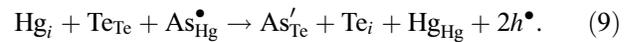
Далее образуется комплекс (вакансия катиона)–(антиструктурный теллур), который диффундирует от

атома As, оказавшегося в подрешетке халькогена, и в конечном итоге исчезает на стоке для дефектов — поверхности:



Таким образом, стандартный низкотемпературный отжиг в парах ртути (250°, 24 ч), при помощи которого ранее пытались провести активацию As, не может привести к желаемому результату. Хотя в таких условиях равновесным положением для атомов As и являются узлы Te, вакансии ртути успевают заполняться быстрее, чем происходит переход атомов мышьяка между подрешетками, так что последний процесс оказывается затруднен. На основании расчетов был сделан вывод о том, что для активации As как акцептора в КРТ необходимо либо проводить активационный отжиг при высоких температурах, либо при низких температурах проводить отжиг в условиях медленного перехода от условий обогащения теллуrom к условиям обогащения ртутью. Реализовать последнюю идею технически хотя и возможно, но сложно, и поэтому она представляется мало привлекательной.

Другая модель активации As в МПЭ-КРТ была предложена в работах [67,68]. Ключевую роль в модели [67] играют не вакансии ртути, а ее межузельные атомы. При отжиге в парах ртути ее атомы, согласно [67], проникают в кристалл из паровой фазы и диффундируют вглубь по междоузлиям. На некоторой глубине такой атом выбивает атом As из узла металла. Атом As в свою очередь выбивает атом Te из его узла и занимает его место. Выбитый в междоузлие теллур диффундирует к поверхности кристалла, где соединяется с атомом Hg. Реакция активации (смены места в решетке) As в этом случае выглядит как



Скорость процесса активации при этом ограничивается скоростью удаления межузельного теллура из зоны реакции и оказывается обратно пропорциональной концентрации примеси, а уравнение, описывающее эту скорость, выглядит как

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{D}{y^2} \frac{\partial y}{\partial u} \right), \quad (10)$$

где  $u$  — расстояние от поверхности кристалла,  $t$  — время,

$$y = C_{\text{As}_{\text{Te}}} / C_{\text{As}_{\text{Te}}}^{\text{eq,Hg}} = C_{\text{As}_{\text{Te}}} / g C_{\text{As}}, \quad D = \frac{D_{\text{Te}}^{\text{eq,Hg}} C_0}{g(1-g)C_{\text{As}}}$$

и

$$g = C_{\text{As}_{\text{Te}}} / C_{\text{As}_{\text{Te}}}^{\text{eq,Hg}}.$$

Таким образом, процесс конверсии идет очень быстро, пока количество атомов мышьяка в подрешетке теллура  $C_{\text{As}_{\text{Te}}}$  мало, но замедляется с ростом этой концентрации из-за пересыщения кристалла межузельным теллуrom.

Эффективный коэффициент диффузии  $D$  при этом оказывается обратно пропорциональным общей концентрации мышьяка, который может быть активирован ( $gC_{As}$ ), поэтому для активации мышьяка в кристалле с его концентрацией  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  потребуется в 1000 раз больше времени, чем для кристалла с  $10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ As}$ . Этот же коэффициент диффузии обратно пропорционален фракции мышьяка, остающейся в подрешетке металла ( $1-g$ ). Это также результат пересыщения кристалла межзельным теллуrom. По мнению автора работы [66], этими факторами и объясняется необходимость отжигать *as grown* материал для активации As тем дольше, чем больше уровень легирования. Отметим, что данная модель в целом предсказывает высокие скорости конверсии легированного мышьяком КРТ из  $n$ -типа в  $p$ -тип даже при низких температурах. Так, при  $400^\circ\text{C}$  ЭС толщиной 10 мкм с  $C_{As} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  должен конвертировать в  $p$ -тип всего за 1 с! При  $250^\circ\text{C}$  конверсия такого ЭС должна занять 300–3000 с в зависимости от величины фактора  $g$ , который физически представляет собой отношение концентрации мышьяка, находящегося в условиях насыщения кристалла ртутью в подрешетке теллура, к общей концентрации этой примеси. Этот результат находится в разумном согласии с экспериментальными данными работы [47]. При  $C_{As} = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  конверсия ЭС толщиной 4 мкм должна занимать около 640 с, что в свою очередь находится в разумном согласии с данными работы [69], где время конверсии составило около 300 с. Кроме того, предложенная в [67] концепция нашла подтверждение в работе [59], где было проведено исследование легирования КРТ мышьяком при ЖФЭ как из Te-, так и Hg-угла фазовой диаграммы. После роста ЭС приводились в равновесие при температуре  $400^\circ\text{C}$  и давлениях паров Hg  $p_{\text{Hg}}$  от 0.007 до 2 атм (условия насыщения теллуrom и ртутью соответственно). Затем ЭС отжигались при низкой температуре ( $225^\circ\text{C}$ ) для аннигиляции оставшихся после первого отжига вакансий ртуту. Полученные по измерениям электрических свойств данные были использованы для определения константы реакции (9)  $K_{As}(T)$ , определяющей равновесие между атомами As, находящимися в подрешетках халькогена и металла, по соотношению

$$\frac{As_{\text{Te}}}{As_{\text{Hg}}} = p_{\text{Hg}}^2 K_{As}(T), \quad (11)$$

так как модель [67] дает следующее выражение для концентрации носителей заряда:

$$\frac{N_A - N_D}{C_{As}} = \frac{K_{As} p_{\text{Hg}}^2 - 1}{K_{As} p_{\text{Hg}}^2 + 1}, \quad (12)$$

где величины  $N_A \approx [As_{\text{Te}}]$ ,  $N_D \approx [As_{\text{Hg}}]$ . Результаты измерений показали, что после отжигов все ЭС обладали  $p$ -типом проводимости — даже те, что были приведены в равновесие в условиях насыщения теллуrom, хотя концентрация акцепторов и падала с уменьшением  $p_{\text{Hg}}$ . Полученная авторами экспериментальная зависимость

$(N_A - N_D)/C_{As}$  от  $p_{\text{Hg}}$  дала значение  $K_{As} \approx 10000$ . Таким образом, оказалось, что при уровнях легирования менее  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  даже в условиях насыщения теллуrom при  $400^\circ\text{C}$  большинство атомов As занимает места в подрешетке халькогена. Это подтверждает эффективность высокотемпературного отжига для активации As в КРТ. Что же касается активации мышьяка при низких температурах, то данных, которые могли бы полностью подтвердить верность этой концепции, пока что недостаточно.

Тенденция к увеличению активности As в КРТ при увеличении температуры отжига была прослежена и для ЭС, выращенных МПЭ с помощью высокотемпературного крекинга (разложения) состояний мышьяка в паровой фазе [60,63]. Источник с разложителем использовался для решения проблемы низкого коэффициента прилипания As при типичной температуре МПЭ КРТ ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ), что позволяет добиться высоких уровней легирования *in situ*. Использование крекинга позволило авторам [63] получить концентрацию мышьяка в слоях на уровне  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Полученные ЭС отжигались по различным двухступенчатым схемам, но ни одна из них не позволила достигнуть 100%-й электрической активности мышьяка при уровнях легирования более  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  (см. символы 1–5 на рис. 7, b). Концентрация дырок увеличивалась с ростом температуры первого (активационного) отжига от  $350$  до  $400^\circ\text{C}$ , но затем выходила на насыщение и не изменялась при дальнейшем повышении температуры до  $460^\circ\text{C}$  (температура второго, стехиометрического, отжига составляла  $245^\circ\text{C}$ ). Увеличение состава твердого раствора с  $x = 0.2$  до  $x = 0.6$  существенно затрудняло активацию.

Заметим, что существует и иная концепция объяснения поведения As в ЭС КРТ, выращенных МПЭ. В рамках этой концепции считается, что при типичных условиях МПЭ As входит в КРТ в качестве донорных тетрамеров  $As_4$ , а не дефектов типа  $As_{\text{Hg}}$ . При этом при  $C_{As} > 10^{17} \text{ см}^{-3}$  предполагается образование кластеров таких тетрамеров [56,57,70]. В экспериментах [56] низкотемпературный ( $250^\circ\text{C}$ ) отжиг материала не менял его  $n$ -тип проводимости и при изменении  $C_{As}$  от  $10^{15}$  до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  концентрация электронов оставалась на уровне  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (см. символы 9 на рис. 7, a) и имела температурную зависимость, характерную для сильно компенсированного материала  $n$ -типа. Этот факт, по мнению авторов [56], указывает на то, что природа донорных центров в этом случае не была связана с атомами As. При изменении  $C_{As}$  от  $10^{17}$  до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  концентрация электронов росла, составляя  $\sim 2\%$  от  $C_{As}$ . Это, согласно [56], и указывало на внедрение As в решетку КРТ в виде тетрамера, где два атома примеси замещали атомы Hg и Te, а еще два оставались в междоузлиях. При  $C_{As} < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для 100%-й активации As было достаточно отжига при  $300^\circ\text{C}$ . При более высоких значениях  $C_{As}$  только отжиг при температурах  $\sim 450^\circ\text{C}$  мог разорвать связи в тетрамерных кластерах и высвободить атомы As, обеспечив их электрическую активность. Отметим, что эта концепция

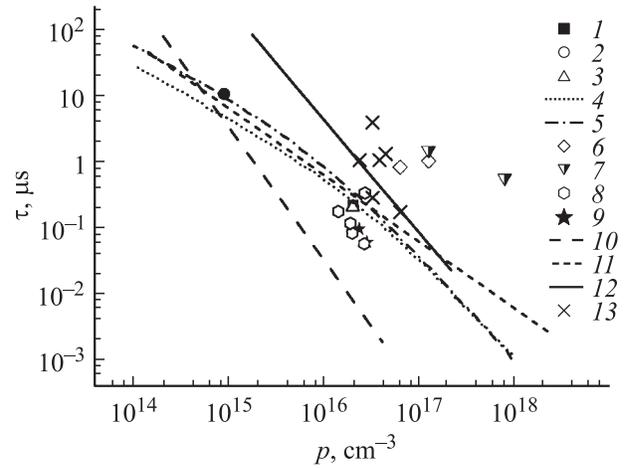
была вначале разработана теоретически [70], а затем, как предполагалось, подтверждена экспериментально [56], но пока не нашла подтверждений в работах других авторов. Успешное легирование КРТ мышьяком с помощью источника с разложителем, описанное выше, очевидно, позволяет решить проблему вхождения As в КРТ в виде тетрамеров, если данная проблема существует.

На рис. 7, *a* обобщены данные по электрической активности мышьяка, взятые из различных работ. Проблемы активации As при умеренных уровнях легирования ( $< 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) в МПЭ-КРТ были обсуждены выше. В ЭС, выращенных методом ГФЭ МОС, о достижении 100%-й активации мышьяка при  $C_{As} \leq 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  сообщалось в [43,45]. Анализ ранних работ по легированию мышьяком ГФЭ-МОС-КРТ проведен в обзоре [36], где показано, что активация мышьяка в ЭС, выращенных этим методом, не представляет особой проблемы ввиду широких возможностей выбора прекурсора, содержащего примесь. Что касается высоких уровней легирования, то во всех случаях, когда такие исследования проводились, как отмечено выше, наблюдалось существенное падение электрической активности As при  $C_{As} > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Эта тенденция, ясно прослеживаемая на рис. 7, *a, b*, отмечалась и авторами тех работ, где при низких уровнях легирования авторам удавалось добиться 100%-й активации As. В качестве причин падения электрической активности назывались эффекты самокомпенсации [47,54], а также достижение при  $C_{As} \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  уровня „растворимости“ As в анионной подрешетке [56]. Предполагается, что при превышении этого уровня введенный в КРТ As может встраиваться только в узлы катиона, или образовывать нейтральные комплексы, и не может быть активирован как акцептор в принципе [47,71]. Таким образом, несмотря на то, что  $C_{As}$  может достигать в КРТ величины  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при выращивании материала методом МПЭ с использованием источника с разложителем [63] и величины  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при диффузионном легировании [61], концентрация дырок в легированном материале не превышает  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Что касается электрических свойств КРТ, легированного As, то полученные в последнее время результаты в целом подтвердили ранее накопленные знания. В частности, анализ данных по температурной зависимости коэффициента Холла  $R_H$  в МПЭ-КРТ, выращенном на подложках CdZnTe(211)В, подтвердил, что электрически активный мышьяк является мелким акцептором с энергией залегания уровня  $E_a < 10 \text{ мэВ}$  [53,57]. Полученные данные по  $E_a$  в ЭС составов  $x = 0.23-0.37$  с концентрацией активированного мышьяка от  $3.3 \cdot 10^{16}$  до  $2.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  находились в хорошем согласии с ранее полученной эмпирической зависимостью между  $E_a$ ,  $x$  и  $N_A$  [72]:

$$E_a [\text{мэВ}] = 42x + 1.36 - 1.4 \cdot 10^{-5} N_A^{1/3}. \quad (13)$$

В работе [47] для МПЭ-КРТ было получено значение  $E_a = 5.4 \text{ мэВ}$ , а в [54] для ЭС с  $x = 0.31$  и  $N_A = 1.96 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  —  $E_a = 15 \text{ мэВ}$ . Для КРТ, полу-

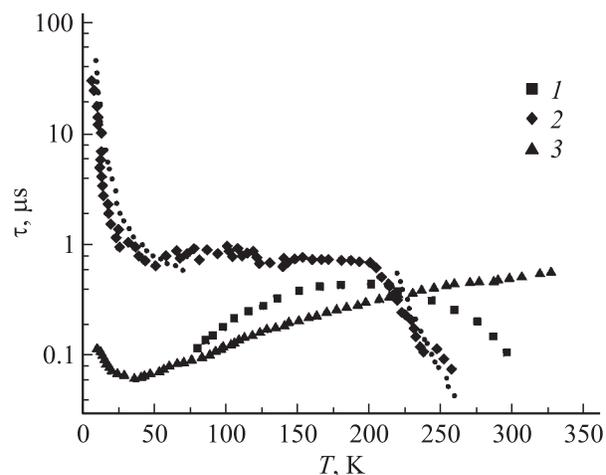


**Рис. 8.** Расчетные и экспериментальные зависимости времени жизни неосновных носителей заряда ( $\tau$ ) в КРТ  $p$ -типа проводимости от концентрации дырок  $p \approx C_{As}$  ( $T = 80 \text{ К}$ ). Данные (1–5) — из работы [74]: 1 —  $x \approx 0.2$ , легирование Au; 2 —  $x \approx 0.3$ , легирование As; 3 —  $x \approx 0.3$ , легирование Au; 4 — расчет для  $x \approx 0.2$ ; 5 — расчет для  $x \approx 0.3$ . Данные (6–9) — из работы [32]: 6, 7 — легирование As, температура активационного отжига  $T_{\text{ann}}$ , °C: 6 — 370; 7 — 430; 8, 9 — легирование  $As_2$ ,  $T_{\text{ann}}$ , °C: 8 — 370, 9 — 430. Прямые (10–12) — расчет, работы: 10, 11 — [33], 12 — [73]; линии 10, 12 —  $\tau$ , ограниченное безызлучательной рекомбинацией; 11 — излучательной. 13 — ГФЭ МОС, легирование As, КРТ с  $x = 0.29$  [46].

ченного ГФЭ МОС, легирование As приводило к образованию мелких акцепторных уровней с энергией 11.9 и 3.2 мэВ [46].

Точное определение глубины залегания акцепторного уровня в запрещенной зоне является важной задачей еще и потому, что величина  $E_a$  входит в выражения для расчета времени жизни носителей заряда  $\tau$ , являющегося важной характеристикой материала, предназначенного для использования в приборных структурах. Для КРТ  $p$ -типа проводимости в последнее время были произведены уточненные расчеты времени жизни, ограниченно безызлучательной рекомбинацией [73]. Так, на рис. 8 представлены расчетные зависимости времени жизни неосновных носителей в КРТ  $p$ -типа от концентрации дырок для механизмов безызлучательной рекомбинации при 80 К (кривые 4, 5, 10–12). На этом же рисунке приведены экспериментальные данные из ряда последних работ по легированию КРТ As (символы 2, 6–9). Видно, что полученная авторами [73] расчетная кривая 12 дает значения  $\tau$  почти на порядок выше, нежели данные расчетов 10, проведенных ранее [33], и гораздо лучше согласуется с экспериментом. Тем не менее обращает на себя внимание тот факт, что в ряде работ наблюдались величины  $\tau$ , существенно превосходившие расчетные значения (см. символы 6 и 7 на рис. 8). Традиционным объяснением подобного феномена является предположение о существовании эффекта переизлучения или остаточной фотопроводимости, связанной с захватом на

ловушки („прилипанием“). В настоящее время предпринимаются попытки детального анализа этого явления, поскольку существование неконтролируемых ловушек в материале, безусловно, нежелательно. В частности, в работе [32] исследовались температурные зависимости времени жизни носителей в КРТ, легированном As, и был выявлен „нехарактерный“ ход этой зависимости. Кривая 1 на рис. 9 представляет „классическое“ поведение зависимости  $\tau(T)$  для легированных образцов КРТ  $p$ -типа проводимости, взятое из работы [6]. В то же время кривая 2 представляет данные по зависимости  $\tau(T)$ , измеренной по релаксации фотопроводимости для образцов МПЭ КРТ с  $x = 0.3$ , легированных As, по данным [32]. Здесь можно выделить три участка с разным поведением  $\tau(T)$ . При высоких температурах время жизни резко падает с увеличением температуры, приблизительно как  $1/n_i^2$ , что говорит о доминировании процессов собственной оже-рекомбинации. При низких температурах  $\tau$  растет с уменьшением  $T$  как  $1/p^2$ , что также свидетельствует в пользу безызлучательной рекомбинации, в данном случае — для носителей, обусловленных введенной легирующей примесью. Плато на кривой  $\tau(T)$  в таком случае также было бы логично объяснить вкладом оже-рекомбинации, поскольку изменение концентрации носителей в этом температурном диапазоне (50–200 К), по данным измерений  $R_H$ , действительно было незначительным. Однако данные рис. 8, а именно существование образцов с величинами  $\tau$ , существенно превышающими расчетные (символы 6 и 7), говорят о более сложной картине наблюдаемых явлений. Как уже говорилось, подобная картина может быть объяснена захватом неравновесных носителей на ловушки, причем существование последних может быть связано именно со сложным механизмом активации As в КРТ [32]. В частности, как отмечалось выше, переход атомов As из подрешетки металла в подрешетку халькогена сопровождается созданием „побочных продуктов реакции“, т. е. дефектов типа  $Te_i$ ,  $Te_{Hg}$ , комплексов  $Te_{Hg}-V_{Hg}$  и т. п. Хотя большинство из них должно исчезать в ходе реакций, происходящих в процессе активационного и стехиометрического отжига, для сильно легированных образцов скорость аннигиляции этих дефектов может быть кинетически ограниченной, и часть из них может оставаться в кристалле и после завершения отжига. Эти дефекты и могут служить ловушками для фотовозбужденных носителей. В предположении, что эти дефекты имеют симметрию  $s$ -типа, захват электронов на них должен приводить к уменьшению величины интеграла перекрытия волновых функций зон проводимости и валентной, а следовательно, и скорости оже-рекомбинации. Таким образом, доминирующим механизмом рекомбинации будет рекомбинация излучательная, что и даст большие времена жизни. При низких температурах дырки вымораживаются, и доминирующей вновь становится оже-рекомбинация, а при высоких температурах происходит термическая генерация носителей, и общая скорость рекомбинации ограничивается оже-процессом для собственных носителей. Эти выводы, несомненно,



**Рис. 9.** Температурные зависимости времени жизни неосновных носителей заряда в образцах МПЭ-КРТ, легированных мышьяком: 1 —  $x \approx 0.22$ ,  $N_D \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [6]; 2 —  $x \approx 0.31$  [32]; 3 —  $x \approx 0.3$ , легирование из источника с разложителем [32]. Точками показаны расчетные зависимости  $\tau \propto 1/n_i^2$  при высоких температурах и  $\tau \propto 1/p^2$  — при низких.

требуют более глубокой экспериментальной базы, но если они верны, то для активации As в МПЭ-КРТ могут потребоваться новые схемы отжига, которые должны будут исключить существование „побочных“ дефектов после окончания процедуры активации.

Еще один „нетипичный“ ход зависимости  $\tau(T)$  наблюдался авторами [32] в образцах КРТ, легированных As с использованием источника с разложителем. Значения  $\tau$  для этих образцов при 80 К давали вполне разумное согласие с расчетами, учитывавшими безызлучательные механизмы (так называемый процесс СННЛ) и механизмы рекомбинации Шокли–Рида, однако ход температурной зависимости существенно отличался от классического. Как следует из кривой 3 на рис. 9, величина  $\tau$  при комнатной температуре была весьма большой, однако с понижением температуры уменьшалась почти на порядок. Такой ход  $\tau(T)$  не может быть описан ни в рамках рассмотрения процесса СННЛ, ни с привлечением рекомбинации Шокли–Рида. При этом резкий рост зависимости  $\tau(T)$  при  $T < 50$  К, очевидно, указывал на вымораживание носителей. На сегодняшний день не существует удовлетворительного объяснения поведению  $\tau(T)$  в этих образцах, поэтому единственный вывод, который можно сделать, состоит в том, что использование источника с разложителем при выращивании легированных As ЭС КРТ требует тщательного изучения электрических и фотоэлектрических свойств слоев.

В отношении ЭС, выращенных ГФЭ МОС, сообщается, что величина  $\tau$  в сильной степени зависит от используемого прекурсора (который, очевидно, определяет механизм встраивания атомов примеси в кристаллическую решетку) [46]. Так, при использовании в качестве прекурсоров третичного бутил-арсина ( $TBA_sH_3$ ) или фенил-

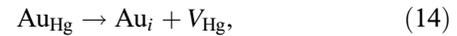
арсина ( $\text{PhAsH}_2$ ) времена жизни в ЭС оказывались существенно меньше, чем значения  $\tau$  в слоях, выращенных методом ЖФЭ из растворов, обогащенных ртутью. В качестве вероятной причины этого эффекта указывалось возможное вхождение As в решетку не только в виде атомарного мышьяка, но и комплексов As–H. Хотя такие комплексы и должны быть электрически нейтральны, тем не менее они могут являться центрами рекомбинации и снижать величину  $\tau$ . Наибольшие значения  $\tau$  получаются при использовании в качестве прекурсора соединения  $\{[\text{CH}_3]_2\text{-N}\}_3\text{-As}$  (DMA-As). Эти значения сопоставимы с лучшими результатами, полученными для ЭС, выращенных МПЭ (см. символы 13 на рис. 8), и превышение данных эксперимента над расчетными здесь приписывалось переизлучению [46].

Еще одна особенность электрических свойств МПЭ-КРТ, легированных As, была выявлена при измерении  $R_H$  и проводимости низколегированных образцов с  $x \approx 0.3$  и  $C_{\text{As}} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [48]. Цель этой работы — оптимизация холловской подвижности  $\mu_H$  в ЭС, а подобные исследования практически никогда не проводятся при легировании ЭС с целью достижения максимально высокой концентрации As в  $p$ - $n$ -гетероструктурах. В работе [48] для активации образцов с  $C_{\text{As}} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  были использованы четыре схемы с температурой активационных отжигов от 300 до 450°C и стехиометрических — от 235 до 250°C. Проводимость образцов конвертировалась в  $p$ -тип согласно измерениям  $R_H$  в магнитном поле 2 кГс. Полученные данные по температурным зависимостям  $R_H$  и  $\mu_H$  не могли быть интерпретированы в рамках ни одной из известных моделей рассеяния носителей. Они поддавались объяснению только в предположении о существовании в образцах  $p$ -типа второго слоя  $n$ -типа проводимости („скин-слоя“). При этом величина заряда на границе раздела скин-слоя и основного слоя оказалась достаточно большой, чтобы влиять на измеряемую величину концентрации носителей заряда в слабо легированных образцах ( $C_{\text{As}} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), но практически не влияла на величину  $p$  в образцах, легированных до уровня  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . По оценкам авторов [59], плотность заряда на границе раздела могла достигать  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . В том случае, когда скин-слой удалось локализовать как слой, находящийся на поверхности ЭС, его можно было удалить, однако в работе [32] сообщалось об обнаружении скин-слоя на границе раздела ЭС/подложка. В работе [59] также сообщалось о возможности управления влиянием скин-слоя на электрические свойства легированных As ЭС  $p$ -типа проводимости посредством выбора режима активационного отжига. Природа образования этих слоев  $n$ -типа проводимости остается неизвестной, но полученные результаты подтверждают необходимость характеристики выращиваемых МПЭ-КРТ по измерениям  $R_H$  при различных значениях магнитного поля. Присутствие подобных „граничных“ слоев было зафиксировано также в МПЭ-КРТ  $n$ -типа проводимости, как легированных индием [32], так и нелегированных [75]. В последнем

случае слой с „аномальным“ поведением электронов (высокая концентрация, низкая подвижность) был также идентифицирован как слой, лежащий на границе раздела ЭС/подложка, и связан, по мнению авторов [75], с высокой концентрацией дефектов в переходной области.

### 3.2. Легирование золотом

В связи с описанными выше трудностями при активации As в КРТ продолжают исследования, посвященные легированию этого материала другими акцепторными примесями, и прежде всего золотом. При этом для решения проблемы больших коэффициентов диффузии Au и других элементов I группы (Ag, Cu) иногда используется подлегирование материала вакансиями ртути, так как считается, что атомы Au, связываясь с вакансиями, образуют малоподвижные акцепторные комплексы [6]. Такое подлегирование должно также увеличивать степень электрической активности Au, поскольку, для того чтобы выступать в роли акцепторов, его атомы должны занимать места в металлической подрешетке. В то же время считается, что миграция атомов Au в КРТ в основном определяется движением межузельных атомов золота, что и определяет высокий коэффициент диффузии этой примеси. Квазихимическая реакция, описывающая поведение атома золота, тогда выглядит так:



с константой реакции

$$\frac{[\text{Au}_{\text{Hg}}]}{[\text{Au}_i][V_{\text{Hg}}]} = K_{\text{Au}}. \quad (15)$$

Очевидно, что концентрация атомов золота, занимающих места в подрешетке катиона и действующих как акцепторная примесь, увеличивается при возрастании концентрации вакансий ртути. Преимущественное вхождение Au в подрешетку катиона было недавно подтверждено результатами расчетов *ab initio* состояния собственных и примесных дефектов в КРТ [76]. Результаты этих расчетов предсказывают высокую электрическую активность Au в КРТ при температурах от комнатной и выше. При низких температурах активность золота падает. С возрастанием ширины запрещенной зоны твердого раствора электрическая активность Au, согласно расчетам [76], увеличивается.

В настоящее время Au, по-видимому, не может составить конкуренцию As как наиболее популярной акцепторной примеси, хотя золото продолжает использоваться для создания  $p^+$ -слоев в структурах, содержащих сверхрешетки HgTe/HgCdTe, которые нельзя подвергать высокотемпературному отжигу и потому легировать мышьяком [77]. Однако легирование золотом, безусловно, имеет преимущество перед вакансионным легированием, как недавно еще раз было продемонстрировано на ЖФЭ-КРТ ( $x \approx 0.2$ ) в работе [78]. В то время как в нелегированных отожженных образцах,  $p$ -тип проводимости которых определялся вакансиями ртути, температурная зависимость  $R_H$  при низких температурах выходила на насыщение, подобного насыщения не наблюдалось в

образцах, где  $p$ -тип был задан легированием золотом. В настоящее время в легированном Au КРТ с  $x = 0.2$  и  $0.3$  получены величины  $\tau$ , близкие к теоретическому пределу [74] (см. символы 1 и 3 на рис. 8). С учетом того что время жизни носителей в ЭС, легированных Au, может в несколько раз превосходить  $\tau$  в вакансионно-легированном КРТ при равной концентрации дырок, отказ от вакансионного легирования в пользу легирования примесями представляется весьма обоснованным. Отметим, что при исследовании нелегированных и легированных серебром ЖФЭ-КРТ методом позитронной аннигиляции было обнаружено, что в вакансионно-легированных образцах концентрация вакансий неоднородна по толщине образцов из-за экзодиффузии ртути из поверхностного слоя во внешнюю среду [79], что также говорит не в пользу вакансионного легирования. В легированных серебром ЭС КРТ также наблюдаются существенно большие величины  $\tau$ , чем в вакансионно-легированных образцах [79,80].

#### 4. Модулированное легирование КРТ. Легирование структур с квантовыми ямами

О достижении эффекта модулированного легирования КРТ сообщалось в работе [52], где этот эффект был получен в определенной степени непреднамеренно, при использовании планарного легирования для достижения максимально возможного уровня активации As в ЭС с  $x \approx 0.3$ . Подвижность дырок  $\mu_p$  в некоторых образцах достигала  $\sim 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , при этом величины  $R_H$  и  $\mu_p$  не зависели от температуры практически во всем температурном диапазоне, где доминировали несобственные носители. Эти факторы указывали на существование двумерных каналов переноса дырок, поскольку двумерный транспорт не подразумевает эффектов вымораживания носителей, типичных, например, для вакансионно-легированного КРТ. При планарном легировании, как описано выше, мышьяк встраивается в материал в виде периодически чередующихся тонких слоев. Поскольку легированный материал имел  $p$ -тип проводимости, можно было предположить, что атомы As в нем занимали узлы халькогена и, таким образом, должны были связываться с атомами в узлах металла (Hg или Cd). Дырки, рожденные акцепторами, при этом переходили в КРТ и оказывались пространственно разделенными с ионизованными центрами рассеяния (акцепторами), что обеспечивало сверхвысокие подвижности. После отжига значение  $\mu_p$  резко падало, а концентрация дырок становилась температурно-зависимой, что указывало на исчезновение каналов двумерного переноса, очевидно, вследствие взаимной диффузии слоев КРТ и As.

Преднамеренное модулированное легирование квантовых ям (КЯ) на основе HgTe/HgCdTe  $p$ -типа проводимости проводилось в работах [3,81–83]. В качестве примера можно рассмотреть сравнительное модулированное легирование КЯ азотом и мышьяком. Очевидно, что

проблема легирования структур с КЯ состоит в том, что чрезвычайно малые толщины слоев в гетероструктурах, содержащих КЯ, не допускают применение высокотемпературных отжигов *ex situ* для активации примеси, поскольку такой отжиг разрушает гетероструктуру. Поэтому в работе [81], где исследовался магнитотранспорт в КЯ, полученных с использованием легирования N или As, были применены следующие технологические приемы.

1) Легирование азотом слоев CdTe проводилось из плазменного источника при выращивании ЭС методом МПЭ при температуре  $\sim 220\text{--}230^\circ\text{C}$ . Слои CdTe:N наращивались на гетероструктуры HgTe/HgCdTe сверху, поскольку плазменное легирование вносило существенные искажения в решетку.

2) Легирование As проводилось из обычной эффузионной ячейки с использованием источника Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. Слой CdTe:As толщиной 40 нм выращивался при температуре  $170^\circ\text{C}$ , а активация As проводилась при  $340^\circ\text{C}$  в потоке Cd. В данном случае легированный слой CdTe выращивался до начала роста гетероструктуры. КЯ наращивались при температуре  $165^\circ\text{C}$  — минимально возможной, с целью снижения концентрации остаточных электронов в слоях CdTe и HgCdTe.

Поскольку ширина КЯ в обоих случаях превышала 6 нм, структура зон в HgTe была инверсной. Как следовало из измеренных полевых зависимостей величин продольного и поперечного магнитосопротивления, в КЯ, легированных азотом, квантовый эффект Холла (холловские плато) был выражен слабо, а осцилляции Шубникова–де-Гааза были нерегулярными. В то же время в КЯ, полученных легированием мышьяком, плато были хорошо выражены, и с ними явно ассоциировались минимумы магнитосопротивления. По мнению авторов [81], это ясно говорило о преимуществе As над N как легирующей примеси. При этом основным недостатком примененной методики легирования являлась его асимметричность, когда источником носителей (дырок) были легированные слои, расположенные только с одной стороны КЯ. Кроме того, примененная методика не позволяла получить высокую двумерную концентрацию дырок. Типичные значения  $p \approx (5\text{--}9) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  при  $\mu_p$  до  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при  $T = 1.6 \text{ К}$  для легирования азотом и  $p \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  при  $\mu_p$  до  $9.7 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при  $T = 0.4 \text{ К}$  для легирования мышьяком, хотя с использованием затворного электрода в случае азота было достигнуто значение  $1.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  при подвижности двумерных дырок  $\sim 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [83]. Можно заметить, что в КЯ на основе HgTe  $n$ -типа с использованием в качестве легирующей примеси йода (источник — CdI<sub>2</sub>) без труда удалось получить симметричное модулированное легирование. В таких КЯ наблюдались хорошо выраженные осцилляции Шубникова–де-Гааза и четкие плато квантового эффекта Холла [84]. Подвижность двумерных электронов достигала  $6 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [3]. Полученные при модулированном легировании результаты подтверждают тот факт, что в легировании КРТ донорными примесями достигнуты существенно большие успехи, чем в легировании акцепторами.

## 5. Статус собственных дефектов в КРТ и взаимодействие в системе примеси–дефекты

### 5.1. Вакансии ртути в КРТ

Результаты исследований электрических свойств ЭС КРТ, подвергнутых низкотемпературному ( $T > 230^\circ\text{C}$ ) отжигу для управления концентрацией вакансий, были недавно систематизированы в обзоре [23], поэтому отметим лишь результаты, опубликованные уже после выхода этой работы. В частности, в работе [85] были выполнены измерения концентрации носителей в вакансионно-легированном ЖФЭ-КРТ составов  $x = 0.22, 0.29, 0.45$  и  $0.5$ . При этом для концентрации вакансий в условиях обогащения ртутью были получены следующие выражения:

$$[V_{\text{Hg}}]_{\text{Hg}}^{\text{low}} = 2.50 \cdot 10^{23} (1-x) \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) \quad (16)$$

и

$$[V_{\text{Hg}}]_{\text{Hg}}^{\text{high}} = 3.97 \cdot 10^7 (1-x)^{1/3} n_i^{2/3} \exp\left(-\frac{0.33}{kT}\right) \quad (17)$$

для низких и высоких концентраций дефектов соответственно. В условиях обогащения КРТ теллуrom эти выражения выглядят следующим образом:

$$[V_{\text{Hg}}]_{\text{Te}}^{\text{low}} = 2.81 \cdot 10^{22} (1-x) \exp\left(-\frac{0.65}{kT}\right) \quad (18)$$

и

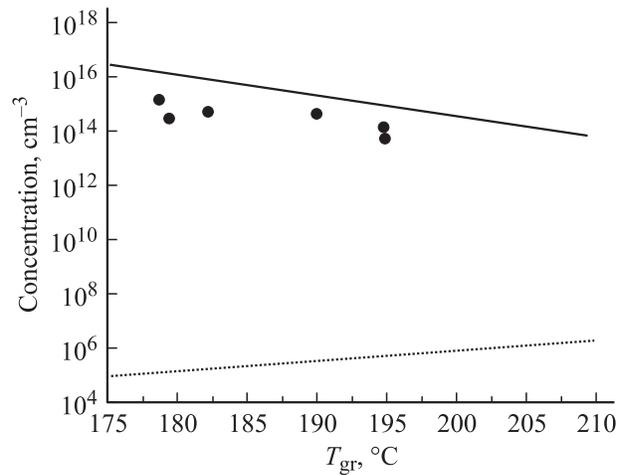
$$[V_{\text{Hg}}]_{\text{Te}}^{\text{high}} = 1.92 \cdot 10^7 (1-x)^{1/3} n_i^{2/3} \exp\left(-\frac{0.22}{kT}\right). \quad (19)$$

Температурные зависимости концентраций и коэффициенты диффузии основных собственных дефектов в КРТ (вакансий и межузельных атомов ртути) были также недавно подвержены ревизии в работе [86]. В этой работе на основании экспериментов по измерению электрических свойств, подвергнутых отжигу монокристаллов КРТ, было показано, что для получения корректных зависимостей необходимо учитывать степень ионизации вакансий при температуре измерения их концентраций, а также взаимодействие между заряженными вакансиями и электронами.

Следует также отметить, что в последнее время появился ряд фундаментальных работ, в которых делается попытка построения общей картины процессов, приводящих к инверсии типа проводимости в КРТ за счет изменения концентрации собственных дефектов и прежде всего вакансий ртути. Речь идет не только о традиционном отжиге в парах ртути, но также обработке низкоэнергетичными ионами и термообработке образцов КРТ со слоем анодного окисла [87,88].

### 5.2. Антиструктурный теллур в КРТ

Относительно новым направлением в развитии представлений о статусе и роли собственных дефектов в КРТ стало исследование антиструктурного теллура. Возмож-



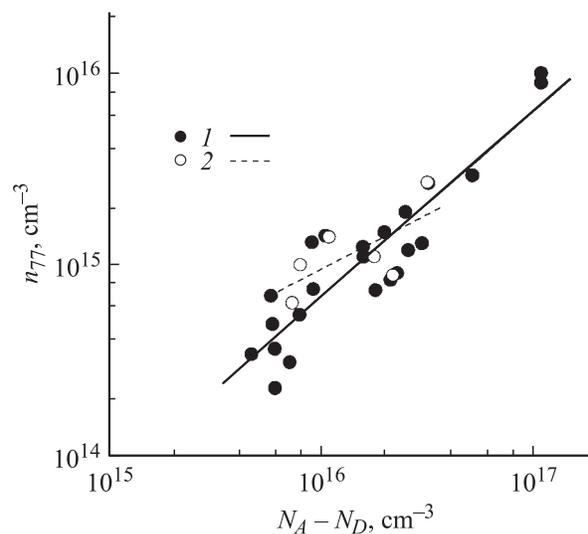
**Рис. 10.** Зависимость концентрации антиструктурного теллура в КРТ ( $x \approx 0.2$ ) от температуры роста  $T_{gr}$  для равновесных условий (пунктирная линия) и с учетом неравновесного захвата в условиях МПЭ (сплошная линия). Точки — экспериментально измеренная концентрация электронов проводимости в нелегированном МПЭ-КРТ [7].

ная роль этого дефекта в КРТ при активации введенного в материал мышьяка уже обсуждалась в соответствующем разделе. Предположения о влиянии антиструктурного теллура на электрические и фотоэлектрические свойства твердых растворов КРТ высказывались еще в начале 90-х годов [89–92]. Первый серьезный анализ свидетельств о существовании этого дефекта и его роли как собственного донора в КРТ был проведен в работе [64]. К настоящему времени получено еще несколько экспериментальных свидетельств о существенной роли электрически активного антиструктурного теллура в КРТ, которые мы кратко рассмотрим далее.

Антиструктурный теллур рассматривался как собственный дефект, ответственный за  $n$ -тип проводимости нелегированных слоев гетероструктур, выращенных методом МПЭ [7]. В этих слоях с составом  $x = 0.20–0.22$ , выращенных на подложках GaAs(130) с буферным слоем CdZnTe, наблюдалась явная тенденция к уменьшению концентрации электронов с увеличением температуры эпитаксии от  $175$  до  $185^\circ\text{C}$ . Анализ равновесных концентраций примесей, которые могли быть ответственны за этот эффект (в частности, Ga), показал, что их присутствие не может объяснить наблюдаемых значений концентраций электронов. Кроме того, при повышении температуры должно было происходить не уменьшение, а увеличение уровня фонового легирования. Рассчитанная равновесная концентрация антиструктурного теллура в рассматриваемых условиях не превышала  $10^7–10^8 \text{ см}^{-3}$  и также увеличивалась с температурой роста (см. рис. 10). Однако наблюдавшуюся экспериментально зависимость концентрации электронов от температуры МПЭ  $T_{gr}$  удалось объяснить, приняв во внимание неравновесность процесса МПЭ и влияние кинетики на процессы встраивания антиструктурного

теллура. Дело в том, что метод МПЭ характеризуется большим пересыщением, которое повышает вероятность формирования дефектов в кристалле пропорционально величине  $\exp(\Delta G_d - \Delta G_{ss})/RT$ , где  $\Delta G_d$  — изменение свободной энергии внедрения дефекта в кристалл,  $\Delta G_{ss}$  — пересыщение в паровой фазе,  $R$  — газовая постоянная. С увеличением пересыщения концентрация дефектов в растущем слое возрастает. Из-за высокой активности двухатомного теллура при МПЭ КРТ часть его молекул получает возможность встраиваться в решетку целиком, заполняя узлы как в собственной подрешетке, так и в подрешетке металла. При этом восстановлению равновесной концентрации антиструктурного теллура за счет диффузии будет препятствовать низкая температура роста. Поскольку с повышением температуры при фиксированных давлениях паров пересыщение падает, то и концентрация растворенных точечных дефектов также уменьшается. Этот факт отражена на рис. 10 температурная зависимость концентрации антиструктурного теллура, рассчитанная с учетом кинетики захвата дефектов при МПЭ. Из рисунка видно, что концентрация антиструктурного теллура в кинетическом приближении может обуславливать наблюдаемые в эксперименте (точки на рисунке) уровни концентрации электрически активных доноров в легированных ЭС ( $N_D \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Расчет также предсказывал снижение концентрации антиструктурного теллура с увеличением состава твердого раствора, что наблюдалось авторами [7] экспериментально в диапазоне составов ЭС  $x = 0.2 - 0.3$ . Таким образом, авторами [7] был сделан вывод о том, что именно антиструктурный теллур определяет концентрацию доноров в легированном МПЭ-КРТ.

Другим свидетельством в пользу активности антиструктурного теллура в КРТ являются результаты экспериментов по созданию  $p$ - $n$ -переходов методом ионной имплантации [78,93]. Здесь полученные авторами результаты позволили предположить, что именно антиструктурный теллур отвечает за  $n$ -тип проводимости слоев КРТ, подвергнутых ионной имплантации. Ранее считалось, что для КРТ основным механизмом конверсии проводимости из  $p$ - в  $n$ -тип при ионной имплантации является генерация атомов межузельной ртути, аннигилирующих с вакансиями, определявшими до этого  $p$ -тип проводимости [8,9]. Однако конверсия наблюдалась авторами [78,93] и после имплантации в ЭС КРТ, легированные золотом. Как известно, вакансии в таких слоях после легирования специально аннигилируются посредством низкотемпературного отжига в парах Hg. Для объяснения конверсии в таком материале авторы [93] предположили, что при ионной имплантации происходит либо генерация межузельных атомов теллура, впоследствии выбивающих атомы ртути из их узлов и образующих дефекты антиструктурного теллура, либо просто замещение атомами теллура атомов ртути с образованием межузельных атомов Hg<sub>i</sub>. Следует отметить, что для эффекта конверсии типа проводимости в легированных ЭС КРТ, подвергнутых ионной обработке, существует и иное объяснение. Оно заключается



**Рис. 11.** Зависимость концентрации электронов в конвертированных в  $n$ -тип ионно-лучевым травлением образцах ЖФЭ-КРТ от концентрации акцепторов в исходных отожженных слоях: 1 — для  $x \approx 0.2$ , 2 — для  $x \geq 0.28$  [97].

в формировании донорных комплексов, состоящих из атомов примеси и атомов Hg<sub>i</sub>, образовавшихся при ионной обработке материала [74,94,95]. Подробный анализ возможных механизмов конверсии из  $p$ -типа в  $n$ -тип легированных ЭС КРТ при ионно-лучевом и плазменном травлении может быть найден в работе [96].

Предположение об образовании антиструктурного теллура в КРТ в равновесных условиях, а именно при отжиге в парах ртути, было высказано в работе [97]. Оно было сделано на основании анализа зависимости концентрации электронов  $n_{77}$  в ЭС КРТ, выращенных ЖФЭ и подвергнутых ионно-лучевому травлению (ИЛТ), от концентрации дырок (нескомпенсированных акцепторов  $N_A - N_D$ ) в исходных вакансионно-легированных образцах  $p$ -типа. Такие зависимости для двух групп образцов (с  $x \approx 0.2$  и  $x > 0.3$ ) представлены на рис. 11. Из этого рисунка видно, что для обеих групп образцов величина  $n_{77}$  прямо пропорциональна  $N_A - N_D$ . На этом основании авторами [97] было сделано предположение о том, что генерация вакансий во время отжига сопровождается генерацией антиструктурного теллура, выступающего в роли компенсирующих центров. Увеличение температуры отжига ведет к росту  $N_A - N_D$ , и соответственно  $n \approx [Te_{Hg}]$ . Поскольку во время ИЛТ количество атомов межузельной ртути в приповерхностной области кристалла существенно превышает предельную концентрацию этих атомов в равновесии с парами ртути [98], скорость аннигиляции вакансий при этом процессе существенно превышает скорость распада антиструктурного теллура. Таким образом, неравновесность процессов, происходящих при ИЛТ, позволяет аннигилировать одним дефектам, „заморозив“ другие, ранее их компенсировавшие. Отметим, что предложенная авторами [98] концепция самокомпенсации вакансий ртути

антиструктурными дефектами во время отжига в парах ртути близка по смыслу к той, что была выдвинута для объяснения механизма активации As в слоях МПЭ-КРТ посредством атомов антиструктурного теллура при отжиге при низких давлениях Hg [47]. Существенное влияние антиструктурного теллура на электрические свойства КРТ при низких давлениях Hg предсказывали и проведенные в работе [99] *ab initio* расчеты концентраций собственных дефектов при  $T = 450\text{--}650$  К. Таким образом, представленные в работе [97] результаты не только подчеркивают эффективность ИЛТ как уже сложившегося метода легирования КРТ (и в особенности, для получения материала *n*-типа с максимальной возможной подвижностью электронов [96]), но и говорят о перспективности ионной обработки как инструмента для изучения дефектов и их взаимодействия с примесями в КРТ.

## 6. Заключение

Проведенный в обзоре анализ работ по легированию эпитаксиальных слоев твердых растворов HgCdTe дает основание сделать следующие выводы.

1) На сегодняшний день в легировании эпитаксиальных слоев (ЭС) КРТ основными донорными примесями являются индий (для методов жидкофазной и молекулярно-пучковой эпитаксии) и йод (для метода газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений). Методика легирования этими примесями является устоявшейся и дает воспроизводимые результаты с практически 100%-й электрической активацией примеси при ее концентрации не более  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

2) Основной акцепторной примесью для КРТ в настоящее время может считаться мышьяк. С использованием различных схем отжига в конкретных случаях можно добиться практически 100%-й ионизации As как акцептора при концентрациях примеси до  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Тем не менее точный механизм активации мышьяка в КРТ на сегодняшний день не установлен, как не идентифицированы и собственные дефекты, взаимодействуя с которыми атомы мышьяка переходят из подрешетки катионов в подрешетку анионов, в которой As является акцептором. В решении проблемы идентификации таких дефектов и активации примеси, вероятно, могли бы помочь, в том числе, и активно развивающиеся современные „нетермические“ методы воздействия на структуру дефектов в КРТ, такие как низкоэнергетичная ионная обработка, гидрогенизация и т.п.

3) Электрические и фотоэлектрические свойства легированных слоев даже в случае хорошо изученных примесей требуют более тщательного изучения на предмет выявления центров мономолекулярной рекомбинации, уменьшающих времена жизни носителей и ухудшающих параметры приборных структур.

4) Несмотря на имеющуюся тенденцию к замене в приборных структурах вакансионного легирования примесным, актуальными остаются исследования поведения

собственных дефектов в КРТ, и прежде всего вакансий ртути. Это связано с очевидной существенной ролью вакансий в процессах взаимодействия дефектов и примесей в КРТ, например при активации атомов мышьяка, диффузии примесей (In, Au и др.), механизмах самокомпенсации и т.п. Также становится очевидным, что построение адекватной картины процессов, происходящих в дефектно-примесной системе КРТ, требует учета влияния других собственных дефектов, существованием и ролью которых при комнатной и низких температурах ранее пренебрегали. Примером таких дефектов является антиструктурный теллур.

В целом проведенный анализ показывает, что технология легирования твердых растворов HgCdTe в настоящее время достигла высокого уровня и позволяет с оптимизмом смотреть на дальнейшие перспективы использования этого материала как в приборных структурах, так и в модельных объектах для тонких физических исследований.

## Список литературы

- [1] A. Rogalski. *Infr. Phys. Technol.*, **43**, 187 (2002).
- [2] В.П. Пономаренко. *УФН*, **173**, 649 (2003).
- [3] C.R. Becker, X.C. Zhang, K. Ortner, J. Schmidt, A. Pfeuffer-Jeschke, V. Latussek, Y.S. Gui, V. Daumer, J. Liu, H. Buhmann, G. Landwehr, L.W. Molenkamp. *Thin Sol. Films*, **412**, 129 (2002).
- [4] H.R. Vydyanath. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1716 (1991).
- [5] H.R. Vydyanath. *J. Cryst. Growth*, **161**, 64 (1996).
- [6] Y. Selamet, A. Ciani, C.H. Grein, S. Sivananthan. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4795**, 8 (2002).
- [7] В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, Ю.Г. Сидоров. *Автоматрия*, № 3, 9 (2001).
- [8] B.L. Williams, H.G. Robinson, C.R. Helms. *J. Electron. Mater.*, **27**, 583 (1998).
- [9] M.H. Aquirre, H. Cánepa, N. Walsöe de Reça. *J. Appl. Phys.*, **92**, 5745 (2002).
- [10] P. Triboulet, J.P. Chatard, P. Costa, A. Manissadjian. *J. Cryst. Growth*, **184–185**, 1262 (1998).
- [11] I.S. Virt, G.M. Khlyap, M.E. Bilyk, P. Shkumbatiuk, M. Kuzma, M. Bester. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5136**, 430 (2003).
- [12] M. Chu, Y. Chang, Z. Huang, Y. Gui, X.G. Wang, X.F. Lu, L. He, D. Tang. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4795**, 52 (2002).
- [13] H.R. Vydyanath. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2619 (1981).
- [14] M. Boukerche, J. Reno, I.K. Sou, C. Hsu, J.P. Faurie. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1733 (1986).
- [15] G.N. Pain, T. McAllister. *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, 231 (1992).
- [16] В.И. Иванов-Омский, К.Е. Миронов, К.Д. Мынбаев, В.В. Богобоящий. *ФТП*, **25**, 1423 (1991).
- [17] H.G. Robinson, M.A. Berding, W.J. Hamilton, K. Kosai, T. DeLyon, W.B. Johnson, B.J. Walker. *J. Electron. Mater.*, **29**, 657 (2000).
- [18] Y. Marfaing. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1444 (1992).
- [19] G.N. Pain. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1485 (1992).
- [20] J. Wong, R.J. Roedel. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 2258 (1991).

- [21] К.Е. Миронов, В.И. Иванов-Омский, К.Д. Мынбаев. ФТП, **24**, 582 (1990).
- [22] G. Weck, K. Wandel. J. Vac. Sci. Technol. A, **12**, 3023 (1994).
- [23] P. Capper, C.D. Maxey, C.L. Jones, J.E. Gower, E.S. O'Keefe, D. Shaw. J. Electron. Mater., **28**, 637 (1999).
- [24] I.A. Denisov, V.M. Lakeenkov, O.K. Jouravlev. J. Electron. Mater., **27**, 648 (1998).
- [25] К.Р. Курбанов, В.В. Богобаящий. Конденсир. среды и межфазные границы, **1**, 245 (1999).
- [26] К.Д. Мынбаев, В.И. Иванов-Омский. Письма ЖТФ, **29** (15), 87 (2003).
- [27] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969) [Пер. с англ.: F.A. Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals* (Morth-Holland, Amsterdam, 1964)].
- [28] M.A. Berding. J. Electron. Mater., **29**, 664 (2000).
- [29] D. Shaw. Phys. Status Solidi (a), **89**, 173 (1985).
- [30] Ф.А. Заитов, Ф.К. Исаев, А.В. Горшков. *Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах* (Баку, 1984).
- [31] H.R. Vyduanath, F. Aqariden, P.S. Wijewarnasuriya, S. Sivananthan, G. Chambers, L. Becker. J. Electron. Mater., **27**, 504 (1998).
- [32] C.H. Swartz, R.P. Tomkins, N.C. Gilers, T.H. Myers, D.D. Edwall, J. Ellsworth, E. Piquette, J. Arias, M. Berding, S. Krishnamurthy, I. Vurgaftman, J.R. Meyer. J. Electron. Mater., **33**, 728 (2004).
- [33] V.C. Lopes, A.J. Syllaios, M.C. Chen. Semicond. Sci. Technol., **8**, 824 (1993).
- [34] D.D. Edwall, R.E. De Wames, W.V. McLevige, J.G. Pasko, J.M. Arias. J. Electron. Mater., **27**, 698 (1998).
- [35] P.S. Wijewarnasuriya, J.P. Faurie, S. Sivananthan. J. Cryst. Growth, **159**, 1136 (1996).
- [36] C.D. Maxey, I.G. Gale, J.B. Clegg, P.A.C. Whiffin. Semicond. Sci. Technol., **8**, S183 (1993).
- [37] V.S. Varavin, V.V. Vasiliev, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, V.N. Ovsyuk, Yu.G. Sidorov, A.O. Suslyakov, M.V. Yakushev, A.L. Aseev. Opto-Electron. Rev., **11** (2), 99 (2003).
- [38] Yu.G. Sidorov, S.A. Dvoretzky, M.V. Yakushev, N.N. Mikhailov, V.S. Varavin, V.I. Liberman. Thin Sol. Films, **306**, 253 (1997).
- [39] S. Murakami, T. Okamoto, K. Maruyama, H. Takigawa. Appl. Phys. Lett., **63**, 899 (1993).
- [40] P. Mitra, Y.L. Tyan, T.R. Shimert, F.C. Case. Appl. Phys. Lett., **65**, 195 (1994).
- [41] R.G. Benz II, A. Conte-Matos, B.K. Wagner, C.J. Summers. Appl. Phys. Lett., **65**, 2836 (1994).
- [42] P. Mitra, F.C. Case, M.B. Reine, R. Starr, M.H. Weiler. J. Cryst. Growth, **170**, 542 (1997).
- [43] J.H. Song, J.w. Kim, M.J. Park, J.S. Kim, K.U. Jung, S.H. Suh. J. Cryst. Growth, **184–185**, 1232 (1998).
- [44] F. Goschenhofer, J. Gerschütz, A. Pfeuffer-Jeschke, R. Hellmig, C.R. Becker, G. Landwehr. J. Electron. Mater., **27**, 532 (1998).
- [45] C.D. Maxey, J.P. Camplin, I.T. Guilfooy, J. Gardner, R.A. Lockett, C.L. Jones, P. Capper, M. Houlton, N.T. Gordon. J. Electron. Mater., **32**, 656 (2003).
- [46] P. Mitra, F.C. Case, M.B. Reine. Journ. Electron. Mater., **27**, 510 (1998).
- [47] M. Zandian, A.C. Chen, D.D. Edwall, J.G. Pasko, J.M. Arias. Appl. Phys. Lett., **71**, 2815 (1997).
- [48] F. Aqariden, H.D. Shih, M.A. Kinch, H.F. Schaake. Appl. Phys. Lett., **78**, 3481 (2001).
- [49] P.S. Wijewarnasuriya, S. Sivananthan. Appl. Phys. Lett., **72**, 1694 (1998).
- [50] P. Mitra, T.R. Shimert, F.C. Case, S.L. Barnes, M.B. Reine, R. Starr, M.H. Weiler, M. Kestigian. J. Electron. Mater., **24**, 1077 (1995).
- [51] M.J. Bevan, M.C. Chen, H.D. Shih. Appl. Phys. Lett., **67**, 3450 (1995).
- [52] P.S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, C.H. Grein, J.P. Faurie, S. Sivananthan. J. Cryst. Growth, **175–176**, 647 (1997).
- [53] X.H. Shi, S. Rujirawat, R. Ashokan, C.H. Grein, S. Sivananthan. Appl. Phys. Lett., **73**, 638 (1998).
- [54] A.C. Chen, M. Zandian, D.D. Edwall, R.E. De Wames, P.S. Wijewarnasuriya, J.M. Arias, S. Sivananthan, M. Berding, A. Sher. J. Electron. Mater., **27**, 595 (1998).
- [55] L.H. Zhang, S.D. Pearson, W. Tong, B.K. Wagner, J.D. Benson, C.J. Summers. J. Electron. Mater., **27**, 600 (1998).
- [56] T.S. Lee, J. Garland, C.H. Grein, M. Sumstine, A. Jandeska, Y. Selamet, S. Sivananthan. J. Electron. Mater., **29**, 869 (2000).
- [57] Y. Selamet, C.H. Grein, T.S. Lee, S. Sivananthan. J. Vac. Sci. Technol. B, **19**, 1488 (2001).
- [58] P. Boieriu, Y. Chen, V. Nathan. J. Electron. Mater., **31**, 694 (2002).
- [59] D. Chandra, H.F. Schaake, M.A. Kinch, F. Aqariden, C.F. Wan, D.F. Weirauch, H.D. Shih. J. Electron. Mater., **31**, 715 (2002).
- [60] L.A. Almeida. J. Electron. Mater., **31**, 660 (2002).
- [61] A. Vlasov, V. Bogoboyashchyy, O. Bonchuk, A. Barcz. Cryst. Res. Technol., **1**, 11 (2004).
- [62] A.P. Vlasov, B.S. Sokolovskii, L.S. Monastyrskii, O.Yu. Bonchuk, A. Barcz. Thin Sol. Films, **459**, 28 (2004).
- [63] D.D. Edwall, E. Piquette, J. Ellsworth, J. Arias, C.H. Swartz, L. Bai, R.P. Tomkins, N.C. Giles, T.H. Myers, M. Berding. J. Electron. Mater., **33**, 752 (2004).
- [64] M.A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde. J. Electron. Mater., **24**, 1127 (1995).
- [65] M.A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde, A.C. Chen, J. Arias. J. Electron. Mater., **27**, 605 (1998).
- [66] M.A. Berding, A. Sher. Appl. Phys. Lett., **74**, 685 (1999).
- [67] H.F. Schaake. J. Appl. Phys., **88**, 1765 (2000).
- [68] H.F. Schaake. J. Electron. Mater., **30**, 789 (2001).
- [69] S.H. Shin, J.M. Arias, M. Zandian, J.G. Pasko, L.O. Bubulac, R.E. De Wames. J. Electron. Mater., **24**, 609 (1995).
- [70] C.H. Grein, J.W. Garland, S. Sivananthan, P.S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, M. Fuchs. J. Electron. Mater., **28**, 789 (1999).
- [71] S. Sivananthan, P.S. Wijewarnasuriya, F. Aqariden, H.R. Vyduanath, M. Zandian, D.D. Edwall, J.M. Arias. J. Electron. Mater., **26**, 625 (1997).
- [72] P. Capper. *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*. EMIS Data Reviews Series, No. 10, ed. P. Capper (INSPEC, London, 1994) p. 246.
- [73] S. Krishnamurthy, T.N. Casselman. J. Electron. Mater., **29**, 828 (2000).
- [74] M.A. Kinch, D. Chandra, H.F. Schaake, H.-D. Shih, F. Aqariden. J. Electron. Mater., **33**, 590 (2004).
- [75] П.А. Бахтин, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин, А.П. Коробкин, Н.Н. Михайлов, Ю.Г. Сидоров. ФТП, **38**, 1203 (2004); П.А. Бахтин, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин, А.П. Коробкин, Н.Н. Михайлов, И.В. Сабинина, Ю.Г. Сидоров. ФТП, **38**, 1207 (2004).
- [76] A.J. Ciani, S. Ogut, I.P. Batra. J. Electron. Mater., **33**, 737 (2004).

- [77] Y. Selamet, Y.D. Zhou, J. Zhao, Y. Chang, C.R. Becker, R. Ashokan, C.H. Grein, S. Sivananthan. *J. Electron. Mater.*, **33**, 503 (2004).
- [78] M. Chu, S. Terterian, P.C.C. Wang, S. Mesropian, H.K. Gurgonian, D.-S. Pan. *Proc. SPIE Opt. Soc. Eng.*, **4454**, 116 (2001).
- [79] A. Uedono, K. Ozaki, H. Ebe, T. Moriya, S. Tanigawa, K. Yamamoto, Y. Miyamoto. *Jap. J. Appl. Phys.*, **36**, 6661 (1997).
- [80] H. Nishino, K. Ozaki, M. Tanaka, T. Saito, H. Ebe, Y. Miyamoto. *J. Cryst. Growth*, **214–215**, 275 (2000).
- [81] K. Ortner, X.C. Zhang, S. Oehling, J. Gerschütz, A. Pfeuffer-Jeschke, V. Hock, C.R. Becker, G. Landwehr, L.W. Molenkamp. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3980 (2001).
- [82] K. Ortner, X.C. Zhang, A. Pfeuffer-Jeschke, C.R. Becker, G. Landwehr, L.W. Molenkamp. *Phys. Rev. B*, **66**, 075 322 (2002).
- [83] C.R. Becker, X.C. Zhang, K. Ortner, A. Pfeuffer-Jeschke, V. Latussek, V. Daumer, G. Landwehr, L.W. Molenkamp. *J. Alloys Comp.*, **371**, 6 (2004).
- [84] X.C. Zhang, A. Pfeuffer-Jeschke, K. Ortner, V. Hock, H. Buhmann, C.R. Becker, G. Landwehr. *Phys. Rev. B*, **63**, 245 305 (2001).
- [85] D. Chandra, H.F. Schaake, J.H. Tregilgas, F. Aqariden, M.A. Kinch, A.J. Syllaios. *J. Electron. Mater.*, **29**, 729 (2000).
- [86] V.V. Bogoboyashchyy, K.R. Kurbanov. *J. Alloys Comp.*, **371**, 97 (2004).
- [87] D. Shaw, P. Capper. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **11** (2), 169 (2000).
- [88] N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, K.R. Kurbanov, A.P. Vlasov, V.A. Yudenkov. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5136**, 424 (2003).
- [89] E. Finkman, Y. Nemirovsky. *J. Appl. Phys.*, **59**, 1205 (1986).
- [90] W. Hoerstel, A. Klimakow, R. Kramer. *J. Cryst. Growth*, **101**, 854 (1990).
- [91] Y.L. Tian, T.R. Schimert, L.T. Claiborne. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **10**, 1560 (1992).
- [92] V.I. Ivanov-Omskii, K.E. Mironov, K.D. Mynbaev. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 634 (1993).
- [93] S. Terterian, M. Chu, S. Mesropian, H.K. Gurgonian, M. Ngo, C.C. Wang. *J. Electron. Mater.*, **31**, 720 (2002).
- [94] N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, Yu.S. Plyina, A.P. Vlasov. *Surf. and Coat. Technol.*, **158–159**, 732 (2002).
- [95] N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, A.P. Vlasov. *Phys. Status Solidi (b)*, **229**, 279 (2002).
- [96] К.Д. Мынбаев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **37**, 1153 (2003).
- [97] K.D. Mynbaev, V.I. Ivanov-Omskii. *J. Alloys Comp.*, **371**, 153 (2004).
- [98] В.В. Богобаящий, И.И. Ижнин. *Изв. вузов. Физика*, **43** (8), 16 (2000).
- [99] M.A. Berding, M. Van Schilfgaarde, A. Sher. *Phys. Rev. B*, **50**, 1519 (1994).

*Редактор Т.А. Полянская*

## The doping of epitaxial layers and heterostructures based on HgCdTe (a review article)

*K.D. Mynbaev, V.I. Ivanov-Omskii*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The survey includes papers considering doping of epitaxial layers of solid solutions HgCdTe and heterostructures base on this material. The main trends in the development of HgCdTe doping technology that formed as a consequence of a transition from device structures based on bulk crystals to those based on epitaxial films are analyzed. The features of doping HgCdTe layers grown by liquid phase epitaxy, metal-organic vapor-phase deposition and molecular beam epitaxy are reviewed. Electrical properties of doped layers are considered. Modern consideration of intrinsic defects in HgCdTe and their effect on the material properties are being discussed briefly.