

03,09

Термический отжиг HgCdTe с большим содержанием CdTe: структурные и оптические исследования

© М.С. Ружевич¹, К.Д. Мынбаев², Н.Л. Баженов², М.В. Дорогов¹, А.М. Смирнов¹, В.В. Бельков², М.В. Томкович², В.С. Варавин³, В.Г. Ремесник³, И.Н. Ужаков³, Н.Н. Михайлов³

¹ Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: max.ruzhevich@niuitmo.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2024 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

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

Ключевые слова: HgCdTe, отжиг, фотолюминесценция, дефекты, структурные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59763.4-25

1. Введение

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

2. Методика экспериментов

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

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

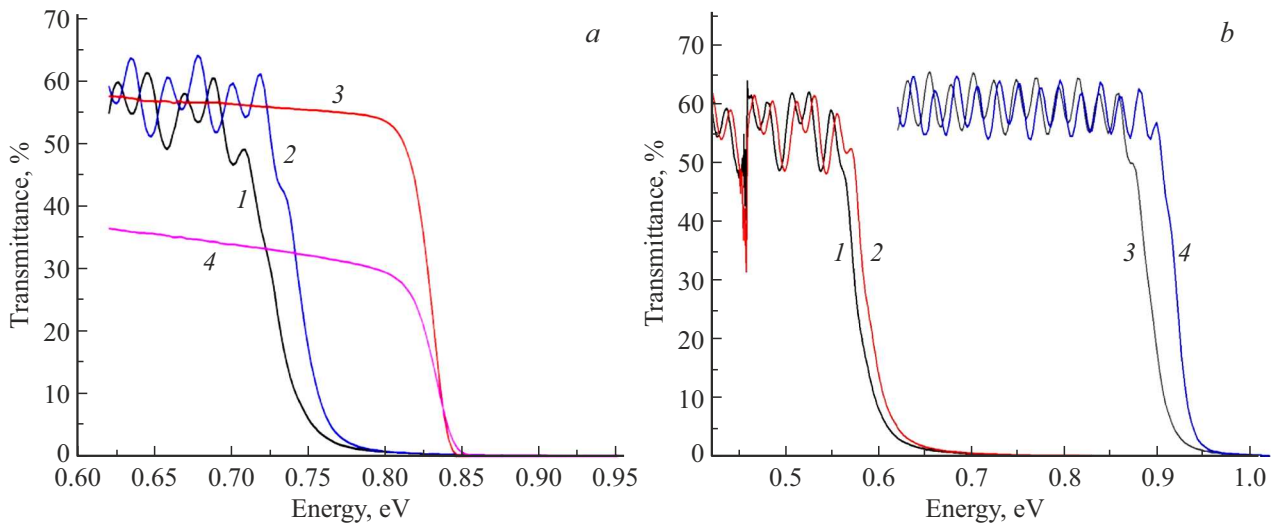


Рис. 1. Спектры оптического пропускания пленки ($T = 294\text{ K}$) с $x = 0.60$ до (1) и после (2) отжига, образца кристалла (3) и слоя, выращенного методом ЖФЭ (4) (a); и образцов пленок с $x = 0.50$ (1 и 2) и $x = 0.70$ (3 и 4) до (1 и 3) и после (2 и 4) отжигов (b).

Таблица 1. Изменения в спектральных характеристиках пленок после отжига

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

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

3. Результаты и обсуждение

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

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

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

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

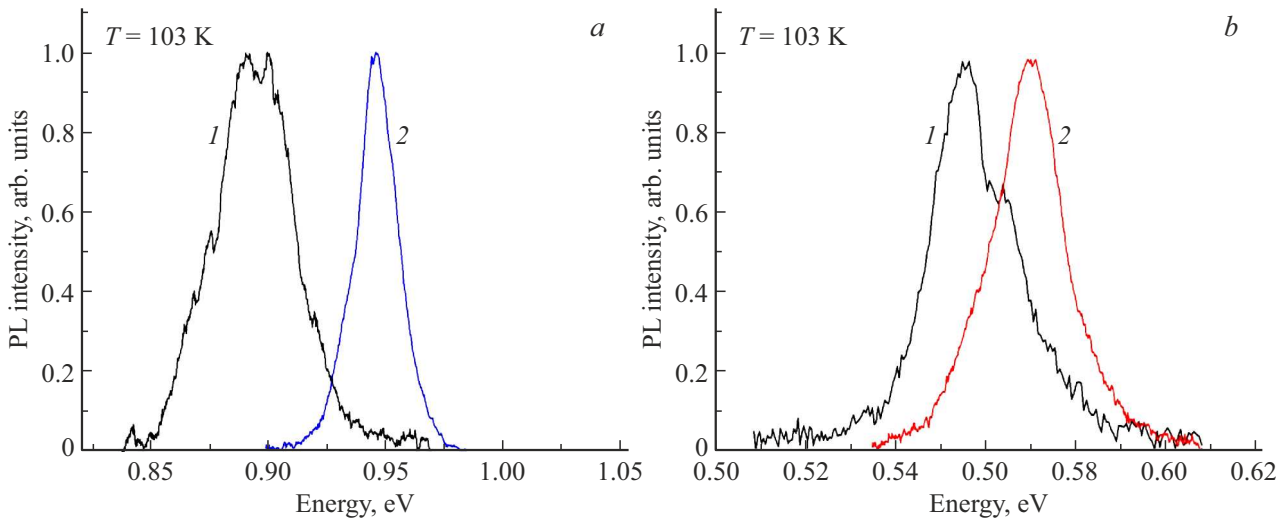


Рис. 2. Нормализованные спектры фотолуминесценции пленок с $x = 0.70$ (a) и $x = 0.50$ (b) до (1) и после (2) отжига, проведенных при температурах 440°C (a) и 370°C (b).

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

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

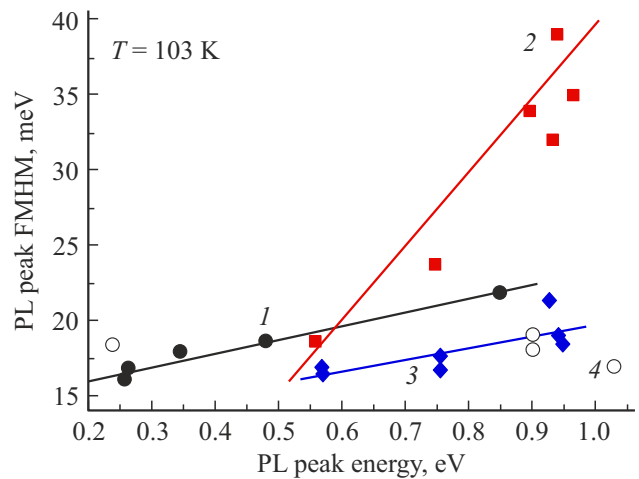


Рис. 3. Соотношения между энергиями и полуширинами пиков ФЛ для образцов КРТ, выращенных методом объемного роста (1), МЛЭ (2 — неотожженных и 3 — отожженных), и ЖФЭ (4).

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

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

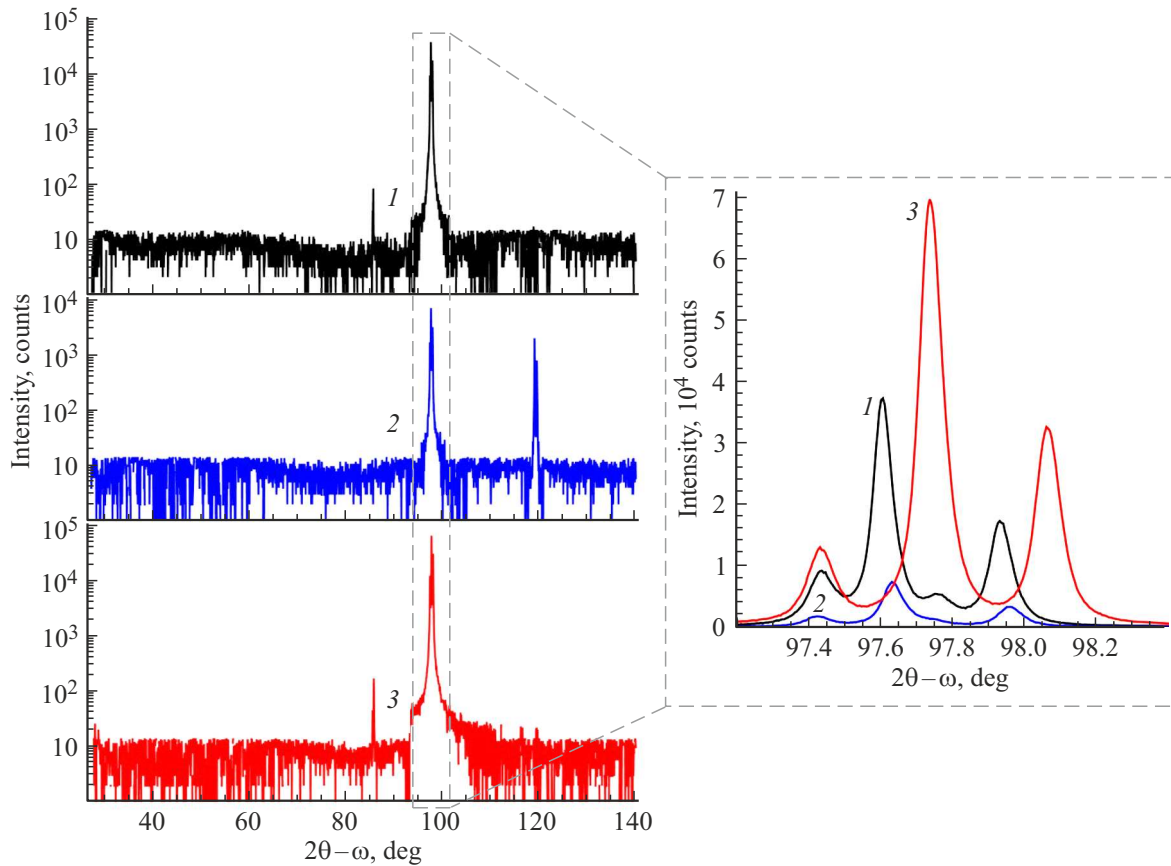


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции пленок с $x = 0.70$ до (1) и после (2) отжига при $T_{ann} = 440^\circ\text{C}$ и неотожженной пленки с $x = 0.50$ (3). На выноске показаны пики вблизи угла 97.6° .

Таблица 2. Полуширины кривых качания РД исследованных образцов

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Заключение

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

Благодарности

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

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

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

Редактор Е.Ю. Флегонтова