

03,09

Оптические свойства эпитаксиальных пленок $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$, легированных индием

© М.С. Ружеви́ч¹, К.Д. Мынбаев², Н.Л. Баженов², М.В. Дорогов¹, 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 20 мая 2025 г.

В окончательной редакции 22 мая 2025 г.

Принята к публикации 22 мая 2025 г.

Приведены результаты исследований оптических свойств пленок $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и легированных индием. Использованы методы оптического отражения и пропускания, а также фотолюминесценции. По данным фотолюминесценции, введение индия привело к образованию донорного уровня с энергией ионизации 10–12 meV. Пленки с концентрацией индия $10^{16}–10^{17} \text{ cm}^{-3}$ показали устойчивость свойств к термическому отжигу, в том числе, в составе гетерокомпозиции $\text{HgTe}/\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$. При концентрациях индия $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ эта устойчивость теряется из-за взаимодействия примеси с собственными дефектами.

Ключевые слова: HgCdTe , легирование, дефекты, фотолюминесценция.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60742.131-25

1. Введение

Твердые растворы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (КРТ) с содержанием CdTe (составом) $x \approx 0.7$ востребованы при разработке фотодиодов ближнего инфракрасного диапазона для астрономических наблюдений [1,2] и при создании барьерных слоев лазерных гетероструктур [3,4], гибридных [5] и $n\text{Вп}$ фотоприемников [6,7]. Для изготовления и фотоприемников, и инжекционных лазеров необходим материал с заданным уровнем донорного легирования. При синтезе КРТ наиболее востребованным сегодня методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), проходящей в условиях обогащения теллуром, пленки непосредственно после роста (as-grown), как правило, уже имеют n -тип проводимости, обусловленный присутствием собственных дефектов и остаточных примесей. Концентрация электронов в таком материале, в том числе, с $x \approx 0.7$, однако, не превышает $n \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [8]. Для получения более высоких концентраций требуется преднамеренное донорное легирование, и наиболее очевидным (и традиционным для КРТ с $x < 0.5$) вариантом здесь является введение индия [9–11]. Преимуществом легирования индием при невысоких уровнях легирования, в том числе и в методе МЛЭ, является высокая электрическая активность и отсутствие электрической компенсации, приводящей к стабилизации или даже снижению n при увеличении концентрации примеси C_{In} выше определенных пределов. И для КРТ с $x \leq 0.4$ [9,10], и для CdTe [12,13] уровень C_{In} , выше которого проявляется эффект компен-

сации, был определен как $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. При этом данные по легированию индием промежуточных составов КРТ в литературе практически отсутствуют, и это касается исследований как электрических, так и оптических свойств материала. В настоящей работе мы сообщаем о результатах исследований оптических свойств выращенных методом МЛЭ пленок $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$, легированных индием в диапазоне концентраций $(0.02–4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

2. Методика экспериментов

Пленки толщиной $\sim 3 \mu\text{m}$ были выращены на подложках (013) GaAs [14] и имели постоянный состав (определялся по данным *in situ* эллипсометрии) по толщине. Легирование осуществлялось с помощью потока индия из дополнительного источника. Значение C_{In} в пленках регулировалось величиной потока, задаваемой изменением температуры источника. Пленки легировались по всей толщине, при этом режимы роста соответствовали синтезу нелегированных слоев $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ в гетероструктурах $\text{HgTe}/\text{HgCdTe}$ (они отличаются от оптимальных ввиду существенного (на $\sim 100^\circ\text{C}$) отличия оптимальных температур МЛЭ HgTe и CdTe [15]). После выращивания пленки имели n -тип проводимости; значения n по данным исследования эффекта Холла представлены в таблице; пленка А не легировалась.

Исследование свойств пленок проводилось методами оптического отражения (ОО), оптического пропускания

Параметры исследованных образцов

№ образца	Состав x	n , cm^{-3}
A	0.73	$\approx 1 \cdot 10^{14}$
B	0.71	$(1-2) \cdot 10^{16}$
C	0.71	$(4-5) \cdot 10^{17}$
D	0.72	$(2-4) \cdot 10^{18}$

(ОП) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры ОО и ОП записывались при температуре $T = 293 \text{ K}$ с использованием Фурье-спектрометра InfraLUM-801 с коротковолновой приставкой или решеточного спектрометра PerkinElmer Lambda 1050. Спектры ФЛ записывались в диапазоне температур $T = 4.2-293 \text{ K}$ с применением монохроматора МДР-23 при возбуждении полупроводниковым лазером (длина волны $\lambda = 1.03 \mu\text{m}$) и регистрацией сигнала германиевым фотодиодом с использованием схемы синхронного детектирования. Для определения стабильности свойств легированного материала в ходе проведения процессов, применяемых при изготовлении приборных структур, свойства пленок были также исследованы после двух видов отжига. Отжиг для генерации вакансий ртути (применяется для получения КРТ p -типа проводимости) проводился при температуре $T_{\text{ann}} = 410^\circ\text{C}$ в атмосфере гелия при пониженном давлении паров ртути в течение 7 min. Отжиг для снижения концентрации заполнения вакансий (применяется для получения материала n -типа проводимости с минимальной электрической компенсацией) проводился в течение 24 h в инертной атмосфере с насыщенным давлением паров ртути при $T_{\text{ann}} = 225^\circ\text{C}$. Для имитации отжига барьерных слоев из $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ в составе гетероструктуры $\text{HgTe}/\text{HgCdTe}$ на поверхность части образцов перед отжигом был нанесен слой HgTe толщиной 200 nm; этот же слой использовался для приготовления холловских контактов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены примеры спектров ОО пленок A, B и D, записанные при $T = 293 \text{ K}$ после удаления слоя HgTe . Для сравнения также приведены спектры ОО пленок чистых CdTe , HgTe и $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x = 0.75$, выращенных в оптимальных для этих материалов условиях МЛЭ. Все спектры содержат характерный дублет пиков E_1 и $E_1 + \Delta$ (пики показаны для некоторых образцов), обусловленный оптическими переходами в точках $\Lambda_{4,5} \rightarrow \Lambda_6$ и $\Lambda_6 \rightarrow \Lambda_6$ соответственно [16,17]. Положение пиков E_1 и $E_1 + \Delta$ соответствовало заявленным составам пленок (расчет x по данным ОО проводился согласно [18]). Низкая интенсивность пиков E_1 и размытие пиков в спектрах исследуемых пленок $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ свидетельствовали о разупорядочении структуры их поверхности из-за специфики условий роста, отмеченной выше. Увеличение уровня легирования на резкости пи-

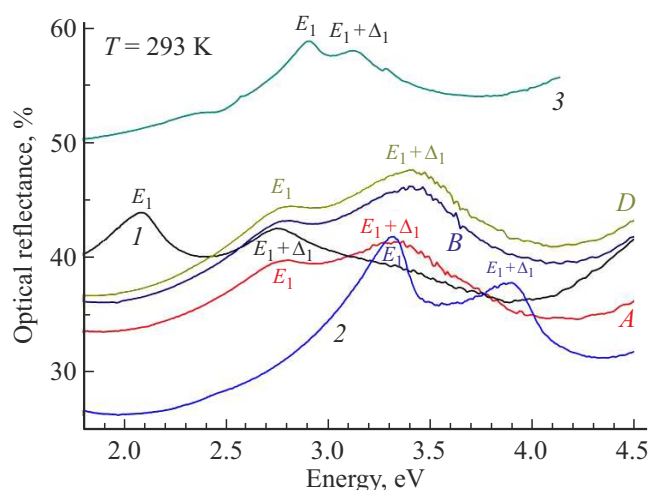


Рис. 1. Спектры оптического отражения пленок A, B и D и контрольных образцов HgTe (спектр 1), CdTe (2) и $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x = 0.75$ (3).

ков E_1 не проявлялось, — спектры всех пленок, в том числе, нелегированной пленки A, были схожи.

На рис. 2 приведены спектры ОП пленок, записанные до и после отжигов. Спектры типичны для структур на основе КРТ, выращенных методом МЛЭ [8,19]; в низкоэнергетической части они характеризуются выраженными интерференционными полосами, свидетельствующими о хорошей планарности пленок. Для пленки A без In после отжигов наблюдался небольшой высокоэнергетический сдвиг края ОП, характерный для исследуемого нелегированного материала [8]. Для пленок B и C, а также пленки D, отожженной в режиме заполнения вакансий после удаления слоя HgTe , положение края ОП после отжига не изменилось. Уменьшение величины пропускания для пленки B после отжига было вызвано ухудшением качества поверхности. Для пленки D, отожженной в режиме заполнения вакансий со слоем HgTe на поверхности, наблюдался небольшой сдвиг края ОП в сторону низких энергий.

Аналогичные эффекты наблюдались для спектров ФЛ пленок, записанных при $T = 103 \text{ K}$; для примера на рис. 3 приведены спектры пленок A и B. Здесь на рис. 3, a видно, что для нелегированной пленки A после отжига для генерации вакансий произошел высокоэнергетический (на 19 meV) сдвиг максимума спектра ФЛ; полуширина спектра уменьшилась с 32 до 20 meV. После отжига для заполнения вакансий сдвиг максимума спектра (не показан) был несколько меньше, $\sim 14 \text{ meV}$; такой эффект типичен для изучаемого материала [20]. На рис. 3, b, в свою очередь, видно, что для слабо легированной индием пленки B в результате отжига для заполнения вакансий после удаления слоя HgTe максимум спектра ФЛ остался на месте; его полуширина уменьшилась с 29 до 21 meV. После отжига со слоем HgTe на поверхности спектр ФЛ также не сдвинулся; его полуширина уменьшилась до 22 meV.

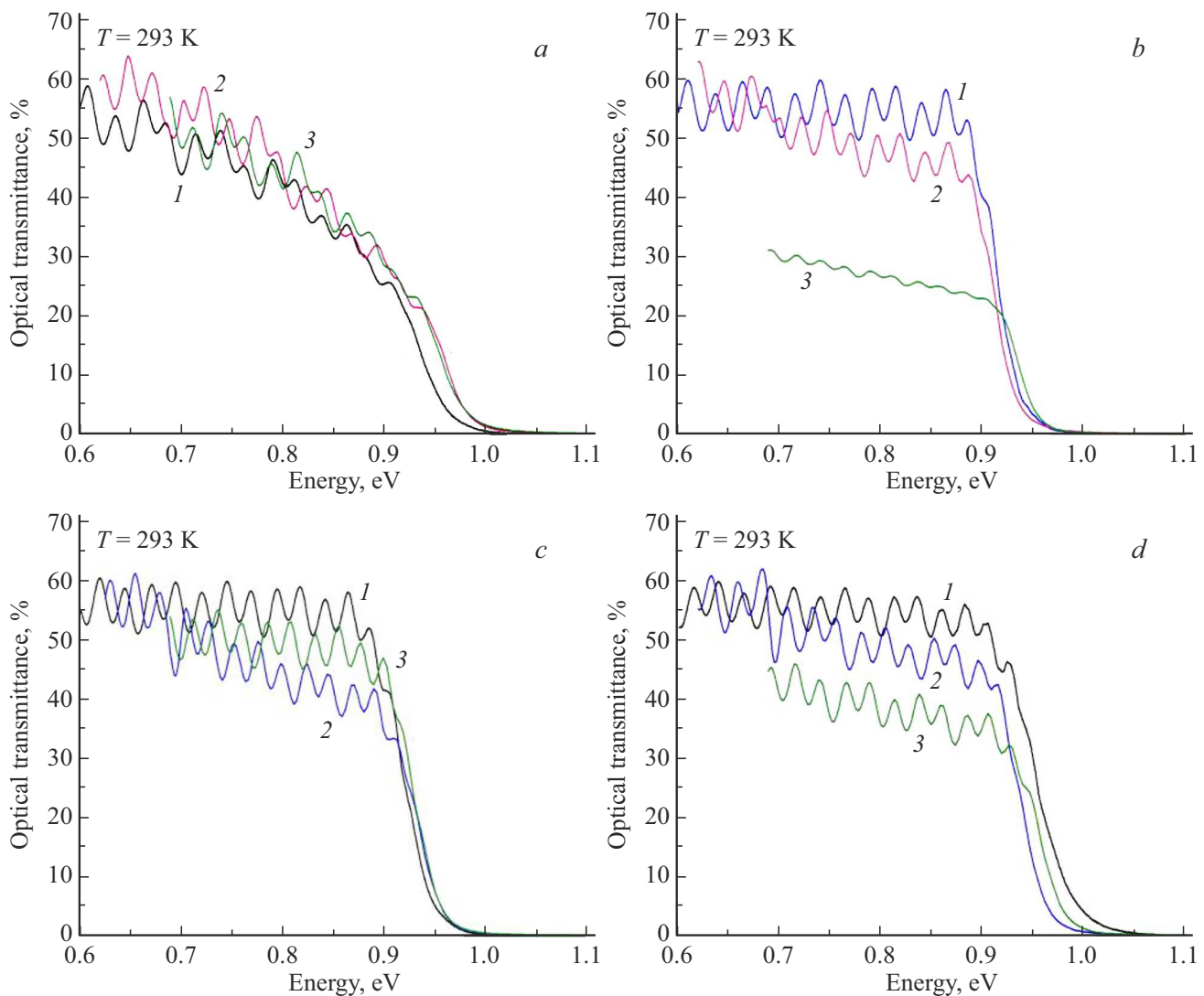


Рис. 2. Спектры оптического пропускания до (1) и после отжига: *a* — пленка А: отжиг для генерации (2) и заполнения (после удаления слоя HgTe) вакансий (3); *b, c* и *d* — пленки В, С и D соответственно: отжиг для заполнения вакансий со слоем HgTe (2), и после удаления слоя HgTe (3).

Записанный при $T = 103\text{ K}$ спектр ФЛ пленки С (не показан) также практически не изменил своего положения после отжига; для пленки D, как и в случае края ОП, после отжига наблюдался низкоэнергетический (на $\sim 30\text{ meV}$) сдвиг пика ФЛ. Можно отметить, что для этой пленки спектр ФЛ, записанный при 300 K (не показан), после отжига также слабо сдвинулся в низкоэнергетическую сторону. Для пленок В и С положение пика ФЛ при $T = 300\text{ K}$ осталось неизменным; в совокупности с данными ОП (рис. 2) это свидетельствовало о неизменности их химического состава после отжига. Изменения в спектрах ФЛ, записанных при $T = 103\text{ K}$, говорят об уменьшении разупорядочения (флуктуаций состава) в материале, не сказывающемся на среднем значении x . Для нелегированной пленки А сигнал ФЛ при $T = 300\text{ K}$ получен не был; вкупе с несколько размытым краем ОП для данной пленки (рис. 2, *a*) это

может говорить о более высоком качестве легированных пленок.

На рис. 4, *a* представлены нормированные спектры ФЛ пленок, записанные при $T = 4.2\text{ K}$. Исходные спектры имели разную интенсивность; для удобства восприятия спектры были сглажены. Для нелегированной пленки А и слабо легированной пленки В спектры хорошо аппроксимировались одной полосой; её полуширина составляла $\sim 18\text{ meV}$. Спектры пленок С и D с большей концентрацией индия содержали явно выраженное низкоэнергетическое плечо, которое можно было связать с примесными переходами, обусловленными введенным индием. Точный анализ положения примесной линии (линий) в спектрах оказался затруднен из-за сильного влияния на их форму полос поглощения воды (т.н. „полоса ϕ “, $\lambda = 1.38\text{ }\mu\text{m}$) и CO_2 ($\lambda = 1.40\text{ }\mu\text{m}$) в атмосфере. Для пленки С расстояние примесного пика

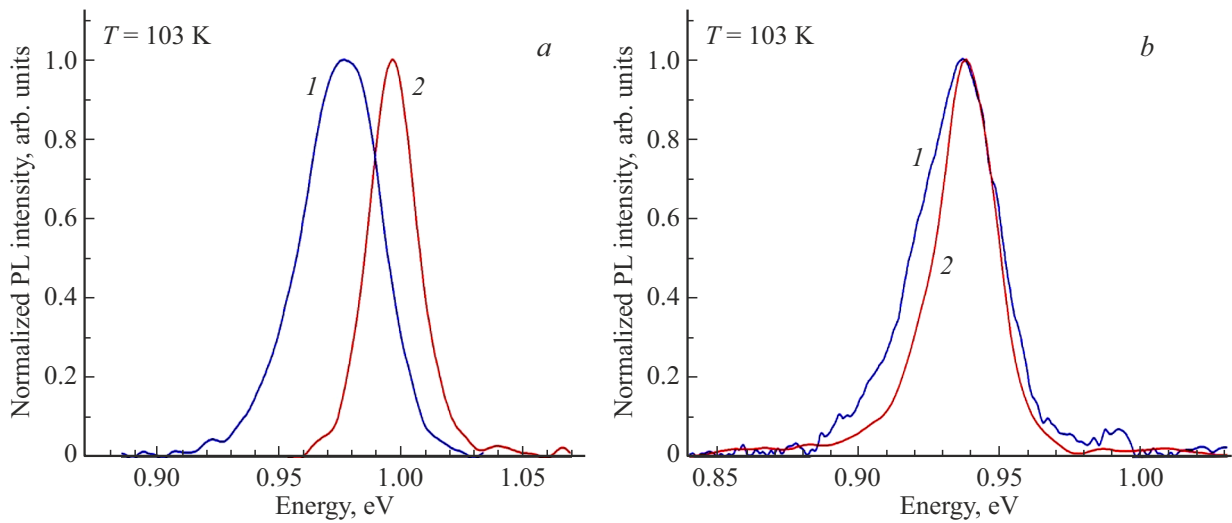


Рис. 3. Нормированные спектры ФЛ ($T = 103$ К) пленок А (а) и В (b до (1) и после (2) термических отжигов: для генерации вакансий со слоем HgTe (пленка А) и для заполнения вакансий после удаления слоя HgTe (пленка В).

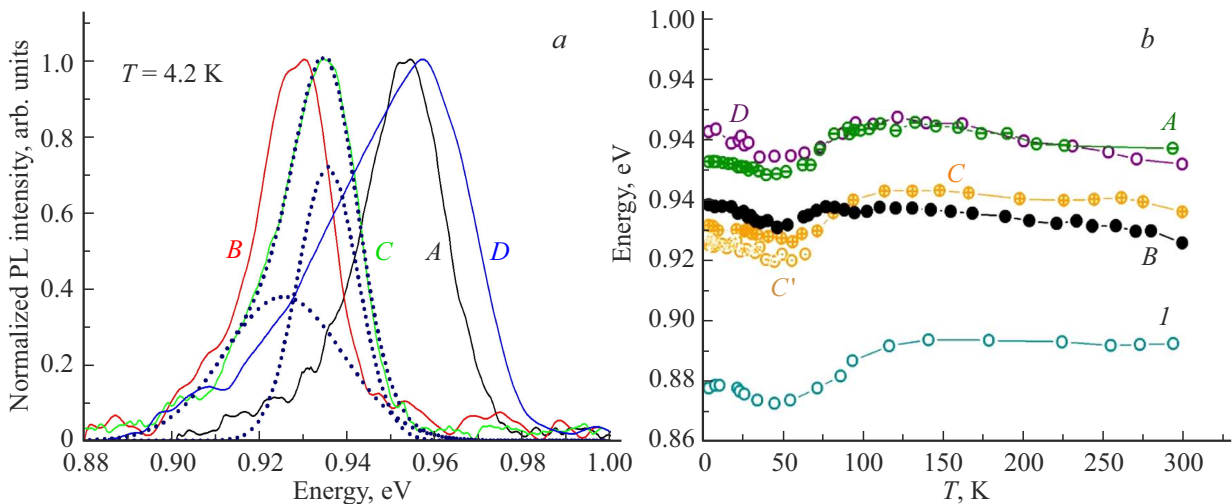


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции и температурные зависимости положения пика „краевой“ ФЛ исследованных пленок А, В, С (точками показаны разложение и подгонка спектра) и D, и пленки с $x = 0.70$ из [24] (зависимость I) (b).

от „краевого“ можно было оценить как $\sim 10\text{--}12\text{ meV}$. Низкоэнергетическое плечо спектра ФЛ пленки D, видимо, содержало несколько линий, связанных не только с участием примесного уровня индия, но и с уровнями собственных дефектов и комплексов, образовавшихся из-за большой концентрации примеси. Подобная картина неоднократно наблюдалась для чистого CdTe (см., например, [12,13,21]). Отметим, что оценка положения уровня донора в CdTe в рамках простой водородоподобной модели дает величину 12 meV , эксперимент — 14 meV [13,22]. Для $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ оценка дает величину $\sim 7\text{ meV}$. Акцепторные состояния для данных составов КРТ являются существенно более глубокими; их минимальную энергию ионизации можно оценить, экстраполировав данные [22,23] для $x \approx 0.7$, как 55 meV для собственных дефектов и 20 meV для примесей.

На рис. 4, b приведены температурные зависимости положения „краевого“ пика ФЛ исследованных пленок; для пленки С также показан ход аналогичной зависимости для примесного пика (символы C'). Видно, что зависимости имеют характерный минимум при температуре $50\text{--}60\text{ K}$, а после $T = 150\text{ K}$ энергия пика с увеличением температуры начинает плавно уменьшаться, как и ожидается для КРТ с $x > 0.5$. Подобное поведение типично для исследуемого материала [24,25]; для сравнения, на рисунке приведена температурная зависимость положения „краевого“ пика ФЛ пленки с $x = 0.70$ из [24] (зависимость I). Температурный ход примесного пика C' следовал за таковым „краевого“ пика.

Таким образом, результаты исследований оптических свойств пленок $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$, выращенных методом МЛЭ, и легированных индием *in situ*, показали, что

введение In приводит к образованию донорного уровня, энергию ионизации которого можно оценить как 10–12 meV. В отличие от нелегированного материала, пленки с $C_{\text{In}} = 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ демонстрируют устойчивость оптических свойств (положение края ОП и спектра ФЛ) к термическому отжигу, в том числе, в контакте с пленкой теллурида ртути, имитирующей квантовую яму из HgTe в гетероструктуре $\text{HgTe}/\text{HgCdTe}$. Данный эффект соответствует общепринятым представлениям о стабилизирующем влиянии присутствия умеренной ($10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) концентрации индия на электрические свойства КРТ [9] и фотоэлектрические свойства $p-n$ переходов на его основе [26]. При $C_{\text{In}} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ устойчивость оптических свойств к термическому отжигу теряется, что, вероятно, вызвано взаимодействием примеси с точечными дефектами и изменением характера диффузионных процессов при термообработке.

4. Заключение

Методами оптического отражения и пропускания, а также фотолюминесценции, были проведены исследования оптических свойств пленок $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и легированных индием. По данным фотолюминесценции, введение индия приводит к образованию в пленках донорного уровня с энергией ионизации 10–12 meV. Пленки с концентрацией индия $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ демонстрируют устойчивость свойств к термическому отжигу, в том числе, в составе гетерокомпозиции $\text{HgTe}/\text{HgCdTe}$. При концентрациях индия $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ эта устойчивость теряется из-за взаимодействия примеси с собственными дефектами. Полученные результаты показывают эффективность разработанной технологии донорного легирования HgCdTe „больших“ ($x > 0.5$) составов и служат ещё одним шагом на пути к созданию инжекционных лазеров и барьерных фотоприемников на основе этого материала.

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] K.O. Boltar, N.I. Yakovleva. *J. Commun. Technol. Electron.* **69**, 4–6, 173 (2024).
- [3] A.A. Dubinov. *J. Lumin.* **263**, 120066 (2023).
- [4] 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).
- [5] R.S. Verma, S. Choudhary. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33**, 11542 (2022).
- [6] R. Sellers, P. Man, Z.E. Khalidi, Z. Ahmad, D. Zangeneh, C. Grein, S. Krishnamurthy, S.-R. Hahn, T. Mlynarski, S. Sivananthan. *J. Appl. Phys.* **137**, 8, 084502 (2025).
- [7] А.В. Войцеховский, С.М. Дзялук, Д.И. Горн, Н.Н. Михайлов, С.А. Дворецкий, Г.Ю. Сидоров, М.В. Якушев. *Опт. журнал* **91**, 2, 6 (2024).
- [8] М.С. Ружевиц, К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, М.В. Дорогов, А.М. Смирнов, В.В. Бельков, М.В. Томкович, В.С. Варавин, В.Г. Ремесник, И.Н. Ужаков, Н.Н. Михайлов. *ФТТ* **67**, 1, 22 (2025).
- [9] К.Д. Мынбаев, В.И. Иванов-Омский. *ФТП* **40**, 1, 3 (2006).
- [10] В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, Д.Г. Икусов, Н.Н. Михайлов, Ю.Г. Сидоров, Г.Ю. Сидоров, М.В. Якушев. *ФТП* **42**, 6, 664 (2008).
- [11] Y. Wu, S.-L. Wang, L. Chen, M.-F. Yu, Y.-M. Qiao, L. He. *J. Infr. Millim. Waves* **20**, 3, 174 (2001).
- [12] F. Bassani, S. Tatarenko, K. Saminadayar, N. Magnea, R.T. Cox, A. Tardot, C. Grattapain. *J. Appl. Phys.* **72**, 7, 2927 (1992).
- [13] X.-H. Zhao, S. Liu, Y. Zhao, C.M. Campbell, M.B. Lassise, Y.-S. Kuo, Y.-H. Zhang. *IEEE J. Photovolt.* **6**, 2, 552 (2016).
- [14] В.А. Швец, Н.Н. Михайлов, Д.Г. Икусов, И.Н. Ужаков, С.А. Дворецкий. *Опт. Спектроскоп.* **127**, 8, 318 (2019).
- [15] C.R. Becker, T.N. Casselman, C.H. Grein, S. Sivananthan. Chapt. 6.04 in Vol. 6 of *Comprehensive Semiconductor Science and Technology* / Ed. by P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura. Elsevier, Amsterdam (2011). P. 128.
- [16] P. Koppel. *J. Appl. Phys.* **57**, 5, 1705 (1985).
- [17] С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, В.Г. Ремесник, Н.Х. Талипов. *Автоматрия* **5**, 73 (1998).
- [18] Н.Н. Михайлов, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, Р.В. Меншиков, В.Г. Ремесник, И.Н. Ужаков. *Опт. журнал* **91**, 2, 76 (2024).
- [19] 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).
- [20] К.Д. Мынбаев, Н.Л. Баженов, В.И. Иванов-Омский, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, А.В. Сорочкин, В.Г. Ремесник, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин, Ю.Г. Сидоров. *ФТП* **45**, 7, 900 (2011).
- [21] J. Procházka, P. Hlídek, J. Franc, R. Grill, E. Belas, M. Bugár, V. Babentsov, R.B. James. *J. Appl. Phys.* **110**, 9, 093103 (2011).
- [22] D. Shaw, P. Capper. Chapt. 14 in *Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties, and Applications* / Ed. by P. Capper, J. Garland. John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2010). P. 317.
- [23] K. Majkowycz, K. Murawski, M. Kopytko. *Infr. Phys. Technol.* **137**, 105126 (2024).
- [24] 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).
- [25] K.D. Mynbaev, A.M. Smirnov, N.L. Bazhenov, N.N. Mikhailov, V.G. Remesnik, M.V. Yakushev. *J. Electron. Mater.* **49**, 8, 4642 (2020).
- [26] М. Копытко, А. Rogalski. *Sensors Actuat. A-Phys.* **339**, 113511 (2022).

Редактор В.В. Емцев