

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской
академии наук»**

На правах рукописи

ЕВСТИГНЕЕВ ВЛАДИМИР СЕРГЕЕВИЧ

**Получение легированных мышьяком эпитаксиальных
слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \sim 0.4$) методом МOCVD и изучение их
электрофизических свойств**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук

Моисеев Александр Николаевич

Нижний Новгород – 2020

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ для ИК-фотоприемных устройств (обзор литературы).....	11
1.1 Физико-химические свойства твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$	11
1.2 Основные методы получения $Cd_xHg_{1-x}Te$	14
1.2.1 Жидкофазная эпитаксия	16
1.2.2 Молекулярно-лучевая эпитаксия.....	16
1.2.3 Химическое осаждение из паров металлоорганических соединений.....	17
1.3 Собственные точечные дефекты в $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $CdTe$	18
1.4 Электрическое поведение примесей в $Cd_xHg_{1-x}Te$	22
1.5 Теоретическое рассмотрение поведения мышьяка в $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $CdTe$	27
1.6 Легирование $Cd_xHg_{1-x}Te$ мышьяком в MOCVD-IMP методе	32
Постановка цели и задач для исследований	36
Глава 2. Объекты исследования, реактивы, аппаратура, методы получения и исследования (экспериментальная часть).....	39
2.1 Объекты исследования	39
2.2 Используемые реактивы	39
2.3 Методика синтеза эпитаксиальных слоев $CdTe$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$	41
2.3.1 Установка для выращивания ЭС $CdTe$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$	41
2.3.2 Предростовой отжиг подложки	43
2.3.3 Выращивание буферного слоя $CdTe$ на подложке GaAs	43
2.3.4 Легирование эпитаксиальных слоев $CdTe$	43
2.3.5 Послойный рост и легирование эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$	44
2.3.6 Послеростовой гомогенизирующий отжиг	45

2.4 Методика травления слоев	45
2.5 Методика активационного и низкотемпературного отжига структур в парах ртути	45
2.6 Методы исследования.....	46
2.6.1 Определение состава и толщины слоев методом ИК-спектроскопии.....	46
2.6.2 Определение концентрационного распределения примеси мышьяка методом вторично-ионной масс-спектрометрии	49
2.6.3 Определение удельного сопротивления, концентрации и подвижности основных носителей заряда ЭС CdTe и Cd _x Hg _{1-x} Te.....	49
2.6.4 Определение времени жизни носителей заряда методом релаксации фотопроводимости	53
Глава 3. Выращивание легированных мышьяком эпитаксиальных слоев CdTe на подложках GaAs MOCVD методом.....	55
3.1 Исследование вхождения примеси мышьяка в эпитаксиальные слои CdTe	55
3.1.1 Зависимость вхождения мышьяка в слои CdTe от концентрации ТДМАА в газовой фазе	55
3.1.2 Влияние кристаллографической ориентации подложки.....	63
3.1.3 Влияние соотношения МОС кадмия и теллура	69
3.2 Электрофизические свойства легированных мышьяком ЭС CdTe.....	70
Глава 4. Легирование мышьяком эпитаксиальных слоев Cd _x Hg _{1-x} Te	79
4.1 Влияние кристаллографической ориентации подложки и соотношения МОС кадмия и теллура на вхождение мышьяка в Cd _x Hg _{1-x} Te	79
4.2 Исследование влияния легирования мышьяком на электрофизические параметры слоев Cd _x Hg _{1-x} Te	86
4.2.1 Электрофизические свойства нелегированных слоев Cd _x Hg _{1-x} Te.....	86

4.2.2 Сравнение электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	92
4.3 Влияние низкотемпературного и активационного отжига на электрическую активность мышьяка в слоях $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	104
Выводы	111
Список литературы	113

Введение

Актуальность исследования

Твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ) известен как материал, оптимально подходящий для создания ИК-детекторов с высокими рабочими параметрами и широким набором применений. Высокие востребованность и интерес к данному материалу обусловлены возможностью изменять ширину запрещенной зоны и, соответственно, длину волны регистрируемого излучения в диапазоне от 1 до 20 мкм; большим коэффициентом оптического поглощения и высокой квантовой эффективностью; большими значениями времени жизни и подвижности носителей заряда.

В настоящее время растет интерес к освоению коротковолнового ИК-диапазона (SWIR, $\lambda=1.4\text{--}3$ мкм), являющегося рабочим в ряде областей астрономии, при мониторинге поверхности Земли, идентификации и детализации труднораспознаваемых объектов (в условиях тумана, задымленности, сумерек и лунного света) и др. Большинство исследований при освоении SWIR диапазона сосредоточены на соединениях A^3B^5 , прежде всего, InGaAs. Однако детекторы из InGaAs показывают пониженные рабочие характеристики при $\lambda > 1.7$ мкм. В то же время использование $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в SWIR диапазоне ($x=0.38\text{--}0.6$, $\lambda=3\text{--}1.7$ мкм) дает возможность создавать детекторы, работающие при повышенной температуре с рабочими параметрами выше, чем у детекторов на основе InGaAs.

Для подобных применений требуются эпитаксиальные слои (ЭС) КРТ большой площади с контролируемым уровнем акцепторного и донорного легирования и высокой долей электрической активности примеси. Донорное легирование КРТ хорошо отработано и не представляет проблем для различных методов роста. Акцепторное легирование имеет значительные трудности, в первую очередь для методов жидкофазной (ЖФЭ) и молекулярно-лучевой (МЛЭ) эпитаксии, где для активации примеси требуются дополнительные стадии высокотемпературных и низкотемпературных обработок. Химическое осаждение из паров металлоорганических соединений (МОСVD) позволяет получать полностью легированные гетероструктуры КРТ в широком диапазоне

концентрации носителей заряда с высокой долей электрически активной примеси непосредственно после роста, что наряду с другими преимуществами приводит к низким затратам и высокой производительности метода. Основной акцепторной примесью, которая используется во всех методах для легирования КРТ, является мышьяк. Выбор мышьяка, в первую очередь, обусловлен его низким значением коэффициента диффузии, что важно для получения структур с резкими гетеропереходами. Несмотря на прогресс, который произошел за последние два десятилетия в МOCVD и других методах по легированию КРТ мышьяком, большая часть исследований посвящена получению и изучению свойств узкозонного материала, поглощающего в средневолновом (MWIR, $\lambda=3-5$ мкм, $x\sim 0.3$) и длинноволновом (LWIR, $\lambda=8-14$ мкм, $x\sim 0.2$) ИК-диапазоне. При этом сведения о свойствах легированного мышьяком $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x\sim 0.4$ практически отсутствуют. Имеющиеся в литературе сведения о механизме вхождения мышьяка в КРТ, полученном МOCVD методом, неоднозначны.

Востребованность КРТ в различных приложениях ИК-фотоники (в т. ч. в SWIR диапазоне), недостаток в литературе сведений об электрофизических свойствах легированного мышьяком $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x\sim 0.4$, отсутствие единого мнения о механизме влияния легирующего соединения мышьяка на химические процессы в МOCVD методе получения КРТ, обуславливают актуальность темы исследования.

Цель работы

Целью диссертационной работы является изучение влияния условий осаждения ЭС $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x\sim 0.4$ на подложках GaAs в МOCVD методе получения на вхождение мышьяка в слои из трис-диметиламиноарсина (ТДМАА, $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$) и изучение электрофизических свойств полученных слоев.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Изучение закономерностей вхождения мышьяка из ТДМАА при осаждении ЭС CdTe из паров диэтилтеллура (ДЭТ) и диметилкадмия (ДМК) в зависимости

от кристаллографической ориентации подложки GaAs, соотношения ДЭТ/ДМК и концентрации ТДМАА в газовой фазе;

2. Изучение влияния условий выращивания на вхождение мышьяка из ТДМАА во время осаждения ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te$ MOCVD-IMP (IMP -interdiffused multilayer process) методом;
3. Изучение влияния мышьяка, введенного в ЭС CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$, на их электрофизические свойства;
4. Изучение влияния низкотемпературных и активационных отжигов на долю электрически активного мышьяка и электрофизические свойства легированных мышьяком ЭС CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Научная новизна полученных результатов

1. MOCVD методом при пониженном давлении выращены легированные мышьяком ЭС CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$ (111)В, (211)В, (100), (211)А и впервые – (310). Показано, что в изученных условиях встраивание мышьяка происходит преимущественно в анионную подрешетку. Установлено, что в диапазоне потоков ТДМАА $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин концентрация As в CdTe описывается зависимостью $C_{As} \sim [ТДМАА]^{1.5}$, что говорит о сложном механизме процесса легирования. Предложены механизмы совместного распада ДМК, ДЭТ и ТДМАА в газовой фазе и на поверхности роста, которые могут объяснить дробную степенную зависимость концентрации As в CdTe от потока ТДМАА.
2. Подтверждено изменение макросостава (x) слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$ при легировании мышьяком из ТДМАА. Впервые показано, что легирование мышьяком при добавлении ТДМАА в газовую фазу в избытке ДЭТ ($ДЭТ/ДМК \geq 4$) не приводит к заметному изменению макросостава слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$. Предложено объяснение такому поведению легирующего прекурсора.
3. Впервые проведен широкий комплекс исследований электрофизических параметров ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te:As$ с $x \sim 0.4$ нескольких кристаллографических ориентаций и установлено, что доля электрически активного мышьяка в слоях увеличивается в ряду ориентаций (111)В < (100) < (310). В *as-grown* ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te$.

x Te (310) с концентрацией мышьяка до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ доля электрически активной примеси после роста в избытке ДЭТ составляла больше 80 %.

Практическая ценность выполненной работы

Разработана методика легирования ЭС $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \sim 0.4$) мышьяком в процессе осаждения МOCVD-IMP методом без заметного изменения макросостава (x) при добавлении в газовую фазу легирующего прекурсора. Полученные результаты были использованы при выращивании в едином ростовом процессе P^+n структуры на основе ЭС КРТ с параметрами, необходимыми для изготовления фотодиодов. Данные структуры переданы заинтересованным организациям для дальнейших исследований.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты изучения зависимости вхождения мышьяка в ЭС CdTe при МOCVD осаждении от соотношения МOC, ориентации подложки и концентрации ТДМАА в газовой фазе, электрофизических свойств ЭС CdTe.
2. Результаты изучения зависимости вхождения мышьяка в ЭС $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в МOCVD-IMP методе от соотношения МOC и ориентации подложки.
3. Результаты изучения электрофизических параметров легированных мышьяком из ТДМАА ЭС $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ до и после низкотемпературных и активационных отжигов.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена использованием надежных современных физических и физико-химических методов исследования, воспроизводимостью и сопоставлением с литературными данными.

Личный вклад автора

Личный вклад диссертанта заключается в:

1. участии в постановке цели и задач исследования;
2. проведении экспериментов по синтезу слоев CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$;
3. определении толщины и макросостава слоев методом ИК Фурье-спектроскопии;
4. обработке концентрационных профилей примеси мышьяка и макросостава, полученных методом ВИМС;
5. определении удельного сопротивления, концентрации и подвижности основных носителей заряда слоев CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$;
6. определении времени жизни неосновных носителей заряда в слоях $Cd_xHg_{1-x}Te$;
7. проведении травления, активационного и низкотемпературного отжигов слоев;
8. обсуждении и подготовке к публикации полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXIV Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, 2016 г.), Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» [INTERMATIC 2017, 2018] (Москва, 2017 г., 2018 г.), XIX международном симпозиуме «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 2015 г.), XV Всероссийской конференции и VIII школе молодых ученых «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2015 г.), XVI Всероссийской конференции и IX школе молодых ученых «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение», посвященные 100-летию академика Г. Г. Девятых (Нижний Новгород, 2018 г.), Российской конференции и школе молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных ученых) «ФОТОНИКА 2017» (Новосибирск, 2017 г.), XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2016 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ: 4 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК при министерстве образования и науки Российской Федерации и индексируемых в международной базе данных Scopus и Web of Science; 3 статьи в научных журналах, индексируемых в базе РИНЦ; 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 128 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 127 наименований. В основном тексте диссертационной работы содержится 42 рисунка и 16 таблиц.

Соответствие диссертационной работы паспорту специальности

Диссертационная работа по цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 2 («Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами») и п. 5 («Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы») паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А. Н. Моисееву за помощь в постановке цели и задач исследования и за ценные советы на всех этапах выполнения работы, к.х.н. А. В. Чилисову за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов, к.ф.-м.н. М. Н. Дроздову (ИФМ РАН) за проведение анализов структур методом ВИМС, к.ф.-м.н. В. С. Варавину (ИФП СО РАН) за помощь в проведении измерений времени жизни носителей заряда и обсуждении результатов, к.х.н. А.М. Потапову за проведение анализов структур методом лазерной масс-спектрометрии.

Глава 1. Твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ для ИК-фотоприемных устройств (обзор литературы)

1.1 Физико-химические свойства твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Теллурид кадмия-ртути ($\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, КРТ) – тройной твердый раствор двух бинарных соединений CdTe и HgTe , которые кристаллизуются в кубической сингонии со структурой цинковой обманки (пространственная группа $F\bar{4}3m$). Структура цинковой обманки представляет собой две взаимопроникающие гранецентрированные кубические подрешетки. Первая подрешетка состоит из атомов Te , окруженных четырьмя ближайшими соседями второй подрешетки, состоящей из случайно распределенных атомов Cd и Hg [1]. На рис. 1.1 представлена элементарная ячейка кристалла КРТ. Как известно, структура цинковой обманки геометрически сходна со структурой алмаза. Отличие заключается в присутствии в структуре разных атомов, что обуславливает наличие неполярных (наряду с полярными) плоскостей и ионной связи.

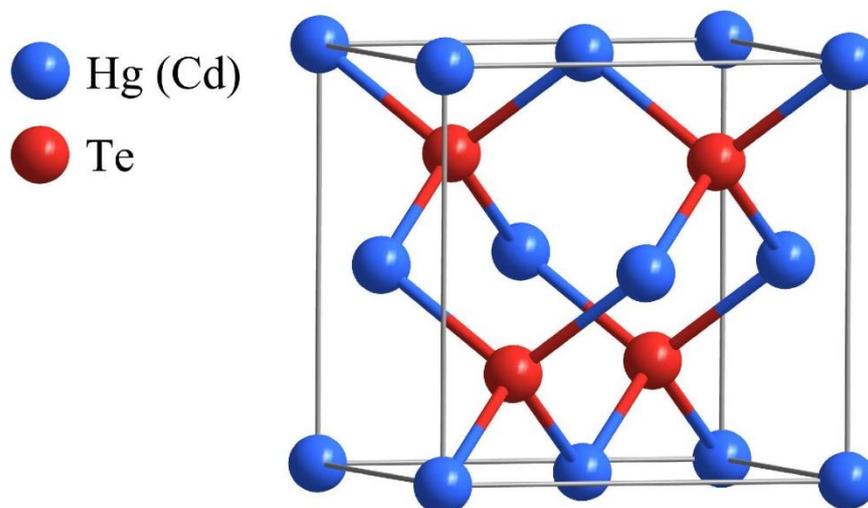


Рис. 1.1. Элементарная ячейка кристалла КРТ.

В 1986 году Вrice обобщил данные более 60 работ по исследованию фазовой диаграммы Cd-Hg-Te [2]. На рис. 1.2 представлена $T-x$ фазовая диаграмма системы CdTe-HgTe . Стоит отметить большое расстояние между кривыми солидуса и ликвидуса, которое приводит к существенной сегрегации CdTe и HgTe

при кристаллизации. Эта особенность является главной проблемой всех методов роста объемных кристаллов КРТ из расплава.

Еще одной проблемой является высокое парциальное давление Hg (рис. 1.3), которое затрудняет контроль стехиометрии расплава (и как следствие, кристалла) во время роста. Кривые на рис. 1.3 – парциальные давления Hg для твердых растворов КРТ различного состава, где твердый раствор находится в равновесии с газовой фазой. Например, при $x=0.2$ и $1000/T=1.2$, КРТ существует в диапазоне $P_{\text{Hg}} \approx 0.55\text{--}15$ атм, а при $x=0.8$ и $1000/T=1.2$ в диапазоне $P_{\text{Hg}} \approx 0.15\text{--}17$ атм. То есть, изменяя P_{Hg} можно управлять концентрацией собственных дефектов и электрофизическими параметрами КРТ.

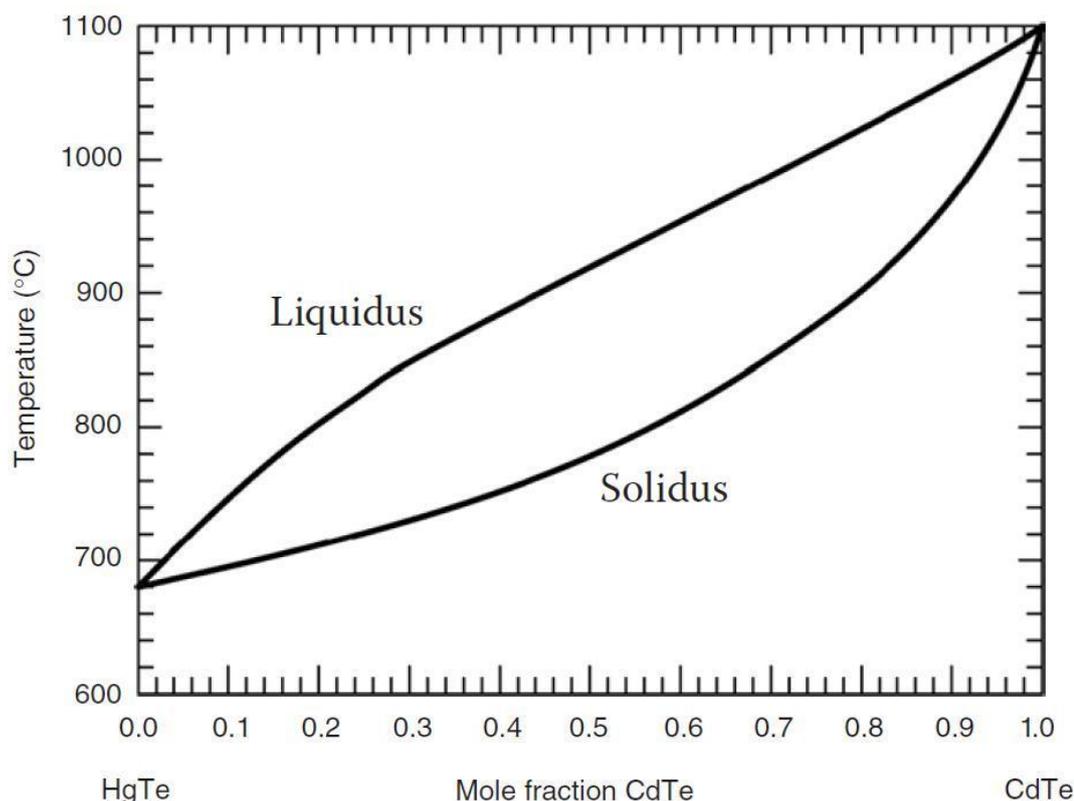


Рис. 1.2. T - x фазовая диаграмма системы CdTe–HgTe [3].

Свойства $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ меняются непрерывно в зависимости от состава. В таблице 1.1 представлены основные свойства HgTe, CdTe, а также некоторых составов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

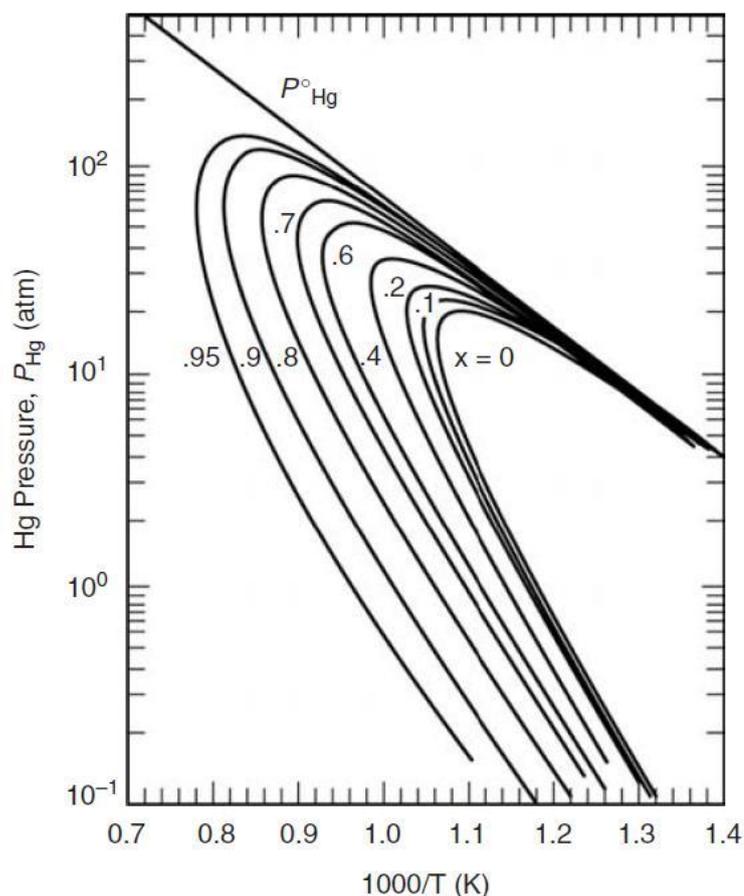


Рис. 1.3. P – T диаграмма для $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [3].

Известно, что граничная длина волны фотодетектора зависит от ширины запрещенной зоны (E_g), которая в КРТ является функцией состава и температуры, и определяется следующим выражением [4]:

$$E_g = -0.302 + 1.93x - 0.81x^2 + 0.832x^3 + 5.35 \cdot 10^{-4} (1 - 2x) T \quad (1.1)$$

Поскольку в системе CdTe-HgTe образуется непрерывный ряд твердых растворов, то за счет изменения состава можно получить материал, фоточувствительный в спектральном диапазоне от 1 до 30 мкм. Следствием прямозонности материала является большой коэффициент оптического поглощения и высокая квантовая эффективность. Также важным свойством является слабое изменение параметра решетки в зависимости от состава ($\Delta a_0 \sim 0,3\%$), что позволяет выращивать качественные многослойные гетероструктуры со сложным профилем состава по толщине. Возможность получения материала n -типа с низкой концентрацией носителей и высокой подвижностью электронов, а также материала p -типа проводимости с высокой

концентрацией носителей и низкой диэлектрической проницаемостью позволяет изготавливать фоторезисторы, фотодиоды и МДП-структуры. Благоприятные механизмы рекомбинации обуславливают высокое время жизни неосновных носителей заряда, и как следствие, низкие темновые токи и более высокие рабочие температуры фотодетекторов на основе КРТ по сравнению с остальными материалами.

1.2 Основные методы получения $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

В 1959 году Lawson и др. получили и исследовали свойства объемных кристаллов КРТ с $x=0.1$ [6]. Эта работа послужила началом развития технологий выращивания КРТ, которые совершенствуются и в настоящее время.

До конца 70-х годов для получения объемного КРТ использовались метод Бриджмена и его модификации, твердофазная рекристаллизация, метод движущегося растворителя. Однако, склонность системы CdTe-HgTe к сегрегации и переохлаждению, высокое давление паров компонентов (особенно ртути), приводят к образованию макроскопических неоднородностей и сложности контроля стехиометрии кристалла. Низкие скорости роста, хрупкость материала, высокая плотность дефектов (таких как дислокации и малоугловые границы), увеличение площади и усложнение архитектуры детектирующих устройств обусловили развитие эпитаксиальных технологий выращивания КРТ.

Эпитаксиальные технологии имеют ряд существенных преимуществ: в первую очередь, возможность получения тонких монокристаллических слоев (5–15 мкм) на механически прочных подложках площадью до 2–8 дюймов, с резкими профилями состава и легирования по толщине. В настоящее время существуют две основные эпитаксиальные технологии выращивания КРТ: жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) и газофазная эпитаксия (эпитаксия из паров металлоорганических соединений (МОСVD) и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)). Рассмотрим их подробнее.

Таблица 1.1 Свойства HgTe, CdTe, а также некоторых составов $Cd_xHg_{1-x}Te$ [5].

Свойство	HgTe	$Cd_xHg_{1-x}Te$						CdTe
Состав x	0	0.194	0.205	0.225	0.31	0.44	0.62	1.0
Параметр решетки a , Å	6.461	6.464	6.464	6.464	6.465	6.468	6.472	6.481
T , К	77	77	77	77	140	200	250	300
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	-0.261	0.073	0.091	0.123	0.272	0.474	0.749	1.490
Длина волны отсечки λ_{cp} , мкм	–	16.9	13.6	10.1	4.6	2.6	1.7	0.8
Собственная концентрация носителей n_i , см ⁻³	–	$1.9 \cdot 10^{14}$	$5.8 \cdot 10^{13}$	$6.3 \cdot 10^{12}$	$3.7 \cdot 10^{12}$	$7.1 \cdot 10^{11}$	$3.1 \cdot 10^{10}$	$4.1 \cdot 10^5$
Диэлектрическая постоянная	20.0	18.2	18.1	17.9	17.1	15.9	14.2	10.6
Показатель преломления n	3.79	3.58	3.57	3.54	3.44	3.29	3.06	2.68
Электронная подвижность μ_e , см ² /В·с	$1.6 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	10^5	–	–	–	1050
Дырочная подвижность μ_{hh} , см ² /В·с	–	450	450	450	–	–	–	100

1.2.1 Жидкофазная эпитаксия

В 1979 году Harman сообщил о первом синтезе монокристаллических пленок КРТ с $x=0.443$ на подложках CdTeSe методом жидкофазной эпитаксии из Те-обогащенного раствора [7]. В настоящее время рост КРТ методом жидкофазной эпитаксии осуществляется преимущественно из Hg-обогащенного раствора. Характерные температуры роста лежат в диапазоне 400–500 °С. Основными достоинствами метода являются дешевое и легкое в обращении оборудование, высокие скорости роста (до 60 мкм/ч) и кристаллическое совершенство слоев (величина полуширины кривой качания рентгеновской дифракции, FWHM 25–40 arcsec), низкие плотность дислокаций (до 10^4 – 10^5 см⁻²) и уровень фонового легирования ($<10^{15}$ см⁻³) [8]. В тоже время метод ограничен в выборе подложек (в основном это CdTe и CdZnTe). Главным недостатком являются высокие температуры роста, которые затрудняют (или делают невозможным) получение многослойных структур с резкими гетеропереходами, что в настоящее время является необходимым условием для создания ИК-детекторов 3-го поколения.

1.2.2 Молекулярно-лучевая эпитаксия

Первое сообщение о росте КРТ на подложках CdTe методом МЛЭ сделали Faurie и Million в 1981 году [9]. В настоящее время МЛЭ КРТ является наиболее распространенной среди методов газофазной эпитаксии и развивается в таких странах, как США, Франция, Россия, Китай, Израиль и др.

По сравнению с жидкофазной эпитаксией, молекулярно-лучевая эпитаксия КРТ может проходить на альтернативных подложках, таких как GaAs, Si, Al₂O₃, Ge, InSb, GaSb. Однако, плотность дислокаций в КРТ на таких подложках в среднем на два порядка выше (10^6 – 10^7 см⁻²), чем ЖФЭ-слоев на CdZnTe [10–12]. Отдельного упоминания заслуживает МЛЭ КРТ на Si. На базе таких структур созданы матрицы большого формата (число элементов 1024×1024, 2000×512) с высокими рабочими характеристиками [13, 14]. Одним из главных достоинств МЛЭ являются низкие температуры роста (185–200 °С) и возможность

контролировать параметры слоев (толщину, состав) непосредственно во время роста, что позволяет получать структуры с квантовыми ямами и сложнейшими профилями состава и легирования. Также к достоинствам метода можно отнести хорошую морфологию поверхности, высокое кристаллическое совершенство и однородность состава слоев. К недостаткам метода относятся небольшие скорости роста (до 3 мкм/ч), дорогостоящее и сложное в обращении оборудование.

1.2.3 Химическое осаждение из паров металлоорганических соединений

О слоях КРТ, выращенных МOCVD методом, впервые в 1981 году сообщили Irvine и Mullin [15]. Рост пленок осуществляли при атмосферном давлении в горизонтальном реакторе при $T=410\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве реагентов использовали ДЭТ, ДМК и элементарную ртуть, которые доставлялись в реактор потоком водорода. В работе была реализована DAG (direct alloy growth) разновидность МOCVD метода – т.е. все реагенты подавались в реактор одновременно. Однако такая реализация метода затрудняла получение нужного состава слоев вследствие сильной и сложной зависимости его от условий осаждения. Значительный прорыв произошел, когда те же авторы предложили другой вариант МOCVD метода. Это так называемый IMP (interdiffused multilayer process) процесс [16]. В данном случае рост КРТ осуществляется за счет осаждения тонких слоев бинарных CdTe и HgTe суммарной толщиной 0.1–0.2 мкм, и их последующей взаимодиффузией при температуре роста. Это позволило легко решить проблему с выращиванием необходимого состава слоев, который задается соотношением толщин бинарных соединений (времен их осаждения).

Как и в случае МЛЭ, в МOCVD методе используется большой выбор гетероподложек для эпитаксии (GaAs, Si, CdZnTe, CdTe, Ge, InSb, сапфир). Характерные температуры роста для данного метода находятся в диапазоне 230–410 °С и определяются исходным набором МОС [15, 17–21]. Использование фотостимулированного и плазмостимулированного распада МОС позволяет снизить температуру роста до 150 и 135 °С соответственно [22, 23]. Метод позволяет получать многослойные гетероструктуры с разнообразной

архитектурой и профилем легирования, с хорошей морфологией поверхности и однородностью состава слоев. Он позволяет проводить отжиг структур и наносить пассивирующее покрытие в едином ростовом цикле. В методе MOCVD, так же как в МЛЭ, имеется возможность мониторинга различных параметров процесса роста (толщины слоев и концентрации прекурсоров с помощью эллипсометрии и лазерной рефлектометрии, соответственно) [24]. За счет варьирования технологических параметров можно эффективно управлять скоростью роста (обычно до 8 мкм/ч) и свойствами слоев. Все это позволяет изготавливать матрицы большой площади и детекторы на их основе с высокими рабочими параметрами [3, 25–30]. Одним из главных недостатков метода является токсичность исходных прекурсоров.

1.3 Собственные точечные дефекты в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и CdTe

Электрофизические свойства КРТ определяются дефектами кристаллической решетки, а также неконтролируемыми примесями. В первую очередь, это вакансии катионной и анионной подрешеток, антиструктурные и межузельные атомы, а также комплексы этих дефектов друг с другом или примесными атомами. Интерес к КРТ, как перспективному материалу для ИК-детекторов, стимулировал проведение исследований по изучению структуры этих дефектов [31–39]. Данные исследования включали в себя изучение температурных зависимостей концентрации носителей заряда в образцах КРТ, отожженных при различной температуре и давлении ртути. На основании полученных данных с использованием соответствующих теоретических моделей были определены важнейшие собственные дефекты КРТ и их концентрации. В таблице 1.2 представлены значения энергии образования и ионизированное состояние собственных точечных дефектов КРТ. Прежде всего, это двухзарядные вакансии ртути, проявляющие акцепторные свойства. Также важными типами дефектов являются межузельная ртуть и антиструктурный теллур, проявляющие донорные свойства. Концентрация дефектов, связанных с кадмием, существенно ниже из-за значительно большей энергии связи Cd-Te .

На рис. 1.4 представлены расчетные концентрации собственных точечных дефектов как функция парциального давления ртути. Электрофизические свойства КРТ будут определяться соотношением дефектов и варьироваться в зависимости от условий (температуры и давления ртути) получения и послеростового отжига. Согласно расчетам, при $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ V_{Hg} являются преобладающим типом дефектов и всегда определяют проводимость p -типа. При $T=185\text{ }^\circ\text{C}$ КРТ также должен иметь p -тип проводимости (обусловленный V_{Hg}) с концентрацией дырок $\sim 10^{15}\text{ см}^{-3}$.

Экспериментально показано, что объемный и ЖФЭ КРТ (выращиваются в равновесных условиях), после роста имеют p -тип проводимости с концентрацией дырок $\geq 10^{17}\text{ см}^{-3}$ [40, 41]. Для МЛЭ сообщается о получении КРТ с $x=0.2-0.3$ p -типа с концентрацией дырок $< 10^{16}\text{ см}^{-3}$ [42], а также КРТ с $x=0.3-0.4$ n -типа с концентрацией электронов $(5-10)\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ непосредственно после роста [43]. В случае МOCVD метода сообщается о получении материала n -типа с $x=0.2$ и концентрацией электронов $(1-5)\cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$ [44]. Также получен материал p -типа с $x=0.4$ и концентрацией дырок $(1-3)\cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ [45], с $x=0.22-0.32$ и концентрацией дырок $(2-15)\cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ [46]. Для снижения концентрации вакансий ртути проводят дополнительный послеростовой отжиг (обычно $T\leq 300\text{ }^\circ\text{C}$) в парах ртути. Это позволяет получать КРТ n -типа проводимости с концентрацией электронов в диапазоне $(1-15)\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$. Предполагается, что такой тип дефектов, как Te_{Hg} (антиструктурный теллур), может являться остаточным донором и быть ответственным за получение материала n -типа проводимости. Также эти дефекты могут образовывать комплексы с вакансиями ртути ($V_{Hg}-Te_{Hg}$). Хотя эти комплексы электронейтральны, они могут создавать глубокие уровни в запрещенной зоне, которые являются центрами рекомбинации [38, 47]. Эти центры снижают время жизни неосновных носителей заряда, что обуславливает высокие шумы и темновой ток и тем самым ограничивают параметры детекторов.

Поведение собственных дефектов в CdTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ аналогично. Значения энергии образования нейтральных точечных дефектов в CdTe по данным работы [48] представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.2. Энергия образования и ионизированное состояние собственных точечных дефектов в КРТ [3, 37].

Тип дефекта	Ионизированное состояние	Энергия образования нейтрального дефекта, эВ	Энергия образования ионизированного состояния, эВ
V_{Hg}	Двойной акцептор	2.09	$a1=0$ $a2=0.2$
V_{Te}	Мелкий донор	1.47	$d1=0.65$ $d2=1.05$
Te_{Hg}	Мелкий донор	3.12	$d1=0.2$ $d2=0.5$
Hg_{Te}	Глубокий акцептор	0.46	–
$Te_i - Te_{Hg}$	Мелкий донор	3.38	–
$Te_i - Te_{Te}$	Мелкий донор	3.37	–
$Hg_i - Hg_{Hg}$	Мелкий донор	1.21	–
$Hg_i - Hg_{Te}$	Мелкий донор	1.12	–

$a1, d1$ и $a2, d2$ – соответственно, одно- и двухзарядное состояния ионизации.

Таблица 1. 3. Энергия образования нейтральных точечных дефектов в CdTe [48].

Тип дефекта	Энергия образования нейтрального дефекта, эВ	Тип дефекта	Энергия образования нейтрального дефекта, эВ
V_{Cd}	2.67	Cd_{Te}	3.92
V_{Te}	3.24	Te_{Cd}	3.70
Te_i^a	3.52	Cd_i^a	2.26
Te_i^c	3.41	Cd_i^c	2.04

a и c – междуузлие, окруженное анионами и катионами, соответственно.

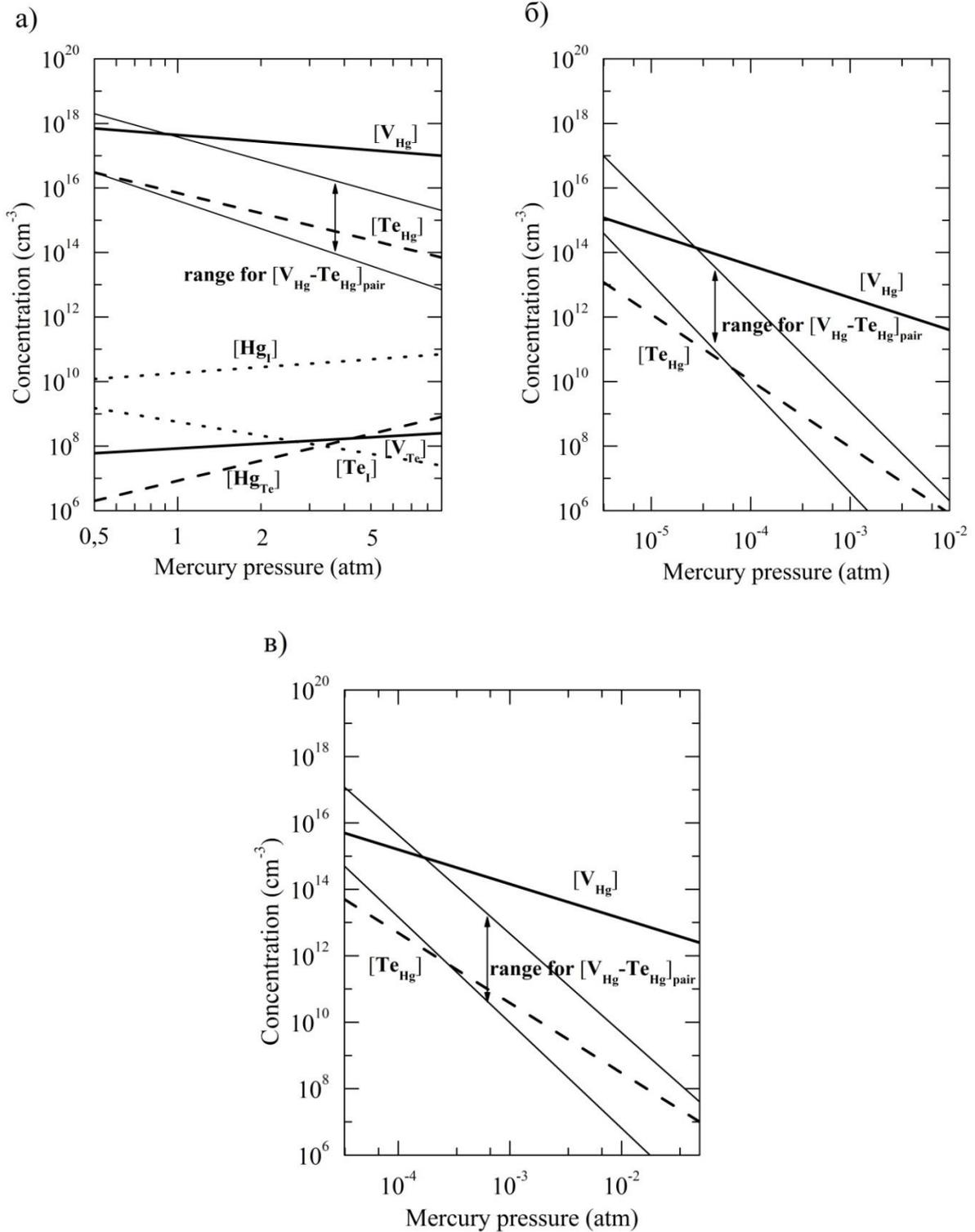


Рис. 1.4. Концентрация собственных точечных дефектов в КРТ с $x=0.2$ в зависимости от давления паров ртути при: а). 500 °С (соответствует температуре роста в методе ЖФЭ), б). 185 °С (соответствует температуре роста в методе МЛЭ), в). 220 °С (характерная температура для отжига в насыщенных парах ртути) [38]. Range for $[V_{\text{Hg}}-Te_{\text{Hg}}]_{\text{pair}}$ – область концентрации комплексов $V_{\text{Hg}}-Te_{\text{Hg}}$.

1.4 Электрическое поведение примесей в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Поскольку свойства КРТ определяются не только дефектами кристаллической структуры, но и фоновыми примесями, то параллельно с исследованием структуры собственных точечных дефектов проходило исследование поведения примесей в КРТ. Все примеси можно разделить на две группы: фоновые и легирующие. К первой группе относятся примеси, введенные в материал непреднамеренно (например, примеси содержащиеся в исходных реагентах для синтеза). Ко второй группе относятся примеси, введенные в материал преднамеренно (для изменения его свойств). Таким образом, изучение поведения примесей в КРТ важно, потому что: 1) позволяет правильно интерпретировать свойства нелегированного КРТ; 2) является неотъемлемой частью современной технологии КРТ, где требуется материал с примесной проводимостью *p*- либо *n*-типа.

Электрическое поведение примеси в КРТ зависит от того, в какое место кристаллической решетки она встраивается. Это могут быть узлы катионной или анионной подрешеток, а также междоузлия. Первое масштабное изучение поведения примесей в объемном КРТ представили в 1977 году Johnson и Schmit [49]. Добавление примесей в КРТ осуществлялось путем диффузии при 300 и 650 °С. Далее проводилось сравнение электрофизических параметров легированного и нелегированного материала. На основании проведенных экспериментов было показано, что:

- 1) Li, Cu, Ag, Au являются быстро диффундирующими акцепторами, занимающие места в катионной подрешетке;
- 2) Ga, In (диффундируют быстро) и Al, Si (диффундируют медленно) проявляют донорные свойства, занимая катионную подрешетку;
- 3) Sn электрически неактивно;
- 4) P, As и Br медленно диффундирующие акцепторы и донор соответственно, встраиваются в анионную подрешетку.

В 1988 году Carper и др. представили аналогичные результаты исследований по поведению примесей в КРТ с $0.1 < x < 0.5$, выращенном

модифицированным методом Бриджмена [50]. Элементы Cu, Ag, Au – акцепторы, а Al, In – доноры в катионной подрешетке. Мышьяк и сурьма являлись акцепторами при росте в избытке Hg, и были электрически неактивными при росте в избытке Te. Висмут также был электрически неактивен при росте в избытке Te. Хлор проявлял донорные свойства при росте в избытке Hg, и был электрически неактивен при росте в избытке Te.

Систематическое исследование поведения примесей I–VI групп периодической системы в эпитаксиальном КРТ, выращенном методом ЖФЭ из Hg-обогащенного раствора представил Kalisher в 1984 году [51]. Легирование осуществлялось путем добавления навесок соответствующих примесей в 2.5 кг Hg-обогащенного расплава. Элементы Cu, Ag, Au, Al, Ga, In, Tl, As, Sb показали аналогичное поведение, как и в случае объемного материала. Цинк являлся электрически неактивным, а Ge проявлял донорные свойства. В случае Sn и Mn наблюдались противоречивые результаты. Однако, наиболее вероятно, что оба элемента проявляют донорные свойства.

Первые результаты по исследованию поведения примесей в эпитаксиальных слоях КРТ, выращенных МOCVD методом, представлены в работах [52–56]. Установлено, что Ga, In и Al проявляют донорные свойства. Однако, последний имеет низкую степень электрической активации. Элементы P, As, Sb проявляют акцепторные, а I донорные свойства при росте в избытке кадмийсодержащего компонента. В работах [57, 58] показано, что As и I проявляют акцепторные и донорные свойства соответственно, также при росте в избытке теллурсодержащего МОС.

Исследование поведения примесей в МЛЭ КРТ проводилось в работах [59–62]. Элементы Li, Ag и In, Si показали стандартное поведение и являлись акцепторами и донорами соответственно. По данным [61], As и Sb ведут себя как стабильные доноры даже после отжига при $T \sim 250$ °C в отсутствии паров ртути. В [62] показано, что As является стабильным акцептором (после отжига в насыщенных парах ртути).

В таблице 1.4 представлено ожидаемое и действительное электрическое поведение 27 элементов в объемном и эпитаксиальном КРТ [63]. На основании экспериментальных данных можно сказать, что элементы I, IIIA и IVA групп являются акцепторами и донорами соответственно, при встраивании в катионную подрешетку. Элементы VA группы – акцепторы в анионной подрешетке и доноры в катионной подрешетке. Элементы VIIA группы – доноры в анионной подрешетке.

В настоящее время для получения КРТ *n*-типа проводимости в методах ЖФЭ и МЛЭ используют легирование индием [64, 65]. В случае MOCVD метода при использовании In имеет место “эффект памяти” аппаратуры, что делает невозможным контролируемое и воспроизводимое легирование *n*-типа. Поэтому в качестве альтернативной примеси в MOCVD методе используется йод [58, 66–68]. Для получения КРТ *p*-типа проводимости во всех трех эпитаксиальных методах используют легирование элементами VA группы, поскольку элементы I группы являются быстро диффундирующими акцепторами, что затрудняет получение структур с резким профилем распределения примеси. Наиболее широко используемой примесью среди элементов VA группы является As [57, 58, 64, 69–71]. Однако, из-за амфотерного поведения, легирование As представляет значительную проблему для различных методов выращивания КРТ. Прежде всего, для метода МЛЭ (а также при ионной имплантации примеси), где для активации As необходим высокотемпературный (~400 °C) отжиг [64, 69, 70].

Материал (КРТ), не прошедший стадии дополнительного высокотемпературного (или активационного) или низкотемпературного (или компенсационного) отжига в парах ртути обычно обозначают как «*as-grown*».

Таблица 1.4. Поведение примесей в КРТ [63].

Примесь	Группа	Ожидаемое поведение	Действительное поведение примесей в различных методах роста						
			SSR (Te)	Ионная имплантация (Te)	ЖФЭ (Hg)	ЖФЭ (Te)	MOVPE (M)	MOVPE (Te)	МЛЭ (Te)
H	IA	A(M)				A			
Li		A(M)	A			A			A
Cu	IB	A(M)	A	A	A	A			A
Ag		A(M)	A	A	A				A
Au		A(M)	A		A				
Zn	IIB	I(M), D(i)		D	I	I			
Hg		I(M), D(i)		D					
B	IIIA	D(M)	D	D		D			
Al		D(M)	D	D	D	D		I/D	D
Ga		D(M)	D		D	D		D	
In		D(M)	D	D	D	D	D	D	D
Tl		D(M)			D				
Si	IVA	D(M), A(T)	D			D?		D	D

Таблица 1.4. продолжение

Ge	IVA	D(M), A(T)	I		D				
Sn		D(M), A(T)	I		D?			D	
Pb		D(M), A(T)	I						
P	VA	A(T)	I/A			I(A)	A	I	
As		A(T)	I/A	I(A)	A	I(A)	A	I	D/A
Sb		A(T)	I		A	I(A)	A	I/D	D
Bi		A(T)				I			D
O	VIA	D(i), I(T)	D			D			
Cr	VIB	I(T)	I						
Mn	VIB	I(T)			D?				
F	VIIA	D(T)		D		D?			
Cl		D(T)	D			D?			
Br		D(T)	D						
I		D(T)	D			D	D	I/D	

М – металлическая подрешетка, Т – анионная подрешетка, i – междоузлия. А – акцептор, D – донор, I – неактивен, I(A) – требует дополнительного высокотемпературного отжига для активации примеси, D/A, I/A, I/D – противоречивые результаты. SSR (Te) – метод твердофазной рекристаллизации в условиях обогащения теллуrom.

1.5 Теоретическое рассмотрение поведения мышьяка в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и CdTe

Как отмечалось выше, мышьяк – амфотерная примесь, и, в зависимости от условий получения КРТ, может проявлять донорные или акцепторные свойства, занимая места в катионной (Hg или Cd) или анионной (Te) подрешетке, соответственно.

Концентрации собственных и образованных мышьяком дефектов в КРТ были рассчитаны в работах [72–74] в диапазоне концентрации мышьяка $5 \cdot 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{18}$ см^{-3} . В таблице 1.5 представлены основные типы дефектов, рассмотренные в данных расчетах. Поскольку связь Cd–Te заметно прочнее связи Hg–Te и количество дефектов, связанных с кадмием в КРТ, значительно меньше, в таблице 1.5 эти дефекты не указаны.

Таблица 1. 5. Собственные и образованные мышьяком точечные дефекты в КРТ, рассмотренные в расчетах [72–74].

Собственные точечные дефекты	$V_{\text{Hg}}, \text{Te}_{\text{Hg}}, \text{Hg}_i, V_{\text{Te}}, \text{Hg}_{\text{Te}}, \text{Te}_i$
Комплексы собственных дефектов	$V_{\text{Hg}}-\text{Te}_{\text{Hg}}$
Дефекты, образованные мышьяком	$As_{\text{Hg}}, As_{\text{Te}}, As_i$
Комплексы дефектов, образованных мышьяком	$As_{\text{Hg}}-As_{\text{Te}}, As_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}, As_{\text{Te}}-\text{Hg}_i, As_{\text{Hg}}-\text{Te}_{\text{Hg}}$

Зависимость концентраций этих дефектов от парциального давления ртути в КРТ с $x=0.2$ и $x=0.3$ показана на рис. 1.5 и рис. 1.6. Из рис. 1.5 видно, что при $T=500$ °С (характерной для метода ЖФЭ) в условиях насыщения ртутью концентрация As_{Te} (акцептор) заметно выше, чем As_{Hg} (донор). В условиях недостатка ртути можно наблюдать обратное явление, при этом большая часть атомов мышьяка связана с катионными вакансиями, $As_{\text{Hg}}-V_{\text{Hg}}$. Концентрация же электрически нейтральных комплексов $As_{\text{Hg}}-As_{\text{Te}}$ на три порядка ниже, чем общая

концентрация мышьяка. Что касается междузельного мышьяка и комплексов $As_{Hg}-V_{Hg}$, $As_{Te}-Hg_i$, $As_{Hg}-Te_{Hg}$, то согласно оценкам их концентрации ниже $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Полученный в таких условиях материал (при недостатке ртути) будет иметь дырочную проводимость, однако из-за самокомпенсации мышьяка и компенсации собственными точечными дефектами концентрация дырок будет находиться на уровне $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при общей концентрации мышьяка $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При $T=185 \text{ }^\circ\text{C}$ (характерной для метода МЛЭ), как показано на рис. 1.6, в условиях обогащения теллуrom атомы мышьяка будут находиться преимущественно в катионной подрешетке, и частично скомпенсированы вакансиями ртути. Выращенный в данных условиях материал будет сильно скомпенсирован, и иметь электронную проводимость с концентрацией $n=10^{14}-10^{15} \text{ см}^{-3}$, много меньшей, чем общая концентрация мышьяка.

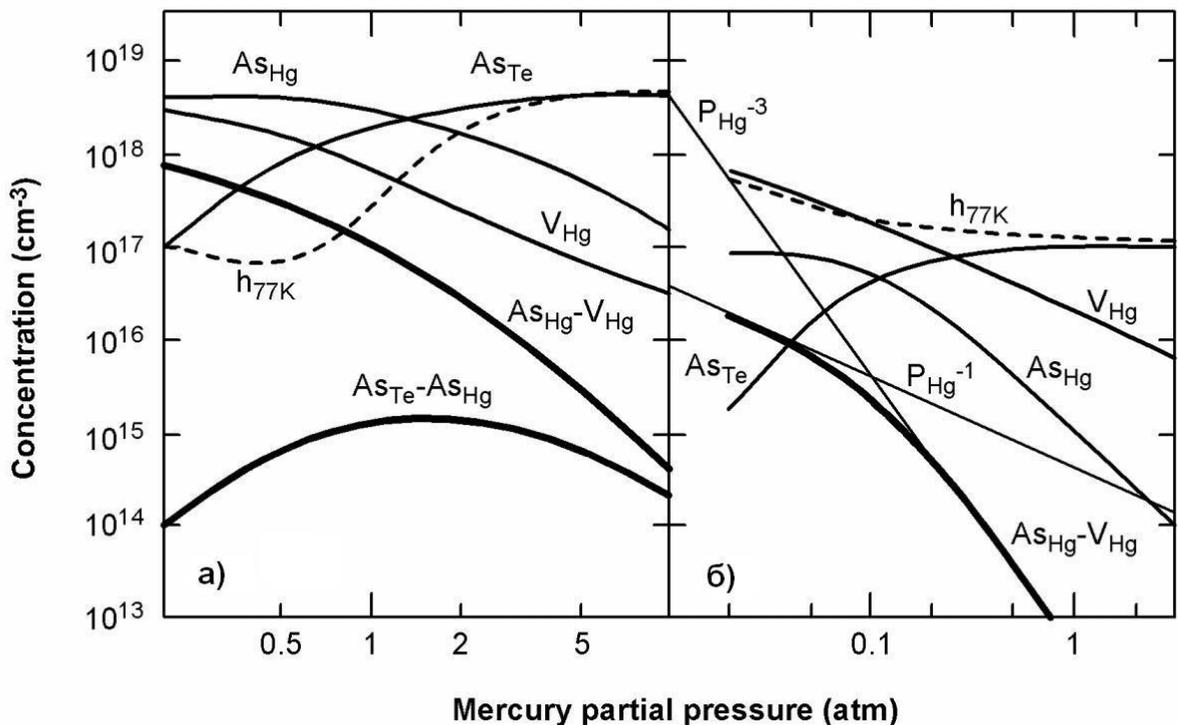


Рис 1. 5. Концентрация дефектов как функция парциального давления ртути в КРТ с $x=0.2$ при концентрации мышьяка: а). $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T=500 \text{ }^\circ\text{C}$, б). $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для активации мышьяка в *as-grown* материале часто необходим отжиг в насыщенных парах ртути [64, 69, 70]. Для описания поведения мышьяка во время отжига было предложено несколько моделей [74, 75], которые подробно рассмотрены в обзоре [76].

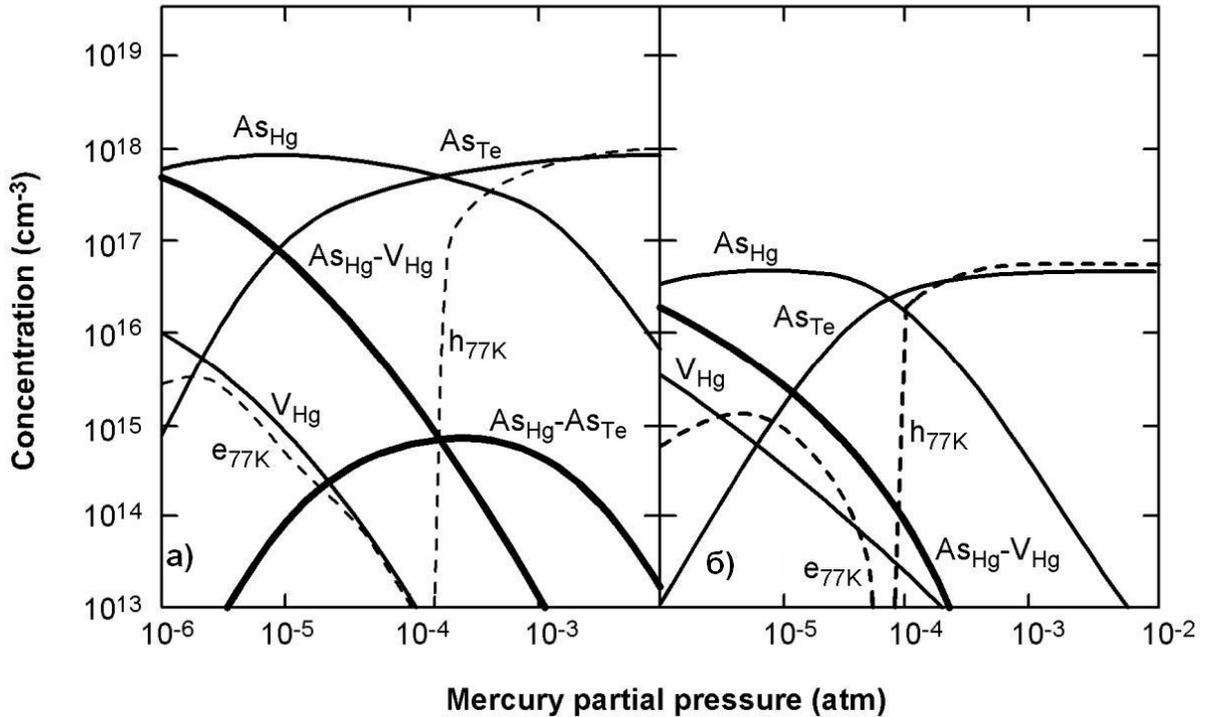
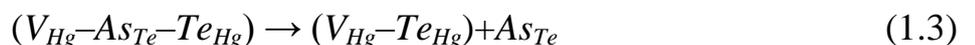
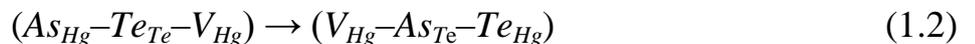
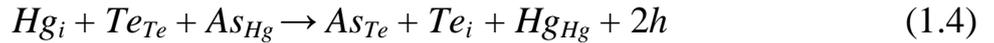


Рис 1. 6. Концентрация дефектов как функция парциального давления ртути в КРТ с $x=0.3$ при $T=185$ °C и концентрации As: а). $1 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} , б). $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} .

Наиболее распространенным вариантом является отжиг при $T \sim 400$ °C с последующим отжигом при $T \sim 220$ °C. В соответствии с работой [74], на первом этапе отжига (высокотемпературная стадия), происходит перенос атомов Te из анионной подрешетки на места в катионной подрешетке с образованием комплексов $V_{Hg}-Te_{Hg}$. В образовавшуюся вакансию в анионной подрешетке переходит атом As. Далее комплексы $V_{Hg}-Te_{Hg}$ диффундируют и аннигилируют. Данный механизм справедлив, если атом As изначально занимал место в катионной подрешетке, и описывается следующими выражениями:



В соответствии с предложенной в [75] моделью, во время отжига происходит образование междоузельной ртути, которая диффундирует в объем КРТ и выбивает атом мышьяка из катионной подрешетки. Далее атом мышьяка занимает место теллура в анионной подрешетке, при этом образуется междоузельный теллур. Затем образовавшийся Te_i диффундирует на поверхность. Данный процесс описывается следующим выражением:



Таким образом, для получения требуемой концентрации дырок необходимо, чтобы мышьяк в процессе роста КРТ занимал “правильные” места (т.е. в узлах анионной подрешетки). Поэтому необходимо проводить процесс осаждения в условиях насыщения ртутью, поскольку избыток теллура обуславливает более высокую степень компенсации примеси. Тем не менее, дополнительные послеростовые отжиги *as-grown* материала также способствуют переводу мышьяка в анионную подрешетку.

Компенсация мышьяка в CdTe может быть обусловлена встраиванием As в междоузлия (As_i), в катионную подрешетку (As_{Cd}), а также образованием комплексов с собственными точечными дефектами, таких как: $V_{Cd}-As_{Cd}$, $V_{Cd}-As_{Te}$. Помимо компенсации собственными точечными дефектами, в процессе роста даже при занятии As правильного места в анионной подрешетке, может происходить изменение конфигурации связей в растущем кристалле, что приводит к появлению нового типа дефекта кристаллической решетки и изменению акцепторных свойств As на донорные. Это так называемое состояние двойной разорванной связи, приводящее к образованию AX-центров (рис. 1.7) [48, 77]. Образование AX-центров происходит за счет разрыва двух связей As–Cd и Te–Cd, при этом образуется одна новая связь As–Te.

На рис. 1.8 представлена зависимость энергии образования дефектов As_{Te} , AX-центров и комплексов $V_{Cd}-As_{Cd}$, $V_{Cd}-As_{Te}$ от положения уровня Ферми по данным работы [78]. Согласно расчетам [78], в зависимости от положения уровня Ферми имеется некоторая точка, в которой энергии образования акцептора As_{Te} и AX-центра равны. Это неизбежно приводит к компенсации мышьяка. Поэтому

считается, что в процессе роста необходимо поддерживать уровень Ферми выше данной точки (например, за счет повышения температуры роста), поскольку это приведет к увеличению энергии образования AX -центров и уменьшению энергии образования акцептора As_{Te} .

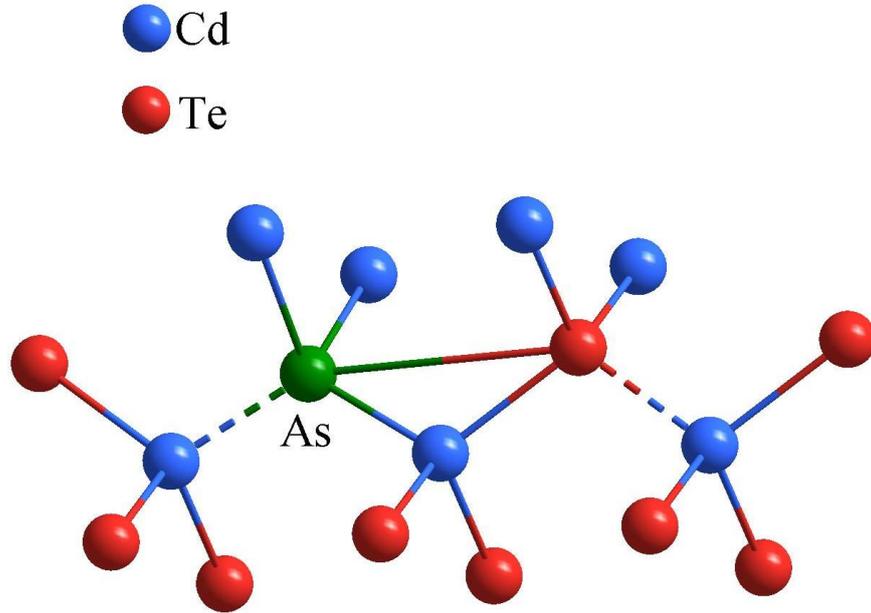


Рис 1.7. Образование AX -центра в $CdTe:As$ [48, 77].

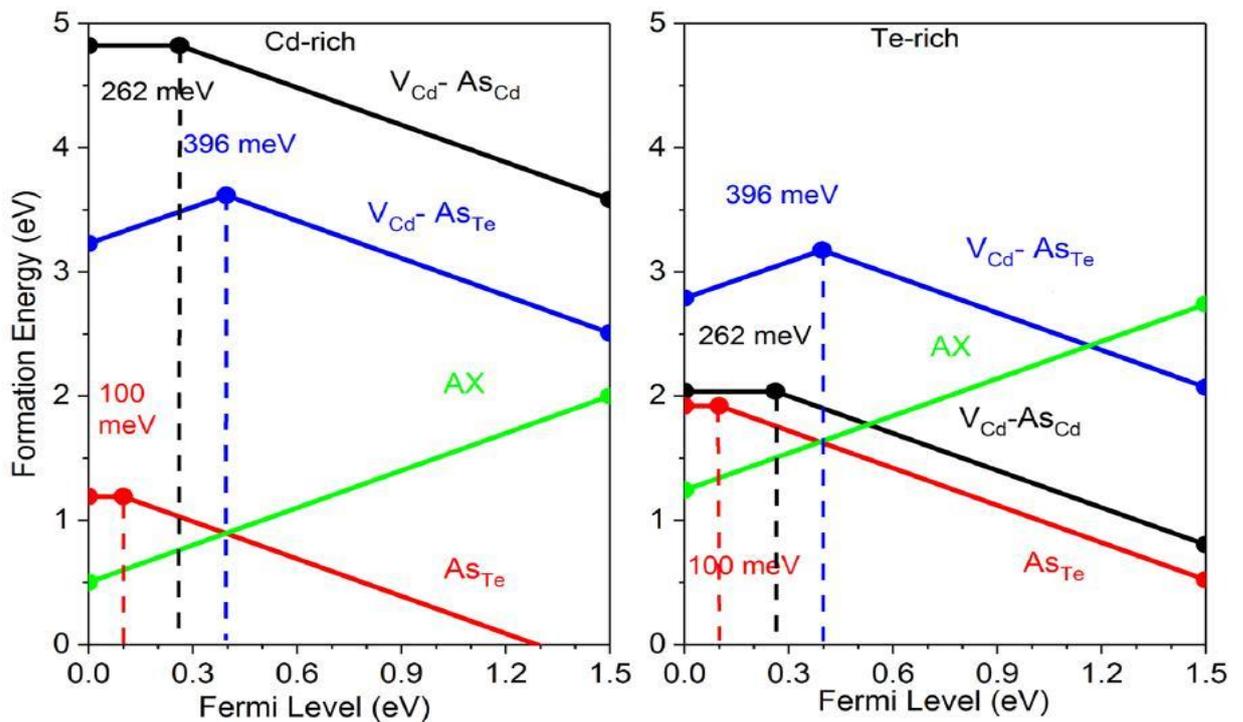


Рис 1.8. Зависимость энергии образования дефектов As_{Te} , AX -центров и комплексов $V_{Cd-As_{Cd}}$, $V_{Cd-As_{Te}}$ от положения уровня Ферми [78].

1.6 Легирование $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ мышьяком в MOCVD-IMP методе

Как было показано выше, электрическая активность примесей в КРТ определяется местом нахождения в кристаллической решетке и зависит от метода и конкретных условий получения материала. В MOCVD-IMP методе легирование мышьяком проводят во время роста подслоя CdTe, поскольку вхождение мышьяка в подслой HgTe незначительно [79]. Для облегчения встраивания мышьяка в анионную подрешетку осаждение подслоя CdTe проводят в избытке кадмия (соотношение Cd/Te изменяется от 1 до 5) [68, 79, 80]. В качестве прекурсора мышьяка в MOCVD методе используется арсин и его органические производные. В таблице 1.6 представлены характеристики прекурсоров мышьяка и данные по их использованию при легировании КРТ.

Хотя использование арсина позволяет получать 100 % электрическую активность мышьяка, высокая токсичность и давление насыщенного пара обуславливают поиск альтернативных прекурсоров для легирования. При использовании триметиларсина и трет-бутиларсина наблюдаются сложности с получением уровней легирования $<10^{16} \text{ см}^{-3}$. Диэтиларсин, имея низкое давление насыщенного пара, обнаруживают низкую степень электрической активации мышьяка.

Согласно данным [81], трет-бутиларсин и фениларсин разлагаются в газовой фазе путем первоначальной потери H_2 . Распад диэтиларсина обусловлен отщеплением этильного радикала [82]. Очевидно, что совместный распад прекурсоров мышьяка с такими соединениями, как диметилкадмий, диизопропилтеллур или диэтилтеллур, будет осложнен влиянием образующихся радикалов и может приводить к встраиванию в слой КРТ комплексов, содержащих связи As–H и As–C. По данным [83], встраивание комплексов As–H в CdTe приводит к электрической деактивации мышьяка. В случае комплексов As–C ожидается, что они будут являться центрами рекомбинации Шокли-Рида-Холла [3].

В настоящее время, для легирования КРТ мышьяком наиболее перспективным считается трис-диметиламиноарсин (ТДМАА или $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$).

Согласно [84], лимитирующей стадией газофазного разложения ТДМАА является гомолиз связи As–N с образованием диметиламинила $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot$. Вероятнее всего, что все три связи As–N в ТДМАА разрушаются и образуется атомарный As. Таким образом, вероятность образования и встраивания комплексов As–H и As–C в КРТ уменьшается. Это позволяет получать до 100% электрически активного мышьяка в слоях КРТ [85]. Время жизни неосновных носителей заряда в структурах, легированных мышьяком из трис-диметиламиноарсина на порядок выше, чем при легировании с использованием других прекурсоров и ограничивается фундаментальными процессами рекомбинации (рис. 1.9) [80]. Одним из недостатков трис-диметиламиноарсина является его взаимодействие с диметилкадмием, что затрудняет контроль состава растущих слоев, особенно при уровне легирования выше $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

В [79, 85, 86] отмечается влияние добавления прекурсоров мышьяка на изменение состава (x) ЭС КРТ. В работе [77] исследовали легирование КРТ мышьяком с использованием AsH_3 . Поток с арсином вводили через трубку с ДМК. МOCVD-IMP рост КРТ проводили на подложки CdTe (111) и (100) из паров ДЭТ, ДИПТ, ДМК и Hg при $T=410^\circ\text{C}$ (ДЭТ) и 350°C (ДИПТ) и общем давлении в реакторе 1 атм. Было отмечено, что присутствие AsH_3 приводило к уменьшению x КРТ на 10% при $x \approx 0.2$, в то время как при $x \approx 0.3$ изменения макросостава практически не наблюдалось. При этом не замечено изменения скорости роста подслоя CdTe, хотя As входил в него. В то же время происходило заметное увеличение скорости осаждения HgTe (примерно в два раза), хотя вхождения мышьяка в подслои HgTe не наблюдали. Подобное изменение состава авторы работы объяснили образованием в газовой фазе аддукта $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}-\text{AsH}_3$, который имеет заметно большую скорость разложения, чем отдельные прекурсоры. Внутри трубки для ввода ДМК и AsH_3 присутствовал налет, в составе которого атомно-абсорбционным анализом обнаружены в эквивалентном соотношении As и Cd.

Влияние легирующего прекурсора на макросостав КРТ отмечалось и ранее. При изучении вхождения индия, мышьяка и сурьмы из InMe_3 , AsMe_3 и SbMe_3 в

ЭС КРТ в МOCVD-IMP процессе было обнаружено значительное увеличение x в случае легирования КРТ из InMe_3 и AsMe_3 и уменьшение x в случае SbMe_3 [87]. Степень изменения x увеличивается с ростом концентрации легирующего прекурсора. Авторами предложено следующее объяснение этому явлению – на стадии роста подслоя HgTe происходит наложение адсорбции ртути и легирующих прекурсоров на поверхности, приводящее к изменению скорости его роста и изменению соотношения толщин CdTe/HgTe и, соответственно, состава (x).

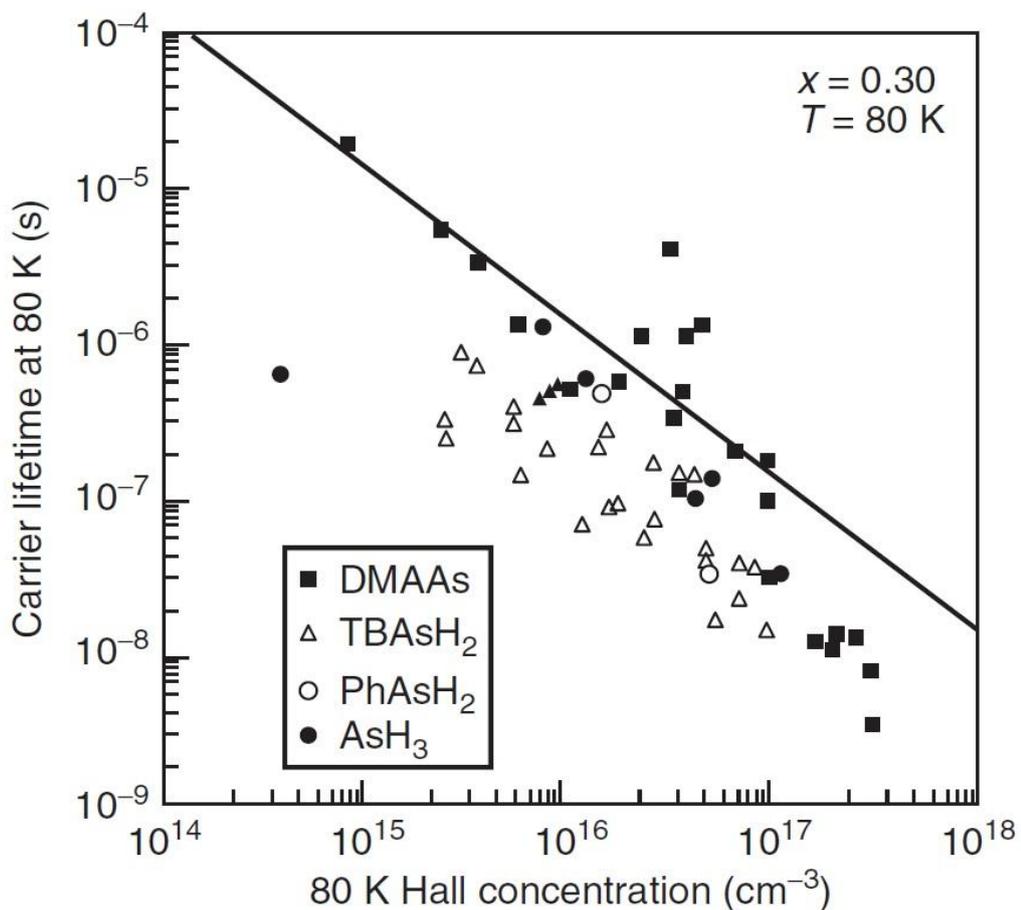


Рис. 1.9. Зависимость времени жизни неосновных носителей от концентрации дырок в слоях КРТ, легированных мышьяком при использовании различных легирующих прекурсоров. Сплошная линия – предел излучательной рекомбинации для КРТ с $x=0.3$ [3, 80].

Таблица 1.6. Характеристики и данные по использованию прекурсоров As при легировании КРТ в MOCVD-IMP методе.

Прекурсор мышьяка	Свойства прекурсора [82, 84, 88–90]		Использование прекурсоров в IMP процессе роста $Cd_xHg_{1-x}Te$						
	Давление пара (20 °C), мм рт.ст.	$T_{50\%}$ пиролиза, °C	$T_{\text{роста}}$ КРТ, °C	Прекурсор Te	Cd/Te	Состав КРТ, x	Диапазон легирования, $см^{-3}$	Доля активации As, %	Ссылка
AsH ₃	~10 атм.	575	360	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te	1.5–7	0.17–0.32	3·10 ¹⁵ –5·10 ¹⁷	100 ^{**} , ¹	[80]
			410	(C ₂ H ₅) ₂ Te	0.8–1.2	0.2–0.3	5·10 ¹⁵ –3·10 ¹⁷	100 [*]	[79]
(CH ₃) ₃ As	226	500	410	(C ₂ H ₅) ₂ Te	1	0.28	4·10 ¹⁶ (по Холлу)	–	[53]
(C ₂ H ₅) ₂ AsH	40	440	<400	(CH ₃) ₂ Te	1.05	0.25–0.3	6·10 ¹⁵ –2·10 ¹⁷	60 [*]	[91]
(CH ₃) ₃ CAsH ₂	147	425	385	(CH ₃) ₂ Te	1.1–2	0.23–0.4	10 ¹⁶ –10 ¹⁸	50 ^{*,***}	[92]
C ₆ H ₅ AsH ₂	2.3	550	365	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te	1.2–1.5	0.2–0.3	10 ¹⁵ –3.5·10 ¹⁷	100 [*]	[93]
[(CH ₃) ₂ N] ₃ As	1.3	350	360	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te	1.5–5	0.23–0.32	5·10 ¹⁵ –5·10 ¹⁷	18–70 ^{*,***}	[71]
			360	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te	1.2–1.5	0.3	10 ¹⁶ –5·10 ¹⁷	15–50 [*] , 100 ^{**} , ²	[85]
			365	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te	1.2–1.5	0.22–0.34	10 ¹⁵ –10 ¹⁸	100 [*]	[94]

as-grown*, **После активационного отжига (1–350/360 °C, 2–415°C+235 °C),*Активационный отжиг не привел к активации As.

В работе [85] исследовали легирование ЭС КРТ мышьяком с использованием ТДМАА в сравнении с $t\text{-BuAsH}_2$. Рост ЭС КРТ на подложки CdZnTe (100) и (211)В при общем давлении 1 атм проводили из паров ДИПТ, ДМК и Hg при $T=360\text{ }^\circ\text{C}$ и соотношении ДМК/ДИПТ=1–1.5. Авторами отмечено небольшое изменение состава ЭС КРТ при низких концентрациях легирующего прекурсора в газовой фазе (уровень легирования КРТ $\leq 1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$). Однако увеличение концентрации ТДМАА в газовой фазе приводило к увеличению x , что опять же объяснялось образованием аддукта между частично разложившимся ТДМАА и ДМК. Более подробного объяснения не приводится.

Более детально данная проблема рассмотрена в работе [86], где исследовали легирование КРТ из AsH_3 и ТДМАА во время роста на подложках GaAs (111)В, (211)В из паров ДИПТ, ДМК и Hg на стадии осаждения подслоя CdTe (общее давление в реакторе 0.5 атм). Соотношение ДМК/ДИПТ изменялось в диапазоне от 1 до 5. Увеличение концентрации AsH_3 до 12 ppm в газовой фазе приводило к увеличению скорости осаждения подслоя CdTe более чем в 2 раза и, соответственно, увеличению x , практически не меняя скорости роста HgTe. Аналогичный эффект наблюдался, когда вместо AsH_3 использовали ТДМАА. При этом скорость роста подслоя CdTe увеличивалась в 2 раза при меньшей, относительно AsH_3 , концентрации ТДМАА в газовой фазе. В то же время не было выявлено значительного влияния добавления легирующего прекурсора на скорость роста подслоя HgTe (наблюдалось уменьшение на 10-25%).

Можно видеть, что хотя проблемой легирования КРТ мышьяком с использованием различных прекурсоров занимаются достаточно давно и ей посвящено много работ, полученные данные зачастую противоречивы и в литературе нет однозначного объяснения влияния добавления прекурсоров As на макросостав КРТ, что, видимо, обусловлено как различием в условиях осаждения, так и в конструкции эпитаксиальных реакторов.

Постановка цели и задач для исследований

Из данных, представленных в литературном обзоре, можно сделать следующие заключения:

1. В настоящее время твердый раствор теллурида кадмия-ртути (КРТ) представляет собой достаточно изученное соединение, обладающее уникальными свойствами, что обуславливает широкий научный и практический интерес к данному материалу.
2. Переход от объемного КРТ к эпитаксиальным слоям (методы МOCVD, ЖФЭ и МЛЭ), позволил получать материал на механически прочных подложках большой площади, с резкими профилями состава и легирования для ИК-детекторов с усложненной архитектурой. МOCVD КРТ по своим параметрам не уступает, а в некоторых случаях превосходит КРТ, выращенный методами ЖФЭ и МЛЭ.
3. Свойства нелегированного КРТ определяются дефектами кристаллической структуры, среди которых доминируют вакансии ртути, которые определяют проводимость p -типа, а также фоновые донорные примеси (n -тип), и зависят от метода и конкретных условий получения. Антиструктурный теллур, наряду с фоновыми донорными примесями, может быть ответственен за получение КРТ n -типа проводимости.
4. Широкий круг исследований электрофизических свойств легированного КРТ, выращенного различными методами, позволил: а) установить электрическое поведение большого числа примесей в КРТ в зависимости от занимаемого места в кристаллической решетке; б) подобрать акцепторные (мышьяк) и донорные (индий, йод) примеси, которые в основном используются для получения КРТ p - и n -типа проводимости в настоящее время.
5. Легирование КРТ донорами хорошо отработано и не представляет проблем для различных методов роста. Для получения КРТ p -типа используется преимущественно мышьяк, однако сохраняются заметные трудности в достижении требуемого уровня легирования, в первую очередь для методов ЖФЭ и МЛЭ.
6. В МOCVD методе для легирования КРТ мышьяком в настоящее время используется преимущественно ТДМАА. Это обусловлено отсутствием связей As–C и As–H в этом соединении (в КРТ они могут создавать с собственными

дефектами комплексы – эффективные центры рекомбинации) и большой вероятностью образования атомарного мышьяка в процессе легирования, что приводит к получению высокой доли электрически активного мышьяка после роста. Однако, несмотря на большой объем исследований, представленных в литературе, большая их часть посвящена получению и изучению свойств узкозонного материала ($x=0.2-0.3$). При этом сведения о свойствах легированного мышьяком $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x\sim 0.4$, полученного различными методами, в том числе, и МOCVD, в литературе крайне ограничены. Также до конца остается неясным механизм легирования мышьяком при использовании ТДМАА в условиях МOCVD-IMP процесса и его влияния на макросостав КРТ. Зачастую сведения противоречивы, что, видимо, обусловлено как различием в условиях осаждения, так и в конструкции используемых эпитаксиальных реакторов. На основании вышеизложенного сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Целью диссертационной работы является изучение влияния условий осаждения ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x\sim 0.4$ на подложках GaAs в МOCVD методе получения на вхождение мышьяка в слои из трис-диметиламиноарсина (ТДМАА, $As[N(CH_3)_2]_3$) и изучение электрофизических свойств полученных слоев.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Изучение закономерностей вхождения мышьяка из ТДМАА при осаждении ЭС CdTe из паров диэтилтеллура (ДЭТ) и диметилкадмия (ДМК) в зависимости от кристаллографической ориентации подложки GaAs, соотношения ДЭТ/ДМК и концентрации ТДМАА в газовой фазе;
2. Изучение влияния условий выращивания на вхождение мышьяка из ТДМАА во время осаждения ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te$ МOCVD-IMP (IMP -interdiffused multilayer process) методом;
3. Изучение влияния мышьяка, введенного в ЭС CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$, на их электрофизические свойства;
4. Изучение влияния низкотемпературных и активационных отжигов на долю электрически активного мышьяка и электрофизические свойства легированных мышьяком ЭС CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Глава 2. Объекты исследования, реактивы, аппаратура, методы получения и исследования (экспериментальная часть)

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись гетероэпитаксиальные структуры CdTe и твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ на подложках из полуизолирующего GaAs кристаллографических ориентаций (310), (100), (111)В, (211)В и (211)А следующих типов: GaAs/CdTe/CdTe:As, GaAs/CdTe/ $Cd_xHg_{1-x}Te$ /CdTe, GaAs/CdTe/ $Cd_xHg_{1-x}Te$:As/CdTe, GaAs/CdTe/ $Cd_xHg_{1-x}Te$ /CdTe:As/CdTe.

2.2 Используемые реактивы

При выполнении исследования для синтеза и легирования гетероэпитаксиальных структур использовали высокочистые металлоорганические соединения (диметилкадмий – ДМК, диэтилтеллур – ДЭТ, диизопропилтеллур – ДИПТ, трис-диметиламиноарсин – ТДМАА) производства ООО “ЭЛМОС” (г. Зеленоград) с содержанием основного компонента по массе не менее 99.999 % (ТУ 2430-008-40363534-07), ртуть марки Р 10-6 (ТУОС 418-6) и водород технический марки А (ГОСТ 3022-80). В таблице 2.1 представлено паспортное содержание примесей в МОС кадмия, теллура и мышьяка по данным метода АЭС–ИСП.

В качестве дополнительных реактивов использовались индий марки Ин0 99.998 % (ГОСТ 10297-94), аргон “Высший сорт” (ГОСТ 10157-79), спирт изопропиловый ОП-1 ОСЧ 11-5 (ТУ 2631-064-44493179-01), метанол технический марки А (ГОСТ 2222-95), бром ХЧ (ГОСТ 4109-79), азот жидкий “1-й сорт” (ГОСТ 9293-74), золотохлористоводородная кислота $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ (ТУ 6–09–2237–76).

Все реактивы, используемые в работе, полностью удовлетворяли цели и задачам исследования.

Таблица 2.1. Содержание примесей в МОС кадмия, теллура и мышьяка по паспортным данным ООО “ЭЛМОС” (метод анализа АЭС-ИСП).

Примесь	Концентрация примесей, ppm wt.			
	ДМК	ДЭГ	ДИПТ	ТДМАА
Ag	<0.5	<0.4	<0.4	<0.4
Al	<0.3	<0.05	<0.05	<0.4
As	<2.0	<0.5	<0.5	–
Au	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5
B	<0.5	<0.4	<0.4	<0.1
Ba	<0.05	<0.1	<0.1	<0.2
Bi	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ca	<0.05	–	–	<0.1
Cd	–	<0.02	<0.02	<0.2
Co	<0.1	<0.4	<0.4	<0.4
Cu	<0.2	<0.05	<0.05	<0.4
Fe	<0.2	<0.1	<0.1	<0.2
Ga	<1.0	<0.3	<0.5	–
Ge	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Hg	<1.0	<0.5	<0.5	<0.5
I	<1.0	<0.1	<0.5	<1.0
In	<1.0	<0.3	<0.5	–
Li	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Mg	<0.05	<0.02	<0.02	<0.1
Mn	<0.1	<0.03	<0.03	<0.2
Mo	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5
Na	<1.0	–	–	<2.0

Таблица 2.2. продолжение

Nb	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni	<0.6	<0.5	<0.5	<1.0
P	<0.2	<0.5	<0.5	<0.5
Pb	<1.0	<0.3	<0.3	<2.0
Pd	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Pt	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Rh	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
S	<1.0	–	–	<2.0
Sb	<0.5	<1.0	<1.0	<1.0
Se	<1.0	–	–	<1.0
Si	<0.06	<0.1	<0.5	<2.0
Sn	<0.05	<0.3	<0.3	<2.0
Te	<3.0	–	–	<0.5
Ti	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
V	<0.05	<0.5	<0.5	<0.5
Y	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Zn	<0.2	<0.2	<0.2	<0.4

2.3 Методика синтеза эпитаксиальных слоев CdTe и Cd_xHg_{1-x}Te

2.3.1 Установка для выращивания ЭС CdTe и Cd_xHg_{1-x}Te

Выращивание эпитаксиальных слоев CdTe и Cd_xHg_{1-x}Te (КРТ) проводили в установке, схема которой представлена на рис. 2.1. Она состоит из газораспределительной системы (включает в себя водородную Pd-очистку, электронные регуляторы расхода газа РРГ-12 с точностью поддержания расхода газа ± 1 %, электромагнитные клапаны и барботеры с МОС), вертикального кварцевого реактора с внутренним источником ртути и системы откачки и утилизации. Кварцевый реактор имеет пять резистивных нагревателей. Внутри реактора на специальном держателе помещается графитовый пьедестал.

Управление температурными режимами работы установки осуществляется с помощью регуляторов МИНИТЕРМ-400.31 и МИНИТЕРМ-500.01 с точностью не хуже $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Установка оснащена системой управления на основе персонального компьютера (не показана на рисунке), которая позволяет проводить процесс осаждения в полностью автоматическом режиме.

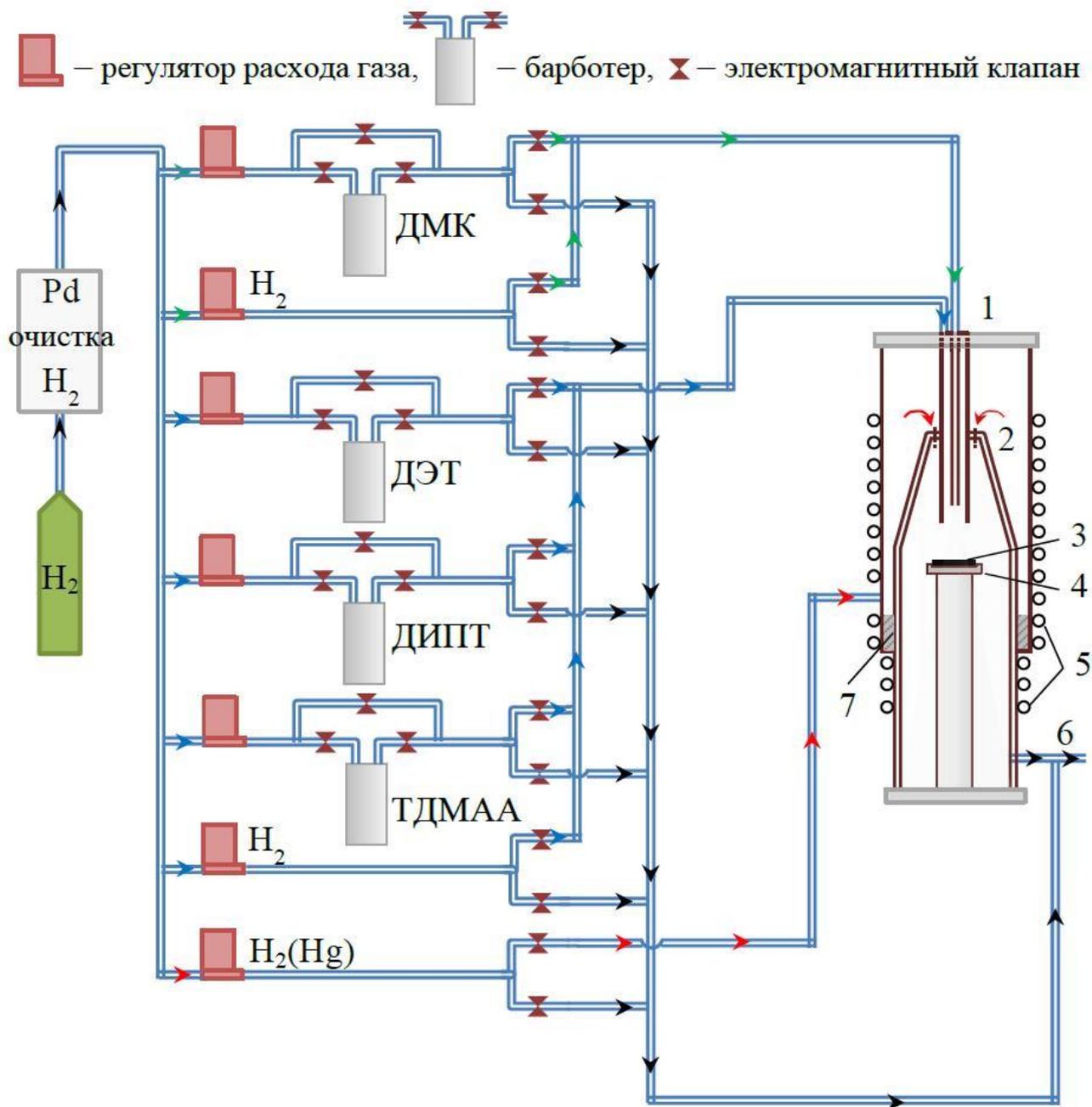


Рис. 2.1. Схема установки для эпитаксии КРТ и CdTe. 1 – ввод исходных реагентов, 2 – конус предраспада МОС, 3 – подложка GaAs, 4 – графитовый пьедестал, 5 – нагреватели, 6 – система откачки и утилизации, 7 – внутренний резервуар с Hg.

2.3.2 Предростовой отжиг подложки

Важным этапом эпитаксиального роста является предварительная подготовка поверхности подложки, которая определяет кристаллическое совершенство, морфологию поверхности и плотность ростовых дефектов эпитаксиальных слоев. В своей работе мы использовали *epi-ready* подложки полуизолирующего GaAs, которые для удаления поверхностного окисного слоя перед осаждением подвергались отжигу при атмосферном давлении водорода. Экспериментально было установлено, что каждая кристаллографическая ориентация имеет свою оптимальную температуру и время отжига. Поэтому были подобраны условия ($T_{\text{отж}}=560\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{отж}}=15\text{ мин}$), позволяющие получать слои сравнимого качества при росте одновременно на нескольких кристаллографических ориентациях.

2.3.3 Выращивание буферного слоя CdTe на подложке GaAs

Следующей стадией процесса роста являлось осаждение буферного (промежуточного) слоя CdTe. Это требуется, во-первых, для уменьшения рассогласования параметров решетки растущего эпитаксиального слоя КРТ и подложки (~14 %), во-вторых, для предотвращения диффузии компонентов подложки (которые являются электрически активными в КРТ и CdTe) в растущий слой. Осаждение буферных слоев CdTe проводили в потоке водорода из паров ДМК и ДЭТ при температуре подложки 350–360 °С, соотношении ДЭТ/ДМК=4.4 на входе в реакционную зону (парциальные давления ДЭТ и ДМК равнялись 24.2 Па и 5.5 Па соответственно) и общем давлении в реакторе 20 кПа. Характерная толщина буферных слоев составляла 2–3 мкм.

2.3.4 Легирование эпитаксиальных слоев CdTe

Легирование ЭС CdTe проводили во время процесса осаждения. Условия осаждения ЭС CdTe во время легирования были идентичны условиям во время роста буферного слоя. Соотношение ДЭТ/ДМК на входе в реакционную зону изменялось от 0.5 до 6.2 ($P_{\text{ДМК}}=\text{const}=5.5\text{ Па}$). В качестве легирующего

соединения использовали ТДМАА ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{As}$). Величина потока ТДМАА изменялась в диапазоне от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин.

2.3.5 Послойный рост и легирование эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

В работе реализована IMP методика осаждения эпитаксиальных слоев КРТ. Выращивание ЭС КРТ проводили путем нанесения тонких чередующихся слоев CdTe и HgTe (50–150 нм) при температуре подложки 350–360 °С и общем давлении в реакторе 20 кПа. Температура резервуара с ртутью составляла 200–230 °С (равновесное давление ртути 2–6 кПа), что соответствует обычно используемому интервалу для МOCVD метода [21, 73]. Осаждение подслоев CdTe проводили из паров ДМК и ДЭТ при постоянном парциальном давлении ДМК 5.5 Па. Парциальное давление ДЭТ изменялось от 5.5 до 24.2 Па. Таким образом, соотношение ДЭТ/ДМК на входе в реакционную зону для разных процессов изменялось от 1 до 4.4. Осаждение подслоев HgTe проводили из паров ДИПТ и ртути при парциальных давлениях 22 Па и 2–3 кПа соответственно. Легирование ЭС КРТ осуществляли во время роста подслоя CdTe. Величина потока ТДМАА составляла $5 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин.

Состав и толщина КРТ задавалась временем осаждения подслоев CdTe и HgTe по формуле:

$$x = \frac{t_{\text{CdTe}}}{(t_{\text{CdTe}} + t_{\text{HgTe}})} = \frac{\tau_{\text{HgTe}}/\tau_{\text{CdTe}}}{V_{\text{CdTe}}/V_{\text{HgTe}}} + 1^{-1} \quad (2.1)$$

где t_{CdTe} , t_{HgTe} – толщины подслоев CdTe и HgTe; τ_{CdTe} , τ_{HgTe} – время роста подслоев; V_{CdTe} , V_{HgTe} – скорости роста подслоев.

Время осаждения подслоя CdTe было фиксированным. Для управления составом и толщиной ЭС КРТ варьировали только величиной времени осаждения подслоя HgTe.

Между стадиями осаждения подслоев CdTe и HgTe введены стадии продувки реактора ($t=45$ и 30 сек, соответственно) потоком водорода для удаления непрореагировавших МОС и их продуктов из реакционной зоны.

В некоторых процессах после выращивания КРТ на его поверхность наносился пассивирующий слой из CdTe толщиной 0.2–0.5 мкм с целью защиты поверхности КРТ от внешнего воздействия и предотвращения потери атомов ртути из ЭС в атмосферу в процессе хранения образцов. Этот слой также уменьшает количество поверхностных рекомбинационных центров в пленке КРТ.

2.3.6 Послеростовой гомогенизирующий отжиг

За время осаждения ЭС КРТ за счет взаимодиффузии полностью успевает перемешаться только часть осажденных подслоев CdTe и HgTe. Для более полного перемешивания особенно последних подслоев проводили послеростовой гомогенизирующий отжиг структуры в парах ртути (30–40 мин). Температуры пьедестала, источника ртути и остальных зон реактора во время отжига были идентичны температурам при росте КРТ. По окончании гомогенизирующего отжига выключался нагрев всех зон реактора. Затем, после остывания всех зон, реактор заполняли до 1 атм водородом и проводили выгрузку образцов.

2.4 Методика травления слоев

В некоторых случаях при исследовании свойств эпитаксиальных слоев требовалось послойное их удаление, которое осуществляли путем травления структур в 0.1 % растворе брома в метаноле при температуре 298 К. Затем образцы промывали в изопропиловом спирте для удаления с поверхности оставшейся части раствора и продуктов травления и высушивали.

2.5 Методика активационного и низкотемпературного отжига структур в парах ртути

С целью определения доли электрически активного мышьяка проводили активационные и низкотемпературные отжики ЭС КРТ в парах ртути. Для проведения активационных и низкотемпературных отжигов травленные образцы ЭС КРТ загружались в кварцевые ампулы с их последующим вакууммированием. Предварительно в ампулы помещалась ртуть массой ~200 мг. Затем ампулы с

образцами и ртутью загружались в двухзонную печь. На рис. 2.2 представлена схема печи для отжига ЭС КРТ.

Активационные отжиги ЭС КРТ в парах ртути проводили при температуре $T_2=360-400$ °С в течение 0.5–2 ч. Для заполнения вакансий ртути, образующихся во время активационного отжига, проводили низкотемпературный отжиг ЭС КРТ в парах ртути в диапазоне температур $T_2=220-250$ °С в течение 24–170 ч. Для предотвращения конденсации атомов ртути на поверхности образцов и в объеме ампулы температура источника ртути T_1 была на 5–10 °С меньше T_2 .

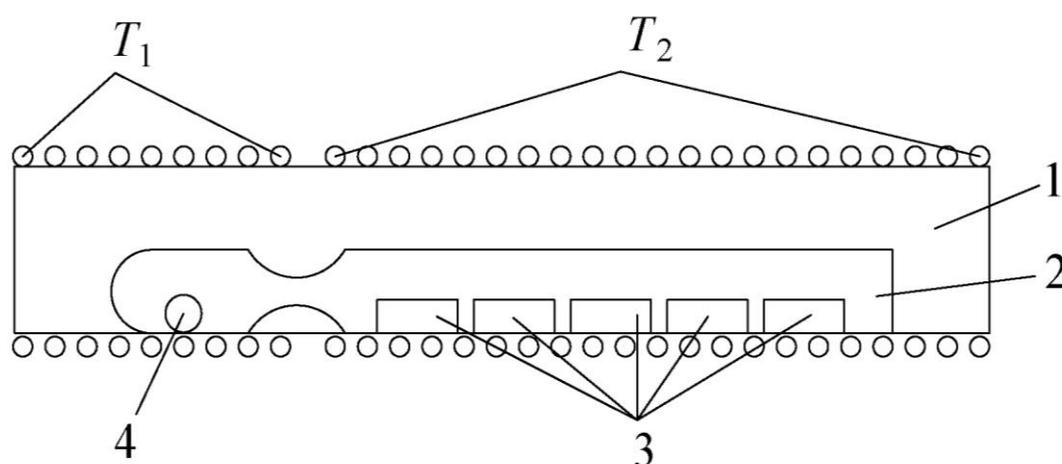


Рис. 2.2. Схема печи для отжига ЭС КРТ. 1 – двухзонная печь (T_1 и T_2 – температурные зоны с источником ртути и ЭС КРТ, соответственно), 2 – вакуумированная кварцевая ампула, 3 – образцы ЭС КРТ, 4 – ртуть.

2.6 Методы исследования

2.6.1 Определение состава и толщины слоев методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры образцов были записаны на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазонах волновых чисел $500-4000$ см^{-1} (для ЭС КРТ) и $500-6000$ см^{-1} (для CdTe) с разрешением 4 см^{-1} при температуре 298 К.

В спектрах ИК-пропускания ЭС CdTe и КРТ наблюдаются интерференционные максимумы и минимумы, которые обусловлены отражением света от границ раздела, например, подложка - буферный слой - ЭС КРТ-пассивирующий слой - атмосфера (рис. 2.3).

Расчет толщины эпитаксиальных слоев проводили по формуле:

$$d = \frac{10\,000}{2 \cdot n \cdot \Delta\omega} \quad (2.2)$$

где d – толщина слоя (мкм), n – показатель преломления слоя, $\Delta\omega$ – расстояние между экстремумами в спектре (см^{-1}). Относительная погрешность определения толщины составляла $\pm 5\%$.

Состав ЭС КРТ определяется из значения длины волны $\omega_{1/2}$, соответствующей половине максимального пропускания. Положение края пропускания в ИК-спектре КРТ (на половине высоты, $\omega_{1/2}$) зависит от ширины запрещенной зоны, которая является функцией состава и температуры, и описывается уравнением (1.1). Рассчитанная по этому уравнению зависимость положения края пропускания (на половине высоты, $\omega_{1/2}$) от состава x ($T=300\text{ К}$) представлена в таблице 2.2. Абсолютная погрешность определения состава x составляла ± 0.002 .

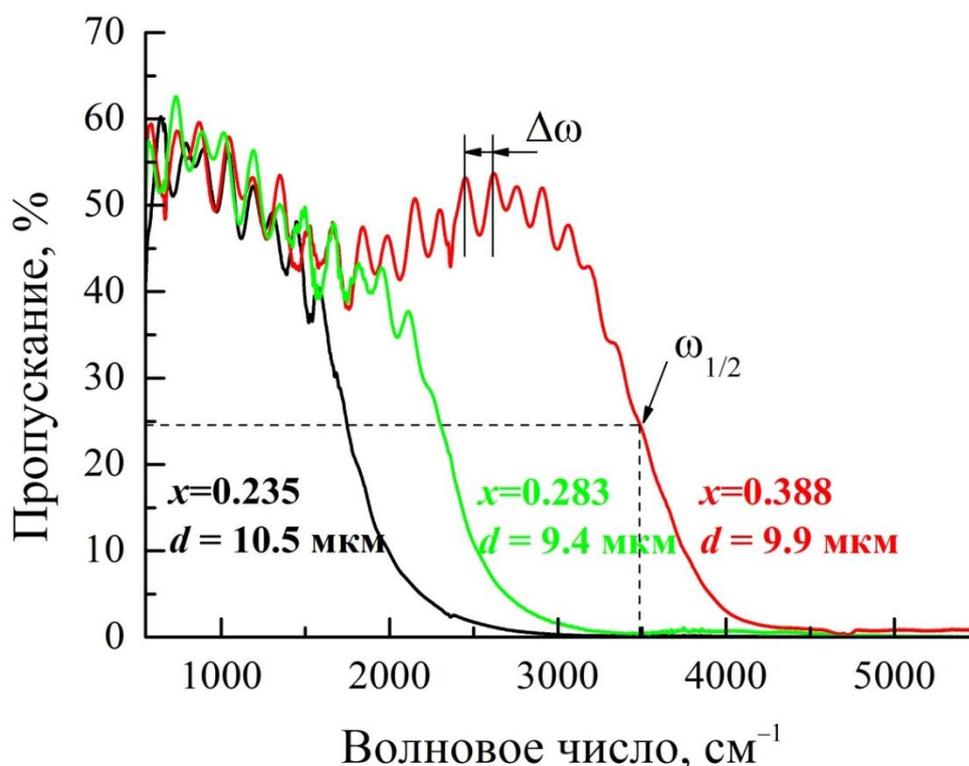


Рис. 2.3. Расчет толщины и состава эпитаксиальных слоев КРТ по спектрам ИК-пропускания в гетероструктурах типа: GaAs/CdTe/Cd_xHg_{1-x}Te/CdTe.

Таблица 2.2. Зависимость положения края пропускания (см^{-1}) в спектре КРТ (на половине высоты, $\omega_{1/2}$) от состава x .

x	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
0.2	1354.6	1365.8	1376.9	1388.1	1399.3	1410.4	1421.6	1432.8	1443.9	1455.1
0.21	1466.2	1477.4	1488.5	1499.7	1510.8	1522.0	1533.1	1544.3	1555.4	1566.6
0.22	1577.7	1588.8	1600.0	1611.1	1622.3	1633.4	1644.5	1655.7	1666.8	1677.9
0.23	1689.0	1700.2	1711.3	1722.4	1733.5	1744.7	1755.8	1766.9	1778.0	1789.1
0.24	1800.2	1811.4	1822.5	1833.6	1844.7	1855.8	1866.9	1878.0	1889.1	1900.2
0.25	1911.3	1922.4	1933.5	1944.7	1955.8	1966.9	1978.0	1989.1	2000.1	2011.2
0.26	2022.3	2033.4	2044.5	2055.6	2066.7	2077.8	2088.9	2100.0	2111.1	2122.2
0.27	2133.3	2144.4	2155.4	2166.5	2177.6	2188.7	2199.8	2210.9	2222.0	2233.0
0.28	2244.1	2255.2	2266.3	2277.4	2288.5	2299.5	2310.6	2321.7	2332.8	2343.9
0.29	2355.0	2366.0	2377.1	2388.2	2399.3	2410.4	2421.4	2432.5	2443.6	2454.7
0.3	2465.8	2476.8	2487.9	2499.0	2510.1	2521.2	2532.2	2543.3	2554.4	2565.5
0.31	2576.6	2587.6	2598.7	2609.8	2620.9	2632.0	2643.0	2654.1	2665.2	2676.3
0.32	2687.4	2698.5	2709.5	2720.6	2731.7	2742.8	2753.9	2765.0	2776.1	2787.1
0.33	2798.2	2809.3	2820.4	2831.5	2842.6	2853.7	2864.8	2875.9	2887.0	2898.1
0.34	2909.2	2920.2	2931.3	2942.4	2953.5	2964.6	2975.7	2986.8	2997.9	3009.1
0.35	3020.2	3031.3	3042.4	3053.5	3064.6	3075.7	3086.8	3097.9	3109.0	3120.2
0.36	3131.3	3142.4	3153.5	3164.6	3175.7	3186.9	3198.0	3209.1	3220.2	3231.4
0.37	3242.5	3253.6	3264.8	3275.9	3287.1	3298.2	3309.3	3320.5	3331.6	3342.8
0.38	3353.9	3365.1	3376.2	3387.4	3398.5	3409.7	3420.8	3432.0	3443.2	3454.3
0.39	3465.5	3476.7	3487.8	3499.0	3510.2	3521.3	3532.6	3543.7	3554.9	3566.1
0.4	3577.3	3588.5	3599.7	3610.9	3622.1	3633.3	3644.5	3655.7	3666.9	3678.1
0.41	3689.3	3700.5	3711.8	3723.0	3734.2	3745.4	3756.7	3767.9	3779.2	3790.4
0.42	3801.6	3812.9	3824.1	3835.4	3846.6	3857.9	3869.1	3880.4	3891.7	3902.9
0.43	3914.2	3925.5	3936.8	3948.1	3959.3	3970.6	3981.9	3993.2	4004.5	4015.8
0.44	4027.1	4038.4	4049.7	4061.1	4072.4	4083.74	4095.1	4106.34	4117.7	4129.0
0.45	4140.4	4151.7	4163.1	4174.4	4185.8	4197.1	4208.5	4219.9	4231.3	4242.6

2.6.2 Определение концентрационного распределения примеси мышьяка методом вторично-ионной масс-спектрометрии

Для исследования профилей микро- и макросостава по толщине слоев использовали метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Масс-спектры образцов были получены на время-пролетном масс-спектрометре вторичных ионов TOF.SIMS-5 в ИФМ РАН.

Анализ образцов осуществлялся в импульсном режиме путем чередования распыляющего и анализирующего пучков. В качестве распыляющего пучка использовали ионы Cs^+ с энергией 1 кэВ. В качестве анализирующего пучка использовали ионы Bi_3^+ с энергией 25 кэВ, величина тока пучка составляла 1 пА. Длительность импульса анализирующего пучка составляла <1 нс с частотой 50 кГц. Регистрировались отрицательные вторичные ионы.

Содержание мышьяка (в относительных единицах) в образцах определялось отношением суммы интенсивностей линии As и кластерных линий AsTe, AsTe₂ к интенсивности кластерной линии CdTe. Для определения абсолютной концентрации мышьяка в слоях использовали количественный анализ спектров ВИМС с применением эталонных образцов CdTe и КРТ. Требуемая концентрация мышьяка в эталонах получена путем ионной имплантации с разными дозами. Предел обнаружения As в ЭС CdTe и КРТ при использовании времяпролетного масс-спектрометра TOF.SIMS-5 находится на уровне $(5-7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Относительная случайная погрешность определения концентрации As не превышала $\pm 10 \%$.

2.6.3 Определение удельного сопротивления, концентрации и подвижности основных носителей заряда ЭС CdTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Ключевыми параметрами, которые определяют качество ЭС КРТ и обуславливают возможность изготовления ИК-детекторов на их основе, являются концентрация и подвижность носителей заряда, определение которых возможно из измерений эффекта Холла. В образцах произвольной геометрической формы эффект Холла измеряют с помощью метода Ван дер Пау. Данный метод получил

широкое распространение среди исследователей в силу того, что для его использования нужно знать всего лишь один параметр – толщину образца.

Одной из особенностей КРТ является наличие нескольких типов носителей заряда, которые вносят вклад в общую проводимость материала (т.е. при сравнимом вкладе могут приводить к смешанной проводимости). Это затрудняет интерпретацию измерения эффекта Холла, поскольку требует привлечения соответствующих моделей, описывающих смешанную проводимость, для обработки полученных результатов. Для разделения вклада нескольких типов носителей, необходимо проводить измерения эффекта Холла при нескольких значениях напряженности магнитного поля. Другой особенностью, затрудняющей интерпретацию измерений эффекта Холла в КРТ, является возможное образование приповерхностного инверсного слоя *n*-типа проводимости. Эта проблема может быть решена путем травления КРТ в подходящем травителе (чаще всего используется раствор брома в метаноле).

В настоящей работе измерение эффекта Холла проводили с использованием метода Ван дер Пау в изменяющемся магнитном поле (0–1 Тл) при температурах 300 К и 77 К на установке, схема которой представлена на рис. 2.4. Омические контакты к КРТ изготавливали из индия, а к CdTe – осаждением золота из водного раствора $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для определения удельного электрического сопротивления образцов снимали матрицу падения напряжений:

$$\begin{array}{ll} U_{1,2} + I_{3,4} & U_{1,2} - I_{3,4} \\ U_{2,3} + I_{1,4} & U_{2,3} - I_{1,4} \\ U_{3,4} + I_{1,2} & U_{3,4} - I_{1,2} \\ U_{4,1} + I_{2,3} & U_{4,1} - I_{2,3} \end{array}$$

Цифровые индексы соответствуют номерам контактов образца (рис. 2.5).

Расчет удельного электрического сопротивления проводили по формуле:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{U_{\rho 1} + U_{\rho 2}}{2 \cdot I} \cdot f(a) \cdot 10^{-4} \quad (2.3)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{см}$), d – толщина образца (мкм), I – ток (мА), $f(a)$ – поправочный коэффициент, учитывающий различие сопротивлений ρ_1 и ρ_2 , $U_{\rho 1}$ и $U_{\rho 2}$ – усредненные значения напряжений (по ГОСТ 16153-80), возникающих на одной паре контактов при пропускании постоянного тока через другую пару контактов (мВ).

$$U_{\rho 1} = \frac{U_{1,2} + I_{3,4} + U_{1,2} - I_{3,4} + U_{3,4} + I_{1,2} + U_{3,4} - I_{1,2}}{4} \quad (2.4)$$

$$U_{\rho 2} = \frac{U_{2,3} + I_{1,4} + U_{2,3} - I_{1,4} + U_{4,1} + I_{2,3} + U_{4,1} - I_{2,3}}{4} \quad (2.5)$$

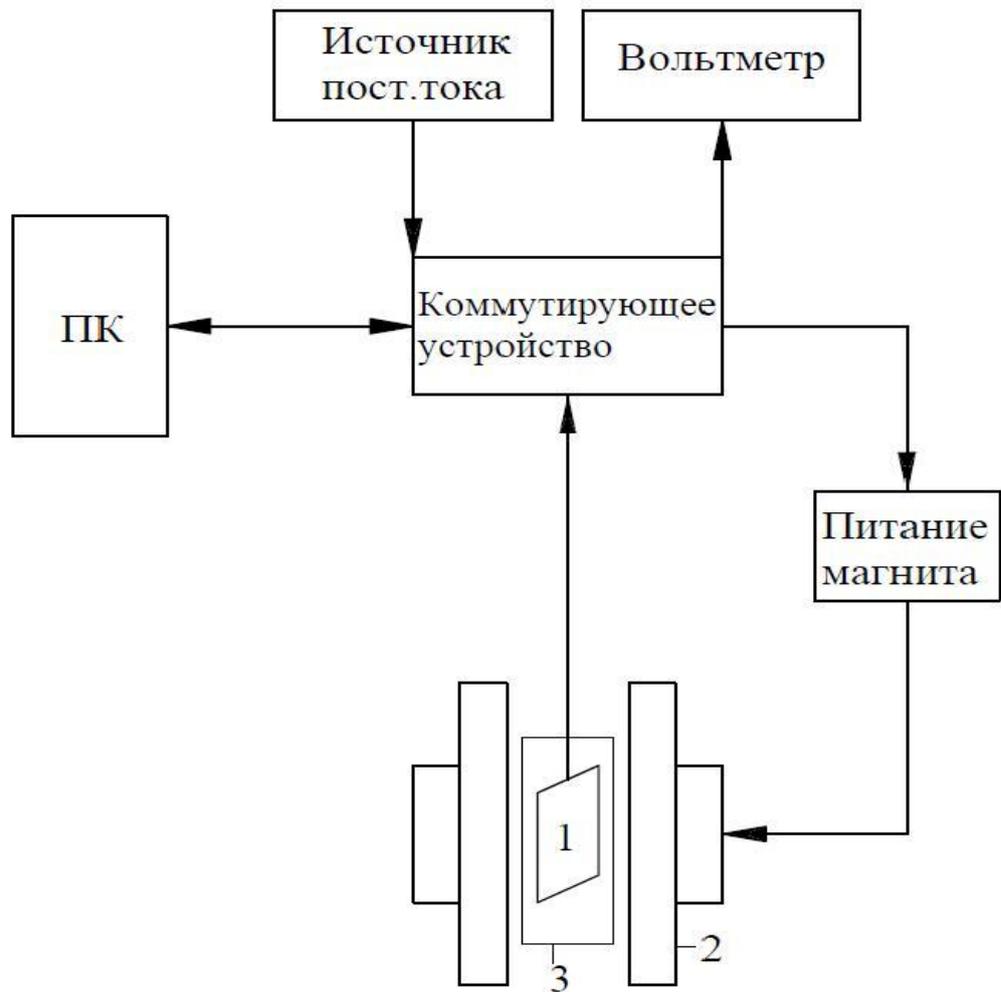


Рис. 2.4. Блок-схема установки для измерения эффекта Холла. 1 – образец, 2 – электромагнит, 3 – криостат.

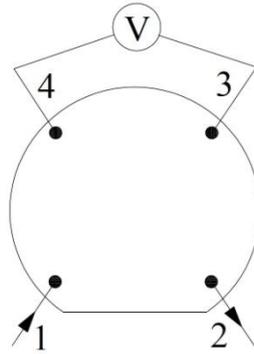


Рис. 2.5. Схема метода Ван дер Пау. 1, 2, 3, 4 – контакты. Стрелки – направление тока.

Для определения коэффициента Холла снимали матрицу падения напряжений:

$$U_{2,4} + I_{1,3}; + B \quad U_{2,4} - I_{1,3}; + B$$

$$U_{2,4} + I_{1,3}; - B \quad U_{2,4} - I_{1,3}; - B$$

$$U_{1,3} + I_{2,4}; + B \quad U_{1,3} - I_{2,4}; + B$$

$$U_{1,3} + I_{2,4}; - B \quad U_{1,3} - I_{2,4}; - B$$

Расчет коэффициента Холла проводили по формуле:

$$R_H = d \cdot \frac{U_{H1} + U_{H2}}{2 \cdot I \cdot B} \quad (2.6)$$

где R_H – коэффициент Холла ($\text{см}^3/\text{Кл}$), B – индукция магнитного поля (Тл), U_{H1} и U_{H2} – усредненные значения напряжений Холла (по ГОСТ 16153-80), возникающих при включении магнитного поля (мВ).

$$U_{H1} = \frac{U_{2,4} + I_{1,3}; + B - U_{2,4} - I_{1,3}; + B - U_{2,4} + I_{1,3}; - B + U_{2,4} - I_{1,3}; - B}{4} \quad (2.7)$$

$$U_{H2} = \frac{U_{1,3} + I_{2,4}; + B - U_{1,3} - I_{2,4}; + B - U_{1,3} + I_{2,4}; - B + U_{1,3} - I_{2,4}; - B}{4} \quad (2.8)$$

По полученным значениям ρ и R_H рассчитывали концентрацию и подвижность носителей заряда по формулам:

$$n = \frac{1}{R_H \cdot q} = \frac{6.25 \cdot 10^{18}}{R_H} \quad (2.9)$$

где n – концентрация свободных носителей заряда (см^{-3}), q – заряд электрона (Кл).

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.10)$$

где μ – «холловская» подвижность основных носителей заряда ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$).

Суммарная погрешность определения ρ , n и μ не превышала $\pm 25\%$.

2.6.4 Определение времени жизни носителей заряда методом релаксации фотопроводимости

Еще одной важной физической величиной в КРТ является время жизни неосновных носителей заряда, которое определяет параметры изготавливаемых диодов на основе КРТ (обнаружительная способность, токовая чувствительность и др.). Время жизни неосновных носителей заряда ограничивается процессами рекомбинации: излучательной, Оже и рекомбинацией Шокли-Рида-Холла (ШРХ). Первые два процесса зависят от собственных свойств материала (состава – ширины запрещенной зоны и концентрации основных носителей заряда). Рекомбинация по механизму ШРХ зависит от наличия примесей и дефектов, дающих глубокие уровни, которые выступают в качестве рекомбинационных центров. Поэтому при измерении времени жизни неосновных носителей заряда в КРТ важной задачей является определение вклада конкретного механизма в общую скорость рекомбинации.

В настоящей работе измерение времени жизни неосновных носителей заряда проводили в ИФП СО РАН бесконтактным методом по спаду фотопроводимости в диапазоне температур 77–300 К на установке, схема которой представлена на рис. 2.6. Возбуждение фотопроводимости осуществляли импульсным излучением с длиной волны 920 нм и длительностью импульса 100 нс.

За время жизни носителей заряда принимается такое время, за которое амплитуда сигнала фотопроводимости, регистрируемая осциллографом, уменьшается в e раз (рис. 2.7 $I_{max}/I_{min}=e$). Относительная погрешность определения времени жизни (τ) составляла $\pm 30\%$.

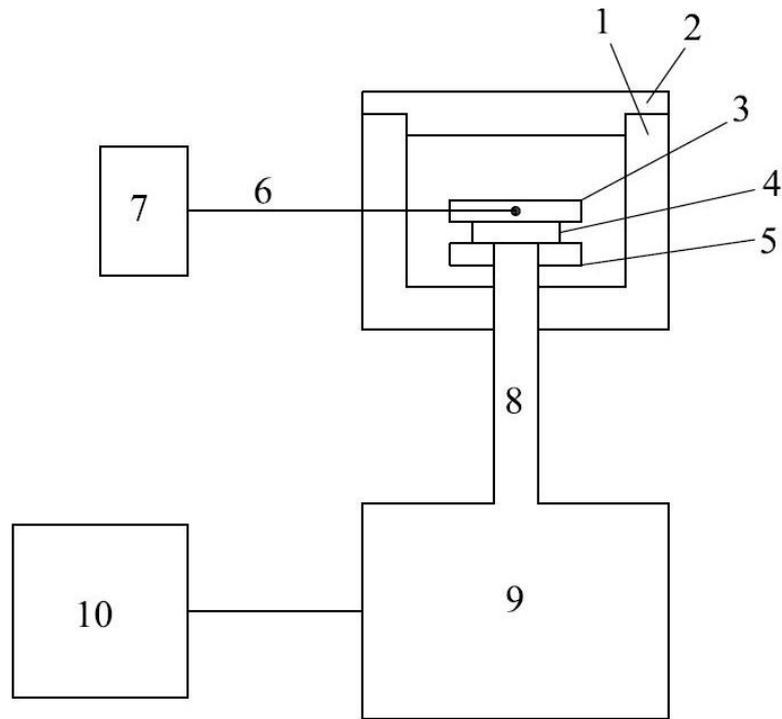


Рис. 2.6. Блок-схема установки для измерения времени жизни неосновных носителей заряда. 1 – криостат, 2 – крышка, 3 – медная шайба, 4 – образец, 5 – пьедестал, 6 – термопара, 7 – цифровой контактный термометр, 8 – СВЧ волновод, 9 – измеритель релаксации «Гаурис-Т», 10 – осциллограф.

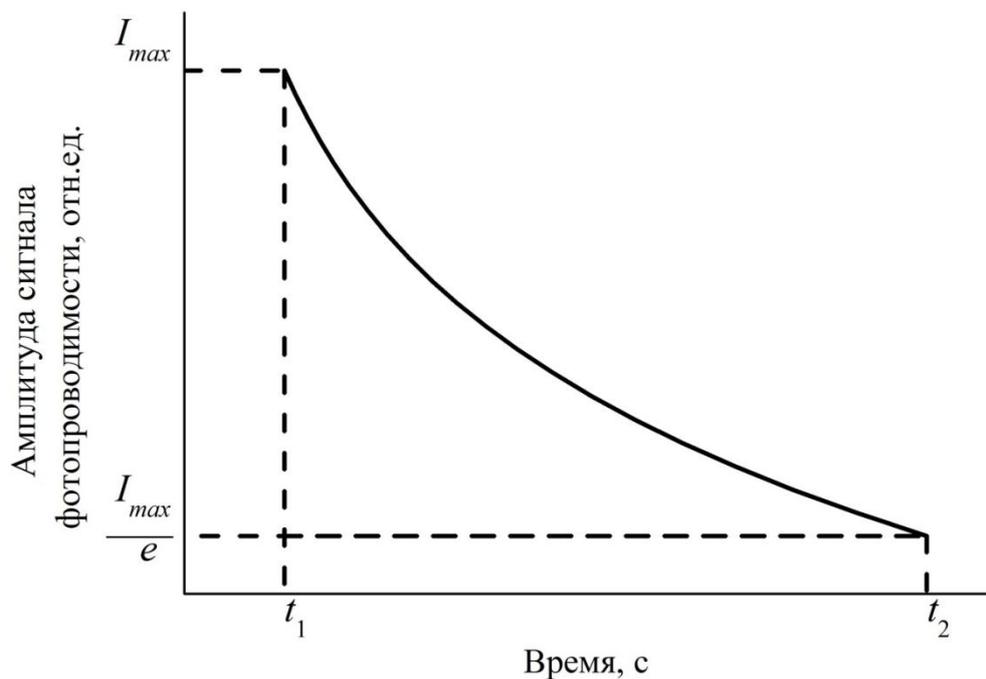


Рис. 2.7. Кривая релаксации фотопроводимости. I_{max} – максимальное значение амплитуды сигнала фотопроводимости, t_1 и t_2 – временные маркеры, между которыми амплитуда сигнала фотопроводимости уменьшается в e раз.

Глава 3. Выращивание легированных мышьяком эпитаксиальных слоев CdTe на подложках GaAs МOCVD методом

Выращивание ЭС CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$ проводили по методике, описанной в Главе 2. Осажденные пленки представляли собой монокристаллические слои на подложках GaAs. Оценкой совершенства кристаллической структуры слоев служила величина полуширины кривой качания рентгеновской дифракции (FWHM), значение которой в случае CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$ не превышало 10 и 6 угл. мин соответственно (погрешность определения $\pm 5\%$) в зависимости от кристаллографической ориентации и толщины пленок. Кристаллографическая ориентация слоев и подложки совпадали. Для легирования слоев мышьяком использовали ТДМАА. Концентрацию легирующей примеси определяли методом ВИМС.

3.1 Исследование вхождения примеси мышьяка в эпитаксиальные слои CdTe

В МOCVD-IMP методе роста КРТ проводят осаждение тонких подслоев CdTe и HgTe с их дальнейшим диффузионным перемешиванием при ростовой температуре, причем на основании литературных данных мышьяк встраивается в теллурид кадмия значительно лучше, чем в теллурид ртути [79]. Поэтому на первой стадии исследования легирование мышьяком проводили при росте слоев CdTe. Кроме того, легированный мышьяком CdTe имеет самостоятельное прикладное значение – он используется при создании высокоэффективных солнечных элементов [95].

3.1.1 Зависимость вхождения мышьяка в слои CdTe от концентрации ТДМАА в газовой фазе

Одним из способов управления уровнем легирования слоев является изменение концентрации легирующего прекурсора в газовой фазе.

На рис. 3.1 представлено концентрационное распределение примеси As по толщине ЭС CdTe кристаллографической ориентации (100) в зависимости от потока ТДМАА в газовой фазе при фиксированном соотношении ДЭТ/ДМК=1.

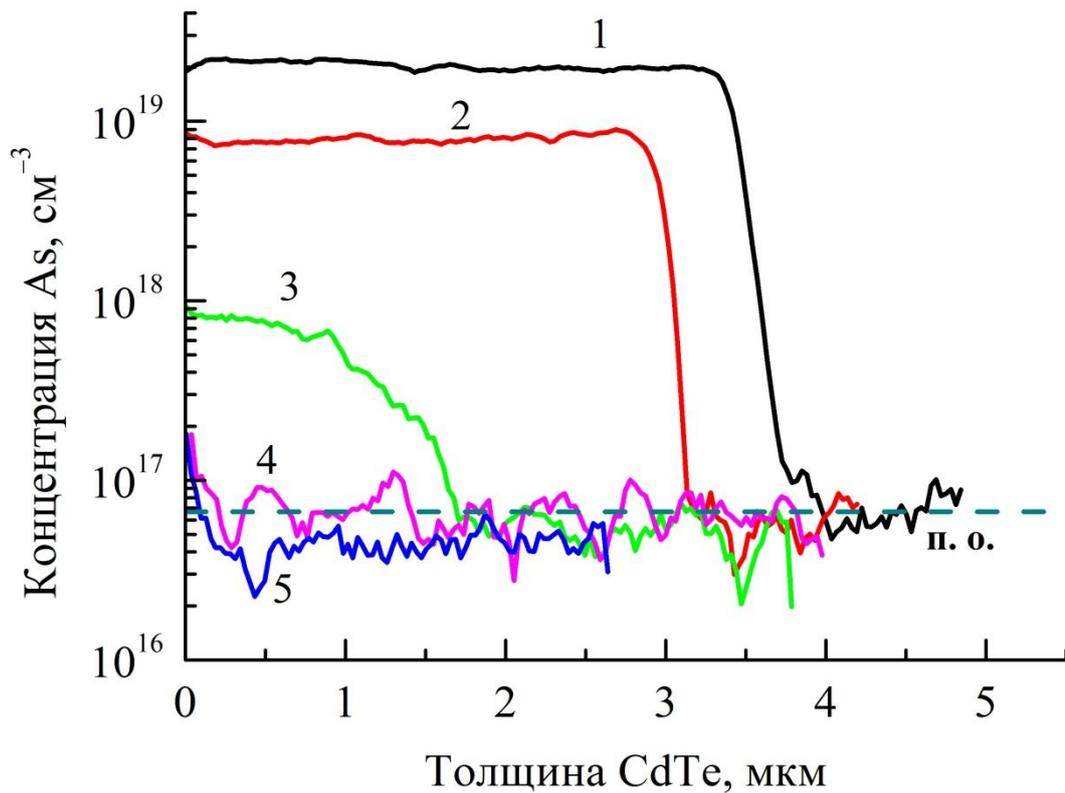


Рис. 3.1. Концентрационное распределение примеси As по толщине ЭС CdTe (100) в зависимости от V_{TDMAA} . Соотношение ДЭТ/ДМК=1. V_{TDMAA} , моль/мин: 1 – $1 \cdot 10^{-6}$; 2 – $5 \cdot 10^{-7}$; 3 – $1.2 \cdot 10^{-7}$; 4 – $1 \cdot 10^{-8}$; 5 – 0. (п. о. – предел обнаружения As).

При потоке ТДМАА $1 \cdot 10^{-8}$ моль/мин концентрация As в ЭС CdTe находится на уровне предела обнаружения прибора TOF.SIMS-5. Поток ТДМАА $1.2 \cdot 10^{-7}$ моль/мин позволяет увеличить концентрацию As в CdTe до $8 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Однако при этом наблюдается некоторый спад концентрации As по толщине CdTe (от поверхности к подложке GaAs), вызванный установлением стационарного потока ТДМАА в начале процесса (насыщение поверхностей реактора прекурсором As после ввода в реактор). Дальнейшее увеличение величины потока ТДМАА $\geq 5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин позволяет получить однородный уровень легирования мышьяком по толщине CdTe. Стоит отметить, что добавление ТДМАА в газовый поток в концентрации $(5-10) \cdot 10^{-7}$ моль/мин приводит к увеличению скорости роста CdTe на 15–25 %.

Зависимость концентрации As в CdTe от потока ТДМАА в газовой фазе в логарифмическом масштабе имеет вид прямой с наклоном $k=1.5$, что свидетельствует о сложном механизме протекающего процесса (рис. 3.2).

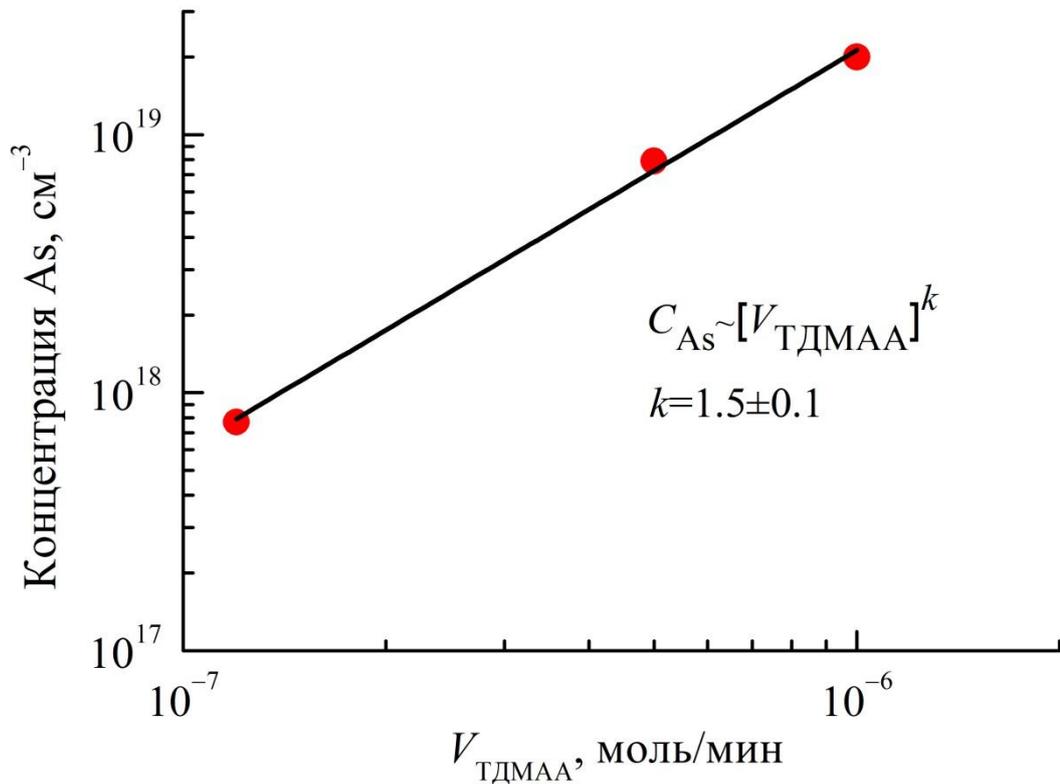


Рис. 3.2. Зависимость логарифма концентрации As в ЭС CdTe кристаллографической ориентации (100) от логарифма потока ТДМАА в газовой фазе.

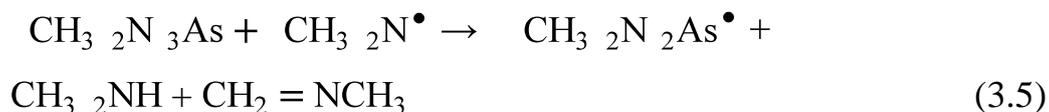
В работе [96] исследовали вхождение As во время MOCVD роста CdTe из ДМК и ДИПТ на подложках из стекла. В качестве прекурсора As использовался трис-диметиламиноарсин. Процесс проводили при атмосферном давлении и $T=390$ °C. Авторы также получили прямолинейную зависимость содержания As в CdTe от потока ТДМАА в газовой фазе, но с наклоном $k=2$. Для объяснения полученной зависимости был предложен механизм распада ТДМАА через образование димера $[(\text{Me})_2\text{N}]_2\text{As}-\text{As}[\text{N}(\text{Me})_2]_2$ в газовой фазе. Но поскольку энергия связи As-N (489 кДж/моль) больше энергии связи As-As (382 кДж/моль) [97], то димер не будет стабилен. В работе [84] исследовали газофазное

разложение ТДМАА в атмосфере водорода и не было обнаружено продуктов, содержащих связь As–As.

Несмотря на большой объем литературных данных, посвященных проблеме легирования мышьяком слоев CdTe и KPT из ТДМАА в MOCVD методе, точный механизм совместного распада МОС Cd и Te с ТДМАА не установлен. Гомогенный распад ДМК в H₂ происходит при $T \geq 380$ °С. Существенное влияние на распад ДМК оказывает поверхность. Поэтому в реальном процессе осаждения распад ДМК в диапазоне температур 230–370 °С носит преимущественно гетерогенный характер [98, 99]. В этой области температур ДЭТ термически стабилен. Распад ДЭТ (гомолиз связи Te–С, либо β-элиминирование) начинается при $T > 400$ °С, а полное термическое разложение происходит при $T \sim 510$ °С. В этой области температур термическое разложение ДЭТ носит в основном гомогенный характер. Однако на распад ДЭТ оказывает каталитическое влияние Te и поверхность подложки [100]. Совместное разложение алкилов Cd и Te происходит при заметно более низких температурах, что позволяет выращивать CdTe из ДЭТ и ДМК при $T \sim 350$ °С.

Рассмотрим более подробно механизм термического разложения ТДМАА. Согласно [84], лимитирующей стадией термического разложения ТДМАА является гомолитический разрыв связи As–N. Основными продуктами газофазного разложения при $T < 400$ °С являются диметиламин, N-метилметиленимин, а также в небольшом количестве метиленимин и метан. Разложение ТДМАА в водороде начинается при $T \sim 300$ °С, а при $T = 350$ °С степень пиролиза составляет 50 %. В тоже время, при гетерофазном разложении на подложке GaAs в атмосфере водорода при $T = 350$ °С степень пиролиза достигает 100 %. Процесс газофазного разложения ТДМАА в атмосфере водорода можно представить следующими реакциями [84]:





Самое важное, что стоит отметить из приведенных выше реакций, это образование радикалов $\text{CH}_3\text{-}_2\text{N}^\bullet$ и H^\bullet , которые атакуют исходную молекулу ТДМАА, увеличивая скорость ее разложения. Однако совместное разложение ТДМАА с ДМК и ДЭТ будет носить более сложный характер. В процессе роста слоев реакции с участием прекурсоров могут проходить как в газовой фазе, так и на поверхности. Из-за сложности химической системы выделить лимитирующую стадию данного процесса представляется очень сложной задачей. Вхождение As в CdTe зависит от многих факторов, в том числе: температуры газовой фазы; скорости доставки компонентов к подложке; температуры подложки; процессов адсорбции и десорбции; количества активных поверхностных центров, на которых происходит распад МОС. Рассмотрим механизмы совместного распада ТДМАА с ДЭТ и ДМК, имеющие вероятность протекания в объеме и на поверхности. Из-за высокой термической устойчивости ДЭТ можно предположить, что в газовой фазе при $T \leq 350^\circ\text{C}$ имеют место только реакции между ДМК и ТДМАА. На рис. 3.3 представлены возможные механизмы совместного распада ДМК и ТДМАА в газовой фазе.

Поскольку в экспериментальной установке используется зона предварительного распада МОС ($T \approx 300^\circ\text{C}$), то при движении реакционной смеси через эту зону имеет место частичное разложение реагентов (степень разложения будет определяться линейной скоростью ввода реагентов). Образующиеся при распаде ДМК радикалы CH_3^\bullet наряду с H^\bullet могут вступать в реакцию с молекулами ТДМАА, что увеличивает скорость их разложения и, в конечном счете, приводит к образованию атомарного As. Также можно предположить (см. 4.1), что в газовой фазе образуются малолетучие комплексы вида $(\text{CH}_3)\text{Cd}-\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ и их

аналоги, а также смешанные комплексы, содержащие связи N–As и Cd–N, которые будут адсорбироваться и распадаться уже на подложке, что приведет к встраиванию в CdTe в случае $(\text{CH}_3)\text{Cd}-\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ сразу пар Cd–As.

На рис. 3.4 представлены возможные механизмы совместного распада ДМК, ДЭТ и ТДМАА, адсорбированных на поверхности CdTe. Как и в случае газофазного разложения, распад ТДМАА на поверхности может происходить путем последовательного отщепления ДМА-радикала, а также путем β -элиминирования с образованием *N*-метилметиленимина. Предположим, что адсорбированная молекула ТДМАА частично распалась, и на поверхности остался ДМАА. Существует три пути его дальнейшего распада на поверхности до мышьяка. Первый – отщепление H (и его десорбция вместе с образовавшимся *N*-метилметиленимином с поверхности). Второй – отщепление метана и десорбция его и *N*-метилметиленимина. Третий путь – взаимодействие с адсорбированными C_2H_5 , которые образуются при разложении ДМК и ДЭТ, и десорбция этана и *N*-метилметиленимина.

При этом происходит образование метана, этана и *N*-метилметиленимина и их десорбция с поверхности и встраивание As в слой CdTe. Совместный распад ДМК, ДЭТ и ТДМАА на поверхности может приводить к увеличению скорости распада ТДМАА, но не стоит забывать, что скорость поверхностных процессов при постоянной температуре будет ограничена количеством активных поверхностных центров, на которых может происходить распад МОС, и скоростью десорбции образующихся продуктов. То есть, при адсорбции молекула занимает определенное количество поверхностных центров, и как только эти места будут заняты, на них не может адсорбироваться вторая молекула. Этот фактор может ограничить скорость поверхностного разложения ТДМАА.

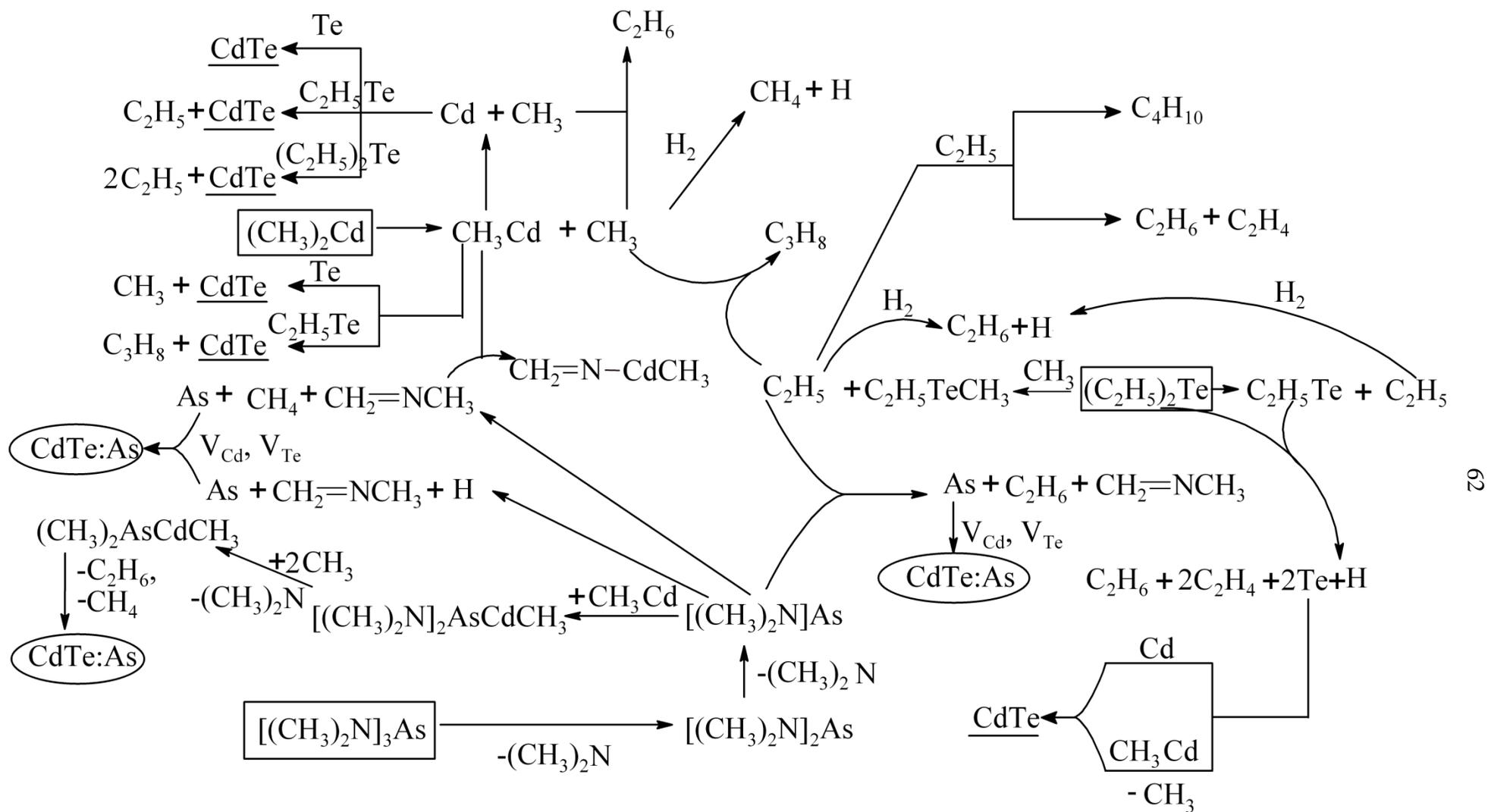


Рис. 3.4. Возможные механизмы совместного распада ДМК, ДЭТ и ТДМАА, адсорбированных на поверхности CdTe.

Атомы Cd на поверхности взаимодействуют с Te, ДЭТ и C_2H_5Te с образованием связи Cd–Te. Аналогично себя ведут атомы Te. Находящиеся на поверхности атомы As могут соединяться с Cd или CH_3Cd с образованием пары Cd–As, которая встраивается в кристаллическую решетку CdTe. Вторым путем встраивания атомов As в решетку CdTe – это закрепление на пустующих узлах кристаллической решетки – вакансиях кадмия или теллура (V_{Cd} , V_{Te}). Третий путь – это последовательный распад образующегося на поверхности комплекса $(CH_3)Cd-As[N(CH_3)_2]_2$ (или адсорбция его из газовой фазы, см. рис. 3.3, с последующим распадом на поверхности) с внедрением в кристаллическую решетку пары Cd–As. На рис. 3.4 для упрощения картины не показаны поверхностные реакции с образованием (или адсорбцией их из газовой фазы) и распадом комплексов со связями N–As и Cd–N.

Вероятно, что все представленные процессы на поверхности и в газовой фазе могут оказывать влияние на суммарную кинетику распада ТДМАА во время легирования CdTe, что приводит к сложной дробной степенной зависимости концентрации As в CdTe от потока ТДМАА.

3.1.2 Влияние кристаллографической ориентации подложки

На основе экспериментов по выращиванию ЭС соединений A^3B^5 из газовой фазы было показано, что вхождение примесей в материал зависит от кристаллографической ориентации роста [101–103]. Эта зависимость обусловлена кинетикой поверхностных процессов и определяется различной геометрией связей, образующихся между адсорбированными примесными атомами и поверхностью.

На рис. 3.5 представлена экспериментальная зависимость вхождения примеси As в ЭС CdTe различной кристаллографической ориентации, выращенных в одном процессе. Вхождение As в CdTe сильно зависит от кристаллографической ориентации слоев, что свидетельствует о существенной роли поверхностных стадий в процессе легирования. Видно, что наибольшее вхождение As наблюдается для полярной плоскости ориентации (211)A. Причем

для ориентации (211)А содержание As в слое почти на порядок выше, чем для ориентации (211)В. Наименьшее же вхождение As наблюдается для ориентации (111)В.

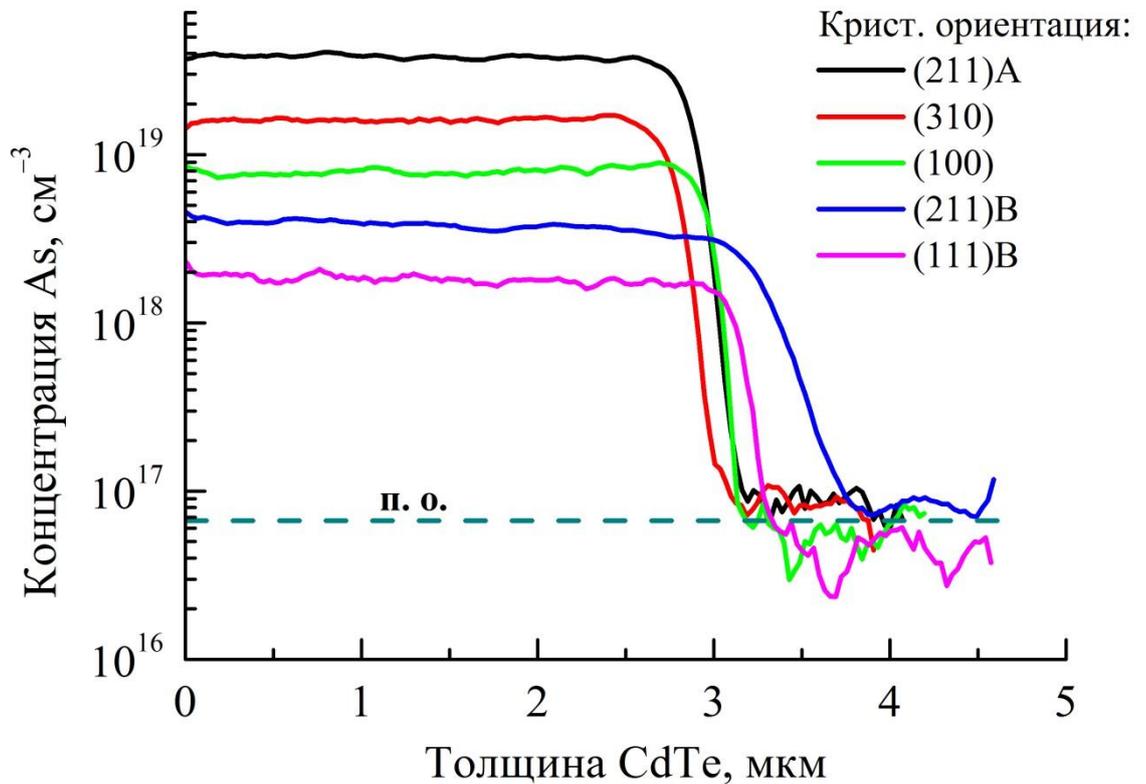


Рис. 3.5. Концентрационное распределение примеси As по толщине ЭС CdTe кристаллографических ориентаций (211)А, (211)В; (111)В; (100); (310). Соотношение ДЭТ/ДМК=1, поток ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. (п. о. – предел обнаружения As).

Полученные данные находятся в согласии с результатами работы [104], в которой исследовалось вхождение As во время MOCVD DAG – роста КРТ на подложках CdTe кристаллографических ориентаций (111)А, В и (100). В качестве источника As использовался трет-бутиларсин. Наибольшее вхождение As отмечалось на ориентации (111)А и (100), минимальное на ориентации (111)В. К сожалению, авторы работы не приводят объяснения полученной экспериментальной зависимости.

Однако наши экспериментальные данные расходятся с результатами работы [105], где исследовали вхождение As во время MOCVD роста CdTe из ДМК и ДИПТ на подложках GaAs кристаллографических ориентаций (211)A, B; (311)A, B; (511)A, B и (100). В качестве источника As использовали арсин. Процесс проводили при атмосферном давлении и $T=365$ °C. Наибольшее вхождение As отмечалось на ориентации (100). Содержание As в слоях CdTe (211)B, в отличие от наших результатов, было на порядок выше, чем в слоях ориентации (211)A. Авторы объяснили полученную зависимость тем, что поскольку температура 50%-ого пиролиза арсина составляет 575 °C, то в газовой фазе образуется аддукт $(Me)_2Cd-AsH_3$, который затем адсорбируется на поверхности. Далее из этого аддукта в растущий слой встраивается пара Cd-As. Поверхность (100) обеспечивает наилучшую конфигурацию для встраивания данного комплекса в матрицу CdTe. Очевидно, что в нашем случае, судя по результатам, вхождение As в CdTe будет иметь отличный от данного механизм.

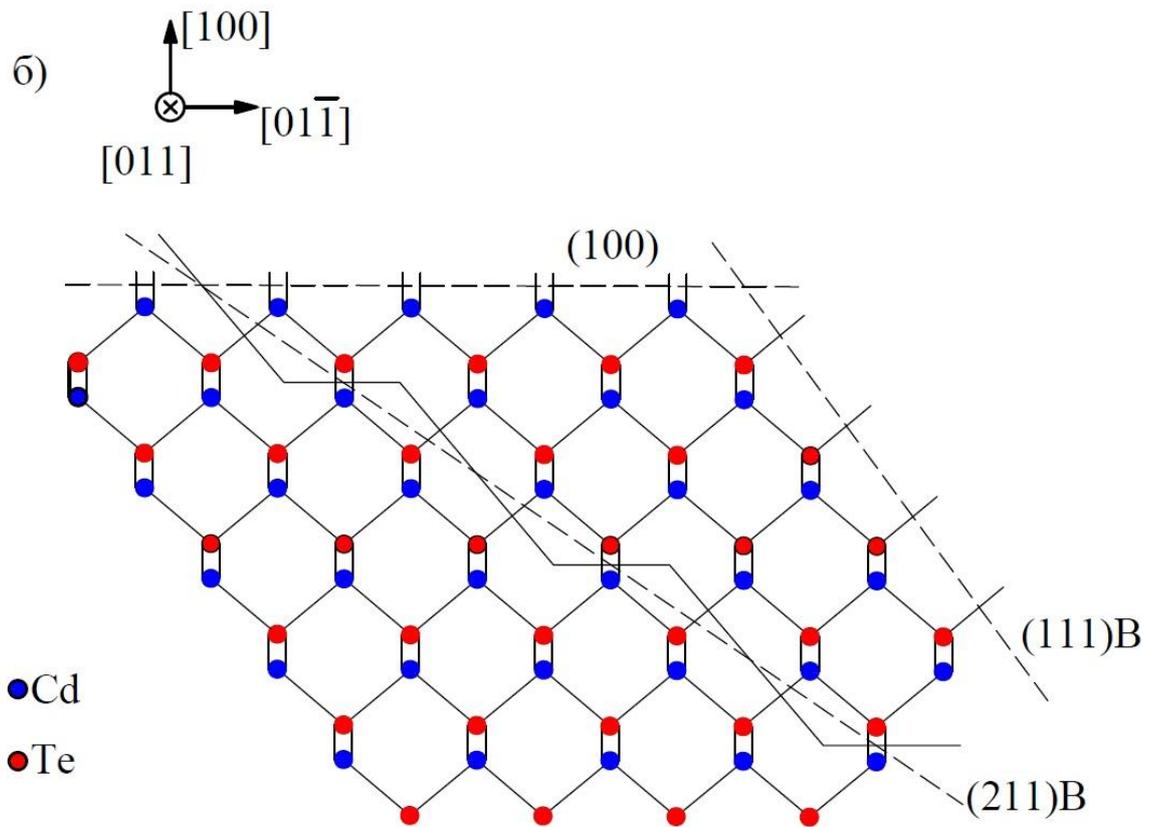
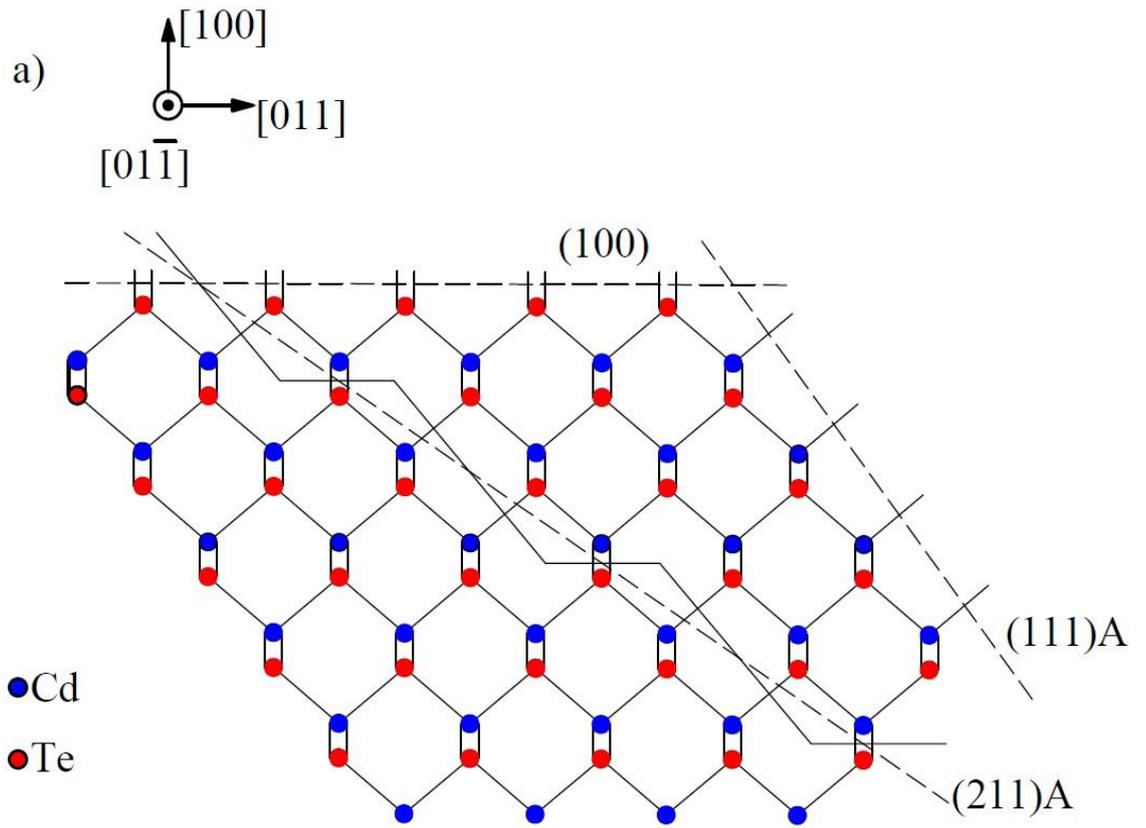
Рассмотрим более подробно атомное устройство поверхностей (111)A, B; (211)A, B; (100) и (310) в проекции на различные кристаллографические плоскости (рис. 3.6 (а, б, в)).

Полярные плоскости (111)A и (111)B, соответственно, содержат на поверхности только атомы Cd или только Te с одной оборванной связью. Плоскость (100) всегда содержит на поверхности две оборванные связи или Cd, или Te. Полярную плоскость (211)A можно представить как периодичную структуру, состоящую из ступеней плоскостей (111)A и (100). При этом плоскость (211)A содержит на поверхности атомы Te с двумя оборванными связями, располагающиеся в плоскости (100), а также атомы Cd с одной оборванной связью, располагающиеся в плоскости (111)A. Аналогичным образом можно представить плоскость (211)B, взаимно заменив атомы Cd и Te на плоскости (211)A. Что касается неполярной плоскости (310), то она содержит чередующиеся группы атомов Cd и Te, которые располагаются на ступенях (100) с двумя оборванными связями.

В процессе роста “идеального” кристалла CdTe атомы Cd и Te образуют 4 связи – две ковалентные связи и две связи по донорно-акцепторному механизму (две неподеленные электронные пары атома Te занимают места на пустой p -орбитали атома Cd). При этом растущая система пытается минимизировать суммарную энергию оборванных поверхностных связей.

Рассмотрим кристаллографическую ориентацию (111)В. На поверхности (111)В при встраивании атома Te в излом ступени он образует три связи с нижележащими атомами Cd (т.е. с решеткой). Рост CdTe на этой ориентации является наиболее предпочтительным. В связи с этим можно также утверждать, что и встраивание As в подрешетку Te (вместо теллура) на этой поверхности будет наиболее предпочтительным, поскольку приводит к образованию трех связей с атомами Cd в объеме. Однако высокое насыщение поверхности (111)В атомами Te затрудняет встраивание As в анионную подрешетку.

По-другому дело обстоит на кристаллографической ориентации (111)А. Поверхность (111)А насыщена атомами Cd, имеющими одну оборванную связь. Очевидно, что адсорбция As на одной оборванной связи атома Cd будет иметь более высокую степень вероятности, нежели замещение атома Te на насыщенной Te поверхности (111)В. Аналогичным образом можно рассуждать относительно кристаллографических ориентаций (211)А и (211)В, которые имеют насыщение поверхности атомами Cd и Te, соответственно. Очевидно, что вхождение As на кристаллографической ориентации (211)А будет преимущественно осуществляться в плоскости (111)А посредством образования одной связи с атомами Cd, и частичным замещением атомов Te в плоскости (100) путем образования двух связей с двумя атомами Cd. В то время как на кристаллографической ориентации (211)В вхождение As будет происходить преимущественно в плоскости (100) путем образования двух связей с двумя атомами Cd и в меньшей степени в плоскости (111)В. В итоге, вхождение As в CdTe кристаллографической ориентации (211)А будет более эффективным, чем в (211)В.



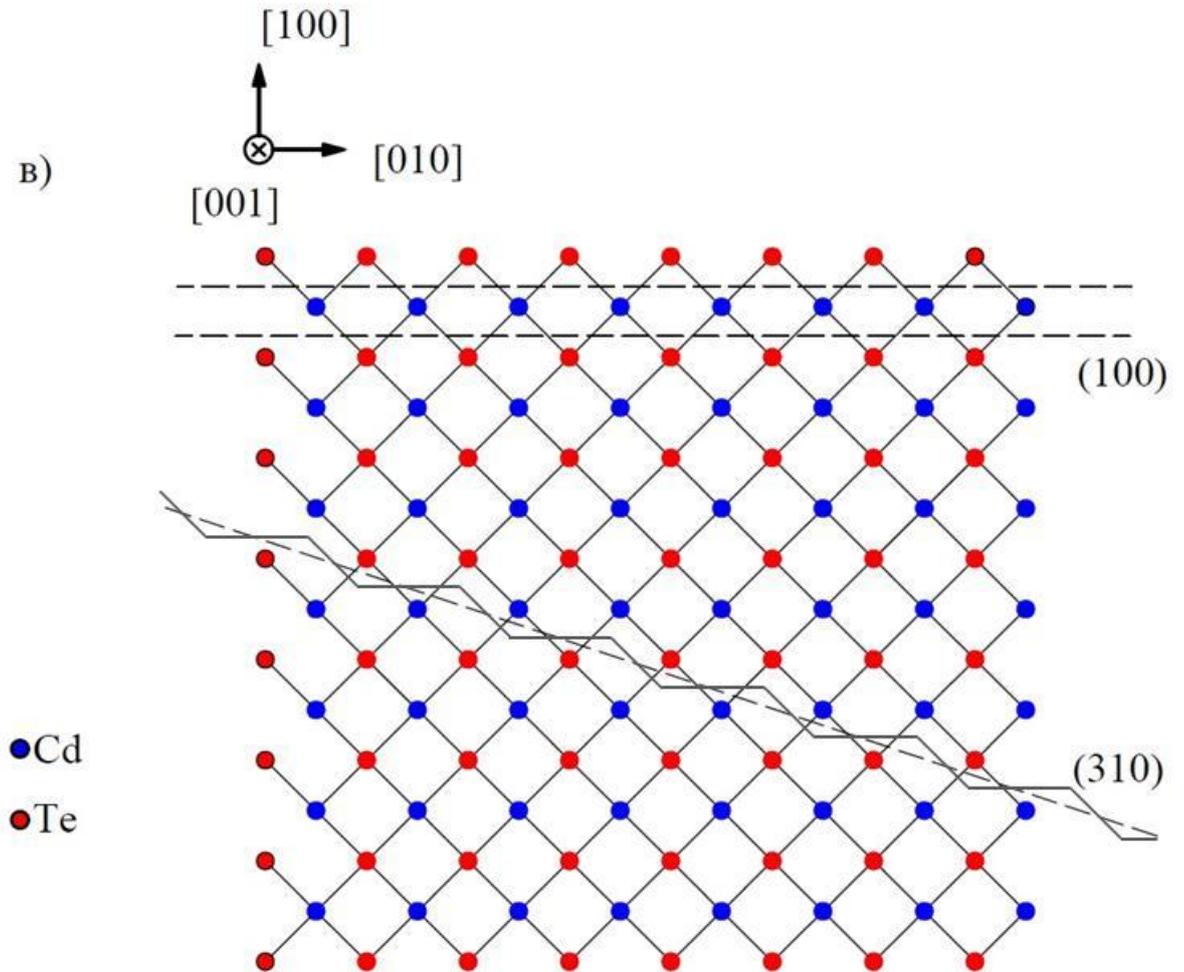


Рис. 3.6. Атомное устройство поверхности: а). $(111)A$, $(211)A$ и (100) в проекции на плоскость $(01\bar{1})$; б). $(111)B$, $(211)B$ и (100) в проекции на плоскость (011) ; в). (310) и (100) в проекции на плоскость (001) .

Рассмотрим кристаллографические ориентации (100) и (310) . Поверхность (100) содержит либо атомы Cd, либо атомы Te, которые имеют по две оборванные связи. Поскольку основное вхождение As на поверхности $(211)B$ происходит в плоскости (100) (на поверхности $(211)A$ в плоскости $(111)A$), то по эффективности вхождения мышьяка поверхность (100) должна располагаться между поверхностями $(211)A$ и $(211)B$. На поверхности (310) всегда содержатся чередующиеся группы атомов Cd и Te, поэтому по эффективности вхождения As она будет иметь некоторое преимущество перед поверхностью (100) , что подтверждается полученной экспериментальной зависимостью (рис. 3.5).

Таким образом, чем меньше поверхность насыщена атомами Те, и соответственно, чем больше она имеет доступных для связи атомов Cd, тем выше будет эффективность вхождения As на данной поверхности. То есть, встраивание As будет происходить преимущественно в анионную подрешетку. При этом As будет проявлять акцепторные свойства. Однако не стоит забывать, что атомы As также могут занимать места в междоузлиях и катионной подрешетке, образуя различные типы комплексов с дефектами кристаллической решетки. Эти комплексы могут быть электрически неактивными, либо проявлять донорные свойства.

3.1.3 Влияние соотношения МОС кадмия и теллура

Управлять концентрацией вводимого As в слое CdTe возможно также путем изменения соотношения МОС Cd и Те в газовой фазе.

На рис. 3.7 представлено концентрационное распределение примеси As по толщине ЭС CdTe кристаллографической ориентации (100) при различном соотношении ДЭТ/ДМК в газовой фазе и фиксированном потоке ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин.

Как видно из рис. 3. 7, изменение соотношения ДЭТ/ДМК в газовой фазе от 2 до 0.5 при фиксированном потоке ТДМАА приводит, по данным ВИМС, к увеличению концентрации As в слое CdTe с $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преимущественном встраивании As в подрешетку Те.

Уменьшение соотношения ДЭТ/ДМК в газовой фазе приводит к обеднению поверхности роста атомами Те. На основании предложенных механизмов совместного распада ДМК, ДЭТ и ТДМАА происходит разложение ТДМАА, что приводит к образованию атомарного As или комплексов, содержащих связь Cd–As. Как только As или Cd–As адсорбировались на поверхности, они диффундируют на вакансии Те, которые образовались из-за недостатка ДЭТ в газовой фазе.

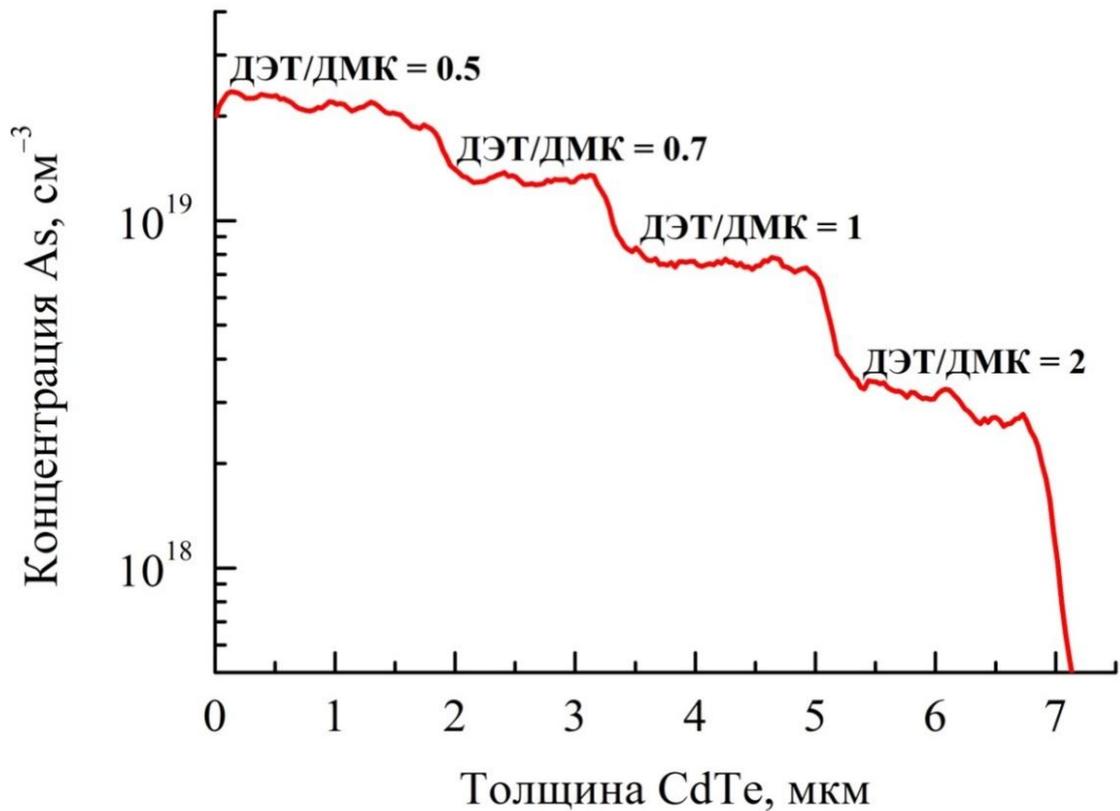


Рис. 3.7. Концентрационное распределение примеси As по толщине ЭС CdTe кристаллографической ориентации (100) по данным ВИМС при различном соотношении ДЭТ/ДМК в газовой фазе. Поток ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. $T_{\text{роста}}=355$ °С. $P_{\text{ДМК}}=5.5$ Па.

3.2 Электрофизические свойства легированных мышьяком ЭС CdTe

В таблице 3.1 представлена зависимость концентрации дырок в ЭС CdTe:As от кристаллографической ориентации и условий получения слоев.

Нелегированные слои CdTe после осаждения проявляют изолирующие свойства (удельное электрическое сопротивление составляет 10^5 – 10^6 Ом·см). Непосредственно после осаждения ЭС CdTe:As в основном имеют *p*-тип проводимости с заметно меньшим удельным сопротивлением ($\rho \sim 10^2$ – 10^3 Ом·см) и концентрацией дырок в диапазоне 10^{14} – 10^{16} см⁻³. Это означает, что As преимущественно встраивается в анионную подрешетку, проявляя акцепторные свойства. Однако при этом концентрация носителей заряда на 2–4 порядка меньше концентрации, определенной методом ВИМС, что свидетельствует о высокой степени компенсации As дефектами кристаллической решетки.

Как отмечалось в литературном обзоре (п. 1.5), компенсация может быть обусловлена встраиванием As в междоузлия (As_i), в катионную подрешетку (As_{Cd}), а также образованием комплексов с собственными точечными дефектами таких, как: $V_{Cd}-As_{Cd}$, $V_{Cd}-As_{Te}$, а также посредством образования АХ-центров.

На рис. 3.8 представлена зависимость концентрации свободных носителей заряда при 300 К в ЭС CdTe:As кристаллографической ориентации (100) от соотношения ДЭТ/ДМК в газовой фазе при фиксированном потоке ТДМАА равном $2 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. Все образцы имеют *p*-тип проводимости за исключением образца, полученного при соотношении ДЭТ/ДМК=0.5. Легирование CdTe мышьяком наиболее предпочтительно в избытке кадмия, поскольку приводит к увеличению вхождения примеси в анионную подрешетку. Это также понижает энергию образования междоузельного кадмия (Cd_i), который является донорным дефектом и компенсирует мышьяк за счет образования электрически нейтрального комплекса Cd_i-As_{Te} . Компенсация примеси As может также происходить из-за образования донорных АХ-центров.

Согласно расчетам, энергия образования АХ-центров в избытке Cd ниже, чем в избытке Te [78]. Вероятно, что концентрация дефектов данного типа будет расти с увеличением концентрации атомов As в CdTe. Таким образом, можно предположить, что проводимость *n*-типа в данном случае обусловлена совместным действием Cd_i и АХ-центров.

Увеличение соотношения ДЭТ/ДМК до 1 во время роста приводит к конверсии типа проводимости из *n* в *p*. Это вряд ли связано с образованием V_{Cd} , поскольку степень термического распада у ДМК при $T=355$ °С значительно выше, чем у ДЭТ, так что поверхность роста в данных условиях насыщена атомами Cd. Нелегированные слои CdTe, выращенные в диапазоне соотношений ДЭТ/ДМК от 1 до 4.4 при прочих равных условиях, проявляют изолирующие свойства с $\rho > 10^5$ Ом·см. Поэтому, видимо, проводимость *p*-типа в CdTe, в этих условиях обусловлена частичной активацией примеси As. Аналогичные результаты получены в работах [92, 106, 107].

Таблица 3.1. Зависимость концентрации дырок в ЭС CdTe:As (300 К, 1 Тл) от кристаллографической ориентации роста и потока ТДМАА в газовой фазе. Условия получения: $T_{\text{роста}}=355\text{ }^{\circ}\text{C}$, ДЭТ/ДМК=1.

Образец	Крист. ориентация	$V_{\text{ТДМАА}}$, моль/мин	Конц. As по ВИМС, см^{-3}	Концентрация дырок, см^{-3}	Степень активации As, %
1	(100)	$1 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{17}$	$2.3 \cdot 10^{14}$	–
	(310)			$8.7 \cdot 10^{15}$	
	(211)A			$3.4 \cdot 10^{14}$	
	(211)B			$1.1 \cdot 10^{14}$	
2	(100)	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{17}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	1.25
	(310)		–	$2.0 \cdot 10^{16}$	–
	(211)A		–	$1.4 \cdot 10^{16}$	
3	(100)	$5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{18}$	$3.6 \cdot 10^{15}$	0.05
	(310)		$1.5 \cdot 10^{19}$	$6.4 \cdot 10^{15}$	0.043
	(211)A		$4 \cdot 10^{19}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	0.0025
	(211)B		$4 \cdot 10^{18}$	$6.5 \cdot 10^{14}$	0.0016
4	(100)	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{19}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	0.005
	(211)A		–	$1.0 \cdot 10^{15}$	–

В избытке ДЭТ энергия образования АХ-центров увеличивается [78], что соответствует уменьшению компенсации As данным типом дефектов. Таким образом, увеличение потока ДЭТ должно приводить к увеличению электрической активности As, и соответственно, концентрации дырок. Однако при соотношении ДЭТ/ДМК ≥ 1 концентрация дырок практически не изменяется и находится на уровне $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Возможным объяснением подобной зависимости является

увеличение концентрации антиструктурного теллура (Te_{cd}) в CdTe, который проявляет донорные свойства и компенсирует мышьяк [108].

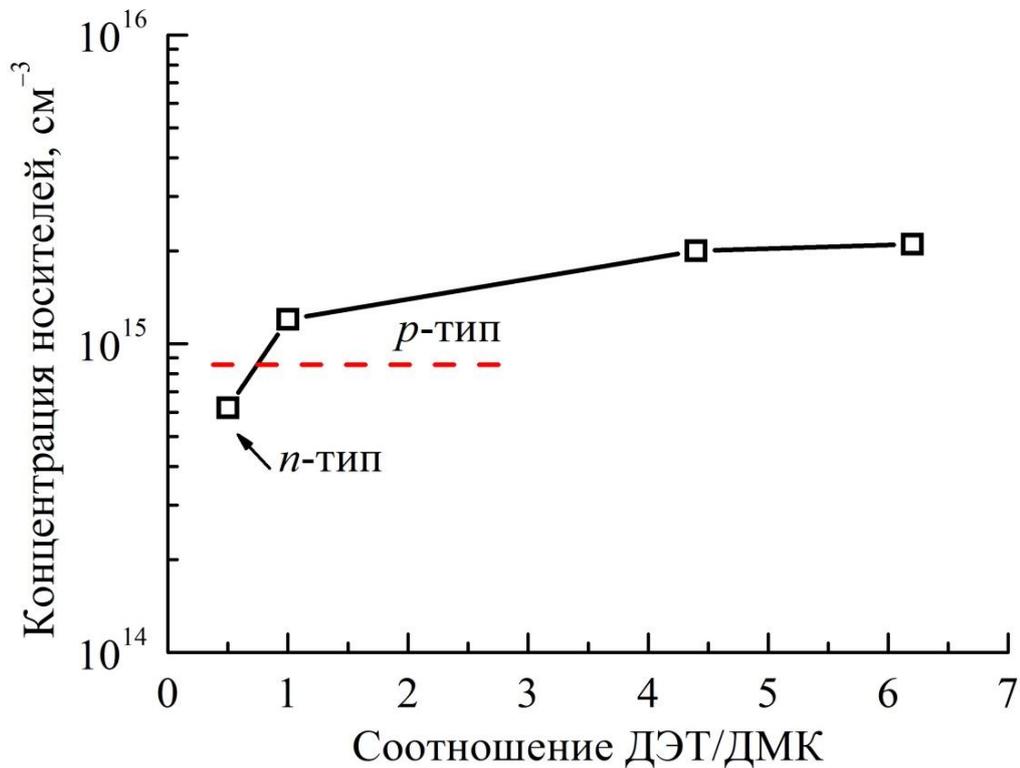


Рис. 3.8. Зависимость концентрации свободных носителей заряда при 300 К в ЭС CdTe:As кристаллографической ориентации (100) от соотношения ДЭТ/ДМК в газовой фазе при фиксированном потоке ТДМАА равном $2 \cdot 10^{-7}$ моль/мин.

На рис. 3.9 представлена зависимость концентрации свободных носителей заряда при 300 К в ЭС CdTe:As различных кристаллографических ориентаций от потока ТДМАА в газовой фазе (соотношение ДЭТ/ДМК=1). Все образцы имеют *p*-тип проводимости за исключением образца кристаллографической ориентации (100), полученного при потоке ТДМАА равном $1 \cdot 10^{-8}$ моль/мин. Концентрация свободных носителей заряда увеличивается с ростом потока ТДМАА и достигает максимального значения при потоке ТДМАА равном $1.2 \cdot 10^{-7}$ моль/мин на всех представленных кристаллографических ориентациях. Дальнейшее увеличение потока ТДМАА приводит к снижению концентрации свободных носителей заряда в слоях. Это говорит о том, что степень компенсации As как акцептора быстро растет с достижением концентрации As в CdTe уровня $(5-8) \cdot 10^{17}$ см⁻³.

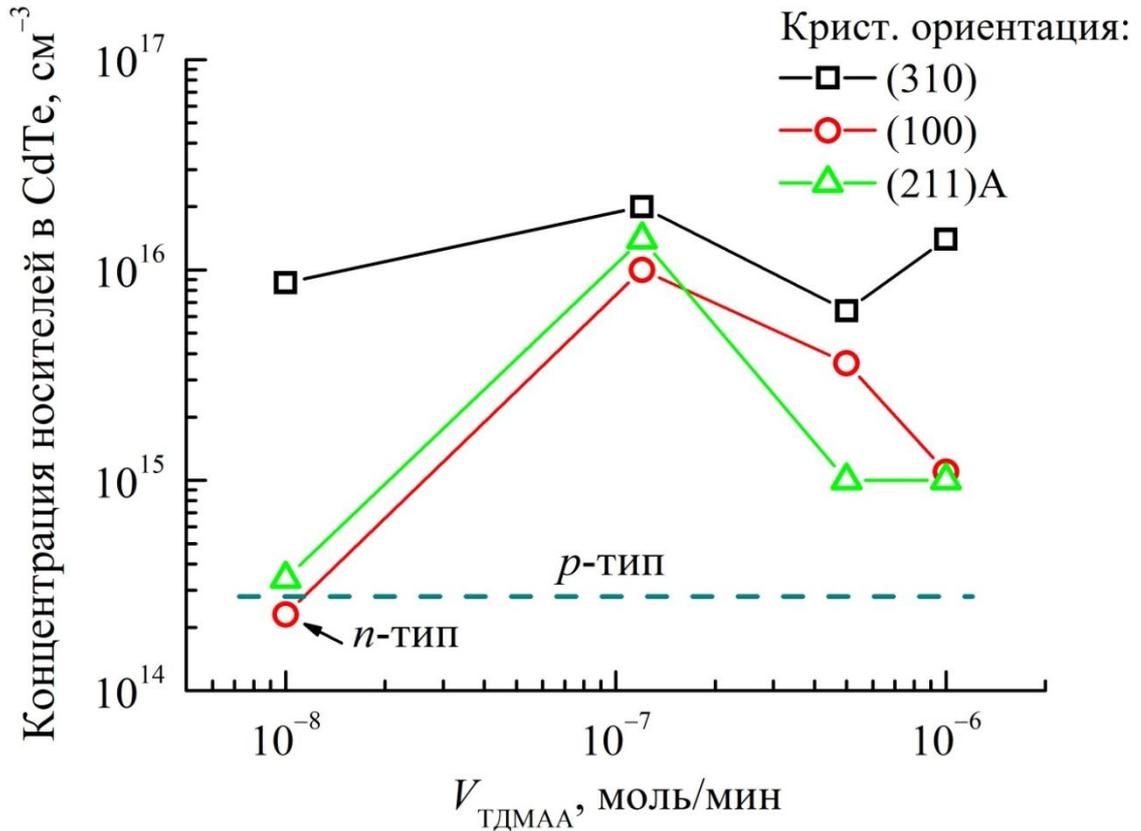


Рис. 3.9. Зависимость концентрации свободных носителей заряда при 300 К в ЭС CdTe:As различных кристаллографических ориентаций от потока ТДМАА в газовой фазе. Соотношение ДЭТ/ДМК=1.

Для увеличения концентрации электрически активного As в CdTe путем разрушения АХ-центров и комплексов с дефектами кристаллической решетки, были проведены низкотемпературные ($T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$) и активационные ($T=300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) отжиги ЭС CdTe:As в атмосфере аргона. На рис. 3.11 представлена зависимость концентрации дырок при 300 К в ЭС CdTe:As кристаллографической ориентации (100), полученных при соотношении ДЭТ/ДМК=1; 4.4; 6.2, от температуры отжига. Концентрация свободных носителей заряда в данных образцах до отжига представлена на рис. 3.8.

Как видно из рис. 3.10, образцы CdTe:As, полученные при соотношении ДЭТ/ДМК=1; 4.4; 6.2 обнаруживают схожее поведение во время отжига. При температуре отжига $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ концентрация носителей заряда находится на уровне $(1\text{--}2) \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$. Повышение температуры отжига приводит к повышению

концентрации дырок во всех образцах, при этом максимум концентрации носителей заряда ($\sim 10^{17}$ см $^{-3}$) достигается при $T=400$ °С. Для проверки полученных результатов отжигу при $T=350\text{--}450$ °С были подвергнуты нелегированные образцы CdTe (ДЭТ/ДМК=4.4, $T_{\text{роста}}=355$ °С). Во всех случаях измерение показало высокое удельное сопротивление слоев ($\rho > 10^5$ Ом·см). Это свидетельствует о том, что p -тип проводимости в CdTe:As обусловлен примесью As. Повышение температуры отжига свыше 400 °С приводит к уменьшению концентрации дырок в слоях, что может быть обусловлено изменением стехиометрии и образованием собственных дефектов.

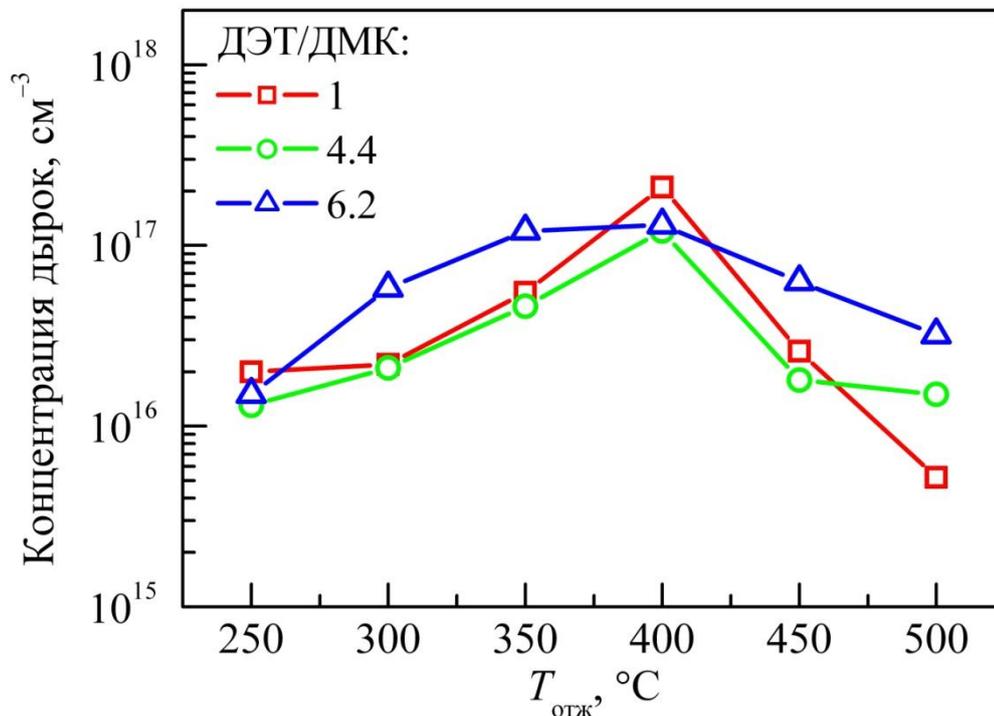


Рис. 3.10. Зависимость концентрации дырок при 300 К в ЭС CdTe:As кристаллографической ориентации (100), полученных при различном соотношении ДЭТ/ДМК и потоке ТДМАА $2 \cdot 10^{-7}$ моль/мин, от температуры отжига в атмосфере аргона. $t_{\text{отжига}}=15$ мин.

На рис. 3.11 представлена зависимость концентрации дырок при 300 К в ЭС CdTe:As кристаллографической ориентации (100), полученных при различном соотношении ДЭТ/ДМК от времени отжига в атмосфере аргона. В данном случае

исследуемые образцы обнаруживают различное поведение. Для ЭС CdTe, полученных при соотношении ДЭТ/ДМК=1 и 4.4, концентрация дырок увеличивается в первые минуты отжига и достигает максимального значения при 15 и 10 минутах отжига соответственно, а затем начинает медленно уменьшаться. В случае ЭС CdTe, полученного при соотношении ДЭТ/ДМК=6.2, концентрация дырок растет с увеличением продолжительности отжига в течение 30 минут.

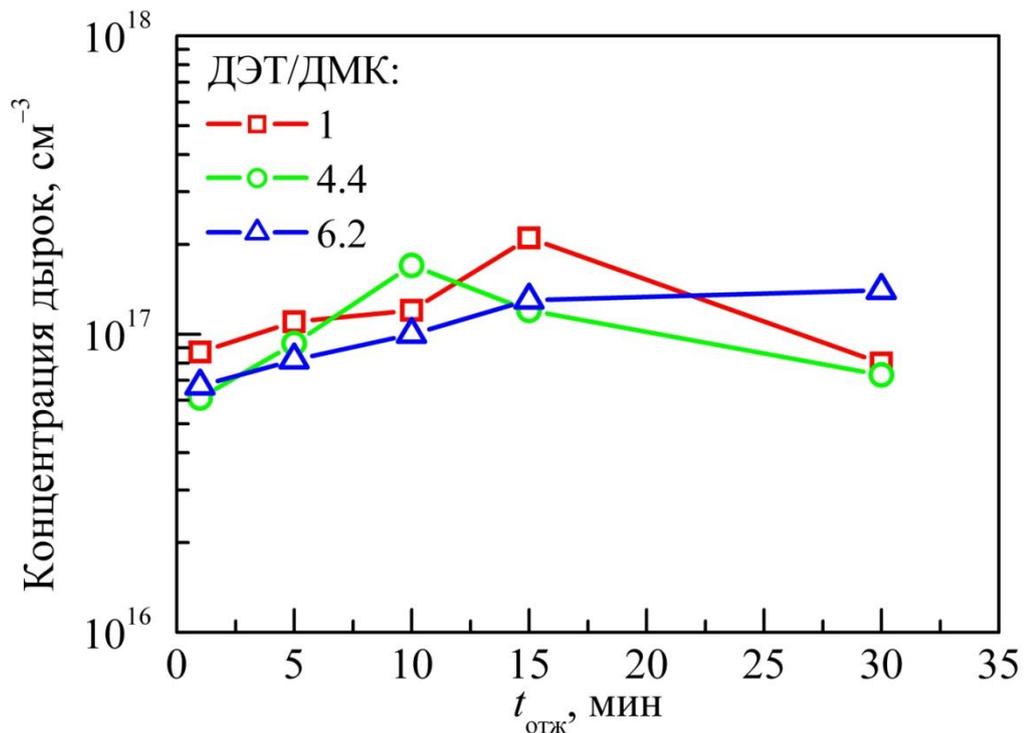


Рис. 3.11. Зависимость концентрации дырок при 300 К в ЭС CdTe:As кристаллографической ориентации (100), полученных при различном соотношении ДЭТ/ДМК и потоке ТДМАА $2 \cdot 10^{-7}$ моль/мин, от времени отжига в атмосфере аргона. $T_{\text{отжига}} = 400$ °С.

Исследуемые образцы были получены в разных процессах, но при одинаковых условиях осаждения (за исключением соотношения ДЭТ/ДМК). По результатам анализа методом ВИМС, концентрация As в образце ЭС CdTe, полученном при соотношении ДЭТ/ДМК=1 составляет $1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (поток ТДМАА – $2 \cdot 10^{-7}$ моль/мин). Концентрация As в ЭС CdTe, полученных при соотношении ДЭТ/ДМК=4.4 и 6.2, составляет $2.2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и $1.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³,

соответственно. Таким образом, проведенные отжиги позволили увеличить долю электрически активного мышьяка в слоях CdTe до 10–85 %.

Из температурной зависимости величины $p/T^{0.75}$ определена энергия ионизации As в ЭС CdTe (рис. 3.12). По наклону экспериментальных прямых определена энергия ионизации As по модели с одним акцепторным уровнем вблизи параболической валентной зоны и мелким донорным уровнем вблизи зоны проводимости [109]. Значения энергий ионизации As лежат в диапазоне $E_a=96$ –112 мэВ, что хорошо согласуется с литературными данными ($E_a=90$ –120 мэВ) [105–107, 109].

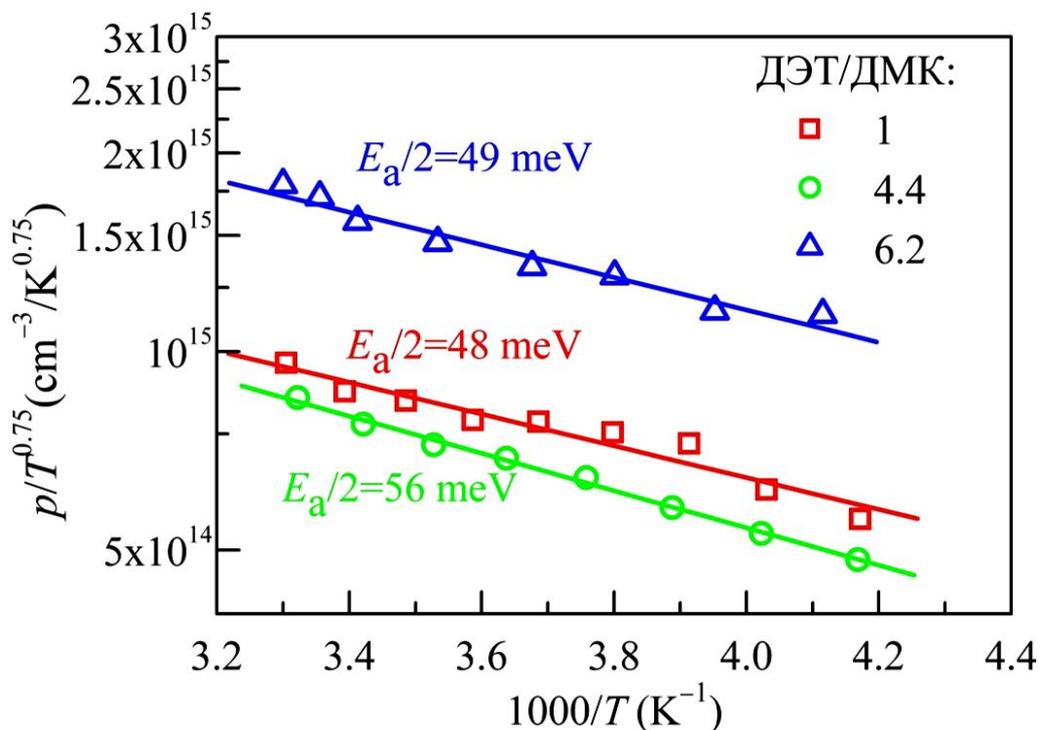


Рис. 3.12. Зависимость величины $p/T^{0.75}$ от обратной температуры в ЭС CdTe:As, отожженных при $T=400$ °С в течение 30 минут.

Таким образом, подводя итог проведенных экспериментов, можно сделать несколько важных заключений.

Во-первых, трудно однозначно указать лимитирующую стадию вхождения As в слой CdTe из-за сложности химической системы. Предложены вероятные механизмы совместного распада ДМК и ТДМАА в газовой фазе, и совместного

распада ДМК, ДЭТ и ТДМАА на поверхности роста, которые могут качественно объяснить дробную степенную зависимость концентрации As в CdTe от потока ТДМАА в газовой фазе. Отмечено увеличение скорости роста CdTe на 15–25 % при добавлении ТДМАА в газовую фазу в концентрации $(5–10) \cdot 10^{-7}$ моль/мин.

Во-вторых, встраивание As в CdTe при легировании с использованием ТДМАА сильно зависит от кристаллографической ориентации слоев, что говорит о существенной роли в процессе легирования поверхностных стадий. Вхождение мышьяка происходит преимущественно в анионную подрешетку, о чем свидетельствуют данные по исследованию ориентационной зависимости вхождения As в CdTe, зависимости от соотношения ДЭТ/ДМК в газовой фазе, а также данные по измерению эффекта Холла слоев. Однако концентрация электрически активного As в CdTe после роста на 2–4 порядка ниже концентрации As по данным метода ВИМС. Большая часть атомов As образует в CdTe комплексы с собственными точечными дефектами и AX-центры.

В-третьих, проведенные отжиги позволили увеличить долю электрически активного As в CdTe от долей процента до 10–85 % в зависимости от его концентрации в слоях.

В-четвертых, определена величина энергии ионизации мышьяка в легированных слоях CdTe, хорошо согласующаяся с литературными данными. Основные результаты исследований, приведенных в Главе 3, опубликованы в работах [110, 111] и использовались в дальнейшем при легировании ЭС КРТ.

Глава 4. Легирование мышьяком эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

В литературе отмечается [54, 79, 112–115], что легирование КРТ мышьяком в МOCVD-IMP методе во время роста подслоя CdTe необходимо проводить в небольшом избытке ДМК, поскольку это обеспечивает лучшую активацию As как акцептора. Поэтому первые эксперименты по легированию КРТ проводили при соотношении ДЭТ/ДМК=1 во время роста подслоя CdTe. В связи с особенностями прибора TOF.SIMS-5 (предел обнаружения по As не лучше $(5-7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), уровни легирования As поддерживались $>10^{17} \text{ см}^{-3}$. Управление составом КРТ осуществлялось за счет изменения времени осаждения подслоя HgTe при сохранении времени осаждения подслоя CdTe неизменным. При диффузионном перемешивании подслоев CdTe и HgTe примесь As из теллурида кадмия вместе с атомами макрокомпонентов распределялась в структуре $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Концентрация As в КРТ будет уменьшаться при уменьшении x при прочих одинаковых условиях. Следовательно, достичь больших уровней легирования можно, если выращивать КРТ с большим значением x .

4.1 Влияние кристаллографической ориентации подложки и соотношения МОС кадмия и теллура на входение мышьяка в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Перед началом экспериментов по легированию КРТ мышьяком, эпитаксиальная установка была настроена для получения нелегированных ЭС КРТ с $x \sim 0.4$. Несмотря на большой объем исследований, проведенных по изучению процесса легирования ЭС CdTe мышьяком, первые эксперименты по легированию ЭС КРТ выявили изменение макросостава (x) структуры при добавлении в газовую фазу ТДМАА. На рис. 4.1 представлен профиль ВИМС для структуры GaAs/CdTe/ $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te:As}$ /CdTe. При потоке ТДМАА $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин и неизменном отношении времен осаждения подслоев CdTe и HgTe происходит изменение состава x с 0.4 до 0.8. Об изменении макросостава КРТ во время легирования мышьяком в МOCVD-IMP процессе сообщалось в работах [79, 85, 86].

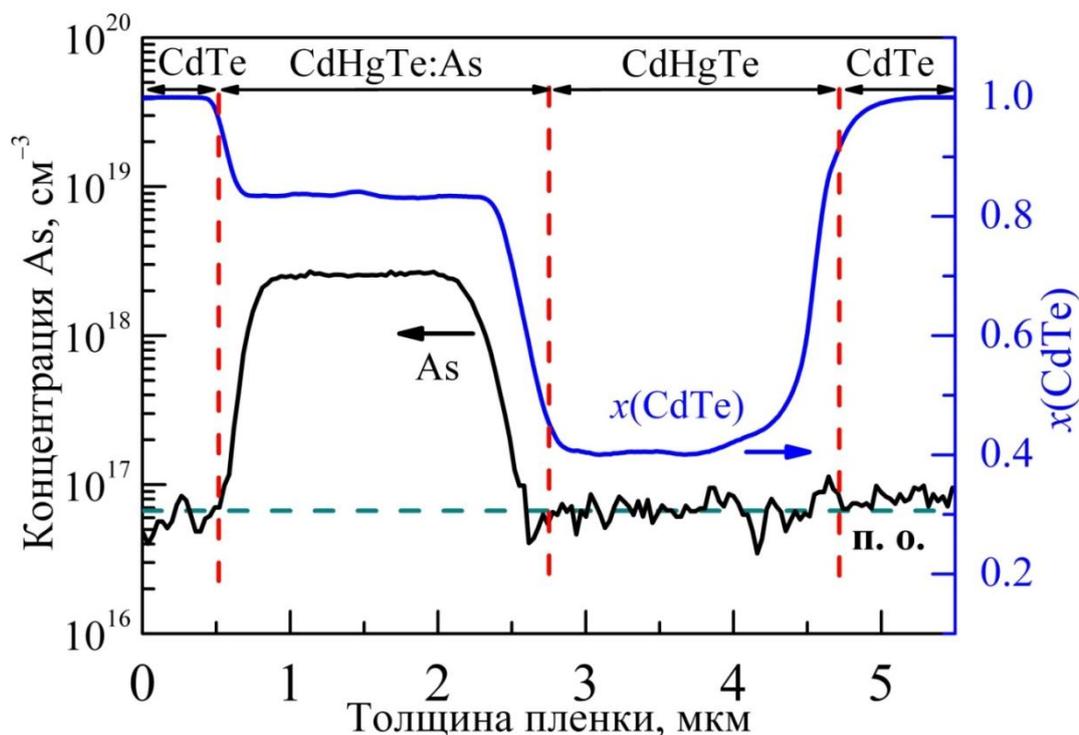


Рис. 4.1. Профили концентрации As и состава (x) по толщине ЭС КРТ (значение толщины 0 соответствует поверхности пленки) кристаллографической ориентации (310). Поток ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. Соотношение ДЭТ/ДМК=1 во время роста подслоя CdTe. (п. о. – предел обнаружения As).

Была выращена двухслойная структура вида GaAs/CdTe/Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_xHg_{1-x}Te:As при увеличенном потоке ТДМАА в газовой фазе – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин и увеличенном в 3 раза времени продувки реактора после стадии роста CdTe. Профиль ВИМС для данной структуры представлен на рис. 4.2. Как видно из рис. 4.2, нелегированный слой КРТ имеет состав $x \sim 0.3$ с небольшой варизонной областью (~ 0.5 мкм), которая обусловлена взаимной диффузией КРТ и буферного слоя CdTe. Добавление ТДМАА в газовый поток приводит к получению легированного слоя КРТ с однородным распределением As в диапазоне концентраций $(4-5) \cdot 10^{17}$ см⁻³ по толщине слоя. Концентрация As в данном слое меньше, чем в образце, полученном при потоке ТДМАА $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин (рис. 4.1), что объясняется меньшей долей CdTe (в среднем в 1.6 раза). При этом наблюдается монотонное увеличение состава в легированном слое. Очевидно, что

такое изменение состава во время легирования, является недопустимым, и требует объяснения причин подобного поведения.

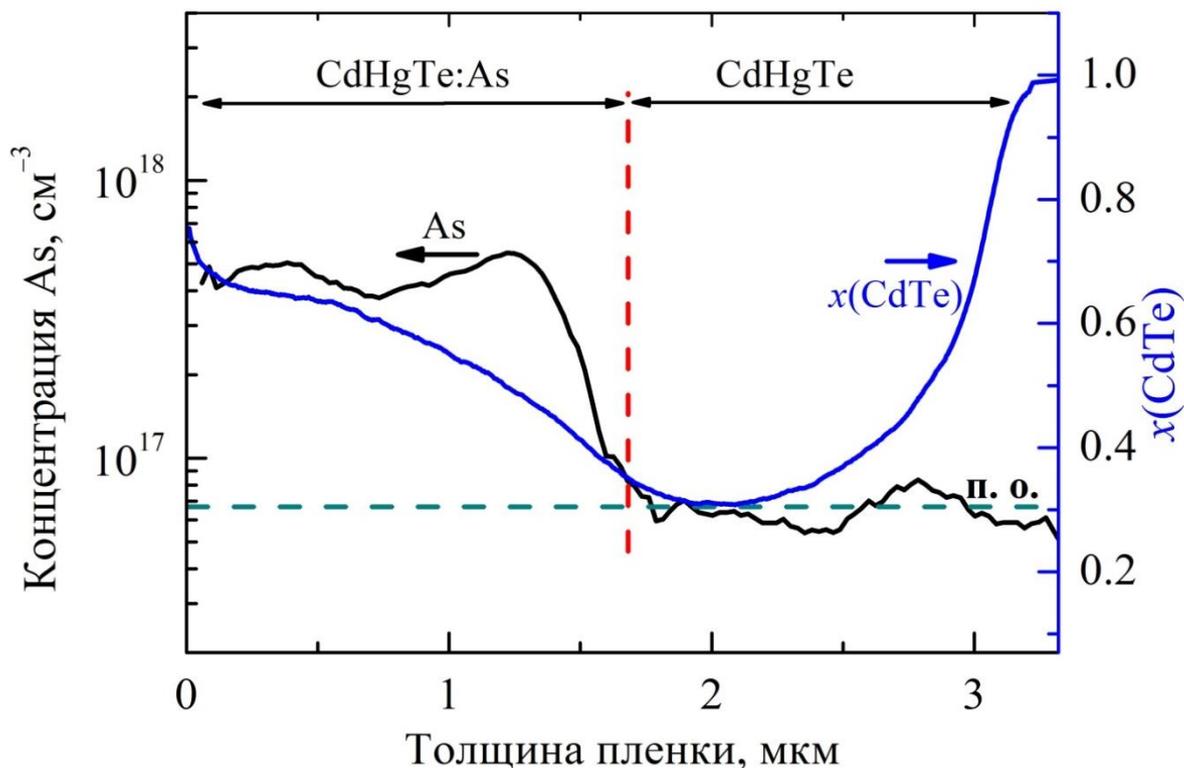


Рис. 4.2. Профили концентрации As и состава (x) по толщине ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310). Поток ТДМАА – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин. Соотношение ДЭТ/ДМК=1 во время роста подслоя CdTe. (п. о. – предел обнаружения As).

В п. 3.1.1, посвященном легированию ЭС CdTe, было отмечено некоторое (15–25%) увеличение скорости роста теллурида кадмия при добавлении в газовую фазу ТДМАА. Однако одно это не позволяет объяснить такое резкое изменение макросостава в структурах. Можно предположить, что наряду с увеличением скорости осаждения CdTe при добавлении ТДМАА происходит уменьшение скорости роста HgTe.

Прямые экспериментальные доказательства образования аддукта между ДМК и ТДМАА в литературе отсутствуют. Однако показано, что ДМЦ (диметилцинк - аналог ДМК) может образовывать малолетучее соединение с диметиламином ДМА (основным продуктом термического распада ТДМАА) –

бис-диметиламиноцинк $Zn[N(CH_3)_2]_2$ с $T_{\text{разл.}}=270-290^\circ\text{C}$ [116]. Можно предположить образование аналогичного соединения и ДМК с ДМА. Установка для эпитаксии КРТ сконструирована таким образом, что даже во время роста подслоя CdTe в реакционную зону поступает поток H_2 с парами Hg. Однако при этом не происходит осаждения HgTe. Поэтому возможным объяснением полученных данных является образование в газовой фазе на стадии роста подслоя CdTe малолетучих аддуктов (комплексов) между ДМК и ТДМАА (или азотсодержащими продуктами его разложения, см. п. 3.1.1 и рис. 3.3), которые адсорбируются в реакционной зоне на более холодных стенках реактора выше пьедестала и на подложке, увеличивая скорость осаждения CdTe. Уменьшение скорости осаждения на стадии роста HgTe (когда потоки ДМК и ТДМАА в реактор не идут, а идут потоки H_2 , ДИПТ и Hg) может быть связано с десорбцией со стенок реактора малолетучих кадмий-азотсодержащих комплексов и их конкурирующей адсорбцией с атомами ртути и теллура на поверхности растущего слоя.

Была предпринята попытка подавить образование аддуктов между ДМК и ТДМАА, для чего выращена трехслойная структура вида GaAs/CdTe/ $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_xHg_{1-x}Te:As/Cd_xHg_{1-x}Te$ при измененном соотношении ДЭТ/ДМК. Рост подслоя CdTe во время легирования проводили при потоке ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин и соотношении ДЭТ/ДМК=4.4. Профиль ВИМС для данной структуры представлен на рис. 4.3. Как видно из рис. 4.3, легирование ЭС КРТ во время роста подслоя CdTe при соотношении ДЭТ/ДМК=4.4 позволяет получить однородное распределение состава x по толщине структуры, а концентрационный профиль As имеет резкие переходы между нелегированными и легированной областями. Таким образом, избыток ДЭТ в газовой фазе во время роста подслоя CdTe позволяет проводить легирование КРТ без изменения x по толщине слоев, хотя при этом уменьшается вхождение мышьяка в CdTe (и в КРТ соответственно). Описание эффекта влияния добавления прекурсоров As на макросостав при росте слоев КРТ в избытке ДЭТ в литературе отсутствует. Можно предположить, что увеличение отношения ДЭТ/ДМК>4 в газовой фазе уменьшает вероятность

протекания побочных реакций между ДМК и ТДМАА (или продуктами его разложения) за счет более вероятного (энергетически более выгодного) взаимодействия ДМК и ДЭТ. Это приводит к снижению концентрации кадмий-азотсодержащих комплексов в газовой фазе и, как следствие, уменьшению влияния ТДМАА на состав КРТ.

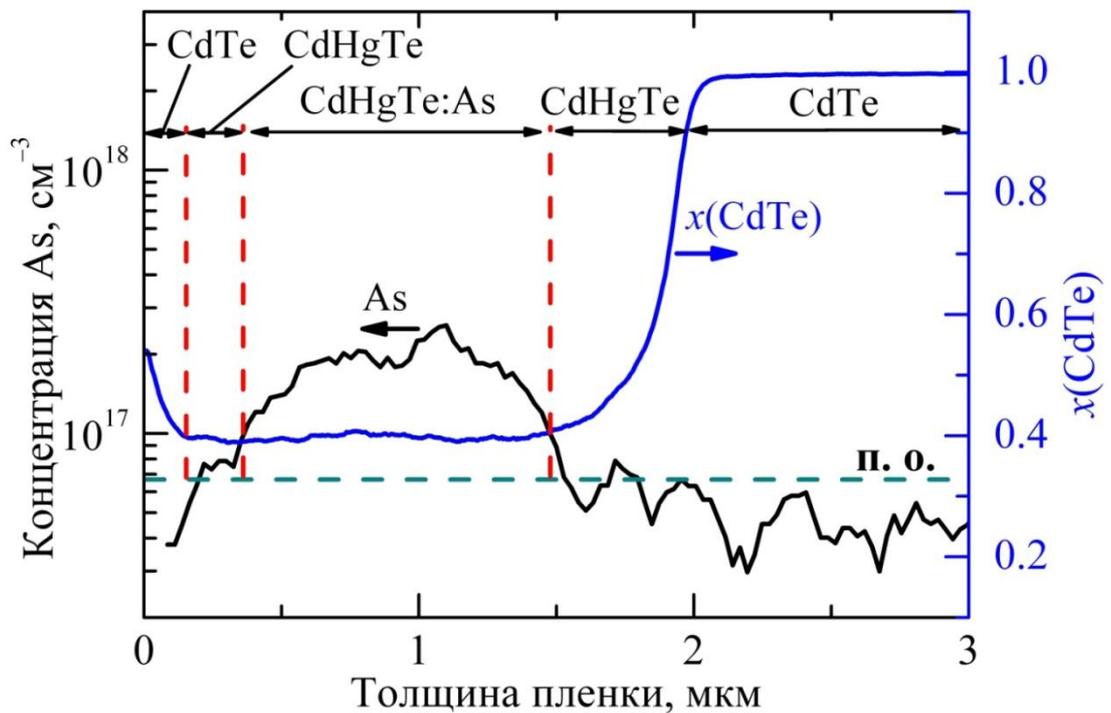
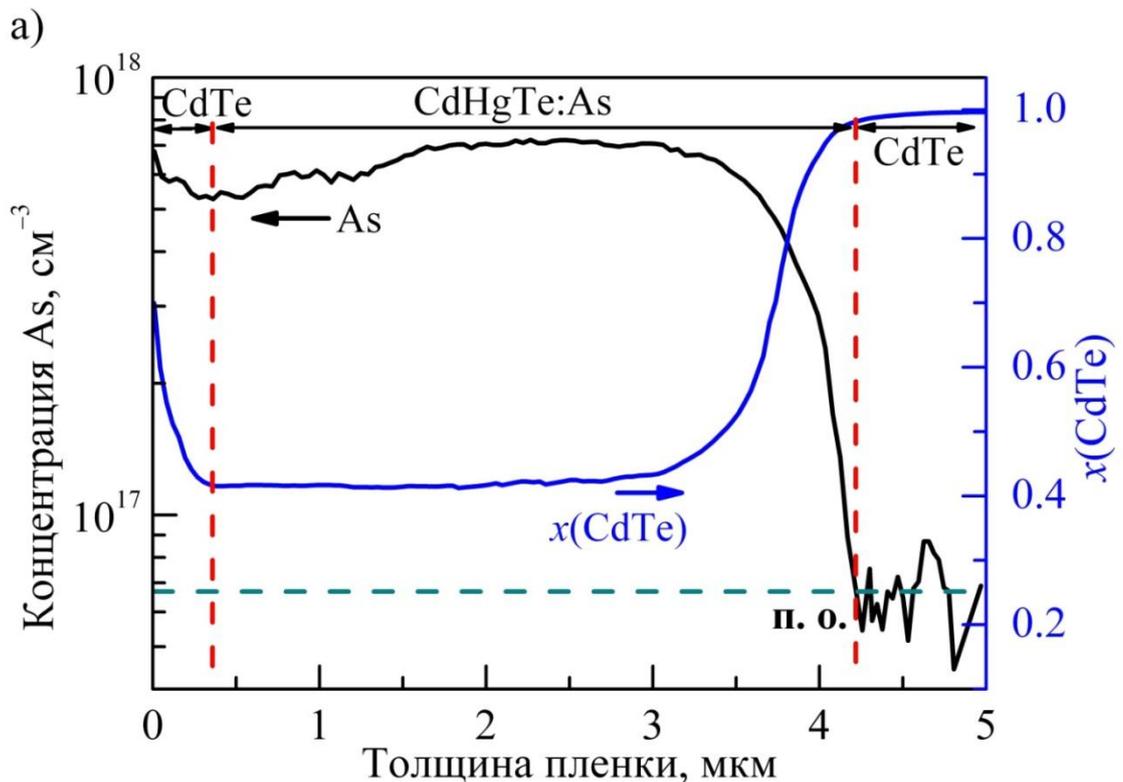


Рис. 4.3. Профили концентрации As и состава (x) по толщине ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310). Поток ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. Соотношение ДЭТ/ДМК=4.4 во время роста подслоя CdTe. (п. о. – предел обнаружения As).

Ранее отмечалось, что легирование КРТ мышьяком в MOCVD-IMP методе во время роста подслоя CdTe в избытке ДМК позволяет получать бóльшую долю электрически активного As после осаждения [54, 79, 112–115]. Тем не менее, по проведенным измерениям эффекта Холла данной трехслойной структуры, концентрация носителей заряда при 77 К составила $1.7 \cdot 10^{17}$ см^{-3} , что свидетельствует о 85 %-ой активации As. Концентрация носителей заряда была определена с учетом того, что характерная концентрация носителей заряда в

нелегированном КРТ (310) находится в диапазоне $(2-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и зависит от условий выращивания и последующего охлаждения.

Аналогичный эксперимент был повторен при росте структур вида GaAs/CdTe/Cd_xHg_{1-x}Te:As/CdTe сразу нескольких кристаллографических ориентаций. На рис. 4.4 представлены профили концентрации As и состава по толщине ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310), (100), (111)В, выращенных в одном процессе при потоке ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин и соотношении ДЭТ/ДМК=4.4 во время роста подслоя CdTe. Стоит отметить достаточно однородное распределение As по толщине эпитаксиальных структур всех исследуемых кристаллографических ориентаций. Не наблюдается градиента состава ЭС КРТ при добавлении ТДМАА в газовую фазу во время роста подслоя CdTe в избытке ДЭТ. Максимальное вхождение As наблюдается в ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310), минимальное – кристаллографической ориентации (111)В. Полученные результаты коррелируют с результатами исследования вхождения As в ЭС CdTe различных кристаллографических ориентаций.



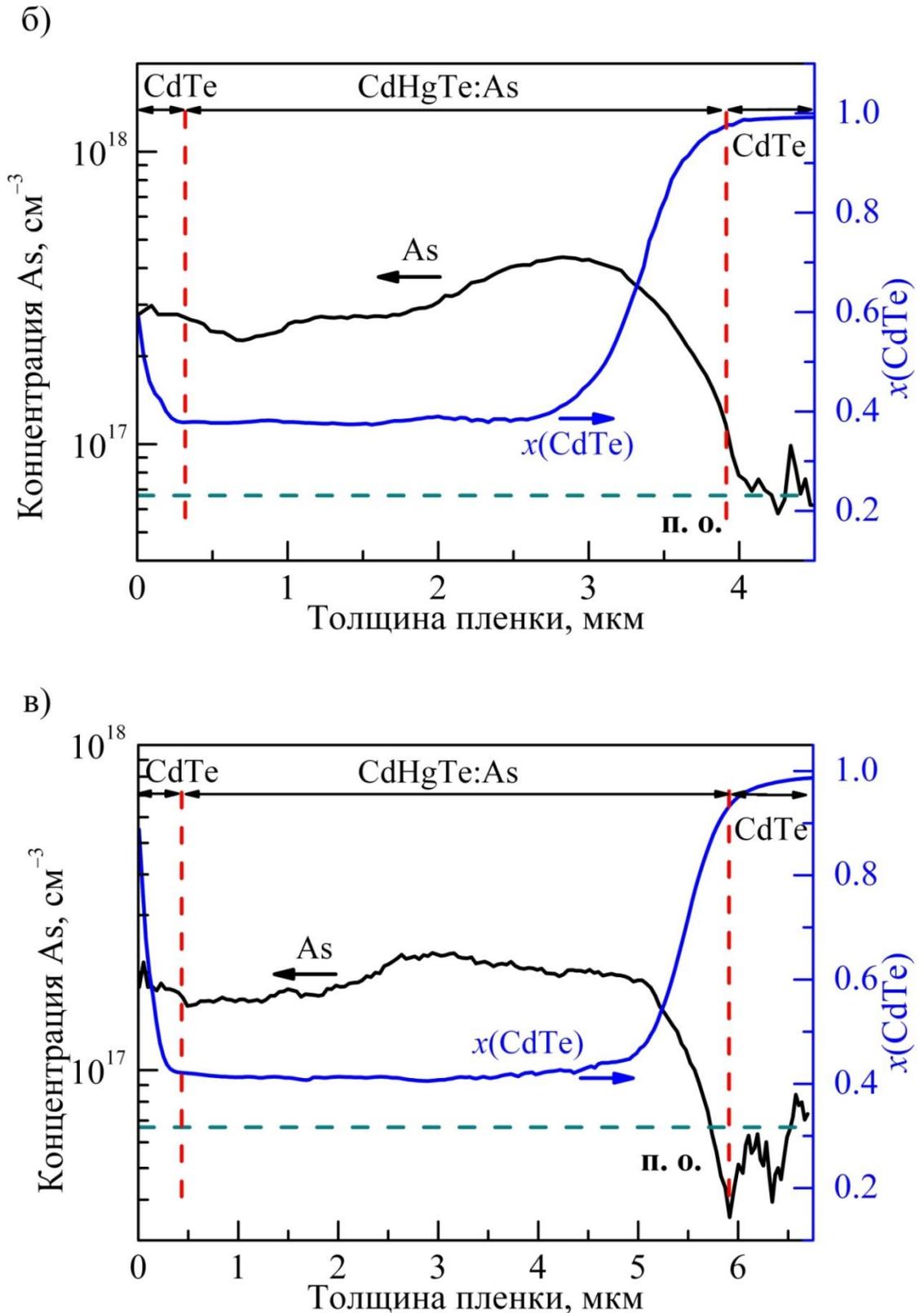


Рис. 4.4. Профили концентрации As и состава (x) по толщине КРТ ориентаций: а). (310); б). (100); в). (111)В, выращенных в одном процессе. Поток ТДМАА – $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. Соотношение ДЭТ/ДМК=4.4 во время роста подслоя CdTe.

В качестве заключения этого параграфа следует отметить, что легирование ЭС КРТ мышьяком при использовании различных прекурсоров, приводит к сложности поддержания состава растущего слоя на заданном уровне. Однако в результате проведенных исследований было показано, что избыток ДЭТ в газовой фазе во время MOCVD-IMP роста и легирования КРТ предотвращает влияние ТДМАА на скорость роста подслоев HgTe и обеспечивает получение ЭС КРТ заданного состава. По-видимому, это связано с уменьшением вероятности протекания в избытке ДЭТ побочных реакций между ДМК и ТДМАА (или продуктами его разложения) за счет увеличения более вероятного (энергетически выгодного) взаимодействия ДМК и ДЭТ, и соответственно, снижению концентрации малолетучих кадмий-азотсодержащих комплексов в газовой фазе и уменьшению их конкурирующей адсорбции на ростовой поверхности. Таким образом, с точки зрения контроля состава ЭС КРТ, а также активации небольших концентраций примеси As, данные условия выращивания (избыток ДЭТ при росте подслоя CdTe) являются более предпочтительными.

Теперь перейдем к анализу электрофизических параметров легированных мышьяком ЭС КРТ.

4.2 Исследование влияния легирования мышьяком на электрофизические параметры слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$

Для правильной интерпретации электрофизических свойств легированных мышьяком ЭС КРТ вначале были изучены свойства нелегированных слоев.

4.2.1 Электрофизические свойства нелегированных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$

Известно, что тип проводимости нелегированного КРТ определяется соотношением дефектов кристаллической решетки и изменяется в зависимости от условий выращивания: температуры, кристаллографической ориентации растущего слоя, метода получения, давления Hg, режима охлаждения (т.н. *as-grown* слои) и послеростового отжига слоев. Помимо собственных дефектов кристаллической решетки, тип проводимости может определяться также

фоновыми примесями и, соответственно, будет зависеть от чистоты исходных соединений. В таблице 4.1 представлены типичные электрофизические параметры нелегированных *as-grown* ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310), (100) и (111)В при $T=77$ К и $B=1$ Тл, выращенных при $T=355$ °С.

Таблица 4.1. Зависимость электрофизических параметров нелегированных *as-grown* ЭС КРТ от ориентации роста (77 К, 1 Тл). Соотношение ДЭТ/ДМК=4.4.

Крист. ориентация	Состав	Тип проводимости	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	Конц. носителей, см ⁻³
(310)	0.41	<i>p</i>	1.6	232	$1.8 \cdot 10^{16}$
(100)	0.38	<i>n</i>	4.0	3020	$5.4 \cdot 10^{14}$
(111)В	0.45	<i>n</i>	6.5	2030	$4.6 \cdot 10^{14}$

ρ – удельное сопротивление, μ – подвижность основных носителей заряда

При $T > 200$ °С преобладающим дефектом в КРТ являются двухзарядные вакансии ртути V_{Hg}^{2-} , которые проявляют акцепторные свойства и определяют проводимость *p*-типа [38]. Как видно из таблицы 4.1 и рис. 4.5, ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310), полученные в наших условиях, имеют *p*-тип проводимости. В то же время, ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (100), (111)В и (211)В имеют смешанный тип проводимости с преобладанием электронной. Подобное влияние кристаллографической ориентации роста может быть обусловлено тем, что коэффициент прилипания ртути заметно меньше для поверхности кристаллографической ориентации (310), что приводит к образованию большего количества вакансий ртути [117]. Для поверхностей с ориентациями (100) и (111)В коэффициент прилипания ртути имеет большее значение, и соответственно приводит к образованию меньшего количества вакансий ртути. Однако из-за низкого равновесного давления паров ртути в реакционной зоне увеличивается вероятность образования дефектов Te_{Hg} , которые

наравне с фоновыми донорными примесями могут быть ответственны за n -тип проводимости ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (100), (111)В и (211)В. Для ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) n -тип проводимости не наблюдается, вероятно, из-за того, что концентрация вакансий ртути в этих слоях заметно выше концентрации фоновых донорных примесей или дефектов Te_{Hg} .

Согласно расчетам [36–38], концентрация Te_{Hg} при температуре роста 350–360 °С должна лежать в диапазоне 10^{14} – 10^{15} см⁻³. Уменьшение соотношения ДЭТ/ДМК во время осаждения подслоя CdTe (при прочих равных условиях) должно приводить к уменьшению концентрации Te_{Hg} в ЭС КРТ. На рис. 4.5 представлена зависимость концентрации и подвижности носителей заряда в ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310), (100), (111)В и (211)В, полученных при различном соотношении ДЭТ/ДМК во время роста подслоя CdTe. Зависимости концентрации носителей заряда от соотношения ДЭТ/ДМК во время роста подслоя CdTe для ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (100), (111)В и (211)В обнаруживают схожее поведение. По-видимому, это объясняется тем, что при росте КРТ на стадии осаждения CdTe в избытке ДЭТ скорость образования V_{Hg} (здесь говорится V_{Hg} , а не V_{Cd} , поскольку в КРТ поведение вакансий катионной подрешетки идентично) увеличивается. Скорость образования Te_{Hg} также увеличивается, но в меньшей степени. Это приводит к спаду концентрации носителей заряда за счет образования комплексов $V_{Hg}-Te_{Hg}$, которые являются электрически нейтральными. При этом подвижность носителей заряда принимает постоянное значение. На основании представленных данных можно сделать вывод, что смешанная проводимость в нелегированных ЭС КРТ кристаллографической ориентации (100), (111)В и (211)В с $n=10^{14}$ – 10^{15} см⁻³, а также p -тип на уровне $\sim 10^{16}$ см⁻³ в нелегированных ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) не будут влиять на интерпретацию электрофизических свойств сильно легированных слоев КРТ ($p_{77} > 1 \cdot 10^{17}$ см⁻³).

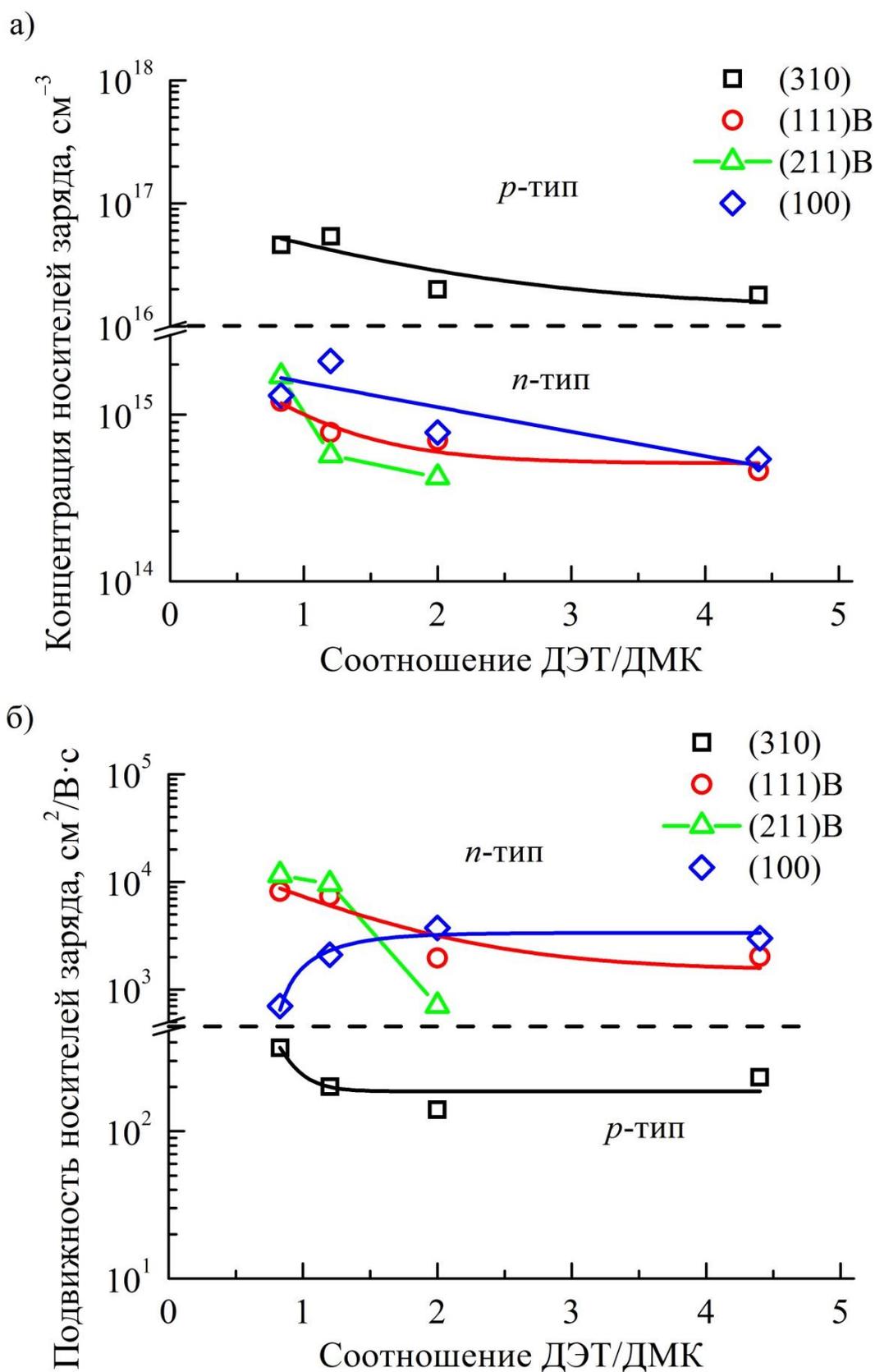


Рис. 4.5. Зависимость концентрации (а) и подвижности (б) носителей заряда (77 К, 1 Тл) в *as-grown* ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310), (100), (111)В и (211)В, полученных при различном соотношении ДЭТ/ДМК во время роста подслоя CdTe.

На примере ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310) и (100) было рассмотрено влияние режима послеростового охлаждения на электрофизические параметры слоев. Результаты измерения электрофизических параметров данных образцов при температуре 300 К и 77 К представлены в таблице 4.2. Первая пара образцов была получена при стандартном режиме охлаждения (скорость остывания пьедестала – 12 °С/мин, скорость остывания источника ртути – 4 °С/мин). Вторая и последующие пары образцов охлаждались в измененном режиме, который заключался в более медленном понижении температуры графитового пьедестала, на котором размещаются подложки, и более быстром понижении температуры источника ртути. При движении в таблице 4.2 сверху вниз по парам образцов, соотношение скорости остывания источника ртути к скорости остывания графитового пьедестала увеличивается. Как видно, это приводит к увеличению концентрации дырок для ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310). В случае ЭС КРТ кристаллографической ориентации (100) наблюдается постепенное уменьшение электронной (или увеличение дырочной) составляющей проводимости. Дальнейшее увеличение отношения скорости остывания источника ртути к скорости остывания графитового пьедестала приводит к получению ЭС КРТ кристаллографической ориентации (100) *p*-типа проводимости. Подобное поведение объясняется изменением парциального давления ртути на поверхности образцов при изменении условий охлаждения. Постепенное увеличение отношения скорости остывания источника ртути к скорости остывания графитового пьедестала приводит к тому, что парциальное давление ртути над КРТ становится больше, чем давление ртути в объеме реактора. Таким образом, происходит увеличение потока атомов ртути, диффундирующих с поверхности КРТ в объем реактора и увеличение концентрации вакансий ртути, диффундирующих в объем эпитаксиального слоя, что приводит к получению КРТ *p*-типа проводимости.

Таблица 4.2. Зависимость электрофизических параметров ЭС КРТ (300 и 77 К) кристаллографических ориентаций (310) и (100) от режима охлаждения.

Крист. ориентация	Состав	Условия проведения измерений							
		300 К, 1 Тл				77 К, 1 Тл			
		Тип	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	Конц. носителей, см ⁻³	Тип	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	Конц. носителей, см ⁻³
(100)	0.38	<i>n</i>	2.8	2760	$8.0 \cdot 10^{14}$	<i>n</i>	4.0	3020	$5.4 \cdot 10^{14}$
(310)	0.41	<i>p</i>	3.2	60	$3.5 \cdot 10^{16}$	<i>p</i>	1.6	232	$1.8 \cdot 10^{16}$
(100)	0.37	<i>n</i>	1.8	2920	$1.2 \cdot 10^{15}$	<i>p</i>	7.4	180	$4.9 \cdot 10^{15}$
(310)	0.42	<i>p</i>	1.0	80	$8.0 \cdot 10^{16}$	<i>p</i>	0.8	180	$4.6 \cdot 10^{16}$
(100)	0.36	<i>n</i>	5.1	1160	$1.1 \cdot 10^{15}$	<i>p</i>	3.7	266	$6.3 \cdot 10^{15}$
(310)	0.4	<i>p</i>	0.6	100	$1.0 \cdot 10^{17}$	<i>p</i>	0.6	220	$4.9 \cdot 10^{16}$
(100)	0.43	<i>p</i>	5.9	50	$4.2 \cdot 10^{16}$	<i>p</i>	3.4	181	$1.0 \cdot 10^{16}$
(310)	0.36	<i>p</i>	0.8	89	$8.5 \cdot 10^{16}$	<i>p</i>	0.4	270	$5.3 \cdot 10^{16}$
(100)	0.36	<i>p</i>	3.9	40	$4.0 \cdot 10^{16}$	<i>p</i>	1.8	303	$1.2 \cdot 10^{16}$
(310)	0.36	<i>p</i>	0.7	80	$1.0 \cdot 10^{17}$	<i>p</i>	0.4	240	$6.6 \cdot 10^{16}$

4.2.2 Сравнение электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

В таблице 4.3 представлены электрофизические параметры нелегированных и легированных As ЭС КРТ различной кристаллографической ориентации, выращенных при соотношении ДЭТ/ДМК=4.4 и потоке ТДМАА $5 \cdot 10^{-7}$ моль/мин во время осаждения подслоя CdTe. Легированные мышьяком ЭС КРТ были получены с использованием стандартного режима охлаждения. Некоторые образцы нелегированных ЭС КРТ получены при измененном режиме охлаждения для генерации более высокой концентрации вакансий ртути для последующего сопоставления параметров нелегированных и легированных слоев.

Легирование мышьяком приводит к получению ЭС КРТ *p*-типа проводимости на всех исследованных кристаллографических ориентациях роста. Для ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (100), (111)В и (211)В происходит конверсия типа проводимости из *n* в *p* (сравни таблицы 4.1 и 4.3). Концентрация электрически активного As уменьшается в ряду ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310)>(100)>(211)В>(111)В. Доля электрически активного As увеличивается с 20 до 85% в ряду ориентаций (111)В<(100)<(310) при сопоставимых значениях концентрации As в слоях. Увеличение концентрации As в ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) с $2.0 \cdot 10^{17}$ до $6.4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ приводит к снижению доли электрически активного As с 85 до 36%. Низкая концентрация электрически активного As в ЭС КРТ (111)В, по-видимому, обусловлена большей степенью компенсации As дефектами кристаллической решетки (например, микродвойниками, характерными для (111)В [3]).

Для сопоставления электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ использовались данные магнитопольевых зависимостей электрофизических параметров, температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда, а также данные температурной зависимости времени жизни неосновных носителей заряда.

Таблица 4.3. Сравнение электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ различной кристаллографической ориентации, выращенных при соотношении ДЭТ/ДМК=4.4 во время осаждения подслоя CdTe.

Крист. ориентация	Состав	Конц. As по ВИМС, см ⁻³	Условия проведения измерений					Доля электр. активации As, %
			300 К	77 К	77 К, 1 Тл			
			τ , нс	τ , нс	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³	
(310)	0.390	$2.0 \cdot 10^{17}$	–	–	0.19	206	$1.7 \cdot 10^{17}$	85
(310)	0.360	$2.5 \cdot 10^{17}$	20	10	0.16	214	$1.8 \cdot 10^{17}$	72
(310)	0.430	$6.4 \cdot 10^{17}$	14	26	0.23	120	$2.3 \cdot 10^{17}$	36
(100)	0.392	$3.5 \cdot 10^{17}$	37	96	0.34	140	$1.3 \cdot 10^{17}$	37
(211)В	0.401	Легир.	–	–	0.41	145	$1.0 \cdot 10^{17}$	–
(111)В	0.420	$2.0 \cdot 10^{17}$	–	–	1.61	120	$3.4 \cdot 10^{16}$	17
(111)В	0.393	$2.0 \cdot 10^{17}$	440	100	0.91	180	$3.8 \cdot 10^{16}$	19
(310)	0.420	Нелегир.	160	60	2.78	110	$2.0 \cdot 10^{16}$	–
(310)	0.420	Нелегир.	90	55	0.83	152	$5.0 \cdot 10^{16}$	–
(310)	0.380	Нелегир.	31	<10	0.32	216	$9.0 \cdot 10^{16}$	–

τ – время жизни неосновных носителей заряда, p – концентрация дырок, μ – подвижность дырок

На рис. 4.6 представлены зависимости коэффициента Холла от магнитного поля для нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ различных кристаллографических ориентаций. В КРТ возможно присутствие нескольких типов носителей (электронов, легких дырок и тяжелых дырок). Расчет параметров этих носителей проводили по уравнению, предложенному в [118].

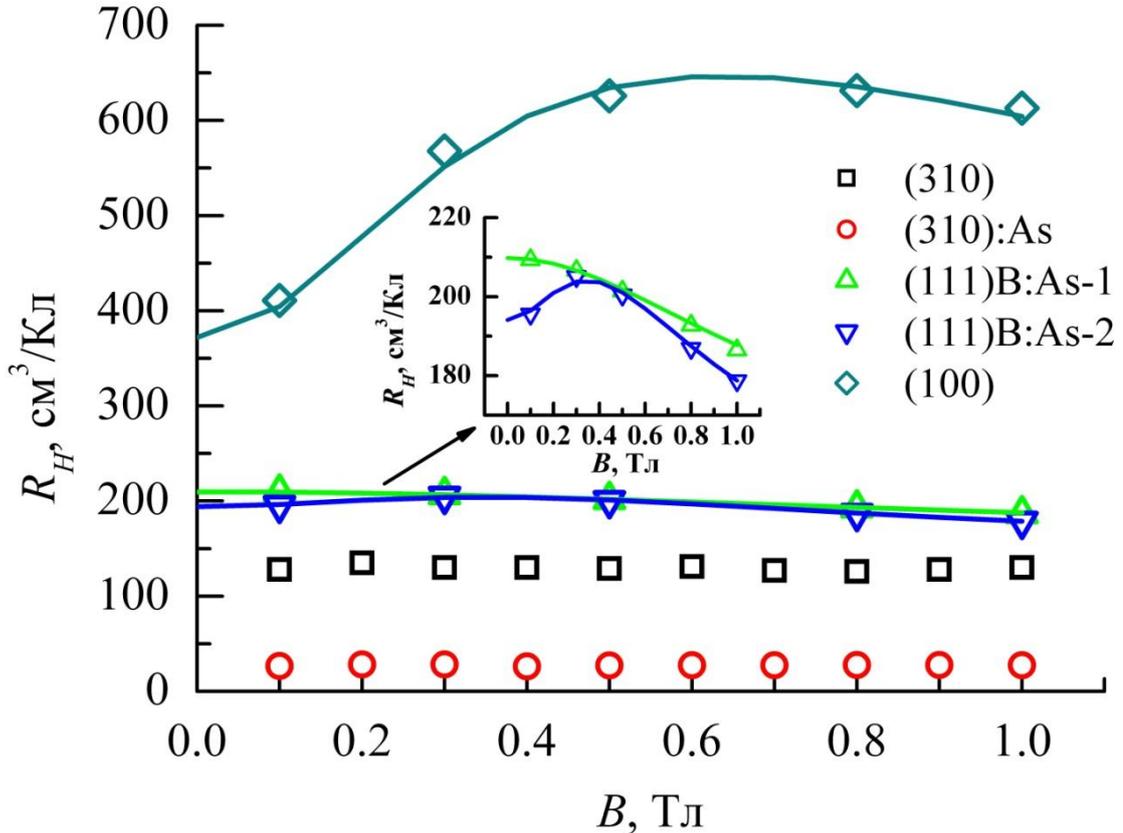


Рис. 4.6. Зависимости коэффициента Холла (R_H) от магнитного поля для нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ различных кристаллографических ориентаций. Параметры образцов: (310) – $x=0.420$, $p_{\gamma\gamma}=5.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; (310):As – $x=0.430$, $p_{\gamma\gamma}=2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; (111)B:As-1 – $x=0.420$, $p_{\gamma\gamma}=3.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; (111)B:As-2 – $x=0.393$, $p_{\gamma\gamma}=3.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; (100) – $x=0.430$, $p_{\gamma\gamma}=1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Точки – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчет по [118].

При низких значениях индукции магнитного поля наибольший вклад в проводимость вносят легкие дырки и электроны. В случае нелегированного и

легированного ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) наблюдается слабая зависимость коэффициента Холла от индукции магнитного поля вследствие высокой концентрации носителей заряда. Поэтому можно говорить, что наибольший вклад в проводимость вносят тяжелые дырки. Для образцов ЭС КРТ (111)В:As-1, (111)В:As-2 и (100) коэффициент Холла зависит от индукции магнитного поля. В соответствии с [118], были рассчитаны параметры носителей заряда данных слоев. Полученные результаты представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Расчетные и экспериментальные значения электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ при 77 К.

Параметр	Эксперимент			Расчет		
	(111)В: As-1	(111)В: As-2	(100)	(111)В: As-1	(111)В: As-2	(100)
Концентрация носителей заряда, см ⁻³ :						
Электроны	–	–	–	$2.0 \cdot 10^{12}$	$8.0 \cdot 10^{11}$	$2.6 \cdot 10^{12}$
Легкие дырки	–	–	–	$5.5 \cdot 10^{12}$	$6.5 \cdot 10^{12}$	$2.1 \cdot 10^{13}$
Тяжелые дырки	$3.4 \cdot 10^{16}$	$3.8 \cdot 10^{16}$	$1.8 \cdot 10^{16}$	$4.0 \cdot 10^{16}$	$4.4 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{16}$
μ , см ² /В·с:						
Электроны	–	–	–	10050	27200	24500
Легкие дырки	–	–	–	8850	12500	8800
Тяжелые дырки	120	180	181	132	170	185

Как видно из таблицы 4.4, экспериментальные значения концентрации и подвижности носителей заряда для всех исследованных ЭС КРТ близки к расчетным значениям концентрации и подвижности тяжелых дырок (в пределах 20 %).

Из температурной зависимости величины $\rho/T^{1.5}$ определены энергии ионизации акцепторов в нелегированном и легированном мышьяком ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310). Данные зависимости представлены на

рис. 4.7. Расчет энергий ионизации акцепторов проводили в соответствии с моделью, предполагающей один акцепторный уровень вблизи параболической валентной зоны и мелкий донорный уровень вблизи зоны проводимости, по уравнению:

$$\frac{p(p + N_d)}{(N_a - N_d)} = \frac{N_V}{z} \cdot \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (4.1)$$

где N_V – эффективная плотность состояний в валентной зоне, z – коэффициент вырождения, N_a и N_d – концентрации акцепторов и доноров.

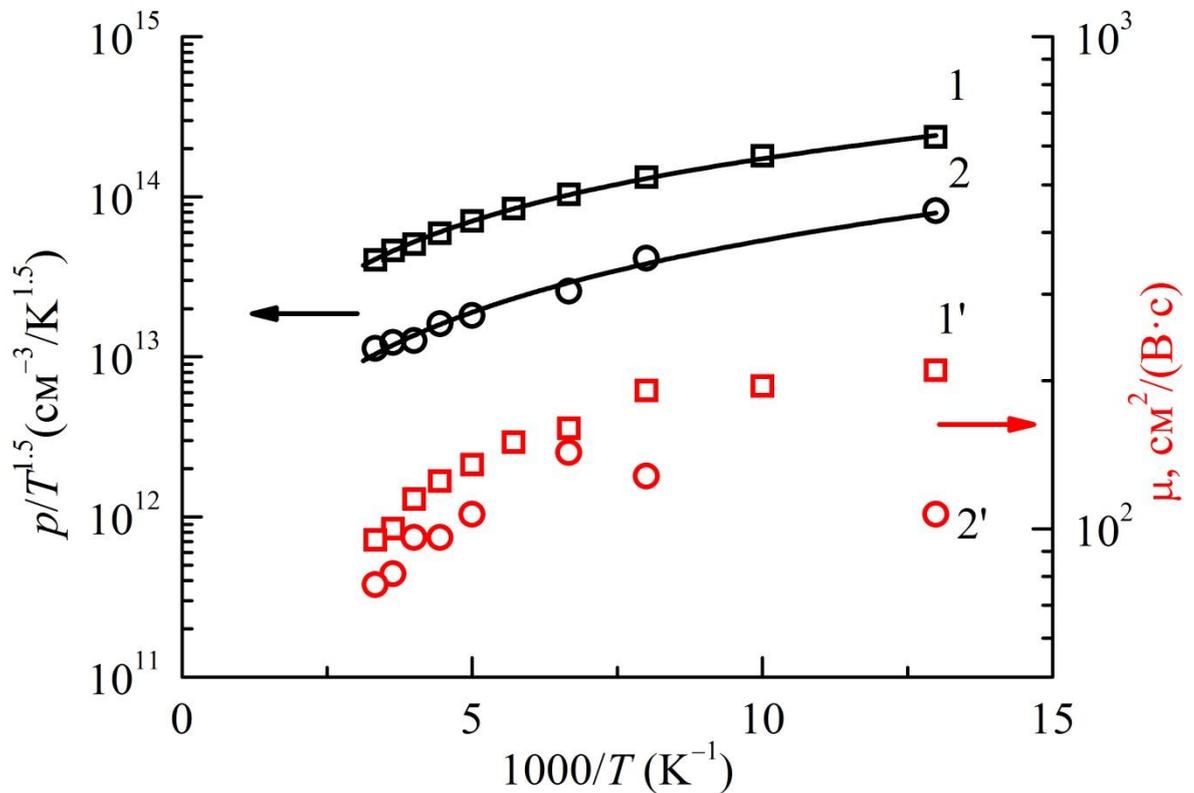


Рис. 4.7. Зависимость величины $p/T^{1.5}$ и подвижности дырок μ от обратной температуры в легированном мышьяком (1, 1') и нелегированном (2, 2') слое КРТ (310). Точки – экспериментальные данные. Сплошные линии – расчет по уравнению (4.1). Параметры образцов: легированный – $x=0.36$, $p=1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; нелегированный – $x=0.4$, $p=5.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Рассчитанное значение энергии ионизации вакансий ртути в нелегированном ЭС КРТ составило $E_a=14.0$ мэВ, а для As в легированном ЭС КРТ

$E_a=3.6$ мэВ. Полученные данные находятся в хорошем согласии с данными работы [85], в которой значения энергий ионизации вакансий ртути и мышьяка составили $E_a=11.9$ мэВ и $E_a=3.2$ мэВ соответственно.

Температурная зависимость подвижности носителей заряда в нелегированном образце имеет классическую зависимость (кривая 2' на рис. 4.7). Вначале, при повышении температуры, подвижность растет вследствие ослабления рассеяния на ионизованных примесных атомах и проходит через максимум при $T=150$ К. При дальнейшем повышении температуры подвижность носителей заряда начинает уменьшаться вследствие преобладания рассеяния на колебаниях решетки. Температурная зависимость подвижности носителей заряда для легированного мышьяком ЭС КРТ имеет аналогичную зависимость. Однако из-за высокой концентрации легирующей примеси, максимум подвижности смещен в область низких температур (кривая 1' на рис. 4.7).

Для анализа температурной зависимости времени жизни неосновных носителей заряда, использовали выражения, предложенные в [119]. Расчет времени жизни неосновных носителей заряда проводили при учете трех основных процессов рекомбинации (излучательной, Оже и Шокли-Рида-Холла) по уравнению:

$$\tau_p = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}}^{-1} \quad (4.2)$$

где τ_p – результирующее объемное время жизни, τ_{Rad} – время жизни для излучательной рекомбинации, τ_{Aug} – время жизни для Оже рекомбинации, τ_{SRH} – время жизни для рекомбинации Шокли-Рида-Холла.

Расчет необходимых фундаментальных параметров проводили в соответствии с классическими эмпирическими зависимостями. Такие параметры, как интеграл волновых функций Блоха ($F_1F_2=0.2$), эффективные сечения захвата электронов ($\sigma_n=3 \cdot 10^{-15}$ см²) и дырок ($\sigma_p=6 \cdot 10^{-15}$ см²) являлись постоянными параметрами и взяты из работ [120, 121]. В качестве подгоночных параметров модели использовались γ (коэффициент пропорциональности между временами

жизни для Оже-7 и Оже-1 процессов), а также концентрация (N_t) и энергия (E_t) рекомбинационных центров Шокли-Рида-Холла (ШРХ).

Зависимости времени жизни неосновных носителей заряда в нелегированных ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) с различной концентрацией носителей заряда от обратной температуры представлены на рис. 4.8 и 4.9.

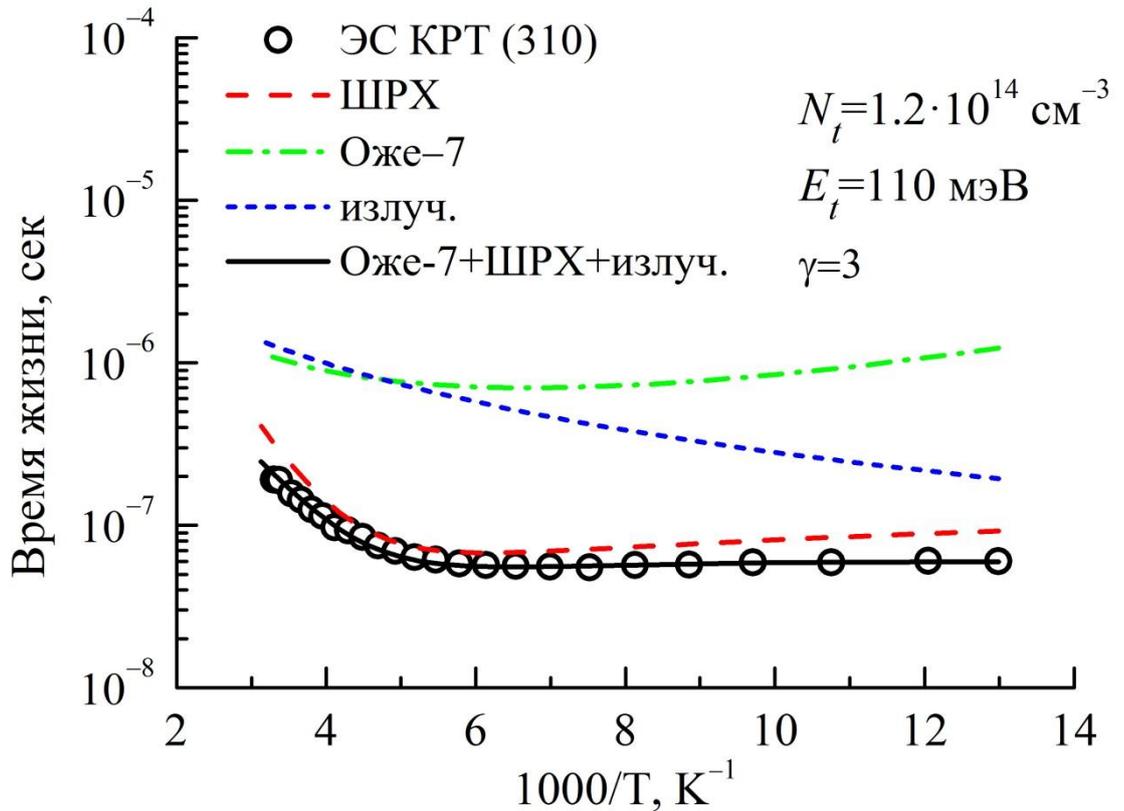


Рис. 4.8. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в нелегированном ЭС КРТ (310) с $x=0.42$ и $p_{77}=2.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ от обратной температуры. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению [119].

Экспериментальное и расчетное время жизни неосновных носителей заряда с учетом трех механизмов рекомбинации находится в хорошем качественном и количественном согласии. В нелегированном образце КРТ (310) с $x=0.42$ и $p_{77}=2.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ время жизни неосновных носителей заряда ограничено

рекомбинацией ШРХ (рис. 4.8). Расчетные значения энергии и концентрации ловушек составили $E_t=110$ мэВ и $N_t=1.2 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$.

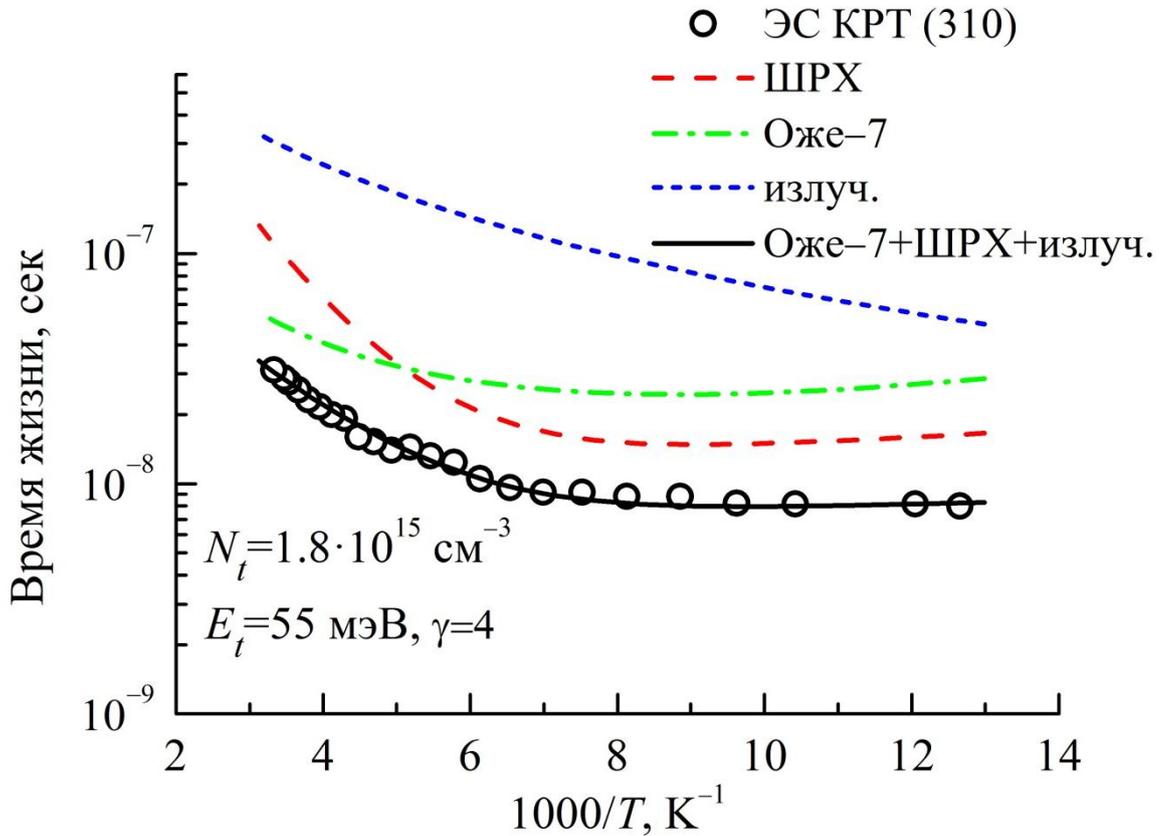


Рис. 4.9. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в нелегированном ЭС КРТ (310) с $x=0.38$ и $p_{77}=9.0 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ от обратной температуры. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению [119].

В ЭС КРТ (310) с $x=0.38$ и $p_{77}=9.0 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ в области низких температур время жизни неосновных носителей заряда ограничено рекомбинацией ШРХ, в то время как при $T > 200$ К доминирующим становится Оже-7 процесс (рис. 4.9). Расчетные значения энергии и концентрации ловушек составили $E_t=55$ мэВ и $N_t=1.8 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$. При увеличении концентрации дырок (обусловленных вакансиями ртути) в ЭС КРТ с $2.0 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ до $9.0 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ концентрация ловушек увеличивается на порядок. Это говорит о том, что вакансии ртути или их

комплексы с другими собственными дефектами (например, $V_{Hg}-Te_{Hg}$ [38, 47]) являются центрами рекомбинации ШРХ.

На рис. 4.10 представлена зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в нелегированном ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) от обратной температуры после отжига образца в парах ртути при $T=220$ °С в течение 24-х часов. Исходные параметры данного образца представлены на рис. 4.8.

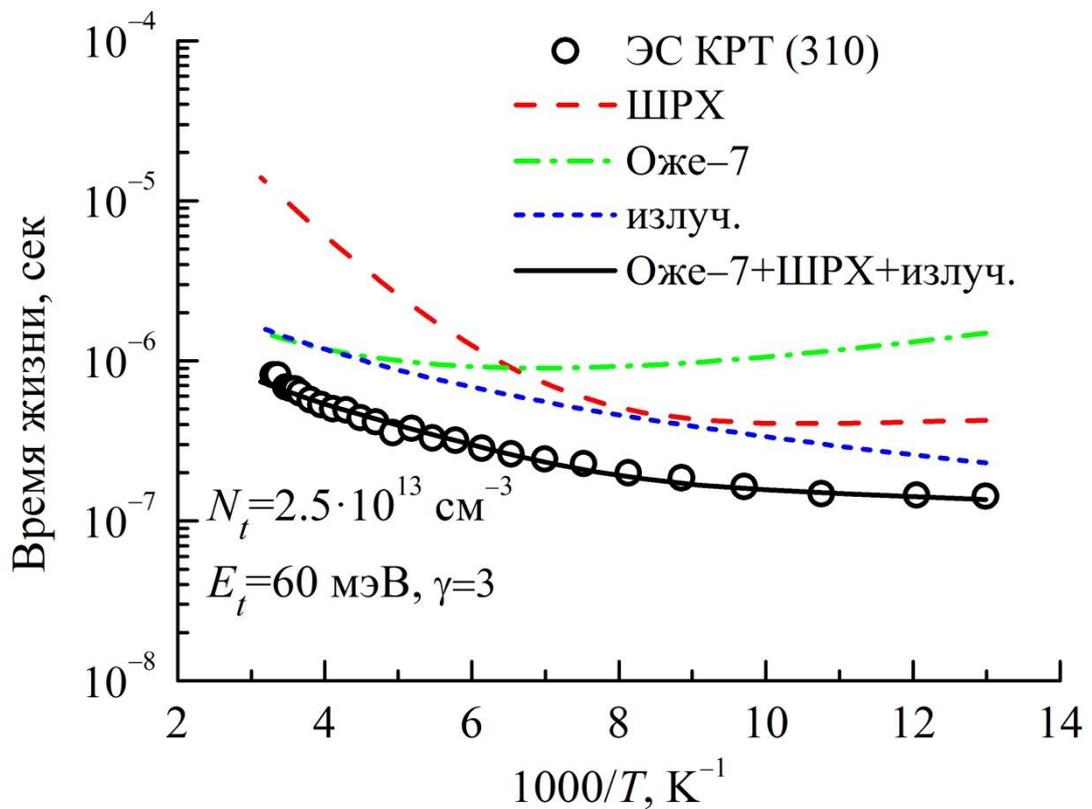


Рис. 4.10. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в нелегированном ЭС КРТ (310) с $x=0.42$ и $p_{77}=1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ от обратной температуры после отжига в парах ртути $T=220$ °С. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению [119].

После отжига в парах ртути происходит незначительное изменение концентрации дырок, а время жизни неосновных носителей заряда увеличивается в 2 и 4 раза при $T=77$ К и 300 К соответственно. Расчетная концентрация

рекомбинационных центров при этом уменьшилась в ~ 5 раз ($1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \rightarrow 2.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Возможным объяснением подобного поведения является разрушение комплексов $V_{\text{Hg}}-Te_{\text{Hg}}$ и заполнение образующихся при этом вакансий ртути, что также приводит к смене доминирующего механизма рекомбинации. После отжига в парах ртути время жизни неосновных носителей заряда ограничено излучательной рекомбинацией. Экспериментальная зависимость времени жизни находится в качественном и количественном соответствии с расчетной зависимостью, учитывающей три основных механизма рекомбинации.

Зависимости времени жизни неосновных носителей заряда в легированных мышьяком ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) с отличающимся составом и концентрацией носителей заряда от обратной температуры представлены на рис. 4.11 и 4.12.

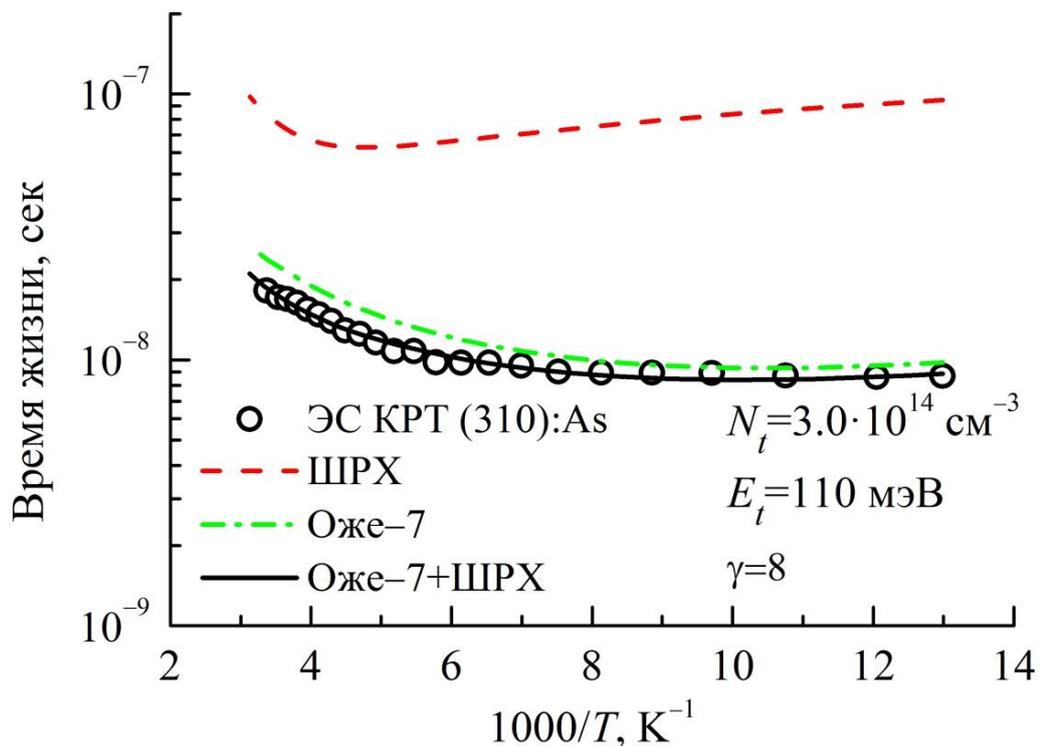


Рис. 4.11. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в ЭС КРТ (310):As с $x=0.36$ и $p_{77}=1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ от обратной температуры. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению [119].

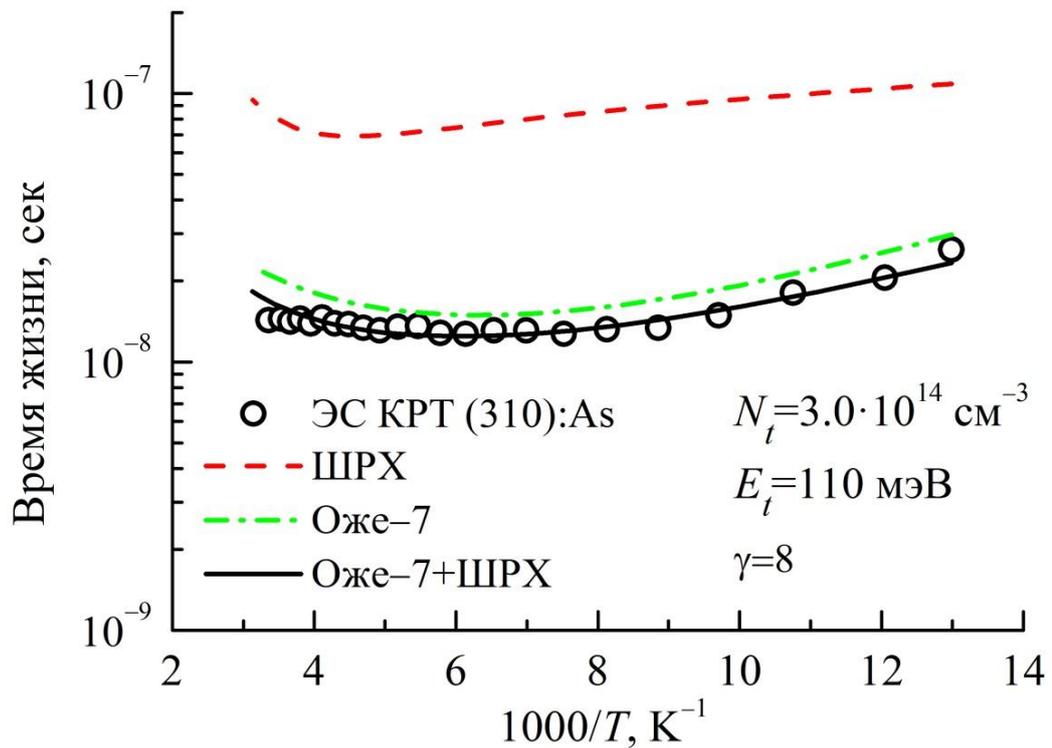


Рис. 4.12. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда в ЭС КРТ (310):As с $x=0.43$ и $p_{77}=2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ от обратной температуры. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению [119].

В целом, температурные зависимости времени жизни неосновных носителей заряда для обоих образцов обнаруживают схожее поведение. Аналитическая модель адекватно описывает экспериментальные зависимости при учете рекомбинации ШРХ и Оже-7 процесса. В случае легированных мышьяком ЭС КРТ фундаментальное ограничение времени жизни обусловлено Оже-7 процессом вследствие более высокой концентрации дырок.

На рис. 4.13 представлена зависимость времени жизни неосновных носителей заряда от концентрации дырок, измеренной при $T=77 \text{ К}$. Линиями обозначены пределы излучательной рекомбинации и Оже-7 процесса для КРТ с $x=0.4$.

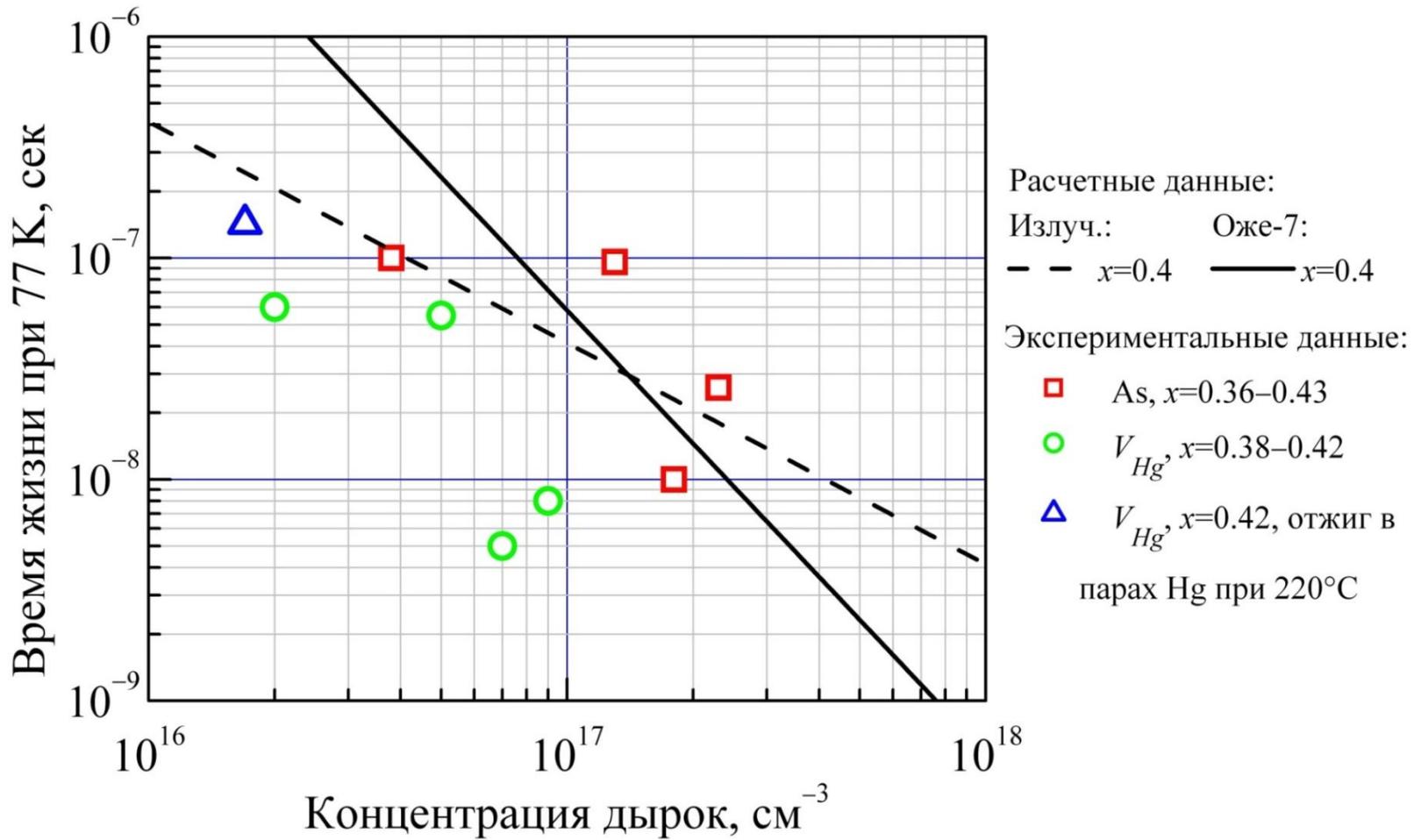


Рис. 4.13. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда от концентрации дырок в ЭС КРТ с $x \sim 0.4$.
 Линии – предел излучательной рекомбинации и Оже-7 процесса для $x=0.4$, рассчитанные по уравнению [119].

В качестве заключения по этому разделу можно заметить, что время жизни неосновных носителей заряда при $T=77$ К для наших нелегированных ЭС КРТ с $x \sim 0.4$ сопоставимо или выше, чем для нелегированных ЭС КРТ с аналогичной концентрацией дырок и меньшим значением $x \sim 0.2-0.3$, выращенных методами ЖФЭ и МOCVD [122, 123]. При этом экспериментальные значения времени жизни близки к пределу излучательной рекомбинации, рассчитанной для КРТ с $x=0.4$ по уравнению из работы [119]. Для наших легированных мышьяком ЭС КРТ, время жизни неосновных носителей заряда также сопоставимо или выше значений времени жизни, представленных в литературе для легированных мышьяком МЛЭ и МOCVD слоев [71, 112, 123–125], и близко к расчетному времени жизни для Оже-7 процесса. Стоит отметить, что в ЭС КРТ, легированных As из ТДМАА в наших условиях, время жизни неосновных носителей заряда при концентрации свободных носителей заряда $>1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ выше, чем для вакансионно-легированного КРТ с меньшей концентрацией дырок $(7-9) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это подтверждает тот факт, что ТДМАА является перспективным легирующим прекурсором, а легирование As более эффективно, чем вакансионное легирование ЭС КРТ.

4.3 Влияние низкотемпературного и активационного отжига на электрическую активность мышьяка в слоях $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Для определения доли электрически активного As в КРТ непосредственно после роста проводились серии низкотемпературных отжигов слоев в парах ртути. В качестве сравнения некоторые отжиги были проведены для нелегированных ЭС КРТ. В таблице 4.5 представлена зависимость электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) от времени отжига в парах ртути при $T=220$ °С.

Как видно из таблицы 4.5, в случае нелегированного КРТ увеличение продолжительности отжига в парах ртути при фиксированной температуре приводит к понижению концентрации носителей заряда вследствие заполнения вакансий ртути. Электрофизические параметры легированного мышьяком КРТ в

зависимости от условий отжига практически не изменяются и близки к значениям, измеренным до отжига. Отсутствие изменений электрофизических параметров после отжигов указывает на то, что уровень вакансий ртути в материале значительно ниже уровня легирования мышьяком. Таким образом, доля электрически активного мышьяка после роста в ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) близка к значению, приведенному в таблице 4.3.

Таблица 4.5. Зависимость электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) от времени отжига в парах ртути при $T=220$ °С.

Условия отжига в парах ртути	Электрофизические параметры, 77 К, 1 Тл					
	(310)			(310):As		
	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³
Исходное состояние	1.01	197	$3.1 \cdot 10^{16}$	0.16	214	$1.8 \cdot 10^{17}$
24 ч, 220 °С	2.26	241	$1.2 \cdot 10^{16}$	0.18	205	$1.7 \cdot 10^{17}$
95 ч, 220 °С	3.46	250	$7.3 \cdot 10^{15}$	0.17	201	$1.8 \cdot 10^{17}$
170 ч, 220 °С	3.82	226	$7.2 \cdot 10^{15}$	0.17	235	$1.6 \cdot 10^{17}$

Для легированного мышьяком ЭС КРТ кристаллографической ориентации (111)В, имеющего исходную концентрацию носителей заряда почти на порядок ниже, чем для ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310), изменение электрофизических параметров после низкотемпературных отжигов представлены в таблице 4.6. Как видно из таблицы, после отжига наблюдается снижение концентрации носителей заряда от начального значения практически в 2 раза. При этом значения подвижности носителей заряда находятся на одном и том же уровне и не зависят от температуры отжига. Полученная зависимость говорит о

сопоставимых величинах концентрации электрически активного мышьяка и вакансий ртути в ЭС КРТ (111)В. Доля электрически активного мышьяка после роста в ЭС КРТ кристаллографической ориентации (111)В меньше значения, приведенного в таблице 4.3 (19%) и составляет ~10%.

Таблица 4.6. Зависимость электрофизических параметров легированных мышьяком ЭС КРТ кристаллографической ориентации (111)В от температуры отжига в парах ртути в течение 48 часов.

Условия отжига в парах ртути	Электрофизические параметры, 77 К, 1 Тл		
	(111)В:As		
	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³
Исходное состояние	0.91	180	$3.8 \cdot 10^{16}$
48 ч, 220 °С	3.98	74	$2.1 \cdot 10^{16}$
48 ч, 250 °С	3.73	83	$2.0 \cdot 10^{16}$
48 ч, 280 °С	1.71	176	$2.1 \cdot 10^{16}$

Поскольку непосредственно после роста только часть мышьяка находится в состоянии акцептора, то для его активации проводились комбинированные высокотемпературные и низкотемпературные отжиги. В таблице 4.7 представлены электрофизические параметры нелегированных и легированных ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310), (100) и (111)В после таких отжигов.

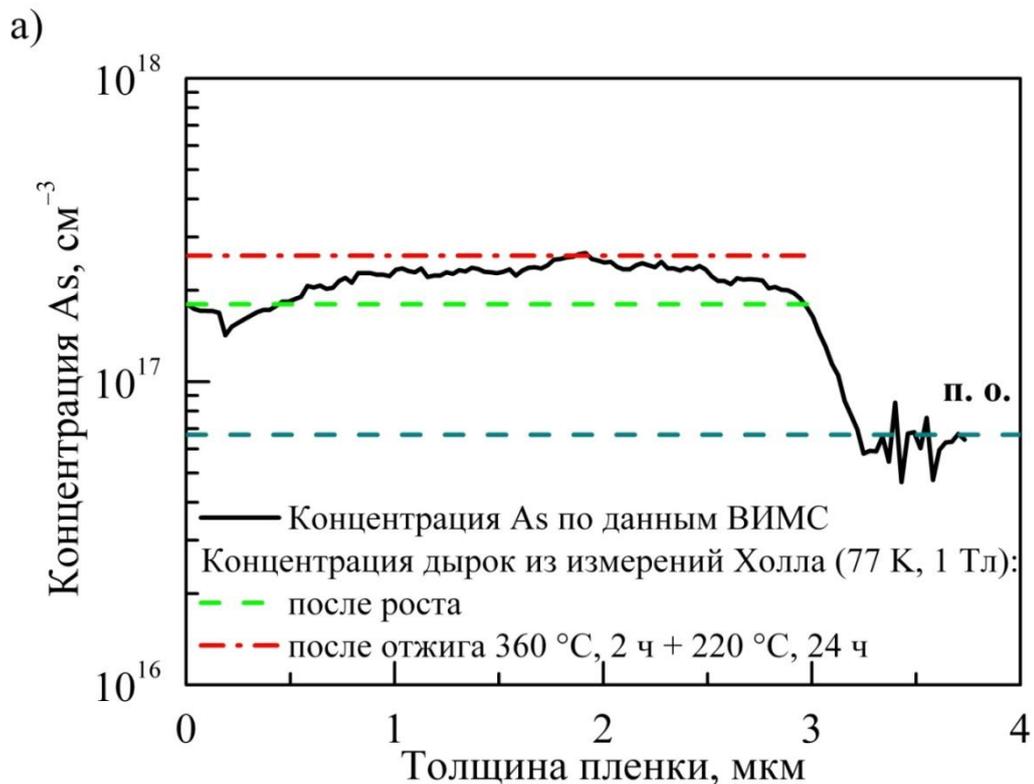
Отжиг нелегированного образца КРТ (310) *p*-типа в парах ртути в течение 30 минут при $T=400$ °С приводит к снижению концентрации носителей заряда в ~2 раза, что можно объяснить частичным заполнением вакансий ртути. Для легированного мышьяком КРТ кристаллографической ориентации (310), отожженного в аналогичных условиях, концентрация носителей заряда увеличивается в ~1.5 раза, что свидетельствует об активации примеси мышьяка.

Таблица 4.7. Зависимость электрофизических параметров нелегированных и легированных мышьяком ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310), (100) и (111)В от условий активационного отжига.

Условия отжига в парах ртути	Электрофизические параметры, 77 К, 1 Тл											
	(310)			(310):As			(100):As			(111)В:As		
	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³	ρ , Ом·см	μ , см ² /В·с	p , см ⁻³
Исходное состояние	1.01	197	$3.1 \cdot 10^{16}$	0.16	214	$1.8 \cdot 10^{17}$	0.34	140	$1.3 \cdot 10^{17}$	0.91	180	$3.8 \cdot 10^{16}$
30 мин, 400 °С	2.53	156	$1.6 \cdot 10^{16}$	0.21	117	$2.6 \cdot 10^{17}$	–	–	–	–	–	–
30 мин, 400 °С+70 ч, 220 °С	–	–	–	0.15	176	$2.4 \cdot 10^{17}$	–	–	–	–	–	–
2 ч, 360 °С+24 ч, 220 °С	–	–	–	0.18	133	$2.6 \cdot 10^{17}$	0.15	130	$3.2 \cdot 10^{17}$	0.22	158	$1.8 \cdot 10^{17}$

Дальнейший компенсационный отжиг этого образца при 220 °С не приводит к заметному изменению концентрации дырок. Активационные отжики легированных образцов ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310), (100) и (111)В при 360 °С в парах ртути с последующими низкотемпературными отжигами (220 °С) также приводят к увеличению концентрации дырок в ЭС КРТ, и соответственно, доли электрически активного мышьяка в слоях.

На рис. 4.14 представлено сопоставление концентрации As, определенной методом ВИМС, и концентрации носителей заряда, определенной из измерений эффекта Холла (77 К, 1 Тл) в ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310), (100) и (111)В до и после активационных отжигов. Как видно из рисунка, после различных вариантов активационных и компенсационных отжигов концентрация носителей заряда находится на одном уровне с концентрацией мышьяка, определенной методом ВИМС. Это свидетельствует о 100 %-ой активации после отжига примеси As в ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310), (100) и (111)В.



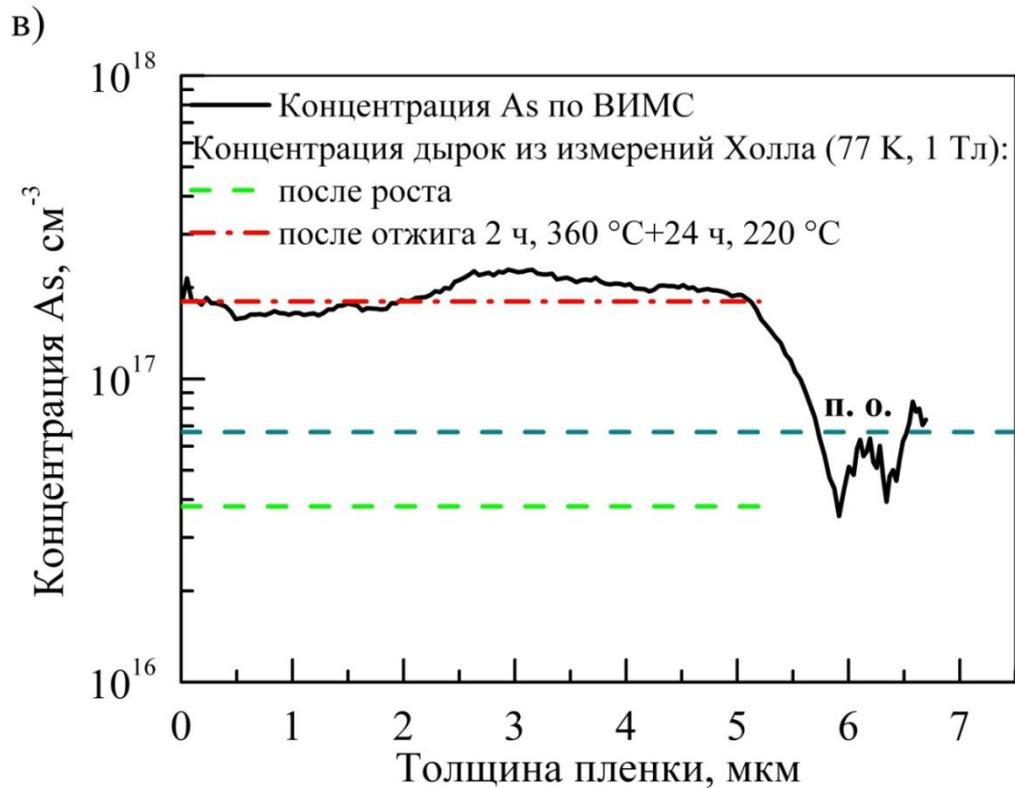
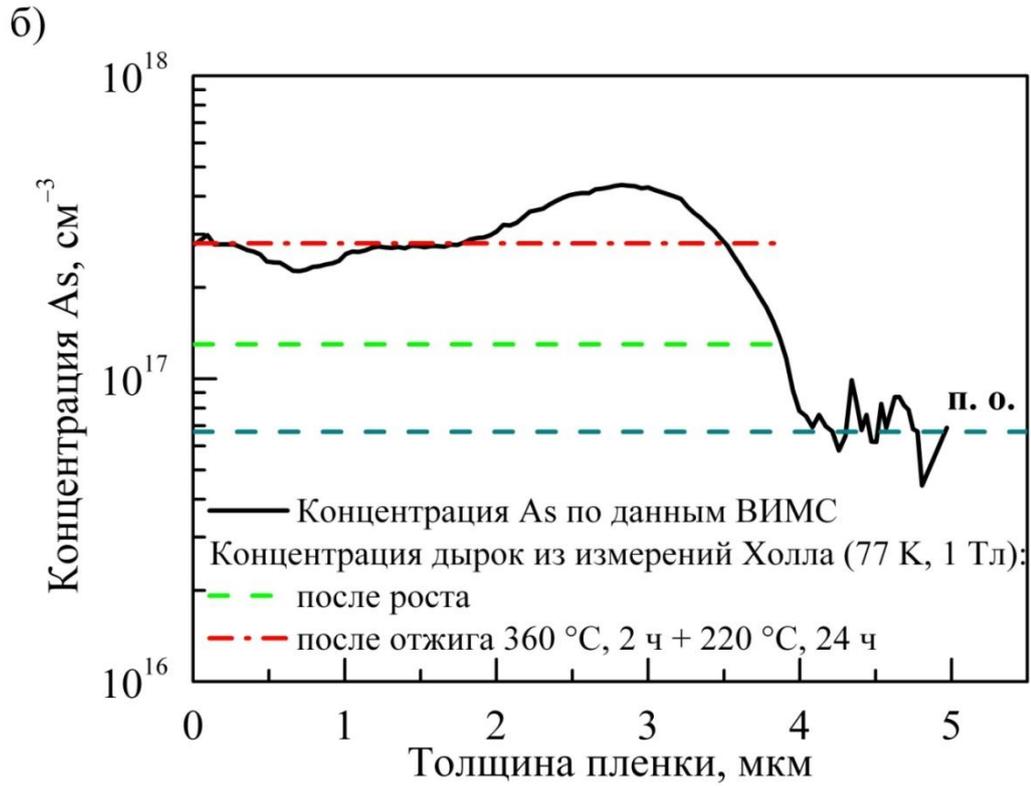


Рис. 4.14. Сопоставление концентрации As по данным ВИМС и концентрации носителей заряда (77 К, 1 Тл) до и после активационных отжигов ЭС КРТ кристаллографической ориентации: а). (310), б). (100), в). (111)В.

В качестве заключения по параграфу 4.3 можно отметить следующее. При высоких уровнях легирования проводимость ЭС КРТ определяется одним типом носителей заряда, в то время как при низких концентрациях электрически активной примеси в ЭС КРТ в общую проводимость вносят вклад сразу несколько типов носителей заряда. Энергия ионизации мышьяка, определенная из температурной зависимости концентрации носителей заряда составила $E_a=3.6$ мэВ, в то время как для вакансий ртути $E_a=14$ мэВ. Полученные значения энергий ионизации находятся в хорошем согласии с литературными данными. Фундаментальное ограничение времени жизни в легированных мышьяком ЭС КРТ обусловлено Оже-7 процессом в отличие от нелегированного материала, где время жизни ограничено рекомбинацией ШРХ, а после отжига в парах ртути – излучательной рекомбинацией. При этом время жизни неосновных носителей заряда в легированных мышьяком ЭС КРТ при концентрации свободных носителей заряда $>1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ выше, чем для вакансионно-легированного КРТ с концентрацией дырок $(7-9) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это подтверждает тот факт, что ТДМАА является перспективным легирующим прекурсором, а легирование As более эффективно, чем вакансионное легирование ЭС КРТ. Непосредственно после роста только часть мышьяка находится в электрически активном состоянии. При этом доля электрически активного мышьяка увеличивается в ряду ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310)>(100)>(211)В>(111)В. Для ЭС КРТ кристаллографической ориентации (310) доля электрически активного мышьяка после выращивания тем выше, чем ниже концентрация примеси в слое, и может достигать >80% при концентрации As (ВИМС) $<2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Дополнительные активационные отжиги слоев в парах ртути позволяют добиться практически 100%-ой активации примеси мышьяка в ЭС КРТ кристаллографических ориентаций (310), (100) и (111)В.

Основные результаты исследований, приведенных в Главе 4, опубликованы в работах [126, 127].

Выводы

1. Впервые проведено сравнительное изучение легирования эпитаксиальных слоев CdTe мышьяком из ТДМАА в процессе осаждения при пониженном давлении (20 кПа) из паров ДЭТ и ДМК на подложки GaAs пяти кристаллографических ориентаций. Установлено, что входение As в CdTe зависит от ориентации растущего слоя и увеличивается в ряду (111)В<(211)В<(100)<(310)<(211)А. Показано, что уменьшение соотношения ДЭТ/ДМК ($P_{\text{ДМК}}=5.5$ Па, $P_{\text{ТДМАА}}=0.07$ Па) от 2 до 0.5 приводит к увеличению концентрации As в CdTe с $3 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Полученные данные свидетельствуют о преимущественном встраивании As в анионную подрешетку CdTe. Установлено, что в диапазоне потоков ТДМАА $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин концентрация As в CdTe описывается степенной зависимостью $C_{\text{As}} \sim [\text{ТДМАА}]^{1.5}$, что говорит о сложном механизме процесса легирования.
2. Показано, что легирование мышьяком при потоке ТДМАА $>1 \cdot 10^{-7}$ моль/мин приводит к получению *p*-CdTe с концентрацией дырок 10^{14} – 10^{16} см⁻³ (300 К) и долей электрически активного As 0.001–1 %, которая зависит от соотношения ДЭТ/ДМК в газовой фазе, концентрации мышьяка в слоях и максимальна для потока ТДМАА $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. Такое поведение атомов мышьяка можно объяснить образованием нейтральных комплексов с собственными дефектами решетки CdTe. Продемонстрирована возможность увеличения доли электрически активного As до 10–85 % в зависимости от условий отжига слоев CdTe:As в потоке аргона.
3. Впервые исследовано легирование мышьяком слоев КРТ ($x \sim 0.4$) из ТДМАА в процессе выращивания МOCVD-IMP методом при пониженном давлении (20 кПа) из паров ДМК, ДЭТ, ДИПТ и Hg на подложках GaAs (310), (100), (111)В. Установлено, что входение As в слои КРТ увеличивается в ряду ориентаций (111)В<(100)<(310) и коррелирует с результатами ориентационной зависимости его входения в CdTe. Добавление ТДМАА в газовую фазу во время роста подслоя CdTe приводит к изменению макросостава слоев КРТ предположительно из-за взаимодействия ДМК с ТДМАА и/или азотсодержащими продуктами его

термического разложения (диметиламин, *N*-метилметиленимин). Впервые установлено, что избыток ДЭТ в газовой фазе при росте подслоя CdTe (ДЭТ/ДМК \geq 4), хотя и уменьшает вхождение As в КРТ, но предотвращает влияние ТДМАА на макросостав.

4. Исследованы основные электрофизические параметры слоев КРТ с $x\sim 0.4$, легированных мышьяком. Установлено, что легирование мышьяком (ДЭТ/ДМК \geq 4, поток ТДМАА – $5\cdot 10^{-7}$ моль/мин) приводит к получению КРТ *p*-типа проводимости на всех изученных ориентациях роста с концентрацией дырок в диапазоне $4\cdot 10^{16}$ – $3\cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ (77 К), что достаточно для большинства применений. Показано, что доля электрически активного As в слоях увеличивается от 20 до 85 % в ряду ориентаций (111)В<(100)<(310). Повышение содержания мышьяка $>5\cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ приводит к заметному снижению доли электрически активного As. Установлено, что время жизни неосновных носителей заряда в слоях легированного КРТ ($x\sim 0.4$) ограничено Оже-7 процессом, в то время как для вакансионного КРТ такого же состава время жизни ограничено рекомбинацией Шокли-Рида-Холла. Это приводит к увеличению времени жизни неосновных носителей заряда в легированном материале, что улучшает характеристики фотодиодных приемников.

5. Исследовано влияние отжигов на электрофизические свойства и долю электрически активного мышьяка в слоях КРТ ($x\sim 0.4$) ориентаций (310), (100) и (111)В. Показано, что низкотемпературный отжиг в насыщенных парах ртути при $T=220$ – 280 °С оказывает наименьшее влияние на электрофизические параметры слоев КРТ (310) и наибольшее влияние – на КРТ (111)В, уменьшая в 2 раза концентрацию дырок при 77 К в КРТ (111)В. Это говорит о том, что в слоях КРТ (111)В вклад вакансий ртути и электрически активных атомов мышьяка в электропроводность сравним. Установлено, что активирующий отжиг (360°С, 2 часа) с последующим компенсационным отжигом (220°С, 24 часа) легированных слоев КРТ в насыщенных парах ртути приводит к практически 100%-ой активации As на всех исследованных ориентациях роста, что позволяет использовать их для изготовления фотодиодных приемников.

Список литературы

1. Henini, M. Handbook of Infrared Detection Technologies / M. Henini, M. Razeghi. – Elsevier, 2002. – 518 p.
2. Brice, J. C. A Numerical Description of the Cd-Hg-Te Phase Diagram / J. C. Brice // Progress in Crystal Growth and Characterization. – 1986. – V. 13. – № 1. – P. 39–61.
3. Capper, P. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications / P. Capper, J. Garland. – United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2011. – 564 p.
4. Hansen, G. L. Energy Gap versus Alloy Composition and Temperature in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / G. L. Hansen, J. L. Schmit, T. N. Casselman // Journal of Applied Physic. – 1982. – V. 53. – № 10. – P. 7099–7101.
5. Rogalski, A. HgCdTe Infrared Detector Material: History, Status and Outlook / A. Rogalski // Reports on Progress in Physics. – 2005. – V. 68. – № 10. – P. 2267–2336.
6. Lawson, W. D. Preparation and Properties of HgTe and Mixed Crystals of HgTe-CdTe / W. D. Lawson, S. Nelsen, E. H. Putley, A. S. Young // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1959. – V. 9. – № 3–4. – P. 325–329.
7. Harman, T. C. Optically Pumped LPE-grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Lasers / T. C. Harman // Journal of Electronic Materials. – 1979. – V. 8. – № 2. – P. 191–200.
8. Lei, W. Progress, Challenges, and Opportunities for HgCdTe Infrared Materials and Detectors / W. Lei, J. Antoszewski, L. Faraone // Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – № 4. – P. 041303.
9. Faurie, J. P. Molecular Beam Epitaxy of II–VI compounds: $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / J. P. Faurie, A. Million // Journal of Crystal Growth. – 1981. – V. 54. – № 3. P. 582–585.
10. Gu, R. MBE Growth of HgCdTe on GaSb Substrates for Application in Next Generation Infrared Detectors / R. Gu, J. Antoszewski, W. Lei, I. Madni, G. Umana-Membrenao, L. Faraone // Journal of Crystal Growth. – 2017. – V. 468. – P. 216–219.
11. Bomena, R. High-Performance MWIR HgCdTe on Si Substrate Focal Plane Array Development / R. Bomena, R. Ketharanathan, P. S. Wijewarnasuriya, N. K. Dhar,

R. Kodama, J. Zhao, S. Velicu // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. – V. 44. – № 9. – P. 3151–3156.

12. Madni, I. X-Ray Reciprocal Space Mapping of MBE Grown HgCdTe on Alternative Substrates / I. Madni, G. A. Umana-Membreno, W. Lei, R. Gu, J. Antoszewski, L. Faraone // *Crystal Research and Technology*. – 2017. – V. 52. – № 9. – P. 1700167.

13. Hanold, B. J. Large Format MBE HgCdTe on Silicon Detector Development for Astronomy / B. J. Hanold, D. F. Figer, J. Lee, K. Kolb, I. Marcuson, E. Corrales, J. Getty, L. Mears // *Infrared Sensors, Devices, and Applications V*. – International Society for Optics and Photonics. – San Diego. – 2015. – V. 9609. – P. 96090Y.

14. Hu, X. Large Format High SNR SWIR HgCdTe/Si FPA with Multiple-Choice Gain for Hyperspectral Detection / X. Hu, A. Huang, Q. Liao, L. Chen, X. Chen, H. Fan, H. Chen, R. Ding, L. He, D. Sun, Y. Liu // *Hyperspectral Imaging Sensors: Innovative Applications and Sensor Standards 2017*. – International Society for Optics and Photonics. – Anaheim. – 2017. – V. 10213. – P. 102130E.

15. Irvine, S. J. C. The Growth by MOVPE and Characterisation of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / S. J. C. Irvine, J. B. Mullin // *Journal of Crystal Growth*. – 1981. – V. 55. – № 1. – P. 107–115.

16. Irvine, S. J. C. The Growth of Highly Uniform Cadmium Mercury Telluride by a New MOVPE Technique / S. J. C. Irvine, J. Tunnicliffe, J. B. Mullin // *Materials Letters*. – 1984. – V. 2. – № 4. P. 305–307.

17. Hoke, W. E. Metalorganic Growth of CdTe and HgCdTe Epitaxial Films at a Reduced Substrate Temperature Using Diisopropyltelluride / W. E. Hoke, P. J. Lemonias // *Applied Physics Letters*. – 1985. – V. 46. – № 4. – P. 398–400.

18. Hoke, W. E. Low-Temperature Metalorganic Growth of CdTe and HgTe Films Using Ditertiarybutyltelluride / W. E. Hoke, P. J. Lemonias // *Applied Physics Letters*. – 1986. – V. 48. – № 24. – P. 1669–1671.

19. Kisker, D. W. Low-Temperature Organometallic Vapor Phase Epitaxial Growth of CdTe Using a New Organotellurium Source / D. W. Kisker, M. L. Steigerwald,

- T. Y. Kometani, K. S. Jeffers // *Applied Physics Letters*. – 1987. – V. 50. – № 23. – P. 1681–1683.
20. Thompson, J. The Growth of CdHgTe by MOCVD at Reduced Temperatures / J. Thompson, P. Mackett, L. M. Smith, D. J. Cole–Hamilton, D. V. Shenai-Khatkhate // *Journal of Crystal Growth*. – 1988. – V. 86. – № 1–4. – P. 233–239.
21. Gandhi, S. K. Low Temperature Growth of HgTe and HgCdTe Using Methylallyltelluride / S. K. Gandhi, I. B. Bhat, H. Ehsani, D. Nucciarone, G. Miller // *Applied Physics Letters*. – 1989. – V. 55. – № 2. – P. 137–139.
22. Morris, B. J. Photochemical Organometallic Vapor Phase Epitaxy of Mercury Cadmium Telluride / B. J. Morris // *Applied Physics Letters*. – 1986. – V. 48. – № 13. – P. 867–869.
23. Ершов, С. Н. Плазмостимулированное осаждение из МОС гетероэпитаксиальных структур на основе КРТ / С. Н. Ершов // Сб. Вестник Нижегородск. унив. им Н.И. Лобачевского. Материалы, процессы и технологии электронной техники. Изд-во Нижегородск. унив. – Н. Новгород. – 1994. С. 59–80.
24. Irvine, S. J. C. In situ Characterization Techniques for Monitoring and Control of VPE Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / S. J. C. Irvine, J. Bajaj // *Semiconductor Science and Technology*. – 1993. – V. 8. – № 6S. – P. 860–871.
25. Irvine, S. Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE): Growth, Materials Properties and Applications. / S. Irvine, P. Capper. – United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2019. – 558 p.
26. Hipwood, L. G. VLW IRFPAs Made from HgCdTe Grown by MOVPE / L. G. Hipwood, C. L. Jones, C. D. Maxey, D. Walker, J. Fitzmaurice, P. Abbott, N. Shorrocks, P. Knowles // *Infrared Technology and Applications XXXV*. – International Society for Optics and Photonics. – Orlando. – 2009. – V. 7298. – P. 729822.
27. Hipwood, L. G. SWIR and NIR MCT Arrays Grown by MOVPE for Astronomy Applications // L. G. Hipwood, N. Shorrocks, C. D. Maxey, D. Atkinson, N. Bezawada // *Infrared Technology and Applications XXXVIII*. – International Society for Optics and Photonics. – Baltimore. – 2012. – V. 8353. – P. 83532M.

28. Abbott, P. Advances in Dual-Band IRFPAs Made from HgCdTe Grown by MOVPE / P. Abbott, L. Pillans, P. Knowles, R. K. McEwen // Infrared Technology and Applications XXXVI. – International Society for Optics and Photonics. – Orlando. – 2010. – V. 7660. – P. 766035.
29. Baker, I. Developments in MOVPE HgCdTe Arrays for Passive and Active Infrared Imaging / I. Baker, C. D. Maxey, L. G. Hipwood, H. Weller, P. Thorne // Electro-Optical RemoteSensing, Photonic Technologies, and Applications VI. – International Society for Optics and Photonics. – Edinburgh. – 2012. – V. 8542. – P. 85421A.
30. Thorne, P. 16 Megapixel 12 μ m Array Developments at Selex ES / P. Thorne, J. Gordon, L. G. Hipwood, A. Bradford // Infrared Technology and Applications XXXIX. – International Society for Optics and Photonics. – Baltimore. – 2013. – V. 8704. – P. 87042M.
31. Vydyanath, H. R. Lattice Defects in Semiconducting Hg_{1-x}Cd_xTe Alloys I. Defect Structure of Undoped and Copper Doped Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te / H. R. Vydyanath // Journal of the Electrochemical Society. – 1981. – V. 128. – № 12. – P. 2609–2619.
32. Vydyanath, H. R. Lattice Defects in Semiconducting Hg_{1-x}Cd_xTe Alloys III. Defect Structure of Undoped Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te / H. R. Vydyanath, J. C. Donovan, D. A. Nelson // Journal of the Electrochemical Society. – 1981. – V. 128. – № 12. – P. 2625–2629.
33. Syllaios, J. Conductivity Type Conversion in (Hg,Cd)Te / J. Syllaios, M. J. Williams // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1982. – V. 21. – № 1. – P. 201–204.
34. Vydyanath, H. R. Annealing Behavior of Undoped Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te Epitaxial Films at Low Temperatures / H. R. Vydyanath, C. H. Hiner // Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 65. – № 8. – P. 3080–3088.
35. Sher, A. HgCdTe Status Review with Emphasis on Correlations, Native Defects and Diffusion / A. Sher, M. A. Berding, M. Van Schilfgaarde, A. B. Chen // Semiconductor Science and Technology. – 1991. – V. 6. – № 12C. – P. C59–C70.

36. Berding, M. A. Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te Native Defects: Densities and Dopant Properties / M. A. Berding, M. Van Schilfgaarde, A. Sher // *Journal of Electronic Materials*. – 1993. – V. 22. – № 8. – P. 1005–1010.
37. Berding, M. A. First-Principles Calculation of Native Defect Densities in Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te / M. A. Berding, M. Van Schilfgaarde, A. Sher // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – № 3. – P. 1519–1534.
38. Berding, M. A. Defect Modeling Studies in HgCdTe and CdTe / M. A. Berding, M. Van Schilfgaarde, A. Sher // *Journal of Electronic Materials*. – 1995. – V. 24. – № 9. – P. 1127–1135.
39. Vydyanath, H. R. Incorporation of Dopants and Native Defects in Bulk Hg_{1-x}Cd_xTe Crystals and Epitaxial Layers / H. R. Vydyanath // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – V. 161. – № 1–4. – P. 64–72.
40. Shin, S. H. Cation Vacancy Formation Energies in Liquid-Phase-Epitaxial Hg_{1-x}Cd_xTe / S. H. Shin, M. Khoshnevisan, C. Morgan-Pond, R. Raghavan // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – V. 58. – № 4. – P. 1470–1473.
41. Capper, P. Electrical Properties and Annealing Behaviour of Cd_xHg_{1-x}Te Grown by LPE and MOVPE / P. Capper, B. C. Easton, P. A. C. Whiffin, C. D. Maxey // *Journal of Crystal Growth*. – 1986. – V. 79. – № 1–3. – P. 508–514.
42. Boukerche, M. Electrical Properties of Intrinsic p-Type Shallow Levels in HgCdTe Grown by Molecular-Beam Epitaxy in the (111)B Orientation / M. Boukerche, S. Sivananthan, P. S. Wijewarnasuriya, I. K. Sou, J. P. Faurie // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1989. – V. 7. – № 2. – P. 311–313.
43. Mynbaev, D. Defects in Mercury-Cadmium Telluride Heteroepitaxial Structures Grown by Molecular-Beam Epitaxy on Silicon Substrates / D. Mynbaev, S. V. Zablotsky, A. V. Shilyaev, N. L. Bazhenov, M. V. Yakushev, D. V. Marin, V. S. Varavin, S. A. Dvoretzky // *Semiconductors*. – 2016. – V. 50. – № 2. – P. 208–211.

44. Lu, Y. Device Quality $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Material by Low-Temperature Pre-cracking Metalorganic Chemical Vapor Deposition / Y. Lu, L. M. Williams, S. N. G. Chu, M. H. Ross // *Applied Physics Letters*. – 1989. – V. 54. – № 20. – P. 2021–2022.
45. Каракозов, Ю. С. Характеристики матриц фотодиодов коротковолнового ИК-диапазона на основе МOCVD-эпитаксиальных слоев КРТ / Ю. С. Каракозов, К. О. Болтарь, А. Н. Моисеев, А. В. Чилисов, Б. С. Степанов // *Успехи прикладной физики*. – 2013. – Т. 1. – № 5. С. 601–605.
46. Edwall, D. D. Material Characteristics of Metalorganic Chemical Vapor Deposition $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{GaAs}/\text{Si}$ / D. D. Edwall, J. Bajaj, E. R. Gertner // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1990. – V. 8. – № 2. – P. 1045–1048.
47. Wang, Z. Characterization of Te-Antisite-Related Defects in HgCdTe / Z. Wang, Y. Huang, X. Chen, X. Zhou, H. Zhao, W. Lu // *Physics Letters A*. – 2013. – V. 377. – № 38. – P. 2663–2667.
48. Wei, S. H. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe / S. H. Wei, S. B. Zhang // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66. – № 15. – P. 155211.
49. Johnson, E. S. Doping Properties of Selected Impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / E. S. Johnson, J. L. Schmit // *Journal of Electronic Materials*. – 1977. – V. 6. – № 1. – P. 25–38.
50. Capper, P. Influence of Stoichiometry on the Electrical Activity of Impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / P. Capper, J. A. Roberts, I. Kenworthy, C. L. Jones, J. J. G. Gosney, C. K. Ard, W. G. Coates // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – V. 64. – № 11. – P. 6227–6233.
51. Kalisher, M. H. The Behavior of Doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Epitaxial Layers Grown from Hg-Rich Melts / M. H. Kalisher // *Journal of Crystal Growth*. – 1984. – V. 70. – № 1–2. – P. 365–372.
52. Korenstein, R. The Influence of Crystallographic Orientation on Gallium Incorporation in HgCdTe Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition on GaAs / R. Korenstein, P. Hallock, B. MacLeod, W. Hoke, S. Oguz // *Journal of Vacuum*

Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1990. – V. 8. – № 2. – P. 1039–1044.

53. Whiteley, J. S. Annealing and Electrical Properties of Organometallic Vapor Phase Epitaxy-Interdiffused Multilayer Process Grown HgCdTe / J. S. Whiteley, P. Koppel, V. L. Conger, K. E. Owens, // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1988. – V. 6. – № 4. – P. 2804–2807.

54. Capper, P. Group V Acceptor Doping of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ Layers Grown by Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy / P. Capper, P. A. C. Whiffin, B. C. Easton, C. D. Maxey, I. Kenworthy // Materials Letters. – 1988. – V. 6. – № 10. – P. 365–368.

55. Easton, B. C. Impurities and Metal Organic Chemical-Vapor Deposition Growth of Mercury Cadmium Telluride / B. C. Easton, C. D. Maxey, P. A. C. Whiffin, J. A. Roberts, I. G. Gale, F. Grainger, P. Capper // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1991. – V. 9. – № 3. – P. 1682–1686.

56. Maxey, C. D. MOVPE Growth and Characterization of Doped $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ Structures / C. D. Maxey, P. A. C. Whiffin, B. C. Easton // Semiconductor Science and Technology. – 1991. – V. 6. – № 12C. – P. C26–C30.

57. Чилясов, А. В. Получение легированных мышьяком эпитаксиальных слоев твердого раствора кадмий-ртуть-теллур МOCVD-методом / А. В. Чилясов, А. Н. Моисеев, Б. С. Степанов, В. С. Евстигнеев, М. Н. Дроздов, П. А. Юнин // XIX Международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника»: труды симпозиума. – Нижний Новгород. – 2015. – Т. 2. – С. 707–708.

58. Чилясов, А. В. Получение легированных примесями мышьяка и йода эпитаксиальных слоев HgCdTe МOCVD-IMP методом / А. В. Чилясов, А. Н. Моисеев, Б. С. Степанов, В. С. Евстигнеев, М. Н. Дроздов // XXIV Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения: труды конференции. – Москва. – 2016. – С. 94–97.

59. Wijewarnasuriya, P. S. Electrical Properties of Li-Doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (100) by Molecular Beam Epitaxy / P. S. Wijewarnasuriya, I. K. Sou, Y. J. Kim,

- K. K. Mahavadi, S. Sivananthan, M. Boukerche, J. P. Faurie // *Applied Physics Letters*. – 1987. – V. 51. – № 24. – P. 2025–2027.
60. Peterman, D. J. p-on-n Heterojunctions of (Hg, Cd)Te by Molecular-Beam Epitaxy: Controlled Silver Doping and Compositional Grading / D. J. Peterman, M. L. Wroge, B. J. Morris, D. J. Leopold, J. G. Broerman // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – V. 63. – № 6. – P. 1951–1954.
61. Boukerche, M. The Doping of Mercury Cadmium Telluride Grown by Molecular-Beam Epitaxy / M. Boukerche, P. S. Wijewarnasuriya, S. Sivananthan, I. K. Sou, Y. J. Kim, K. K. Mahavadi, J. P. Faurie // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1988. – V. 6. – № 4. – P. 2830–2833.
62. Wu, O. K. Chemical Doping of HgCdTe by Molecular-Beam Epitaxy / O. K. Wu, G. S. Kamath, W. A. Radford, P. R. Bratt, E. A. Patten // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1990. – V. 8. – № 2. – P. 1034–1038.
63. Capper, P. A Review of Impurity Behavior in Bulk and Epitaxial $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / P. Capper // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. – 1991. – V. 9. – № 3. – P. 1667–1681.
64. Cervera, C. Low-Dark Current p-on-n MCT Detector in Long and Very Long-Wavelength Infrared / C. Cervera, N. Baier, O. Gravrand, L. Mollard, C. Lobre, G. Destefanis, J. . Zanatta, O. Boulade, V. Moreau // *Infrared Technology and Applications XLI*. – International Society for Optics and Photonics. – Baltimore. – 2015. – V. 9451. – P. 945129.
65. Easley, J. Variable-Field Hall Effect Analysis of HgCdTe Epilayers with Very Low Doping Density / J. Easley, E. Arkun, M. Carmody, J. Phillips // *Journal of Electronic Materials*. – 2017. – V. 46. – № 9. – P. 5479–5483.
66. Моисеев, А. Н. Выращивание гетероэпитаксиальных структур CdHgTe/GaAs p- и n-типа проводимости из паров МОС и ртути / А. Н. Моисеев, А. В. Чилисов, Б. С. Степанов, В. С. Евстигнеев, М. Н. Дроздов // XV Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»: тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2015. – С. 99.

67. Kopytko, M. High-Operating Temperature MWIR nBn HgCdTe Detector Grown by MOCVD / M. Kopytko, A. Kębłowski, W. Gawron, P. Madejczyk, A. Kowalewski, K. Jóźwikowski // *Opto-Electronics Review*. – 2013. – V. 21. – № 4. – P. 402–405.
68. Madejczyk, P. Response Time Improvement of LWIR HOT MCT Detectors / P. Madejczyk, W. Gawron, A. Kębłowski, P. Martyniuk, M. Kopytko, W. Pusz, D. Stępień, J. Rutkowski, A. Piotrowski, J. Piotrowski, A. Rogalski // *Infrared Technology and Applications XLIII*. – International Society for Optics and Photonics. – Anaheim. – 2017. – V. 10177. – P. 1017719.
69. Lobre, C. Characterization of the Microstructure of HgCdTe with p-Type Doping / C. Lobre, P. H. Jouneau, L. Mollard, P. Ballet // *Journal of Electronic Materials*. – 2014. – V. 43. – № 8. – P. 2908–2914.
70. Izhnin, I. Defect Study in Molecular Beam Epitaxy-Grown HgCdTe Films with Activated and Unactivated Arsenic / I. Izhnin, S. A. Dvoretzky, K. D. Mynbaev, O. I. Fitsych, N. N. Mikhailov, V. S. Varavin, M. Pociask-Bialy, A. V. Voitsekhovskii, E. Sheregii // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – № 16. – P. 163501.
71. Madejczyk, P. Control of Acceptor Doping in MOCVD HgCdTe Epilayers / P. Madejczyk, A. Piotrowski, K. Kłos, W. Gawron, J. Rutkowski, A. Rogalski // *Opto-electronics review*. – 2010. – V. 18. – № 3. – P. 271–276.
72. Berding, M. A. Modeling of Arsenic Activation in HgCdTe / M. A. Berding, A. Sher, M. Van Schilfgaarde, A. C. Chen, J. Arias // *Journal of Electronic Materials*. – 1998. – V. 27. – № 6. – P. 605–609.
73. Berding, M. A. Arsenic Incorporation During MBE Growth of HgCdTe / M. A. Berding, A. Sher // *Journal of Electronic Materials*. – 1999. – V. 28. – № 6. – P. 799–803.
74. Berding, M. A. Amphoteric Behavior of Arsenic in HgCdTe / M. A. Berding, A. Sher // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 74. – № 5. – P. 685–687.
75. Schaake, H. F. Kinetics of Activation of Group V Impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Alloys / H. F. Schaake // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 88. – № 4. – P. 1765–1770.

76. Мынбаев, К. Д. Легирование эпитаксиальных слоев и гетероструктур на основе HgCdTe / К. Д. Мынбаев, В. И. Иванов-Омский // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – № 1. – С. 3–22.
77. Chadi, D. J. Doping Puzzles in II–VI and III–V Semiconductors / D. J. Chadi, C. H. Park // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications. – Switzerland. – 1995. – V. 196. – P. 285–292.
78. Ablekim, T. Self-Compensation in Arsenic Doping of CdTe / T. Ablekim, S. K. Swain, W. J. Yin, K. Zaunbrecher, J. Burst, T. M. Barnes, D. Kuciauskas, S. H. Wei, K. G. Lynn // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. P. 4563.
79. Capper, P. Incorporation and Activation of Group V Elements in MOVPE–Grown $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / P. Capper, C. D. Maxey, P. A. C. Whiffin, B. C. Easton // Journal of Crystal Growth. – 1989. – V. 97. – № 3–4. – P. 833–844.
80. Madejczyk, P. Growth and Properties of MOCVD HgCdTe Epilayers on GaAs Substrates / P. Madejczyk, A. Piotrowski, W. Gawron, K. Kłos, J. Pawluczyk, J. Rutkowski, J. Piotrowski, A. Rogalski // Opto-Electronics Review. – 2005. – V. 13. – № 3. – P. 239–251.
81. Foster, D. F. Evidence for Reductive Elimination of H_2 in the Decomposition of Primary Arsines / D. F. Foster, C. Glidewell, G. R. Woolley, D. J. Cole-Hamilton // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 24. – № 11. – P. 1731–1738.
82. Li, H. Comparative Pyrolysis Studies of Ethylarsines / H. Li, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow // Journal of Crystal Growth. – 1991. – V. 107. – № 1–4. – P. 32–36.
83. Clerjaud, B. Hydrogen-Acceptor Pairing in CdTe Epitaxial Layers Grown by OMVPE / B. Clerjaud, D., L. Svob, Y. Marfaing, R. Druilhe // Solid State Communications. – 1993. – V. 85. – № 2. – P. 167–170.
84. Salim, S. Gas-Phase Decomposition Reactions of Tris(dimethylamino)phosphine, -arsine, and -stibine Reagents / S. Salim, C. K. Lim, K. F. Jensen // Chemistry of Materials. – 1995. – V. 7. – № 3. – P. 507–516.
85. Mitra, P. Improved Arsenic Doping in Metalorganic Chemical Vapor Deposition of HgCdTe and in situ Growth of High Performance Long Wavelength Infrared

Photodiodes / P. Mitra, Y. L. Tyan, F. C. Case, R. Starr, M. B. Reine // *Journal of Electronic Materials.* – 1996. – V. 25. – № 8. – P. 1328–1335.

86. Piotrowski, A. Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Fully Doped Heterostructures without Postgrowth Anneal for Uncooled MWIR and LWIR Detectors / A. Piotrowski, K. Kłos // *Journal of Electronic Materials.* – 2007. – V. 36. – № 8. – P. 1052–1058.

87. Whiteley, J. S. Annealing and Electrical Properties of Organometallic Vapor Phase Epitaxy-Interdiffused Multilayer Process Grown HgCdTe / J. S. Whiteley, P. Koppel, V. L. Conger, K. E. Owens // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* – 1988. – V. 6. – № 4. P. 2804–2807.

88. Jones, A. C. Metalorganic Precursors for Vapour Phase Epitaxy / A. C. Jones // *Journal of Crystal Growth.* – 1993. – V. 129. – № 3–4. – P. 728–773.

89. Li, S. H. Decomposition Mechanisms of Trimethylarsine / S. H. Li, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow // *Journal of Crystal Growth.* – 1990. – V. 102. – № 1–2. – P. 117–125.

90. Williams, O. Mechanisms in Metal-Organic Chemical Vapour Deposition / O. Williams, R. D. Hoare, O. Kahn, M. J. Parrott, D. J. Cole-Hamilton, R. J. M. Griffiths // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* – 1990. – V. 330. – P. 183–193.

91. Edwall, D. D. Arsenic Doping in Metalorganic Chemical Vapor Deposition $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Using Tertiarybutylarsine and Diethylarsine / D. D. Edwall, J. S. Chen, L. O. Bubulac // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena.* – 1991. – V. 9. – № 3. – P. 1691–1694.

92. Edwall, D. D. p-Type Doping of Metalorganic Chemical Vapor Deposition-Grown HgCdTe by Arsenic and Antimony / D. D. Edwall, L. O. Bubulac, E. R. Gertner // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena.* – 1992. – V. 10. – № 4. – P. 1423–1427.

93. Maxey, C. D. Growth of Fully Doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Heterostructures Using a Novel Iodine Doping Source to Achieve Improved Device Performance at Elevated

- Temperatures / C. D. Maxey, C. L. Jones, N. E. Metcalfe, R. Catchpole, M. R. Houlton, A. M. White, N. T. Gordon, C. T. Elliott // *Journal of Electronic Materials*. – 1996. – V. 25. – № 8. – P. 1276–1285.
94. Maxey, C. D. Current Status of Large-Area MOVPE Growth of HgCdTe Device Heterostructures for Infrared Focal Plane Arrays / C. D. Maxey, J. C. Fitzmaurice, H. W. Lau, L. G. Hipwood, C. S. Shaw, C. L. Jones, P. Capper // *Journal of Electronic Materials*. – 2006. – V. 35. – № 6. – P. 1275–1282.
95. Green, M. A. Solar Cell Efficiency Tables (Version 54) / M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A. W. Ho-Baillie // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2019. – V. 27. – № 7. – P. 565–575.
96. Rowlands, R. L. SIMS Analysis of Intentional in situ Arsenic Doping in CdS/CdTe Solar Cells / R. L. Rowlands, S. J. C. Irvine, V. Barrioz, E. W. Jones, D. A. Lamb // *Semiconductor Science and Technology*. – 2007. – V. 23. – № 1. – P. 015017.
97. Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D. R. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 2760 p.
98. Czerniak, M. R. An Investigation of the Pyrolysis of Dimethylcadmium and Diethyltelluride by in situ Gas Sampling and Analysis / M. R. Czerniak, B. C. Easton // *Journal of Crystal Growth*. – 1984. – V. 68. – № 1. – P. 128–135.
99. Bhat, I. B. On the Mechanism of Growth of CdTe by Organometallic Vapor-Phase Epitaxy / I. B. Bhat, N. R. Taskar, S. K. Ghandhi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1987. – V. 134. – № 1. – P. 195–198.
100. Jones, A. C. Metalorganic Precursors for Vapour Phase Epitaxy / A. C. Jones // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – V. 129. – № 3–4. – P. 728–773.
101. Lee, B. Orientation Dependent Amphoteric Behavior of Group IV Impurities in the Molecular Beam Epitaxial and Vapor Phase Epitaxial Growth of GaAs / B. Lee, S. S. Bose, M. H. Kim, A. D. Reed, G. E. Stillman, W. I. Wang, L. Vina, P. C. Colter // *Journal of Crystal Growth*. – 1989. – V. 96. – № 1. – P. 27–39.
102. Bhat, R. Orientation Dependence of S, Zn, Si, Te, and Sn Doping in OMCVD Growth of InP and GaAs: Application to DH Lasers and Lateral p-n Junction Arrays

Grown on Non-planar Substrates / R. Bhat, C. Caneau, C. E. Zah, M. A. Koza, W. A. Bonner, D. M. Hwang, S. A. Schwarz, S. G. Menocal, F. G. Favire // *Journal of Crystal Growth*. – 1991. – V. 107. – № 1–4. – P. 772–778.

103. Kondo, M. Crystal Orientation Dependence of Impurity Dopant Incorporation in MOVPE-Grown III–V Materials / M. Kondo, C. Anayama, T. Tanahashi, S. Yamazaki // *Journal of Crystal Growth*. – 1992. – V. 124. – № 1–4. – P. 449–456.

104. Elliott, J. Orientation Dependence of Arsenic Incorporation in Metalorganic Chemical-Vapor Deposition-Grown HgCdTe / J. Elliott, V. G. Kreismanis // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. – 1992. – V. 10. – № 4. – P. 1428–1431.

105. Svob, L. Crystallographic Orientation Dependence of As Incorporation in MOVPE-Grown CdTe and Corresponding Acceptor Electrical State Activation / L. Svob, I. Cheze, A. Lusson, D. Ballutaud, J. F. Rommeluere, Y. Marfaing // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – V. 184. – P. 459–464.

106. Ekawa, M. Mechanism of Arsenic Incorporation and Electrical Properties in CdTe Layers Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy / M. Ekawa, K. Yasuda, T. Ferid, M. Saji и A. Tanaka // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 71. – № 6. – P. 2669–2674.

107. Su, P. Y. CdTe/ZnTe/GaAs Heterostructures for Single-Crystal CdTe Solar Cells / P. Y. Su, C. Lee, G. C. Wang, T. M. Lu, I. B. Bhat // *Journal of Electronic Materials*. – 2014. – V. 43. – № 8. – P. 2895–2900.

108. Berding, M. A. Native Defects in CdTe / M. A. Berding // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60. – № 12. P. 8943–8950.

109. Arias, J. M. p-Type Arsenic Doping of CdTe and HgTe/CdTe Superlattices Grown by Photoassisted and Conventional Molecular-Beam Epitaxy / J. M. Arias, S. H. Shin, D. E. Cooper, M. Zandian, J. G. Pasko, E. R. Gertner, R. E. DeWames, J. Singh // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1990. – V. 8. – № 2. – P. 1025–1033.

110. Чилясов, А. В. Получение эпитаксиальных слоев легированного мышьяком теллурида кадмия МOCVD-методом / А. В. Чилясов, А. Н. Моисеев,

В. С. Евстигнеев, Б. С. Степанов, М. Н. Дроздов // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 12. – С. 1284–1289.

111. Evstigneev, V. S. Incorporation and Activation of Arsenic in Single-Crystal CdTe Layers Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition / V. S. Evstigneev, A. V. Chilyasov, A. N. Moiseev, M. V. Kostunin // Thin Solid Films. – 2019. – V. 689. – P. 137514.

112. Bevan, M. J. High-Quality p-Type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition / M. J. Bevan, M. C. Chen, H. D. Shih // Applied Physics Letters. – 1995. – V. 67. – № 23. – P. 3450–3452.

113. Maxey, C. D. MOVPE Growth of Improved Nonequilibrium MCT Device Structures for Near-Ambient-Temperature Heterodyne Detectors / C. D. Maxey, C. L. Jones, N. E. Metcalfe, R. A. Catchpole, N. T. Gordon, A. M. White, C. T. Elliot // Infrared Spaceborne Remote Sensing V. – International Society for Optics and Photonics. – San Diego. – 1997. – V. 3122. – P. 453–464.

114. Piotrowski, A. Progress in MOCVD Growth of HgCdTe Heterostructures for Uncooled Infrared Photodetectors / A. Piotrowski, P. Madejczyk, W. Gawron, K. Kłos, J. Pawluczyk, J. Rutkowski, J. Piotrowski, A. Rogalski // Infrared Physics & Technology. – 2007. – V. 49. – № 3. – P. 173–182.

115. Kębłowski, A. Progress in MOCVD Growth of HgCdTe Epilayers for HOT Infrared Detectors / A. Kębłowski, W. Gawron, P. Martyniuk, D. Stepień, K. Kolwas, J. Piotrowski, P. Madejczyk, M. Kopytko, A. Piotrowski, A. Rogalski // Infrared Technology and Applications XLII. – International Society for Optics and Photonics. – Baltimore. – 2016. – V. 9819. – P. 98191E.

116. Ridley, D. Synthetic and spectroscopic studies on some inorganic and organometallic compounds: Doctoral thesis. – Durham University, 1965. – 233 p. Available at Durham E-Theses Online: <http://etheses.dur.ac.uk/9101>

117. Arias, J. M. MBE p-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Grown on the (110) Orientation / J. M. Arias, S. H. Shin, E. R. Gertner // Journal of Crystal Growth. – 1988. – V. 86. – № 1–4. – P. 362–366.

118. Wijewarnasuriya, P. S. High-Quality p-Type HgCdTe Grown by Molecular Beam Epitaxy / P. S. Wijewarnasuriya, M. Boukerche, J. P. Faurie // Journal of Applied Physics. – 1990. – V. 67. – № 2. – P. 859–862.
119. Lopes, V. C. Minority Carrier Lifetime in Mercury Cadmium Telluride / V. C. Lopes, A. J. Syllaios, M. C. Chen // Semiconductor Science and Technology. – 1993. – V. 8. – № 6S. – P. 824–841.
120. Schacham, S. E. Recombination Mechanisms in p-Type HgCdTe: Freezeout and Background Flux Effects / S. E. Schacham, E. Finkman // Journal of Applied Physics. – 1985. – V. 57. – № 6. – P. 2001–2009.
121. Yoo, S. D. Analysis of Carrier Concentration, Lifetime, and Electron Mobility on p-Type HgCdTe / S. D. Yoo, K. D. Kwack // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 83. – № 5. – P. 2586–2592.
122. Chen, M. C. The Minority Carrier Lifetime in Doped and Undoped p-Type $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ Liquid Phase Epitaxy Films / M. C. Chen, L. Colombo, J. A. Dodge, J. H. Tregilgas // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 24. – № 5. – P. 539–544.
123. Mitra, P. Excess Carrier Lifetimes in (HgCd)Te Grown by MOCVD Interdiffused Multilayer Process / P. Mitra, T. R. Schimert, Y. L. Tyan, A. J. Brouns, F. C. Case // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1994. – V. 302. – P. 155–161.
124. Mitra, P. Metalorganic Chemical Vapor Deposition of HgCdTe p/n Junctions Using Arsenic and Iodine doping / P. Mitra, T. R. Schimert, F. C. , S. L. Barnes, M. B. Reine, R. Starr, M. H. Weiler, M. Kestigian // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 24. – № 9. – P. 1077–1085.
125. Swartz, C. H. Fundamental Materials Studies of Undoped, In-Doped, and As-Doped $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ / C. H. Swartz, R. P. Tompkins, N. C. Giles, T. H. Myers, D. D. Edwall, J. Ellsworth, E. Piquette, J. Arias, M. Berding, S. Krishnamurthy, I. Vurgaftman, J. R. Meyer // Journal of Electronic Materials. – 2004. – V. 33. – № 6. – P. 728–736.
126. Евстигнеев, В. С. Электрофизические свойства нелегированных и легированных мышьяком эпитаксиальных слоев $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ p-типа проводимости с $x \sim 0.4$, выращенных методом MOCVD / В. С. Евстигнеев, В. С. Варавин,

А. В. Чилясов, В. Г. Ремесник, А. Н. Моисеев, Б. С. Степанов // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52. – № 6. – С. 554–559.

127. Евстигнеев, В. С. Получение легированных мышьяком эпитаксиальных слоев $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x \sim 0.4$ МOCVD-методом / В. С. Евстигнеев, А. В. Чилясов, А. Н. Моисеев, М. В. Костюнин // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 10. – С. 1040–1045.