

УДК 621.315.592.3:621.793.162

## ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ МЫШЬЯКОМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x \sim 0.4$ МОСVD-МЕТОДОМ

© 2019 г. В. С. Евстигнеев<sup>1</sup>, \*, А. В. Чилисов<sup>1</sup>, А. Н. Моисеев<sup>1</sup>, М. В. Костюнин<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук, ул. Троицина, 49, Нижний Новгород, 603951 Россия

\*e-mail: evstigneev@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 18.02.2019 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 16.04.2019 г.

Исследованы закономерности вхождения мышьяка из трис-диметиламиноарсина в эпитаксиальные слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x \sim 0.4$ ), выращенные методом МОСVD-IMP на подложках GaAs (310), (100) и (111)В. Рост CdTe проводили из паров диметилкадмия и диэтилтеллура, а HgTe – из диизопротеллура и ртути. Вхождение As в слои зависит от кристаллографической ориентации роста и увеличивается в ряду (111)В–(100)–(310). Установлено, что добавление трис-диметиламиноарсина на стадии роста подслоя CdTe в избытке диэтилтеллура не оказывает заметного влияния на макросостав HgCdTe. Легирование приводит к получению слоев HgCdTe *p*-типа. Доля электрически активного As в слоях зависит от его концентрации и увеличивается с 15 до 85% в ряду ориентаций (111)В–(100)–(310). Дополнительные двухступенчатые отжиги приводят к практически 100%-ной активации As в HgCdTe.

**Ключевые слова:** HgCdTe, МОСVD-IMP, легирование, трис-диметиламиноарсин, аддукт, мышьяк

DOI: 10.1134/S0002337X19100026

### ВВЕДЕНИЕ

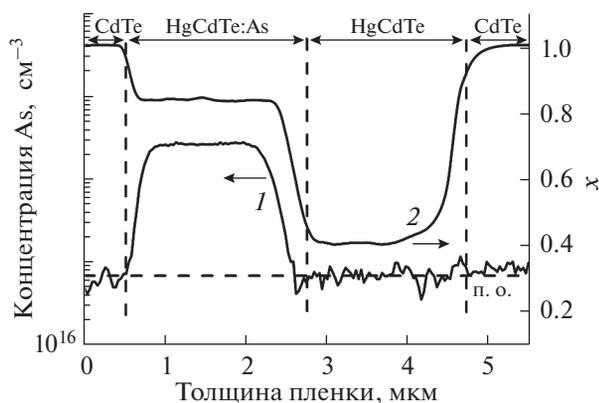
Твердые растворы теллурида кадмия-ртути ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , КРТ) широко используются в технологии инфракрасных детекторов. Наибольшее применение находит HgCdTe с  $x \sim 0.2$  и  $0.3$  (для диапазонов 8–12 и 3–5 мкм соответственно). В последнее время растет интерес к использованию материала с  $x > 0.38$  в ближнем и коротковолновом ИК-диапазоне (0.8–2.5 мкм) для астрофизических исследований [1].

Фотоприемные устройства на основе КРТ в основном изготавливаются на базовых слоях *p*-типа. Получение КРТ *p*-типа возможно за счет собственных дефектов (вакансии ртути  $V_{\text{Hg}}$ ) либо за счет легирования элементами I (Cu, Au) или V (P, As, Sb) групп. Однако  $V_{\text{Hg}}$  и их комплексы с другими точечными дефектами (например,  $\text{Te}_{\text{Hg}}$ ) являются центрами рекомбинации Шокли–Рида–Холла и снижают время жизни носителей заряда [2]. Поэтому примесное легирование, прежде всего элементами V группы, предпочтительнее, поскольку они не являются центрами рекомбинации и позволяют получать структуры с резким профилем распределения примеси. Однако для элементов V группы характерно амфотерное поведение, поэтому контроль акцепторного

легирования представляет значительную проблему в различных методах выращивания КРТ. Наиболее применяемой акцепторной примесью является мышьяк.

Химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD) предлагает широкий выбор прекурсоров для легирования КРТ мышьяком. Это арсин и его органические производные (триметиларсин, трет-бутиларсин и др.) [3, 4]. Использование этих прекурсоров позволяет получать от 50 до 100% электрически активного As после дополнительных отжигов HgCdTe в парах ртути. Однако время жизни носителей заряда при этом сопоставимо с вакансионно-легированным КРТ, что может быть обусловлено наличием комплексов As–H и As–C [5]. Перспективным прекурсором As считается трис-диметиламиноарсин (ТДМАА,  $\text{As}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3$ ). Применение ТДМАА позволяет уменьшить концентрацию встраиваемых в матрицу HgCdTe комплексов As–H и As–C, при этом время жизни неосновных носителей заряда ограничивается фундаментальными процессами рекомбинации [6].

Большинство исследований по легированию слоев HgCdTe мышьяком и анализу их свойств выполнено на узкозонных составах с  $x < 0.3$ . Не раскрытым является также механизм изменения



**Рис. 1.** Распределение концентрации As (1) и состава (x) (2) по толщине  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310) (поток ТДМАА —  $5 \times 10^{-7}$  моль/мин, ДЭТ/ДМК = 1 во время роста подслоя CdTe).

макросостава слоев  $\text{HgCdTe}$  в процессе легирования мышьяком.

Целью данной работы являлось исследование особенностей процесса легирования слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с  $x > 0.38$  мышьяком в МOCVD-процессе с использованием ТДМАА и его влияния на электрофизические свойства слоев.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпитаксиальные слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  выращивали путем осаждения тонких чередующихся слоев CdTe и HgTe (с их последующей взаимодиффузией, т.н. IMP-метод) в вертикальном кварцевом реакторе с нагретыми стенками при давлении 20 кПа и температуре подложки 350–360°C. Более подробно методики выращивания и исследования свойств слоев  $\text{HgCdTe}$  описаны в [2]. Легирование As осуществляли с использованием ТДМАА на стадии роста подслоя CdTe. Соотношение диэтилтеллур (ДЭТ)/диметилкадмий (ДМК) на входе в реактор изменяли от 1 до 4.4. Осаждение слоев проводили на подложки полуизолирующего GaAs (100) $4^\circ \rightarrow$  (110), (111)В  $\pm 0.5^\circ$ , (310)  $\pm 0.5^\circ$ . Первоначально на подложки осаждали буферный слой CdTe толщиной 2–3 мкм, а затем слой  $\text{HgCdTe}$ . На заключительной стадии выращивания на поверхность КРТ наносили пассивирующий слой CdTe толщиной 200–500 нм. Профили состава и концентрации As по толщине исследовали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF.SIMS-5 (предел обнаружения по As  $\sim 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

Электрофизические параметры слоев определяли при помощи измерений эффекта Холла методом Ван дер Пау в изменяющемся магнитном

поле (0–1 Тл) при температуре 77 К. Двухступенчатые отжиги (360°C, 2 ч + 220°C, 24 ч) для активации As проводили в насыщенных парах ртути в вакуумированных кварцевых ампулах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенность метода МOCVD-IMP для получения слоев  $\text{HgCdTe}$  на GaAs — раздельное осаждение тонких чередующихся слоев CdTe и HgTe, при этом заметное вхождение As наблюдается лишь при росте подслоя CdTe [4].

Первые опыты по легированию  $\text{HgCdTe}$  проводили при добавлении ТДМАА во время роста подслоя CdTe при мольном отношении ДЭТ/ДМК = 1. Это соотношение было выбрано исходя из литературных данных [4, 7], где отмечается, что рост в небольшом избытке ДМК обеспечивает лучшую активацию As как акцептора. При добавлении ТДМАА ( $5 \times 10^{-7}$  моль/мин) в газовую фазу во время роста  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  наблюдалось изменение x с 0.4 до 0.8 (рис. 1) при неизменном отношении времен осаждения подслоев CdTe и HgTe. Подобный эффект отмечался в работе [7] при легировании  $\text{HgCdTe}$  в МOCVD-IMP-методе с использованием ТДМАА и  $\text{AsH}_3$ . Было отмечено, что добавление прекурсора As в газовую фазу приводит к увеличению скорости роста подслоя CdTe. Увеличение скорости роста авторы связывали с возможным образованием аддукта между ДМК и ТДМАА или  $\text{AsH}_3$ , который имеет меньшую термическую устойчивость и, соответственно, большую скорость распада, чем отдельные соединения.

В работе [8] показано, что добавление ТДМАА в концентрации  $(5-10) \times 10^{-7}$  моль/мин при легировании As слоев CdTe в условиях, близких к условиям осаждения слоев  $\text{HgCdTe}$  в настоящей работе, приводит к увеличению скорости роста CdTe лишь на 15–25%. Поэтому объяснить резкое изменение состава слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (с  $x = 0.4$  до  $x = 0.8$ ) только увеличением скорости роста CdTe нельзя. Можно предположить, что изменение макросостава слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  может также происходить за счет уменьшения скорости роста HgTe.

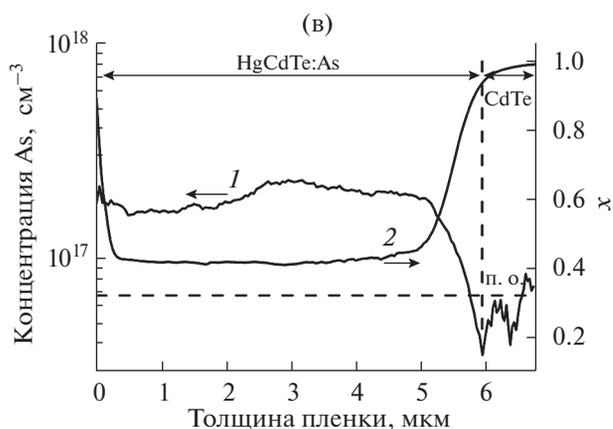
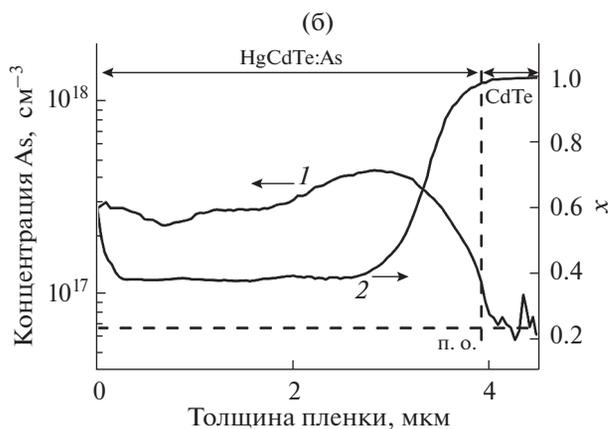
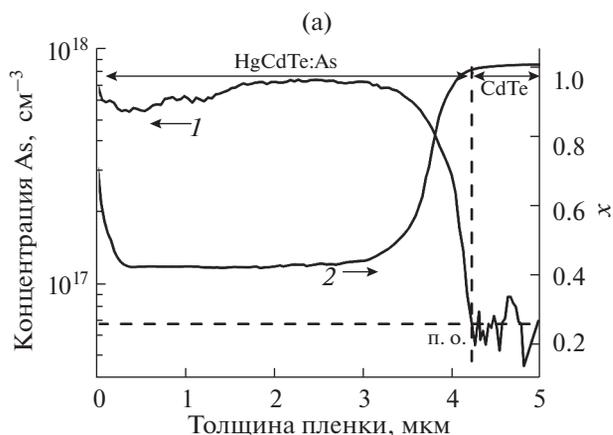
На основе экспериментов по выращиванию соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  было показано, что алкилы элементов III группы образуют донорно-акцепторные комплексы (аддукты) с ТДМАА и его аналогами [9]. Способность к образованию довольно устойчивых аддуктов соединений элементов III и V групп используется для очистки алкильных соединений Ga и In [10]. Прямые экспериментальные доказательства образования аддукта между ДМК и ТДМАА в литературе отсутствуют. Одна-



**Рис. 2.** Распределение концентрации As (1) и состава (x) (2) по толщине слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310) (поток ТДМАА –  $5 \times 10^{-7}$  моль/мин, ДЭТ/ДМК = 4.4 во время роста подслоя CdTe).

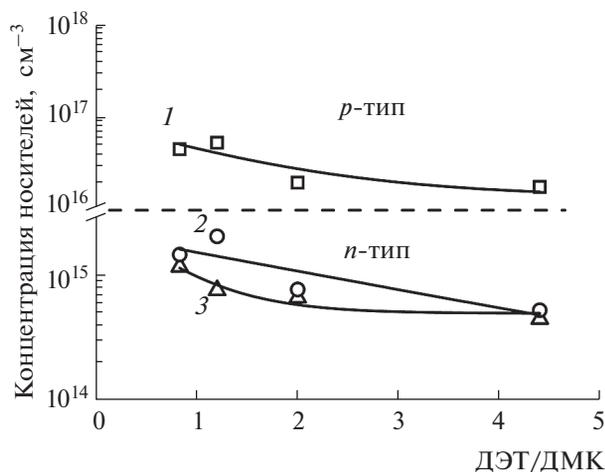
ко комплексы ДМК и схожего с ним по химической природе диметилцинк (ДМЦ) с органическими основаниями (например, дипиридилом и его производными) описаны и используются для их очистки [11]. Одним из основных продуктов термического распада ТДМАА в  $\text{H}_2$  является сильное азотсодержащее основание – диметил-амин (ДМА,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) [12]. В литературе отсутствуют сведения об образовании аддукта между ДМК и ДМА. Однако экспериментально установлено, что ДМЦ может образовывать малолетучее соединение с ДМА – бис-диметиламиноцинк ( $\text{Zn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ) с температурой разложения 270–290°C [13]. Таким образом, уменьшение скорости осаждения на стадии роста HgTe (потoki ДМК и ТДМАА в реактор не идут) может быть связано с десорбцией со стенок реактора аддуктов между ДМК и ТДМАА (или продуктами его разложения) и конкурирующей адсорбцией этих аддуктов и атомов ртути на поверхности растущего слоя.

На рис. 2 представлен концентрационный профиль As и x по толщине трехслойной структуры со ступенчатым профилем легирования, выращенной при соотношении ДЭТ/ДМК = 4.4 во время роста подслоя CdTe. Соотношение времен осаждения подслоев CdTe и HgTe было рассчитано для  $x = 0.4$  и на протяжении роста HgCdTe оставалось постоянным. Как видно из рис. 2, x однородно распределен по толщине, а концентрационный профиль As имеет резкие переходы между легированной и нелегированными областями. Избыток ДЭТ в газовой фазе во время роста подслоя CdTe позволяет проводить легирование  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  без изменения x по толщине слоев. Описание эффекта влияния добавления прекурсоров As на макросостав при росте слоев КРТ в избытке ДЭТ в литературе отсутствует.



**Рис. 3.** Профили распределения концентрации As (1) и состава (x) (2) по толщине слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  кристаллографической ориентации (310) (а), (100) (б), (111)В (в), выращенных в одном процессе (поток ТДМАА –  $5 \times 10^{-7}$  моль/мин, ДЭТ/ДМК = 4.4 во время роста подслоя CdTe).

На рис. 3 приведены результаты эксперимента по легированию HgCdTe при соотношении ДЭТ/ДМК = 4.4 и потоке ТДМАА  $5 \times 10^{-7}$  моль/мин одновременно на трех кристаллографических ориентациях роста. Концентрация As сильно зависит от кристаллографической



**Рис. 4.** Зависимости концентрации носителей заряда (77 К, 1 Тл) в слоях  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310) (1), (100) (2) и (111)В (3) с  $x = 0.38-0.4$  от соотношения ДЭТ/ДМК во время роста подслоя CdTe.

ориентации растущего слоя и увеличивается в ряду (111)В < (100) < (310). Эта зависимость коррелирует с данными ориентационной зависимости вхождения As в CdTe, полученной ранее [8]. Во всех трех случаях не наблюдается заметного отклонения состава от запланированного значения ( $x \sim 0.4$ ). Можно предположить, что увеличение отношения ДЭТ/ДМК > 1 в газовой фазе уменьшает вероятность побочных реакций между ДМК и ТДМАА (или продуктами его разложения) за счет более вероятного взаимодействия ДМК и ДЭТ. Это приводит к снижению концентрации

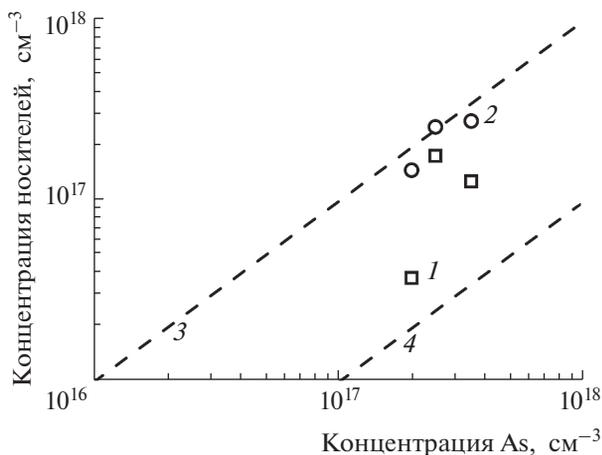
азотсодержащих аддуктов и, как следствие, уменьшению влияния ТДМАА на состав КРТ.

Зависимость концентрации носителей заряда в нелегированных слоях HgCdTe (310), (100) и (111)В от соотношения ДЭТ/ДМК во время роста подслоя CdTe представлена на рис. 4. Нелегированные слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.38-0.40$ ) ориентации (310), полученные в описанных условиях, имеют *p*-тип проводимости, которая определяется вакансиями ртути  $V_{\text{Hg}}$ . Слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.38-0.40$ ) ориентаций (100) и (111)В имеют смешанный тип проводимости с преобладанием электронной составляющей, которая обусловлена фоновыми донорными примесями и возможным наличием антиструктурного теллура ( $\text{Te}_{\text{Hg}}$ ). Уменьшение концентрации носителей заряда при увеличении соотношения ДЭТ/ДМК, вероятно, обусловлено увеличением концентрации глубоких центров, связанных с  $\text{Te}_{\text{Hg}}$ , проявляющих донорные свойства [2].

При легировании As наблюдается конверсия типа проводимости  $n \rightarrow p$  в слоях HgCdTe (100) и (111)В и рост концентрации дырок на ориентации (310). В табл. 1 представлены электрофизические параметры слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}:\text{As}$  различных кристаллографических ориентаций. Непосредственно после роста лишь часть As находится в электрически активном состоянии. Наибольшая активация As наблюдается в HgCdTe (310) и может достигать ~80% в зависимости от концентрации As. Образцы 3, 4 и 5 были выращены в одном процессе. В случае образцов 3 и 4 (ориентация (310) и (100) соответственно) степень электрической активации As одинакова, а у образца 5 (ориентация (111)В) она значительно меньше. По-видимому,

**Таблица 1.** Электрофизические параметры слоев HgCdTe:As различной кристаллографической ориентации (ДЭТ/ДМК = 4.4 во время осаждения подслоя CdTe, поток ТДМАА –  $5 \times 10^{-7}$  моль/мин)

| Образец | Ориентация | $x$   | As, $\text{см}^{-3}$<br>(ВИМС) | Электрофизические<br>параметры (77 К, 1 Тл) |                                    | Активация As, % |
|---------|------------|-------|--------------------------------|---|------------------------------------|-----------------|
|         |            |       |                                | $p$ , $\text{см}^{-3}$                      | $\mu$ , $\text{см}^2/(\text{В с})$ |                 |
| 1       | (310)      | 0.360 | $2.5 \times 10^{17}$           | $1.8 \times 10^{17}$                        | 214                                | 72              |
| 2       | (310)      | 0.390 | $2.0 \times 10^{17}$           | $1.7 \times 10^{17}$                        | 206                                | 85              |
| 3       | (310)      | 0.430 | $6.4 \times 10^{17}$           | $2.3 \times 10^{17}$                        | 120                                | 36              |
| 4       | (100)      | 0.392 | $3.5 \times 10^{17}$           | $1.3 \times 10^{17}$                        | 140                                | 37              |
| 5       | (111)В     | 0.420 | $2.0 \times 10^{17}$           | $3.4 \times 10^{16}$                        | 120                                | 15–20           |
| 6       | (111)В     | 0.393 | $2.0 \times 10^{17}$           | $3.8 \times 10^{16}$                        | 180                                |                 |



**Рис. 5.** Зависимости концентрации дырок (77 К, 1 Тл) от концентрации As в слоях HgCdTe: 1 – до отжига; 2 – после отжига 360°C, 2 ч + 220°C, 24 ч; 3 – 100%-ная активация; 4 – 10%-ная активация.

встраивание As на ориентации (111)В сопряжено с более высокой степенью его компенсации дефектами кристаллической решетки (например, микродвойниками, характерными для ориентации (111)В [14]).

Для увеличения доли электрически активного As образцы 1, 4 и 5 были подвергнуты активационному отжигу в парах Hg, который состоял из высокотемпературной (360°C, 2 ч) и низкотемпературной (220°C, 24 ч) стадий. На рис. 5 представлена зависимость концентрации дырок от концентрации As в слоях КРТ до и после двухступенчатых отжигов. Как видно из рис. 5, после отжига концентрация носителей заряда значительно выросла и приблизилась к концентрации As, определяемой методом ВИМС (100%-ная активация примеси).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности вхождения As из ТДМАА в условиях МOCVD-IMP-осаждения слоев HgCdTe из паров ДМК, ДЭТ, диизопропилтеллура и Hg.

Добавление ТДМАА в газовую фазу во время роста подслоя CdTe приводит к изменению макросостава слоев  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ , что может быть обусловлено адсорбцией и распадом на ростовой поверхности менее термически стойких аддуктов между ДМК и ТДМАА (и/или продуктами его распада). Установлено, что добавление ТДМАА в газовую фазу во время роста подслоя CdTe в избытке ДЭТ (ДЭТ/ДМК = 4.4) не оказывает заметного влияния на состав слоев  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ .

Вхождение As в слой HgCdTe зависит от кристаллографической ориентации растущего слоя и увеличивается в ряду (111)В–(100)–(310).

Нелегированные слои HgCdTe (310), полученные в исследованных условиях, имеют *p*-тип проводимости, а слои ориентаций (100) и (111)В – смешанный тип проводимости с преобладанием электронной. Показано, что легирование As приводит к получению слоев HgCdTe *p*-типа проводимости, при этом доля электрически активного As меньше 100% и увеличивается в ряду кристаллографических ориентаций (111)В–(100)–(310). Дополнительные двухступенчатые отжиги (360°C, 2 ч + 220°C, 24 ч) приводят к практически 100%-ной активации As в слоях HgCdTe.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят М.Н. Дроздова (ИФМ РАН, г. Н. Новгород) за исследования слоев методом ВИМС.

Работа выполнена в рамках темы № 0095-2014-0014 государственного задания ИХВВ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hipwood L.G., Shorrocks N., Maxey C.D., Atkinson D., Bezawada N. SWIR and NIR MCT Arrays Grown by MOVPE for Astronomy Applications // Infrared Technology and Applications XXXVIII. Baltimore: International Society for Optics and Photonics, 2012. V. 8353. P. 83532M.
2. Евстигнеев В.С., Варавин В.С., Чилисов А.В., Ремесник В.Г., Моисеев А.Н., Степанов Б.С. Электрофизические свойства нелегированных и легированных мышьяком эпитаксиальных слоев  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  *p*-типа проводимости с  $x \sim 0.4$ , выращенных методом МOCVD // ФТП. 2018. Т. 52. № 6. С. 554–559.
3. Maxey C.D., Gale I.G., Clegg J.B., Whiffin P.A.C. Doping Studies in MOVPE-Grown  $Cd_xHg_{1-x}Te$  // Semicond. Sci. Technol. 1993. V. 8. P. S183–S196.
4. Capper P., Maxey C.D., Whiffin P.A.C., Easton B.C. Incorporation and Activation of Group V Elements in MOVPE-Grown  $Cd_xHg_{1-x}Te$  // J. Cryst. Growth. 1989. V. 97. № 3–4. P. 833–844.
5. Clerjaud B., Cote D., Svob L., Marfaing Y., Druilhe R. Hydrogen-Acceptor Pairing in CdTe Epitaxial Layers Grown by OMVPE // Solid. State Commun. 1993. V. 85. № 2. P. 167–170.
6. Madejczyk P., Piotrowski A., Kłos K., Gawron W., Rutkowski J., Rogalski A. Control of Acceptor Doping in MOCVD HgCdTe Epilayers // Opto-Electron. Rev. 2010. V. 18. № 3. P. 271–276.
7. Piotrowski A., Kłos K. Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  Fully Doped Heterostructures without Post-Growth Anneal for Uncooled MWIR and LWIR Detectors // J. Electron. Mater. 2007. V. 36. № 8. P. 1052–1058.
8. Чилисов А.В., Моисеев А.Н., Евстигнеев В.С., Степанов Б.С., Дроздов М.Н. Получение эпитаксиальных слоев легированного мышьяком теллурида

- кадия МOCVD-методом // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1284–1289.
9. *Salim S.* In-situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Chemistry and Growth in Chemical Vapor Deposition: Doctoral Dissertation. Massachusetts Institute of Technology. 1995.
  10. *Jones A.C., Holliday A.K., Cole-Hamilton D.J., Ahmad M.M., Gerrard N.D.* Routes to Ultra-Pure Alkyls of Indium and Gallium and their Adducts with Ethers, Phosphines and Amines // *J. Cryst. Growth.* 1984. V. 68. P. 1–9.
  11. *Shenai-Khatkhate D.V., Obrell E.D., Mullin J.B., Cupertino D.C., Cole-Hamilton D.J.* Preparation and Purification of Metal Alkyls for Use in MOCVD Growth of II/VI Compound Semiconductors // *J. Cryst. Growth.* 1986. V. 77. P. 27–31.
  12. *Salim S., Lim C.K., Jensen K.F.* Gas-Phase Decomposition Reactions of Tris(dimethylamino)phosphine, -Arsine, and-Stibine Reagents // *Chem. Mater.* 1995. V. 7. № 3. P. 507–516.
  13. *Ridley D.* Synthetic and Spectroscopic Studies on Some Inorganic and Organometallic Compounds. Doctoral Dissertation. Durham University. 1965.
  14. *Capper P., Garland J.* Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2011. P. 564.