

*Методом рідиннофазової епітаксії отримані фоточутливі елементи на основі базових монокристалів CdSb і  $Cd_{1-x}Zn_xSb$ , легованих домішками Te, In, Ga. Після оптимальних режимів обробки лазером східчаста поверхня шарів CdSb набуває впродяквану планарну морфологію, зменшується густина структурних дефектів в області гетерограниці та ширина перехідної області. Оптимальна фоточутливість епітаксійних структур досягається легуванням підкладок домішкою Te*

*Ключові слова: напівпровідник, фоточутливість, епітаксійна структура, лазер, кристал, CdSb,  $Cd_{1-x}Zn_xSb$ , гетероперехід, домішка*

*Методом жидкофазной эпитаксии получены фоточувствительные элементы на основе базовых монокристаллов CdSb и  $Cd_{1-x}Zn_xSb$ , легированных примесями Te, In, Ga. При оптимальных режимах обработки лазером ступенчатая поверхность слоев CdSb приобретает упорядоченную планарную морфологию, уменьшается плотность структурных дефектов в области гетерограницы и ширина переходной области. Оптимальный уровень фоточувствительности эпитаксиальных структур достигается при легировании подложек примесью Te*

*Ключевые слова: полупроводник, фоточувствительность, эпитаксиальная структура, лазер, кристалл, CdSb,  $Cd_{1-x}Zn_xSb$ , гетеропереход, примесь*

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА БАЗЕ $Cd_{1-x}Zn_xSb$ И ЛАЗЕРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ИХ СВОЙСТВ

**Ю. К. Обедзинский**

Заведующий лабораторией\*

E-mail: yurij.ob@gmail.com

**А. И. Савчук**

Доктор физико-математических наук, профессор\*

E-mail: a.savchuk@chnu.edu.ua

**В. Н. Стребжев**

Кандидат физико-математических наук, доцент\*

E-mail: taimasi@mail.ru

**И. Н. Юрийчук**

Кандидат физико-математических наук, доцент\*

E-mail: ivmykyur@gmail.com

\*Кафедра физики полупроводников и наноструктур Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, Украина, 58012

### 1. Введение

Эпитаксиальные методы получения активных элементов для применения в микроэлектронике нашли широкое распространение. В то же время полученные эпитаксиальные гетеропереходы часто нуждаются в улучшении структуры и параметров с помощью термического отжига, лазерной обработки, легирования различными элементами.

При практическом применении эпитаксиальных гетеропереходов важно добиться уменьшения плотности дефектов, поверхностных состояний на границе раздела. Актуальным является изучение влияния лазерной обработки на улучшение совершенства гетерограницы и параметров гетеропереходов различных полупроводников. Этот вопрос мало изучен по отношению к монокристаллам и слоям CdSb и ZnSb, а также твердым растворам  $Cd_xZn_{1-x}Sb$  [1, 2]. Влияние легирования различными примесями p и n-областей таких гетеропереходов на их свойства также недостаточно исследовано.

Поэтому в данной работе проведено исследование возможности лазерной коррекции структуры, фазового состава, параметров и характеристик гомо- и гетеропереходных элементов CdSb- $Cd_{1-x}Zn_xSb$ , сформированных с помощью метода жидкофазной эпитаксии.

### 2. Анализ литературы и постановка проблемы

Полупроводниковые соединения группы  $A^2B^5$  – CdSb и ZnSb характеризуются резко различным парциальным давлением паров компонентов. Это затрудняет получение пленок и слоев этих соединений методом испарения в вакууме. Пленки получают обогащенными летучим компонентом Cd или Zn, отличаются по составу от исходных стехиометрических соединений CdSb и ZnSb [3, 4]. Поэтому использование невакуумных методов, например метода жидкофазной эпитаксии [5], дает возможность получать более однородные по составу эпитаксиальные слои. Монокристаллы CdSb и ZnSb применяются в оптоэлектронике, в термоэлектричестве, в сенсорной электронике. В данной работе поставлена задача получить жидкофазной эпитаксией слои CdSb, легированные примесями Te, In, Ga, на подложках из  $Cd_{1-x}Zn_xSb$  и провести лазерную коррекцию их структуры с целью оптимизации базисных свойств эпитаксиальных элементов [6].

### 3. Экспериментальные исследования и результаты

Наращивание эпитаксиальных слоев CdSb проводилось в графитовых кассетах из расплава CdSb-Bi на подложки CdSb (гомопереходы) или  $Cd_{1-x}Zn_xSb$

(гетеропереходы). Подложки вырезались в плоскости (001) из монокристаллов CdSb и  $Cd_{1-x}Zn_xSb$ , выращенных зонной плавкой. Концентрация носителей в подложках при  $T=77$  К в зависимости от состава была в пределах от  $(3-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  ( $x=0$ ) до  $(4-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ( $x=0,3$ ). Толщины эпитаксиальных слоев CdSb составляли  $h=5-25$  мкм, нелегированные слои были р-типа проводимости.

Для наращивания легированных слоев CdSb n-типа в раствор-расплав CdSb-Bi вводили донорные примеси Te или In, Ga. Лазерная обработка полученных гомо- и гетеропереходов проводилась расфокусированным излучением моноимпульсного оптического генератора на рубине (длина волны  $\lambda=0,694$  мкм, длительность импульсов  $\tau=1,2$  мс) с плотностью энергии  $E=2-10$  Дж/см<sup>2</sup> [6].

Полученные жидкофазной эпитаксией слои CdSb исследовались в растровом электронном микроскопе РЕМ-100У при ускоряющем напряжении 15 и 30 кВ. Непосредственно после наращивания эпитаксиальных слоев CdSb наблюдалась ступенчатая морфология их поверхности (рис. 1). Такой ступенчатый рельеф является типичным для жидкофазной эпитаксии и наблюдался как на подложках из CdSb, так и твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xSb$  ( $x=0,13 \div 0,3$ ). Ступенчатость слоев поясняется разориентацией подложки относительно грани кристалла с малыми индексами. Другой причиной появления ступенек является нестабильность плоского фронта кристаллизации в процессе эпитаксии. Ступенчатая морфология слоев приводит к их неравномерности по толщине, что затрудняет создание на их основе промышленных приборов с высокими параметрами [7].

Поэтому с помощью импульсного лазерного излучения проводилась модификация морфологии в сторону более планарной поверхности. Действие лазерного излучения с плотностью энергии  $E=3-3,5$  Дж/см<sup>2</sup> на эпитаксиальные слои CdSb приводило к их перекристаллизации и к переходу блочной ступенчатой морфологии в более планарную, с включениями микрокапель раствора-расплава (рис. 2). При увеличении плотности энергии выше значений  $E>7$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдалась неоднородная проплавка слоя с образованием участков другой фазы (рис. 3). Как показало исследование поперечных сколов, в этом случае между слоем CdSb (1) и подложкой  $Cd_{0,87}Zn_{0,13}Sb$  (2) формируется широкая переходная область (рис. 4). Она содержит деформированные участки с высокими механическими напряжениями (3) и дислокации (4), которые из подложки распространяются в эпитаксиальный слой.

В случае лазерной обработки областей таких гетеропереходов в оптимальном режиме с  $E=3-3,5$  Дж/см<sup>2</sup> переходная область была более резкой, не содержала деформированных участков и дислокаций. На дефектность эпитаксиальных слоев сильное влияние оказывает структурное совершенство кристаллов подложек. Плотность дислокаций в слоях CdSb выявлялась по ямкам травления в селективном травителе на основе  $HNO_3$ ,  $HF$  и  $CH_3COOH$ .

Для гомопереходов плотность дислокаций в слоях CdSb была в пределах  $N=2 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Гетероструктуры, полученные эпитаксиальным наращиванием CdSb на подложки твердого раствора  $Cd_{0,7}Zn_{0,3}Sb$  име-

ли более высокую плотность дислокационных ямок травления, до  $N=6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Воздействием лазерного излучения с плотностью энергии  $E=3$  Дж/см<sup>2</sup> на эпитаксиальные слои CdSb удавалось снизить плотность дислокаций в случае гетеропереходов в несколько раз до значений  $N=1,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ .

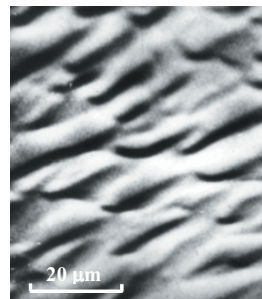


Рис. 1. Морфология эпитаксиальных слоев CdSb сразу после наращивания

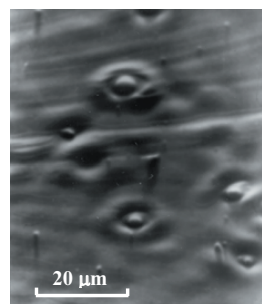


Рис. 2. Морфология эпитаксиальных слоев CdSb после лазерной обработки с  $E=3$  Дж/см<sup>2</sup>

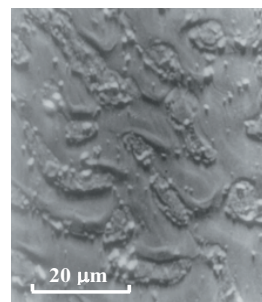


Рис. 3. Морфология эпитаксиальных слоев CdSb после лазерной обработки с  $E=7,5$  Дж/см<sup>2</sup>

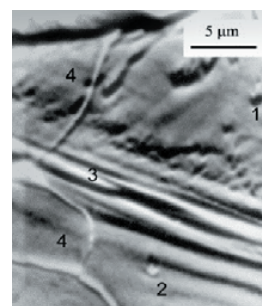


Рис. 4. Поперечный скол структуры CdSb/ $Cd_{0,87}Zn_{0,13}Sb$  после лазерной обработки

После эпитаксиального наращивания слоев CdSb проводилось измерение I-V-характеристик и спектральных характеристик fotocувствительности по стандартным методикам. Были измерены характеристики эпитаксиальных структур с разным легированием подложки и слоя.

Легирование слоев CdSb примесями n-типа Te, In, Ga в процессе эпитаксиального выращивания позволило получить p-n структуры с коэффициентом выпрямления до  $k=(0,4+2,0) \cdot 10^4$  при 77 К (рис. 5, кривые 1–3). В качестве подложек использовались нелегированные монокристаллы p-типа CdSb с концентрацией носителей  $(3+5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Также были измерены I-V-характеристики анизотипных гетеропереходов n-слой CdSb, легированный In, на подложках p-типа ZnSb (рис. 5, кривая 4). Подложки ZnSb вырезались в плоскости (010), поскольку несоответствие параметров решетки в этой плоскости минимально. Коэффициент выпрямления таких гетероструктур составлял  $k=100-200$  при 77 К. Обратные ветки ВАХ имели типичный для гетеропереходов вид “мягкого пробоя”, который можно пояснить тунелированием неосновных носителей через гетероконтакт [7].

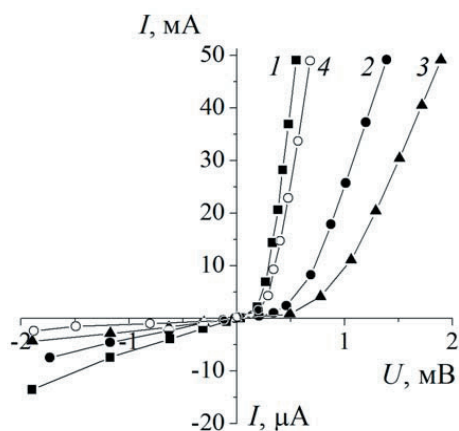


Рис. 5. I-V-характеристики эпитаксиальных структур при 77 К: гомопереходов на CdSb, слой легирован донорами: 1 – Te; 2 – In; 3 – Ga; 4 – гетероструктуры CdSb-ZnSb

Путем наращивания слоев  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$  с  $x=0,8-0,9$  на подложки n-типа CdSb, легированные Te или In, были получены гетероэпитаксиальные структуры, которые сохраняли выпрямляющие свойства вплоть до комнатных температур. В этом случае прямая ветка вольт-амперной характеристики соответствовала экспоненциальной зависимости для анизотипных гетеропереходов с коэффициентом идеальности 1,5–2. Из этого можно сделать вывод про основной вклад в механизм прохождения носителей рекомбинационного тока, видимо связанного с центрами рекомбинации на гетерогранице.

Причиной этого является формирование при эпитаксии несовершенной границы раздела, наследование дефектов от подложки, деформации в результате несоответствия решеток. Было установлено, что лазерная обработка гетероструктур CdSb- $\text{Cd}_{0,87}\text{Zn}_{0,13}\text{Sb}$  и CdSb-ZnSb в интервале энергий 3–3,5 Дж/см<sup>2</sup> ведет к оптимизации их барьерных

свойств, возрастанию коэффициента выпрямления и величины сигнала фотоответа, что можно пояснить выравниванием положения электрической и металлургической границы гетероперехода за счет структурно-фазовых преобразований в эпитаксиальном слое [8].

Кроме релаксации систем дефектов в слое термическое действие лазерного излучения стимулирует переход метастабильных фаз антимонидов кадмия  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  и  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$  в равновесную стабильную фазу CdSb [9].

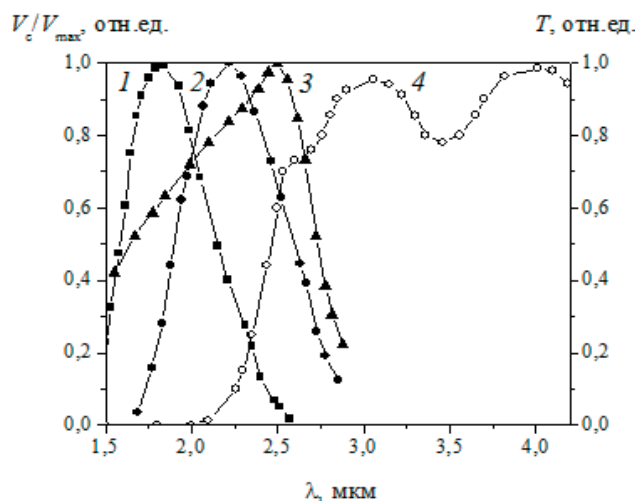


Рис. 6. Зависимости фото-эдс  $V_0/V_{\text{max}}$  от длины волны  $\lambda$  гомоэпитаксиальной структуры с n-слоем CdSb:Te при температурах 130 К, 288 К (кривые 1, 2); фото-эд.с гетероэпитаксиальной структуры n-CdSb/p- $\text{Cd}_{0,87}\text{Zn}_{0,13}\text{Sb}$  при комнатной температуре (кривая 3); зависимость коэффициента пропускания T от длины волны  $\lambda$  интерференционного фильтра, сформированного на кристалле ZnSb (кривая 4)

Спектральное распределение фото эд.с. для гетероструктур типа слой n-CdSb на подложке твердого раствора p- $\text{Cd}_{0,87}\text{Zn}_{0,13}\text{Sb}$  характеризовалось максимумом fotocувствительности в области 2,5 мкм (рис. 6, кривая 3), более длинноволновом, чем в гомопереходах на CdSb (рис. 6, кривые 1, 2), что можно связать с фотогенерацией носителей в подложке. Это обуславливает расширение диапазона fotocувствительности до  $\Delta\lambda=1,5-3,0$  мкм гетеропереходов CdSb- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sb}$  по сравнению с гомопереходами на CdSb, причем гетеропереходы проявляют значительную fotocувствительность при комнатной температуре.

На монокристаллах ZnSb электроннолучевым напылением пленок многослойных интерференционных покрытий из материалов Ge, SiO, BaF<sub>2</sub>, ZnS были получены отрезающие инфракрасные фильтры с граничной длиной волны  $\lambda_{\text{rp}}=2,1$  мкм (рис. 6, кривая 4). Для повышения среднего коэффициента пропускания в рабочей области в конструкции фильтра были использованы две системы пленок, содержащие неравнотолщинные слои на границах с оптическими средами [10]. Получено среднее пропускание на уровне >80 % при крутизне границы отрезания излучения  $K=0,93$ , что соответствует промышленным требованиям к таким фильтрам.

В случае применения в качестве фоточувствительного элемента гетероструктуры CdSb-ZnSb, подобный фильтр можно формировать прямо на подложке из кристалла ZnSb с обратной стороны, что будет обеспечивать отрезание коротковолновых помех с длиной волны  $\lambda < 2 \mu\text{м}$ .

---

#### 4. Выводы

---

В результате проведенной лазерной коррекции структуры эпитаксиальных слоёв CdSb установлено, что при значениях плотности лазерного излучения  $E = 3-3,5 \text{ Дж/см}^2$  оптимизируется морфология и фазо-

вый состав эпитаксиальных слоёв, а также структурное совершенство гетерограницы. Термическое воздействие лазерного излучения стимулирует переход метастабильных фаз антимонидов кадмия  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  и  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$  в равновесную стабильную фазу CdSb. Оптимизация структурно-фазового состояния слоев дает возможность получить фоточувствительные гомо-и гетеропереходы на основе CdSb и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$  для ближней области ИК-спектра. Разработаны интерференционные фильтры на кристаллах ZnSb с  $\lambda_{\text{тр}} = 2,1 \mu\text{м}$ , которые можно формировать совместно с фоточувствительными элементами на основе гетеропереходов CdSb-ZnSb для отрезания солнечных или других коротковолновых помех.

---

#### Литература

1. Dremlyuzhenko, S. G. Chemical etching of CdSb single crystals: Thermodynamic analysis [Text] / S. G. Dremlyuzhenko, A. G. Voloshchuk, B. N. Gritsyuk, I. M. Rarenko, V. N. Strebezhev // *Inorganic Materials* – 2003 – V.39(12) – P. 1239-1245.
2. Ashcheulov, A. A. CdSb, ZnSb, and  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Sb}$  low-symmetry crystals: Chemical bonding and technological aspects [Text] / A. A. Ashcheulov, I. V. Gutsul, O. N. Manyk, T. O. Manyk, S. F. Marenkin // *Inorganic Materials* – 2010 – V.46(6) – P. 574-580.
3. Kashiwaba, Y. Preparation of electrical properties of CdSb thin films [Text] / Y. Kashiwaba, N. Ohya, T. Ikeda // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1.* – 1986. – V. 25(12). – P. 1855-1861.
4. Kashiwaba, Y. Selective migration of Cd in amorphous Cd-Sb films [Text] / Y. Kashiwaba, H. Abe, T. Ikeda, H. Horie, M. Nakamura, Y. Shoubuzawa // *Jpn.J.Appl.Phys.* – 1996. – V.35, N 7. – P. 3825-3829.
5. Gritsyuk, B. M. IR photodetectors on CdSb,  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_4\text{Te}_3$ -epitaxial barrier structures [Text] / B. M. Gritsyuk, O. V. Galochkin, A. I. Rarenko, V. M. Strebezhev // *Proceedings of SPIE.* – 2003. – V. 5065. – P. 139-145.
6. Vorobets, G. I. Laser manipulation of clusters, structural defects and nanoaggregates in barrier structures on silicon and binary semiconductors. [Text] / G. I. Vorobets, O. I. Vorobets, V. N. Strebezhev // *Applied Surface Science.* – 2005. – V. 247. – P. 590-601.
7. Милнс, А. Гетероструктуры и переход металл-полупроводник [Текст] / А. Милнс, Д. Фойхт // М.: Мир, 1975. – 432 с.
8. Mohamed, A. A. On the identification of new and normal phases in system of cadmium-antimony alloys [Text] / A. A. Mohamed, S. A. Saleh, E. A. Abou-Saif, Abd-Rabom // *Phys. Status Solidi.* – 1983. – V.78. – P.705-716.
9. Tengã, A. Metastable  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$ : A complex structured intermetallic compound with semiconductor properties [Text] / A. Tengã, S. Lidin, J.-P. Belieres, N. Newman, Y. Wu, U. Häussermann // *Journal of the American Chemical Society.* – 2008. – V.130(46). – P. 15564-15572.
10. Dremlyuzhenko, S. G. Interference IR-filters on the CdSb monocrystal substrates [Text] / S. G. Dremlyuzhenko, L. I. Konopatseva, S. M. Kulikovskaya, Yu. P. Stetsko, V. N. Strebezhev, A. I. Rarenko, S. E. Ostapov // *Proceedings of SPIE.* – 1999. – V. 3890. – P. 104-110.