

©1994 г.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНОК $Cd_xHg_{1-x}Te$ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ $HgTe$ НА ПОДЛОЖКАХ $CdTe$ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИЕЙ

*В.С.Варавин, Ю.Г.Сидоров, В.Г.Ремесник, С.И.Чикичев, И.Е.Нис*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090,  
Новосибирск, Россия  
(Получена 26 мая 1993 г. Принята к печати 24 августа 1993 г.)

Выращены зеркально-гладкие пленки  $HgTe$  на подложках  $CdTe$  различных ориентаций с помощью методики осаждения  $HgTe$  из паровой фазы в градиенте температур. Скорости выращивания  $5\div 12$  мкм/ч. Последующий отжиг структур позволяет получить слои  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  толщиной около 15 мкм с  $x_{CdTe} = 0.2\div 0.3$  на поверхности и градиентом ширины запрещенной зоны  $0.0025$  эВ/мкм по глубине. После отжига концентрация носителей в образцах  $n$ -типа составляет  $(1\div 20) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при подвижности  $(2\div 5) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , в образцах  $p$ -типа — концентрация  $(1\div 5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижность  $200\div 350 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  (77 К). На пленках  $n$ -типа с помощью диффузии мышьяка получены фотодиоды с  $R_0A = 22 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  и длинноволновой границей на 9.5 мкм.

### Введение

В настоящее время существует ряд методов, позволяющих выращивать качественный материал для ИК фотоприемников. Наиболее распространенными являются жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) и изотермическая парофазная эпитаксия (ИПФЭ) [1,2]. Отличительной чертой пленок КРТ, выращенных методом ИПФЭ, является совершенная морфология поверхности. Однако в пленках, выращенных этим методом, состав меняется по толщине, так как теллурид кадмия в пленку КРТ поступает за счет диффузии из подложки во время осаждения пленки  $HgTe$ .

Проблема развития метода ИПФЭ, отличающегося относительной простотой при реализации в проточном варианте, заключается в увеличении толщины части пленки с нужным составом и повышении его однородности по толщине. Модель ИПФЭ [3], позволяющая рассчитывать профили состава по толщине в зависимости от условий выращивания, показывает, что наибольшая однородность состава может

быть получена отжигом пленки после выращивания. Из простых физических соображений также следует, что диффузия с одновременным осаждением одного из компонентов на поверхность не может привести к профилю с постоянным составом. Если бы удалось нанести слой  $\text{HgTe}$ , а затем провести в него диффузию, то можно было бы приготовить слои с меньшим градиентом состава в большей части пленки. Однако толстые ( $10 \div 20$  мкм) пленки, близкие по составу к чистому теллуриду ртути, в методе ИПФЭ получить затруднительно вследствие уменьшения движущей силы переноса  $\text{HgTe}$  на подложку в процессе роста.

Таким образом, задача повышения однородности состава пленок КРТ по толщине требует разделения процессов осаждения  $\text{HgTe}$  и диффузии  $\text{CdTe}$  и нахождения способа осаждения  $\text{HgTe}$ .

### Методика выращивания

Были разработаны конструкции реактора и методика осаждения  $\text{HgTe}$  из паровой фазы с использованием градиента температуры для повышения скорости роста. Возникающие в градиенте температуры конвективные потоки перед подложкой необходимо устранить для обеспечения высокой однородности толщины пленки по площади образца. Это было достигнуто с помощью оригинального решения — размещения подложки в квазизамкнутом объеме, отделенном пористой перегородкой от объема реактора. При этом массоперенос в зоне роста осуществляется только за счет диффузии в газовой фазе.

Реактор для роста пленок  $\text{HgTe}$  представляет собой горизонтальную кварцевую трубу, запаянную с одного конца. С другого конца труба продувается потоком очищенного водорода. В реакторе в зоне высокой температуры ( $650 \div 750^\circ\text{C}$ ) расположен источник теллура, а в зоне низкой температуры ( $320 \div 350^\circ\text{C}$ ) расположен источник ртути. Между ними в градиенте температуры вертикально расположена подложка в квазизамкнутом объеме с пористой перегородкой. Нами использовались подложки из  $\text{CdTe}$  диаметром 30 мм с ориентациями (111), (100), (112) и произвольной ориентации.

Температура источника ртути выбирается таким образом, чтобы обеспечить давление паров ртути  $p_{\text{Hg}} \approx 0.5 \div 1$  атм. Это давление должно быть больше давления диссоциации  $\text{HgTe}$ , соответствующего температуре подложки, но не слишком велико, так как с ростом давления паров ртути падает скорость роста пленки  $\text{HgTe}$ .

Давление паров теллура на 2 порядка меньше, чем давление паров ртути, и перенос теллура в сторону подложки осуществляется за счет градиента температуры. Увеличение температуры источника теллура и градиента температуры в области подложки приводят к увеличению скорости роста пленки, которая ограничена образованием на подложке жидкой фазы с избыточным теллуrom. При температурах подложки  $440 \div 540^\circ\text{C}$  были выращены зеркально-гладкие пленки  $\text{HgTe}$  со скоростью  $5 \div 12$  мкм/ч. При увеличении температуры подложки скорость роста пленки увеличивается, а рельеф поверхности ухудшается. При уменьшении температуры подложки скорость роста пленки резко уменьшается.

После выращивания пленки  $\text{HgTe}$  на подложке  $\text{CdTe}$  производится отжиг структуры для получения нужного состава и электрофизических свойств в атмосфере водорода и регулируемом давлении паров

ртути. Разделение процессов роста в диффузии упрощает технологию и делает ее гибкой. Процессы роста и отжига оптимизированы с помощью компьютерного моделирования.

### Характеристики пленок

С использованием описанной методики получены пленки  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  толщиной 20–30 мкм с параметрами, типичными для пленок, выращенных из паровой фазы [1,4,5].

При изучении поверхности пленок  $\text{HgTe}$  после роста с помощью растрового электронного микроскопа на ней обнаружены характерные дефекты в виде протяженных штрихов высотой не более 1 мкм. Ориентация и плотность штрихов зависят от ориентации подложки. При последующих отжигах морфология поверхности пленок не изменяется.

Распределение состава по толщине пленок исследовалось с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на установке «Сатеса-Микробеам» на поперечных срезах. Диаметр электронного зонда  $\approx 1$  мкм, шаг измерений  $\approx 3$  мкм. Результаты измерений состава по толщине пленок после роста и после отжига показаны на рис. 1, зависимости 1 и 2 соответственно. Видно что градиент состава возрастает от поверхности пленки к подложке. В выращенных пленках  $\text{HgTe}$  толщиной 25–30 мкм содержание  $\text{CdTe}$  в поверхностном слое не превышает 1%, а область интенсивной диффузии  $\text{CdTe}$  составляет около одной трети толщины пленки. Заданный состав ( $x_{\text{CdTe}} = 0.2 \div 0.3$ ) на поверхности пленки получается в процессе отжига вследствие взаимодиффузии  $\text{Hg}$  и  $\text{Cd}$ . Для пленок толщиной 30 мкм на глубине 10 мкм градиент ширины запрещенной зоны, определяемый градиентом состава, составляет величину  $0.0025 \div 0.003$  эВ (рис. 1, зависимость 2), что позволяет использовать такие пленки для изготовления фотоприемников.

Распределение состава по толщине пленок было также рассчитано с учетом изменения коэффициента диффузии с составом. Результаты расчета показаны на рис. 1 сплошными линиями и хорошо совпадают с экспериментальными значениями.

Численные расчеты распределения состава по толщине растущих слоев проводились для следующей модели. При температуре  $T_g$  на подложке  $\text{CdTe}$  толщиной  $H_s$  выращивается слой  $\text{HgTe}$  со скоростью  $V$ . Для расчета профиля состава  $x = f(z)$  в области с началом на тыльной стороне подложки и подвижной правой границей  $h(t) = H_s + h_f(t)$ , где  $h_f(t) = V \cdot t$  — толщина пленки в момент времени  $t$ , решалось од-

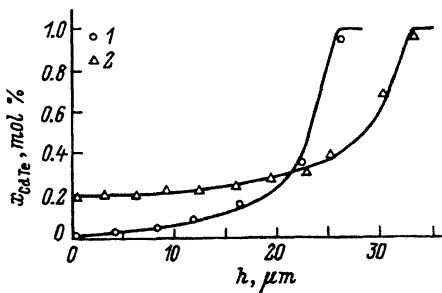


Рис. 1. Распределение состава по толщине пленок.

1 — измеренные значения для пленки  $\text{HgTe}$  после роста,  $T_g = 495^\circ \text{C}$ ,  $t_g = 130$  мин; 2 — измеренные значения для пленки  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  после отжига,  $T_a = 510^\circ \text{C}$ ,  $t_a = 24$  ч. Сплошные линии — расчет соответственно для 1 при  $T_g = 508^\circ \text{C}$ ,  $t_g = 130$  мин; для 2 — при  $T_a = 515^\circ \text{C}$ ,  $t_a = 24$  ч.

номерное уравнение диффузии

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D(z) \frac{\partial x}{\partial z} \right) \quad (1)$$

с граничными условиями

$$x(0, t) = 1; \quad \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z=h(t)} = 0 \quad (2)$$

и начальным условием

$$x(z, 0) = 1 \quad \text{при} \quad 0 \leq z \leq H_s. \quad (3)$$

Решение осуществлялось методом конечных разностей с использованием шеститочечного шаблона (метод Кранка-Никольсона). На каждом временном шаге  $\Delta t$  правая граница смещалась на величину  $\Delta h = V \cdot \Delta t$  и состав в последнем узле принимался равным нулю. Полученный таким образом профиль становился начальным для краевой задачи (1), (2), которая решалась на интервале  $0 \leq t \leq \Delta t$  с шагом  $\Delta t/10$ . Указанная процедура повторялась до достижения заданной толщины слоя  $h_f$ . Для определения изменений профиля состава в процессе отжига на интервале  $0 < z < H_s + h_f$  решалась краевая задача (1), (2), а в качестве начального условия использовался профиль, сформированный на стадии роста.

Методом РСМА была исследована однородность состава по площади пленки. Измерения проводились на установке «Самбах-SX-50». Диаметр электронного зонда составлял  $30 \div 50$  мкм, шаг измерений 1 мм. Измерения проводились по линии диаметра образца. На краях образца наблюдается неоднородность состава, обусловленная уменьшением толщины пленки к краям за счет геометрии держателя. При диаметре подложки 30 мм однородная по составу область ( $\Delta x_{\text{CdTe}} < 0.005$ ) имеет диаметр 26 мм.

Содержание CdTe в пленках измерялось оптическими методами по спектрам отражения и пропускания. Результаты измерений по спектрам отражения (в области длин волн  $350 \div 800$  нм) хорошо согласуются с данными, полученными методом РСМА. Значения  $x_{\text{CdTe}}$ , получаемые по краю спектра пропускания (в области длин волн  $1 \div 15$  мкм), превышают значения  $x_{\text{CdTe}}$ , получаемые по спектру отражения ( $\Delta x \leq 0.03$ ), что связано с варизонностью пленок по толщине.

После роста пленки HgTe имеют  $n$ -тип проводимости (при 77 К), концентрацию носителей  $(3 \div 6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и холловскую подвижность  $(5 \div 12) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , что близко к литературным данным для HgTe. Средние значения концентрации и подвижности различны (в указанных пределах) для различных слитков, из которых вырезались подложки.

После отжига для получения заданного состава ( $T_a = 500 \div 530^\circ \text{С}$ ,  $t = 20 \div 30$  ч,  $p_{\text{Hg}} = 1$  атм) концентрация носителей понижается до  $(1 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижность падает до  $(2 \div 5) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Значения подвижности ниже известных из литературы для объемного КРТ соответствующего состава ( $x_{\text{CdTe}} = 0.2 \div 0.3$ ), однако типичны для пленок, полученных методом изотермической парофазной эпитаксии [1,4,5].

Отжиг при температурах  $200 \div 350^\circ \text{C}$  и контролируемом давлении паров ртути позволяет понизить концентрацию носителей в образцах  $n$ -типа до  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при подвижности  $(2 \div 5) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  или получить  $p$ -тип с концентрацией  $(1 \div 5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $200 \div 350 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Отжиг пленок в режимах, направленных на дальнейшее понижение концентрации носителей [6], приводит к тому, что по данным измерений с послойным травлением тип проводимости и концентрация носителей меняются по глубине пленки, причем у поверхности пленки получается  $n$ -слой толщиной до нескольких микрон, а в глубине пленки имеет  $p$ -тип проводимости.

Измерения времени жизни  $\tau$  неосновных носителей производились бесконтактным методом регистрации спада фотопроводимости с помощью СВЧ излучения на установке «Таурис-1» при температуре жидкого азота. Максимальная величина  $\tau = (1 \div 5) \cdot 10^{-7} \text{ с}$  наблюдалась для пленок  $n$ -типа с концентрацией основных носителей  $(1 \div 5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Спектральный анализ кривых спада фотопроводимости свидетельствует о наличии нескольких механизмов рекомбинации в пленках.

### Характеристики фотодиодов

На пленках  $n$ -типа были изготовлены меза-фотодиоды по следующей технологии. Пленки состава  $x_{\text{CdTe}} = 0.22 \div 0.24$  отжигались в водороде в присутствии паров ртути и мышьяка при температуре  $400^\circ \text{C}$  4 ч для получения слоя  $p$ -типа. Затем проводился низкотемпературный отжиг при  $200^\circ \text{C}$  в насыщенных парах ртути в течение 48 ч. После этого вытравливались мезы площадью  $0.1 \div 1 \text{ м}^2$  и глубиной  $5 \div 7 \text{ мкм}$ . Контакты к мезам осуществлялись с помощью припайки индием золотых проволочек. Вольт-амперная характеристика одного из диодов, смонтированного в криостате с окном из  $\text{BaF}_2$ , показана на рис. 2, а спектральная зависимость фоточувствительности — на рис. 3. По-

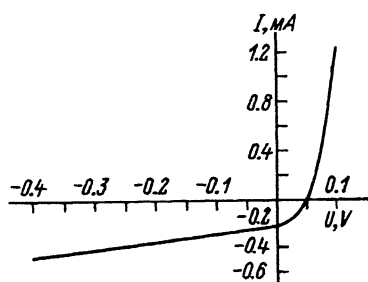


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика фотодиода на пленке  $\text{Hg}_{0.764}\text{Cd}_{0.236}\text{Te}$ .

Площадь мезы  $A = 10^{-2} \text{ см}^2$ ,  $R_0 A = 22 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , температура измерения  $77 \text{ К}$ , угол зрения равен  $2\pi$ .

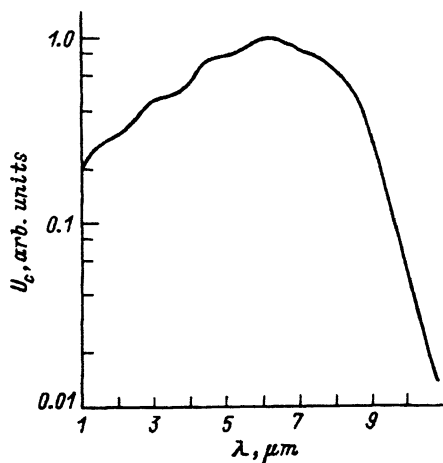


Рис. 3. Спектральная зависимость фотоэдс фотодиода на пленке  $\text{Hg}_{0.764}\text{Cd}_{0.236}\text{Te}$ .  $T = 77 \text{ К}$ .

логий спад fotocувствительности в области длинноволнового края скорее всего связан с градиентом состава по толщине пленки. Интегральная вольт-ваттная чувствительность, измеренная по сигналу от излучения абсолютно черного тела ( $T = 500 \text{ K}$ ,  $f = 800 \text{ Гц}$ ), составляет  $2300 \text{ В/Вт}$ . Произведение  $R_0A$  составляет  $22 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Зависимость емкости от обратного смещения свидетельствует о плавном  $p$ - $n$ -переходе. С уменьшением площади меза-диодов, изготовленных по описанной технологии, значение  $R_0A$  также уменьшается. Это обстоятельство мы связываем с существованием канала утечки, который представляет собой тонкий слой  $p$ -типа, образующийся на поверхности слоя  $n$ -типа меза-структуры.

### Неконтролируемые примеси

Согласно существующим представлениям, электрофизические свойства пленок КРТ определяются собственными точечными дефектами (главным образом закапсиями в подрешетке металла, дающими мелкие акцепторные уровни) и примесями. Зависимость концентрации собственных точечных дефектов из условий отжига известна [6]. Понижение температуры отжига позволяет понижать концентрацию носителей до уровня легирования неконтролируемыми примесями. В выращенных пленках не удалось получить концентрацию электронов ниже  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а дырок — ниже  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , что дает основание предполагать наличие неконтролируемых примесей. Разброс средних значений концентрации носителей в пленках на подложках из различных слитков свидетельствует также о разном уровне легирования слитков фоновыми примесями. Были проведены измерения содержания примесей в пленках КРТ и подложках CdTe методами ВИМС и РСМА. Типичными примесями, присутствующими как в подложках, так и в пленках, являются Si, Al, In в количествах выше предела обнаружения этих методов [ $(1 \div 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ]. Примеси в пленки видимо преимущественно поступают из подложек, так как продолжительность и температура отжига вполне достаточны для диффузионного выравнивания концентрации примесей в подложке и пленке. Концентрация носителей на несколько порядков ниже концентрации примесей и это означает, что только часть примеси находится в электрически активном состоянии.

### Заключение

Предлагаемая методика получения слоев КРТ с отдельным выращиванием пленок HgTe на подложках CdTe и последующей взаимодиффузией обладает простотой и воспроизводимостью и позволяет получать на подложках произвольной ориентации пленки с градиентом ширины запрещенной зоны  $0.0025 \div 0.003 \text{ эВ/мкм}$  в активной области, которые пригодны для изготовления фотодиодов на длины волн до  $11 \text{ мкм}$ . Пленки HgTe, выращенные по предлагаемой технологии, могут быть использованы также в качестве надежных омических контактов к CdTe (например, для детекторов  $\gamma$ -излучения). Для улучшения электрофизических свойств пленок КРТ, изготавливаемых по данной технологии, необходимо применение высокочистых подложек CdTe.

Авторы выражают благодарность А.Э.Климову за помощь в проведении фотоэлектрических измерений, Т.А.Беленковой и Н.А.Танской

за участие в эксперименте по приготовлению пленок КРТ, С.А.Дворецкому за полезные обсуждения.

### Список литературы

- [1] J. Piotrowsky, Z. Djuric, W. Galus, V. Lovic, M. Grudzien, Z. Dinovic, Z. Nowala. *J. Cryst. Growth*, **83**, 122 (1987).
- [2] P. Becla, J. Lagowsky, H.C. Gatos, H. Ruda. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1171 (1981).
- [3] Z. Djuric, J. Piotrowsky. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1699 (1987).
- [4] B. Lee, L.K. Nagel, M.F.S. Tang, D.A. Stewenson, J.H. Tregilglas, M.W. Goodwin, R.L. Strong. *J. Vac. Sci. Techn.*, **A8**, 1098 (1990).
- [5] В.А. Гнатюк, А.И. Власенко, Б.Л. Друзь, В.И. Лукьяненко, П.Е. Мозоль, А.В. Сукач. *РАН. Неорг. матер.*, **28**, 2399 (1992).
- [6] C.L. Jones, M.J.T. Quelch, P. Capper, J.J. Gosney. *J. Appl. Phys.*, **53**, 9080 (1982).

Редактор В.В.Чалдышев

---