

Гетероструктуры CdHgTe на подложках Si(310) большой площади для матричных ИК фотоприемников коротковолнового спектрального диапазона

© М.В. Якушев*[¶], В.С. Варавин*, В.Г. Ремесник*, Д.В. Марин*⁺

* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 19 августа 2013 г. Принята к печати 26 августа 2013 г.)

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(310) диаметром 76.2 и 100 мм выращены гетероэпитаксиальные структуры Cd_xHg_{1-x}Te *n*-типа проводимости для ближнего ИК диапазона спектра ($x \approx 0.4$). Достигнута хорошая однородность состава по площади структур — изменение величины x на 100 мм пластинах составляет 0.015–0.025. В процессе роста слои КРТ легировались In с концентрацией $(0.5–3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Исследованы магнетополевые зависимости эффекта Холла в диапазоне магнитных полей 0.05–1.0 Тл при температуре жидкого азота и комнатной. Экспериментальные значения подвижности электронов при комнатной температуре близки к расчетным, а при температуре жидкого азота меньше расчетных. Обсуждаются возможные причины этого, такие как влияние переходного слоя КРТ на границе с буферным слоем CdTe и дефекты кристаллической решетки структуры КРТ. Исследовано изменение концентрации и подвижности носителей заряда в структурах КРТ при активационных отжигах.

1. Введение

В последние годы значительное внимание уделяется созданию новых типов фотодетекторов для ближнего и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов спектра. Данные фотоприемники могут применяться для задач экологического мониторинга, газового анализа, в медицине и т.д. По мере развития производства экологический мониторинг становится одним из важнейших направлений охраны окружающей среды. Мониторинг включает в себя задачу спектрального анализа атмосферы в диапазоне длин волн 2–5 мкм, в котором существует множество линий поглощения промышленных газов и других веществ, вредных для организма человека. В данном спектральном диапазоне находятся линии поглощения воды и ее паров, таких газов, как этилен, метан, ацетон, сернистый ангидрид, окись углерода, двуокись углерода и т.д. Максимум светимости ночного неба приходится на спектральный диапазон 1–3 мкм, что позволяет использовать приемники данного спектрального диапазона как для метеорологических применений, так и для обнаружения и распознавания объектов.

В настоящее время наиболее интенсивно развиваются тепловизионные системы на основе матричных фотоприемников (ФП) с числом пикселей 10^5 и более. Увеличение формата ИК ФП приводит к увеличению их геометрических размеров, что в свою очередь увеличивает потребность в фоточувствительном материале большой площади.

Твердый раствор теллурида-кадмия-ртути (КРТ) пригоден для создания фотоприемников, в том числе многорядного и матричного типов, ближнего и среднего ИК диапазонов, которые работоспособны при охлажде-

нии до промежуточных температур 180–200 К и находят применение в различной аппаратуре гражданского и военного назначения. Для реализации потенциальной возможности получения ИК ФП, работающих при температурах, близких к комнатной, необходимо получить фотодиоды с низкими темновыми токами. Среди диодов на основе КРТ минимальные темновые токи имеют диоды, изготовленные по технологии *p*-карман в *n*-базе [1]. Для такой технологии в первую очередь необходимы пленки КРТ *n*-типа проводимости, легированные внешней донорной примесью в диапазоне концентраций $10^{15}–10^{16} \text{ см}^{-3}$.

В данной работе обсуждаются электрофизические свойства пленок КРТ, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(310) диаметром 76.2 и 100 мм, легированных In в процессе роста.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Выращивание гетероструктур CdHgTe/Si(310)

Рост гетероэпитаксиальных структур CdHgTe/Si(310) осуществлялся в многокамерной сверхвысоковакуумной установке молекулярно-лучевой эпитаксии „Обь“ [2] с помощью разработанного технологического процесса, детали которого приведены в [3]. Для *in situ* контроля процессов предэпитаксиальной подготовки и роста использовались дифракция быстрых электронов (ДБЭ) и одноволновая эллипсометрия (длина волны $\lambda = 632.8 \text{ нм}$). В качестве подложек использовались заводские кремниевые пластины типа КДБ 10 ТУ 240, диаметром 76.2 и 100 мм, ориентированные по плоскости (310).

[¶] E-mail: yakushev@isp.nsc.ru

Таблица 1.

Шифр	Толщина КРТ, мкм	X_{CdTe}	$T = 295 \text{ K}$			$T = 78 \text{ K}$		
			n , см^{-3}	μ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	σ , $\text{Ом}^{-1}\text{с}^{-1}$	n , см^{-3}	μ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	σ , $\text{Ом}^{-1}\text{с}^{-1}$
120903	5.0	0.358	—	—	—	$6.0 \cdot 10^{14}$	$1.2 \cdot 10^4$	1.2
120904	5.8	0.396	$1.3 \cdot 10^{15}$	$2.3 \cdot 10^3$	0.48	$6.9 \cdot 10^{14}$	$7.0 \cdot 10^3$	0.8
120905	6.0	0.381	—	—	—	$7.1 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^4$	1.2
120907	6.0	0.388	$1.76 \cdot 10^{15}$	$3.2 \cdot 10^3$	0.87	$1.0 \cdot 10^{15}$	$1.0 \cdot 10^4$	1.3
120913	5.3	0.397	—	—	—	$1.5 \cdot 10^{15}$	$1.1 \cdot 10^4$	2.3
120917	5.8	0.377	$1.54 \cdot 10^{15}$	$3.6 \cdot 10^3$	0.86	$1.3 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^4$	2.1
120918	5.4	0.385	—	—	—	$2.0 \cdot 10^{15}$	$1.0 \cdot 10^4$	2.7

Процесс выращивания полупроводниковых структур КРТ проводился в специально сконструированной камере. Согласно литературным данным, при выращивании пленок КРТ методом МЛЭ высокая однородность состава по площади достигается использованием вращения подложки. При этом плотность потоков различных компонентов по площади усредняется и удается достичь однородности, необходимой для изготовления приборов. Однако использование вращения затрудняет прецизионный эллипсометрический контроль состава растущей пленки *in situ*.

Для обеспечения высокой однородности состава на подложке большой площади в камере выращивания КРТ установки МЛЭ „Обь“ реализовано соосное расположение молекулярных источников [4,5], имеющих специально разработанные кольцевые рассеиватели. Эти источники обеспечивают высокую однородность соотношения молекулярных потоков теллура и кадмия на большой площади, что обеспечивает высокую однородность состава пленки КРТ по площади, и минимальный расход испаряемых материалов. Также благодаря соосности кольцевых источников удалось отказаться от

вращения подложки, что в свою очередь позволило осуществить непрерывный контроль состава КРТ в процессе роста посредством измерения эллипсометрических углов Ψ и Δ .

Благодаря непрерывному эллипсометрическому контролю Ψ и Δ *in situ* выращенные структуры КРТ имеют заданный профиль состава по толщине, например рабочий слой постоянного состава и варизонные слои. Рис. 1 иллюстрирует изменение состава по толщине типичной ГЭС МЛЭ КРТ с варизонными слоями. При составе рабочего слоя с $X_{\text{CdTe}} = 0.38$ на границах рабочего слоя созданы варизонные слои, в которых содержание CdTe повышается к поверхности и к границе с буферным слоем для пассивации поверхности [6]. Градиент состава в приграничных слоях из-за сильной зависимости ширины запрещенной зоны от состава приводит к появлению встроенных квазиэлектрических полей $E \approx \frac{1}{q} \frac{\partial E_{c,v}}{\partial x}$. Под действием этих полей неравновесные носители заряда будут отталкиваться от поверхностей с повышенной скоростью рекомбинации в глубину пленк КРТ, что уменьшает влияние поверхностной рекомбинации. Таким образом, эффективное время жизни неравновесных носителей увеличивается [7–9].

Для полученных ГЭС КРТ МЛЭ максимальное различие состава (величины x) по площади образца диаметром 100 мм не превышает 0.025 и в лучшем случае составляет 0.014. На примере гетероструктуры № 120907 сделаны оценки разброса длинноволновой границы поглощения по площади структуры. Измеренный по спектрам пропускания состав рабочего слоя КРТ данного образца имеет величину x в диапазоне от $x = 0.375$ до $x = 0.390$ (см. рис. 2, а).

При этом длинноволновая граница фоточувствительности по уровню 0.5 будет иметь разброс:

- при $T = 77 \text{ K}$ от 3.2 до 3.4 мкм,
- при $T = 170 \text{ K}$ от 3.1 до 3.3 мкм,
- при $T = 298 \text{ K}$ от 3.0 до 3.2 мкм.

Такое отклонение длинноволновой границы фоточувствительности позволит обеспечить высокую однородность параметров большеформатных (до 2048×2048) матриц.

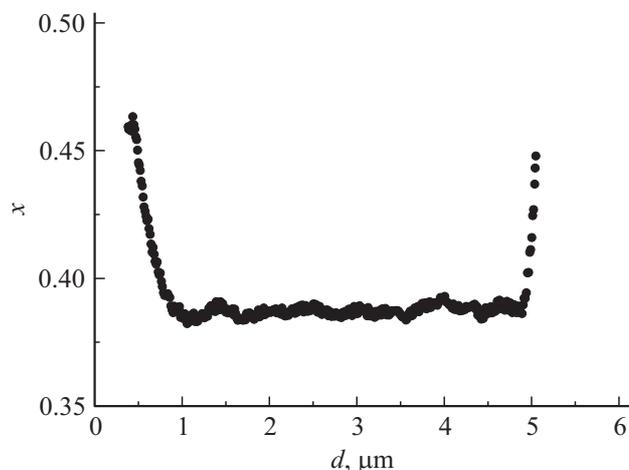


Рис. 1. Распределение состава (величины x) по толщине пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, полученное из эллипсометрических измерений *in situ*. Толщина отсчитывается от границы с буферным слоем CdTe.

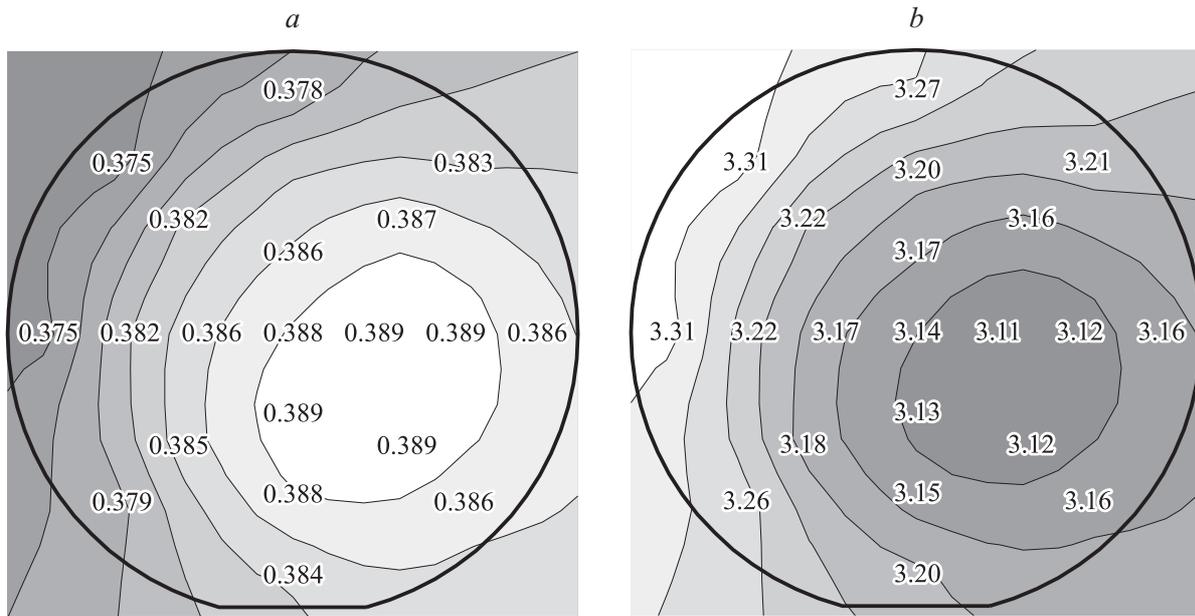


Рис. 2. *a* — распределение состава (величины x) по площади гетероструктуры CdHgTe/Si(310) диаметром 100 мм; *b* — соответствующая составу длинноволновая граница поглощения по уровню 0.5 (в микрометрах) при 170 К.

2.2. Электрофизические параметры пленок КРТ МЛЭ с $x = 0.35–0.40$, выращенных на подложках Si(013) диаметром 100 мм

Определения концентрации и подвижности носителей заряда в пленках проводились с помощью измерения эффекта Холла в диапазоне магнитных полей 0.05–1.0 Тл при температурах жидкого азота и комнатной. Измерения проводились в вакуумном криостате, смонтированном между полюсами электромагнита диаметром 150 мм, что обеспечило хорошую ($\pm 2\%$) однородность магнитного поля по площади пленки КРТ МЛЭ. В табл. 1 приведены параметры выращенных структур.

Расчет зависимости подвижности электронов от состава и температуры проводился по полуэмпирической формуле из работы [10]:

$$\mu(T, x) = 9 \cdot 10^8 \frac{c(x)}{T^2 r(x)},$$

$$\text{где } c(x) = \left(\frac{0.2}{x}\right)^{7.5}, \quad r(x) = \left(\frac{0.2}{x}\right)^{0.6}.$$

Расчет показывает, что для исследованных пленок подвижность электронов при комнатной температуре должна иметь величину $(2.8–4.0) \cdot 10^3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а при температуре жидкого азота $(1.6–2.7) \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Экспериментальные значения подвижности при комнатной температуре близки к расчетным, а при температуре жидкого азота меньше расчетных (рис. 3). Из литературы известно, что в пленках КРТ, выращенных на подложках Si, электрофизические параметры материала ухудшаются с понижением температуры из-за повышенного количества структурных дефектов в таких пленках.

Еще одной причиной меньших значений подвижности может быть то, что при азотной температуре проявляется вклад переходного слоя КРТ на границе с буферным слоем CdTe, как это было установлено для пленок КРТ МЛЭ на подложках GaAs [11]. Такой переходный слой имеет высокую концентрацию электронов с низкой подвижностью из-за наличия большой плотности дислокаций (сетки дислокаций) несоответствия в этом слое. О присутствии носителей с малой подвижностью может свидетельствовать наличие магнетопольевой зависимости коэффициента Холла в исследованных пленках КРТ (рис. 4).

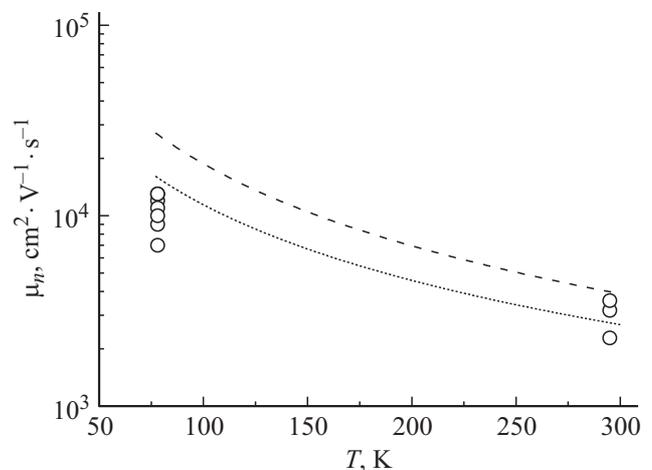


Рис. 3. Зависимости подвижности электронов от температуры: штриховая кривая — расчет для $x = 0.35$; пунктирная — расчет для $x = 0.40$; кружки — экспериментальные значения для $x = 0.35–0.40$.

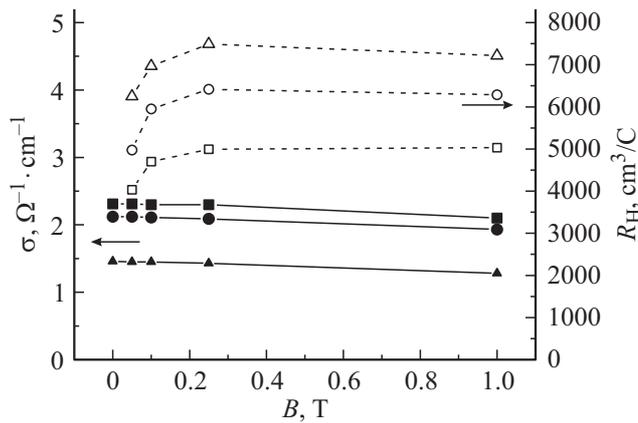


Рис. 4. Магнетополевые зависимости коэффициента Холла и проводимости в исследованных пленках КРТ. $T = 77$ К.

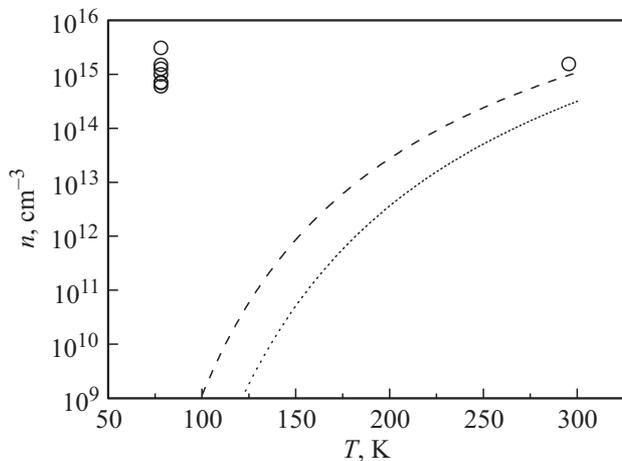


Рис. 5. Зависимости концентрации носителей от температуры: штриховая кривая — расчет для $x = 0.35$, пунктирная — расчет для $x = 0.40$, кружки — экспериментальные значения для $x = 0.35-0.40$.

Как видно из рис. 5, при комнатной температуре концентрация электронов в пленках близка к собственной, а при азотной температуре проявляется уровень легирования индием, который составляет около 10^{15} см^{-3} . Зависимость собственной концентрации носителей от температуры T и состава (величины x) рассчитывалась по полуэмпирической формуле [12]:

$$n(T, x) = (5.585 - 3.82x + 1.753 \cdot 10^{-3}T - 1.364 \cdot 10^{-3}xT) \cdot 10^{14} E_g(T, x)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g(T, x)}{2kT}\right),$$

где k — постоянная Больцмана, $E_g(T, x)$ — зависимость ширины запрещенной зоны от температуры и состава [13],

$$E_g(T, x) = -0.302 + 1.93x + 5.35 \cdot 10^{-4}T(1 - 2x) - 0.810x^2 + 0.832x^3.$$

Поскольку собственная концентрация для исследованных образцов менее 10^{15} см^{-3} во всем диапазоне

температур 77–300 К, легирование на уровне 10^{15} см^{-3} приводит к отсутствию зависимости концентрации электронов в этих пленках от температуры.

Время жизни неравновесных носителей заряда измерялось бесконтактным СВЧ методом по релаксации фотопроводимости. При азотной температуре максимальная величина времени составляет около одной микросекунды. Расчет с учетом фундаментальных механизмов рекомбинации, таких как оже- и излучательная, для КРТ с $x = 0.35-0.40$ и концентрации электронов 10^{15} см^{-3} дает величину в несколько микросекунд. Таким образом, можно предположить присутствие в пленках значительного количества рекомбинационных центров Шокли–Рида и преобладание рекомбинации носителей на этих центрах.

Во введении говорилось, что минимальные темновые токи имеют фотодиоды на основе p - и n -переходов. Чаще всего база n -типа легируется индием, а p -слой — мышьяком. Известно также, что выращенные методом МЛЭ и легированные мышьяком в процессе роста пленки КРТ имеют после роста n -тип проводимости. Для перевода атомов мышьяка в акцепторное состояние требуется активационный отжиг при высокой температуре 350–450°C. Образующиеся при этой температуре вакансии ртути заполняются с помощью дополнительного отжига в насыщенных парах ртути при температурах 220–250°C. Концентрация носителей в базе n -типа после такого двухстадийного отжига должна возвратиться к уровню донорного легирования. Выращенные на подложках Si КРТ пленки с $x = 0.35-0.40$ отжигались в режиме активации мышьяка с помощью двухстадийного отжига: первая стадия — отжиг при 360°C 2 ч в насыщенных парах ртути, вторая стадия — отжиг при 220°C 24 ч в насыщенных парах ртути для заполнения вакансий ртути. Результаты отжигов приведены в табл. 2.

Видно, что пленки после активационного отжига сохраняют n -тип проводимости с концентрацией электронов $(1.0-1.5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Это свидетельствует о возможности использования пленок в качестве базы n -типа для изготовления p - и n -фотодиодов, в которых p -тип легирован мышьяком.

Для полноформатных ИК ФП важным параметром является проводимость базового слоя. Низкая проводимость приводит к большому падению рабочего напряжения при одновременном включении большого числа диодов. Исследуемые структуры имеют проводимость $2-4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 77 К (см. таблицы).

Для изготовления коротковолновых ИК фотодиодов по отработанной стандартной технологии имплантации ионов бора необходим материал КРТ вакансионного p -типа проводимости. Такой материал получается с помощью отжига при низком давлении паров ртути. Были проведены отжиги пленок КРТ на Si-подложках диаметром 76.2 мм при температуре 260°C и давлении паров ртути не более 10^{-5} атм в течение 14 ч. Отжигались пленки, имеющие после роста концентрацию электронов $(5-10) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. После отжига пленки становились p -типа проводимости с концентрацией дырок

Таблица 2.

Шифр образца	Диаметр подложки, мм	$d_{\text{КРТ}}$, мкм	X	После роста			После активационного отжига		
				n_{77} , см^{-3}	μ_{77} , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	σ_{77} , $\text{Ом}^{-1}\text{с}^{-1}$	n_{77} , см^{-3}	μ_{77} , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	σ_{77} , $\text{Ом}^{-1}\text{с}^{-1}$
120917	100	5.8	0.377	$1.3 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^4$	2.1	$1.0 \cdot 10^{15}$	$1.8 \cdot 10^4$	2.8
120918	100	5.4	0.385	$2.0 \cdot 10^{15}$	$1.0 \cdot 10^4$	2.7	$1.5 \cdot 10^{15}$	$7.5 \cdot 10^3$	1.8
130227	76.2	5.9	0.402	$3.8 \cdot 10^{15}$	$8.0 \cdot 10^3$	3.7	$1.2 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^4$	2.5
130228	76.2	7.0	0.396	$2.9 \cdot 10^{15}$	$8.0 \cdot 10^3$	3.7	$4.3 \cdot 10^{15}$	$6.5 \cdot 10^3$	4.4
130229	76.2	6.3	0.395	$3.7 \cdot 10^{15}$	$7.0 \cdot 10^3$	3.5	$1.3 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^4$	2.9

$(1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью около $200 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, что требуется для создания n - на p -фотодиодов. Проводимость в таких слоях составляла $0.4-0.5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что примерно на порядок ниже, чем в слоях, легированных In в процессе роста.

3. Заключение

Методом МЛЭ на подложках Si(310) диаметром 100 и 76.2 мм выращены слои $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0.35-0.40$, имеющие высокую однородность состава по площади. Данные гетероструктуры могут быть использованы для изготовления матричных фотоприемников ближнего ИК диапазона с числом пикселей более 10^6 и разбросом длинноволновой границы фоточувствительности менее 0.2 мкм.

Легированные в процессе роста индием в диапазоне $(0.5-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Si}(310)$, подвергнутые двухстадийному отжигу (360°C 2 ч и 220°C 24 ч) при насыщенном давлении паров ртути сохраняют n -тип проводимости, что показывает возможность использования пленок в качестве базы n -типа для изготовления p - на n -фотодиодов, в которых p -тип легирован мышьяком.

Список литературы

- [1] O. Gravrand, Ph. Chorier. *Proc. of SPIE, Infrared Technology and Applications XXXV* (Orlando, Florida, USA, April 13, 2009) v. 7298, p. 729 821-1.
- [2] Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, В.С. Варавин, А.П. Анциферов. *Оптич. журн.*, **67** (1), 39 (2000).
- [3] М.В. Якушев, Д.В. Брунев, В.С. Варавин, В.В. Васильев, С.А. Дворецкий, И.В. Марчишин, А.В. Предеин, И.В. Сабина, Ю.Г. Сидоров, А.В. Сорочкин. *ФТП*, **45** (3), 396 (2011).
- [4] В.В. Блинов, С.А. Дворецкий, Ю.Г. Сидоров. Патент № 2071985. Приоритет от 11.01. 1993. Регистрация 20.01.1997. Бюл. № 2 от 20.01.1997.
- [5] В.В. Блинов, Е.П. Горяев, С.А. Дворецкий и др. Заявка на изобретение № 95102853/25, приоритет от 01.03.95. Положительное решение от 20.08.1997.
- [6] R.K. Bhan, V. Dhar, P.K. Chaudhury, P.K. Basu, A.V.R. Warriar. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (17), 2453 (1996).
- [7] В.Г. Ремесник, А.М. Мищенко, Н.Н. Михайлов. „Изобретение“, № 20. Патент РФ № 2022402, приоритет от 30.10.94. Бюл. № 20 от 30.10.94.

- [8] А.Ф. Булдыгин, А.В. Вдовин, С.А. Студеникин, А.С. Токарев, В.С. Варавин. *Автометрия*, **4**, 73 (1996).
- [9] А.В. Войцеховский, Ю.А. Денисов, В.П. Коханенко, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, В.Т. Либерман, Н.Н. Михайлов, Ю.Г. Сидоров. *Автометрия*, **4**, 51 (1996).
- [10] J.P. Rosbeck, R.E. Star, S.L. Price, K.J. Riley. *J. Appl. Phys.*, **53**, 6430 (1982).
- [11] П.А. Бахтин, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, А.П. Коробкин, Н.Н. Михайлов, Ю.Г. Сидоров. *ФТП*, **38**(10), 1203 (2004).
- [12] G.L. Hansen, J.L. Schmit. *J. Appl. Phys.*, **54**, 1639 (1983).
- [13] G.L. Hansen, J.L. Schmit, T.N. Casselman. *J. Appl. Phys.*, **53**, 7099 (1982).

Редактор Т.А. Полянская

HgCdTe heterostructures on large-area Si(310) substrates for short-wave Infrared focal plane arrays

M.V. Yakushev*, V.S. Varavin*, V.G. Remesnik*, D.V. Marin**

* Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia
+ Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (MCT) heterostructures for short-wave infrared focal plane arrays ($x \sim 0.4$) had been grown on 3" and 4" Si (310) substrates by MBE. Achieved good uniformity over the area of the structures — the change in the $x \approx 100$ mm wafers is 0.015–0.025. During growth MCT layers were doped by In to concentration $(0.5-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Dependences of Hall-effect in the range of magnetic fields of 0.05–1.0 T were investigated at a temperature of liquid nitrogen and room. The experimental values of the electron mobility at room temperature close to the calculated and the temperature of liquid nitrogen is less than the calculated values. We discuss possible reasons for this, such as the effect of the transition layer at the boundary of CMT with a buffer layer of CdTe and defects in the crystal lattice structure of the MCT. The change in the carrier concentration and mobility in the MCT layers was investigated at activation annealing.