Д. ф.-м. н. А. И. ВЛАСЕНКО, З. К. ВЛАСЕНКО, к. ф.-м. н. В. А. ГНАТЮК, А. Б. СМИРНОВ, д. ф.-м. н. И. В. КУРИЛО, И. А. РУДЫЙ, к. ф.-м. н. И. И. ИЖНИН

Дата поступления в редакцию 30. 01 2001 г. Оппонент д. ф.-м. н. И. П. ПРОКОПЕНКО

Украина, г. Киев, Ин-т физики полупроводников НАНУ; г. Львов, ГУ «Львовская политехника», НИИ материалов НПП "Карат" E-mail: mickle@semicond.kiev.ua

# ВАРИЗОННЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СdHgTe ДЛЯ ДВУХПОЛОСНЫХ ИК-ФОТОРЕЗИСТОРОВ

Двухполосный ИК-фоторезистор можно реализовать на основе варизонной эпитаксиальной структуры CdHgTe с рекомбинационно активным слоем в области металлургической границы.

Интенсивное развитие методов и средств ИКфотоэлектроники и их использование в различных сферах человеческой деятельности (в системах мониторинга, оптической связи, медицине, специальной аппаратуре и др.) позволило на новом качественном уровне решать задачи, связанные с регистрацией и контролем параметров окружающей среды, исследуемых процессов и объектов [1–4]. Например, для дистанционного мониторинга в различных спектральных диапазонах в условиях фоновых сигналов, соизмеримых с полезными, целесообразно применение многополосных фотоэлементов с подавлением фоточувствительности в тех спектральных диапазонах, которые не соответствуют спектру излучения полезных сигналов. Особенно это важно для реализации задач, в которых используются дистанционные методы обнаружения и распознавания объектов на основе их отражательной и излучательной способности. Это связано с тем, что отражательные свойства объектов исследуются в видимой и ближней ИК-области спектра, а излучательные - в средней и дальней [5].

Обычно этот вопрос решается конструированием гетероструктур, "сэндвичей" из слоев или пластин полупроводниковых материалов с различной шириной запрещенной зоны  $E_g^{(c)}$  (склеиванием, эпи-таксиальным наращиванием и т. п.). Указанные структуры имеют ряд очевидных недостатков: это, в частности, большие оптические потери за счет отражения и рассеивания, существенные механические напряжения на границах раздела (последние особенно критичны при охлаждении до низких температур, при которых обычно используются фотодетекторы для диапазона 8–14 мкм), ускоренная деградация структур и др. Этих недостатков в большей или меньшей степени лишены структуры с плавным градиентом состава (варизонные) со специальными профилями легирования, использование которых целесообразно также и с точки зрения подбора оптимальных рабочих спектральных диапазонов фотоприемников.

Для целей аэрокосмического зондирования особенно важно, чтобы полосы фоточувствительности таких фотоприемников соответствовали окнам прозрачности атмосферы (0,95–1,05 мкм, 1,2–1,3 мкм, 1,5–1,8 мкм, 2,1–2,4 мкм, 3,3–4,2 мкм, 4,5–5,1 мкм, 8–13 мкм [4, с. 37]). Поскольку, в соответствии с законом Рэлея для рассеяния лучистой энергии мелкими частицами, пропускание атмосферы растет с увеличением длины волны, наибольшую актуальность для аэрокосмического мониторинга и оптической связи, особенно в условиях запыленной или влажной атмосферы, приобретают фотоприемники, сочетающие полосы в коротко- и длинноволновом диапазонах волн.

Фоточувствительность в спектральном диапазоне всех приведенных выше окон прозрачности атмосферы может быть обеспечена полупроводниковыми твердыми растворами  $Cd_{x}Hg_{1-x}Te$  (КРТ), в которых в зависимости от состава x ширина запрещенной зоны  $E_a$  меняется в пределах 0–1,6 эВ [6, с. 105]. Применение гомозонного материала определенного состава х позволяет реализовать лишь селективный фоторезистор с максимумом фоточувствительности в спектральной области  $h \mathbf{v} \approx E_a$ , при этом ширина полосы ограничивается, в основном, с коротковолновой стороны - поверхностной рекомбинацией, с длинноволновой - спектральным распределением коэффициента поглощения α, имеющим в этих кристаллах экспоненциальный характер [7]. Широкая спектральная полоса фоточувствительности в диапазоне 0,8-15 мкм может быть обеспечена варизонной структурой КРТ [8], в которой содержание Cd x изменяется по глубине от 1 до 0,19. Многополосный же характер спектра фоточувствительности может быть получен введением на определенные глубины рекомбинационно активных областей. Такие структуры могут быть получены одной из эпитаксиальных технологий (газофазной, жидкофазной, молекулярно-лучевой и др.). В качестве наиболее простого, доступного и дешевого метода эпитаксиального наращивания, который позволяет автоматически получать градиентные структуры заданного профиля, может быть применен метод парофазной эпитаксии слоев HgTe на подложку CdTe [9].

Настоящая работа посвящена исследованию и анализу структуры и фотоэлектрических характеристик варизонных парофазных эпитаксиальных слоев КРТ с целью конструирования на их основе двухполосного ИК-приемника излучения.

# Получение и особенности структуры варизонных слоев КРТ

Эпитаксиальные слои переменного состава КРТ выращивались методом изотермической парофазной эпитаксии, аналогичным методу, описанному в [9]. В качестве подложек применялись пластины высокоомного *p*-CdTe, а также твердых растворов CdMnTe (КМТ), CdZnTe (КЦТ) и др. различного состава, ориентированные в плоскостях {111} или {110}. Использовался оптически прозрачный высокоомный CdTe с удельным сопротивлением не менее 10<sup>5</sup> Ом см и плотностью дислокаций  $N_d < 10^5$  см<sup>2</sup>. Оптическую однородность материала определяли по пропусканию в спектральном диапазоне 2-15 мкм при Т=300 К при сканировании световым зондом света по поверхности шайбы. Для изготовления приборных структур отбирались пластины с прозрачностью не менее 50% и ее неоднородностью по пластине не более 2%. В качестве источника использовались кристаллы HgTe или КРТ (в виде размельченного порошка или пластин), помещенные в кварцевых чашках на расстоянии 3-7 мм от подложек.

Выращивание слоев производилось при T=550-600°C. Скорость наращивания, толщина слоев, состав компонентов на поверхности и профили их распределения по толщине регулировались температурой, временем роста, давлением насыщенных паров Hg, Te (для создания необходимого давления в ампулу добавлялось рассчитанное количество ртути, зависящее от ростовых температур и свободного объема ампулы; для получения толстых варизонных слоев добавлялся свободный Te).

Полученные слои имели гладкую зеркальную поверхность, были монокристалличными с высоким совершенством структуры глубоких слоев, о чем свидетельствовали электроннограммы на отражение, содержащие линии и полосы Кикуччи. Слои повторяли ориентацию подложки и некоторые ее дефекты – такие, в частности, как границы зерен.

Выращенные слои имели *p*-тип проводимости. Отжигом в парах ртути или специальной программой охлаждения тип проводимости слоев конвертировался в *n*-тип.

Тип проводимости контролировался термозондированием косого шлифа. Содержание компонентов и примесей, их распределение по глубине изучались гальваномагнитными, оптическими, люминесцентными, фотоэлектрическими методами, а также по данным элементного и структурного анализа, в частности, электронно-зондового рентгено-спектрального микроанализа, электронной Оже-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии, растровой электронной микроскопии сколов и поверхности слоев. Использовались рентгеновские микроанализаторы JCXA-733, Camebax (диаметр электронного зонда 2 мкм, глубина выхода рентгеновского излучения – 3 мкм), Оже-спектрометр 09 ИОС-2, растровый электронный микроскоп BS-300.

В процессе парофазной эпитаксии в подложке CdTe идет процесс твердофазного замещения Cd атомами Hg, в нарастающей пленке КРТ происходит замещение атомов ртути атомами Cd (одновременно изменяется параметр кристаллической решетки). Несмотря на то, что постоянные решеток (a) и их температурные коэффициенты расширения (α) в исходных компонентах этой гетерокомпозиции (CdTe и HgTe) почти совпадают (для CdTe a=0,6481 нм, α=5,5·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>; для HgTe *a*=0,6461 нм, α=4·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> [6, 10]), ее металлургическая граница обогащена структурными дефектами, о чем свидетельствует приведенная на рис. 1 микрофотография поперечного скола пленки, протравленной в селективном травителе. В области металлургической границы наблюдается повышенная плотность дислокационных ямок травления  $N_d \approx 10^6 - 10^7$  см<sup>-2</sup>. Физико-механические условия на границе раздела "подложка — нарощенный слой", приводящие к ее структурному несовершенству, проанализированы в [11].



Рис. 1. Микрофотография поперечного скола парофазной эпитаксиальной гетеросистемы CdTe-KPT, протравленной в селективном травителе

При использовании в качестве подложек КМТ, КЦТ анализ профилей состава поперечных сколов полученных структур показал наличие в нарощенных слоях не только основных компонентов Cd и Hg, но и изовалентной составляющей Mn или Zn, которые находились в исходных материалах подложек (соответственно КМТ и КЦТ). Это свидетельствует о наличии процесса диффузии изовалентной составляющей из подложки в наращиваемый слой во время эпитаксиального роста. Для примера на рис. 2 приведены изображение во вторичных электронах скола структуры КМТ-КМРТ с содержанием марганца в подложке 8% и кривые распределения содержания Cd, Mn и Hg (поскольку скол не всегда идеально зеркален, при интерпретации распределений состава, полученных в автоматическом режиме, следует учитывать "теневые" эффекты, эффекты рассеивания и др., которые, в первую очередь, имеют место в области металлургической границы). Более точно распределение состава может быть получено пошаговыми измерениями в отдельных точках с применением методик, учитывающих проявление этих эффектов. Аналогичные данные получены и для структур, выращенных на подложках CdTe и КЦТ.

Процессы взаимной диффузии Cd (Zn, Mn) и Hg в подложке и в нарастающей пленке удовлетворительно описываются двумя квазинезависимыми значениями коэффициента диффузии  $D_1(y)$  и  $D_2(y)$ .

Как следует из рис. 2, диффузия кадмия в диффузионном слое  $H_d(t)$  характеризуется коэффициентом диффузии  $D_1 \approx 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Численное значение  $D_1$ , полученное для этого слоя, близко к величине коэффициента диффузии кадмия по вакансионному механизму при отжиге бинарного соединения CdTe в парах кадмия [8], что указывает на подобие процессов диффузии, несмотря на большое различие концентраций диффундирующих компонентов (от  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{23}$  см<sup>-3</sup>). Диффузия кадмия в эпитаксиально-диффузионном слое описывается квазипостоянным значением коэффициента диффузии  $D_2=10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, величина которого на два порядка выше, чем значения  $D_1$ .



*a* – микрофотография скола эпитаксиальной структуры CdMnHgTe-CdMnTe во вторичных электронах;
 *δ* – экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) значения распределения состава Cd (1), Mn (2), Hg (3) по толщине слоя CdMnHgTe

С учетом данных по  $D_1$  и  $D_2$  подбираются технологические режимы получения диффузионного и нарощенного слоев заданных толщин и градиентов состава, что, как будет показано ниже, существенно определяет вид спектральных зависимостей фотопроводимости и спектральные диапазоны фоточувствительности варизонных структур.

## Фотоэлектрические свойства варизонных слоев КРТ

Структуры для исследования фотоэлектрических характеристик получали после удаления высокоомной подложки и части диффузионного или нарощенного слоя (соответственно с широкозонной или узкозонной стороны), при этом в зависимости от условий эксперимента (смотри ниже) область металлургической границы (область II на рис. 2) оставалась в толще исследуемого образца, либо удалялась вместе с нарощенным слоем (область III на рис. 2) для получения структур с резким градиентом состава, либо вместе с диффузионным слоем (область I на рис. 2) – для структур с малым градиентом состава. Металлические контакты располагались на торцах слоя.

На рис. 3 приведены спектры фотопроводимости (ФП) эпитаксиальных слоев КРТ *n*-типа на подложке СdТе при T=77 К при освещении со стороны нарощенного слоя (1) и со стороны подложки (2), а также спектры ФП этой же структуры, содержащей только диффузионный слой КРТ (с удаленной нарощенной частью пленки), при освещении с узкозонной (3) и широкозонной (4) стороны. При их анализе в варизонном полупроводнике необходимо учитывать следующие факторы:

полоса фоточувствительности ограничивается,
 в основном, крайними по толщине пластины значениями E<sub>g</sub> (E<sub>g0</sub> при z=0 и E<sub>gd</sub> при z=d);
 функция фотогенерации неравновесных носи-

– функция фотогенерации неравновесных носителей заряда (HH3) F(z) перемещается по координате *z* при изменении энергии фотонов в связи с зависимостью  $E_a(z)$ ;

 из-за дрейфа в квазиэлектрическом поле структуры функции генерации и рекомбинации пар ННЗ, как правило, пространственно разделены;

– в используемой методике измерения ФП (торцевые контакты) ее полное значение, являясь интегральной величиной, определяется глубиной модуляции светом проводимости слоев с различной фоточувствительностью; локальное значение фотосигнала  $U_{c\Phi\Pi} \sim \langle \mu(z)\tau(z) \rangle$ . Форма спектра  $U_{c\Phi\Pi} \langle \lambda \rangle$  в пределах полосы ФП задается координатными зависимостями подвижности ННЗ в слое ( $\mu$ ) и их времени жизни ( $\tau$ );

– для фиксированного значения  $hv_i = E_{gi}(z)$  ширина фотопроводящего слоя  $\Delta z_i$  ограничена, в ос-



Рис. 3. Спектральное распределение ФП эпитаксиальной структуры CdTe-KPT:

исходной (1, 2), с удаленным нарощенным слоем (3, 4); 1, 3 – освещение со стороны пленки; 2, 4 – со стороны подложки

новном, суммой диффузионно-дрейфовых длин ННЗ вдоль квазиэлектрического поля  $L^+$  и против поля  $L^-$  относительно максимума функции их генерации ( $\Delta z_i \approx L^+ + L^-$ );

– величины  $L^+$ ,  $L^-$  в структурах с координатной зависимостью величин  $\mu$ ,  $\tau$  имеют смысл эффективных (в условиях резкого градиента  $E_g$  их использование для количественных оценок требует дополнительного анализа);

– величина фототока через пластину толщиной *d* и поперечным сечением *S* равна

$$J = S \int_{0}^{d} j_{i}(z) dz,$$

где  $j_i$  – плотность фототока в слое, перпендикулярном направлению распространения света.

При освещении структуры с узкозонной стороны (область III на рис. 2) наблюдается δ-образная форма спектров ФП (рис. 3), типичная для однородных диффузионно толстых образцов с повышенной скоростью поверхностной рекомбинации s. Это подтверждают данные рентгеноспектрального анализа о квазиоднородном характере распределения состава в нарощенном слое структуры. При максимальном значении коэффициента поглощения в КРТ α≈10<sup>3</sup> см<sup>-1</sup> [12] глубина проникновения света (без учета координатной зависимости  $E_a$ ) 1/ $\alpha$ ~10 мкм,  $L_{p} \approx 3...5$  мкм, т. е. проводимость при поверхностном возбуждении модулируется в слое не более 10-15 мкм (толщина нарощенного слоя пленки ≈70 мкм). Значение s, определенное по кратности спадания фоточувствительности в коротковолновом диапазоне при т≈10<sup>-7</sup> с (измеренного по кинетике релаксации  $\Phi\Pi$ ) [13], составляет  $\approx 6 \cdot 10^3 \text{ см} \cdot \text{c}^{-1}$ .

При освещении этой структуры со стороны подложки спектральный диапазон ее фоточувствительности расширяется в коротковолновую область (до 1,5–2 мкм, рис. 3, кривая 2) за счет "подключения" слоев с большими значениями  $E_g$  (область I на рис. 2). "Провал" сигнала по спектру между двумя максимумами (в области 4-6 мкм) естественно связать с уменьшением параметра <µт> в слое с x=0,3-0,4. Основной причиной может быть структурно несовершенная область в глубине пластины, соответствующая металлургической границе между диффузионным и нарощенным слоями [11] с низкими значениями μ, τ (область II на рис. 2). По данным рентгеноспектрального анализа, в исследованной структуре она располагается на глубине, соответствующей области составов *х*≈0,3−0,4 (в зависимости от параметров роста) (см. рис. 2), что коррелирует со спектрами  $\Phi\Pi$  ( $E_a$  (x=0,3)  $\approx 0,25$  эВ). Влияние этого слоя распространяется на ННЗ по обе стороны на расстояния  $L^+$ ,  $L^-$ . Таким образом, при известном распределении состава твердого раствора по толщине пленки и спектральному диапазону "провала" фоточувствительности в кривой спектрального распределения ФП с точностью до значений  $(L^++L^-)$  может быть найдена толщина дефектного слоя, присущего металлургической границе.

Следует отметить наблюдающееся (как правило, небольшое) несоответствие спектрального положе-

ния длинноволнового максимума ФП составу материала на поверхности пленки, оцененного по данным рентгеноспектрального анализа (сдвиг его в коротковолновую область), что может быть связано с увеличением прозрачности образца для энергий квантов в связи с уменьшением эффективной толщины поглощающего слоя, а также с ролью варизонного квазиэлектрического поля, стягивающего ННЗ к узкозонной поверхности с глубины  $L_p^+$ , где они рекомбинируют с поверхностным временем жизни, меньшим объемного ( $\tau_s < \tau_v$ ), и, соответственно, с уменьшением ФП в длинноволновом спектральном диапазоне.

После удаления нарощенного "квазиоднородного" слоя (области II, III на рис. 2) остается диффузионный слой с большей  $E_{gmin}$  и большим градиентом состава ( $dE_g/dz$ >>100 эВ/см). При его облучении с узкозонной стороны максимум ФП (по сравнению с исходным) смещается в коротковолновую область (в сторону больших составов) (рис. 3, сравни кривые 3, 1); длинноволновый спад соответствует расположению металлургической границы с низкой величиной τ (практически совпадает с минимумом на кривой 2). Относительное выравнивание фоточувствительности в коротковолновой области и максимуме ФП по сравнению с кривой 1 естественно связать не с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации (поскольку обработка поверхностей в обоих случаях проводилась одинаково), а с уменьшением вклада в ФП влияющих на формирование максимума и длинноволнового края объемных генерационно-рекомбинационных процессов (см. выше) [13]. Действительно, встроенное квазиэлектрическое поле приводит к увеличению эффективной диффузионной длины до  $L^+$ , и образец в рекомбинационном отношении становится диффузионно тонким. В этом случае характер спектра ФП определяется, в основном, повышенным темпом рекомбинации на узкозонной поверхности пленки.

При освещении этой структуры с широкозонной стороны спектр  $\Phi\Pi$  практически совпадает с кривой 3 и коротковолновым участком кривой 2 (рис. 3, кривая 4). Следует отметить также совпадение кривых 3 и 4 с коротковолновым максимумом кривой 2; это подтверждает, что последний формируется расположенным в подложке диффузионным варизонным слоем.

Основные характерные особенности описанных выше спектров ФП наблюдаются на варизонных слоях КРТ, выращенных как на подложках CdTe {111}-ориентации, так и на подложках {110}-ориентации.

\*\*

Таким образом, показана возможность создания двухполосного фоторезистора для ИК-областей спектра на основе варизонной эпитаксиальной структуры КРТ с расположенным в глубине пленки (параллельно освещаемой поверхности) рекомбинационно активным слоем металлургической границы. При этом спектральное положение полос фоточувствительности может технологически регулироваться составом и рекомбинационными параметрами диффузионного и нарощенного слоев.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Хадсон Р. Инфракрасные системы.– М.: Мир, 1972.

2. Rogalski A. Infrared photon detectors.- USA: SPIE Optical Engineering Press, 1995.

3. Курбатов Л. Н. Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра. – М.: Изд-во МФТИ, 1999.

4. Козелкин В. В., Усольцев И. Ф. Основы инфракрасной техники. – М.: Машиностроение, 1967.

5. Бузук В. В., Гусаченко А. В., Журавлев П. В. и др. Комплексированные двухспектральные оптико-электронные системы // Тр. 16-й Междунар. науч.-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения.- Москва, ГУП "НПО "ОРИОН", 25-27 мая 2000 г.- С. 26-27.

6. Берченко Н. Н., Кревс В. Е., Средин В. Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. – М.: Воениздат, 1982.

7. Власенко А. И., Власенко З. К., Любченко А. В. Спектральные характеристики фоточувствительности полупроводников с экспоненциальным краем фундаментального поглощения // Физика и техника полупроводников.– 1999.– Т. 33, № 11.– С. 1295–1299.

8. Власенко А. И. Спектральное распределение фоточувствительности варизонных *p*−*n*−*p*-структур Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1996. – № 31. – С. 191–194.

9. Tufte O. N, Stelzer E. L. Growth and properties of epitaxial layer // J. Appl. Phys.– 1969.– Vol. 40, N 11.– P. 4559–4568.

10. Гавалешко Н. П., Горлей П. Н., Шендеровский В. А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. – К.: Наукова думка, 1984.

11. Kurilo I. V., Rudyi I. O., Vlasenko O. I. Misfit dislocations and stresses in  $Cd_xHg_{1-x}Te/CdTe$  heterojunctions // Journal of Crystal Growth.- 1999.- Vol. 204, N 4.- P. 447-452.

12. Finkman E., Nemirowski Y. Infrared optical absorption of  $Hg_{1-x}Cd_xTe_{-x}/J$ . Appl. Phys.- 1979.- Vol. 50, N 6.- P. 4356-4361.

13. Власенко А. И., Любченко А. В., Сальков Е. А. Рекомбинация в кристаллах Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te *n*-типа при поверхностном возбуждении // Украинский физический журнал.– 1980.– Т. 25, № 3.– С. 434–441.

# 3-я МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Современные информационные и электронные технологии»

21-24 мая 2002 года

Украина, г. Одесса

### проблематика конференции

- ✓ Техническая и инвестиционная политика в области разработки и производства электронных средств
- ✓ Телекоммуникационные технологии. Преобразование и обработка информации
- ✓ Информационные и компьютерные технологии в электронике
- ✓ Информационные технологии дистанционных исследований (в т. ч. аэрокосмические исследования, локационные системы и средства)
- ✓ Информационные и измерительные преобразователи и системы
  Информация о конференции на web-caйте
  Информация о конференции на web-caйте

- ✓ Математическое моделирование. САПР. Специальные технологии обработки информации
- ✓ Конструирование электронных элементов и аппаратов, обеспечение качества и надежности
- ✓ Функциональная электроника. Опотоэлектроника. Наноэлектроника
- ✓ Технология производства электронных элементов и аппаратов (в т. ч. поверхностный монтаж, специальное оборудование)
- ✓ Материалы электронной техники (в т. ч. диагностика материалов и изделий)

Адрес Оргкомитета"СИЭТ-2002":

Украина, 65044, Одесса-44, пр. Шевченко, 1, ОНПУ, Ин-т радиоэлектроники и телекоммуникаций.

Ученый секретарь конференции Щербакова Галина Юрьевна Тел. (0482) 28-85-42

> Секретарь Оргкомитета Тихонова Елена Анатольевна Тел./факс (048)733-67-91, тел. (048)733-72-83 E-mail: tkea@odessa.net