

УДК 612.315.592

Состояние и перспективы молекулярно-лучевой эпитаксии $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

В. С. Варавин, А. К. Гутаковский, С. А. Дворецкий,
В. А. Карташев, А. В. Латышев, Н. Н. Михайлов,
Д. Н. Придачин, В. Г. Ремесник, С. В. Рыхлицкий,
И. В. Сабинина, Ю. Г. Сидоров, В. П. Титов, В. А. Швеи,
М. В. Якушев, А. Л. Асеев

Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Молекулярно-лучевая эпитаксия твердого раствора кадмий-ртуть-теллур (КРТ) позволяет решить проблемы получения однородных по параметрам эпитаксиальных структур КРТ на альтернативных подложках большого размера для существующих и новых поколений фотоприемников и выращивания слоев КРТ на подложках из кремния. Приведены данные по параметрам гетероэпитаксиальных структур на подложках из арсенида галлия, оборудованию для контролируемого выращивания слоев КРТ методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и условия, позволяющие получать эпитаксиальные буферные слои CdTe на кремниевых подложках.

Базовым материалом для разработки и производства инфракрасных (ИК) фотоприемников (ФП) является твердый раствор КРТ. ИК ФП на основе КРТ различного состава обеспечивают регистрацию ИК-излучения в широком диапазоне длин волн (1–20 мкм и более) [1]. КРТ обнаруживает практически постоянный параметр решетки, что является крайне важным для новых

приборов, основанных на сложных гетероструктурах. Использование различных физических процессов дает возможность конструировать на основе КРТ различные типы ИК ФП, работающих в широком интервале температур (от температуры жидкого азота до комнатной). Будущие ИК ФП на основе КРТ потребуют повышения размеров и однородности пластин КРТ. Подложки из CdZnTe размером до 40×60 мм² для эпитаксии КРТ могут быть изготовлены, но их однородность по кристаллическому совершенству и содержанию цинка недостаточна [2].

Альтернативные подложки (эпитаксиальные слои CdTe или CdZnTe на подложках из объемного Al₂O₃, GaAs или Si) имеют несомненное преимущество перед подложками из CdZnTe по размерам, доступности, низкой цене и удобному согласованию коэффициента температурного расширения с системами считывания.

Наиболее привлекательным материалом для альтернативных подложек является кремний несмотря на большое (~19 %) рассогласование параметров решеток с КРТ. Достоинством подложек из кремния являются не только низкая стоимость и большой размер пластин, но также и то обстоятельство, что совмещение кремниевой подложки с кремниевой системой считывания позволяет производить ИК ФП, обнаруживающие устойчивость при длительном термоциклировании. Полагается, что использование подложек из кремния приведет к созданию монолитных ИК ФП, в которых фоточувствительный материал осаждается непосредственно на кремниевую схему считывания.

Как правило, матрица фотоприемников соединяется электрически и механически со схемой обработки с помощью индиевых столбов. Низкая надежность мест связи ограничивает максимальное число фотоприемников в матрице N на уровне нескольких десятков тысяч при полном числе элементов разложения сканируемого изображения $N_f \sim 5 \cdot 10^5$ (телевизионный растр). Поскольку чувствительность ИК ФП пропорциональна $\sqrt{\eta N / N_f}$, где η — квантовая эффективность приемника, обычно близкая к единице, то фактически единственным возможным путем увеличения обнаружительной способности фотоприемных устройств (ФПУ) без ухудшения разрешения является увеличение числа приемников в матрице. Это представляется возможным только в монолитных устройствах на основе приборов с зарядовой связью. Для гибридных устройств увеличение числа элементов является сложной технологической проблемой, тем не менее именно они вплоть до настоящего времени применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить предельные значения обнаружительной способности, поскольку создание монолитных ФПУ сдерживается уровнем развития технологии.

Решение проблемы монолитных ИК ФП на основе КРТ может быть осуществлено различными способами. Один из них — разработка технологии считывающего устройства на подложках из соединений A²B⁶ [3] и второй — использование для выращивания фоточувствительного слоя КРТ подложек из кремния с заранее созданной системой считывания. В первом случае сложность состоит в отсутствии МДП-технологии узкозонных полупроводников и сложности разработки такой технологии, поскольку подложки из соединений A²B⁶ имеют низкую механическую прочность и слабо управляемые электрофизические параметры. Второй способ осложнен большим несоответствием параметров решеток кремния и КРТ. В случае использования подложек из кремния естественным вариантом представляется изготовление на кремниевой подложке схемы обработки сигнала и последующее выращивание слоя КРТ. Это связано с тем, что в кремниевой технологии используются темпера-

туры вплоть до 800 °С, которые недопустимы для КРТ. В технологическом процессе нанесения слоев КРТ не должно быть технологических операций с температурой выше 500 °С, так как они приведут к деградации кремниевой микросхемы. Существует также проблема изоляции микросхемы от агрессивных сред при создании слоев КРТ. Есть проблема радиационной стойкости к факторам ядерного влияния (ЯВ). Для радиационно стойких схем необходима специальная технология.

За рубежом интенсивно ведутся работы по созданию фотоприемников из КРТ на подложках из кремния. Основной метод выращивания слоев КРТ на кремнии — молекулярно-лучевая эпитаксия.

Цель данной работы — обзор достижений по разработке промышленно-ориентированного оборудования и средств контроля за процессами роста, промышленной технологии получения гетероэпитаксиальных слоев КРТ методом МЛЭ на подложках из арсенида галлия для многоэлементных ИК ФП нового поколения и экспериментам по выращиванию гетероэпитаксиальных слоев CdZnTe на подложках из кремния.

Молекулярно-лучевая эпитаксия КРТ

Молекулярно-лучевая эпитаксия — разработанный и широко применяемый метод эпитаксиальной технологии, позволяющий выращивать гетероэпитаксиальные структуры (ГЭС) узкозонных ртутьсодержащих соединений A^2B^6 и в первую очередь соединений $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) не только на подложках из CdZnTe, но и на подложках из арсенида галлия и кремния. Технология МЛЭ КРТ достигла уровня, необходимого для производства материала КРТ, используемого для практических приложений. Уже продемонстрированы высококачественные ИК ФП, изготовленные из КРТ, выращенного методом МЛЭ.

МЛЭ превосходит другие методы выращивания пленок КРТ благодаря ряду обстоятельств:

рост пленок КРТ осуществляется при низких температурах (160—180 °С). Снижение температуры роста предотвращает диффузию примесей из подложки и снижает фоновое легирование вследствие снижения растворимости примесей;

в методе МЛЭ отсутствует агрессивная среда. Отсутствие агрессивной среды в сочетании с низкой температурой позволяет использовать для выращивания эпитаксиальных пленок КРТ "альтернативные" подложки из разнообразных материалов;

наличие методов контроля *in-situ* дает возможность проводить управляемое выращивание ГЭС КРТ и создавать многослойные структуры с планируемым распределением состава в слоях и контролируруемыми гетеропереходами;

МЛЭ идеально подходит для осаждения многослойных структур, на основе которых возможно создание многоцветных ИК ФП и монолитных ИК-матриц. МЛЭ является единственным методом для изготовления детекторов на сверхрешетках, состоящих из чередующихся слоев CdTe и HgTe толщиной 100—200 Å, а также и других наноструктур.

Интерес к сверхрешеткам на основе чередующихся слоев HgTe и CdTe вызван тем, что имеется ряд потенциальных преимуществ сверхрешеток по сравнению с твердыми растворами для производства ИК ФП. В первую очередь следует отметить преимущество контроля состава при выращивании

сверхрешеток особенно для материала с шириной зоны, близкой к бесщелевому состоянию, что необходимо для создания ИК ФП сверхдальнего диапазона.

Ведущими разработчиками МЛЭ КРТ проведены исследования по выращиванию сверхрешеток и изучению физических свойств. Получены сверхрешетки с тонкими слоями и малым периодом с достаточно резкими границами раздела. Показано, что сверхрешетки имеют высокое структурное совершенство и фотоэлектрические параметры, позволяющие создавать ИК ФП.

Для выращивания сверхрешеток в качестве контроля используется метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Существование осцилляций интенсивности дифрагированного электронного пучка позволяет выращивать слои с высокой точностью (порядка 1 монослоя) контроля толщины. Однако установлено, что при выращивании КРТ электронный пучок оказывает существенное влияние на процессы роста, приводя к повышенной дефектности пленки в области пучка. Следовательно, для выращивания КРТ МЛЭ и наноструктур на его основе необходимо использовать метод контроля, который не будет оказывать влияния на процессы роста. Вследствие специфики роста ртутьсодержащих соединений, обусловленного высоким давлением паров ртути, необходимо разработать оборудование для осуществления процессов роста КРТ методом МЛЭ.

Наличие методов контроля *in-situ*, характерное для МЛЭ, совершенствование технологии (в том числе разработка технологии выращивания пленок КРТ на подложках большого диаметра из кремния) и создание высокопроизводительного оборудования, происшедшее в мире в последние годы, позволяют реализовать все преимущества МЛЭ и делают его перспективным методом промышленного производства КРТ. Этот вывод подтверждается развитием событий в ведущих фирмах, занимающихся изготовлением КРТ и приборов на его основе [4].

В 1992—1996 гг. в лабораториях фирм Rockwell и Hughes было достигнуто значительное улучшение качества приборов на основе КРТ, выращенного методом МЛЭ на подложках из объемного CdZnTe(112). К настоящему времени качество КРТ, выращиваемого методом МЛЭ, достигло уровня, требующегося при изготовлении высококачественных фотоприемников на длинных волн в интервале 1,5—14 мкм и даже до 17 мкм [5].

Успехи выращивания МЛЭ КРТ на подложках из CdZnTe стимулировали интерес к росту КРТ методом МЛЭ на альтернативных подложках. Исследована гетероэпитаксия CdTe на Si [6], GaAs [7, 8], сапфире [9], Ge [2] и InSb [10]. Во всех случаях формировался буферный слой CdTe, высокое качество которого является ключевым условием для успешной дальнейшей эпитаксии КРТ.

В работе [11] было проведено исследование гетероэпитаксии CdTe (111) и HgCdTe (111) на Si (001). Последующие публикации авторов [11] связаны с подавлением образования двойников и доменов на основе подбора углов отклонения подложек от ориентации (001). Образование доменов в пленке CdTe вызвано тем, что двухкомпонентное соединение A^2B^6 осаждается на моноатомном полупроводнике кремния.

Снижение плотности дефектов в пленках CdTe(112) на подложках из кремния позволило получить КРТ приборного качества на кремниевых подложках в нескольких лабораториях [12, 13] для ИК ФП на средние длины волн. Результаты измерений плотности ямок травления (ПЯТ) на КРТ на кремнии обычно попадали в интервал от $5 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^7$ см⁻², что на один—два порядка выше ПЯТ в КРТ на согласованных по параметру решетки подложках CdZnTe.

Из легированных гетеропереходов были изготовлены фотодиоды с длинноволновой границей 4,8 мкм при 77 К [14], R_0A составило $7 \cdot 10^6$ Ом·см². Выше 95 К приборы обнаруживали ограничения диффузионными токами утечки. Квантовая эффективность составляла до 63 % без антиотражающего покрытия.

МЛЭ была использована для изготовления ИК ФП из КРТ на подложках Si (112) диаметром 3 дюйма в едином технологическом цикле в исследовательских лабораториях фирмы Hughes. Буферный слой на приготовленной при низкой температуре поверхности кремния состоял из последовательно выращенных слоев ZnTe толщиной 1 мкм и CdTe — 4—9 мкм. Толстый буфер использовался для снижения плотности прорастающих дислокаций, возникающих из-за большого несоответствия параметров решеток Si и КРТ. Полуширина кривой качания буферного слоя толщиной 9 мкм составила 63 угл. с в рефлексе (224). Плотность ямок травления $(3-5) \cdot 10^5$ см⁻². После выращивания буферного слоя температура понижалась до 185 °С, и выращивалась детекторная структура КРТ, состоящая из p^+-n -двухслойного гетероперехода, со скоростью 2—3 мкм/ч. Детекторные структуры, состоящие из базового слоя n -типа толщиной 7 мкм, легированного индием до концентрации $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и верхнего слоя p -типа толщиной 2 мкм, легированного мышьяком до концентрации 10^{18} — 10^{19} см⁻³, были выращены для сравнения как на подложках из кремния, так и на подложках из CdZnTe. Состав рабочего слоя КРТ соответствовал длинноволновой границе 3,6 и 4,7 мкм при 125 К. Полуширина кривой качания слоя КРТ на подложках из кремния — 75—100 угл. с, ПЯТ — $(2-5) \cdot 10^7$ см⁻². Качество изготовленных фотодиодов при 125 К эквивалентно качеству типичных детекторов, выращенных на подложках из CdZnTe методами жидкофазовой и молекулярно-лучевой эпитаксии, за исключением слегка более высоких $1/f$ шумов [15].

Изучение фотодиодов на длины волн около 3,8 мкм разной площади, изготовленных из КРТ на подложках из кремния [16], показало, что темновые токи утечки при 80 К не превышают значений, свойственных фотодиодам из КРТ на согласованных по параметру решетки подложках из CdZnTe.

Следует отметить, что все ниже рассмотренные работы по изучению фотоприемников из КРТ на кремнии относятся к КРТ на средние длины волн — 3—5 мкм. Результаты работ [17, 18] показывают, что рассогласование параметров решеток и введение дислокаций несоответствия более критично для длинноволновых фотоприемников. Возможно, более сильное влияние прорастающих дислокаций на параметры длинноволновых фотоприемников является причиной отсутствия сообщений о приготовлении высококачественных слоев КРТ на кремнии для длинноволновых приемников.

Проблемы роста КРТ на подложках из арсенида галлия и кремния

Разработка оборудования для выращивания КРТ методом МЛЭ базируется на детальном физико-химическом исследовании, проведенных при изучении процессов роста гетероэпитаксиальных структур на подложках из арсенида галлия.

Было установлено, что на образование дефектов и морфологию поверхности ГЭС КРТ МЛЭ оказывают влияние следующие основные факторы:

подложки из арсенида галлия и кремния являются неэквивалентными по отношению к осаждаемым материалам;

имеет место большое рассогласование параметров решеток GaAs (Si) и пленки соединений A^2B^6 ;

кремний является одноэлементным полупроводником, в то время как соединения A^2B^6 двухэлементные;

выращивание КРТ в методе МЛЭ осуществляется при низкой температуре.

При сопряжении неизовалентных соединений A^2B^6 и A^3B^5 (Si) избыток валентных электронов может приводить к искажению тетраэдрической конфигурации соединений на гетерогранице (образованию атомом не четырех связей, а трех или двух) и, как следствие, — к отличию ориентации пленки от ориентации подложки. Результаты наших исследований показали [19], что химическое взаимодействие компонентов пленки и подложки в гетеропереходе A^2B^6 /GaAs играет определяющую роль в формировании морфологии и образовании дефектов структуры. Основной движущей силой морфологических перестроек и процессов образования дефектов на гетерогранице является нарушение среднего числа валентных электронов на одну формульную единицу при образовании связей типа Ga—Te. Стремление гетеросистемы устранить возникающий на гетерогранице избыток валентных электронов приводит к фасетированию, двойникованию и нарушению стехиометрии растущей структуры.

Большие рассогласования параметров решеток могут приводить к образованию неупорядоченной фазы на начальной стадии роста пленок A^2B^6 на подложке GaAs (Si) или к образованию смеси ориентаций растущей пленки. Установлены закономерности фасетирования, двойникования, нарушения стехиометрии и образования неупорядоченной фазы на начальной стадии роста слоев A^2B^6 в зависимости от температуры роста, интенсивности потоков, а также от ориентации подложки, включая набор vicинальных поверхностей. Разработаны методы подавления процессов разупорядочения на начальных стадиях гетероэпитаксии, основанные на управлении видом молекулярных комплексов, образующихся на поверхности подложки, и на создании регулярной системы ориентирующих центров зарождения.

При выращивании двухэлементных соединений на одноэлементном кремнии возможно образование антифазных доменов.

При росте КРТ проблема формирования дефектов связана с тем, что теллур испаряется из молекулярного источника и попадает на поверхность растущей пленки КРТ в виде двухатомных молекул. Теллур должен диссоциировать на атомы при встраивании в кристаллическую решетку КРТ. Температура процесса низка, так что теллур, не прореагировавший с ртутью и кадмием, не может испариться с поверхности. Применение определенных высокоиндексных плоскостей позволяет расширить интервал условий выращивания (давление паров ртути, скорость роста, температура подложки), в которых можно получить низкую плотность морфологических V -дефектов. Широкий интервал условий, в которых может осуществляться рост КРТ, позволяет оптимизировать процесс для получения требуемых фотоэлектрических параметров материала.

Результаты ИФП по МЛЭ КРТ

Для создания базы промышленного производства ГЭС КРТ методом МЛЭ в НИЦ ИФП ОИФП СО РАН были проведены следующие работы:

исследована гетероэпитаксия соединений A^2B^6 на подложках из GaAs (013) и разработаны способы подавления образования дефектов, связанных с про-

межоточными соединениями на гетерогранице. Отработаны технологические режимы выращивания ГЭС КРТ методом МЛЭ;

создано новое поколение оборудования МЛЭ КРТ, обеспечивающее оптимальные условия для выращивания высокосоввершенных ГЭС КРТ, включая специализированные прецизионные встраиваемые эллипсометры и системы автоматизации;

проведены исследования процессов получения монокристаллических буферных слоев CdZnTe на подложках Si(013).

Технология выращивания ГЭС КРТ

Разработана технология выращивания гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) КРТ методом МЛЭ с контролируемым изменением состава КРТ по толщине. Пленки КРТ составов $X_{CdTe} = 0,20-0,35$ и толщиной 5–15 мкм выращивались методом МЛЭ [20] без легирования на подложках GaAs (130) с буферным слоем CdZnTe и подложках CdTe (013). Температуры выращивания составляли 180–200 °С. Давление паров ртути при выращивании было оптимальным и существенно не изменялось в последовательных процессах. Скорость роста пленок КРТ составляла 2–3 мкм/ч. Градиент состава ΔX_{CdTe} по площади пленок не превышает 0,002 на сантиметр.

Наиболее однородное распределение состава по спектрам пропускания по площади пленки, выращенной на подложке GaAs диаметром 50,8 мм, представлено на рис. 1.

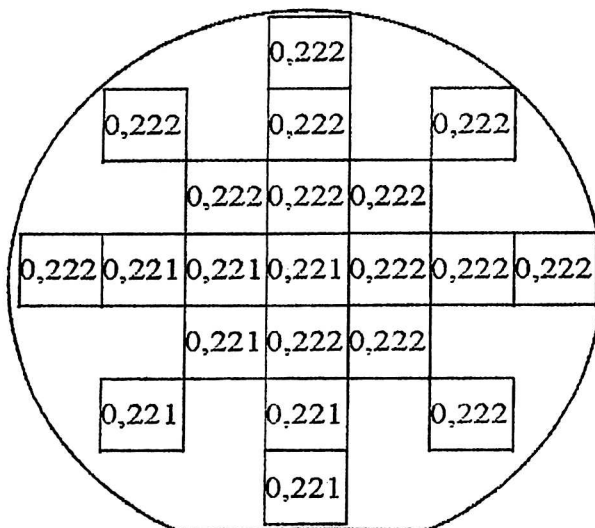


Рис. 1. Распределение состава по площади пленки КРТ на подложке GaAs диаметром 50,8 мм

После выращивания пленки КРТ имеют *n*-тип проводимости. Концентрация и подвижность электронов в пленках для составов $X_{CdTe} = 0,20-0,22$ находятся в диапазонах $10^{14}-10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $(1-1,5) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, соответственно, а для составов $X_{CdTe} = 0,30-0,35$ — в диапазонах $8 \cdot 10^{13}-5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $(3-4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, соответственно. Было установлено, что концентрация носителей заряда уменьшается с увеличением температуры выращивания для составов $X_{CdTe} = 0,20-0,22$.

Пленки *n*-типа конвертируют в *p*-тип проводимости с концентрацией носителей заряда в интервале от $5 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и подвижностями 300—600 см²/В·с при изотермическом отжиге в парах ртути в атмосфере инертного газа. Температура отжига составляет 210 °С и продолжительность отжига 20 ч. Для термообработок используются ампулы, заполненные гелием высокой чистоты.

Совокупность экспериментальных фактов по влиянию условий отжига на свойства пленок КРТ, а также факт получения *n*-типа проводимости после роста позволяют предположить присутствие в пленках КРТ помимо подвижных акцепторных центров с переменной концентрацией также и донорных центров, концентрация которых зависит от условий выращивания. Основными донорными центрами в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ, по-видимому, являются атомы теллура в антиструктурных положениях. Экспериментальные данные по изменению концентрации донорных центров в пленках КРТ с температурой выращивания подтверждают это предположение. Следует отметить, что использованная для роста ориентация подложки (013) позволяет выращивать пленки КРТ в довольно широком интервале температур и тем самым создает условия для выбора оптимальных условий получения высоких электрофизических параметров слоев.

Выращены гетероэпитаксиальные слои КРТ на подложках CdZnTe/GaAs с распределением состава по толщине, сконструированного в целях оптимизации параметров фотоприемников. Благодаря непрерывному эллипсометрическому контролю существует возможность управлять составом слоев КРТ в процессе выращивания. Слои КРТ могут иметь заданный профиль состава по толщине, например рабочий слой постоянного состава и варизонные слои. Так, при составе рабочего слоя $X_{\text{CdTe}} = 0,22$ на границах рабочего слоя были созданы варизонные слои, в которых содержание CdTe повышается к поверхности и к границе с буферным слоем. Варизонные слои с повышенным содержанием CdTe могут быть использованы для пассивации поверхности [21]. Увеличение ширины запрещенной зоны на гетерограницах и поверхности пленки КРТ создает встроенные поля, оттесняющие неравновесные носители от поверхностей, где возможна повышенная скорость рекомбинации. Таким образом, можно исключить влияние поверхностей на время жизни неравновесных носителей [22—24]. Выращивались структуры, в которые вводился узкозонный слой ($X_{\text{CdTe}} = 0,11$) с высокой проводимостью и толщиной 0,5 мкм на границе раздела пленка КРТ—буферный слой. Узкозонный слой снижает последовательное сопротивление в матрицах большого формата и гетеродинных диодах.

Наличие градиента ширины запрещенной зоны в рабочем слое полупроводника будет также оказывать влияние на вид спектральной характеристики фоточувствительности, особенно в области длинноволновой границы. Был проведен расчет зависимости спектров фотопроводимости для структур КРТ с линейным профилем состава в рабочем слое фотоприемника. Результаты представлены на рис. 2. Расчет проводился для температуры 77 К и скорости поверхностной рекомбинации $S_0 = 10^4$ см/с на границе $d = 0$. На противоположной стороне $S_d = 0$, свет падает со стороны $d = 0$. Кривая 1 соответствует спектральной характеристике однородного полупроводника. Кривые 2 и 4 рассчитаны для случаев, когда состав X_{CdTe} уменьшается к освещаемой поверхности, а 3 и 5 — для случаев, когда x увеличивается к поверхности.

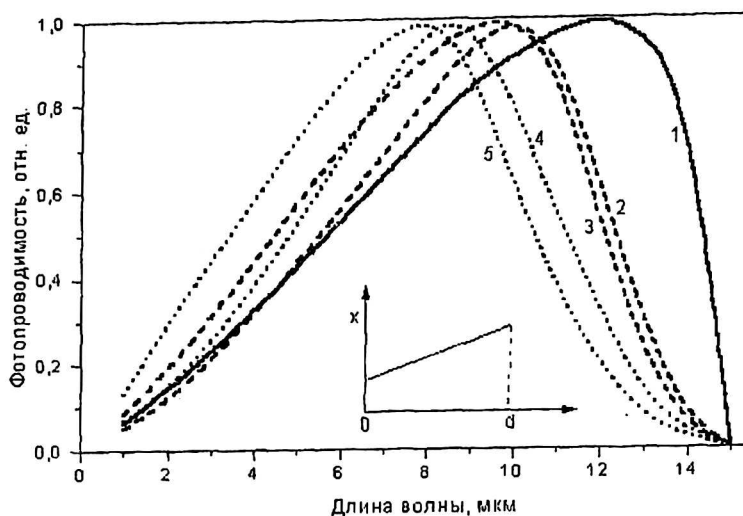


Рис. 2. Спектральные зависимости фотопроводимости для структур с различным градиентом состава по толщине рабочего слоя:

1 — без градиента, $x = 0,20$; 2 — $x_0 = 0,20$, $x_d = 0,22$; 3 — $x_0 = 0,22$, $x_d = 0,20$;

4 — $x_0 = 0,20$, $x_d = 0,24$; 5 — $x_0 = 0,24$, $x_d = 0,20$.

(На вставке показан профиль состава по толщине структуры, $d = 10$ мкм)

Видно, что с ростом градиента состава зависимость фоточувствительности от длины волны в длинноволновой области имеет более пологий характер и максимум чувствительности сдвигается в коротковолновую область. Это позволяет по виду экспериментальной спектральной характеристики фоточувствительности судить о степени однородности состава по толщине пленки КРТ.

ГЭС КРТ МЛЭ были использованы для изготовления высококачественных как одиночных, так и многоэлементных фоторезисторов и фотодиодов, работающих при температурах 77 и 200—250 К в диапазонах длин волн 3—5 и 8—12 мкм [25, 26]. Широкозонные слои на границах пленки КРТ использовались как пассивирующее покрытие. Узкозонный слой в пленке КРТ на границе пленка—буфер использовался для снижения последовательного сопротивления в фотодиодах. Для снижения темновых токов матрицы фотодиодов, работающей при 200 К, были использованы ГЭС КРТ со специальным распределением состава по толщине.

Новое поколение отечественного оборудования МЛЭ КРТ

С учетом результатов физико-химических исследований и опыта работы по выращиванию ГЭС КРТ разработана, изготовлена и запущена новая установка МЛЭ КРТ с автоматизированной системой управления технологическими процессами и средствами контроля качества слоев в процессе роста (in-situ) слоев КРТ методом МЛЭ, ориентированная на промышленное производство материала. Установка включает три технологические камеры, две камеры загрузки—выгрузки, узлы для размещения транспортных реек и ламинарный обеспыленный бокс.

Камеры выращивания буферных слоев (ВБС) и слоев КРТ оснащены блоком молекулярных кольцевых эффузионных источников элементов второй группы, установленных соосно с цилиндрическим молекулярным источником теллура, ДБЭ и встроенным автоматическим эллисометром (АЭ).

Система источников обеспечивает высокую однородность молекулярных потоков при выращивании буферных слоев и КРТ на большой площади без вращения подложки при минимальном расходе дорогостоящих испаряемых материалов. Из расчета следует, что такая система при точной юстировке источников может обеспечить однородность состава КРТ не хуже $0,0002 \text{ см}^{-1}$, что на порядок выше самых жестких требований к однородности. Камера оснащена встроенным АЭ, с помощью которого измеряется скорость роста КРТ на начальной стадии и осуществляется непрерывный контроль состава и морфологии растущего слоя КРТ в реальном масштабе времени.

Разработан новый встраиваемый эллипсометр ЛЭФ-755 (далее эллипсометр), отличающийся быстродействием и точностью измерений. Время одного измерения составляет 30 мс. Встраиваемый быстродействующий эллипсометр предназначен для контроля состава X_{CdTe} (относительное содержание теллурида кадмия в теллуриде ртути) и морфологии поверхности пленок гетероэпитаксиальных структур КРТ непосредственно в процессе их роста. Определение состава X_{CdTe} осуществляется из измеряемого эллипсометром параметра Ψ . Контроль морфологии поверхности пленки ведется по измеряемому параметру Δ . На рис. 3 приведена схема быстродействующего эллипсометра.

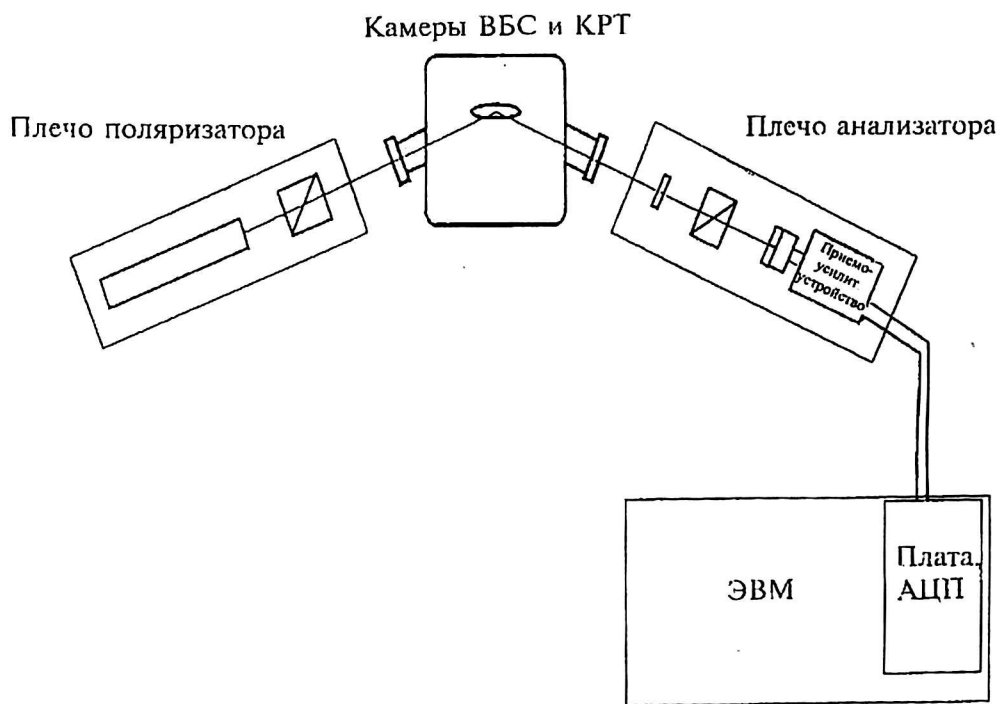


Рис. 3. Схема быстродействующего встраиваемого эллипсометра ЛЭФ-755

Эллипсометр состоит из двух оптико-механических узлов: излучающего плеча поляризатора и приемного плеча анализатора. Плечи эллипсометра крепятся непосредственно на камеру МЛЭ таким образом, чтобы излучение лазера проходило через оптические вводы камеры. В приемном плече анализатора измеряется изменение состояния поляризации света после отражения

от поверхности гетероэпитаксиальной структуры КРТ. Плечо анализатора включает в себя узел термостабилизированного фазосдвигающего устройства, узел анализатора и приемоусилительное устройство. Плечо анализатора соединено с ПК, в котором находится многофункциональная плата аналого-цифровой обработки сигналов.

Как было сказано ранее, эллипсометрический контроль состава основан на зависимости оптических постоянных КРТ от состава X_{CdTe} . При угле падения света $\varphi = 70^\circ$ параметр ψ меняется от 4° для CdTe до 15° для HgTe, обеспечивая точность определения состава порядка 0,003 и чувствительность к изменению X_{CdTe} на уровне $\delta X_{CdTe} \sim 0,001$.

Зависимость эллипсометрических параметров в плоскости $\Delta-\psi$ при выращивании слоев с отличающимися оптическими постоянными представляется в виде сворачивающейся спирали, точки на которой соответствуют толщине выращиваемого слоя. Особенно резкие изменения наблюдаются на начальном участке, когда толщина выращиваемого слоя изменяется от 0 до 100 нм. На рис. 4 приведена зависимость эллипсометрических параметров в плоскости $\Delta-\psi$ при резком изменении состава КРТ. В точке S рост КРТ с $X_{CdTe} = 0,223$. При изменении положения заслонки молекулярного источника состав растущего слоя изменился, и спираль $\Delta-\psi$ пришла в точку A, что соответствует росту слоя КРТ состава $X_{CdTe} = 0,253$ толщиной 30 нм. В точке A заслонка была возвращена в прежнее положение, и значения $\Delta-\psi$ вернулись в точку S. Непрерывный эллипсометрический контроль состава КРТ в процессе выращивания обеспечивает повышение воспроизводимости состава в последовательных процессах. На рис. 5 показаны результаты измерения состава по спектрам пропускания *ex situ* в нескольких процессах. Колебания состава от пленки к пленке не превышают несколько тысячных.

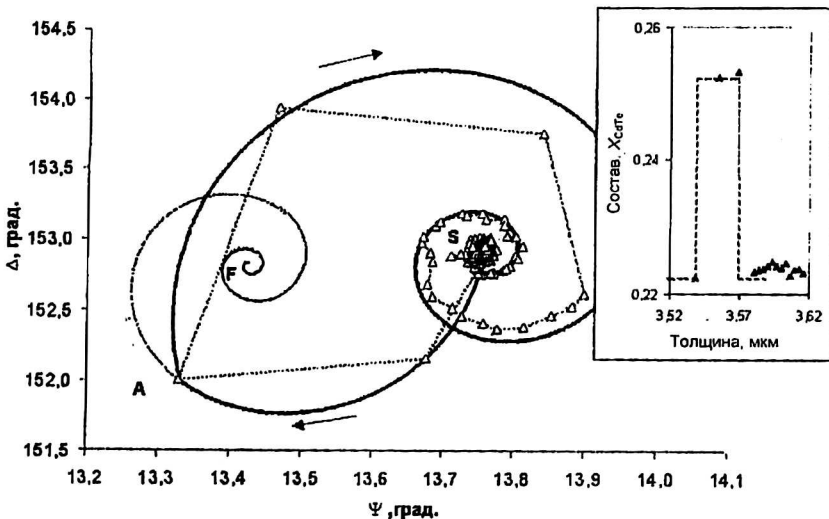


Рис. 4. Изменение эллипсометрических параметров ψ и Δ при резком изменении давления паров ртути со скоростью роста КРТ 2,3 мкм/ч:
 Δ — экспериментальные данные; — — — расчетные кривые.
 (На вставке — профиль состава КРТ по толщине)



Рис. 5. Воспроизводимость состава КРТ в ряде последовательных опытов: среднее значение состава $X_{CdTe} = 0,2137$, $\Delta X_{CdTe} = 0,002$, $\Delta X_{CdTe} / X_{CdTe} = 93 \%$

Эксперименты по выращиванию буферных слоев CdZnTe на подложках кремния методом МЛЭ

Технология выращивания КРТ на подложках из кремния должна использовать только низкотемпературные процессы. В противном случае разработанная технология окажется непригодной для изготовления монокристаллических фотоприемников. Была отработана методика подготовки гидрогенизированной поверхности кремния, позволяющая проводить низкотемпературный предэпитаксиальный отжиг.

Начальные стадии осаждения ZnTe контролировались *in situ* методами дифракции быстрых электронов и эллипсометрии.

На рис. 6 показаны полученные из эллипсометрических измерений изменения плотности q пленок ZnTe от времени, которые наблюдаются на начальной стадии роста слоев ZnTe на подложке Si при различных температурах подложки. Плотность q — это доля объема, занятая материалом в слое, толщина которого определяется по высоте выступов. Все зависимости $q(t)$ имеют отчетливо выраженный минимум. Это означает, что на начальном этапе растет сплошной (или почти сплошной) слой с плотностью q , близкой к 1. Затем толщина растущего слоя увеличивается неравномерно по площади, что приводит к огрублению поверхности и уменьшению плотности до некоторого минимального значения q_{min} . Величина q_{min} имеет тенденцию к возрастанию, а положение минимума плотности сдвигается вправо по шкале времени с ростом температуры. Даны показания термопары нагревателя подложки для соответствующих зависимостей $q(t)$.

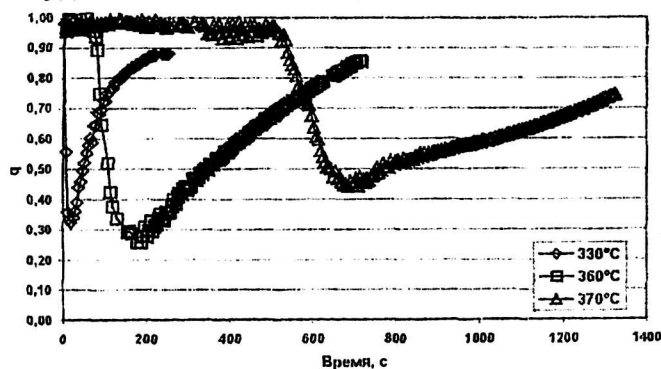


Рис. 6. Изменение плотности q слоев ZnTe на подложках из Si с временем для разных температур подложки из эллипсометрических измерений

При гетероэпитаксии возможно образование повышенной плотности дислокаций в активном слое. В основе явления лежит формирование в гетеропереходе сетки дислокаций несоответствия, вызванное различием параметров сопрягаемых кристаллических решеток. В зависимости от механизма формирования гетероэпитаксиального слоя большая или меньшая часть дислокаций может прорасти в осаждаемую пленку. Как показано в ряде работ, минимальная плотность прорастающих дислокаций может быть получена при двумерном механизме зарождения и роста пленки. При трехмерном зарождении дислокации несоответствия образуются под каждым трехмерным островком, и при срастании островков несовпадающие концы дислокаций дают начало прорастающим дислокациям.

Как следует из полученных с помощью эллипсометра результатов, с понижением температуры рост приближается к двумерному, и, соответственно, можно ожидать снижения плотности прорастающих дислокаций. При низких температурах сплошной слой ZnTe формируется при толщинах несколько нанометров (рис. 7).

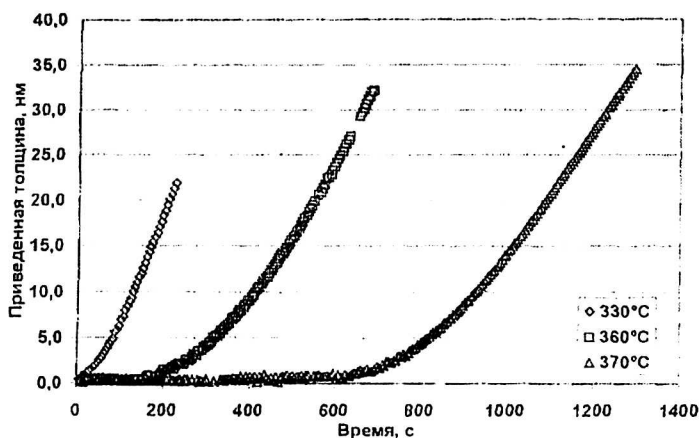


Рис. 7. Изменение толщины слоя ZnTe на подложке Si(013) со временем осаждения при разных температурах подложки

Эксперименты с использованием дифракции быстрых электронов (ДБЭ) показали, что в широком интервале условий как на подложках Si(013), так и на подложках Si(113) наблюдается формирование неупорядоченного слоя ZnTe. Как следует из работы [27], значительное рассогласование параметров сопрягаемых решеток, в частности для случая ZnTe/Si, может привести к формированию осаждаемого материала в виде неупорядоченной фазы. Это связано с тем, что в системах с большим рассогласованием параметров решеток энергия неупорядоченного слоя с толщиной меньше некоторого критического значения ниже, чем энергия псевдоморфного или частично пластически релаксировавшего слоя. Как следует из представлений, показанных в этой работе, вероятность формирования неупорядоченной пленки уменьшается с повышением температуры и с понижением скорости осаждения, что качественно подтверждается экспериментами.

Предэпитаксиальный отжиг поверхности кремния в парах мышьяка приводит к тому, что расширяется интервал температур подложки, при которых происходит эпитаксиальное осаждение, и появляется возможность выращивать эпитаксиальные слои в интервале $T_s = 250\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 8). Основным требованием в этом случае становится соотношение давлений паров цинка и

теллура. Для реализации эпитаксиального роста необходимо, чтобы отношение давления паров цинка к давлению паров теллура было больше 1, причем, чем выше температура роста, тем больше должен быть избыток цинка.

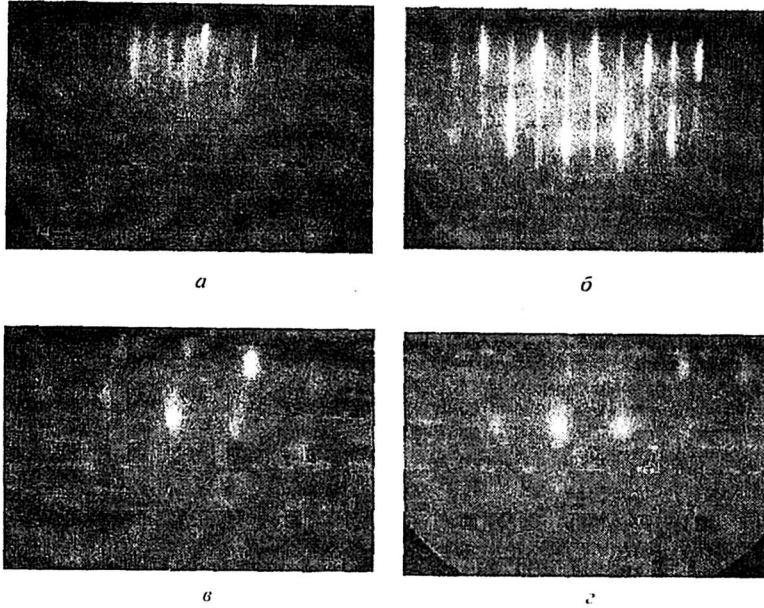


Рис. 8. Дифракционные картины от поверхности пленок ZnTe толщиной 200 нм, выращенных на Si(013) в одинаковых условиях: $T_s = 300-310$ C, $P_{Zn} = 5 \cdot 10^{-6}$ торр и $P_{Te} = 3 \cdot 10^{-6}$ торр: а, б — предэпитаксиальный отжиг проводился в парах As; в, г — предэпитаксиальный отжиг проводился без As; а, в — азимут [100]; б, г — азимут [013-1]

На слоях ZnTe толщиной 0,1—0,5 мкм выращивались слои CdTe толщиной 3—6 мкм по разработанной ранее методике. Выращенные слои исследовались с помощью просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии.

На рис. 9 показан эпитаксиальный рост соединений A^2B^6 на подложке из кремния, что подтверждается микродифракцией. Плотность дефектов убывает по мере удаления от гетерограницы. На поверхности видны антифазные домены (рис. 10).

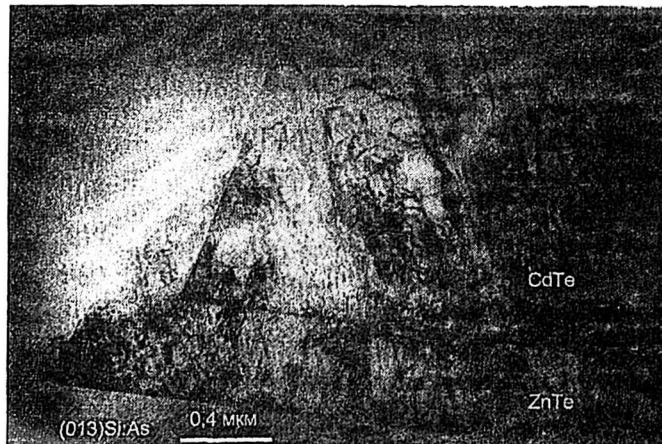


Рис. 9. Изображение поперечного среза структуры Si/ZnTe/CdTe(013)

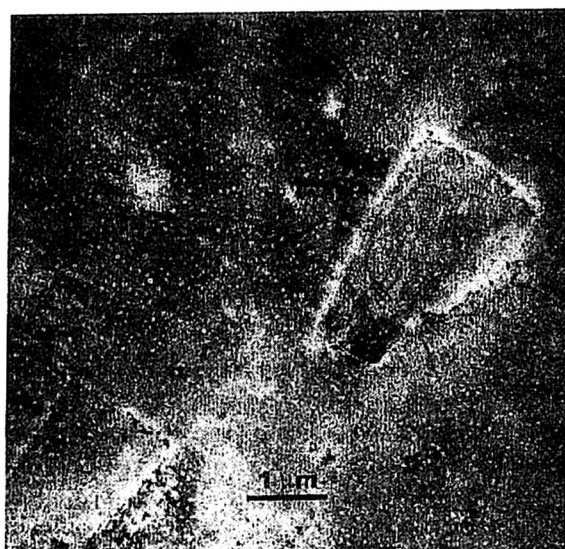


Рис. 10. Домены в пленке CdTe на подложке Si(013) (просвечивающая электронная микроскопия)

На рис. 11 приведены вид поверхности и профиль рельефа гетероэпитаксиальных структур CdTe/ZnTe/Si(013), полученные на атомно-силовом микроскопе. Гетероструктура имеет мелкий рельеф поверхности (высота неровностей менее десяти нанометров). Характер рельефа буферных слоев имеет решающее значение для последующего роста КРТ. Наличие фасеток ориентации (111) или близких к ним, приводит к образованию двойников в пленке КРТ и формированию специфических дефектов, представляющих собой агрегаты из двойников и избыточного теллура.

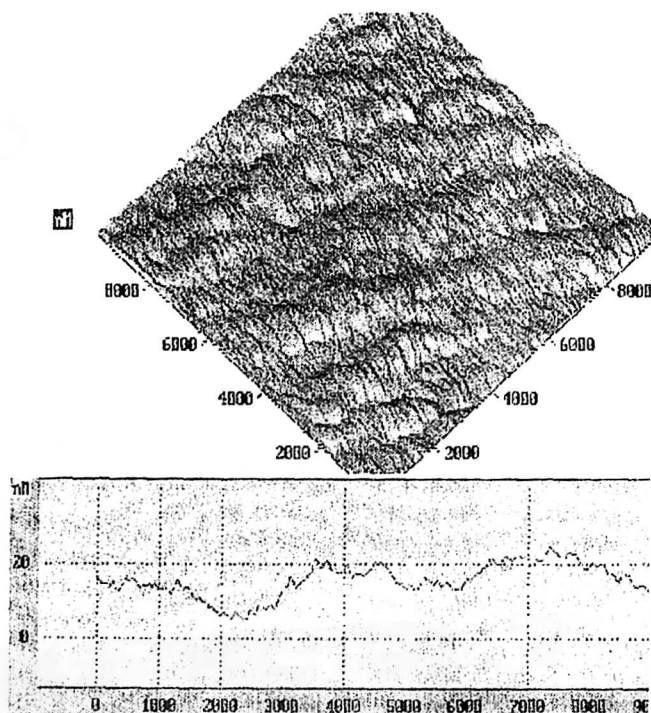


Рис. 11. Изображение рельефа поверхности гетероструктуры CdTe/ZnTe/Si:As(013). (Толщина слоя CdTe 4 мкм. Толщина слоя ZnTe 0,1 мкм)

Заключение

МЛЭ рассматривается в настоящее время как метод, позволяющий производить пленки КРТ для приборных применений, особенно на альтернативных подложках. Интенсивно ведутся работы по разработке технологии выращивания КРТ на кремнии, и полагается, что развитие этих работ приведет к созданию монокристаллических матричных ИК ФП.

В ОИФП СО РАН создано новое поколение отечественного промышленно-ориентированного оборудования для выращивания ГЭС КРТ методом молекулярно-лучевой эпитаксии с контролем качества слоев в процессе выращивания в реальном масштабе времени. Оснащение модулей ВБС и КРТ многомодульной установки для МЛЭ КРТ системой молекулярных источников с кольцевыми рассеивателями и автоматическим эллипсометром решает проблемы технологии КРТ, связанные с высокими требованиями по однородности состава и управлением составом в процессе выращивания слоев КРТ.

Технологический процесс позволяет на подложках GaAs(013) приготавливать эпитаксиальные структуры КРТ с фотоэлектрическими характеристиками, соответствующими требованиям, предъявляемым при изготовлении фоточувствительных элементов как на основе фоторезисторов, так и на основе фотодиодов.

Начата разработка технологии выращивания слоев КРТ на наиболее перспективных альтернативных подложках из кремния. Получены эпитаксиальные слои ZnTe на подложках Si(013).

Литература

1. Rogalski A.//Proceedings of SPIE. 2000. V. 4355. P. 1.
2. Zanatta J. P., Ferret P., Theret G., Million A., Volny M., Chamonal J. P., Destefanis G.//J. Electron. Mater. 1998. V. 27. P. 542.
3. Курбатов Л. Н.//Прикладная физика. 1999. № 3.
4. Wu O. K.//Compound Semiconductors. 1996. V. 2. № 4. P. 27.
5. D'Souza A. I., Dawson L. C., Staller C., Wijewarnasuriya P. S., DeWames R. E., McLevige W. V., Arias J. M., Edwall D. D., Hildebrandt G.//J. Electron. Mater. 2000. V. 29. P. 630.
6. Faurie J. P., Almeida L. A., Chen Y. P., Sporken R., Sivananthan S.//SPIE. 1996. V. 2685. P. 28.
7. Arias J. M., DeWames R. E., Shin S. H., Pasko J. G., Shen J. S., Gertner E. R.//Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 1025.
8. Varavin V. S., Dvoretzky S. A., Liberman V. I., Mikhailov N. N., Sidorov Yu. G.//J. Cryst. Growth. 1996. V. 159. P. 1161.
9. Myers T. H., Lo Y., Bicknell R. N., and Schetzina J. F.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 247.
10. Farrow R. F. C., Jones G. R., Williams G. M., Young I. M. //Ibid. 1981. V. 39. P. 954.
11. Sporken R., Sivananthan S., Ahavadi K. K., Monfroy G., Boukerche M., Faurie J. P.//Ibid. 1989. V. 55. P. 1879.
12. Johnson S. M., deLyon T. J., Cockrum C. A., Hamilton W. J., Tung T., Gesswein F. I., Baumgratz B. A., Ruzicka L. M., Wu O. K., Roth J. A.//J. Electron. Mater. 1995. V. 24. № 9. P. 467.
13. Dhar N. K., Zandian M., Pasko J. G., Arias J. M., Dinan J. H.//Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 13.
14. Wijewarnasuriya P. S., Zandian M., Edwall D. D., McLevige W. V., Chen C. A., Pasko J. G., Hildebrandt G., Chen A. C., Arias J. M., D'Souza A. I., Rujirawat S., Sivananthan S.//J. Electron. Mater. 1998. V. 27. P. 546.
15. De Lyon T. J., Rajavel R. D., Vigil J. A., Jensen J. E., Wu O. K., Cockrum C. A., Johnson S. M., Venzler G. M., Bailey S. L., Kasai I., Ahlgren W. L., Smith M. S. //Ibid. P. 550.
16. Ashokan R., Dhar N. K., Yang B., Akhiyat A., Lee T. S., Rujirawat S., Yousuf S., Sivananthan S.//Ibid. 2000. V. 29. P. 636.

17. Jowikowski K., Rogalski A.// J. Electron. Mater. 2000. V. 29. P. 736.
18. Johnson S. M., Johnson J. L., Hamilton W. J., Leonard D. B., Strand T. A., Patten E. A., Peterson J. M., Durham J. H., Randall V. K., deLyon T. J., Jensen J. E., Gorwitz M. D.//Ibid. P. 680.
19. Sidorov Yu. G., Yakushev M. V., Pridachin D. N., Varavin V. S., Burdina L. D.//Thin Solid Films. 2000. V. 367. P. 203.
20. Сидоров Ю. Г., Дворецкий С. А., Михайлов Н. Н., Якушев М. В., Варавин В. С., Анциферов А. П. //Оптический журнал. 2000. Т. 67. С. 39.
21. Bhan R. K., Dhar V., Chaudhury P. K. et al.//Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. Iss. 17. P. 2453.
22. Ремесник В. Г., Мищенко А. М., Михайлов Н. Н.//Пат. 2022402 РФ. Изобретение. Бюл. № 20 от 30.10.94.
23. Булдыгин А. Ф., Вдовин А. В., Студеникин С. А. и др.//Автометрия. 1996. № 4. С. 73.
24. Войцеховский А. В., Денисов Ю. А., Коханенко А. П. и др.//Там же. С. 51.
25. Сусов Е. В., Сидоров Ю. Г., Колов А. А., Чеканова Г. В., Дворецкий С. А., Варавин В. С., Михайлов Н. Н., Дьяконов Л. И.//Там же. С. 40.
26. Васильев В. В., Есаев Д. Г., Захарьяш Т. И., Клименко А. Г., Козлов А. И., Марчишин И. В., Овсяк В. Н., Талипов Н. Х., Дворецкий С. А.//Там же. 1998. № 4. С. 27.
27. Сидоров Ю. Г., Труханов Е. М.//Поверхность. 1991. Т. 6. С. 45.

The state of the art and prospects of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ molecular beam epitaxy

*V. S. Varavin, A. K. Gutakovskiy, S. A. Dvoretzkiy,
V. A. Kartashev, A. V. Latyshev, N. N. Mikhailov,
D. N. Pridachin, V. G. Remestnik, S. V. Rukhlitskiy,
I. V. Sabinina, Yu. G. Sidorov, V. P. Titov, V. A. Shvets,
M. V. Yakushev, A. L. Aseev*

Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russia

Molecular beam epitaxy of MCT makes it possible to dissolve the problems of producing MCT heteroepitaxial structures with uniformity parameters on the large size alternative substrates for IR PD of existent and new generation and the growing of MCT layers on Si-substrates. The information about characteristics of heteroepitaxial structures on GaAs-substrates, a new generation equipment for controlled growing of MCT layers by MBE and technological conditions allowed to grow the epitaxial buffer CdTe layers on Si-substrates are represented in this work.