

Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий–ртуть–теллур на «альтернативных» подложках

© Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий[¶], В.С. Варавин, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, И.В. Сабина

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 февраля 2001 г. Принята к печати 15 февраля 2001 г.)

Проведено рассмотрение процессов роста гетероэпитаксиальных структур на основе твердого раствора кадмий–ртуть–теллур на «альтернативных» подложках из GaAs и Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

Изучены физико-химические процессы роста и механизмы образования дефектов при эпитаксии CdZnTe на атомарно-чистой сингулярной и вицинальных поверхностях подложек из арсенида галлия и пленок CdHgTe на подложках CdZnTe/GaAs. Получены монокристаллические пленки ZnTe на подложках из кремния. Разработаны методы снижения дефектности пленок CdZnTe/GaAs и CdHgTe.

Создано оборудование для молекулярно-лучевой эпитаксии, обеспечивающее выращивание гетероэпитаксиальных структур КРТ с высокой однородностью состава по площади на подложках большого диаметра при непрерывном контроле состава в процессе выращивания.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены гетероэпитаксиальные слои КРТ на GaAs с высокими электрофизическими параметрами.

1. Введение

Тепловизионная техника, основанная на применении фотоприемников инфракрасного (ИК) диапазона длин волн 3–12 мкм, требуется для применения как в военной технике для систем ночного видения, обнаружения и наведения, так и в народном хозяйстве для медицины, сельского хозяйства, химической, металлургической, топливобывающей промышленности.

В настоящее время лидирующее место среди материалов для изготовления инфракрасных фотоприемников (ФП) занимают твердые растворы кадмий–ртуть–теллур (КРТ). Это обусловлено физическими свойствами КРТ (большим быстродействием, возможностью изменения ширины запрещенной зоны КРТ в широких пределах и высокой квантовой эффективностью в диапазоне перекрываемых длин волн). За последние 25 лет технология получения КРТ интенсивно развивалась, что позволило перейти от изготовления относительно небольших диаметров (менее 10 мм) объемных монокристаллов до эпитаксиальных слоев на подложках большого диаметра (до 75 мм). Эпитаксиальные слои КРТ на подложках большого диаметра необходимы для создания матричных ИК ФП с большим числом элементов для повышения производительности производства и снижения стоимости изделий. В соответствии с этим к эпитаксиальным технологиям получения такого материала КРТ предъявляются жесткие требования — высокое структурное совершенство и однородность фотоэлектрических свойств по площади. Успехом эпитаксиальных методов являются как прогресс в увеличении размеров и структурного совершенства подложек CdZnTe, согласованных по параметру решетки с выращиваемой пленкой КРТ, так и возможность выращивания гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) на альтернативных подложках (буферные слои из CdTe и CdZnTe на подложках из GaAs,

Si и других). Использование альтернативных подложек позволит резко снизить стоимость эпитаксиального материала КРТ, особенно при массовом производстве ИК ФП. Создание в перспективе систем обработки сигналов и ИК ФП на одной монокристаллической подложке позволит также улучшить характеристики приборов.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) превосходит другие эпитаксиальные методы выращивания слоев КРТ на альтернативных подложках благодаря в первую очередь низким температурам роста (~ 180°C), что предотвращает диффузию примесей из подложки и снижает фоновое легирование примесями. Технология МЛЭ КРТ достигла уровня, необходимого для приготовления материала для практических приложений [1]. Материал приборного качества выращен с составами КРТ для диапазона длин волн от 1 до 20 мкм. Была изготовлена гибридная матрица 256 × 256 элементов ИК ФП на подложке из GaAs на длины волн 8–10 мкм и продемонстрировано изображение [2]. Ведутся интенсивные работы по выращиванию эпитаксиальных пленок КРТ на подложках большого диаметра из кремния [3]. Метод МЛЭ позволяет создавать гетероэпитаксиальные слои (ГЭС) КРТ для многоцветных ИК ФП [4].

При гетероэпитаксии КРТ методом МЛЭ на альтернативных подложках возникает необходимость решения сложных физических и технических проблем.

Физические проблемы при гетероэпитаксии КРТ на подложках из GaAs и Si обусловлены большими различиями в параметрах решеток сопрягаемых материалов, различной природой химической связи, низкой скоростью диссоциации и реиспарения молекул двухатомного теллура. Это приводит к ухудшению структурного совершенства и увеличению плотности дислокаций в ГЭС КРТ примерно на один-два порядка по сравнению с объемными кристаллами. Интенсивное образование дефектов, приводящее к большой плотности микродвойников и V-дефектов, может значительно ухудшить электрофизические свойства слоев КРТ и ИК ФП на их основе.

[¶] E-mail: dvor@isp.nsc.ru

Для решения технических задач необходимо решить проблемы создания сложного оборудования, включающего сверхвысоковакуумную установку МЛЭ для обеспечения чистых условий роста, и методов контроля *in situ*, позволяющих управлять процессами роста в реальном масштабе времени. Для обеспечения высокой однородности состава КРТ (X_{CdTe}) по площади ГЭС КРТ на подложках из GaAs и Si (особенно в случае использования подложек большого диаметра) требуется создание системы молекулярных потоков и методики контроля *in situ*, позволяющих достичь требуемой однородности, точности задания и поддержания состава ($\Delta X_{\text{CdTe}} \leq 0.005$).

Цель данной работы — изучение физических и физико-химических процессов при гетероэпитаксии слоев КРТ на альтернативных подложках, полученных методом МЛЭ, разработка и создание оборудования для выращивания ГЭС КРТ высокого структурного совершенства с высокими электрофизическими параметрами, пригодных для создания высокоэффективных многоэлементных ИК ФП.

2. Гетероэпитаксия твердых растворов кадмий–ртуть–теллур на альтернативных подложках

При выращивании соединений типа $A^{II}B^{VI}$ на подложках из арсенида галлия и кремния образование дефектов в растущей пленке связано:

- с различием параметров кристаллических решеток пленки и подложки;
- с химическим взаимодействием компонентов на гетерогранице.

Существуют две основные причины формирования дефектов структуры при эпитаксии: а) наличие механических напряжений в эпитаксиальном слое (обычно при гетероэпитаксии); б) ошибки упорядочения в процессе кристаллизации. В первом случае дефекты являются необходимыми равновесными элементами кристалла, поскольку обеспечивают релаксацию напряжений и их тип, плотность и распределение не зависят от условий эпитаксии. Во втором случае, напротив, процесс образования дефектов определяется условиями зарождения и роста пленки.

В случае роста пленок КРТ на подложках CdZnTe/GaAs и CdZnTe/Si процессы выращивания происходят при низких температурах. В этом случае процессы роста и образования дефектов будут определяться скоростями встраивания компонентов в кристаллическую решетку и скоростями их диссоциации и реиспарения.

2.1. Гетероэпитаксия CdTe/GaAs (001)

Экспериментальное исследование процессов роста пленок CdTe на атомарно-чистой поверхности подложки GaAs (001), проведенное в работе [5], показало, что на начальной стадии возможно образование CdTe (111)

и (или) CdTe (001), зависящее от состояния поверхности подложки GaAs и условий проведения процесса. При низких температурах (< 570 К) рост начинается с появления сильного диффузного фона на картине дифракции быстрых электронов (ДБЭ), при этом рефлексы и линии Кикучи от подложки пропадают. Затем появляются слабые тяжи от пленки CdTe (111). Интенсивность этих тяжей возрастает с увеличением времени роста, а интенсивность фона уменьшается. Появление тяжей от пленок CdTe (111) на самых ранних стадиях роста указывает на то, что пленки CdTe (111) растут по двумерному механизму. При температуре роста выше 590 К появление диффузного фона не наблюдается. При таком росте наряду с возникшими рефлексами от пленки CdTe (001) видны рефлексы от GaAs. Образование пленки CdTe (001) начинается с возникновения отдельных островков, что фиксируется появлением на дифракционной картине точечных рефлексов. Итак, при заданной величине молекулярного потока в зависимости от температуры подложки GaAs (001) может происходить зарождение пленки CdTe с ориентацией (111) (при относительно малых температурах), с ориентацией (001) (при относительно больших температурах) и в виде смеси ориентаций в промежуточном температурном интервале. Смена ориентации пленки CdTe определяется перестройкой поверхностных комплексов на основе теллура и галлия. Увеличение температуры подложки приводит к повышению вероятности образования зародышей с ориентацией (001).

Согласно существующим представлениям [6], на начальной стадии эпитаксии растущий сплошной кристаллический слой является псевдоморфным. Расчет показывает, что при несоответствии параметров решеток сопрягаемых материалов GaAs/CdTe ($\sim 13.6\%$) не должно существовать сплошного псевдоморфного слоя на начальной стадии. Объяснить наблюдаемую картину роста CdTe (111) можно за счет образования неупорядоченной (аморфной) фазы на начальной стадии [7]. Действительно, имеются условия, при которых вместо ожидаемой эпитаксии возможно получение энергетически более выгодной аморфной фазы.

Типичными дефектами структуры в пленках CdTe (111), выращенных как на подложках GaAs (001), так и на подложках CdTe (111), являются микродвойники в виде протяженных ламелей и дислокационные сетки [8,9]. При этом плоскости двойникования $\{111\}$ параллельны поверхности роста. Исследования планарных фольг, параллельных поверхности роста (111), и поперечных срезов пленок по плоскостям (110) методом просвечивающей электронной микроскопии и (ПЭМ) тонких кристаллов, позволило обнаружить корреляцию между плотностью дислокаций в \vec{E} сетках, лежащих в плоскостях (111), и плотностью микродвойников в направлении роста $/111/$. Плотность дислокаций увеличивается с ростом плотности микродвойников. Плотность дефектов увеличивается с понижением температуры эпитаксии. Аналогичные картины наблюдаются в гомоэпитаксиальных пленках CdTe. Этот факт свидетельствует о том, что образование наблюдаемых дислокационных

сеток не является следствием гетероэпитаксиальных напряжений, а связано с процессом двойникования. На сингулярной поверхности GaAs(100) на стадии зарождения пленки CdTe(111) происходит интенсивное двойникование вследствие равной вероятности образования зародышей, развернутых на 180° друг относительно друга вокруг оси, перпендикулярной поверхности роста [8]. Разориентация ростовой поверхности от сингулярной приводит к уменьшению расстояния между ступенями, уменьшая тем самым вероятность образования двумерных зародышей на террасах, а следовательно, лишает механизм двойникования на стационарной стадии предпосылок, понижает плотность двойниковых ламелей и плотность дислокаций в пленках CdTe(111).

2.2. Гетероэпитаксия на вицинальных гранях GaAs

Рассмотрение процессов роста пленок CdTe на GaAs(001) и образования дефектов приводит к необходимости использования для эпитаксии вицинальных поверхностей GaAs. Для роста одной ориентации CdTe на поверхности GaAs необходимо начинать эпитаксию с соединения, близкого по физико-химическим свойствам к CdTe, но имеющего меньшее рассогласование параметров решеток. Таким соединением является ZnTe, для которого рассогласование параметров решеток с GaAs, составляет $\sim 7\%$.

Известно, что на гетерогранице $A^{II}B^{VI}-A^{III}B^{V}$ происходит образование промежуточных соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ [10]. Эти соединения могут влиять на механизм роста и дефектообразование.

Для исследования проблемы химического взаимодействия с вицинальной поверхностью GaAs и роста пленок одной ориентации проводилось изучение процессов роста ZnSe на поверхности GaAs. Система ZnSe—GaAs может рассматриваться как модельная, поскольку пленка и подложка имеют практически одинаковый параметр решетки, а склонность к образованию химических соединений с компонентами пленки и подложки выражена сильнее, чем у ряда других систем, например, CdTe—GaAs.

Было проведено кристаллохимическое рассмотрение взаимодействия компонентов гетеросистемы ZnSe/GaAs. В основу рассмотрения были положены следующие утверждения. При взаимодействии с GaAs селен вытесняет мышьяк из кристаллической решетки GaAs и образует химическую связь с галлием [11]. В кристаллической решетке с тетраэдрической конфигурацией связей, которую имеет GaAs, на один атом должно приходиться 4 валентных электрона [12]. В результате рассмотрения были сделаны следующие выводы.

1. Поверхность Se/GaAs имеет насыщенные связи.
2. При образовании на поверхности арсенида галлия фазы селенида галлия выгодным становится огранка плоскостями (111).
3. На поверхности с насыщенными связями возможно одновременное зарождение кристаллической решетки

как в нормальном, так и в двойниковом положении. Причем размеры нормальных и двойникованных участков в начальный момент не будут превышать несколько межатомных расстояний [13].

Проведенные эксперименты подтвердили правильность высказанных предположений. Методами дифракции быстрых электронов и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии было установлено, что избыток селена в гетеропереходе ZnSe/GaAs вызывает ограничение растущей пленки плоскостями (111) и образование двойников [13,14].

Результаты экспериментальных исследований и кристаллохимическое рассмотрение показывают, что химическое взаимодействие компонентов пленки и подложки в гетероструктуре $A^{II}B^{VI}/GaAs$ 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 за счет образования в решетке с тетраэдрической координацией связей типа Ga—Se. Стремление гетеросистемы устранить возникающий на гетерогранице избыток валентных электронов приводит к фасетированию, двойникованию и нарушению стехиометрии растущей структуры.

Поверхность GaAs(112)В отклонена на $\sim 19^\circ$ от поверхности GaAs(111)В. Нами проведены исследования процессов роста пленок ZnTe и CdTe на поверхности GaAs(013), которая отклонена на $\sim 19^\circ$ от поверхности GaAs(001) и, как будет показано далее, является основной для гетероэпитаксии КРТ на подложках GaAs. С учетом выше приведенных физико-химических исследований процессов роста были определены оптимальные условия выращивания структурно совершенных слоев CdTe на GaAs(013). На начальной стадии проводится рост ZnTe до толщин ~ 1 мкм. Далее проводится рост CdTe до толщин $\sim 5-10$ мкм. Картины ДБЭ при росте показывают, что в азимуте $[135] \times [132]$ наблюдаются структуры (1×1) и (1×2) . Установлено, что структура (1×2) соответствует избытку теллура на растущей поверхности, а структура (1×1) избытку кадмия или цинка. При росте с избытком теллура на поверхности развивается рельеф и наблюдаются только точечные рефлексы, соответствующие трехмерной дифракции. При росте с избытком кадмия или цинка рельеф не развивается и наблюдается двумерная дифракция. В азимуте $[001]$ дифракционные рефлексы вытягиваются, и максимумы их интенсивностей смещаются в сторону тени от образца. По-видимому, это можно объяснить выглаживанием поверхности и формированием четкой системы эквидистантных ступеней. В этом случае получают зеркально-гладкие буферные слои с минимальной плотностью морфологических дефектов. Данные условия роста позволяют воспроизводимо производить рост только одной ориентации буферного слоя (310) и устраняют появление неупорядоченной фазы на начальной стадии роста.

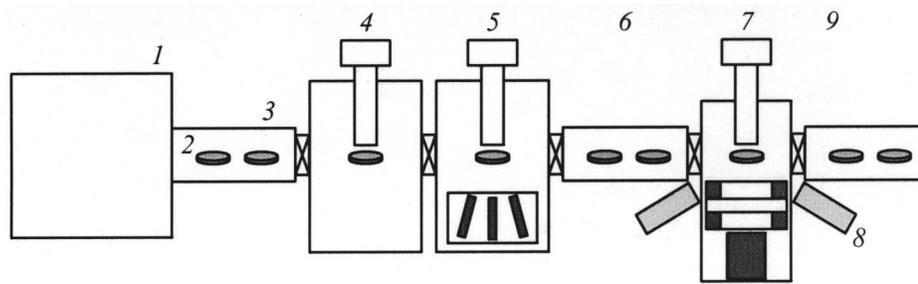


Рис. 1. Схема установки для выращивания гетероэпитаксиальных структур КРТ методом МЛЭ. 1 — ламинарный бокс, 2 — подложка с носителем, 3 — модуль загрузки подложек, 4 — модуль подготовки поверхности подложек, 5 — модуль выращивания буферных слоев, 6 — накопительная камера, 7 — модуль выращивания слоев КРТ, 8 — встроенный автоматический эллипсометр, 9 — модуль выгрузки эпитаксиальных структур.

2.3. Гетероэпитаксия на подложках кремния

Более перспективной с точки зрения создания ИК ФП и систем считывания сигнала является подложка из кремния. Однако процессы роста на подложке из кремния будут сложнее вследствие очень большого несогласования параметров решеток как между CdTe и Si (~ 19%), так и между ZnTe и Si (~ 12%). Необходимо учесть и изменение в балансе валентных электронов в гетеропереходе, которое будет оказывать решающее влияние на структуру и морфологию формирующего эпитаксиального слоя.

С использованием эллипсометрии и ДБЭ были изучены процессы зарождения ZnTe на поверхностях подложек из Si, обработанных As [15], поскольку получить монокристаллическую пленку ZnTe на чистой поверхности Si не удалось. Исследования проводились на подложках с ориентациями (013) и (113). Исходя из известных температур молекулярных источников теллура и цинка определялась величина x , соответствующая составу кластеров Zn_xTe , зарождающихся на поверхности Si. Таким образом, было установлено, что для ориентации (013) x составляет величину около 2, а для ориентации (113) — около 1. Было обнаружено, что при одной и той же температуре подложки для начала осаждения на (013) требуются меньшие давления паров цинка и теллура, чем для (113). Установлено также, что эпитаксиальное зарождение имеет место только в некотором интервале отношений давлений паров компонентов и эти интервалы различны для (013) и (113). При неэпитаксиальном зарождении значение x изменяется, что свидетельствует о формировании на начальной стадии осаждения кластеров различного состава.

Для зарождения монокристаллического слоя ZnTe необходимо чередование на поверхности двух атомных конфигураций типа Zn_2Te и $ZnTe_2$. Так как адсорбция цинка затруднена, лимитирующим процессом на начальной стадии формирования пленки ZnTe на (013)Si является образование кластеров Zn_2Te . Для реализации условий, способствующих зарождению кластеров состава Zn_2Te , необходимо сильно завышенное по отношению к теллуру давление паров цинка.

3. Оборудование для выращивания гетероэпитаксиальных слоев КРТ методом молекулярно-лучевой эпитаксии

С учетом результатов физико-химических исследований разработано и изготовлено отечественное оборудование с автоматизированной системой управления технологическими процессами и средствами контроля качества слоев в процессе роста (*in situ*) слоев КРТ методом МЛЭ, ориентированное на промышленное производство материала, принципы построения которого изложены в работах [16,17]. Основой является установка МЛЭ «Катунь», модернизированная для работы с ртутью. Схематически установка показана на рис. 1. Она включает три технологические камеры, три камеры загрузки–выгрузки и ламинарный обеспыленный бокс.

Для снижения плотности дефектов на гетерогранице $A^2B^6/GaAs$ необходимо предотвратить взаимодействие паров элемента шестой группы (теллура) с подложкой GaAs при высоких температурах. Для этого процессы удаления остаточных оксидов и выращивания буферного слоя пространственно разнесены по разным технологическим камерам.

Остаточная атмосфера технологической камеры предэпитаксиальной термической подготовки поверхности подложек (4) не содержит паров элемента шестой группы (теллура). В этой камере проводится термическое удаление остаточных оксидов с поверхности подложки. Камера оснащена дифрактометром быстрых электронов (ДМБЭ) и встроенным автоматическим измерителем эллипсометрического угла.

Остаточная атмосфера камеры выращивания буферных слоев (5) содержит пары теллура на уровне 10^{-6} Па и поэтому непригодна для проведения процедур предэпитаксиальной подготовки подложек. Камера оснащена блоком молекулярных эффузионных источников. ДМБЭ и встроенным автоматическим эллипсометром (АЭ). Метод эллипсометрии может быть использован для контроля различных стадий технологического процесса получения пленок КРТ, таких как предэпитак-

сияльная подготовка подложек, выращивание буферных слоев, синтез пленок КРТ [18–21].

Для выращивания эпитаксиальных слоев КРТ сконструирована и изготовлена камера-модуль для выращивания ртутьсодержащих соединений (7), оснащенная оригинальной системой молекулярных источников, которые решают проблему выращивания однородных по площади слоев КРТ большого диаметра (102 мм) без вращения подложки. Эффузионные молекулярные источники кадмия и ртути имеют кольцевые рассеиватели потоков. Цилиндрический источник теллура установлен соосно с рассеивателями молекулярных потоков кадмия и ртути. Эта система источников обеспечивает высокую однородность состава эпитаксиальных пленок КРТ на большой площади при минимальном расходе дорогостоящих испаряемых материалов. Камера оснащена встроенным АЭ (8) с помощью которого измеряется скорость роста КРТ на начальной стадии и осуществляется непрерывный контроль состава и морфологии растущего слоя КРТ в реальном масштабе времени. Контроль температуры подложки в процессе роста осуществляется с помощью оригинального пирометра [22]. Принцип работы пирометра основан на измерении разности ортогонально-поляризованных компонент теплового излучения поверхности подложки в длинноволновой ИК области спектра.

Безмасленная откачка камер осуществляется системой криосорбционных и магнитоэрозивных насосов. Камеры 4 и 5 дополнительно оснащены титаново-сублимационными насосами для получения сверхвысокого вакуума. Вследствие высокой упругости паров ртути в модуле роста КРТ имеется специальная система ловушек, охлаждаемых жидким азотом.

Разработанная система автоматизированного управления технологическим процессом (АСУ ТП) обеспечивает прецизионное поддержание условий процесса выращивания буферных слоев на подложке GaAs и пленок КРТ. Использование автоматического эллипсометра позволяет управляемо менять состав слоя по толщине по заданной программе или поддерживать его постоянным с высокой степенью точности, корректируя температуры молекулярных источников.

4. Физико-химические особенности выращивания пленок кадмий–ртуть–теллур методом молекулярно-лучевой эпитаксии

Термодинамический анализ показывает, что при МЛЭ рост пленок КРТ осуществляется в условиях, когда фазы $\text{HgTe}_{\text{кр}}$ и $\text{Te}_{\text{кр}}$ являются устойчивыми [23,24]. На рис. 2 представлена рассчитанная зависимость пересыщения от температуры осаждения для HgTe (кривая 1) и для Te (кривая 2) при давлении ртути 10^{-3} Торр и скорости осаждения 1 мкм/ч. С понижением температуры ниже некоторого критического уровня (T_1) оказывается возможной кристаллизация теллура, тогда как кристаллизация

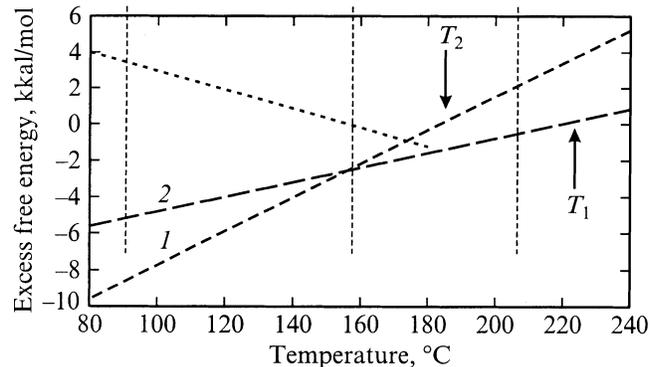


Рис. 2. Температурная зависимость пересыщения: 1 — для HgTe (осаждение возможно при $T < T_2$); 2 — для теллура (осаждение возможно при $T < T_1$).

теллурида ртути еще невозможна. С дальнейшим понижением температуры (ниже T_2) образование кристаллического теллурида ртути оказывается термодинамически возможным, но возможность осаждения элементарного теллура также сохраняется. Таким образом, если образование фазы HgTe не встречает кинетических препятствий, то вероятность образования фазы элементарного теллура понижается. Если же кристаллизация HgTe затрудняется, то вероятность образования элементарного теллура возрастает.

В таких условиях образование той или иной фазы зависит от кинетики соответствующего процесса кристаллизации и неоптимальный выбор условий выращивания приведет к необратимому ухудшению структуры пленки КРТ в процессе выращивания. Действительно, в соответствии с экспериментальными результатами при осаждении пленок возможно постепенное ухудшение структуры пленок по мере увеличения времени роста или толщины выращенной пленки. На рис. 3 схематически показаны основные возможные процессы, происходящие на поверхности с участием теллура. Попадающие на поверхность молекулы теллура могут участвовать в одном из двух процессов: диссоциации молекул и кристаллизации совершенной пленки КРТ, или кристаллизации теллура в виде самостоятельной фазы, когда процесс диссоциации не успевает произойти. В последнем случае образование фазы теллура на поверхности нарушает кристаллический рост КРТ и приводит к лавинообразному размножению дефектов, так как, согласно вышесказанному, затруднения в кристаллизации КРТ в дефектных местах повышают вероятность образования элементарного теллура. Процесс выращивания пленки КРТ требует прецизионного поддержания условий роста и высокого качества поверхности буферного слоя. При неоптимальных условиях роста — недостаток или избыток ртути, исходная неоднородность поверхности подложки (рельеф или наличие большой плотности дефектов, которые могут быть связаны между собой) — существуют возможности необратимого ухудшения поверхности и структуры КРТ при МЛЭ.

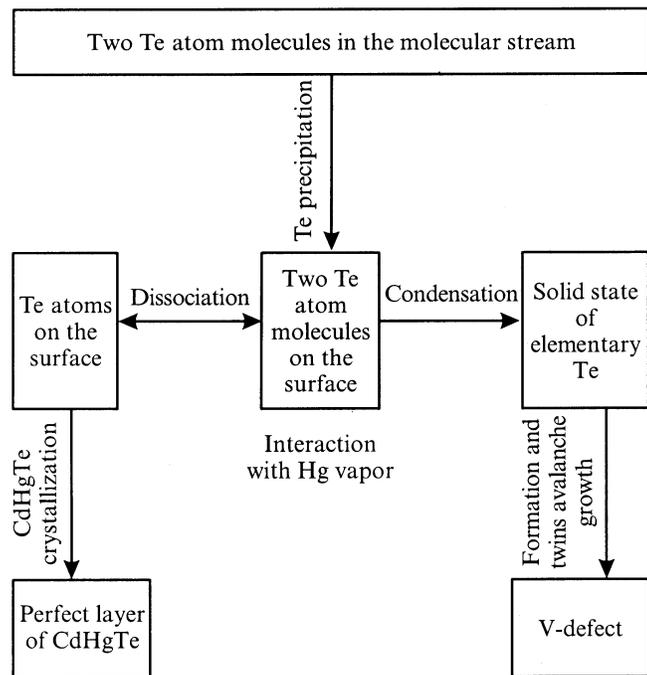


Рис. 3. Схема процессов с участием теллура, происходящих на поверхности при росте КРТ.

Проведенные оценочные расчеты теллура показали, что диссоциация двухатомной молекулы теллура будет энергетически выгодна у ступени. Из расчета следует, что при удачной конфигурации ступени диссоциация может сопровождаться выигрышем энергии в 10 ккал/моль, в то время как на сингулярной поверхности энергия распада молекулы теллура составляет ~ 30 ккал/моль.

Проведенное рассмотрение позволяет предложить надежный способ облегчения диссоциации молекул теллура — использование подложек, отклоненных от сингулярных ориентаций.

Дефектная структура пленок исследовалась с помощью оптической микроскопии и ПЭМ [25]. Отчетливо видны V-образные дефекты, размер которых увеличивается по мере удаления от перехода пленка–подложка. Область внутри содержит поликристаллические зерна, причем размер зерен уменьшается при приближении к поверхности. В зернах наблюдается интенсивное двойникование по плоскостям (111), о чем свидетельствует наличие двойниковых рефлексов на картине микродифракции. Макродефекты ограничены двойниковыми ламелями по наклонным (111) плоскостям. Начальной стадией формирования V-образного дефекта являются, по-видимому, сложные дефекты — кластеры элементарного теллура или соединений теллура. При достаточной плотности теллуридных кластеров и толщине пленки происходит коалесценция рядом расположенных V-образных дефектов с образованием поликристаллической пленки КРТ.

Возможности включения сверхстехиометрического теллура при выращивании пленок КРТ и выяснение связи этого процесса с плотностью V-дефектов были

проверены экспериментально. Измерения состава пленок КРТ проводились на рентгеновском микроанализаторе SX50 фирмы CAMEBAX и показали избыточное содержание теллура в пленках как теллурида ртути, так и КРТ [24]. Найдено, что с увеличением плотности дефектов увеличивается концентрация сверхстехиометрического теллура. На участках пленки без дефектов состав близок к стехиометрическому. В областях с высокой плотностью V-дефектов имеет место избыток теллура, достигающего до 3%. Ширина области гомогенности КРТ не превышает 0.01%. Следовательно, избыточный теллур присутствует в виде выделений второй фазы.

Сравнение плотности V-дефектов на подложках с различной ориентацией выявляет область ориентаций вблизи плоскости (130), на которых при использовавшихся условиях (температура образца, давление паров теллура и ртути) плотность дефектов минимальна. Пленки выращивались в условиях, отклоненных от оптимальных. При этих условиях рост на плоскостях (111)В, (112)В, (110) сопровождается образованием высокой плотности (10^6 см^{-2} и выше) V-дефектов.

Оптимизация условий выращивания позволяет понизить плотность V-дефектов в пленках КРТ на всех ориентациях, но минимальная плотность (10^2 см^{-2}) [24] достигается на подложках ориентации (103).

Экспериментально установлено, что преимущественное зарождение V-дефектов происходит вблизи границы пленки с буферным слоем. Это может быть обусловлено образовавшимися в буферном слое микродвойниками, а также особенностями начальных стадий роста пленки КРТ. Как было установлено, на начальных стадиях роста вследствие несоответствия микрорельефа поверхности условиям роста происходит переогранка, которая вызывает пониженную скорость роста и усложнение рельефа, приводящего к повышенной вероятности образования двойников.

5. Характеристики гетероэпитаксиальных структур КРТ, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках из GaAs

Изготовление гетероэпитаксиальных структур КРТ на подложках из арсенида галлия методом МЛЭ обязательно включает последовательное выращивание буферных слоев CdZnTe и пленок КРТ. Обычно толщина буферных слоев 5–10 мкм. Толщина слоев КРТ составляет 5–15 мкм и зависит от конструкции ИК ФП.

Распределение состава по площади пленок, выращенных на подложках GaAs диаметром 76.2 мм, измеренное по спектрам пропускания на фурье-спектрометре фирмы Bruker, представлено на рис. 4. Получены следующие характеристики распределения состава: среднее значение $X_{\text{CdTe}} = 0.20171$, стандартное отклонение $\Delta X = 0.000164$, относительное отклонение $\Delta X/X = \pm 0.654\%$. Такое значение однородности

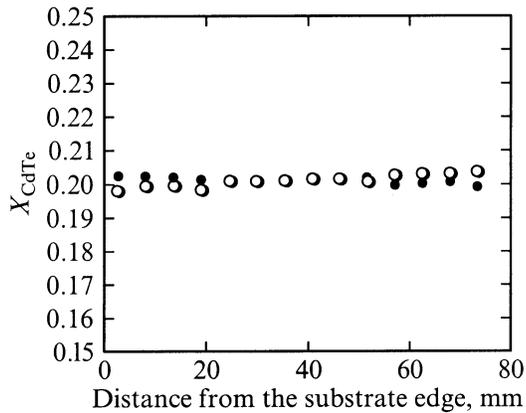


Рис. 4. Однородность состава пленки КРТ на подложке GaAs диаметром 76.2 мм по двум взаимно перпендикулярным диаметрам.

на ГЭС диаметром 76.2 мм сравнимо с лучшими зарубежными данными, полученными с вращением подложки [26].

Благодаря непрерывному эллипсометрическому контролю *in situ* в процессе выращивания слои КРТ могут иметь заданный профиль состава по толщине, например, рабочий слой постоянного состава и варизонные слои. На рис. 5 показано изменение состава по толщине типичной ГЭС МЛЭ КРТ с варизонными слоями, измеренное эллипсометром в процессе выращивания. Варизонные слои с повышенным содержанием CdTe могут быть использованы для пассивации поверхности [27]. Увеличение ширины запрещенной зоны на гетерограницах и поверхности пленки КРТ создает встроенные поля, оттесняющие неравновесные носители от поверхностей с повышенной скоростью рекомбинации. Таким образом

можно увеличивать эффективное время жизни неравновесных носителей [28].

После выращивания пленки имеют *n*-тип проводимости. Концентрации носителей в пленках *n*-типа лежат в интервале $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при подвижностях $(5 - 15) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для $X_{\text{CdTe}} = 0.2 - 0.22$. Подвижность для состава $X_{\text{CdTe}} = 0.158$ достигает величины $7.1 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при температуре 77 К и сравнима с подвижностью в лучшем объемном материале.

Исследование однородности электрофизических свойств выращенных слоев методом магнитолевой зависимости и применение обработки результатов измерений, учитывающей возможность одновременного присутствия разных типов носителей, подтверждают, что МЛЭ позволяет получать КРТ с высокой однородностью.

Одним из важнейших параметров материалов, используемых для изготовления фотоприемных устройств, является время жизни фотовозбужденных носителей заряда, величина которого в значительной степени определяется наличием в пленках центров рекомбинации. Слои КРТ с варизонными слоями при 77 К имеют рекордно высокие времена жизни неосновных носителей для материала, выращенного на подложках из GaAs. Температурная зависимость времени жизни неосновных носителей в пленке с $X = 0.22$ показана на рис. 6. После стравливания верхнего варизонного слоя время релаксации неравновесных носителей при температуре 77 К уменьшается в 4–5 раз, что свидетельствует о положительном влиянии варизонных слоев. По времени жизни выращенные структуры превосходят аналогичные, описанные в литературе [29]. Следует отметить, что концентрация носителей в структурах КРТ с широкозонными слоями на границах не отличается от структур без варизонных слоев. Возможно, дислокации не так сильно влияют на время жизни, как это считается [30].

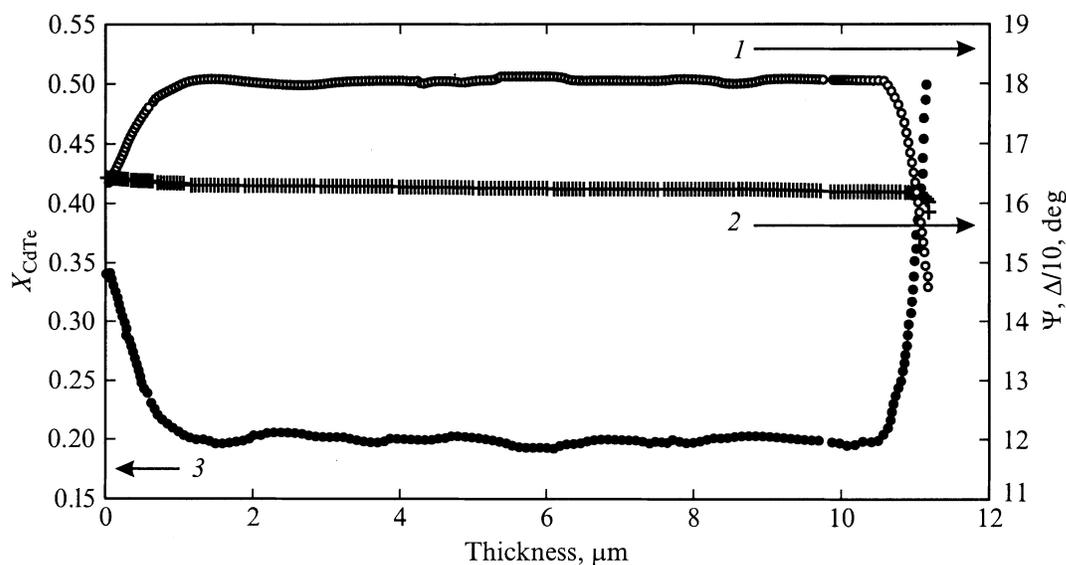


Рис. 5. Результаты эллипсометрических измерений *in situ* по толщине пленки КРТ: 1 и 2 — значения эллипсометрических углов ψ и Δ соответственно, 3 — профиль состава.

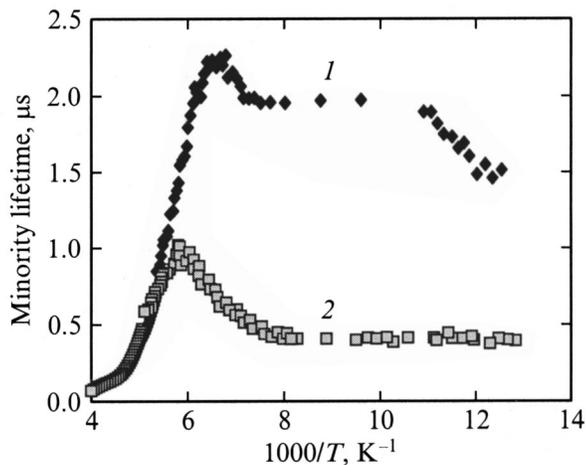


Рис. 6. Температурная зависимость времени жизни неосновных носителей в ГЭС КРТ МЛЭ для состава $X_{\text{CdTe}} \cong 0.22$: 1 — с варизонными слоями, 2 — после удаления верхнего варизонного слоя с помощью химического травления.

Пленки n -типа переводятся в p -тип проводимости с концентрацией дырок $(0.5-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $300-600 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при температуре отжига 230°C , температуре ртути 30°C и продолжительности отжига 20 ч. Для термообработок использовались ампулы, заполненные газом (водородом или гелием). Зависимости результатов отжига от вида газа замечено не было. Ампула помещалась в двухзонную печь. Одна зона предназначалась для нагрева резервуара с ртутью, а вторая — для нагрева образца. Переход к p -типу проводимости является обратимым, отжиг при 230°C и температуре ртути выше 180°C вновь дает n -тип проводимости.

Совокупность экспериментальных фактов по влиянию условий отжига на свойства пленок КРТ позволяет предположить присутствие в пленках КРТ при использовании подложек GaAs 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. Оценочные расчеты равновесных концентраций донорных центров, вводимых как собственными точечными дефектами, так и наиболее вероятными примесями, показывают, что в условиях МЛЭ равновесные концентрации донорных центров не превышают уровень $10^7-10^{10} \text{ см}^{-3}$. Модель неравновесного растворения дефектов в КРТ с учетом отклонения от равновесия предсказывает повышение концентрации антиструктурного теллура до значений $10^{14}-10^{15} \text{ см}^{-3}$. С повышением температуры выращивания и содержания CdTe в твердом растворе концентрация

антиструктурного теллура уменьшается в отличие от равновесного расчета.

Из выращенных ГЭС КРТ МЛЭ изготовлены фоторезисторы и фотодиоды (одиночные и линейчатые), матрицы форматом до 256×256 элементов, обладающие чувствительностью в спектральных диапазонах 3–5 и 8–14 мкм, работающие при температурах 200 К и жидкого азота с фотоэлектрическими параметрами, ограниченными фоновым излучением [31–33].

6. Заключение

Молекулярно-лучевая эпитаксия — наиболее перспективный метод приготовления структур на основе КРТ. Этот метод позволяет при массовом производстве на подложках из GaAs и Si снизить стоимость КРТ, что является необходимым условием широкого применения инфракрасных сенсоров. Метод обладает практически неограниченными возможностями совершенствования инфракрасных сенсоров и дает возможность приготовления структур для новых классов приборов.

Исследованиями механизмов роста и образования дефектов в пленках соединений A^2B^6 , выращенных методом МЛЭ на подложках GaAs, установлена возможность образования неупорядоченной фазы на начальных стадиях роста и интенсивного двойникования на гетерогранице. Разработаны методы подавления процессов разупорядочения на начальных стадиях гетероэпитаксии на основе развитых представлений о формировании промежуточных соединений на гетерогранице, что открывает путь решения проблемы создания высокосовершенных гетероэпитаксиальных структур при гетероэпитаксии неизоэлектронных полупроводниковых соединений.

Низкая скорость диссоциации и малая упругость паров теллура при низких температурах выращивания, свойственных молекулярно-лучевой эпитаксии, может приводить к интенсивному образованию дефектов. Выбор ориентации подложки и условий выращивания позволяет повысить вероятность образования фазы кристаллического КРТ по сравнению с фазой элементарного теллура и подавить образование прорастающих дефектов (V-дефектов).

К этой проблеме непосредственно примыкает проблема установления связи между условиями выращивания и электрофизическими свойствами гетероэпитаксиальных слоев КРТ, так как собственные точечные дефекты в КРТ являются электрически активными и концентрация их непосредственно связана с условиями выращивания. Использование физико-химических представлений о механизмах формирования дефектов структуры и природе электрически активных примесей создает основу для управления электрофизическими параметрами гетероэпитаксиальных слоев КРТ.

Создано оборудование для молекулярно-лучевой эпитаксии КРТ, обеспечивающее приготовление структур с высокой однородностью состава по площади (градиент

состава не превышает 0.001 см^{-1}) на подложках диаметром 76.2 мм при непрерывном контроле состава в процессе выращивания с точностью не хуже $\Delta X_{\text{CdTe}} \leq 0.005$. Последовательное использование эллипсометрии, не оказывающей воздействия на поверхностные процессы, для мониторинга критических технологических процессов повышает воспроизводимость технологического процесса и открывает путь для автоматизации выращивания гетероэпитаксиальных слоев КРТ методом молекулярно-лучевой эпитаксии с контролем качества слоев в процессе выращивания в реальном масштабе времени.

С использованием разработанной технологии молекулярно-лучевой эпитаксии выращены гетероэпитаксиальные слои КРТ на GaAs с низкой концентрацией носителей (концентрация электронов проводимости $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 77 К). Времена жизни неосновных носителей в гетероэпитаксиальных слоях КРТ на подложках из GaAs с варизонными слоями (с большей шириной запрещенной зоны на гетерогранице пленка-подложка и у поверхности пленки КРТ) составляют 1–3 нс (для $X_{\text{CdTe}} = 0.2 - 0.22$ при 77 К).

Уровень технологии и оборудование дают практически неограниченные возможности модифицирования параметров по толщине слоя КРТ и создают основу для разработки новых поколений фотоприемных устройств.

Авторы выносят благодарности за помощь в работе А.П. Анциферову, Л.Д. Бурдиной, О.И. Малышеву, А.С. Мардежову, Д.Н. Придачину и В.А. Швецу.

Список литературы

- [1] O.K. Wu. *Proc. SPIE*, **2021**, 79 (1993).
- [2] A. Kawahara, A. Ajisawa, K. Myamoto, M. Kanzaki, T. Sasaki, M. Tomono, N. Oda, T. Shima, Y. Sekihara. *Proc. SPIE*, **2552**, 411 (1995).
- [3] T.J. deLyon, R.D. Ravajal, J.A. Vigil, J.E. Jensen, O.K. Wu, C.A. Cockrum, S.M. Johnson, G.M. Venzor, S.L. Baily, M.D. Kosai, W.L. Ahlgren, M.S. Smith. *J. Electron. Mater.*, **27**, 550 (1999).
- [4] D.M. Jamba, J.E. Jensen, P.D. Brewer, J.A. Wilson, E.A. Patten, J.T. Caulfield, P.M. Goetz. *J. Electron. Mater.*, **27**, 747 (1998).
- [5] В.А. Зубков, В.В. Калинин, В.Д. Кузьмин, Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий, С.И. Стенин. *Поверхность*, № 9, 45 (1991).
- [6] J.W. Matthews. *J. Vac. Sci. and Technol.*, **12**, 126 (1975).
- [7] Ю.Г. Сидоров, Е.М. Труханов. *Поверхность*, № 6, 106 (1992).
- [8] С.А. Дворецкий, В.И. Бударных, А.К. Гутаковский, В.Ю. Карасев, Н.А. Киселев, И.В. Сабина, Ю.Г. Сидоров, С.И. Стенин. *ДАН*, **304**, 604 (1989).
- [9] I.V. Sabinina, A.K. Gutakovsky, V.D. Kuzmin, Yu.G. Sidorov. *Phys. St. Sol. (a)*, **126**, 181 (1991).
- [10] A. Krost, W. Richter, D.R.T. Zahn, K. Hingerl, H. Sitter. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1981 (1990).
- [11] T. Scimeca, Y. Watanabe, F. Maeda. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1667 (1993).
- [12] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Л., Изд-во ЛГУ, 1963).

- [13] М.В. Якушев, Ю.Г. Сидоров, Л.В. Соколов. *Поверхность*, № 10, 35 (1996).
- [14] В.Г. Кеслер, М.В. Якушев, Л.М. Логвинский, Ю.Г. Сидоров. *Поверхность*, № 2, 58 (1997).
- [15] Yu.G. Sidorov, M.V. Yakushev, D.N. Pridachin, V.S. Varavin, L.D. Burdina. *Thin Sol. Films*, **367**, 203 (2000).
- [16] Yu.G. Sidorov, S.A. Dvoretzky, M.V. Yakushev, N.N. Mikhailov, V.S. Varavin, V.I. Liberman. *Thin Sol. Films*, **306**, 253 (1997).
- [17] Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, М.В. Якушев, В.С. Варавин, А.П. Анциферов. *Опт. журн.*, **67**, 39 (2000).
- [18] К.К. Свиташев, В.А. Швец, А.С. Мардежов, С.А. Дворецкий, Ю.Г. Сидоров, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, С.И. Чикичев, Д.Н. Придачин. *Автометрия*, № 4, 100 (1996).
- [19] А.С. Мардежов, Н.Н. Михайлов, В.А. Швец. *Поверхность*, № 12, 92 (1990).
- [20] К.К. Svitashov, S.A. Dvoretzky, Yu.G. Sidorov, V.A. Shvetz, A.S. Mardeshov, I.E. Nis, V.S. Varavin, V.I. Liberman, V.G. Remesnik. *Cryst. Res. Technol.*, **29**, 931 (1994).
- [21] К.К. Свиташев, В.А. Швец, А.С. Мардежов, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин. *ЖТФ*, **65**, 110 (1995).
- [22] С.А. Дворецкий, С.А. Дулин, Н.Н. Михайлов, С.В. Рыхлицкий, Ю.Г. Сидоров. Патент на изобретение N 2149366 от 20.05.2000.
- [23] V.S. Varavin, S.A. Dvoretzky, V.I. Liberman, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov. *Thin Sol. Films*, **267**, 121 (1995).
- [24] V.S. Varavin, S.A. Dvoretzky, V.I. Liberman, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov. *J. Cryst. Growth*, **159**, 1161 (1996).
- [25] I.V. Sabinina, A.K. Gutakovsky, Yu.G. Sidorov, S.A. Dvoretzky, V.D. Kuzmin. *J. Cryst. Growth*, **117**, 238 (1992).
- [26] P.S. Wijewarnasuriya, M. Zandian, D.D. Edwall, W.V. McLevige, C.A. Chen, J.G. Pasko, G. Hildebrandt, A.C. Chen, J.M. Arias, A.I. D'Souza, S. Rujirawat, S. Sivananthan. *J. Electron. Mater.*, **27**, 546 (1998).
- [27] R.K. Bhan, V. Dhar, P.K. Chaudhury. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2453 (1996).
- [28] А.В. Войцеховский, Ю.А. Денисов, А.П. Коханенко, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, В.И. Либман, Н.Н. Михайлов. *Автометрия*, № 4, 51 (1996).
- [29] J.M. Arias, J.G. Pasko, M. Zandian, J. Bajaj, L.I. Kozlowski, R.E. DeWames, W.E. Tennant. *Proc. SPIE*, **2228**, 210 (1994).
- [30] J.M. Arias, M. Zandian, S.H. Shin, J.G. Pasko, G.M. Williams, L.O. Bubulac, R.E. DeWames, W.E. Tennant. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1646 (1991).
- [31] Е.В. Сусов, Ю.Г. Сидоров, В.Н. Северцев, А.А. Комов, Г.В. Чеканова, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин, Н.Н. Михайлов, Л.И. Дьяконов. *Автометрия*, № 4, 40 (1996).
- [32] В.Н. Северцев, Е.В. Сусов, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов, Г.В. Чеканова. *Автометрия*, № 4, 21 (1998).
- [33] В.Н. Овсяк, Ю.Г. Сидоров, В.В. Васильев, В.В. Шашкин. *Прикл. физика*, № 5, 58 (2000).

Редактор Н.М. Колчанова

Molecular beam epitaxy of mercury cadmium telluride solid solution on «alternative» substrates

Yu.G. Sidorov, S.A. Dvoretzky, V.S. Varavin,
N.N. Mikhailov, M.V. Yakushev, I.V. Sabinina

Institute of Semiconductor Physics Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Study of growth processes of heteroepitaxial structures (HS) mercury cadmium telluride (MCT) solid solutions on GaAs and Si "alternative" substrates by molecular beam epitaxy (MBE) was carried out.

Growth of CdZnTe on atomically clean singular and vicinal GaAs surfaces and that of MCT on CdZnTe/GaAs substrates were investigated. ZnTe single crystal films on Si substrate were grown. The methods of reducing the defect densities of CdZnTe/GaAs and HS MCT were developed.

The MBE equipment was created for the growth of MCT HS with the content uniformity over the area of a large diameter substrate under MCT composition control *in situ*.

High quality HS's MCT on GaAs substrates were grown.