

УДК 621.315.592

ДЕТЕКТОРИ ІЧ-ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ CdHgTe

В. Писаревський, Г. Шевченко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна.
pysarevsky@electronics.wupr.lviv.ua*

З використанням методу парофазної епітаксії розроблено технологію отримання епітаксійних шарів CdHgTe, придатних для виготовлення детекторів ІЧ-випромінювання. Розглянуто технологічні аспекти формування властивостей епітаксійних шарів *n*- та *p*-типу провідності шляхом їхньої термообробки, легування та травлення у ВЧ-плазмі. Досліджено особливості пасивування поверхні CdHgTe. Розроблено технологію виготовлення багатоелементних фоточутливих структур фоторезистивного та фотодіодного типів. Досліджено параметри виготовлених дослідних зразків фотоприймальних структур.

Ключові слова: парафазна епітаксія, тверді розчини, фоточутливий елемент, дифузія, виявна здатність.

Тверді розчини CdHgTe (КРТ) – найбільш використовуваний напів-провідниковий матеріал зі змінною шириною забороненої зони для створення ІЧ-детекторів на спектральному діапазоні 1 – 15 мкм. Для виготовлення фотоприймальних структур з високою чутливістю необхідний якісний напівпровідниковий матеріал з низькою концентрацією дефектів, високою однорідністю та стабільністю параметрів. Ріст об'ємних кристалів КРТ – надзвичайно дорогий процес, який не забезпечує отримання пластин значної площі для виготовлення багатоелементних детекторів випромінювань [1]. Епітаксійні методи росту КРТ порівняно з об'ємними методами дають змогу отримувати шари великої площі та створювати фоточутливі структури зі складним профілем ширини забороненої зони. Крім того, можна отримувати шари заданої товщини для фоторезистивних детекторів без додаткової механічної та хімічної обробки. За всіх методів епітаксії ріст КРТ відбувається переважно на підкладки CdTe орієнтації (111) та (100). Найефективнішим методом росту є молекулярно-променева епітаксія, яка забезпечує проведення технологічних процесів за низьких температур (~ 200 °С) та відкриває можливість росту шарів на альтернативні підкладки (GaAs, Si, Al₂O₃ та ін.). Однак складність та дороговизна технологічного обладнання обмежує використання цього методу.

Нижче наведено результати дослідження розроблених детекторів ІЧ випромінювання на основі епітаксійних шарів КРТ, які вирощені методом парофазної епітаксії. В основі цього методу є двостадійний квазірівноважний процес, суть якого полягає в перенесенні речовини з джерела HgTe на підкладку CdTe та утворення епітаксійного шару з

низьким вмістом кадмію на поверхні й подальше формування необхідного складу КРТ внаслідок взаємної дифузії атомів між підкладкою і нарощуваним шаром. Процес взаємної дифузії атомів ртуті та кадмію в разі епітаксії КРТ цим методом найважливіший для одержання необхідного складу твердого розчину на поверхні шару та напівпровідникового матеріалу з заданим градієнтом ширини забороненої зони в об'ємі [2]. Позитивною характеристикою застосованого методу є проведення всіх технологічних операцій у вакуумованих кварцових ампулах, що забезпечує відсутність забруднення навколишнього середовища та проведення післяростової термообробки нарощених шарів без їхнього перевантаження. З використанням модернізованого методу випаровування – конденсації – дифузії (ВКД) [3] отримано епітаксійні шари КРТ p -типу провідності різного складу товщиною до 100 мкм [4]. Застосування методу ВКД дало змогу одержати епітаксійні шари високої структурної досконалості, придатні для виготовлення фоточутливих елементів без додаткової обробки (р. 1).

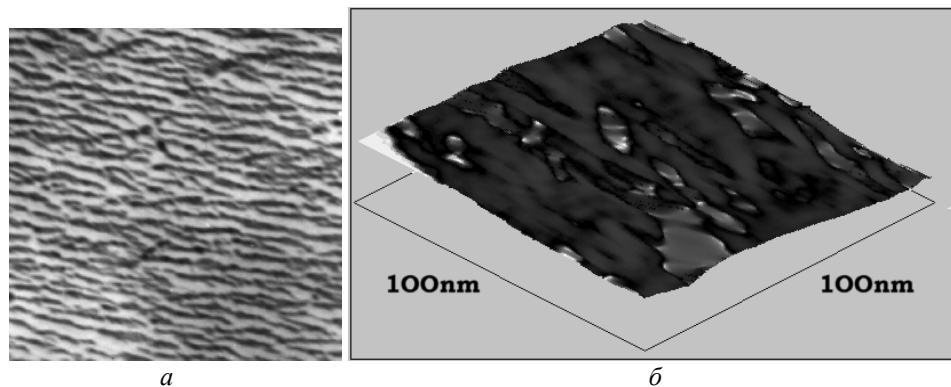


Рис. 1. Топографічна картина поверхні епітаксійного шару КРТ, вирощеного методом ВКД: а – оптичне збільшення 10 000, б – СТМ зображення шару.

Аналіз різних чинників, які визначають параметри фотодетекторів на основі КРТ засвідчує, що, крім високої структурної досконалості, важливим є домінуючий механізм рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в об'ємі та на поверхні напівпровідника. Процеси рекомбінації в об'ємі визначені параметрами домішкових центрів. Порівняно з об'ємом фоточутливого матеріалу його поверхня має вищу дефектність, ступінь загину зон, флуктуацію стехіометрії та високу чутливість до впливу навколишньої атмосфери.

Для оптимізації впливу перелічених чинників застосовано низку технологічних методик: легування епітаксійних шарів у процесі росту індієм та арсеном, післяростова термообробка і травлення КРТ в ВЧ-ртутній плазмі. Важливим аспектом застосованої методики є те, що травлення відбувається йонами одного з компонентів твердого розчину – ртуттю. Їхня взаємодія з ртутними дефектами матеріалу приводить, у разі підбору технологічних режимів процесу, до поліпшення структури епітаксійних шарів. У матеріалі n -типу підчас травлення в ртутній плазмі спостерігали незначне зростання концентрації носіїв заряду, однак суттєво збільшувались часи їхнього життя (до 10^{-5} с при 77 К для $x \approx 0,3$). Метод ВЧ-травлення застосований і для інверсії типу провідності матеріалу p -типу та розділення фоточутливих елементів детектувальних структур [5]. Легування епітаксійних шарів у процесі росту забезпечило отримання матеріалу з необхідною концен-

трацією носіїв заряду. Як джерело контрольованих домішок використовували леговані підкладки CdTe або імплантацію легувальної домішки на поверхневий шар підкладки.

У разі виготовлення ІЧ-детекторів резистивного типу післяростова термообробка в парах ртуті за контрольованого тиску давала змогу одержати шари *n*-типу провідності з концентрацією електронів, яку визначала наявність неконтрольованих домішок ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$). З метою одержання матеріалу *n*-типу із заданою стабільною концентрацією носіїв заряду застосовували легування епітаксійних шарів в процесі їх росту індієм. Розроблена технологія давала змогу одержувати епітаксійні шари з концентрацією електронів $10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Оскільки матеріал *n*-типу провідності з концентрацією носіїв $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ є основним для створення фоторезистивних детекторів, то головна проблема – досягнення максимальної рухливості електронів та їх часу життя (τ). Легування індієм за рівня $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ призводить до виникнення центрів Шоклі-Ріда в забороненій зоні напівпровідника, що призводить до зниження перелічених параметрів, а за низьких рівнів легування ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) дає змогу одержати епітаксійні шари з електрофізичними параметрами, близькими до параметрів нелегованих шарів. На підставі комплексних досліджень електрофізичних та фотоелектричних властивостей епітаксійних шарів оптимізовано технологічні режими для одержання резистивного матеріалу з параметрами, який забезпечив можливість створення ІЧ детекторів з чутливістю, близькою до фонового обмеження при 77 К.

Необхідність розробки нових підходів у легуванні КРТ акцепторними домішками зумовлена особливістю вирощування тонких епітаксійних шарів і специфікою конфігурації фотоприймальних структур, для яких вирощували напівпровідниковий матеріал. Наприклад, для традиційних фотодіодів оптимальним є акцепторне легування на рівні 10^{16} см^{-3} , а для *p*+ - *n* - і *p* - *n*⁻ - переходів – $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для високотемпературних ІЧ фоторезисторів необхідна концентрація акцепторів порядку 10^{15} см^{-3} .

Матеріали *p*-типу провідності отримували легуванням епітаксійних шарів у процесі їхнього росту арсеном. Проведені дослідження засвідчили ефективність легування арсеном з можливістю досягнення високих концентрацій ($10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) та однорідності одержаних шарів, зумовленої низьким коефіцієнтом дифузії арсену в КРТ [6].

Дослідження кінетики фотопровідності в цих шарах засвідчили, що електрично активний арсен є акцептором з енергією, яку добре описує емпірична формула

$$E_a [\text{meV}] = 42x + 1,36 - 1,4 \cdot 10^{-5} N_A^{-1/3}$$

для концентрації домішки N_A в діапазоні $2 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та складів $0,22 < x < 0,50$.

Залежно від умов одержання легованих епітаксійних шарів і концентрації арсену в різних зразках домінують різні механізми рекомбінації носіїв заряду. Дослідження залежності часів життя нерівноважних носіїв заряду від концентрації легувальної домішки засвідчили можливість керованого одержання матеріалу з високими значеннями τ в різних температурних діапазонах – як за кімнатної температури, так і при 77 К [7].

Повна інтерпретація одержаних результатів не тільки ускладнена відмінністю в структурній досконалості та електрофізичних властивостях одержаних епітаксійних шарів КРТ за різних методів легування, а суттєво залежить від механізмів входження в кристалічну ґратку КРТ атомів легувальної домішки та стану поверхні.

Захист поверхні напівпровідника в процесі створення приладу має декілька аспектів, а саме: захист границі *p*-*n*-переходу і всієї поверхні напівпровідника, локальний захист поверхні під час проведення дифузійних процесів для створення *p*-*n*-переходів, діелектричні шари під контактні площадки, пасивувальне покриття поверхні готового приладу, просвітлювальні покриття та ін.

Захисні покриття повинні мати відповідні властивості: добру адгезію до поверхні напівпровідника, якісну межу поділу між діелектриком і напівпровідником (низька концентрація поверхневих станів і вбудованого заряду), технологічність, стійкість у ході фотолітографічних процесів, відповідні оптичні властивості. Практично неможливо знайти єдине покриття, яке відповідало б усім вимогам.

Аналіз результатів проведених експериментів зі створення діелектричних захисних покриттів на основі сполук Al_2O_3 , YScO_3 , Si_3N_4 , ZnS методом височастотного магнетронного розпилення і термічного розпилення у вакуумі засвідчив, що для виготовлення фоточутливих структур на основі КРТ найліпше придатні плівки Al_2O_3 та ZnS , які мають широку область оптичного пропускання і високу діелектричну міцність (р. 2).

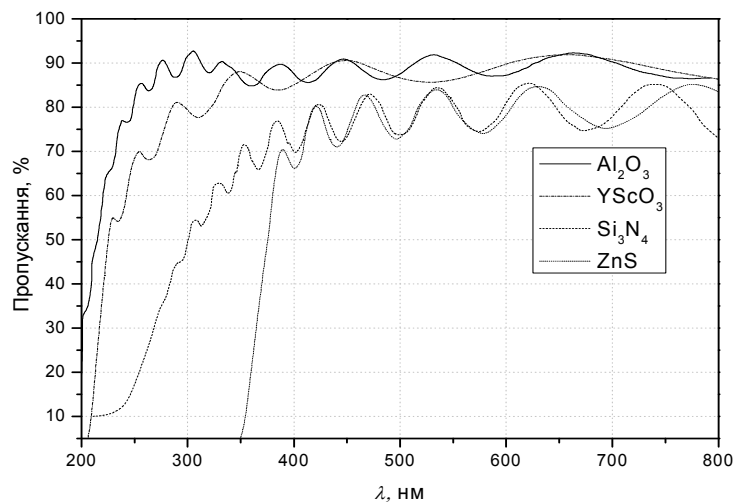


Рис. 2. Спектри пропускання напильних плівок Al_2O_3 , YScO_3 , Si_3N_4 , ZnS товщиною ~1 мкм.

Плівки ZnS використано для створення захисних та пасивувальних покриттів у ході виготовлення мезафотодіодних структур. У разі термічного напильнення вони добре покривають усі нерівності і перепади поверхневого рельєфу та дають змогу легко отримати необхідну товщину ~1 мкм і більше. У випадку термічного напильнення важко отримати напильнену плівку зі збереженням стехіометрії.

Рентгеноструктурні дослідження виявили високу структурну досконалість та стехіометрію плівок (див. р. 3). Інтенсивний рефлекс (002) на діаграмі підтверджує, що плівка вюрцитної структури з орієнтацією у напрямі (001).

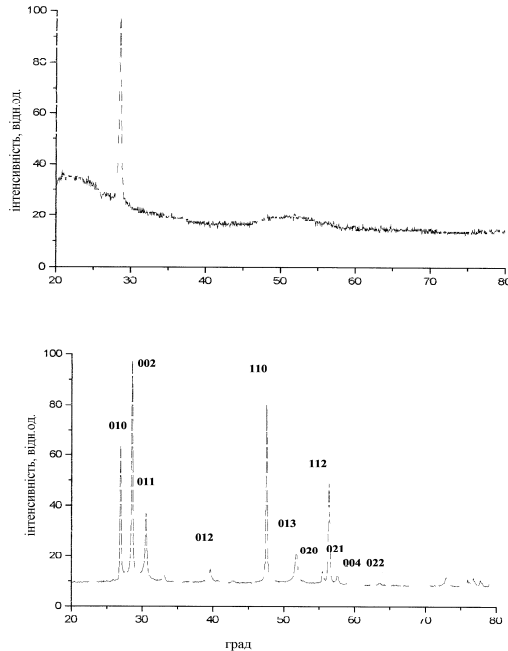


Рис. 3. Дифрактограми термічно напленої плівки ZnS товщиною $d = 1,0$ мкм та порошку ZnS.

На основі одержаного епітаксійного матеріалу з використанням стандартних методів фотолітографії розроблено дослідні зразки резистивних та діодних фоточутливих структур (р. 4 та р. 6). Залежно від необхідного спектрального діапазону використовували епітаксійні шари $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ різного складу:

- для спектрального діапазону 1,0–2,5 мкм $x \sim 0,5$;
- для спектрального діапазону 3,0–5,0 мкм $x \sim 0,3$;
- для спектрального діапазону 8,0–12,0 мкм $x \sim 0,22$.

Для фоторезистивних детекторів застосовували епітаксійні шари n -типу провідності товщиною 10–20 мкм, на поверхню яких наносили пасивувальне покриття на основі ZnS. Розміри фоточутливих елементів становили від 50×50 до 300×300 мкм. Виявна здатність цих структур значно залежить від робочої температури, що зумовлено температурною залежністю темного шуму, механізмів рекомбінації носіїв заряду та їхньої концентрації. При 77 К виявна здатність розроблених фоторезисторів була близькою до фонового обмеження.

Процес виготовлення ФЧЕ зводиться до таких основних етапів:

- контроль параметрів вихідного матеріалу;
- проведення фотолітографії;
- розділення окремих елементів;
- створення контактів;
- нанесення захисного шару;
- вимірювання параметрів ФЧЕ та монтування в металоскляному кріостаті.

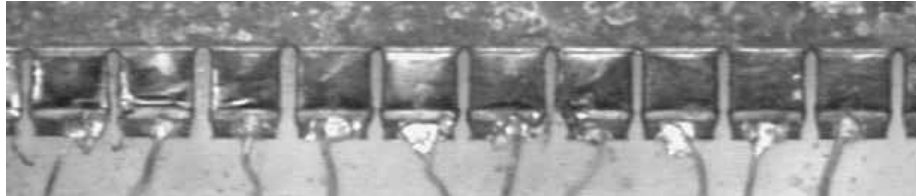


Рис. 4. Фрагмент виготовленого 20-елементного резистивного детектора ІЧ випромінювання з розпаяними контактами.

Типові параметри фотодетекторів, виготовлених згідно з описаною технологією:

- інтегральна виявна здатність $D^*_{\text{int}} = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$;
- вольтова чутливість $S = 2\,000 \text{ В/Вт}$;
- максимум спектральної характеристики $\lambda_m = 11 \text{ мкм}$;
- неоднорідність чутливості елементів не перевищує 20 %.

З використанням описаних вище фізико-технологічних підходів створено багатоелементні фотодіодні структури на основі епітаксійних шарів КРТ за допомогою дифузії арсену з легованого шару КРТ.

Розроблена методика дає змогу планаризувати структуру (перепад висот $\sim 0,5\text{--}1,0 \text{ мкм}$ за ширини "стілки" $1\text{--}5 \text{ мкм}$), що суттєво для проведення подальших операцій, зокрема, виведення контактних доріжок – значно підвищується надійність контакту, суттєво зменшуються напруження на краях структури. Крім того, підвищується надійність самої фотолітографії, оскільки в разі великого перепаду висот гострі ребра верхнього краю сходинки виявляються непокритими фоторезистом.

Наведена технологічна схема, зображена на р. 5, описує процес створення багатоелементних ФЧЕ на основі епітаксійних шарів КРТ з $x = 0,21$ та $n \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

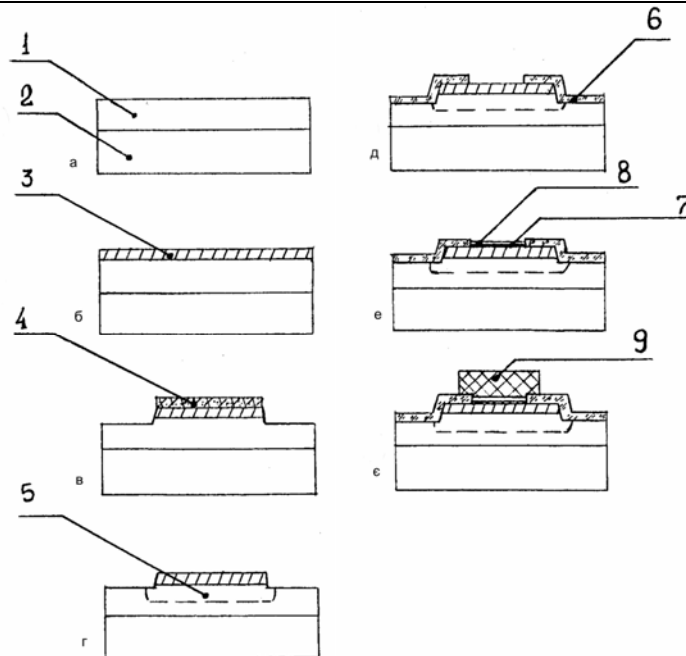
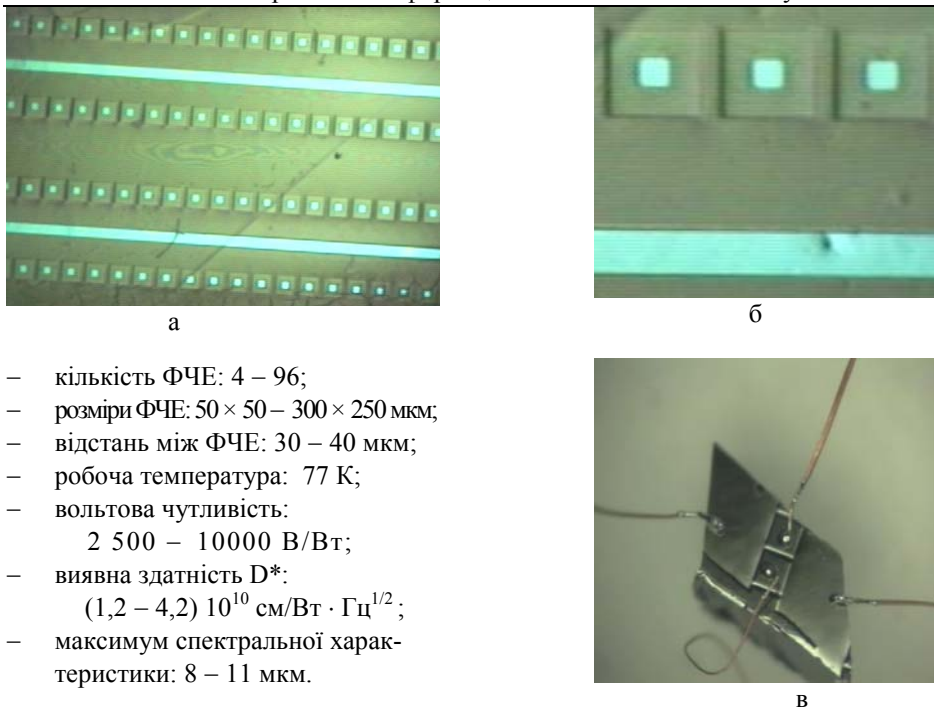


Рис. 5. Технологічна схема виготовлення планарних фотодіодних лінійок, отриманих з використанням легованого арсеном епітаксійного шару КРТ:

a – підготовка базового матеріалу – ріст епітаксійних шарів КРТ методом ВКД і їх низькотемпературний відпал, контроль електрофізичних параметрів матеріалу; *б* – осадження легованого As епітаксійного шару КРТ ($d=1-4$ мкм) ВЧ розпиленням у ртутній плазмі на всю поверхню пластини; *в* – фотолітографія по епітаксійному шару КРТ – створення мезаструктур та локальне введення дифузанта; *г* – дифузійний двостадійний відпал у парах ртуті ($T_1=400-550$ °С, $t_1=0.5-4$ год. та $T_2=300$ °С, $t_2=24-48$ год.) ; *д* – нанесення захисного покриття (Al_2O_3) магнетронним ВЧ розпиленням, відкривання контактних вікон в окислі за допомогою фотолітографії; *е* – формування контактних площадок (Cr-Ni); *є* – повторна фотолітографія – відкривання контактних вікон, електролітичне осадження In стовпчиків через вікна у фоторезисті.

1 – підкладка CdTe; *2* – епітаксійний шар КРТ; *3* – легований As епітаксійний шар КРТ, отриманий ВЧ розпиленням у ртутному пліючому розряді; *4* – фоторезист; *5* – *p*-область структури; *6* – захисна плівка окислу ($d=0,2-0,3$ мкм); *7* – плівка Cr ($d\sim 0,03$ мкм); *8* – плівка Ni ($d=0,1-0,2$ мкм); *9* – In стовпчик ($d=5-15$ мкм)



- кількість ФЧЕ: 4 – 96;
- розміри ФЧЕ: $50 \times 50 - 300 \times 250$ мкм;
- відстань між ФЧЕ: 30 – 40 мкм;
- робоча температура: 77 К;
- вольтова чутливість:
2 500 – 10000 В/Вт;
- виявна здатність D^* :
 $(1,2 - 4,2) 10^{10}$ см/Вт · Гц^{1/2};
- максимум спектральної характеристики: 8 – 11 мкм.

Рис. 6. Фрагменти багатоелементних фотовольтаїчних детекторів та їхні параметри.

Параметри фоторезистивних та фотовольтаїчних детекторів, виготовлених на основі епітаксійних шарів КРТ, що одержані методом парофазної епітаксії, сумірні з параметрами фотоприймальних пристроїв, створених на основі рідинно-фазової та молекулярно-променевої технологій.

1. *Рогальский А.* Инфракрасные детекторы; [пер. с англ. А.Войцеховского]. – Новосибирск: Наука, 2003. – 627с.
2. *Djuric Z.* Isothermal vapor-phase epitaxy of mercury-cadmium telluride (Hg,Cd)Te / Z. Djuric // J.Mat.Sci. — 1995. — Vol. 5. — P. 187–218.
3. *Savitsky V. G.* Preparation of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($0.1 < x < 0.5$) epitaxial layers by two-stage evaporation-condensation-diffusion method / V. G. Savitsky, O. P. Storchun // Thin Solid Films. — 1998. — Vol. 317. — P. 105–107.
4. *Писаревський В. К.* Особливості формування варізонних епітаксійних шарів CdHgTe / В. К. Писаревський, Б. С. Соколовський, М. І. Лозинська, О. П. Сторчун, Б. О. Сімків, Г. В. Шевченко // Нові технології. – 2010. – № 2 (28). – С. 117 – 121.
5. *Писаревський В. К.* Модифікація властивостей КРТ при плазмовому травленні / В.К. Писаревський, М. І. Лозинська, О. П. Сторчун, Б. О. Сімків, Г. В. Шевченко // Нові технології. – 2010. – № 1 (27). – С. 113 – 117.
6. *Vlasov A.* Controlled arsenic diffusion in epitaxial $Hg_{1-x}Cd_xTe$ layers in the evaporation-condensation-diffusion process / A.Vlasov, V.Pysarevsky, O.Storchun // Thin Solid Films.

7. Писаревский В.К. Фоточувствительные структуры на основе варизонных эпитаксиальных слоёв $Cd_xHg_{1-x}Te$ / В.К. Писаревский, Б.С. Соколовский, М.И. Лозинская, О.П. Сторчун, Б.А. Симкив, А.В. Шевченко // XXI Международная научно-техническая конференция по фотозлектронике и приборам ночного видения, 25-28 мая 2010 : тезисы докладов. – М., 2010. – С. 136–137.

IR DETECTORS ON THE BASIS OF CdHgTe EPITAXIAL LAYERS

V. Pysarevsky, A. Shevchenko

*Ivan Franko National University of L'viv,
Dragomanov Str. 50, UA – 79005 L'viv, Ukraine.
pysarevsky@electronics.wups.lviv.ua*

Using the method of vapour phase epitaxy it is developed the technology of obtaining CdHgTe epitaxial layers suitable for fabrication of IR detectors. Technological aspects of forming epitaxial layers of n- and p- type of conductivity by means of annealing, doping and etching in RF plasma are considered. Peculiarities of passivation of CdHgTe surface are studied. Technology of fabrication of multielement photosensitive structures of photoconductive and photodiode types is developed. It is investigated parameters of the obtained laboratory exemplars of photoreceiving devices.

Keywords: vapour phase epitaxy, solid solution, photosensitive element, diffusion, detectivity.

ДЕТЕКТОРЫ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ CdHgTe

В. Писаревский, А. Шевченко

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Драгоманова, 50, 79005, Львов, Украина.
pysarevsky@electronics.wups.lviv.ua*

С использованием метода парафазной эпитаксии разработано технологию получения эпитаксиальных слоев CdHgTe, пригодных для изготовления детекторов ИК-излучения. Рассмотрены технологические аспекты формирования свойств эпитаксиальных слоев n- и p-типа проводимости путем их термообработки, легирования и травления в ВЧ-плазме. Исследованы особенности пассивации поверхности CdHgTe. Разработано технологию изготовления многоэлементных фоторезистивных и фотодиодных структур. Исследованы параметры изготовленных опытных образцов фотодетекторов.

Ключевые слова: парафазная эпитаксия, твердые растворы, фоточувствительный элемент, диффузия, детектирующая способность.

Стаття надійшла до редколегії 14.06.2011

Прийнята до друку 21.06.2011