

На правах рукописи

Дорофеев Виталий Витальевич

Осаждение эпитаксиальных слоёв $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ из
паров ртути, диметилкадмия и алкильных
соединений теллура на подложках из арсенида
галлия

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2005 г.

Работа выполнена в Институте химии высокочистых веществ РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук

Моисеев Александр Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Федоров Валентин Александрович

доктор химических наук, профессор

Зломанов Владимир Павлович

Ведущая организация: Нижегородский государственный университет им.
Н. И. Лобачевского

Защита состоится "28" окт 2005 г. в 10 час

на заседании диссертационного совета Д 002.104.01 при Институте химии
высокочистых веществ РАН по адресу:

г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

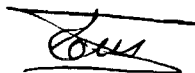
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
высокочистых веществ РАН

Автореферат разослан "26" сент 2005 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук



Гавришук Е. М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Тройной раствор $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ) в настоящее время является основным материалом для изготовления высокочувствительных и быстродействующих фотоприёмников для среднего (3-5 мкм) и дальнего (8-14 мкм) окон прозрачности атмосферы в ИК-области.

Для изготовления современных многоэлементных приборов наиболее перспективными считаются эпитаксиальные слои КРТ на гетероподложках. Основными методами их получения являются жидкофазная (ЖФЭ), молекулярно-лучевая (МЛЭ) эпитаксия и химическое осаждение из паров металлоорганических соединений (МОСVD). В методе ЖФЭ высокие температуры роста создают большие трудности с получением резких гетерограниц и многослойных структур, имеются ограничения при выборе материала подложек. Характерным недостатком ЖФЭ являются также частые случаи террасной морфологии поверхности слоев. Ограничением в распространении МЛЭ являются высокая стоимость и сложность оборудования и его обслуживания.

Достоинством МОСVD-метода осаждения КРТ является сочетание сравнительной простоты оборудования, низкой (менее 400 °C) рабочей температуры и возможности получения материала с высокими характеристиками и сложными профилями состава и легирования. Метод позволяет использовать гетероподложки большой площади (кремний, арсенид галлия, лейкосапфир), совмещать в одном цикле несколько операций и достаточно производителен.

В настоящее время наиболее распространённым вариантом МОСVD-метода получения слоёв КРТ является послойное осаждение бинарных соединений (CdTe и HgTe) с последующей гомогенизацией твёрдого раствора за счёт диффузии.

Ранее осаждение $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ чередованием слоёв HgTe и CdTe проводили из паров диэтилтеллура (ДЭТ), диметилкадмия (ДМК) и металлической ртути, однако заметное различие в термической устойчивости ДЭТ и ДМК создаёт значительные трудности проведения процесса при температурах ниже 400 °C, а при более высоких температурах ухудшаются характеристики гетероструктур. В последнее десятилетие чаще используют менее термически устойчивый диизопропилтеллур (ДИПТ), что позволяет снизить температуру роста и улучшить характеристики материала. В качестве подложек перспективным материалом является GaAs с нанесённым на него буферным слоем CdTe или $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$.

К настоящему времени МОСVD-метод получения слоёв КРТ позволяет изготавливать сложные приборные структуры, однако в публикациях технология осаждения освещена слабо. Приведённые в литературе данные по получению буферных слоёв CdTe , ZnTe и $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ на GaAs зачастую противоречивы, неясен механизм их роста и предпочтительность выбора в зависимости от кристаллографической ориентации GaAs. Отсутствует информация, относящаяся к условиям и законам нормального роста слоёв HgTe

из паров ртути и ДИПТ, условиям послеростового отжига МOCVD-эпислоёв КРТ.

Отечественными исследователями в открытой печати сообщается об изготовлении фотоприёмников на основе слоёв КРТ, полученных методами МЛЭ и ЖФЭ [1,2].

Целью данной работы была разработка МOCVD-методики получения гетероструктур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{GaAs}$ р-типа проводимости из паров $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ и Hg , пригодных для изготовления диодных матричных фотоприёмных устройств (МФПУ).

Объекты и методы исследований. Приведённые в работе результаты получены для слоёв ZnTe , CdTe , $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, HgTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, выращенных на подложках $\text{GaAs}(111)\text{B}$ и $\text{GaAs}(100)$. Слои ZnTe , CdTe и $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ на GaAs являются буферными слоями для последующей эпитаксии $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, а CdTe и HgTe – компонентами тройного раствора при послойном осаждении. Слои получали методом осаждения из паров металлоорганических соединений и ртути.

Скорость осаждения CdTe , ZnTe , CdZnTe , $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и HgTe измеряли гравиметрическим методом (погрешность не более 10-15 %), а CdTe , ZnTe и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, кроме того, по интерференции на ИК-спектрах пропускания пленок (погрешность не более 10-15 %). Ориентацию эпитаксиальных слоев и их кристаллическое совершенство, характеризующееся значением полуширины кривой качания (FWHM), определяли методом двухкристалльной рентгеновской дифракции.

Концентрацию и подвижность носителей заряда в слоях HgTe и КРТ определяли методом Ван-дер-Пау (погрешность не более 20 %).

Определение состава $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ проводили по коротковолновой границе на спектрах ИК-пропускания с погрешностью 1-2 %.

Определение состава $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ рентгеноспектральным микроанализом и исследование морфологии поверхности эпитаксиальных слоёв CdTe , ZnTe , $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и HgTe производили на растровом электронном микроскопе "SEM-515", оснащённом энергодисперсионным анализатором "EDAX-9900". Относительная случайная погрешность определения состава в зависимости от величин "x" и "y" изменялась в интервале 0,5-5% при локальности ~1 мкм.

Научная новизна.

-Изучено влияние температуры осаждения из паров $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ на скорость роста, морфологию поверхности и кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоёв ZnTe на подложках $\text{GaAs}(111)\text{B}$ и $\text{GaAs}(100)$. Показано, что по кристаллическому совершенству слой $\text{ZnTe}(111)\text{B}$ уступает слоям $\text{ZnTe}(100)$. Предложен механизм роста, включающий термораспад МОС до контакта с подложкой.

-Проведено исследование влияния толщины прослойки ZnTe на качество буферных слоёв $\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{GaAs}(111)\text{B}$ и $\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{GaAs}(100)$.

Установлено, что на подложках GaAs с ориентацией (111)В нанесение подслоя ZnTe ухудшает кристаллическое совершенство выращиваемых поверх него буферных слоёв CdTe, а на подложках GaAs(100) тонкий слой ZnTe (25-50 Å) улучшает как кристаллическое совершенство, так и морфологию поверхности слоёв CdTe.

-Изучено влияние температуры осаждения из паров $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ на скорость роста, состав и кристаллическое совершенство слоёв $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ на подложках из GaAs(111)В и GaAs(100). Все исследованные параметры слоёв заметно зависят от кристаллографической ориентации подложки, что указывает на существенную роль поверхностных стадий осаждения. Скорость роста твёрдого раствора $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ не является алгебраической суммой скоростей роста бинарных соединений в тех же условиях, что можно объяснить конкурирующей адсорбцией цинк- и кадмий-содержащих компонентов на поверхности. Слои $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)$ обладают лучшим кристаллическим совершенством, чем $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(111)\text{В}$.

-Изучена зависимость от парциального давления Hg скорости роста на подложках CdTe/GaAs и качества эпитаксиальных слоёв HgTe, полученных осаждением из паров ртути и $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$. Показано, что осаждение наиболее гладких слоёв с подвижностью электронов до $100\,000\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$ (77 К) происходит при давлении ртути 2 кПа, соответствующем максимальной скорости роста.

-Проведено сравнение различных соединений теллура - $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ при послойном росте КРТ. Применение менее термоустойчивого ДИПТ увеличивает среднюю скорость роста тройного раствора с 1-2 до 6-9 мкм/час, позволяет снизить температуру зоны прекрекинга и сблизить температурные условия роста подслоёв CdTe и HgTe.

-Определён режим послеростового отжига гетероструктур на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в потоке водорода в отсутствии паров ртути, позволяющий достигнуть подвижности дырок при 77 К в материале р-типа $300\text{-}500\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$ при их концентрации порядка 10^{16} см^{-3} .

Практическая значимость работы. Разработана методика химического осаждения из паров МОС и ртути эпитаксиальных слоёв $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на полуизолирующем арсениде галлия, пригодных для изготовления диодных ИК-фотоприёмников на доступных гетероподложках из GaAs.

В НПО "Орион" из гетероструктуры $\text{Cd}_{0,27}\text{Hg}_{0,73}\text{Te}/\text{CdTe}/\text{GaAs}(111)\text{В}$ был изготовлен матричный фотодиодный приёмник формата 128×128 элементов. Приёмник чувствителен к ИК-излучению в области 3-5 мкм с граничной длиной волны 5,1 мкм. Размеры площадок р-п перехода составляли 18×18 мкм. Среднее значение удельной обнаружительной способности при 200 К составило $D^*_{\text{ср}} = 1,5 \cdot 10^{10}\text{ см}\cdot\text{гц}^{1/2}/\text{Вт}$, что является достаточным для использования ФП в диапазоне 3-5 мкм.

На защиту выносятся:

-Результаты исследования закономерностей осаждения из паров $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ эпитаксиальных слоёв ZnTe на подложках из $\text{GaAs}(111)\text{B}$ и $\text{GaAs}(100)$

-Результаты исследования влияния прослойки ZnTe на поверхности подложек из $\text{GaAs}(111)\text{B}$ и $\text{GaAs}(100)$ и её толщины на свойства выращиваемого поверх него буферного слоя CdTe .

-Результаты исследования процесса осаждения и методика получения эпитаксиальных слоёв тройного раствора $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ на подложках из $\text{GaAs}(111)\text{B}$ и $\text{GaAs}(100)$ из смеси паров $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

-Результаты исследования процесса осаждения эпитаксиальных слоёв HgTe из паров $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ и ртути на подложках $\text{CdTe/GaAs}(111)\text{B}$ и $\text{CdTe/ZnTe/GaAs}(100)$.

-Методика получения гетероструктур КРТ на подложках из арсенида галлия из паров $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ и ртути методом послойного осаждения чередующихся слоёв HgTe и CdTe с последующим отжигом для придания материалу р-типа проводимости.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XI и XII конференциях по химии высокочистых веществ (г. Нижний Новгород, 2000, 2004 гг.); на XVI и XVIII Международных конференциях по фотоэлектронике и приборам ночного видения (г. Москва, 2000, 2002 гг.); на V Российской конференции по физике полупроводников (г. Казань, 2001 г.); на III-VI, VIII Нижегородских сессиях молодых ученых (г. Дзержинск, 1998-2001, 2003 гг.); на I, II Конференциях молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода (1998, 1999 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 13 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 116 стр. машинописного текста, состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы (175 наименований) и содержит 12 таблиц, 43 рисунка.

Содержание работы

В первой главе, являющейся литературным обзором, приводятся основные физико-химические свойства теллуридов кадмия, ртути, цинка и твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, особенности МOCVD-метода получения слоёв КРТ и его современные достижения.

В традиционной МOCVD-технологии температура осаждения составляет 250-420 °С, а скорость роста до 10 мкм/час. Вследствие небольшой разницы постоянных кристаллической решётки и химического сродства с $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ) для выращивания эпитаксиальных слоёв КРТ в качестве подложек используются пластины монокристаллов CdTe или тройного раствора $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$.

Однако сложность изготовления объёмных монокристаллических пластин теллуридов кадмия и цинка большой площади с высокой однородностью свойств, а также их высокая стоимость и низкая механическая прочность стимулируют развитие методик изготовления буферных структур, в которых эпитаксиальные слои CdTe или CdZnTe нанесены на более дешёвые и распространённые гетероподложки.

Большой интерес в качестве подложек для эпитаксии KPT вызывают гетероструктуры на основе GaAs. Особенностью подложек из GaAs является то, что на подложках с ориентацией (111) растут буферные слои CdTe и пленки KPT только с параллельной ориентацией, а на подложках GaAs(100) - как (100), так и (111)В, причём, как правило, получается смесь обеих ориентаций с содержанием неосновной фазы до 10 % [3]. Межфазовые границы ухудшают целевые свойства материала. Типичным недостатком слоёв CdTe(111)В и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(111)\text{В}$ являются двойниковые дефекты, ухудшающие электрофизические параметры KPT, а слоёв ориентации (100) - присутствие пирамидальных холмиков на поверхности с плотностью $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$. Улучшить свойства $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(100)$ позволяет введение тонкого слоя ZnTe между подложкой из GaAs(100) и буферным слоем CdTe [3,4].

На основании литературных данных можно сделать вывод, что MOCVD-слои KPT не уступают по своим характеристикам слоям, полученным другими методами. Однако метод остаётся менее изученным, многие технологические детали не описаны или литературные данные противоречивы.

Во второй главе описаны аппаратура и методика осаждения эпитаксиальных слоёв, изложены результаты экспериментов по выращиванию буферных слоёв ZnTe и CdTe на подложках из арсенида галлия кристаллографических ориентаций (100) и (111)В.

Экспериментальная установка для получения эпитаксиальных слоёв ZnTe, CdTe, CdZnTe, HgTe и CdHgTe (рис. 1) включает в себя установку очистки водорода "Палладий-0,5 Т", систему дозированного напуска реагентов (использующую прецизионные электронные регуляторы расхода газа и электромагнитные клапаны), вертикальный кварцевый реактор с внешним резистивным нагревом, систему откачки и утилизации летучих продуктов реакции и непрореагировавших исходных веществ, а также систему управления на базе персональной ЭВМ.

Подложки GaAs марки АГЧП с ориентацией поверхности (100)→(110) $2-4^0$ и с ориентацией поверхности (111)В $\pm 0,25^0$ располагались на вращающемся графитовом пьедестале. Все элементы реактора, находящиеся в контакте с парами ртути, снабжены нагревателями для предотвращения конденсации.

Система подачи газов и откачки летучих продуктов реакции поддерживает в реакторе заданное давление (от 1 атм до форвакуума) с точностью до $\pm 4,7 \times 10^{-3}$ атм. Система утилизации обеспечивает дожиг непрореагировавших МОС, фильтрацию из откачиваемых газов нелетучих продуктов дожига и поглощение паров ртути. Все элементы систем напуска и откачки,

находящиеся в контакте с парогазовой смесью, и барботеры с МОС изготовлены из нержавеющей стали и фторопласта Ф-4.

В работе использовали высокочистые ДМК, ДЭТ, ДИПТ, ДЭЦ с содержанием примесей летучих веществ ниже 10^{-4} % мол., примесей металлов ниже 10^{-6} % масс. и ртуть марки Р- 10^{-6} с суммарным содержанием металлов ниже 10^{-6} % масс. (ТУ 48-14-24-83).

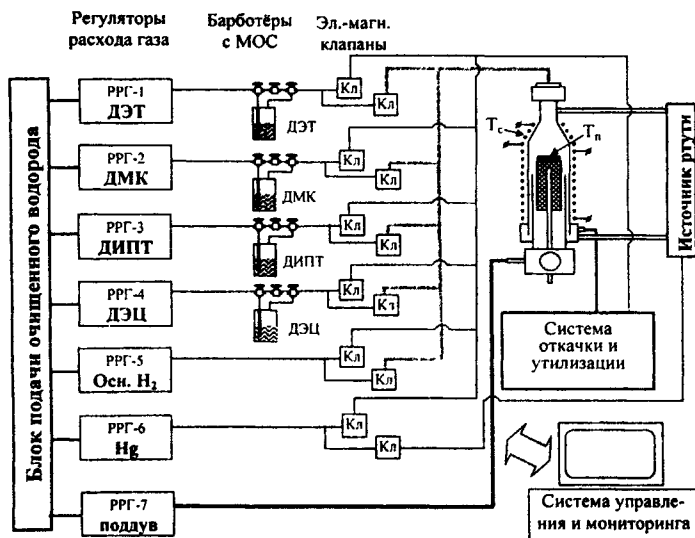


Рис. 1 Схема установки для получения эпитаксиальных слоёв

Важной стадией процесса осаждения эпитаксиальных слоёв является термораспад исходных МОС. На соотношение вкладов гетерогенной и гомогенной составляющих термораспада и на его скорость очень сильно влияет геометрия реактора и условия проведения экспериментов. Мы изучили возможность замены использовавшегося ранее ДЭТ на ДИПТ при осаждении КРТ. На рис. 2 представлена зависимость степени термораспада ДИПТ от температуры в нашем реакторе, для сравнения приведены полученные ранее [5,6] в том же реакторе кривые для ДЭТ и ДМК.

Эксперименты проводили, пропуская пары ДИПТ в потоке водорода через реактор с нагретыми стенками (T_c). Пьедестал с находящейся на его поверхности сапфировой подложкой, температуру которого поддерживали равной 350°C (T_n), выполнял роль конденсатора парообразного теллура, образующегося при термораспаде ДИПТ.

С увеличением температуры (T_c) степень разложения растёт и выходит на насыщение при полном разложении ДИПТ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при прохождении нагретой области в газовой смеси появляются элементарные кадмий и теллур. ДИПТ распадается легче,

чем ДЭТ, и в диапазоне обычно используемых температур (300-400 °С) ближе по степени термораспада к ДМК.

Исходя из результатов проведённых исследований, замена ДЭТ на ДИПТ при осаждении HgTe должна приводить к увеличению содержания элементарного теллура в составе газовой фазы при той же температуре. Это позволяет понизить температуру роста эпитаксиальных слоёв HgTe, приблизив условия к оптимальным для роста CdTe.

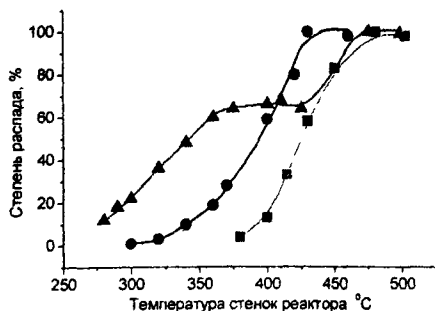


Рис 2 Зависимость степени термического распада МОС от температуры стенок реактора (общий поток 42 л/час)

▲ - ДМК, $P=29$ Па, ■ - ДЭТ $P=62$ Па
● - ДИПТ, $P=40$ Па

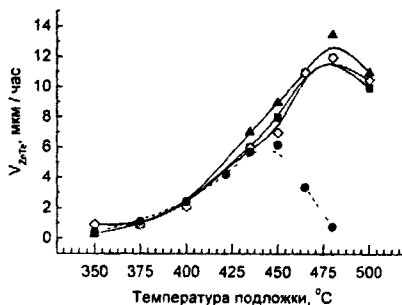


Рис 3 Зависимость скорости роста ZnTe от температуры подложки

▲ - ZnTe(111)В, ■ - ZnTe(100) 2°
○ - ZnTe(100) 4° ($P_{ДЭТ}=19$ Па, $P_{ДЭЦ}=19$ Па)
● - ZnTe(100) ($P_{ДЭТ}=19$ Па, $P_{ДЭЦ}=5$ Па)

Решающую роль при получении совершенных монокристаллических слоёв КРТ с гладкой поверхностью играет выбор подложки. Поэтому мы, как и другие исследователи, уделили в своей работе большое внимание выращиванию различных вариантов буферных слоёв на арсениде галлия. Стадия роста буферных слоёв на GaAs в том же реакторе из паров МОС предшествовала выращиванию слоёв КРТ. В качестве буферных слоёв испытывались различные композиции из теллуридов кадмия и цинка.

Осаждение слоёв ZnTe проводили при общем давлении 20 кПа, температуре подложки 350–500 °С, давлении ДЭТ 19 Па, ДЭЦ 5 и 19 Па. На рис. 3 представлена зависимость скорости роста слоёв ZnTe различной ориентации от температуры пьедестала. Скорость роста слабо зависит от ориентации подложки, при 480 °С имеет максимум, положение которого зависит от концентрации ДЭЦ, а затем снижается, что, видимо, связано с истощением смеси из-за осаждения плёнки ZnTe на горячих стенках реактора до контакта с подложкой.

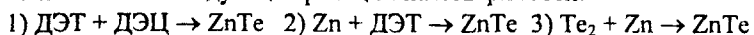
Уменьшение концентрации ДЭЦ в 4 раза практически не влияет на скорость роста ZnTe в диапазоне низких температур (350-435 °С).

Из зависимости скорости роста эпитаксиальных слоёв ZnTe от обратной температуры были получены значения энергии активации процесса в диапазоне 350-435 °С: $E_a(100)=98\pm3$ кДж/моль, $E_a(111)В=111\pm5$ кДж/моль. Наши результаты близки к данным [7]: $E_a(100)\approx 108$ кДж/моль. Величина E_a

характерна для кинетического режима осаждения. В то же время отсутствие зависимости скорости роста от ориентации может указывать на лимитирующую роль доставки реагентов к подложке.

Полуширина кривой качания рентгеновской дифракции слоёв ZnTe(100) в диапазоне температуры 350–500 °C составляла 2-5 угл.мин., что, по литературным данным, находится на уровне лучших результатов для гетероструктуры ZnTe/GaAs (FWHM=3-4 угл.мин.[3], FWHM=10 угл.мин.[8]). Слои ZnTe(111)В обладали гораздо худшим кристаллическим совершенством.

Мы полагаем, что при эпитаксии ZnTe из ДЭТ и ДЭЦ в нашем случае основными являются следующие реакции на поверхности:



Причём если первые две из приведённых реакций характеризуются сравнительно малой скоростью и при низких температурах пьедестала приводят к образованию осадка ZnTe только на стенках реактора ниже подложки, то последняя проходит быстро. Учитывая, что степень распада ДЭЦ при температурах выше 350 °C велика (>90%) [9], а ДЭТ до 400 °C не превышает 10% (рис. 2), в этом температурном диапазоне наиболее вероятны реакции 1 и 2, а определяющим фактором роста слоя на подложке является наличие свободного теллура. А так как атомарный цинк в данном температурном интервале находится в избытке, то понижение концентрации ДЭЦ даже в 4 раза не сказывается на скорости роста эпитаксиального слоя. С повышением температуры содержание молекул Te_2 в газовой смеси увеличивается, а вклад реакции 3 растёт. Следует отметить, что осаждение ZnTe будет происходить не только на подложку, но и на горячих стенках реактора до контакта с пьедесталом. Температура стенок и газовой фазы над пьедесталом повышается с увеличением его нагрева. Доля осевшего на стенки ZnTe будет тем выше, чем дальше от поверхности подложки начнёт распадаться ДЭТ, то есть чем сильнее нагрет пьедестал. Видимо, по этой причине наблюдается понижение скорости роста ZnTe на подложке при 500 °C для давления ДЭЦ 19 Па. В случае $P_{\text{ДЭЦ}}=5$ Па уменьшение скорости роста наблюдается уже при более низких температурах. Связано это с тем, что образующийся при распаде ДЭТ в обоих случаях в одинаковом количестве теллур выводит из реакционной смеси на стенки одно и то же количество Zn, а поскольку во втором случае концентрация ДЭЦ на входе в реактор меньше, то и обеднение газовой смеси над подложкой по цинку происходит при более низких температурах.

Важной особенностью роста слоёв ZnTe, в отличие от CdTe, явилось воспроизведение ориентации подложки из GaAs(100), что согласуется с литературными данными [3,4]. Это создаёт предпосылки для получения гетероструктур CdTe(100)/ZnTe(100)/GaAs(100) без примеси фазы (111).

Осаждение CdTe проводили из паров ДЭТ и ДМК в соотношении 19 Па : 6 Па и при температурах подложки 350 и 400 °C. Выбор условий осаждения CdTe обусловлен результатами проведённой ранее работы [5]. Прослойку из ZnTe наносили либо из паров ДЭТ + ДЭЦ (19 Па : 5 Па) при температуре

последующего осаждения CdTe (толщину ZnTe в этом случае оценивали по известной скорости роста более толстых слоёв), либо во время отжига подложки при 600 °С в присутствии налёга ZnTe на стенках реактора (CdTe/ZnTe(отжиг)/GaAs на рис. 4). Согласно литературным данным [9], толщина прослойки ZnTe в последнем случае не должна превышать нескольких монослоёв (менее 5 нм), а отсутствие фазы (111)В в выращенных на ней слоях CdTe показывает, что покрытие ZnTe подложки носит сплошной характер.

Самой гладкой поверхностью при неплохом кристаллическом совершенстве характеризуются слои CdTe(111)В, выращенные при T=350 °С непосредственно на GaAs(111)В при отсутствии подслоя ZnTe (рис. 4). Слои CdTe, выращенные на GaAs(100) в этих условиях, характеризовались очень плохим кристаллическим совершенством и, как правило, содержали включения фазы (111). Наиболее структурно совершенные слои CdTe(100) с низкой концентрацией поверхностных дефектов были получены на самом тонком слое ZnTe. По мере утолщения ZnTe поверхность CdTe насыщается крупными холмиками. Авторы [10] полагают, что тонкий (до 10 монослоёв), слой ZnTe способен подавлять трёхмерное зародышеобразование на ростовой поверхности, в результате чего теллурид кадмия и КРТ растут по двумерному (послойному) механизму, способствующему осаждению более совершенных и гладких слоёв.

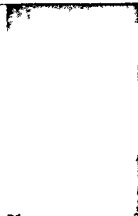
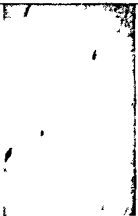
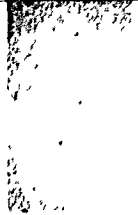
Структура слоя	Без ZnTe CdTe/GaAs	CdTe/ZnTe (отжиг)/GaAs	CdTe/ZnTe 5 нм /GaAs	CdTe/ZnTe 50 нм /GaAs	CdTe/ZnTe 300 нм /GaAs
(111) В					
FWHM=	6,5 угл. мин.	17,5 угл. мин.	8,5 угл. мин.	11 угл. мин.	16 угл. мин.
(100)					
FWHM=	>50угл.мин.	4 угл.мин.	8 угл.мин.	9 угл.мин.	24 угл.мин.

Рис 4 Электронные фотографии($\times 1250$) поверхности и FWHM рентгеновской дифракции слоёв CdTe(3 мкм)/ZnTe/GaAs ($T_n = 350$ °С, $P_{дэт} = 19$ Па, $P_{дмк} = 6$ Па)

При $T_n=400$ °С установлена аналогичная зависимость свойств гетероструктур CdTe/ZnTe/GaAs(111)В и CdTe/ZnTe/GaAs(100) от толщины прослойки ZnTe, но кристаллическое совершенство слоёв обеих ориентаций было хуже, чем для температуры осаждения 350 °С.

При использовании ДИПТ (рис. 5) не удалось получить CdTe(100) с низкой концентрацией поверхностных дефектов, возможно, из-за значительной разницы скоростей роста CdTe(100) и CdTe(111). Грани холмиков ориентированы вдоль направлений {111}В. Скорости роста CdTe составляют при $T=350$ °С в системе ДЭТ+ДМК: (100) - ~1,7 мкм/час, (111)В - ~1,8 мкм/час, а в системе ДИПТ+ДМК: (100) - ~2,6 мкм/час, (111)В - ~3,5 мкм/час, что приводит к заметному разрастанию холмиков.

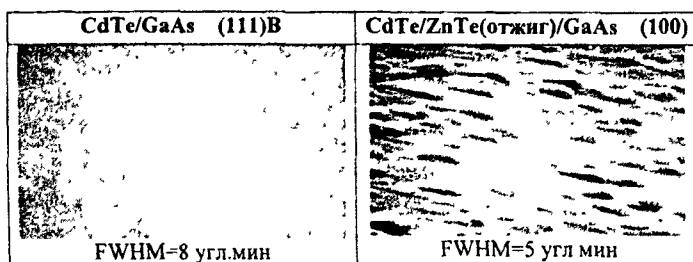


Рис. 5 Электронные фотографии ($\times 1250$) поверхности и FWHM рентгеновской дифракции слоёв CdTe(3 мкм)/ZnTe/GaAs ($T_n=350$ °С, $P_{\text{ДИПТ}}=19$ Па, $P_{\text{ДМК}}=6$ Па)

В третьей главе приведены результаты работы по выращиванию слоёв $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ на подложках из арсенида галлия (100) и (111)В.

Осаждение $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ проводили при температурах подложки 350–500 °С при давлении ДЭТ 19 Па, ДЭЦ и ДМК 6 Па. Использовали подложки полуизолирующего GaAs кристаллографической ориентации (100) с отклонением 2° и $4^\circ(\pm 0,5^\circ)$ и кристаллографической ориентации (111)В($\pm 0,5^\circ$).

Скорость роста слоёв зависит от ориентации подложки (рис. 6), что указывает на то, что лимитируют осаждение поверхностные стадии. Скорость осаждения не является суммой скоростей роста бинарных соединений в этих же условиях. Для примера приведены (рис. 7) расчётные скорости роста CdTe и ZnTe в составе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, они ниже скоростей роста бинарных соединений, отдельно выращенных в тех же условиях.

Содержание цинка в составе тройного раствора (рис. 8), также как и скорость осаждения, зависит от ориентации растущего слоя и для CdZnTe(111)В выше, чем для CdZnTe(100), причём на подложках GaAs (100) с отклонением 4° оно несколько выше, чем с отклонением 2° . Заметное вхождение цинка в состав тройного раствора ориентации (100) наблюдается лишь после 400 °С. Большее содержание Zn в слоях CdZnTe кристаллографической ориентации (111)В, возможно, связано с каталитическим влиянием данной поверхности на термораспад ДЭЦ.

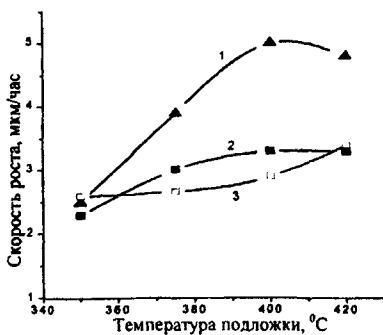


Рис 6 Зависимость скорости роста
эпитаксиальных слоёв:
1- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(111)\text{B}$, 2- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)2^\circ \rightarrow [110]$,
3- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)4^\circ \rightarrow [110]$ от температуры
подложки ($P_{\text{дэт}}=19$ Па, $P_{\text{дмк}}=P_{\text{дэц}}=6$ Па)

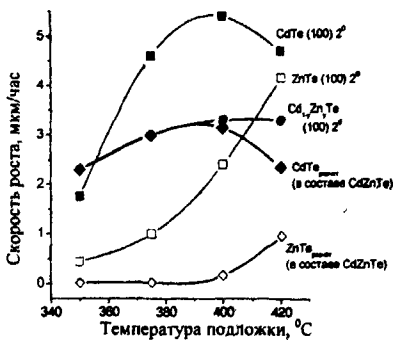


Рис 7 Зависимость скорости роста
эпитаксиальных слоёв CdTe , ZnTe и
 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)2^\circ \rightarrow [110]$ от температуры
подложки ($P_{\text{дэт}}=19$ Па, $P_{\text{дмк}}=P_{\text{дэц}}=6$ Па)

На рис. 9 представлена зависимость полуширины кривой качания рентгеновской дифракции слоёв CdZnTe от температуры подложки. Подобный вид зависимости определяется, вероятно, не столько влиянием температуры осаждения на совершенство структуры слоёв, сколько изменением состава тройного раствора с температурой (рис. 8). Для слоёв с концентрацией цинка более нескольких процентов кристаллическое совершенство заметно ухудшается. Это может быть связано с явлением разделения фаз в CdZnTe [11]. Обращает на себя внимание худшее кристаллическое совершенство слоёв $\text{CdZnTe}(111)\text{B}$ по сравнению с $\text{CdZnTe}(100)$. Вряд ли это связано только с большим содержанием цинка в $\text{CdZnTe}(111)\text{B}$, видимо слои этой ориентации более подвержены фазовой сегрегации.

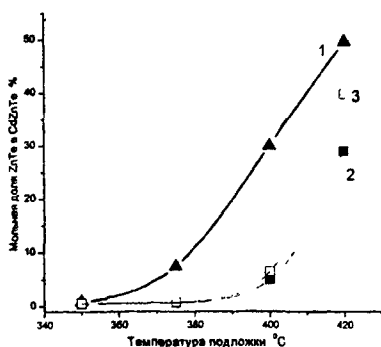


Рис 8 Зависимость состава эпитаксиальных слоёв
 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ от температуры подложки
1- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(111)\text{B}$, 2- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)2^\circ \rightarrow [110]$
3- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)4^\circ \rightarrow [110]$

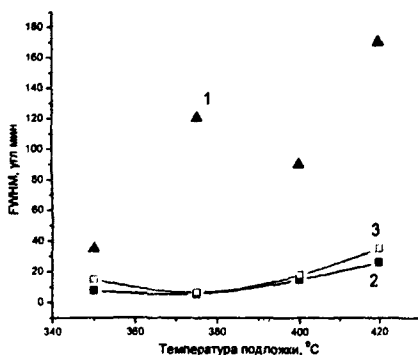


Рис 9 Зависимость FWHM рент дифр
слоёв $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ от температуры подложки
1- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(111)\text{B}$, 2- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)2^\circ \rightarrow [110]$,
3- $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)4^\circ \rightarrow [110]$

Морфология поверхности эпитаксиальных слоёв CdZnTe не проявляет выраженной зависимости от температуры осаждения. Присутствие Zn в плёнках кристаллографической ориентации (111)В приводит к ухудшению поверхности по сравнению с CdTe(111)В, а поверхность CdZnTe(100) изобилует бугорками. Твёрдый раствор $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ является напряжённой системой, для которой во многих случаях при содержании Zn более нескольких процентов характерна сегрегация фаз и структурные дефекты. Вследствие такого поведения осаждение $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ непосредственно на подложку из GaAs, рассогласование постоянных решётки между которыми составляет ~14 % при малых концентрациях Zn, должно приводить к появлению дислокаций несоответствия, поверхностных дефектов в большей мере, чем это характерно для бинарных соединений. В связи с этим, для улучшения качества буферных слоёв $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, согласованных по параметру решётки с КРТ, мы предварительно выращивали на подложке ZnTe/GaAs слой CdTe. Для релаксации напряжений несоответствия между ZnTe и CdTe достаточен слой CdTe толщиной не менее 0,3 мкм, при этом увеличение толщины свыше 0,6 мкм приводит к разрастанию поверхностных фигур [4]. Мы выращивали промежуточный слой CdTe толщиной 0,5 мкм. Установлено, что при использовании промежуточного слоя CdTe происходит улучшение качества поверхности слоёв (100), особенно для отклонения от ориентации 4^0 (рис. 10).

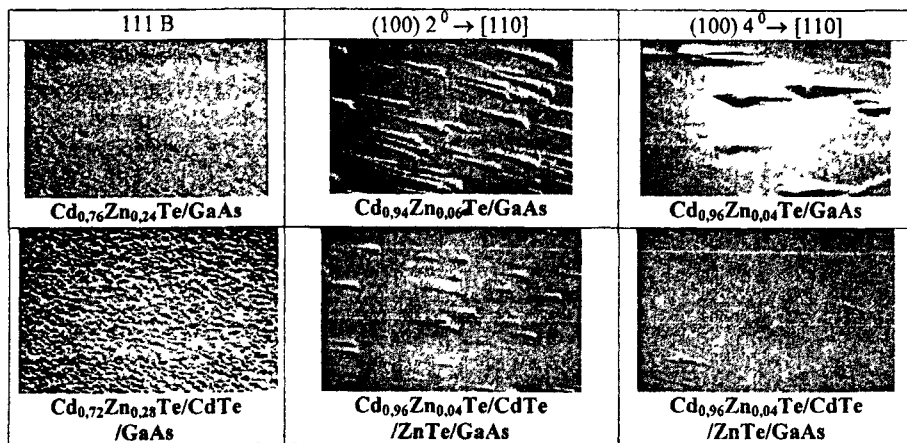


Рис. 10 Электронные фотографии поверхности ($\times 1250$) эпитаксиальных слоёв $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($d[\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}] \approx 4$ мкм) различной кристаллографической ориентации, полученных как с использованием промежуточного слоя CdTe, так и без него ($T_{\text{п}}=420^\circ\text{C}$, $R_{\text{дэт}}=19$ Па, $R_{\text{дмк}}=6$ Па, $R_{\text{дэц}}=2$ Па)

Заметно более слабое вхождение цинка, чем кадмия, в состав твёрдого раствора при низких температурах можно объяснить большей термической

устойчивостью ДЭЦ по сравнению с ДМК при протекании на поверхности растущего слоя следующих реакций:

- 1) $\text{ДЭЦ} + \text{ДЭТ} \rightarrow \text{ZnTe}$ 2) $\text{Zn} + \text{ДЭТ} \rightarrow \text{ZnTe}$ 3) $\text{Zn} + 0,5\text{Te}_2 \rightarrow \text{ZnTe}$
4) $\text{ДМК} + \text{ДЭТ} \rightarrow \text{CdTe}$ 5) $\text{Cd} + \text{ДЭТ} \rightarrow \text{CdTe}$ 6) $\text{Cd} + 0,5\text{Te}_2 \rightarrow \text{CdTe}$

Наибольшую скорость роста эпитаксиального слоя обеспечат реакции 2, 3 и 5, 6. При этом следует учитывать меньшую термическую устойчивость ДМК по сравнению с ДЭЦ, поэтому в диапазоне низких температур эпитаксия происходит из реакционной смеси, содержащей значительно больше активных частиц Cd, чем Zn. Это приводит к образованию на подложке плёнки, близкой по составу к теллуриду кадмия. При температурах подложки 400 °C и выше степень термораспада как ДМК, так и ДЭЦ близка к 100%, поэтому в газовой фазе и в виде адсорбата на растущей поверхности наряду с элементарным Cd должно находиться большое количество атомарного Zn. В этих условиях термодинамически более предпочтительными представляются реакции 2 и 3, поскольку изменение изобарно-изотермического потенциала образования ZnTe из элементов выше, чем CdTe ($\Delta G_{700\text{K}}^0[\text{ZnTe}] = -130$ кДж/моль, $\Delta G_{700\text{K}}^0[\text{CdTe}] = -90$ кДж/моль) и вхождение Zn в твёрдый раствор более значительно.

Путём подбора соотношения потоков МОС нами были получены согласованные по параметру решётки с КРТ ($x = 0,2-0,4$) буферные слои $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ кристаллографической ориентации (100) с содержанием ZnTe 3,5-5 %. Слой имел полуширину кривой качания 4,5-8 угловых минут. Разброс состава Δy на площади 1 см² не превышал погрешности методики определения.

Полученные нами на подложках из арсенида галлия эпитаксиальные слои системы CdTe-ZnTe ($\text{CdTe/GaAs}(111)\text{B}$, $\text{CdTe/ZnTe/GaAs}(100)$ и $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te/CdTe/ZnTe/GaAs}(100)$) характеризуются достаточно высоким кристаллическим совершенством (FWHM рент. дифр. до 4-6 угл. мин.). Наиболее гладкой поверхность обладают эпитаксиальные слои CdTe/GaAs(111)B, а плёнки ориентации (100) – CdTe и CdZnTe содержат поверхностные дефекты, которые могут прорасти в слой КРТ.

Четвёртая глава посвящена осаждению тройного раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ чередованием тонких слоёв HgTe и CdTe на подложках из GaAs, включая подбор условий осаждения бинарных соединений в условиях роста КРТ, послеростовой отжиг и исследования свойств полученных гетероструктур.

Осаждение эпитаксиальных слоёв КРТ проводили из паров ртути, ДМК, ДЭТ, ДИПТ в потоке водорода методом послойного осаждения бинарных слоёв CdTe и HgTe с гомогенизацией их за счет взаимной диффузии (IMP – interdiffused multilayers process). В методике послойного роста КРТ состав "х" определяется соотношением толщин чередующихся слоёв CdTe и HgTe.

Эпитаксиальные слои КРТ, полученные на буферных композициях CdTe/ZnTe/GaAs и $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te/CdTe/ZnTe/GaAs}$ кристаллографической ориентации (100), характеризовались выступающими фигурами роста на поверхности (рис. 11). Подобные дефекты делают такие структуры

непригодными для последующей планарной технологии изготовления матричных фотоприёмников. Слои КРТ, выращенные на CdTe (111)В, не содержат таких крупных дефектов. В связи с этим, дальнейшие исследования процесса послойного роста КРТ проводили с использованием буферных слоёв CdTe/GaAs(111)В, полученных с использованием ДЭТ или ДИПТ.



Рис. 11 Электронные фотографии ($\times 1250$) поверхности эпитслоёв $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($d=10$ мкм, $x \sim 0,3$), выращенных на подложках а) $\text{CdTe}(d=3 \text{ мкм})/\text{ZnTe}/\text{GaAs}(100)$
 б) $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}(d=3 \text{ мкм})/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{GaAs}(100)$ в) $\text{CdTe}(d=3 \text{ мкм})/\text{GaAs}(111)\text{В}$;
 Слои $\text{CdTe}(111)\text{В}$ получены из паров: 1) ДЭТ и ДМК 2) ДИПТ и ДМК

Были реализованы три варианта послойного осаждения КРТ:

1. Во время осаждения чередующихся слоёв CdTe и HgTe в качестве источника теллура использовали только ДЭТ. В этом случае вследствие большей термической устойчивости ДЭТ по сравнению с ДМК для достижения приемлемых скоростей роста осаждение бинарных соединений необходимо проводить при изменяющейся температуре стенок зоны реактора, предшествующей подложке (зоны прекрекинга). HgTe выращивали при температуре зоны прекрекинга 370°C , CdTe – 300°C с дополнительным разбавлением газовой смеси водородом. Подробно данная методика роста описана в [5,6].

2. Во время осаждения слоя CdTe использовали ДЭТ, а во время осаждения HgTe – ДИПТ. Вариант позволяет проводить послойное осаждение при постоянной температуре зоны прекрекинга, изменяя только величину потока через реактор, как и в первом варианте.

3. Во время осаждения чередующихся слоёв CdTe и HgTe в качестве источника теллура использовали только ДИПТ. Здесь режим осаждения аналогичен второму варианту, только автоматизированное управление требуется для меньшего числа клапанов и не требуется дополнительный реагент (ДЭТ) при послойном росте КРТ.

Всеми тремя методиками на подложках из GaAs(111)В получены высококачественные гетероструктуры КРТ. Из-за удобства технологического осуществления и более высокой скорости роста для получения слоёв КРТ р-типа проводимости нами была выбрана методика послойного роста с использованием в качестве источника теллура только ДИПТ.

Основной составной частью (до 80 %) слоёв КРТ является теллурид ртути. Мы исследовали рост HgTe при давлениях ртути 0,5 – 5,5 кПа, температуре

пьедестала $T_n=350^\circ\text{C}$, зоны преднагрева $T_c=315^\circ\text{C}$, источника ртути 220°C , остальные газопроводы для предотвращения конденсации металлической ртути подогревались до 250°C .

Скорость роста слоёв HgTe зависит от давления ртути (рис. 12) и при больших давлениях ртути снижается, что может быть связано с конкурирующей адсорбцией атомов ртути и теллура на поверхностных активных центрах.

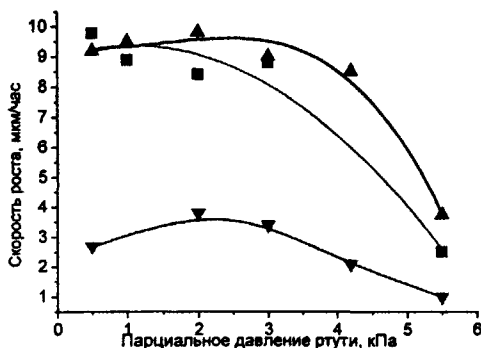


Рис. 12 Зависимость скорости роста эпитаксиальных слоёв HgTe от концентрации ртути
 ▲ - HgTe (111)B, ■ - HgTe (100), $R_{\text{дипт}}=110$ Па
 ▼ - HgTe (111)B, $R_{\text{дипт}}=70$ Па

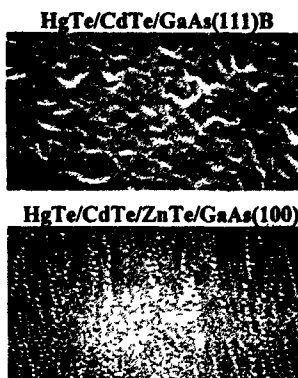


Рис. 13 Электронные фотографии поверхности ($\times 1250$) слоёв HgTe ($R_{\text{дипт}}=110$ Па, $P_{\text{Hg}}=2$ кПа, $d_{\text{HgTe}}\approx 9$ мкм).

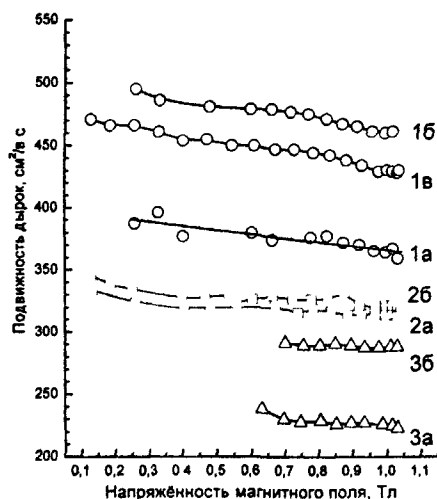
Максимальная подвижность электронов достигалась в эпислоях HgTe, осаждённых при давлениях ртути, превышающих 2 кПа. Лучшие результаты (до $100\,000\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$ при 77 K) были получены при использовании ускоренного охлаждения выращенных гетероструктур с использованием жидкого азота. Концентрация электронов и структурное совершенство не проявляли выраженной зависимости от парциального давления ртути ($n\approx 10^{17}\text{ см}^{-3}$, FWHM=2-4 угл.мин.). Слой с наиболее гладкой, визуальнo зеркальной поверхностью получен при давлении ртути 2 кПа (рис. 13). Для более низких и более высоких концентраций ртути поверхность хуже. Теллурид ртути, в отличие от, например, теллурида кадмия, характеризуется меньшей прочностью связи, поэтому при эпитаксии HgTe при достаточно высокой температуре морфологию поверхности определяют два одновременно протекающих процесса - рост и испарение. Вклад этих процессов зависит от парциального давления ртути над эпислоем. Видимо, при давлении ртути 2 кПа соотношение их таково, что зародыши ростовых фигур испаряются, что приводит к формированию довольно гладкой поверхности.

Исходя из результатов проведённого исследования, выбрав в качестве основных критериев скорость роста, морфологию поверхности и электрофизические параметры, для получения гетероструктур

CdHgTe/CdTe/GaAs мы выбрали режим осаждения подслоя HgTe при парциальном давлении ДИПТ 110 Па и ртути 2 кПа.

Осаждение гетероструктур $\text{CdTe}/\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{CdTe}/\text{GaAs}$ (111)В из паров $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ и Hg проводили методом послойного роста с толщиной пары слоёв CdTe – HgTe порядка 0,15 мкм. Времена роста каждого бинарного соединения составляли менее 1 мин при скорости роста CdTe 5,5 мкм/час, HgTe 8,5 мкм/час. Эпитаксию HgTe проводили в оптимизированных условиях, при осаждении CdTe в реактор направляли поток ДМК и разбавляющий поток водорода. Поток ртути циркулировал через реакционную зону в течении всего процесса. После наращивания КРТ толщиной 10-12 мкм наносили покровный слой CdTe для улучшения электрофизических параметров структуры и для механической защиты КРТ. Затем проводили отжиг полученной гетероструктуры в ростовом реакторе: для завершения перемешивания верхних слоёв и получения однородного тройного раствора в парах ртути в течение до 0,5 часа при 350 °С, для придания нужных электрофизических параметров - при более низкой температуре (250-320 °С) продолжительностью до 5 часов. Подтверждением улучшения качества слоёв после отжига является увеличение и более резкий край пропускания в ИК-области, а также уменьшение FWHM.

Рис. 14 Зависимость подвижности дырок ($T=77$ К) от напряжённости магнитного поля в эпитаксиальных слоях: 1 - $\text{Cd}_{0,24}\text{Hg}_{0,76}\text{Te}$, 2 - $\text{Cd}_{0,29}\text{Hg}_{0,71}\text{Te}$, 3 - $\text{Cd}_{0,35}\text{Hg}_{0,65}\text{Te}$; а - после отжига в потоке водорода в отсутствие паров ртути (при $T_n=320$ °С, 1 час), б - после отжига в потоке водорода в отсутствие паров ртути (при $T_n=320$ °С, 1 час; при $T_n=250$ °С, 2 часа), в - после отжига в потоке водорода в отсутствие паров ртути (при $T_n=320$ °С, 1 час; при $T_n=250$ °С, 5 часов)



После нанесения защитного слоя и гомогенизирующего отжига в парах ртути образцы КРТ имели электронный тип проводимости. Дополнительный отжиг в условиях роста ($T_n=350$ °С, $P_{\text{Hg}}=2$ кПа) или низкотемпературный отжиг в потоке водорода при T_n менее 300 °С в отсутствие паров ртути в течение одного или нескольких часов не приводит к переходу образцов в р-тип проводимости. Причиной отсутствия положительного результата в первом случае может быть образование “инверсного” слоя п-типа на

поверхности образца во время охлаждения из-за конденсации ртути из газовой фазы. Во втором случае, видимо, имеют место слишком низкие скорости диффузии атомов ртути внутри эпитаксиального слоя и массообмена с атмосферой для эффективного образования вакансий ртути (даже при отжиге длительностью до 5 часов перехода в дырочный тип проводимости не наблюдалось).

Для получения гетероструктур $\text{CdTe/p-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te/CdTe/GaAs}$ мы использовали отжиг в потоке водорода в отсутствии паров ртути при $T_p=320^\circ\text{C}$ (рис. 14, кр. 1а, 2а, 3а), увеличение продолжительности свыше одного часа снижает подвижность дырок из-за увеличения их концентрации. Повысить подвижность дырок позволил дополнительный отжиг при более низкой температуре (250°C) в течение до 2 часов (рис. 14, кр. 1б, 2б, 3б), продолжение процесса ведёт к повышению концентрации дырок и некоторому понижению их подвижности (рис. 14, кр. 1в).

В табл. представлены некоторые свойства полученных нами эпислоёв КРТ различного состава в сравнении с литературными данными. Наши лучшие образцы находятся на уровне слоёв, получаемых МOCVD-методом за рубежом.

Таблица

Свойства эпитаксиальных структур КРТ р-типа проводимости различного состава

Состав, х	ИХВВ РАН (MOCVD)						CNRS, Франция (MOCVD) [12]	Toshiba, Япония (MOCVD) [13]	Универ. Юж. Корея (MOCVD) [14]	ИФП РАН, Россия (МЛЭ), [1]	Гиредмет, Россия (ЖФЭ) [1]
	0,2	0,22	0,25	0,27	0,3	0,4	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
FWHM, угл. мин.	3,5	3,8	4,2	3,5	2,3	3,7					
Подвижность, $\mu_p, 77\text{ K}, \text{см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$	410	405	311	391	250	140	300	410-430	205-240	300	400-600
Концентрация, $77\text{ K}, \text{см}^{-3} \times 10^{-16}$	3	4,5	1,1	0,8	2,4	1,2	3	3-9	4-9	1,6	0,7-2

На основе гетероструктуры $\text{CdTe/p-Cd}_{0,27}\text{Hg}_{0,73}\text{Te/CdTe/GaAs (111)B}$ в НПО "Орион" (г. Москва) был изготовлен матричный фотоприемник формата 128×128 для спектрального диапазона $3\div 5$ мкм. На рис. 15 показаны электронные фотографии матрицы фотодиодов и их топология.

Размеры площадок р-п - перехода составляли 18×18 мкм, размеры индивидуальных столбчатых контактов - 20×20 мкм. Получены вольт-амперная характеристика (рис. 16) и спектральная характеристика фоточувствительности тестовых элементов при температуре $T=200\text{ K}$. Среднее

значение удельной обнаружительной способности D^* при $T=200$ К составляет $1,5 \cdot 10^{10}$ см $\cdot$ Гц $^{1/2}$ /Вт, что является достаточным для использования в диапазоне 3-5 мкм. На рис. 17 показано тестовое изображение ладони руки, полученное при температуре 200 К.

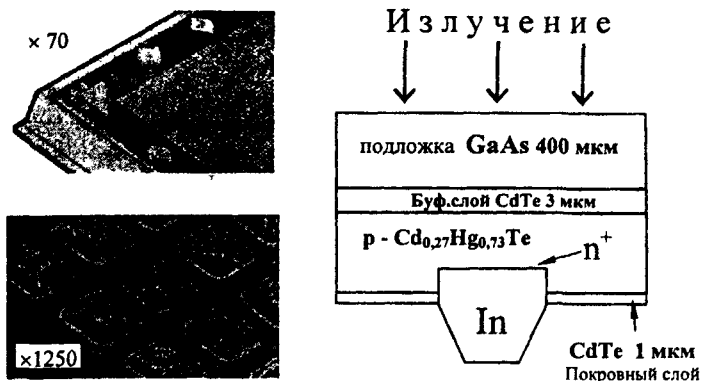


Рис. 15 Фрагменты фотоприёмной матрицы 128×128 и топология фотодиодов в эпитаксиальной структуре CdTe/Cd_{0.27}Hg_{0.73}Te/CdTe/GaAs (111)В

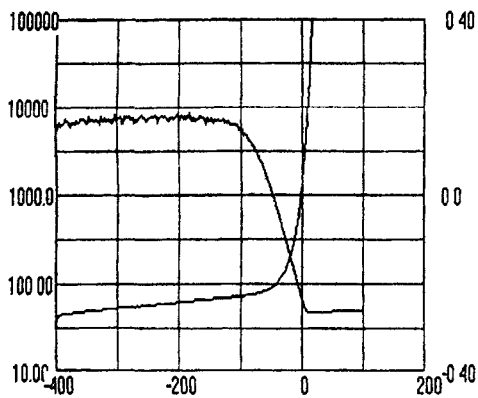


Рис. 16 Вольт-амперная характеристика тестового элемента ($T=200$ К)

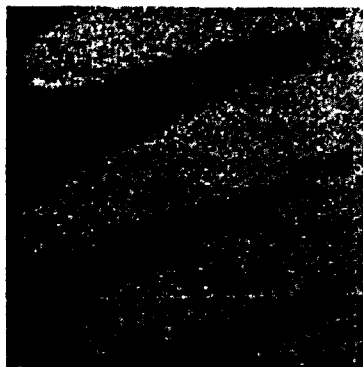


Рис. 17 Тестовое изображение ладони руки

Результаты исследований показывают, что полученные нами на подложках из GaAs эпитаксиальные слои КРТ пригодны для изготовления матричных ИК-фотоприёмников смотрящего типа.

Выводы

1. Проведено исследование особенностей осаждения эпитаксиальных слоёв ZnTe из паров $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ на подложки GaAs(111)В и GaAs(100). Предложен механизм роста, включающий термораспад МОС до контакта с подложкой. Показано, что по кристаллическому совершенству слои ZnTe(100) превосходят ZnTe(111)В. Нанесение тонкого слоя ZnTe (25-50 Å) на подложки GaAs(100) улучшает кристаллическое совершенство и морфологию выращиваемых поверх него буферных слоёв CdTe. На подложках GaAs(111)В промежуточный слой ZnTe ухудшает качество CdTe.

2. Изучено влияние температуры осаждения из паров $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ на скорость роста, состав и кристаллическое совершенство слоёв $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ на подложках из GaAs(111)В и GaAs(100). Все исследованные параметры слоёв заметно зависят от кристаллографической ориентации подложки, что указывает на существенную роль поверхностных стадий осаждения. Скорость роста твёрдого раствора $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ не является алгебраической суммой скоростей роста бинарных соединений в тех же условиях, что можно объяснить конкурирующей адсорбцией цинк- и кадмий-содержащих компонентов на поверхности. Слои $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(100)$ обладают лучшим кристаллическим совершенством, чем $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}(111)\text{В}$.

3. Изучена зависимость от парциального давления Hg скорости роста и качества эпитаксиальных слоёв HgTe, полученных осаждением из паров ртути и $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$. Показано, что осаждение наиболее гладких слоёв с подвижностью электронов до $100\,000\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$ (77 К) происходит при давлении ртути 2 кПа, соответствующем максимальной скорости роста.

4. Проведено сравнение различных источников теллура - $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ при послойном росте $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Применение менее термоустойчивого ДИПТ увеличивает среднюю скорость роста тройного раствора с 1-2 до 6-9 мкм/час, позволяет снизить температуру зоны прекрекинга и сблизить температурные условия роста подслоёв CdTe и HgTe. На подложках из полуизолирующего GaAs из паров Hg, $\text{Te}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ и $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ получены гетероструктуры $\text{CdTe}/\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{CdTe}/\text{GaAs}$ составов от $x=0,2$ до $0,4$ с неоднородностью состава по площади 2 см^2 $\Delta x=\pm 0,0025$ и полушириной кривой качания рентгеновской дифракции 2-4 угл. мин..

5. Разработан режим послеростового отжига гетероструктур в потоке водорода, позволяющий достигнуть в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ р-типа проводимости подвижности дырок при 77 К $300\text{-}500\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$ при их концентрации $(0,5\text{-}5)\cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$, что находится на уровне лучших литературных данных.

Из образца $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0,27}\text{Hg}_{0,73}\text{Te}/\text{CdTe}/\text{GaAs}$ в НПО "Орион" был изготовлен матричный фотоприемник формата 128×128 элементов для спектрального диапазона 3-5 мкм. Среднее значение удельной обнаружительной способности D^* при $T=200\text{ К}$ достаточно для использования фотоприёмника в диапазоне 3-5 мкм и составляет $1,5\cdot 10^{10}\text{ Вт}^{-1}\cdot\text{см}\cdot\text{Гц}^{1/2}$.

Список цитируемой литературы

1. Vasilyev V.V., Klimenko A.G., Marchishin I.V., Ovsyuk V.N., Talipov N.Ch., Golenkov A.G., Derkach Yu.P., Zahar'yash V.I., Reva V.P., Sizov F.F., Zabudsky V.V. MCT heteroepitaxial 4×288 FPA // *Infrared Physics & Technology* 2004. V. 45. Issue 1. P. 13-23
2. Бовина Л.А., Болтарь К.О., Бурлаков И.Д., Головин С.В., Иванов В.Ю., Сагинов Л.Д., Стафеев В.И., Акимов В.М., Климанов Е.И., Лакеенков В.М., Сидоров Ю.Г. Матричные фотоприемники формата 128×128 и 384×288 на основе фотодиодов из $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // *Прикладная физика* 1999. № 3. стр. 24-31
3. Stricman H., Oron M., Raizman A., Cinader G. Determining the [001] cristal orientation of CdTe layers grown on (001) GaAs // *J. Electron. mater.* 1988. V. 17. № 2. P. 105-110
4. Leo G., Longo M., Lovergine N., Mancini A.M., Vasanelli L., Drigo A.V., Romanato F., Peluso T., Tapfer L. Influence of a ZnTe buffer layer on the structural quality of CdTe epilayers grown on (100) GaAs by metallorganic vapour phase epitaxy // *J. Vac. Sci. Technol.* 1996. B14. № 3. P. 1739-1744
5. Комков А.П. Получение эпитаксиальных слоёв $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на арсениде галлия методом химического осаждения из паров диметилкадмия, диэтилтеллура и ртути // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Н. Новгород, 1996 г.
6. Мусеев А.Н. Получение гетероэпитаксиальных слоёв $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ методом химического осаждения из паров диметилкадмия, диэтилтеллура и ртути // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Н. Новгород, 1999 г.
7. Dumont H., Marbeuf A., Bouree J.-E., Gorochov O. Growth kinetics during metal-organic chemical vapour deposition of ZnTe // *Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 1993. V. B17. № 1-3. P. 41-46
8. Mullins J.T., Clifton P.A., Brown P.D., Brinkman A.W., Woods J. ZnTe and CdTe:ZnTe superlattices grown by MOVPE // *J. Cryst. Growth* 1990. V. 101. № 1-4. P. 100-104
9. Kuhn W.S., Lussion A., Qu'Hen B., Grattepain C., Dumont H., Gorochov O., Bauer S., Wolf K., Worz M., Reisinger T., Rosenauer A., Wagner H., Stanzl H., Gebhardt W. Metal organic vapour phase epitaxy of ZnTe: III. Correlation of growth and layer properties // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 1995. V. 31. № 1-2. P. 119-177
10. Yao T., Takeda T. Growth process in atomic layer epitaxy of Zn chalcogenide single crystalline films on (100) GaAs // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. № 2. P. 160-162
11. Ruault M.-O., Kaitasov O., Triboulet R., Crestou J., Gasgnier M. Electron microscopy observation of phase separation in bulk $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ crystals // *J. Cryst. Growth* 1994. V.143. № 1-2. P. 40-45

12. Aoki T., Takeguchi M., Boieriu P., Singh R., Grein C., Chang Y., Sivananthan S. and David J. Smith Microstructural characterization of HgTe/HgCdTe superlattices // J. Cryst. Growth 2004. V. 271. P. 29-36
13. O.K. Wu Status of HgCdTe MBE technology for IRFPA // Proc. SPIE 1994. V. 2021, P. 79-89
14. J.M. Arias, M. Zandian, J.G. Pasko, J. Bajaj, L.J. Kozlowski, W.E. Tennant, R.E. DeWames MBE HgCdTe IRFPA flexible manufacturing // Proc. SPIE 1994. V. 2274, P. 2-16

Основные результаты работы изложены в публикациях:

1. Девярых Г.Г., Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В., Гришинова Н.Д., Красильников В.С., Сучков А.И. Осаждение эпитаксиальных слоев ZnTe и $Cd_{1-y}Zn_yTe$ из паров металлоорганических соединений на подложках из арсенида галлия // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 2. стр. 143-151
2. Болтарь К.О., Яковлева Н.И., Расструева О.Н., Пономаренко В.П., Стафеев В.И., Бурлаков И.Д., Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В. Матричный фотоприемник формата 128x128 на основе фотодиодов в эпитаксиальном слое КРТ, выращенном методом эпитаксии из металлоорганических соединений // Прикладная физика. 2003. в. 3, стр. 95-98
3. Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В., Гришинова Н.Д. Получение эпитаксиальных гетероструктур $p-Cd_xHg_{1-x}Te/GaAs$ методом МOCVD // Неорганические материалы. 2004. Т.40. № 1. стр. 15-21
4. Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В. Химическое осаждение из паров ртути и алкильных соединений кадмия и теллура слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$ на подложках из арсенида галлия // XI Конференция по химии высокочистых веществ, Тез. докл., Н.Новгород, ИХВВ РАН, 2000, стр. 192
5. Дорофеев В.В., Котков А.П., Моисеев А.Н., Сучков А.И. Осаждение эпитаксиальных слоев ZnTe и CdZnTe из паров металлоорганических соединений на подложках из арсенида галлия // XI Конференция по химии высокочистых веществ. Тез. докл., Н.Новгород, 2000, стр. 212
6. Девярых Г.Г., Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В. Получение гетерозпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$ методом МOCVD // XVI Международная научно-техническая конференция по фотозлектронике и приборам ночного видения, Тез. докл., Москва, 2000, стр. 51
7. Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В., Гришинова Н.Д. Влияние условий выращивания и отжига на свойства гетерозпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$, полученных осаждением из паров диметилкадмия, диизопропил-теллура и ртути // V Российская конференция по физике полупроводников, Тез. докл., Казань, 2001, стр. 110
8. Болтарь К.О., Яковлева Н.И., Расструева О.Н., Пономаренко В.И., Бурлаков И.Д., Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В. Матричный фотоприемник формата 128x128 на основе фотодиодов в эпитаксиальном слое КРТ, выращенном методом эпитаксии из металлоорганических соединений // XVIII Международная научно-техническая конференция по

2006-4
14878

9. Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В. Эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$ методом МОС и ртути на подложках GaAs // техническая конференция по фотозлектрон Тез. докл., Москва, 2002, стр. 80

10. Болтарь К.О., Стафеев В.И., Сагинов Л.Д., Бурлаков И.Д., Яковлева Н.И., Моисеев А.Н., Котков А.П., Дорофеев В.В. Гришинова Исследование свойств эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных методом химического осаждения из паров МОС и ртути на GaAs, и МФП на их основе // XII Конференция по химии высокочистых веществ. Тез. докл., Н.Новгород, 2004, стр. 241

11. Дорофеев В.В., Котков А.П., Моисеев А.Н. Гетероэпитаксия теллурида кадмия на подложках из арсенида галлия из паров диметилкадмия и диизопропилтеллура // Первая конференция молодых учёных-химиков г. Н. Новгорода, Тез. докл., Н.Новгород, 1998, стр. 11

12. Дорофеев В.В., Котков А.П., Моисеев А.Н. Осаждение эпитаксиальных слоёв теллурида ртути на подложках из арсенида галлия из паров диизопропилтеллура и ртути // Третья Нижегородская сессия молодых учёных, Тез. докл., Дзержинск, 1998, стр. 147

13. Дорофеев В.В. Осаждение слоёв ZnTe и CdZnTe из паров диэтилцинка и диэтилтеллура // Вторая конференция молодых учёных-химиков г. Н. Новгорода, Тез. докл., Н.Новгород, 1999, стр. 27

14. Дорофеев В.В. Осаждение слоёв ZnTe из паров диэтилцинка и диэтилтеллура на подложках из арсенида галлия // Четвёртая Нижегородская сессия молодых учёных, Тез. докл., Дзержинск, 1999, стр. 201

15. Дорофеев В.В. Гетероподложки для осаждения эпитаксиальных слоёв $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Пятая Нижегородская сессия молодых учёных, Тез. докл., Дзержинск, 2000, стр. 161

16. Дорофеев В.В. Получение эпитаксиальных слоёв $Cd_xHg_{1-x}Te$ химическим осаждением из паров металлоорганических соединений // Шестая Нижегородская сессия молодых учёных, Тез. докл., Дзержинск, 2001, стр. 112