УДК 538.91 : 548.25 : 621.383

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ CdHgTe

© В. С. Варавин, С. А. Дворецкий, Н. Н. Михайлов, В. Г. Ремесник, И. В. Сабинина, Ю. Г. Сидоров, В. А. Швец, М. В. Якушев, А. В. Латышев

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13 E-mail: dvor@isp.nsc.ru

Представлен обзор текущего состояния, проблем и их решения, а также потенциальных возможностей развития технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) для получения структур CdHgTe на различных подложках для инфракрасных детекторов. Представлены данные по сверхвакуумным установкам МЛЭ и средствам контроля процессов роста по материалам используемых подложек, процессам подготовки поверхности подложек, росту буферных слоёв на альтернативных подложках, росту и легированию слоёв CdHgTe. Приведены основные дефекты структур, такие как дислокации и макродефекты, и минимальные достигнутые уровни их концентрации, лимитирующие качество детекторов. Рассмотрены данные по проблемам внешнего легирования слоёв CdHgTe примесями и полученные электрофизические параметры таких слоёв. Приведены фотоэлектрические параметры ИК-детекторов, близкие к теоретическим и показывающие готовность технологии МЛЭ к производству структур CdHgTe/Si на подложках диаметром 6 дюймов. Продемонстрированы результаты исследований и развития процессов роста и легирования структур CdHgTe на подложках GaAs и Si диаметром 76,2 мм в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова CO PAH.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, теллурид кадмия и ртути, подложки, дислокации, дефекты, рост, легирование.

DOI: 10.15372/AUT20200502

Введение. За последние несколько десятилетий полупроводниковый тройной твёрдый раствор теллуридов кадмия и ртути (KPT, CdHgTe) продемонстрировал превосходные фотоэлектрические характеристики для многочисленных применений в инфракрасной (ИК) технике для систем «технического» зрения. Благодаря изменениям ширины запрещённой зоны в спектральном диапазоне, большой величине коэффициента поглощения, высоким значениям подвижности и времени жизни носителей заряда, КРТ занял первую позицию среди материалов для проведения разработок и производства ИК-фотоприёмников (ФП) и фотоприёмных устройств (ФПУ). На основе различных физических принципов созданы многоэлементные матричные ИК ФП и ФПУ различных форматов с предельными характеристиками в спектральном диапазоне от 1 до 20 мкм и в первую очередь в трёх окнах прозрачности атмосферы 1–3 мкм, 3–5 мкм и 8–14 мкм. После проведения исследований в [1] предложено использовать CdHgTe для регистрации ИК-излучения. В настоящее время для выращивания CdHgTe применяются три основных метода эпитаксиального роста: жидкофазная эпитаксия ($X\Phi\Theta$), парофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (МОПФЭ) и молекулярно-лучевая (пучковая) эпитаксия (МЛЭ, МПЭ). Рост гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) КРТ методами МОПФЭ и МЛЭ на подложках большой площади обеспечивают более однородные характеристики материала, что необходимо для повышения производительности и качества приёма сигналов, а также получение сложных структур с резкими и сложными профилями состава и легирования для разработки

современных детекторов новых конструкций. Технология МЛЭ получила широкое развитие в США, Франции, Германии, России, Китае и других странах. Это связано с рядом преимуществ технологии МЛЭ, таких как:

— низкая температура выращивания (160–200 °C), что обеспечивает резкость гетерограниц по сравнению с другими эпитаксиальными методами; низкий уровень фонового легирования (менее 10^{11} см⁻³); низкая диффузия примесей из подложки;

— отсутствие агрессивной среды, что позволяет использовать альтернативные подложки из Si, GaAs и Ge большого диаметра;

— контроль процессов роста в реальном масштабе времени с использованием различных электронно-оптических систем;

— гибкость процессов роста разнообразных многослойных структур с заданным распределением состава и легирования по толщине, в том числе и сверхрешёток CdTe/HgTe, квантовых ям CdHgTe/HgTe/CdHgTe и других наноструктур.

В данной работе представлен обзор текущего состояния, проблем и путей их решения для метода молекулярно-лучевой эпитаксии твёрдых растворов теллурида кадмия и ртути. На основе обзора предложены и обсуждены различные новые концепции и технологии МЛЭ, которые в настоящее время разрабатываются для преодоления основных проблем ИК-детекторов CdHgTe.

МЛЭ-установки и аналитические средства контроля. Для выращивания ртутьсодержащих соединений, и в первую очередь ГЭС КРТ МЛЭ, разработаны специализированные сверхвысоковакуумные (СВВ) установки МЛЭ. Основными разработчиками и производителями СВВ-установок для выращивания ГЭС КРТ МЛЭ являются фирмы Riber и Veeco [2]. На установках последнего поколения (например, MBE 49, рис. 1, *a*) можно выращивать ГЭС КРТ МЛЭ на подложках $1 \times 150(200)$ мм (6 и 8 дюймов), 4×100 мм или 5×76.2 мм. В Институте физики полупроводников (ИФП) СО РАН разработана многокамерная CBB-установка «Обь-М» для выращивания ГЭС КРТ МЛЭ на подложках диаметром до 100 мм (рис. 1, b) [3]. CBB-установки МЛЭ имеют безмасляные средства откачки для получения давления остаточных газов ~10⁻⁹ Па. Технологические камеры оснащены источниками молекулярных потоков основных и легирующих компонентов, манипулятором с нагревателями и средствами контроля, такими как дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭО), спектральная эллипсометрия (СЭ) и одноволновая эллипсометрия (ОЭ). Для контроля подготовки поверхности и выращивания слоёв ГЭС КРТ используют эллипсометрический метод, который в отличие от ДБЭО не воздействует на процессы роста и обеспечивает мониторинг in situ температуры подложки, состава и состояния поверхности [4-6].

Подложки. Структурное качество ГЭС КРТ МЛЭ в значительной степени связано с материалом, типом кристаллической решётки и качеством подложки. Из сравнения различных материалов [7] подложки CdZnTe согласованы по параметру кристаллической решётки, тепловым характеристикам и являются изовалентными со слоями КРТ. Максимальные размеры подложек из CdZnTe достигают размеров до 8×8 см, имеют высокую стоимость и малодоступны. Это привело к необходимости использования альтернативных подложек GaAs, Ge и Si большого диаметра. Такие подложки имеют преимущества перед подложками CdZnTe с точки зрения различных свойств материалов, и важным для производства является низкая стоимость, с точки зрения которой Si — лидер среди подложек. Стоимость подложек CdZnTe, Si и CdTe/Si составляет 400 USD/см², 0,02 USD/см² и 1–3 USD/см² при размерах до 8×8 см, диаметры 12 и 8 дюймов соответственно.

Низкие температуры роста КРТ и сильная зависимость коэффициента прилипания ртути от ориентации подложки [8] требуют необходимости выбора ориентации для получения качественных слоёв [9]. Проведённые исследования роста КРТ на ориентациях



Puc. 1. СВВ-установки для выращивания ГЭС КРТ МЛЭ: *a* — МВЕ 49 (Riber) [2]; *b* — «Обь-М» (ИФП СО РАН) [3]

подложек CdZnTe (100), (111)B, (211)A и (211)B показали, что лучшая морфология поверхности, отсутствие двойников и более высокие коэффициенты прилипания наблюдаются на (211)B [10], что и определило её выбор для дальнейшего развития КРТ МЛЭ. При росте на подложках различных ориентаций лучшее качество, как и в LETI/LIR (Франция) [11], было получено на плоскости (013) в более широком диапазоне условий роста, чем для (211), что и определило её дальнейшее использование в ИФП СО РАН [12].

На неизовалентных подложках Si, GaAs и Ge необходимо выращивать буферные слои CdTe или CdZnTe для роста слоёв KPT. Так, для неполярных подложек Si было показано, что атомарно-чистая поверхность (111)Si после обработки Te приводит к росту (111)A CdTe с плохим кристаллическим совершенством, плохим интерфейсом и не пригодным для роста KPT [13]. Исследования покрытия As поверхности (111)Si показали, что рост инициируется атомами Cd, что приводит к росту (111)B CdTe. Для ориентации (211) As создаёт стабильное покрытие на террасах (111) поверхности (211)Si даже в присутствии Te [14], что используется для роста (211)B CdTe. Для сохранения ориентации (211)B CdTe предварительно на подложке Si выращивают слой ZnTe, создавая подложку CdTe/ZnTe/Si [15]. Такую процедуру используют при выращивании CdTe на (211)Ge. Полярные подложки из GaAs используют ориентацию (211)B, на которой последовательно выращиваются ZnTe и CdTe.

Дислокации. Огромную роль для получения высокого качества ИК ФП играет низкая плотность дислокаций. Обычно плотность дислокаций измеряется по плотности ямок травления (etch pit density, EPD) в оптическом микроскопе. Показано, что плотность дислокаций менее $5 \cdot 10^5$ см⁻² в слоях КРТ не влияет на фотоэлектрические параметры ИК ФП. Структуры KPT/CdZnTe имеют низкую плотность дислокаций и обеспечива-



Puc. 2. Зависимость плотности дислокаций (EPD) при термоциклировании в интервале температур 290–350 °C от количества циклов (цикл 1 мин) [20]

ют предельные фотоэлектрические характеристики ИК ФП для всех спектральных диапазонов SWIR (shot-wavelength infrared) (1–3 мкм), MWIR (middle-wavelength infrared) (3–5 мкм), LWIR (long-wavelength infrared) (8–12 мкм) и VLWIR (very long-wavelength infrared) (более 12 мкм). В слоях КРТ на подложках CdTe/Si(Ge, GaAs) вследствие большого рассогласования плотность дислокаций составляет величину более $5 \cdot 10^6$ см⁻², что ограничивает применение материала. Для SWIR и MWIR ИК ФП фотоэлектрические параметры при T > 77 К сравнимы с параметрами ИК ФП на основе KPT/CdZnTe. Для LWIR ИК ФП фотоэлектрические параметры приблизились к предельным значениям, но для VLWIR — на порядок ниже [16]. Слои КРТ на подложках из CdTe/GaAs(Ge) имеют меньшую плотность дислокаций и позволяют изготавливать LWIR ИК ФП с предельными характеристиками.

Тем не менее для обеспечения требуемого качества и высокой воспроизводимости необходимо снизить плотность дислокаций до величины менее 10^6 см². Дислокации становятся более подвижными при повышенных температурах. В работе [17] циклический термический отжиг CdTe/Si *in situ* в интервале 200–550 °C привёл к снижению плотности дислокаций после пяти циклов до величины $5 \cdot 10^5$ см⁻². Термоциклирование структур (211)CdHgTe/CdTe/Si и (013)CdHgTe/CdTe/ZnTe/Si *ex situ* в интервале температур 250–(400–450) °C привело к снижению плотности дислокаций до 10^6 см⁻² соответственно [18, 19]. Однако при таком отжиге существенная диффузия Cd приводит к размытию гетерограниц, а значит, к размытию резкости гетеро- и гомопереходов, требуемых многими конструкциями детекторов. Быстрое термоциклирование за 1 мин в интервале 290–350 °C привело к уменьшению плотности дислокаций в структурах (211)CdHgTe/CdTe/Si (рис. 2) до 10^6 см⁻², но без диффузии Cd [20].

Макродефекты. Макродефекты на поверхности в виде бугорков или кратеров (V-дефекты) определяют качество КРТ МЛЭ и, как следствие, работоспособность фотодиодов ИК ФП [21]. Как установлено, такие дефекты являются «убийцами» p-n-переходов, когда попадают в переходы, или служат причиной увеличения темнового тока, находясь вблизи них. Такие макродефекты, возможно, связаны с загрязнениями поверхности подложки при подготовке и загрузке в СВВ-установку МЛЭ, дефектами подложки и возникающими дефектами при росте слоёв структуры. Для повышения качества слоёв КРТ необходимо найти и устранить причину их возникновения. Количество и вид поверхностных макродефектов в значительной степени определяются условиями роста слоёв ГЭС КРТ МЛЭ.

Было установлено, что основные макродефекты, влияющие на характеристики



Рис. 3. Типичное изображение макродефекта (V-дефект) слоя КРТ (301)HgTe: $a - CTM (12 \times 12 \ \mu m); b - \Pi \Theta M: TL - двойниковые ламели, SF - дефекты упаковки, DS - разупорядоченные области. На фрагменте показано изменение шероховатости вдоль дефекта (белая линия) [25]$

ИК ФП, связаны с кристаллизацией элементарного теллура при росте в условиях дефицита ртути и высокой температуре [22]. При росте слоёв на подложке из CdZnTe дефекты могут возникать из-за наличия твёрдых частиц на поверхности подложки или включений теллура [23]. Подробное описание происхождения и морфология макродефектов приведены в работах [24, 25]. На рис. 3 приведено типичное изображение V-дефекта, полученное сканирующей туннельной микроскопией (CTM) и просветляющей электронной микроскопией (ПЭМ). Размеры таких макродефектов изменяются от субмикронных до 30 мкм.

Процессы роста гетероструктур СdHgTe.

Подготовка поверхности подложки. Подготовка поверхности подложки включает два этапа: химическое жидкостное травление и термическую очистку в сверхвысоком вакууме. Как правило, в литературе подготовка поверхности описывается в общем виде, поскольку тонкости процессов остаются секретом (ноу-хау) при разработке структур на основе КРТ МЛЭ. Химическая обработка поверхностей подложек из CdZnTe и CdTe/Si(Ge) [26] включает, как правило: обезжиривание в нагретом трихлорэтилене, промывку в метаноле, травление в смеси бром/метанола (0,5-1) об.% для получения защитного пассивирующего слоя Те и промывку в деионизированной воде. Затем подложку сушат в сухом азоте и загружают в систему МЛЭ. После получения вакуума слой Те испаряется с поверхности при нагреве ≈220 °C. Слой CdTe толщиной 20–50 нм выращивают при 300 °C для получения атомарно-гладкой поверхности. Травление подложек Ge [27] проводят в растворе (H₃PO₄:H₂O₂:H₂O). Удаление оксида в вакууме происходит при 650 °C в потоке As. После нанесения монослоя Zn проводят рост (211)В CdTe толщиной 8 микрон сначала при 250 °C и затем при 320 °C для оптимизации качества кристаллов. Для низкотемпературной подготовки в вакууме предварительно осуществляют травление подложек (211)Ge (или Si) RCA на основе HF с последующей пассивацией монослоем водорода, который удаляется в вакууме при температуре ниже 600 °C.

При использовании подложек epi-ready (211) В GaAs требуется только провести удаление оксида с поверхности, которое проходит при температуре нагревателя 810 °C в



Рис. 4. Зависимости плотности дефектов (voids, V-дефект) от последовательной серии опытов: плотность макродефектов (a) и плотность дислокаций (EPD) (b). Большинство структур имеют плотность макродефектов и дислокаций менее 500 и $5 \cdot 10^5$ см⁻² соответственно [30]

потоке As₄ в камере подготовки до появления характерного рисунка дифракции быстрых электронов (ДБЭ) [28]. Затем подложка переносится в камеру роста, где выращивается слой CdTe толщиной 1–3 мкм при температуре около 315 °C.

В ИФП СО РАН подготовка подложек из (013)GaAs осуществляется в два этапа: химическое травление и термический нагрев. Химическая обработка включает: очистку поверхности в органических растворителях, травление в смеси $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$, промывку в деионизированной воде и пассивацию слоем As при кипячении в растворе HCl : изопропанол. Термический отжиг происходит в CBB-камере подготовки, в которой отсутствует Те, при 580 °C в потоке As. Затем для получения атомарно-чистой поверхности проводится последовательно рост ZnTe толщиной 20–300 нм при температуре 280–300 °C и CdTe толщиной 5–7 мкм при той же температуре в избытке Cd [29].

Рост структур CdHgTe/CdZnTe. Подложки из CdZnTe, несмотря на высокую стоимость, остаются основными для выращивания слоёв КРТ с предельными фотоэлектрическими параметрами для всех вышеуказанных спектральных диапазонов. Подложки больших размеров в первую очередь должны обеспечить материалом высокого качества уникальные мегапиксельные LWIR и VLWIR ИК ФП. Рост слоёв КРТ на подложках (211) В CdZnTe размером до 8×8 см проводится в Teledyne на CBB-установках Riber 412 [30] и Ravtheon на VG Semicon V-100 [31]. Рост слоёв КРТ проводится при $T \sim 180-190$ °C из источников Te, CdTe, Hg, In и As, а охлаждение — в потоке Hg. Полученные слои КРТ имеют параметры: $x = 0.2072 \pm 0.0021$ (длина волны отсечки 11.0 ± 0.1 мкм при 78 K), толщина 13.26 ± 0.06 мкм, концентрация электронов в диапазоне 10^{14} – 10^{16} см⁻³, плотность макродефектов менее 10 шт/см² размерами более 10 мкм, менее 1000 μ т/см² для размеров 4–10 мкм и менее 10000 μ т/см² размерами менее 4 мкм, плотность дислокаций менее $5 \cdot 10^5$ см⁻². На рис. 4, *а* приведена зависимость плотности V-дефектов в серии последовательных опытов. Видно, что наблюдается большой разброс от 10 до 700 шт/см². Причины такого разброса не ясны. Плотность дислокаций в слоях КРТ 10⁴-10⁵ см⁻² определяется плотностью дислокаций в подложке (см. рис. 4, b). Полученные параметры показывают высокое качество CdHgTe/CdZnTe большого размера. Выращивание HgCdTe/CdZnTe размером 7×7 см находится на стадии производства.



Рис. 5. Распределение состава слоя КРТ по толщине: a — с помощью ВИМС с областями А — поглощающий слой x = 0,3, В — варизонный слой от x = 0,3 до x = 0,47, С — слой с x = 0,47 [32]; b — с помощью одноволновой эллипсометрии *in situ*. На фрагменте показано изменение температуры при росте слоя HgCdTe. Точки — измерение состава по спектрам пропускания с послойным травлением [33]

Рост структур CdHgTe/GaAs. Активное развитие технологии CdHgTe/GaAs на подложках 100 мм с ориентацией (211)В проводится в AIM Infrarot. CBB-установка МЛЭ Veeco Gen20A была запущена в середине 2011 г. Амбициозные темпы развития МЛЭ КРТ для ИК ФП приведены в дорожной карте [32]. Полученные слои КРТ имеют следующие параметры: однородность длинноволновой границы в диапазонах MWIR и LWIR ± 1 % на диаметре 100 мм, плотность дислокаций (ямок травления, травитель Шааке) $(2-3) \times 10^7$ см⁻²; плотность макродефектов при размере <10 мкм 50 шт/см² и при >10 мкм 4 шт/см², полуширина кривой качания на полувысоте (FWHM) для CdTe 80 угл. с. и КРТ 60 угл. с. Улучшение технологии в части увеличения толщины буферного слоя CdTe до 3 мкм и введение широкозонных пассивирующих слоёв (рис. 5, *a*) позволило создать ИК ФП формата 640 × 512 пикселей с лучшими фотоэлектрическими параметрами: длина волны отсечки 5,2 мкм, NETD 20,2 мK, число дефектных пикселей 0,17 и 0,22 % при 80 и 95 K; для формата 1280 × 1024: длина волны отсечки 5,13 мкм, NETD 17,3 мK, число дефектных пикселей 0,12 % при 80, из них одиночных 91,2 %, двойных 7,3 % и 0,4 % кластеров более 5 пикселей.

Нами проводился рост CdHgTe/GaAs на подложках 76,2 мм с ориентацией (013). Подробное описание процессов и параметров приведено в [33]. Рост проводился на CBB-установке «Обь-М» без вращения подложки из источников Cd, Te и Hg. Для легирования использовали In и As с крекингом. Однородность состава КРТ по толщине $X_{CdTe} = 0,20171 \pm 0,000164$. Контроль OЭ in situ позволил создавать структуры с планируемым дизайном изменения состава по толщине, такие как структуры с пассивирующими широкозонными варизонными слоями на интерфейсе и поверхности (рис. 5, b) или с широкозонным слоем с высокой проводимостью для уменьшения последовательного сопротивления и в качестве отрезающего фильтра. Концентрация электронов составляет от 10^{14} до 10^{15} см⁻³ при подвижности от $5 \cdot 10^4$ до $1,5 \cdot 10^5$ см²/Вс. Время жизни неосновных носителей в структурах с широкозонными варизонными варизонными слоями слоями составляет от 1 до 10 мкс при плотности дислокаций ~ $5 \cdot 10^6$ см⁻².

Рост структур CdHgTe/Ge. Рост слоёв КРТ на подложках (211)Ge диаметром 100 мм проводился в CBB-установке Epinet фирмы Riber (диаметр подложки до 125 мм) [34]. На подготовленной поверхности подложки Ge диаметром 100 мм с буферными слоями осуществлялся рост КРТ с контролем состава СЭ не хуже $\pm 0,002$. Распределение температуры по площади подложки было не хуже 3 °C. Температура поддерживалась не хуже 0,25 °C с помощью термопары. Были получены следующие параметры: поверхность КРТ зеркально-гладкая, плотность макродефектов 200–300 шт/см², плотность дислокаций от $5 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^7$ см⁻². На основе таких структур были изготовлены ИК ФП формата 1280 × 1024 с размером пикселя 15 мкм, которые показали следующие параметры: длина волны отсечки $5,20\pm0,04$ мкм, средние величины вольт-ваттной и амперваттной чувствительности $7,7 \cdot 10^9$ B/Bт и 2,75 A/BT соответственно с однородностью 4,7 %, Квантовая эффективность 70 %, среднее значение NETD 19 мК со стандартным отклонением 14 %, число дефектных элементов менее 0,2 %. Такие результаты дают возможность сделать вывод о том, что структуры CdHgTe/Ge обеспечивают высокое качество мегапиксельных MWIR ИК ФП.

Рост структур CdHgTe/Si. Первый рост CdHgTe/Si был проведён J. P. Faurie и A. Million в 1982 г. В 2011 г. фирма Raytheon заявила о возможности создания производства (7-ой уровень готовности, т. е. возможность создания требуемых систем в реальных производственных условиях) на Si-подложках диаметром 150 мм [31]. Рост КРТ осуществлялся в CBB-установке МЛЭ VG Semicon V-100 на подложках диаметром 10 дюймов, оснащённой молекулярными источниками ZnTe, CdTe и Te, Hg и In и As для легирования, на подложках (211) B и CdTe/ZnTe/Si. Температура роста и соотношение молекулярных потоков Te/Hg и Cd были оптимизированы для роста КРТ различных составов. Проведено выращивание детекторных (p^+-n^-) -структур (DLHJ) для односпектральных ИК ФП. Полученные структуры типа double layer heterojunction (DLHJ) KPT/Si имеют следующие параметры: для MWIR неоднородность состава составляет 0,1 % (длина волны отсечки $\pm 0,2$ мкм), плотность дислокаций составляет в районе порядка $5 \cdot 10^6$ см⁻², плотность макродефектов менее 100 см $^{-2}$. На рисунке 6. *а. b* приведены данные по вариациям длины волны отсечки и плотности макродефектов в слоях КРТ/Si, показывающие достигнутое высокое качество слоёв КРТ. Для односпектральных MWIR и LWIR ИК ФП формата 640×480 на DLHJ получены высокие фотоэлектрические параметры: для MWIR — NETD 19 мК и 99,7 % работоспособных; для LWIR — 22 мК и 99,3 % работоспособных. Таким образом показано, что слои CdHgTe/Si обеспечивают высокое качество ИК ФП, сравнимое с изготовленными на основе CdHgTe/CdZnTe.

Впечатляющие результаты роста CdHgTe/Si продемонстрированы на подложках диаметром 200 мм [35]. На таких подложках можно разместить 12 матриц размером 41×41 см, тогда как на подложке CdZnTe размером 8 × 8 см можно разместить только 1 матрицу. Процессы роста были адаптированы при использовании данных по росту на подложках



Рис. 6. Изменение разности длин волн отсечки в центре и на краю (*a*) и плотность макродефектов (*b*) структур CdHgTe/Si диаметром 6 дюймов в последовательной серии роста. Большинство образцов показывают разность длин волн отсечки от центра до края 0,1 мкм и плотность макродефектов менее 10 см^{-2} [31]



Puc. 7. Фотография структур CdHgTe/Si: *a* — диаметрами 8 (справа) и 6 (слева) дюймов (Raytheon) [35]; *b* — диаметром 4 дюйма (ИФП СО РАН) [37]

диаметром 6 дюймов (см. выше). Получены слои КРТ высокого качества без двойниковых дефектов. На рис. 7, *а* приведена фотография структур КРТ/Si диаметрами 6 и 8 дюймов. Были получены следующие параметры: однородность состава x = 0,2903 составила 2,2 % (длина волны отсечки 5,26 с отклонением 5 %), толщина слоёв 9–10 мкм с отклонениями 0,33 мкм, минимальная и максимальная плотности макродефектов составили 22 и 170 см⁻² соответственно, концентрация внедрённого As, по данным ВИМС, изменяется от $1,5 \cdot 10^{18}$ до $3,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ на длине 100 мм от центра к краю. Таким образом, продемонстрирован контролируемый рост структур КРТ/Si диаметром 8 дюймов.

Нами проведены исследования процессов роста и легирования структур CdHgTe/Si диаметром 3 дюйма (рис. 7, b) с составом $x \sim 0,3$ и *p*–*n*-структур DLHJ для MWIR ИК ФП, детальное описание которых приведено в [36, 37]. Полученные структуры CdHgTe/Si имеют параметры: зеркально-гладкая поверхность, плотность макродефектов менее 500 см⁻², толщина KPT ~5 мкм, разброс состава по площади при среднем значении x = 0,300-0,350

Таблица 1

Подложка	Размеры подложек	Плотность макро- дефектов, cm^{-2}	Плотность дислокаций, см ⁻²	Детекторы	Формат пикселей	Производитель
(211)B CdZnTe	$6 \times 6 \text{ cm}^2$ $7 \times 7 \text{ cm}^2$ $8 \times 8 \text{ cm}^2$	10-700	$10^4 - 10^5$	SWIR MWIR LWIR VLWIR	4096×4096 4096×4096 640×512 	Teledyne, CIIIA
(211)B GaAs	Ø 100 мм	4-50	$(2-3) \cdot 10^7$	MWIR LWIR	$\begin{array}{c} 1280 \times 1024 \\ 640 \times 512 \end{array}$	AIM Infrarot, Германия
(013) GaAs	Ø 76,2 мм	400-1000	$5 \cdot 10^6$	MWIR LWIR	$\begin{array}{c} 640 \times 512 \\ 640 \times 512 \end{array}$	ИФП СО РАН, Россия
(211) Ge	Ø 100 мм	200-300	$5\cdot10^62\cdot10^7$	MWIR	1280×1024	Sofradir, Франция
(211) Si	Ø 76,2 мм Ø 150 мм Ø 200 мм	10-200	$5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	SWIR MWIR LWIR	2048×2048 2048×2048 640×480	Raytheon, CIIIA
(013) Si	Ø 76,2 мм Ø 100 мм	500-1000	$2 \cdot 10^7$	MWIR LWIR	$\begin{array}{c} 2048 \times 2048 \\ 640 \times 512 \end{array}$	ИФП СО РАН, Россия

Характеристики структур CdHgTe на различных подложках

не превышает 0,002 для пластины диаметром 76,2 мм (разница длины волны отсечки 0,1 мкм при 77 К). Нелегированные слои КРТ после роста имеют *n*-тип проводимости с концентрацией электронов от 10^{14} до 10^{15} см⁻³ и их подвижностью от 15000 до $25000 \text{ см}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, время жизни неосновных носителей заряда 5–15 мкс. После термического отжига слои имели *p*-тип проводимости с концентрацией дырок от $5,0 \cdot 10^{15}$ до $1,5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и их подвижностью от 200 до $400 \text{ см}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, время жизни неосновных носителей заряда 30-50 нс. Полученные p-n-структуры DLHJ имеют параметры: толщина слоёв *n*-типа и *p*-типа ~5 мкм и <1 мкм соответственно. Слои *n*-типа с составом x = 0,29-0,31 легированы In до концентрации от 10^{15} до 10^{16} см⁻³, слои *p*-типа с x = 0,35-0,60 получены ионным легированием As+ и последующим активационным отжигом при 360 °C. Полученные структуры пригодны для изготовления большеформатных ИК ФП, работающих при повышенных температурах.

В табл. 1 приведены характеристики структур CdHgTe на различных подложках и разработанные высококачественные ИК-детекторы, спектральные диапазоны чувствительности которых определяются качеством материала.

Легирование. Стабильное, хорошо контролируемое внешнее легирование *n*-типа для КРТ легко достигается в широком диапазоне концентраций легирующей примеси $10^{14}-10^{19}$ см⁻³ [38]. *P*-тип проводимости с концентрацией дырок $5 \cdot 10^{15}-2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ обычно получают с помощью введения вакансий Hg при термическом отжиге. Однако они нестабильны из-за процессов диффузии и действуют как центры рекомбинации Шокли — Рида — Холла (ШРХ) [39]. Стабильное, хорошо контролируемое внешнее легирование *p*-типа имеет сложный фундаментальный характер. В принципе, элементы группы I или группы V могут выступать в качестве акцепторов в КРТ. Элементы группы I показывают до 100 % активации при легировании в процессе роста и позволяют получить отличные транспортные свойства дырок. Такие примеси быстро диффундируют как при росте, так и при термических отжигах, что не позволяет использовать эти примеси для получения стабильного р-типа и использования их в технологии приборов. Напротив, низкий коэффициент диффузии атомов группы V даёт возможность выращивать стабильные хорошо контролируемые слои p-типа и p-n-переходы и профиль легирующей примеси. Основной примесью *p*-типа является As, который легче встраивается при использовании молекул As₂, получаемых при крекинге испаряемых молекул As₄ и имеющих бо́льший коэффициент прилипания. При росте, проходящем в условиях обогащения Te, As встраивается в вакансии ртути. Поэтому необходимо проводить активацию для получения вакансий теллура, в которые будет внедрён As. Такие условия можно создать при избытке катионов при росте или путём термического отжига ввести вакансии теллура. Было предложено несколько схем отжига для процесса активации. Стандартный активационный отжиг составляет 10 мин при 425 °C, затем 24 ч при 250 °C при избыточном давлении Hg. Первый отжиг вызывает испарение атомов Те, позволяя атомам As заполнять образовавшиеся вакансии Те. Эта процедура даёт почти полную активацию As до концентрации ${\geqslant}10^{18}~{\rm cm}^{-3}$ с последующим насыщением. На второй стадии отжига происходит заполнение вакансий ртути, образовавшихся на первой стадии. Также было предложено [40] проводить рост и легирование из молекулярных источников с крекингом соединения Cd₃As₂ и Te. После роста проводили низкотемпературный термический отжиг для заполнения вакансий ртути. Была получена концентрация внедрённого мышьяка от 10¹⁶ до 10¹⁸ см⁻³ с 50 %-ной активацией. Энергия активации акцептора As составила 7 мэВ, подвижность дырок 100–300 см² · B⁻¹ · c⁻¹. Общепринятой методикой получения слоёв *p*-типа КРТ является легирование As в процессе роста с последующими высокотемпературным и низкотемпературным термическими отжигами.

Электрофизические свойства. Наиболее важные параметры ГЭС КРТ МЛЭ для производства ИК ФП — время жизни неосновных носителей заряда, концентрация и подвижность основных носителей заряда. Рекомбинация неосновных носителей заряда уменьшает время жизни, что приводит к уменьшению квантовой эффективности и увеличению шума. В настоящее время определены три основных механизма рекомбинации: ожерекомбинация, излучательная рекомбинация и рекомбинация с участием генерационнорекомбинация, излучательная рекомбинация и рекомбинация с участием генерационнорекомбинация, излучательная рекомбинация и рекомбинация с участием генерационнорекомбинационных центров ШРХ. Вклад каждого механизма может быть получен из измерений температурной зависимости времени жизни: $\tau^{-1} = \tau_{\rm oxe}^{-1} + \tau_{\rm HIPX}^{-1}$. Оже- и излучательная рекомбинации определяются внутренними свойствами материала, такими как уровень легирования и состав, и могут быть рассчитаны из этих величин с использованием полуэмпирических соотношений. Различия между расчётными и измеренными значениями времени жизни относятся к рекомбинации ШРХ. Для КРТ с составом x = 0,2 для LWIR ИК ФП время жизни больше 1 мкс воспроизводимо достигается в материале n-типа с уровнем легирования до 10^{15} см⁻³. Важным параметром является также подвижность основных носителей. Для слоёв КРТ с x = 0,23 при 77 К подвижность для слоёв p-типа с $p \approx 1,3 \cdot 10^{16}$ см⁻³ имеет величину $\mu \approx 10^5$ см⁻². В⁻¹ · c⁻¹ и для слоёв p-типа с $p \approx 2,0 \cdot 10^{16}$ см⁻³ величину $\mu \approx 200$ см² · B⁻¹ · c⁻¹.

Перспективы. Перспективы развития МЛЭ КРТ следует рассматривать с точки зрения их применения для ИК ФП, а именно: создание производства с требуемым количеством изделий, увеличение формата и уменьшение размеров пикселей, повышение рабочей температуры, повышение качества. Структуры КРТ/CdZnTe МЛЭ позволяют решить современные задачи создания ИК ФП в спектральном диапазоне 1–14 мкм больших форматов. Однако такие детекторы имеют высокую стоимость и будут востребованы в ограниченных или даже в единичных случаях.

Поэтому перспективы развития МЛЭ КРТ связаны с разработками структур КРТ/Si. Из приведённых данных следует, что в ближайшем будущем можно ожидать создание производства SWIR и MWIR ИК ФП. Структуры КРТ/Si могут обеспечить увеличение формата и снижение размера пикселей. Кремниевые пластины достигают размеров до 400 мм в диаметре. СВВ-установки МЛЭ созданы для обработки пластин очень больших диаметров. Главной проблемой структур КРТ/Si для LWIR и VLWIR ИК ФП остаются дислокации. Показано, что быстрые циклические термические отжиги позволяют снизить плотность дислокаций, предотвращают диффузию Cd и не ухудшают резкость гетерограниц, но результатов по созданию ИК ФП на таких структурах пока нет. Вероятно, использование гибких или пластичных подложек даст возможность дислокациям выйти на границы структуры или внедриться в объём таких подложек. Другая проблема, которую необходимо решить, — получение *p*-типа материала при легировании примесями группы V в процессе роста с внедрением в узлы Те подрешётки или поиск методов низкотемпературной активации. Понятно, что при росте необходимо увеличить коэффициент прилипания Нg. Это возможно, например, при использовании в молекулярном потоке ионов Hg+, а также некоторых катализаторов для создания на растущей поверхности большой плотности атомов Те при снижении барьера диссоциации молекул Те₂ и/или ускорения реакции образования соединения НgTe. Проблема многоспектральных ИК ФП, несмотря на небольшое рассогласование решёток HgTe и CdTe, заключается в образовании дефектов при росте слоёв с различающимися составами КРТ, которая должна быть решена.

Несомненно, проблемы качества структур КРТ будут решаться в ближайшее время, имея в виду полученный многолетний задел: объёмы проведённых работ и затраченных финансовых средств. Существуют также предложения других структур — барьерные структуры, которые не требуют формирования p-n-переходов, сверхрешёток и квантовых ям. Уже получены барьерные структуры соединений III–V, на основе которых разработаны и предлагаются SWaP (size, weight and power) практически «ручные» детекторы, работающие при температурах до 150 K и весом менее 300 г.

Одно из предложений простейшей барьерной структуры для реализации детекторов основано на создании униполярной структуры nBn для подавления темнового тока и, таким образом, для повышения рабочей температуры. Подробное рассмотрение таких структур, работающих подобно фотопроводникам, их преимущества в подавлении темнового тока и отсутствие реакции на точечные дефекты, что позволит обеспечить работоспособность при значительно повышенных температурах, приведены в [41].

Другой тип наноструктур, позволяющий решить многие проблемы, связанные с твёрдыми растворами КРТ, — это сверхрешётки (СР) CdTe/HgTe [42]. Такие структуры могут обеспечить чувствительность в ИК и ТГц спектральных диапазонах только за счёт изменения соотношения толщины слоёв CdTe и HgTe, не требуют прецизионного контроля состава и однородности по площади, в них подавляются процессы рекомбинации Оже. Сверхрешётки можно рассматривать как возможное перспективное направление в развитии ИК-детектирования и соответственно в развитии метода МЛЭ в их выращивании. Однако реализовать преимущества СР пока не удалось, несмотря на попытки в последние 40 лет (первые СР были выращены в 1982 г.).

Ещё одним из направлений МЛЭ на базе нанофизики CdHgTe — создание структур квантовых ям CdHgTe/HgTe в виде QWIP на основе межзонных переходов (interband). Проведённые расчёты и анализ показали, что такие QWIP имеют существенные преимущества перед QWIP на основе межподзонных переходов (intersubband) HgTe-CdHgTe, p-i-n-фотодиодов и A₃B₅ QWIP на основе межподзонных переходов [43].

Заключение. Проведённый анализ исследований молекулярно-лучевой эпитаксии CdHgTe показал, что в ближайшем будущем МЛЭ будет востребована и начнёт доминировать при создании высокотехнологического производства. Дальнейшее развитие МЛЭ

структур CdHgTe будет направлено на повышение их качества на подложках большого размера, что позволит обеспечить фоточувствительным материалом ИК-детекторы больших форматов и низкой стоимости с высокой рабочей температурой. Показано, что качество структур МЛЭ CdHgTe/Si для SWIR и MWIR обеспечит массовое производство дешёвых ИК-детекторов. Несмотря на то что достигнут определённый прогресс, разработка технологии структур МЛЭ CdHgTe ещё остаётся весьма сложной задачей. В дальнейшем необходимо снизить плотность различных дефектов, особенно для LWIR и VLWIR на основе CdHgTe/Si, повысить однородность состава и концентрации легирующей примеси, решить вопросы получения *p*-типа проводимости при внешнем легировании на подложках большого размера. Представлены перспективы фоточувствительного материала на основе МЛЭ наноструктур CdHgTe, которые могут составить конкуренцию однородным слоям твёрдых растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Lawson W. D., Nielson S., Putley E. H., Young A. S. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe–CdTe // Journ. Phys. Chem. Solids. 1959. 9, N 3–4. P. 325–329.
- 2. Innovative Solutions for Semiconductor Industry. 2020. URL: https://riber.com (дата обращения: 29.06.2020).
- Сидоров Ю. Г., Дворецкий С. А., Михайлов Н. Н. и др. Молекулярно-лучевая эпитаксия узкозонных соединений Cd_xHg_{1-x}Te. Оборудование и технология // Оптический журнал. 2000. 67, № 1. С. 39–45.
- Vilela M. F., Buell A. A., Newton M. D. et al. Control and growth of middle wave infrared (MWIR) Hg_{1-x}Cd_xTe on Si by molecular beam epitaxy // Journ. Electr. Mat. 2005. 34, N 6. P. 898–904.
- 5. Швец В. А., Михайлов Н. Н., Дворецкий С. А. Выращивание гетероструктур HgCdTe при эллипсометрическом контроле in situ // Автометрия. 2011. 47, № 5. С. 13–24.
- Svitashev K. K., Dvoretsky S. A., Sidorov Yu. G. et al. The growth of high-quality MCT films by MBE using in situ ellipsometry // Cryst. Res. Tech. 1994. 29, N 7. P. 931–936.
- 7. Triboulet R., Tromson-Carli A., Lorans D., Nguyen Duy T. Substrate issues for the growth of mercury cadmium telluride // Journ. Electron. Mater. 1993. 22, N 8. P. 827–834.
- 8. Sivananthan S., Chu X., Reno J., Faurie J. P. Relation between crystallographic orientation and the condensation coefficients of Hg, Cd and Te during molecular beam epitaxial growth of Hg_{1-x}Cd_xTe and CdTe // Journ. Appl. Phys. 1986. **60**. P. 1359–1363.
- Almeida L. A., Groenert M., Markunas J., Dinan J. H. Influence of substrate orientation on the growth of HgCdTe by molecular beam epitaxy // Journ. Electron. Mater. 2006. 35, N 6. P. 1214–1218 and reference cit. 7, 8.
- Koestner R. J., Schaake H. F. Kinetics of molecular-beam epitaxial HgCdTe growth // Journ. Vac. Sci. Technol. A. 1988. 6. P. 2834–2839.
- 11. Million A., Di Cioccio L., Gailliard J. P., Piaguet J. Molecular-beam epitaxy of CdHgTe at D.LETI/LIR // Journ. Vacuum Science & Technol. A. 1988. 6. P. 2813–2819.
- Varavin V. S., Dvoretsky S. A., Liberman V. I. et al. Molecular beam epitaxy of high quality Hg_{1-x}Cd_xTe films with control of the composition distribution // Journ. Cryst. Growth. 1996. 159. P. 1161–1166.
- Sporken R., Malengreau F., Ghijsen J. et al. Si2p core-level shifts at the CdTe/Si(100) interface // Appl. Surf. Sci. 1998. 123/124. P. 462–466.

- 14. Jaime-Vazquez M., Martinka M., Jacobs R. N., Groenert M. In-situ spectroscopic study of the As and Te on the Si (112) surface for high-quality epitaxial layers // Journ. Electron. Mater. 2006. **35**, N 6. P. 1455–1460.
- Rujirawat S., Almeida L. A., Chen Y. P. et al. High quality large-area CdTe (211) B on Si (211) grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 1997. 71. P. 1810–1812.
- Johnson S. M., Buell A. A., Vilela M. F. et al. HgCdTe/Si materials for long wavelength infrared detectors // Journ. Electron. Mater. 2004. 33. P. 526–530.
- 17. Chen Y., Farrel S., Brill G. et al. Dislocation reduction in CdTe/Si by molecular beam epitaxy through in-situ annealing // Journ. Cryst. Growth. 2008. **310**. P. 5303–5307.
- Brill G., Farrel S., Chen Y. P. et al. Dislocation reduction of HgCdTe/Si through ex situ annealing // Journ. Electr. Mat. 2010. 39, N 7. P. 967–973.
- 19. Сидоров Ю. Г., Якушев М. В., Варавин В. С. и др. Плотность дислокаций в гетероэпитаксиальных структурах CdHgTe на подложках из GaAs и Si ориентации (013) // Физика твёрдого тела. 2015. 57, № 11. С. 2095–2101.
- 20. Simingal S., Brill G., Farrel S. et al. Low temperature, rapid thermal cycle annealing of HgCdTe grown on CdTe/Si // Journ. Electr. Mat. 2015. 44, N 5. P. 1321–1326.
- Wijewarnasuriya P. S., Zandian M., Young D. B. et al. Microscopic defects on MBE grown LWIR Hg_{1-x}Cd_xTe material and their impact on device performance // Journ. Electron. Mater. 1999. 28, N 6. P. 649–653.
- Sabinina I. V., Gutakovsky A. K., Sidorov Yu. G. et al. Defect formation during growth of CdTe (111) and HgCdTe films by molecular beam epitaxy // Journ. Crystal Growth. 1992. 117, N 1–4. P. 238–243.
- Weiss E., Klin O., Benory E. et al. Substrate quality impact on the carrier concentration of undoped annealed HgCdTe LPE layers // Journ. Electron. Mater. 2001. 30, N 6. P. 756–761.
- Aoki T., Chang Y., Badano G. et al. Electron microscopy of surface-crater defects on HgCdTe/CdZnTe(211)B epilayers grown by molecular-beam epitaxy // Journ. Electron. Mater. 2003. 32, N 7. P. 703–709.
- Sabinina I. V., Gutakovsky A. K., Sidorov Yu. G., Latyshev A. V. Nature of V-shaped defects in HgCdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy // Journ. Cryst. Growth. 2005. 274. P. 339–346.
- Mercury Cadmium Telluride. Growth, Properties and Application /Ed. Capper P., Garland J. W. Chichester: Wiley and Sons Ltd, 2011. P. 537.
- 27. Zanatta J. P., Ferret P., Theret G. et al. Heteroepitaxy of HgCdTe (211)B on Ge substrates by molecular beam epitaxy for infrared detectors // Journ. Electr. Mat. 1998. 27, N 6. P. 542–545.
- 28. Wenish J., Eich D., Lutz H. et al. MBE growth of MCT on GaAs substrates at AIM // Journ. Electr. Mat. 2012. 41, N 10. P. 2828–2832.
- Dvoretsky S. A., Mikhailov N. N., Ikusov D. G. et al. Chapter in Book "Cadmium Telluride (CdTe) — Prospects, Challenges and Applications" /Ed. Dr. Rahman Kazi Sajedur. 2019. DOI: 10.5772/intechopen.85563.InTech.
- Arkun F. E., Edwall D., Ellworth J. et al. Characterization of HgCdTe films grown on large-area CdZnTe substrates by molecular beam epitaxy // Journ. Electr. Mat. 2017. 46, N 9. P. 5374–5378.
- 31. Reddy M., Peterson J. M., Vang T. et al. Molecular beam epitaxy growth of HgCdTe on large-area Si and CdZnTe substrates // Journ. Electr. Mat. 2011. 40, N 8. P. 1706–1716.
- 32. Zieger J., Wenish J., Breiter R. et al. Improvements of MCT MBE growth on GaAs improvements of MCT MBE growth on GaAs // Journ. Electr. Mat. 2014. 43, N 8. P. 2935–2940.

- 33. Sidorov Yu. G., Anciferov A. P., Varavin V. S. et al. Molecular beam epitaxy of Cd_xHg_{1-x}Te // Adances in Semiconductor Nanostructures /Ed. A. V. Latyshev, A. Dvurechenskii, A. L. Aseev. 2017. Pt. 2. P. 297.
- Zanatta J. P., Badano G., Ballet P. et al. Molecular beam epitaxy growth of HgCdTe on Ge for third-generation infrared detectors // Journ. Electr. Mat. 2006. 35, N 6. P. 1231–1236.
- Reddy M., Jin X., Lofgreen D. D. et al. Demonstration of high-quality MBE HgCdTe on 8-inch wafers // Journ. Electr. Mat. 2019. 48, N 10. P. 6040–6044.
- 36. Якушев М. В., Брунев Д. В., Варавин В. С. и др. Гетероструктуры HgCdTe на подложках Si(310) для инфракрасных фотоприемников средневолнового спектрального диапазона // ФТП. 2011. 45, № 3. С. 396.
- Варавин В. С., Васильев В. В., Гузев А. А. и др. Гетероструктуры CdHgTe для нового поколения ИК фотоприёмников, работающих при повышенных температурах // ФТП. 2016.
 50, № 12. С. 1652–1655.
- Wijewarnasuriya P. S., Lange M. D., Sivananthan S., Faurie J. P. Carrier recombination in indium-doped HgCdTe(211)B epitaxial layers grown by molecular beam epitaxy // Journ. Appl. Phys. 1994. 75. P. 1005–1009.
- Бахтин П. А., Дворецкий С. А., Варавин В. С. и др. Влияние низкотемпературного отжига на электрофизические параметры плёнок n-CdHgTe // ФТП. 2004. 38, № 10. С. 1207–1210.
- 40. Wu Oven K., Jamba D. M., Kamath C. S. et al. HgCdTe molecular beam epitaxy technology: A focus on material properties // Journ. Electron. Mat. 1995. 24, N 5. P. 423–429.
- 41. Lei W., Antoszewski J., Faraone L. Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors // Appl. Phys. Rev. 2015. 2. P. 041303-1-041303-34.
- Grein C. H., Jung H., Singh R., Flatte M. E. Comparison of normal and inverted band structure HgTe/CdTe superlattices for very long wavelength infrared detectors // Journ. Electron. Mater. 2005. 34, N 6. P. 905–908.
- Aleshkin V. Ya., Dubinov A. A., Morozov S. V. et al. Interband infrared photodetectors based on HgTe–CdHgTe quantum-well heterostructures // Opt. Mat. Exp. 2018. 8, N 5. P. 1349–1358.

Поступила в редакцию 29.06.2020 После доработки 29.07.2020 Принята к публикации 03.08.2020