

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт физики полупроводников

На правах рукописи

Варавин Василий Семенович

**Точечные дефекты и фотоэлектрические свойства
эпитаксиальных структур $Cd_xHg_{1-x}Te$,
выращенных методами
парофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии**

Специальность 01.04.10
(Физика полупроводников)

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –
доктор физико-математических наук
Ю. Г. Сидоров

Новосибирск-2001г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Узкозонные твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ для ИК фотоприемников на диапазоны 3-5 мкм и 8-14 мкм (Обзор литературы)	18
1.1 Требования к материалу КРТ для фотопроводящих и фотодиодных приемников ИК диапазона	18
1.2 Электрическая активность собственных дефектов и свойства нелегированного материала КРТ	21
1.3 Поведение примесей в объемном и эпитаксиальном материале КРТ	23
1.4 Особенности определения концентрации и подвижности носителей заряда в КРТ	27
1.5 Механизмы рекомбинации и время жизни неравновесных носителей заряда в КРТ	28
1.6 Поверхностная рекомбинация и подготовка поверхности	33
Выводы к Главе 1	35
Глава 2. Исследование электрофизических свойств и содержания примесей в пленках КРТ, полученных методом парофазной эпитаксии	37
2.1 Методика получения пленок КРТ методом ПФЭ	37
2.2 Зависимость электрофизических свойства пленок КРТ ПФЭ от условий термообработки	43
2.3 Исследование содержания примесей в исходных материалах, подложках и пленках КРТ ПФЭ методами ЛМА и ВИМС	49
2.4 Исследование элементного состава микровключений на поверхности пленок КРТ и подложек CdTe методом РСМА	55
2.5 Характеристики ИК фотодиодов на основе пленок КРТ, полученных методом ПФЭ	56
Выводы к Главе 2	59

Глава 3. Электрически активные собственные точечные дефекты в КРТ	61
3.1 Влияние температуры выращивания и состава на концентрацию носителей заряда в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ	61
3.2 Расчет равновесной концентрации примесей в КРТ	63
3.3 Собственные точечные дефекты донорного типа в КРТ.	67
3.4 Расчет равновесной концентрации антиструктурного теллура	70
3.5 Влияние кинетики на процесс встраивания антиструктурного теллура в КРТ МЛЭ	72
3.6 Равновесная концентрация вакансий в подрешетке металла в КРТ	75
3.7 Расчет констант равновесия реакций образования вакансий в КРТ	81
3.8 Влияние термообработки и состава на концентрацию вакансий в подрешетке металла в КРТ	84
Выводы к главе 3	86
Глава 4. Исследование равновесных электронных процессов в пленках КРТ	88
4.1 Анализ зависимости коэффициента Холла и проводимости от концентрации носителей в однородных пленках КРТ	89
4.2 Коэффициент Холла и проводимость в образе со слоями разного типа проводимости	92
4.3 Влияние освещения образца на измерения коэффициента Холла и проводимости	94
4.5 Исследование зависимости подвижности в пленках КРТ МЛЭ от состава	101
Выводы к Главе 4	102

Глава 5. Особенности рекомбинационных процессов и время жизни неравновесных носителей заряда в структурах КРТ МЛЭ с варизонными слоями	104
5.1 Влияние градиента ширины запрещенной зоны на фотоэлектрические свойства эпитаксиальных структур КРТ	104
5.2 Температурные зависимости времени жизни неравновесных носителей в структурах КРТ МЛЭ с варизонными слоями . . .	112
5.3 ИК фотоприемники на основе многослойных эпитаксиальных структур КРТ МЛЭ	119
Выводы к Главе 5	127
Основные положения и результаты (выводы)	130
Список цитированной литературы	133

Список условных обозначений и сокращений

КРТ – твердые растворы теллуридов кадмия и ртути

ИК – инфракрасный

ГС – гетероэпитаксиальная структура

ЖФЭ – жидкофазная эпитаксия

ИПФЭ – изотермическая парофазная эпитаксия

ПФЭ – эпитаксия из паровой фазы

МЛЭ – молекулярно – лучевая эпитаксия

ВЖНН – время жизни неравновесных носителей

ШРХ – Шокли-Рида-Холла (центры, рекомбинация)

ФЭМ – фотоэлектромагнитный (эффект)

ННЗ – неравновесные носители заряда

ВИМС – вторичная ионная масс-спектрокопия

ЛМА – лазерный микроанализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

СВЧ - сверхвысокочастотное

ОМК – объемные монокристаллы

ФП - фотоприемник

ФР – фоторезистор

ФПУ – фотоприемное устройство

Введение

Актуальность темы. Инфракрасные (ИК) системы наблюдения на основе матричных фотоприемных устройств находят все более широкое применение для военных и гражданских целей. В настоящее время основные усилия направлены на развитие систем тепловидения, использующих линейки и матрицы фотоприемников большой размерности (512×512 элементов и более) в фокальной плоскости, связанные с коммутаторами для обработки сигнала. В соответствии с этим направлением технология материала для ИК фотоприемников должна обеспечивать приготовление пластин большой площади с заданными фотоэлектрическими свойствами.

Основным полупроводниковым материалом для ИК фотоприемников на диапазоны длин волн 3÷5 и 8÷14 мкм является твердый раствор теллуридов кадмия и ртути $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ), несмотря на развитие альтернативных материалов – квантово-размерных структур на основе A_3B_5 , кремниевых барьеров Шоттки на силицидах металлов и микроболометрических матриц. Главными преимуществами КРТ являются возможность изменения ширины запрещенной зоны с помощью изменения состава твердого раствора, что обеспечивает фоточувствительность в широком спектральном диапазоне (1÷25 мкм), и широкий диапазон рабочих температур от 77К до 300К.

Эпитаксиальные методы являются наиболее пригодными для выращивания слоев КРТ большой площади. Однако разработка технологии выращивания осложняется тем, что особенностью твердого раствора КРТ является электрическая активность собственных точечных дефектов, концентрации которых могут меняться

в широких пределах в зависимости от метода, условий выращивания и последующих термообработок. Различные методы выращивания КРТ отличаются в первую очередь температурными режимами и возможностями изменения активности компонентов, что и определяет абсолютные значения концентраций собственных точечных дефектов и возможность воспроизводимого получения этих концентраций. Помимо собственных точечных дефектов необходимо учитывать возможность неконтролируемого введения электрически активных примесных атомов, источником которых могут быть исходные материалы и элементы системы выращивания. Поэтому при выращивании материала КРТ в конкретной ростовой системе, необходимо выяснение природы остаточных (фоновых) доноров и специфики образования точечных дефектов. Совокупность дефектов будет определять такие важные для фотоприемников параметры материала, как концентрация и подвижность основных носителей заряда, а также время жизни неравновесных носителей заряда при температуре работы фотоприемника.

Детальное изучение зависимости данных параметров от условий выращивания и термообработки необходимо для определения совокупности дефектов в материале и для разработки технологии выращивания материала. При этом существуют трудности при определении концентрации и подвижности носителей из-за высокого отношения подвижности электронов и дырок и сложной зонной структуры КРТ. Необходимо отметить, что на электрические свойства нелегированного материала КРТ, выращиваемого методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), существенное влияние оказывает ориентация подложки, а большинство работ относятся к пленкам на подложках с ориентациями (112) и (111). Толщина слоев КРТ, используемых для создания ИК фотоприемников, сравнима с диффузионной длиной носителей заряда, поэтому возрастает влияние границ раздела на фотоэлектрические и рекомбинационные процессы в этих слоях.

МЛЭ позволяет выращивать эпитаксиальные структуры с заранее заданным профилем состава по толщине, что можно использовать для совершенствования

существующих видов фотоприемников и создания новых. В связи с этим представляет интерес теоретическое и экспериментальное изучение фотоэлектрических процессов в гетероструктурах КРТ МЛЭ с варизонными слоями.

Целью работы является выявление природы и механизмов введения точечных дефектов, определяющих основные фотоэлектрические свойства эпитаксиальных структур КРТ, выращенных методами ПФЭ и МЛЭ, а также установление особенностей фотоэлектрических процессов в многослойных эпитаксиальных структурах КРТ МЛЭ.

Объекты и методы исследования. Исследования проводились на эпитаксиальных структурах КРТ, выращенных методами ПФЭ и МЛЭ. Изучалось влияние температуры выращивания и последующих отжигов при различном давлении паров ртути на электрофизические и фотоэлектрические свойства структур. Проводились модельные расчеты для прогнозирования параметров структур и результаты сопоставлялись с экспериментальными данными. Исследовалось влияние варизонных слоев на фотоэлектрические свойства структур КРТ МЛЭ. Методы исследования включали измерения эффекта Холла и проводимости, измерения спектральных характеристик и релаксации фотопроводимости, лазерный и рентгеноспектральный микроанализ, вторичную ионную масс-спектрографию, измерение спектров комбинационного рассеяния света. Из эпитаксиальных структур по планарной и мезотехнологии изготавливались одно- и многоэлементные ИК фотоприемники (на основе фоторезисторов и n-p переходов) и измерялись их характеристики. Все исследования проводились в ИФП СО РАН, за исключением рентгеноспектрального и лазерного микроанализа, выполненных в ИНХ СО РАН, и части измерений фотоэлектрических и рекомбинационных характеристик, проведенных в СФТИ при ТГУ (г. Томск). Изготовление и испытания многоэлементных фоторезисторов в заводских условиях проведены на ГУП "Альфа" (г. Москва).

Научная новизна работы состоит в следующем:

- определены профили состава по толщине и электрофизические свойства пленок КРТ, полученных методом осаждения HgTe на подложки CdTe из паровой фазы и последующей взаимодиффузии;

- установлено, что пленки $Cd_xHg_{1-x}Te$ составов $x = 0,20 \div 0,30$, выращенные методом МЛЭ на подложках GaAs (013) и CdTe (013), имеют n-тип проводимости независимо от материала подложки, а величина концентрации электронов проводимости определяется температурой выращивания и составом пленки;

- предложена модель неравновесного встраивания антиструктурного теллура в КРТ и показано, что антиструктурный теллур является вероятным дефектом донорного типа, обуславливающим концентрацию электронов проводимости в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ;

- определены термодинамические функции нейтральных вакансий в подрешетке металла в CdTe и HgTe, что позволило провести расчет равновесных концентраций вакансий во всем диапазоне составов в зависимости от температуры. Получены экспериментальные зависимости концентрации дырок в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ от температуры отжига для составов $x = 0,20 \div 0,30$;

- показано, что применение измерений коэффициента Холла и проводимости при освещении структур КРТ позволяет определить значения подвижности и концентрации электронов в образцах со смешанной проводимостью и оценить однородность электрических свойств эпитаксиальной структуры КТР по толщине;

- определен вклад различных механизмов рекомбинации неравновесных носителей заряда в эффективное время жизни в эпитаксиальных структурах КРТ, выращенных методом МЛЭ. Показано, что в области температур, соответствующих собственной проводимости, время жизни неравновесных носителей заряда для структур с $x = 0,20 \div 0,23$ определяется механизмом Оже-рекомбинации, а для структур с $x > 0,23$ совместным действием механизмов Оже- и излучательной рекомбинации. В области температур, соответствующих примесной проводимости в

структурах с $x \approx 0,21$ n-типа проводимости время жизни определяется совместным действием механизмов Оже-рекомбинации и рекомбинации на локальных центрах, а в структурах p-типа время жизни определяется рекомбинацией на локальных центрах с энергиями рекомбинационных уровней $50 \div 60$ мэВ от потолка валентной зоны;

- показано, что наличие встроенных электрических полей, обусловленных градиентом ширины запрещенной зоны в варизонных слоях на границах пленки КРТ МЛЭ, приводит к существенному снижению влияния поверхностной рекомбинации на эффективное время жизни неравновесных носителей, определены параметры варизонных слоев, при которых влиянием поверхностной рекомбинации можно пренебречь.

На защиту выносятся следующие основные научные положения:

1. Эпитаксиальные слои КРТ, полученные с использованием парофазной эпитаксии пленок HgTe на подложках CdTe, имеют градиент состава по толщине пленки $\Delta x/\Delta h = 0,001 \div 0,002$ мкм⁻¹ в рабочей области и концентрацию носителей заряда не ниже $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³, что определяется процессами взаимодиффузии основных компонентов и высокой скоростью диффузии примесей из подложки.

2. В пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ на подложках GaAs (013) и CdTe (013), n-тип проводимости и значения концентрации носителей заряда $10^{14} \div 10^{15}$ см⁻³, снижающиеся с повышением температуры выращивания и с повышением содержания CdTe в твердом растворе, определяются отклонением процесса кристаллизации пленки от равновесия в условиях МЛЭ. Как следует из сопоставления расчетов и экспериментальных данных, вероятным дефектом донорного типа в пленках КРТ МЛЭ является антиструктурный теллур.

3. На основе модели образования вакансий в подрешетке металла в твердых растворах с общим анионом рассчитаны зависимости равновесной концентрации вакансий в КРТ от температуры во всем диапазоне составов. Экспериментальные

значения концентрации дырок $3 \cdot 10^{15} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в пленках КРТ МЛЭ составов $x = 0,20 \div 0,30$ получены при введении вакансий в подрешетку металла при температурах отжига $180 \div 350^\circ\text{C}$ в соответствии с расчетом. Концентрация вакансий растет с температурой отжига и уменьшается с увеличением содержания CdTe.

4. Время жизни неравновесных носителей заряда в пленках КРТ МЛЭ при комнатной температуре (в области собственной проводимости) определяется механизмом Оже-рекомбинации для составов с $x = 0,20 \div 0,23$, а при $0,23 < x < 0,30$ совместным действием механизмов Оже- и излучательной рекомбинации. В области температур, соответствующих примесной проводимости в структурах с $x \approx 0,21$ n-типа проводимости время жизни носителей заряда определяется совместным действием механизмов Оже-рекомбинации и рекомбинации на локальных центрах, а в структурах p-типа - рекомбинацией на локальных центрах с энергиями рекомбинационных уровней $50 \div 60 \text{ мэВ}$ от потолка валентной зоны.

5. Наличие встроенных электрических полей, обусловленных градиентом ширины запрещенной зоны в варизонных слоях на границах пленки КРТ МЛЭ, приводит к существенному снижению влияния поверхностной рекомбинации на время жизни неравновесных носителей, и при толщине варизонных слоев $> 0,1 \text{ мкм}$ с градиентом ширины запрещенной зоны $> 0,07 \text{ эВ/мкм}$ (градиентом состава $> 0,05 \text{ мкм}^{-1}$), влиянием поверхностной рекомбинации можно пренебречь.

Научная и практическая значимость работы. Научная ценность полученных результатов заключается в том, что они предоставляют возможность прогнозировать основные параметры и фотоэлектрические свойства материала КРТ (МЛЭ и ПФЭ) n- и p-типа проводимости в широком диапазоне составов в зависимости от условий выращивания и термообработки. Работа создает основу для последующей разработки методов легирования и для дальнейшей оптимизации приборных структур. Сведения о механизмах рекомбинации носителей заряда и особенностях фотоэлектрических процессов в структурах с варизонными слоями необходимы для раз-

вития технологии изготовления ИК фотоприемников. Выращивание варизонных слоев на границах рабочего слоя в структурах КРТ МЛЭ дало возможность изготовить ИК фотоприемники с высокой чувствительностью и обнаружительной способностью. Результаты данной работы были использованы при разработке технологии выращивания гетероструктур МЛЭ КРТ n-типа для линеек ИК фоторезисторов и технологии получения структур р-типа проводимости для матриц ИК фотодиодов в рамках тем ИФП СО РАН «Вега», «Основа», «Фотоника-3», «Матрица-Х», «Веко», «Лото», «Даль-ИК», ОКР «Продукт». На полученных структурах изготовлены фотоприемники (размерностью до 256×256 элементов) на диапазоны длин волн $3 \div 5$ и $8 \div 14$ мкм, работающие при 77К, и на диапазон $3 \div 5$ мкм, работающие при 210К.

Достоверность полученных результатов и выдвигаемых на защиту научных положений определяется тем, что все экспериментальные данные получены с использованием современной экспериментальной техники и апробированных методик измерений на большом числе образцов. Полученные в работе данные по примесным и собственным точечным дефектам и рекомбинационным свойствам эпитаксиальных структур КРТ согласуются с известными экспериментальными и расчетными результатами других авторов. Результаты работы не противоречат современным представлениям о физических процессах в эпитаксиальных структурах на основе узкозонных полупроводников.

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в общей постановке и обосновании задач исследований, проведении методических разработок, необходимых для их реализации. Он также заключается в активном участии в организации и выполнении экспериментов, в анализе и интерпретации полученных результатов.

Часть результатов по анализу механизмов введения точечных дефектов в пленки КРТ МЛЭ получена совместно с д.ф.-м.н. Сидоровым, к.ф.-м.н. Дворецким С.А., ведущим инженером Михайловым Н.Н., научным сотрудником Якушевым

М.В. Часть результатов по фотоэлектрическим и рекомбинационным характеристикам получена совместно с д.ф.-м.н. Войцеховским А.В. и д.ф.-м.н. Коханенко А.П. (СФТИ при ТГУ, г.Томск). На разных этапах работы участие в исследованиях принимали научные сотрудники различных подразделений ИФП СО РАН.

Общая постановка и обоснование задач исследования, а также все научные положения, выносимые на защиту, сформулированы автором настоящей диссертации.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VII международной конференции по соединениям A^2B^6 (г.Эдинбург, Англия, 1995г.); на II международном совещании по МЛЭ (г.Варшава, Польша, 1996г.); на Конференции общества SPIE (г.Орландо, США, 1996г.); на XI международной конференции по тройным соединениям (г.Сэлфорд, Англия, 1997г.); на VIII международной конференции по узкозонным полупроводникам (г.Шанхай, КНР, 1997г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ. Список основных работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. В конце каждой главы приводится заключение по главе. Диссертация содержит 141 страницу текста, 37 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 102 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность работы, дана краткая аннотация диссертации.

В первой главе дан обзор литературы по современному состоянию вопросов, обсуждаемых в диссертации. В нем приводится сравнительная характеристика материала КРТ, выращенного различными методами, рассматривается влияние ус-

ловий выращивания и термообработки на образование собственных точечных дефектов. Приводятся данные по электрической активности примесных элементов в материале КРТ. Рассмотрены особенности определения концентрации и подвижности носителей заряда в КРТ. Рассмотрены основные механизмы рекомбинации неравновесных носителей в КРТ n- и p-типа проводимости, полученном разными методами, а также влияние дислокаций и поверхностной рекомбинации на эффективное время жизни неравновесных носителей. Анализ литературных данных показал, что совокупность дефектов в структурах на основе КРТ существенным образом зависит от метода и условий выращивания. Собственные точечные дефекты в КРТ являются электрически активными и вместе с примесями определяют электрофизические характеристики материала, поэтому необходимо изучение фонового легирования для выяснения вклада собственных точечных дефектов. Также необходимо исследование механизмов рекомбинации в КРТ, полученном конкретным технологическим методом, и разработка способов подавления поверхностной рекомбинации.

Во второй главе описана методика получения слоев КРТ посредством осаждения HgTe на подложках CdTe из паровой фазы и проведением взаимодиффузии. От известных из литературы методов данная методика отличается разделением процессов выращивания пленки HgTe и проведения взаимодиффузии, что дает возможность воспроизводимо получать нужный состав рабочего слоя КРТ. Для пленок КРТ толщиной 30 мкм на глубине 10 мкм изменение состава Δx не превышает $0,01 \div 0,02$, что позволяет использовать такие пленки для изготовления фотоприемников. Как показали исследования примесного фона методами ВИМС и РСМА, концентрация электронов в пленках КРТ ПФЭ обусловлена присутствием малоподвижных донорных примесей, которые поступают из исходных материалов и диффундируют из подложки в процессе роста и отжига.

В третьей главе приводятся результаты исследований по влиянию температуры выращивания и условий последующей термообработки на концентрацию но-

сителей заряда в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ. Проведен расчет равновесных концентраций примесей и антиструктурного теллура в КРТ. Рассмотрено влияние неравновесности процесса встраивания атомов теллура в кристаллическую решетку в условиях метода МЛЭ. Рассчитана зависимость равновесной концентрации вакансий в подрешетке металла от состава твердого раствора КРТ.

Антиструктурный теллур, на присутствие которого указывают спектры комбинационного рассеяния света, является в КРТ дефектом донорного типа. Расчет зависимости концентрации антиструктурного теллура от температуры выращивания с учетом неравновесности процесса роста показал, что антиструктурный теллур может обуславливать наблюдаемые уровни неконтролируемых доноров ($N_d = 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Расчет также предсказывает некоторое снижение концентрации антиструктурного теллура с повышением содержания теллурида кадмия в твердом растворе. Экспериментальные значения концентрации электронов в пленках КРТ МЛЭ с повышением состава (от $x \sim 0,20$ до $x \sim 0,30$) также понижаются. Поэтому, антиструктурный теллур представляется в методе МЛЭ вероятным типом дефектов, определяющим концентрацию доноров в выращенных пленках КРТ.

Рассчитаны термодинамические функции (энтальпия релаксации и энтропия образования) вакансий, что позволило рассчитать зависимости концентрации вакансий от состава твердого раствора и температуры. Такие расчеты были проведены для типичных температур молекулярно-лучевой эпитаксии и отжига - 140°C , 180°C и 220°C и для составов с x от 0,10 до 1. Установлено, что не происходит существенного увеличения концентрации вакансий при приближении состава твердого раствора к бесщелевому ($x \approx 0,15$). Поскольку при приближении к бесщелевому составу резко увеличивается собственная концентрация носителей и подвижность электронов на два-три порядка выше подвижности дырок, то в узкозонном материале ($x < 0,20$) n-тип проводимости должен сохраняться при введении вакансий.

В четвертой главе приведены результаты анализа измерений концентрации и подвижности носителей заряда с помощью эффекта Холла. Рассчитана зависи-

мость коэффициента Холла и проводимости в пленках КРТ МЛЭ от концентрации носителей заряда в широком диапазоне концентраций для случаев однородного образца и образца, имеющего слои с разным типом проводимости. Показано, что корректное определение концентрации и подвижности в случае однородного образца из-за наличия смешанной проводимости возможно только при больших концентрациях носителей ($n > 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $p > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для состава $x \approx 0,20$). При малых значениях произведения коэффициента Холла на проводимость ($|R_H \sigma| < \mu_n$) образец либо имеет смешанную проводимость, либо имеет слои с разным типом проводимости. В случае наличия в образце слоев различного типа проводимости добавка с помощью света даже небольшого количества электронов заметно изменяет измеряемые параметры. С помощью этого метода были рассчитаны подвижность электронов и их усредненная по толщине образца концентрация, и усредненная дырочная составляющая проводимости. Получено соответствие результатов расчета экспериментальным измерениям.

Экспериментальные данные по подвижности в слоях КРТ в зависимости от состава для 77К хорошо соответствуют расчетным с учетом механизмов рассеяния на полярных фононах и на заряженных центрах с концентрацией $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Это свидетельствует о том, что структуры КРТ МЛЭ на подложках из GaAs не обнаруживают механизмов рассеяния носителей заряда, связанных с повышенной плотностью дефектов структуры, и степень компенсации невелика.

Пятая глава посвящена исследованию механизмов переноса носителей заряда и рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках КРТ МЛЭ, имеющих слои с градиентом состава. Градиент состава в пленках КРТ (непреднамеренный или специально созданный) из-за сильной зависимости ширины запрещенной зоны от состава приведет к существованию встроенных электрических полей $E \approx \frac{1}{q} \frac{\partial E_{c,v}}{\partial x}$. Дрейф носителей под действием этих полей может существенным образом изменить свойства полупроводниковой структуры.

Было рассмотрено влияние профиля ширины запрещенной зоны по толщине пленки на распределение концентрации неравновесных носителей заряда при фотовозбуждении, на эффективное время жизни носителей и спектральные характеристики фотопроводимости с учетом поверхностной рекомбинации. При градиенте ширины запрещенной зоны $\Delta E_g/\Delta h > 700$ эВ/см эффективное время жизни не зависит от скорости поверхностной рекомбинации S_0 и определяется объемными механизмами рекомбинации. Экспериментально показано, что удаление варизонного слоя химическим травлением приводит к уменьшению эффективного времени жизни в 3-5 раз, что качественно подтверждает проведенные расчеты.

Проведен анализ и сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей времени жизни неравновесных носителей заряда от температуры и состава и определены основные механизмы рекомбинации. Показано, что экспериментальная зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда от состава в пленках КРТ МЛЭ при комнатной температуре (в области собственной проводимости) определяется механизмом Оже-рекомбинации для составов с $x = 0,20 \div 0,23$, а при $0,23 < x < 0,30$ совместным действием механизмов Оже- и излучательной рекомбинации. В эпитаксиальных пленках КРТ р-типа проводимости основным механизмом рекомбинации, определяющим время жизни носителей заряда в области примесной проводимости, является рекомбинация на локальных центрах с энергией рекомбинационных уровней $E_t = E_v + (0,050 \div 0,060)$ эВ. Центрами рекомбинации, по-видимому, являются вакансии в подрешетке металла.

В конце главы приведены параметры многоэлементных ИК фотоприемников, изготовленных на эпитаксиальных структурах КРТ МЛЭ n- и р-типа проводимости с варизонными слоями на границах рабочего слоя.

Глава 1.

Узкозонные твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ для ИК фотоприемников на диапазоны 3÷5 и 8÷14 мкм (Обзор литературы)

1.1 Требования к материалу КРТ для фотопроводящих и фотодиодных приемников ИК диапазона

. Наибольший интерес в настоящее время проявляется к линейчатым и матричным фотоприемникам, работающим в фокальной плоскости, и имеющим большую размерность (512x512 элементов и более). Необходимость обнаружения нагретых объектов на большой дальности, а также объектов, имеющих небольшой тепловой контраст, требует чувствительности в спектральных диапазонах 3÷5 и 8÷14 мкм, в которых имеются окна прозрачности в атмосфере. В работе [1] проведено сравнение КРТ с такими материалами для фотонных приемников, как InAs, сверхрешетки на основе A_3B_5 и кремниевые барьеры Шоттки на основе силицидов металлов, и показано, что КРТ обладает несомненными преимуществами при рабочих температурах $\geq 77K$. Изменяя состав твердого раствора КРТ можно плавно регулировать ширину запрещенной зоны и задавать спектральный диапазон чувствительности. На основе КРТ можно изготавливать как фотовольтаические, так и фотопроводящие (фоторезисторы) ИК фотоприемники.

Высокое отношение подвижности электронов к подвижности дырок в КРТ позволяет достигать высокой фотопроводимости, что особенно важно для работы фоторезисторов. Основными требованиями, предъявляемыми к материалу для фоторезисторов, являются высокое значение времени жизни неосновных носителей заряда и высокая подвижность носителей [2, 3]. Желательно также иметь малую

концентрацию основных носителей заряда. Фоторезисторы преимущественно изготавливают из материала n-типа проводимости. Оптимальная толщина слоев, используемых для фоторезисторов, по величине должна быть обратна коэффициенту поглощения на длине волны максимума чувствительности и для КРТ составляет около 10 мкм. Поэтому использование эпитаксиальных пленок для фоторезисторов предпочтительнее, чем объемного материала, т.к. упрощается технология изготовления и уменьшается расход материала. Для диапазона 10÷12 мкм эпитаксиальные методы позволяют получать материал n-типа со следующими параметрами (при 77К): концентрация носителей $(1\div5)\cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, подвижность $160000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, время жизни неосновных носителей до 12 мкс [4]. Усовершенствованным вариантом фотоприемника на основе фотопроводимости является SPRITE-фотоприемник (Signal Processing In The Element), чувствительный элемент которого представляет узкую (50 мкм) длинную ($\approx 1 \text{ мм}$) полосу. С помощью электрического смещения скорость дрейфа оптически возбужденных носителей задается равной скорости движения изображения вдоль элемента, и сигнал суммируется на длине дрейфа. Поскольку шумы от разных участков элемента не коррелированы, то они накапливаются медленнее, чем сигнал, и обнаружительная способность возрастает по сравнению с обычной линейкой фоторезисторов. Согласно расчету оптимальных параметров SPRITE-фотоприемника на диапазон 8÷14 мкм [5], требуется материал n-типа с концентрацией $5\cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и временем жизни 2 мкс при толщине слоя 6÷10 мкм.

Фотовольтаические ИК приемники с высокими параметрами можно получить на диапазон 8÷12 мкм (при 77К) и 3÷5 мкм (при 200К). Однако при более высоких температурах и больших длинах волн вследствие того, что токи через диод растут пропорционально n_i^2 , фоторезисторы имеют преимущество [6,7].

Развитие $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ фотоприемников происходило параллельно с развитием КРТ лишь до 1980-х годов. В последнее время КРТ занимает доминирующее положение, несмотря на достижения в развитии $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Одной из причин этого яв-

ляется высокое значение диэлектрической постоянной $Pb_{1-x}Sn_xTe$, препятствующее использованию фотодиодов на его основе при высокой рабочей частоте, а также низкое (около единицы) отношение подвижности электронов к подвижности дырок и трудность достижения нужного рекомбинационного времени.

$InAs_{1-x}Sb_x$ слои не имеют нужной ширины запрещенной зоны (кроме возможного исключения для диапазона $8 \div 14$ мкм при 300К).

Большинство усилий сегодня направлено на разработку фотодиодов, которые имеют несомненные преимущества перед фоторезисторами - не выделяют рассеиваемую мощность в матрицах, а более высокие сопротивления диодов лучше подходят для согласования с входными каскадами кремниевых мультиплексоров. Одной из главных характеристик фотодиода является величина R_oA (произведение сопротивления диода при нулевом смещении на его площадь). Зависимости составляющих компонентов R_oA от уровня легирования для односторонне-резкого p-p перехода в различных материалах подобны [8, 9, 10]. Для n-p⁺ и p⁺-p переходов в $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $InAs_{1-x}Sb_x$ видна существенная разность в зависимостях $R_oA=f(N)$ вследствие большой разницы между подвижностями электронов и дырок в этих соединениях. Максимальные возможные значение произведения R_oA в обоих атмосферных окнах в этих материалах различаются примерно на порядок. Туннельный ток приводит к резкому снижению R_oA при концентрациях выше 10^{16} см⁻³ для $Cd_{0,27}Hg_{0,73}Te$ и $InAs_{0,044}Sb_{0,956}$ переходов, $4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ для $PbTe$ переходов, $6 \cdot 10^{15}$ см⁻³ для $Cd_{0,203}Hg_{0,797}Te$ переходов и $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ для $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$ и $Pb_{0,933}Sn_{0,067}Se$ переходов. Для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ фотодиодов область оптимальных значений концентрации сдвинута более чем на порядок в сторону больших концентраций по сравнению с $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $InAs_{1-x}Sb_x$ фотодиодами. Это обусловлено высоким значением диэлектрической постоянной и является преимуществом халькогенидов свинца-олова.

Наиболее широко для изготовления фотодиодов на основе КРТ используется ионная имплантация бора в материал p-типа проводимости, при этом формиру-

ется n^+ -р переход [11, 12]. В этом случае требуется КРТ р-типа проводимости с концентрацией дырок $(5\div 10)\cdot 10^{15}$ см⁻³ для $x \approx 0,21$ и $(3\div 7)\cdot 10^{16}$ см⁻³ для $x \approx 0,30$ [13, 14], что соответствует диапазонам $8\div 12$ и $3\div 5$ мкм .

Коэффициент теплового расширения КРТ хорошо согласуется с кремнием, что позволяет осуществлять гибридную сборку матрицы фотоприемных элементов с электронной кремниевой микросхемой обработки сигнала. Гибридная сборка осуществляется с помощью контактов через индиевые столбики.

Основные фотоэлектрические свойства КРТ – тип проводимости, концентрация и подвижность носителей, время жизни неравновесных носителей, которые определяют параметры приборов, зависят от электрически активных центров, присутствующих в материале и обусловленных технологией приготовления материала.

1.2 Электрическая активность собственных дефектов и свойства нелегированного материала КРТ

Электрические свойства нелегированного материала КРТ определяются как собственными электрически активными точечными дефектами, так и наличием неконтролируемых примесей. Собственными электрически активными точечными дефектами в КРТ являются вакансии в подрешетке металла и межузельные атомы металла (Hg, Cd), которые могут легко диффундировать, и антиструктурный теллур. Поведение электрических свойств материала КРТ при обработках (отжиги, диффузия, технологические операции) будет определяться совокупностью и взаимовлиянием собственных точечных дефектов и примесей. Взаимовлияние проявляется, например, в возрастании в примесном материале КРТ р-типа проводимости времени жизни неравновесных носителей заряда и подвижности основных носителей, что связывают с уменьшением числа собственных дефектов по закону действующих масс. Существуют также доказательства, что на поведение доноров и акцепторов влияют методика выращивания и стехиометрия.

Объемный материал КРТ широко изучен и его свойства, как базовые, можно сравнивать со свойствами эпитаксиального материала. Объемный материал вы-

ращивается в равновесных условиях при высокой температуре и далее охлаждается до комнатной температуры. После роста имеет проводимость р-типа с высокой концентрацией дырок ($\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$), а после отжига с давлением паров ртути при низких температурах ($< 300^\circ\text{C}$) приобретает проводимость n-типа с низкой концентрацией электронов $(1 \div 10) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. На основе таких экспериментов общепризнанным считается, что электрические свойства нелегированного КРТ преимущественно определяются двумя параметрами. Во-первых, вакансиями в металлической подрешетке, являющимися акцепторами и присутствующими в КРТ с концентрацией, зависящей от термической истории кристалла (рост, отжиги). Во вторых, остаточными примесями или дефектами донорного типа. В то время как остаточная концентрация доноров обычно находится в диапазоне $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и остается постоянной после тепловых обработок, концентрация вакансий в подрешетке металла может быть изменена отжигом с давлением паров ртути в диапазоне от 10^{14} до 10^{17} см^{-3} . Этим способом можно управлять концентрацией дырок, и он широко описан в литературе [15, 16, 17]. Парциальное давление ртути над КРТ на несколько порядков больше, чем других элементов (Cd, Te). В связи с этим большинство исследований по отжигам КРТ проводилось только с давлением паров ртути. Отжиг в вакууме приводит к разрушению кристалла с его поверхности. В зависимости от соотношения концентрации акцепторов (вакансий в подрешетке металла) и остаточных доноров, кристалл приобретает проводимость р- или n-типа после отжига. Для отжига в n-тип используют высокое давление ртути, т. к. оно ведет к уменьшению концентрации вакансий за счет заполнения их атомами ртути. А р-тип может быть получен при изотермическом отжиге с низким давлением паров ртути.

Изучение кинетики диффузии ртути в КРТ р-типа проводимости [18] показывает классическую диффузию с энергией активации около 1 эВ. При этом конверсия типа проводимости происходит от поверхности вглубь образца. Напротив, отжиг при низком давлении, ведущий к высокой концентрации акцепторов даже при умеренной температуре, был гораздо менее основательно исследован. Концен-

трации дырок на уровне 10^{16} см^{-3} могут быть получены отжигом всего при 200°C . Предполагается, что в ходе отжига в условиях избытка теллура (отжиг в вакууме) может произойти выпадение теллура в кристалл, и концентрация вакансий в подрешетке металла таким образом может быть уменьшена. В работе [11] показано, что после отжига без давления ртути в кристаллах КРТ концентрация вакансий в подрешетке металла устанавливается однородно по всему объему образца и определяется только температурой отжига. Описана также равновесная кинетика этого процесса.

1.3 Поведение примесей в объемном и эпитаксиальном КРТ

Информация о поведении примесей помогает понять природу нелегированного материала КРТ после выращивания и после низкотемпературных отжигов в парах ртути. Эти аспекты становятся особенно важными для эпитаксиальных процессов при низких температурах выращивания. При сравнении поведения примесей особое значение имеют ростовые условия и влияние стехиометрии. Систематическое изучение легирования было проведено в работе [19] на объемном материале, полученном методом твердотельной рекристаллизации (ТТР), для составов $0,20 < x < 0,40$. Использовались диффузия элементов Li, Cu, Ag, Al, Si, Sn, P, As и Br в образцы и непосредственная добавка Cu, Ag, Si в расплав. Акцепторами являлись Li, Cu, Ag, P и As (последние два лишь после высокотемпературной диффузии при 650°C). Донорами являлись Al, Ga, In, Si и Br (последний лишь после диффузии при 650°C). Олово было электрически неактивным, что предполагает изоэлектронность с Hg и Cd (валентности 2).

Элементы замещающие атомы металла (Hg, Cd) являлись быстро диффундирующими, а элементы замещающие Te – медленно диффундирующими.

Индий лишь частично активен как донор, т. к. может образовать соединение In_2Te_3 . В работе [20] подтверждено, что In частично активен как донор, но сделан вывод, что неактивный In присутствует в виде пар In - вакансия Hg.

Au является акцептором в объемном материале, несмотря на то, что энергия уровня Au сопоставима с низким уровнем дважды ионизированной ртутной вакан-

сии. Предполагается также, что Au может образовывать комплексы с вакансиями металлов.

Ионная имплантация широко используется для внедрения примесей в объемный материал [11, 21]. Слои n-типа получают при использовании В, Al, In, Hg и Zn. Слой p-типа проводимости можно получить после вынужденной активации имплантированного As с помощью высокотемпературного отжига ($\sim 400^{\circ}\text{C}$).

В большинстве работ по КРТ, выращенному методом ЖФЭ, приводятся данные по материалу, полученному в условиях избытка Te при температуре больше 450°C и, следовательно, p-типа. Отжиг в парах ртути при температурах ниже 300°C приводит к заполнению вакансий и дает проводимость n-типа с концентрацией носителей $(1\div 50)\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ за счет остаточных донорных примесей, аналогично объемному КРТ. В [22] изучались отожженные слои с $x = 0,20$, которые имели проводимость n-типа с концентрацией носителей $\sim 6\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ и авторы делают вывод, что она обусловлена примесями, а не собственными дефектами (типа антиструктурного Te). Они показали с помощью ВИМС анализа, что Si и Cl являлись наиболее вероятными донорами в отожженных образцах. В работе [23] с использованием лазерной масс-спектропии установили значительное содержание Al, Si, O и Cl в слоях КРТ ЖФЭ. После отжига в парах ртути такие слои с $x = 0,20\div 0,40$ конвертировали в n-тип с концентрацией $(5\div 50)\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ из p-типа $2\cdot 10^{18}\div 2\cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$.

Поведение элементов 5 группы в слоях КРТ ЖФЭ ($x = 0,24\div 0,31$) следующее. В слоях после выращивания элементы P, As, Sb и Bi были электрически неактивны. Отожженные при 200°C в парах ртути слои конвертировали в n-тип так же, как нелегированные слои аналогичного состава. Однако, когда делался предварительный отжиг в парах ртути при 500°C , получался p-тип для P, As и Sb, но не для Bi. Это поведение объясняется тем, что примеси занимают узлы в подрешетке металла в процессе роста и передвигаются на узлы подрешетки теллура при 500°C . Это может также объяснить необходимость диффузии при высокой

(до 650⁰С) температуре для внедрения Р и As в объемный КРТ и необходимость отжига при 400⁰С для активации имплантированного As.

Выращивание КРТ методом МОПФЭ происходит при более низких температурах (240÷400⁰С), чем в методах выращивания объемного и жидкофазного материалов. Это приводит к особенностям свойств КРТ МОПФЭ. Как и следовало ожидать, при температурах роста выше 300⁰С материал имеет проводимость р-типа, величина которой зависит от давления ртути. При температурах роста ниже 300⁰С часто получается проводимость n-типа. Её объясняют фоновыми примесями, поверхностными слоями, образующимися при охлаждении или окислении, двойниками при росте на подложках ориентации (111) [24] и другими причинами. Легирование КРТ МОПФЭ акцепторами (медленно диффундирующими элементами 5 группы) имеет трудности, аналогичные указанным выше для ЖФЭ материала.

Электрическая активность примесей в КРТ, выращенном разными методами, по данным работы [25] приведена в табл.1-1.

Табл.1-1. Поведение примесей в КРТ

Элемент	Группа	Ожидаемое поведение	Действительное поведение				
			ЖФЭ (Hg)	ЖФЭ (Te)	МОПФЭ (Hg)	МОПФЭ (Te)	МЛЭ (Te)
Li	1A	A(m)		A			A
Cu	1A	A(m)	A	A			
Ag	1B	A(m)	A			A	A
Au	1B	A(m)	A				
Zn	2B	I(m),D(i)	I	I			
B	3B	D(m)		D			
Al	3B	D(m)	D	D		D	D
Ga	3B	D(m)	D	D		D	
In	3B	D(m)	D	D	D	D	D
Tl	3B	D(m)	D				
Si	4B	D(m),A(t)		D?		D	D
Ge	4B	D(m),A(t)	I				
Sn	4B	D(m),A(t)	I				
P	5B	A(t)	I/A+	I(A)	A	I	
As	5B	A(t)	I/A+	I(A)	A	I	D/A
Sb	5B	A(t)	I	I(A)	A		D
Bi	5B	A(t)		I		I	I
O	6B	D(i),I(t)	D	D			
Mn	7A	I(t)					

Cl	7B	D(t)	D	D?		I	D
I	7B	D(t)	D	D	D		
Fe	8	I(m),D(t)					

^a (m) = в узлах подрешетки металла, (t) = в узлах подрешетки теллура, (i) = в междоузлиях
^b A= акцептор, D= донор, I= неактивен, I(A)= требует высокотемпературного отжига для активации, D/A = противоречивые результаты

Показано предполагаемое поведение примесей в соответствии с их позициями в периодической таблице и их местонахождением в решетке КРТ, а также действительное поведение. Элементы 1 и 3 групп в узлах подрешетки металла являются акцепторами и донорами, соответственно. Элементы 5 и 7 групп - акцепторы в узлах подрешетки металла и доноры в узлах подрешетки теллура. Элементы 4 группы амфотерны, элементы 8 группы ведут себя как доноры в узлах подрешетки теллура. Однако, если примеси концентрируются в преципитатах (преимущественно в виде соединений с Те) быстрее, чем распределяются по решетке, или если они связываются в комплексы с собственными дефектами, то это дает нейтральные или заряженные разновидности.

В настоящее время возрастает внимание к материалу КРТ, выращенному методом МЛЭ. Выращивание в этом методе происходит при наиболее низких температурах (180÷200⁰С) и это приводит к сложной картине зависимости электрических свойств нелегированного материала от таких факторов, как ориентация подложки, температура подложки и давление Hg при росте, скорость роста и состав слоя. В работе [26] выращивали слои КРТ толщиной 10÷20 мкм на (112) CdZnTe подложках при 195⁰С и получали проводимость n- или p-типа в зависимости от температуры подложки и давления Hg. Отжиг при 200⁰С в течение 24 часов привел к конверсии в n-тип с концентрацией $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, показывающей, что вакансии в подрешетке металла обуславливали проводимость p-типа. Рост на подложках ориентации (100) дает материал n-типа при $x < 0,35$, что может быть обусловлено антиструктурным Те – донором [27]. В работе [28] пленки КРТ после роста имели проводимость n-типа, но авторы не объясняют, какими дефектами она обусловлена.

Сильная зависимость электрических свойств КРТ МЛЭ от условий выращивания делает особенно актуальным легирование в процессе выращивания, которое в последнее время широко применяется для выращивания n-p гетероструктур. Наиболее используемыми примесями являются индий (донор), и мышьяк (акцептор) [29, 30, 31]. Легированные структуры после выращивания подвергаются отжигу в парах ртути для заполнения вакансий в подрешетке металла и активации мышьяка [32].

Вероятность перехода примесей в электрически неактивное состояние растёт с понижением температуры выращивания и с повышением активности теллура. Поэтому получение высоких концентраций электрически активных примесей в низкотемпературных методах, например в методе молекулярно-лучевой эпитаксии, может представлять сложную проблему. Электронный тип проводимости может быть получен легированием индием или йодом [33]. Эти примеси создают в КРТ концентрацию электронов проводимости до 10^{18} см^{-3} без дополнительной активации. Мышьяк при легировании в методе МЛЭ входит в КРТ в основном в электрически неактивном состоянии (в виде молекул As_4). Для получения КРТ p-типа проводимости с концентрациями дырок $2 \cdot 10^{16} \div 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ требуется последующий отжиг при температурах $436 \div 300^\circ\text{C}$, переводящий мышьяк в электрически активное состояние [34].

1.4. Особенности определения концентрации и подвижности носителей заряда в КРТ

Наиболее важными параметрами материала, как для фотопроводящих, так и для фотовольтаических приемников, являются концентрация и подвижность носителей заряда. Поэтому измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла являются необходимыми для оценки материала и для оптимизации технологии получения материала с нужными параметрами. Однако, в случае КРТ интерпретация результатов измерений при одном значении магнитного поля осложняется присут-

ствием нескольких типов носителей и большим отношением подвижности электронов к подвижности дырок [35, 36]. Для более детальной характеристики носителей используется анализ зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла от магнитного поля и температуры, а также измерения эффекта Холла при освещении [37,38]. В этом случае возможно одновременно определить концентрации и подвижности для нескольких типов электронов и дырок, в т.ч. для основных и неосновных носителей. Электрическая проводимость в зависимости от магнитного поля описывается в литературе двумя способами: или коэффициентом Холла (R_H) и удельным сопротивлением (ρ), или с помощью компонент тензора проводимости σ_{xx} и σ_{xy} . В обоих случаях для объяснения механизма проводимости в КРТ привлекается более двух типов носителей заряда. Для КРТ р-типа наблюдаемая магнитополевая зависимость описывается с привлечением неосновных электронов и легких дырок [39, 40]. Для объяснения магнитополевой зависимости в КРТ n-типа, как объемном, так и эпитаксиальном, было также предположено существование двух типов электронов – высокоподвижных в объеме материала и малоподвижных, которые чаще всего связывают с поверхностью [41, 42]. В этом случае при условии $\mu_n^2 B^2 \ll 1$ ($\mu_n B = 1$ для $\mu_n = 10^5$ см²/В·с и $B = 0,1$ Тл) коэффициент Холла и проводимость будут определяться концентрацией высокоподвижных электронов в объеме, а при больших значениях магнитного поля - совокупностью высокоподвижных и малоподвижных электронов. Для анализа магнитополевых зависимостей коэффициента Холла и проводимости авторами работы [43] был разработан метод анализа спектра подвижности носителей заряда в образцах (QMSA), с помощью которого также показано присутствие в КРТ нескольких типов носителей заряда.

1.5. Механизмы рекомбинации и время жизни неравновесных носителей заряда в КРТ

Как для фоторезистора, так и для фотодиода чувствительность и шумы в подавляющей степени зависят от времени жизни неосновных носителей заряда (ВЖНН) и скорости поверхностной рекомбинации в КРТ [44,45,46,47]. Время жизни неосновных носителей в КРТ зависит от состава, концентрации носителей,

дефектности материала, и его изучению посвящены многие работы [48,49,50,51,52]. Основными механизмами рекомбинации носителей заряда в объеме материала являются механизмы Оже, излучательной и Шокли-Рида-Холла рекомбинации.

В работе [53] проведен расчет ВЖНН в КРТ с учетом излучательной и Оже рекомбинации для различных составов и концентраций носителей при 77К. Показано, что в материале n-типа с $n = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, время жизни определяется рекомбинацией Оже для $x < 0,225$ и излучательной рекомбинацией для $x > 0,280$. Для $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, рекомбинация Оже доминирует для составов $x < 0,24$, а излучательная для $x \approx 0,30$.

В материале КРТ p-типа проводимости кроме Оже-1 процесса оказывается существенным Оже-7 процесс, который заключается в прямой зона-зонной рекомбинации электрона зоны проводимости с тяжелой дыркой и возбуждением электрона из зоны легких дырок в зону тяжелых дырок [54, 55]. Количественное соотношение этих процессов задается коэффициентом γ . Для КРТ p-типа с концентрацией дырок $p = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и составами с $x = 0,225$ и $x = 0,300$ ВЖНН было рассчитано в зависимости от величины γ . Показано, что при $10 < \gamma < 20$ (соответствует работе [56]) Оже рекомбинация преобладает в материале с x около 0,225, а излучательная рекомбинация в материале с x около 0,300. При $\gamma = 1,5$ рекомбинация Оже является преобладающей в материале с x около 0,225 и обе (Оже и излучательная рекомбинация) определяют ВЖНН в материале с x около 0,300. Согласие между теоретическим расчетом ВЖНН с учетом Оже и излучательной рекомбинации и экспериментальными данными зависит от: 1) неопределенности коэффициента γ в материале p-типа, 2) величины интеграла перекрытия волновых функций, 3) точности выражения для коэффициента поглощения.

В отличие от механизмов Оже- и излучательной рекомбинации, которые определяются электронной зонной структурой полупроводника, рекомбинация Шок-

ли-Рида-Холла (ШРХ) связана с дефектами материала, создающими рекомбинационные уровни внутри запрещенной зоны. Параметры рекомбинации Шокли-Рида-Холла, такие как энергетическое положение уровней, их концентрации и сечения захвата можно определить из подгонки температурной зависимости ВЖНН. Однако, чтобы полностью охарактеризовать центры рекомбинации ШРХ, необходимы дополнительные измерения с помощью спектроскопии глубоких уровней (DLTS) на диодных структурах или структурах металл-диэлектрик-полупроводник.

Экспериментальные значения энергетического положения центров ШРХ в КРТ, определенные из измерений времени жизни в материалах КРТ близких по составу, как для n-типа так для p-типа, по данным разных авторов, простирается от значений вблизи валентной зоны до значений вблизи зоны проводимости. Широкая область энергий может являться следствием следующих факторов. Образцы могут иметь неоднородности, включения и градиенты состава (как это имеет место для ЖФЭ и ПФЭ материалов), которые влияют на измеренное время жизни [57]. Совокупность точечных дефектов, которые могут создавать рекомбинационные уровни, определяется термической историей образца, а различные лаборатории используют различные условия роста и отжига. Энергия центров ШРХ определяется из температурной зависимости измеренного эффективного времени жизни вычитанием рассчитанных Оже- и излучательного времени жизни. Однако, при расчете последних используются подгоночные параметры, имеющие некоторую неопределенность. В большинстве случаев, данные времени жизни не корректируются на эффект поверхностной рекомбинации. Кроме того, для материала p-типа зарядовое состояние ловушек повлияет на идентификацию позиции центров ШРХ.

Экспериментальное изучение температурных зависимостей времени жизни в КРТ показало следующее. В образцах КРТ с $x \approx 0,20$ и концентрацией доноров $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в области преобладания собственной концентрации (в диапазоне температур от комнатной до $150 \div 200 \text{ К}$) зависимость времени жизни определяется Оже-1 процессом и время жизни растет с понижением температуры. При более

низких температурах обычно наблюдается отклонение от Оже-1 зависимости, которое связывают с рекомбинацией на центрах ШРХ и поверхностной рекомбинацией. В работе [53] приводятся экспериментальные значения времени жизни для КРТ n-типа с $x \approx 0,20$ и $x \approx 0,30$ в зависимости от концентрации носителей при температурах около 80К. Эти данные были собраны из различных лабораторий для объемного и эпитаксиального материала, выращенного на различных подложках, а также с разной подготовкой поверхности. В случае КРТ с $x \approx 0,20$ верхний предел времени жизни наблюдается как функция концентрации носителей. Предельное время жизни увеличивается с уменьшением концентрации носителей в хорошем соответствии с механизмами Оже- и излучательной рекомбинации. При концентрации носителей меньше чем $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ времена жизни имеют большой разброс для всех типов материала КРТ. При концентрации носителей около $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, времена жизни имеют значения $0,4 \div 8$ мкс. Большой разброс времен жизни для фиксированной концентрации носителей может являться следствием различия составов, температур измерения, подготовки поверхности, наличия неоднородностей или дефектов материала. В случае КРТ с $x \approx 0,30$ при азотных температурах наблюдается меньший разброс, и удовлетворительное согласие зависимости времени жизни от концентрации носителей с рассчитанной зависимостью, учитывающей Оже и излучательную рекомбинацию.

Температурные зависимости времени жизни в КРТ p-типа изучались в образцах, полученных методами ЖФЭ [58], МЛЭ [53], и объемном материале [59]. Проводимость p-типа была получена введением вакансий в подрешетку металла, и образцы имели примерно равные концентрации носителей. Сравнение показывает большую разницу температурных зависимостей ВЖНН. Время жизни в КРТ ЖФЭ возрастает при температурах более 30К и лимитируется Оже и излучательной рекомбинацией. В объемном материале определили преобладание при низких температурах рекомбинации ШРХ, а в КРТ МЛЭ время жизни определяется рекомбина-

цией ШРХ и Оже. Энергетическое положение центров ШРХ в КРТ р-типа в работах разных авторов указывается в диапазоне значений близких к зоне проводимости до значений близких к валентной зоне. В работе [53] проведено сопоставление концентрационных зависимостей ВЖНН при 80К для образцов КРТ р-типа с $x \approx 0,20$ и $x \approx 0,30$, полученных разными методами в разных лабораториях. Образцы для получения р-типа проводимости были либо легированы As, либо в них вводились вакансии в подрешетку металла. Для образцов КРТ с $x \approx 0,20$ значения ВЖНН отличаются по величине больше чем на три порядка, при этом образцы легированные As имеют большие значения. При концентрации носителей $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ВЖНН имеет значения в диапазоне от 1нс до 1мкс. Для КРТ р-типа с $x = 0,30$ также наблюдается значительный разброс времен жизни. При концентрации носителей $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ значения ВЖНН лежат в диапазоне от 10нс до 1мкс. Разброс значений ВЖНН связывается с наличием центров ШРХ и ловушек с различными зарядовыми состояниями. Для образцов р-типа с $x = 0,30$ легированных As ВЖНН также выше и концентрационная зависимость хорошо согласуется с расчетом по излучательному механизму рекомбинации.

Для объяснения разницы в значениях времени жизни в КРТ р-типа проводимости, полученного легированием и введением вакансий в подрешетку металла, было предложено несколько моделей. Согласно [60] вакансии металла обуславливают плотность центров ШРХ, которые лимитируют время жизни для КРТ с $x \approx 0,20$ и $x \approx 0,30$. В случае легирования As, в образцах, отоженных в парах Hg, концентрация вакансий уменьшается. Это приводит к уменьшению концентрации центров ШРХ и, следовательно, время жизни больше в легированном примесями материале, чем в материале р-типа, полученном за счет введения вакансий. В работе [61] предположили, что дополнительно центрам ШРХ, обусловленным вакансиями, в их КРТ материале имеются центры рекомбинации другого типа, обусловленные дефектами, примесями или примесными комплексами. Таким образом, ус-

ловия получения р-типа проводимости в КРТ влияют на время жизни неосновных носителей.

На рекомбинацию неосновных носителей в объеме материала может также влиять наличие дислокаций, которые уменьшают ВЖНН. Время жизни в зависимости от плотности дислокаций в КРТ n-типа проводимости при 77К изучалась в работах [62] (парофазный материал КРТ с $x \approx 0,30$ и $x \approx 0,27$, $n = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), [63] (МЛЭ материал с $x = 0,22$ и $0,30$), [64] (объемный материал с $x = 0,30$ и $n = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). В пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ на согласованных (CdZnTe) и рассогласованных (GaAs) подложках, плотность дислокаций была соответственно 10^5 и 10^7 см^{-2} . Обнаружено влияние дислокация на ВЖНН при плотности дислокаций больше, чем $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. При этом установлена разная степень зависимости ВЖНН от плотности дислокаций (обратно пропорционально или в степени $-3/4$).

В работе [65] изучалось также влияние фоновой засветки на ВЖНН в фотосопротивлениях на основе КРТ n-типа при $T = 80\text{К}$. Образцы имели состав $x = 0,20$ и $n = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Фоновая засветка осуществлялась лазером CO_2 и имела интенсивность от $1 \cdot 10^{17}$ до $1 \cdot 10^{21}$ фотон/с·см². Время жизни уменьшалось от значения 325 нс (при $1 \cdot 10^{17}$ фотон/с·см²) до 20 нс (при $1 \cdot 10^{21}$ фотон/с·см²). Уменьшение времени жизни объясняется увеличением концентрации избыточных носителей от значения $1 \cdot 10^{13}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Доминирующим механизмом рекомбинации при высоком уровне фоновой засветки являлся процесс Оже с $\tau \sim \phi^{-2/3}$, где ϕ - плотность потока фоновой засветки.

1.6. Поверхностная рекомбинация и подготовка поверхности

Избыточные неосновные носители могут рекомбинировать не только в объеме материала, но также на поверхностных состояниях. Эта рекомбинация происходит на свободной поверхности полупроводника или на границе раздела пленка-подложка, как это имеет место в случае эпитаксиального материала. Скорость поверхностной рекомбинации и определяется природой, плотностью и распределени-

ем поверхностных состояний, плотностью встроенного заряда, концентрацией носителей в полупроводнике, и поверхностным потенциалом. При определении объемного времени жизни неосновных носителей требуется либо сделать поверхностную рекомбинацию пренебрежимо малой, либо знать (или измерять) скорость поверхностной рекомбинации.

При наличии свободной поверхности полупроводника, существуют два типа методик, которые позволяют определить объемное время жизни по экспериментальным измерениям. В первом типе просто используется пассивация и сильное обогащение полупроводниковой поверхности. Скорость поверхностной рекомбинации снижается за счет снижения плотности поверхностных состояний вследствие пассивации. Кроме того, сильно обогащенная поверхность за счет поверхностного потенциала уменьшает темп рекомбинации избыточных носителей тока. Таким образом, процессами рекомбинации на поверхности можно пренебречь по сравнению с объемной рекомбинацией и измеренное время жизни будет объемным временем жизни. Другой тип методик позволяет разделить объемную и поверхностную рекомбинации с помощью подгонки расчетной зависимости к экспериментальной для спада фотопроводимости [66,67] или зависимости э.д.с. фотоэлектromагнитного эффекта (ФЭМ) от магнитного поля [68]. В этих случаях дополнительно требуется знание подвижности неосновных носителей и коэффициента поглощения от длины волны для ФЭМ-эффекта.

Определение скорости поверхностной рекомбинации (при температуре около 80К) на свободной поверхности в зависимости от обработки для n-типа с $x \approx 0,20$ проводилось в работе [69]. Химическое травление в бром-метанольном травителе дает значения скорости поверхностной рекомбинации в диапазоне 100-5000 $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$, анодное окисление в растворе KOH – 75-1200 $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$, плазменное окисление – 900-1500 $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$, пассивация с помощью ZnS – 2000-4000 $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$. Для КРТ p-типа с $x \approx 0,22$ скорости поверхностной рекомбинации имеют следующие значения: при химическом травлении в бром-метанольном травителе – 70000-1000000 $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$, при

пассивации ZnS – 5000-10000 см·с⁻¹. Скорости поверхностной рекомбинации на границе раздела в структурах ЖФЭ имеют значения 3000-25000 см·с⁻¹ на подложках CdTe и 400-700 см·с⁻¹ на подложках CdZnTe [70].

Выводы к главе 1

1. Электрофизические свойства КРТ можно изменять в широких пределах, как за счет легирования, так и за счет введения собственных точечных дефектов.

2. Введение вакансий в подрешетку металла позволяет получать проводимость р-типа. Концентрация вакансий определяется температурой, давлением паров ртути и составом КРТ. Вследствие достаточно высоких коэффициентов диффузии концентрацией вакансий можно управлять термообработками. В литературе отсутствуют расчеты концентрации вакансий в зависимости от состава КРТ. С понижением температуры выращивания возникают проблемы с получением проводимости р-типа за счет легирования акцепторными примесями. Акцепторные примеси, если они введены в КРТ при низкой температуре, нуждаются в активации при повышенных температурах.

3. Относительно природы донорных центров (собственные точечные дефекты или фоновые примеси) в нелегированном КРТ, выращенном как методом ЖФЭ, так и методом МЛЭ, однозначных представлений к настоящему времени нет. Существуют указания на возможность присутствия в КРТ антиструктурного теллура и междоузельной ртути. Энергия активации диффузии междоузельной ртути так мала, что междоузельная ртуть перемещается в КРТ даже при комнатной температуре.

4. При легировании электрическая активность большинства элементов согласуется с их относительной позицией в периодической таблице. Акцепторную и донорную активность проявляют элементы 1 и 3 групп, соответственно. Акцепторные элементы 5 группы требуют активирующего отжига.

5. Определение концентрации и подвижности носителей заряда в КРТ осложняется присутствием нескольких типов носителей заряда и большим отношением подвижности электронов к подвижности дырок. Для корректного определения параметров носителей требуются измерения при комбинированном воздействии магнитного и электрического полей и света.

6. Использование КРТ для изготовления фотоприемных приборов требует снижения скорости рекомбинации носителей через рекомбинационные центры и поверхностной рекомбинации. В связи с этим необходимы исследования механизмов рекомбинации в КРТ, полученном конкретным технологическим методом, и разработка методов подавления поверхностной рекомбинации.

Поскольку совокупность дефектов в КРТ существенным образом зависит от метода и условий выращивания, целью настоящей работы является выявление природы и механизмов введения точечных дефектов, определяющих основные фотоэлектрические свойства эпитаксиальных структур КРТ, выращенных методами ПФЭ и МЛЭ, а также установление особенностей фотоэлектрических процессов в многослойных эпитаксиальных структурах КРТ МЛЭ. Работа направлена на получение материала для высокочувствительных ИК фотоприемников.

Глава 2.

Исследование электрофизических свойств и содержания примесей в пленках КРТ, полученных методом парофазной эпитаксии

Одним из существенных требований, предъявляемых к материалу при изготовлении матричных фотоприемников, является требование совершенства морфологии поверхности. Высота неровностей не должна превышать 1 мкм. Это требование обусловлено тем, что электронная микросхема обработки сигнала присоединяется к элементам матрицы фотодиодов с помощью индиевых столбиков высотой 5÷10 мкм. Пленки КРТ, выращенные жидкофазной эпитаксией имеют развитый рельеф поверхности, что осложняет изготовление на них матричных фотоприемников и стыковку с микросхемой обработки сигнала. Одним из методов, позволяющим выращивать пленки с совершенной морфологией поверхности, является метод изотермической парофазной эпитаксии (ИПФЭ) [71,72]. Он является одним из наиболее простых методов, позволяющих выращивать качественный материал для ИК фотоприемников. Отличительной чертой пленок КРТ, выращенных методом ИПФЭ, является градиент состава по толщине, так как теллурид кадмия в пленку КРТ поступает за счет диффузии из подложки во время осаждения пленки HgTe.

2.1. Методика получения пленок КРТ методом ПФЭ

Проблема развития метода ИПФЭ, отличающегося относительной простотой при реализации в проточном варианте, заключается в увеличении толщины части пленки с нужным составом и повышении его однородности по толщине. Модель ИПФЭ [73], позволяющая рассчитывать профили состава по толщине в зависимости от условий выращивания, показывает, что наибольшая однородность состава может быть получена отжигом пленок после выращивания. Из простых физических

соображений также следует, что диффузия с одновременным осаждением одного из компонентов на поверхность не может привести к профилю с постоянным составом. Если бы удалось нанести слой HgTe, а затем провести в него диффузию, то можно было бы получить слои с меньшим градиентом состава в большей части пленки. Однако толстые ($10\div 20$ мкм) пленки, близкие по составу к чистому теллуриду ртути, в методе ИПФЭ получить затруднительно вследствие уменьшения движущей силы переноса HgTe на подложку в процессе роста (разности химического потенциала между источником HgTe и растущей пленкой КРТ).

Таким образом, задача повышения однородности состава пленок КРТ по толщине требует разделения процессов осаждения HgTe и диффузии CdTe и нахождения способа осаждения HgTe.

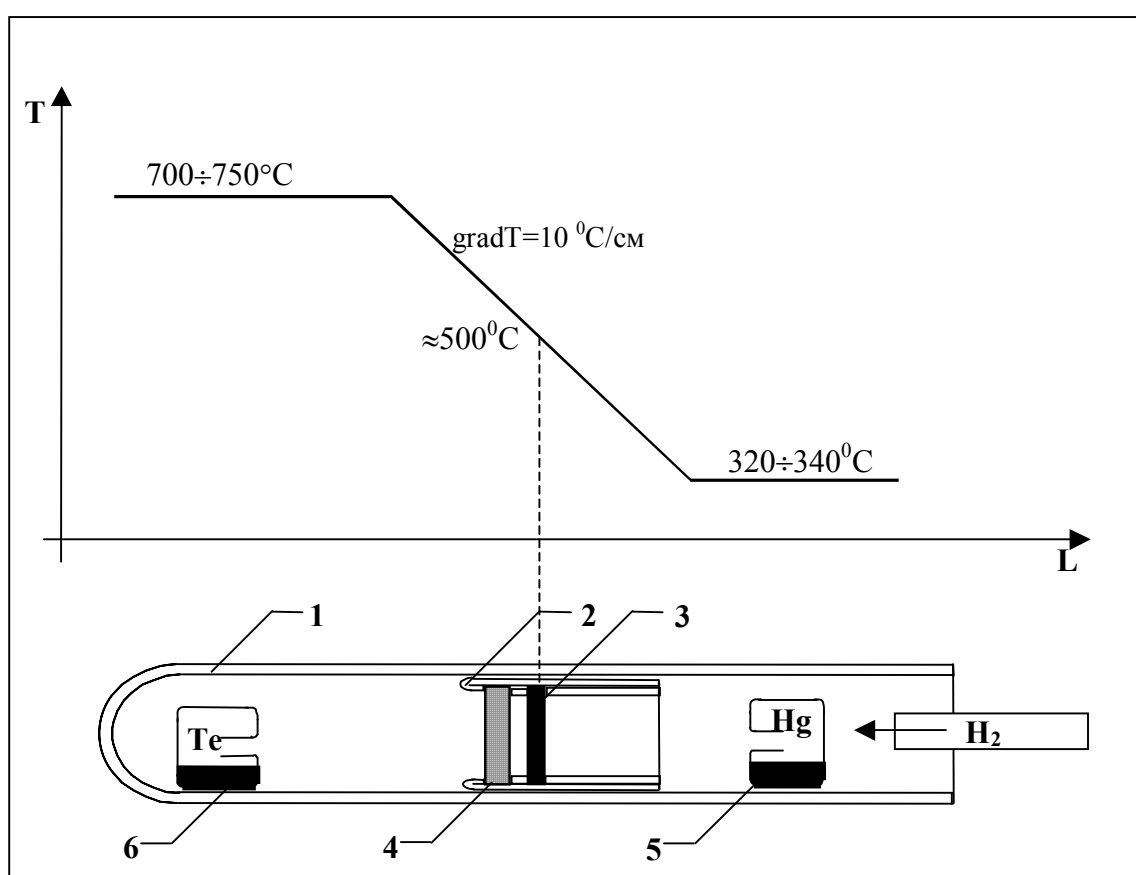


Рис. 2-1. Схема реактора для выращивания пленок HgTe методом ПФЭ и распределение температуры по длине реактора: 1 - кварцевый реактор, 2 - держатель подложки, 3 - подложка, 4 - пористая перегородка, 5 - источник Te, 6 - источник Hg.

Были разработаны конструкция реактора и методика осаждения HgTe из паровой фазы с использованием градиента температуры для повышения скорости роста [74]. На рис. 2-1 схематически показаны реактор для выращивания пленок HgTe и распределение температуры по длине реактора.

Возникающие в градиенте температуры конвективные потоки перед подложкой необходимо было устранить для обеспечения высокой однородности толщины пленки по площади образца. Это было достигнуто с помощью оригинального решения - создать перед подложкой квазизамкнутый объем, отделенный от объема реактора с помощью пористой перегородки. При этом массоперенос в зоне роста осуществляется только за счет диффузии в газовой фазе.

Реактор для роста пленок HgTe представляет собой горизонтальную кварцевую трубу, запаянную с одного конца. С другого конца труба продувается потоком очищенного водорода. В реакторе в зоне высокой температуры ($700\div 750^{\circ}\text{C}$) расположен источник теллура, а в зоне низкой температуры ($320\div 340^{\circ}\text{C}$) расположен источник ртути. Между ними в градиенте температуры вертикально расположена подложка в квазизамкнутом объеме с пористой перегородкой. Использовались подложки из CdTe диаметром 30 мм с ориентациями (111), (100), (112) и произвольной ориентации.

Температура источника ртути задавалась таким образом, чтобы обеспечить давление паров ртути $p_{\text{Hg}} = 0,5\div 1$ атм. Это давление должно быть больше давления диссоциации HgTe, соответствующего температуре подложки, но не слишком велико, так как с ростом давления паров ртути падает скорость роста пленок HgTe.

Давление паров теллура на два порядка меньше, чем давление паров ртути, и перенос теллура в сторону подложки осуществляется за счет диффузии в парах

ртути. Увеличение температуры источника теллура и градиента температуры в области подложки приводит к увеличению скорости роста пленки, которая ограничена образованием на подложке жидкой фазы с избыточным теллуrom. При температурах подложки $470 \div 530^{\circ}\text{C}$ были выращены зеркально гладкие пленки HgTe со скоростью $5 \div 12$ мкм/час. При увеличении температуры подложки скорость роста пленки увеличивается, а рельеф поверхности ухудшается. При уменьшении температуры подложки резко уменьшается скорость роста пленки.

Для выращивания исходных пленок HgTe использовались подложки CdTe, изготовленные из монокристаллов CdTe, выращенных методом движущегося нагревателя в ИФП СО РАН. Исходными материалами для синтеза CdTe являлись выпускаемые промышленно Cd и Te чистотой 99,999. Отдельные кристаллы специально легировались примесями Ga, Sn и Zn. Из кристаллов вырезались подложки с ориентациями (111), (100), (112) и неориентированные. Подложки имели диаметр 30 мм, толщину 800 ± 100 мкм. Характерными особенностями подложек являлись блочная структура и наличие двойниковых ламелей.

После резки подложки с двух сторон механически полировались. Перед ростом проводилось обезжиривание промыванием и кипячением в толуоле. Окончательной операцией являлось полирующее травление на глубину 50 мкм в растворе Br_2 в диметилформамиде с промывкой в диметилформамиде и деионизованной воде.

После выращивания пленки HgTe на подложке CdTe производился отжиг структуры в специальном реакторе для проведения взаимодиффузии и получения слоя КРТ нужного состава. Схематическое изображение реактора показано на рис. 2-2.

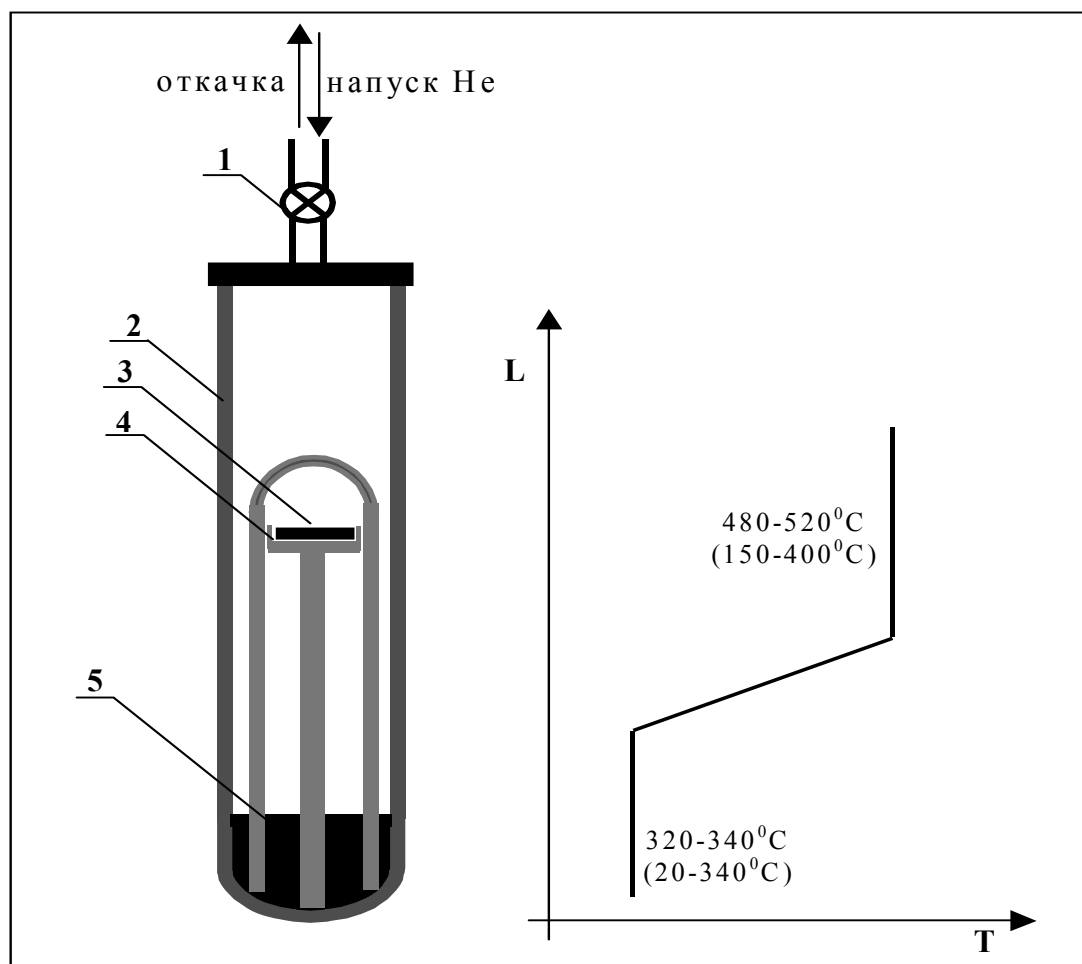


Рис. 2-2. Схема реактора для отжига пленок HgTe и КРТ и распределение температуры по длине реактора: 1 – вентиль для откачки и напуска газа, 2 – реактор, 3 – образец, 4 – держатель образца, 5 – ртутный затвор.

Реактор помещался в двухзонную печь, имеющую профиль температуры, показанный на рис. 2-2 справа. Образец (пленка HgTe на подложке CdTe) располагался в зоне высокой температуры, которая задавалась в диапазоне 480-520°C. Ртутный затвор располагался в зоне низкой температуры 320-340°C, что обеспечивало давление паров ртути 0,5±1 атм. Время отжига при проведении взаимодиффузии для получения состава с $x = 0,21 \div 0,23$ на поверхности пленки КРТ составляло 15÷30 часов и зависело от толщины пленки. После контроля состава при необходимости проводился дополнительный отжиг. Для изменения электрических свойств в соответствии с $P_{\text{Hg}}-T$ диаграммой состояния проводились отжики пленок КРТ при

температурах $150\div 400^{\circ}\text{C}$ и давлении паров ртути в диапазоне $10^{-3} \div 1$ атм в этом же реакторе.

Разделение процессов роста и взаимодиффузии позволило более воспроизводимо получать нужный состав в рабочей области пленки КРТ.

2.2. Зависимость электрофизических свойства пленок КРТ ПФЭ от условий термообработки

Выращенные пленки HgTe толщиной $20\div 30$ мкм имели зеркальную поверхность как на ориентированных подложках ориентаций (111), (001), (112), так и на неориентированных. Однако структура пленок наследовала блочную структуру и двойниковые ламели подложек. При изучении поверхности с помощью растрового электронного микроскопа на ней было установлено наличие характерного микро-рельефа в виде протяженных полосок высотой не более 1 мкм. Ориентация и плотность полосок зависели от ориентации подложки. При последующих отжигах морфология поверхности пленок не изменялась. Зависимости электрофизических свойств от ориентации пленок обнаружено не было. После проведения взаимодиффузии получены пленки КРТ, с параметрами, типичными для пленок, выращенных из паровой фазы [75, 76].

Распределение состава по толщине пленок исследовалось с помощью рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) на установке "Самеса-Microbeam" на поперечных срезах. Диаметр электронного зонда составлял ≈ 1 мкм, шаг измерений ≈ 3 мкм. Результаты измерений состава по толщине пленок после роста и после отжига показаны на рис. 2-3 (зависимости 1 и 2 соответственно).

Видно, что градиент состава возрастает от поверхности пленки к подложке. В выращенных пленках HgTe толщиной $25\div 30$ мкм содержание CdTe в поверхностном слое не превышает 1%, а область интенсивной диффузии CdTe составляет около одной трети толщины пленки. Заданный состав ($x = 0,20\div 0,30$) на поверхности пленки получается в процессе отжига вследствие взаимодиффузии Hg и Cd.

Для пленок толщиной $h = 30$ мкм на глубине 10 мкм градиент состава составляет величину $\Delta x/\Delta h = 0,01 \div 0,02$ мкм⁻¹ (рис.3-2, зависимость 2), что позволяет использовать такие пленки для изготовления фотоприемников.

Распределение состава по толщине пленок было также рассчитано с учетом изменения коэффициента диффузии с составом. Результаты расчета показаны на рис. 2-3 сплошными линиями и хорошо совпадают с экспериментальными значениями.

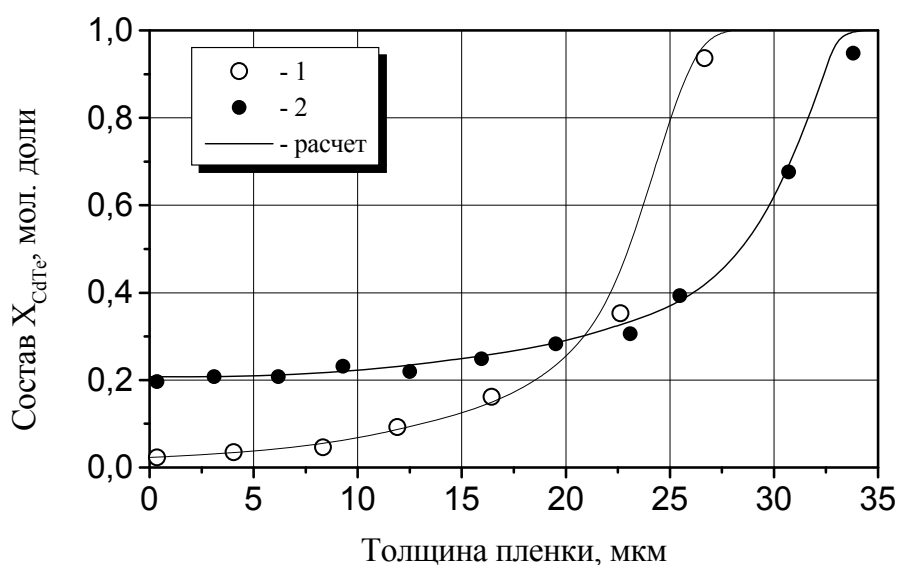


Рис. 2-3. Распределение состава по толщине пленок: 1- измеренные значения для пленки HgTe после роста, $T_g = 495^{\circ}\text{C}$, $t_g = 130$ мин.; 2- измеренные значения для пленки $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ после отжига, $T_a = 510^{\circ}\text{C}$, $t_a = 24$ часа. Сплошные линии – расчет соответственно для 1 при $T_g = 510^{\circ}\text{C}$, $t_g = 130$ мин.; для 2 – при $T_a = 515^{\circ}\text{C}$, $t_a = 24$ часа.

Численные расчеты распределения состава по толщине растущих слоев проводились для следующей модели. При температуре T_g на подложке CdTe толщиной H_S выращивается слой HgTe со скоростью V . Для расчета профиля состава $x = f(z)$ в области с началом на тыльной стороне подложки и подвижной правой границей $h(t) = H_S + h_f(t)$, где $h_f(t) = V \cdot t$ -толщина пленки в момент времени t , решалось одномерное уравнение диффузии

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(z, x) \frac{\partial x}{\partial z} \right) \quad (2-1)$$

с граничными условиями

$$x(0, t) = 1; \quad \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z=h(t)} = 0 \quad (2-2)$$

и начальным условием

$$x(z, 0) = 1 \text{ при } 0 \leq z \leq H_s. \quad (2-3)$$

Решение осуществлялось методом конечных разностей с использованием шеститочечного шаблона (метод Кранка-Николсона). На каждом временном шаге Δt правая граница смещалась на величину $\Delta h = V \cdot \Delta t$ и состав в последнем узле принимался равным нулю. Полученный таким образом профиль становился начальным для краевой задачи (2-1)-(2-2), которая решалась на интервале $0 \leq t \leq \Delta t$ с шагом $\Delta t/10$. Указанная процедура повторялась до достижения заданной толщины слоя h_f . Для определения изменений профиля состава в процессе отжига на интервале $0 < z < H_s + h_f$ решалась краевая задача (2-1)-(2-2), а в качестве начального условия использовался профиль, сформированный на стадии роста.

Методом РСМА была исследована однородность состава по площади пленки. Измерения проводились на установке "Camebax-SX-50". Диаметр электронного зонда составлял $30 \div 50$ мкм, шаг измерений 1 мм. Измерения проводились по линии диаметра образца. На краях образца наблюдается неоднородность состава, обусловленная уменьшением толщины пленки к краям за счет геометрии держателя. При диаметре подложки 30 мм однородная по составу область ($\Delta x < 0,005$) имеет диаметр 26 мм.

Состав на поверхности пленок измерялся также оптическим методом по спектрам отражения, а интегральный состав по толщине с помощью спектров пропускания. Результаты измерений по спектрам отражения (в области длин волн $350 \div 800$ нм) хорошо согласуются с данными, полученными методом РСМА. Значение состава x , определенное по краю спектра пропускания (в области для длин

волн $1 \div 15$ мкм) превышает значения χ , получаемое по спектру отражения (на величину $\Delta\chi \leq 0,03$), что связано с градиентом состава пленок по толщине.

На выращенных пленках проводились холловские измерения и получены следующие результаты. После роста пленки HgTe имеют проводимость n-типа (при 77К), концентрацию электронов $(3 \div 7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и холловскую подвижность $(5 \div 12) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (рис.2-4), близкие по значениям к литературным данным для HgTe.

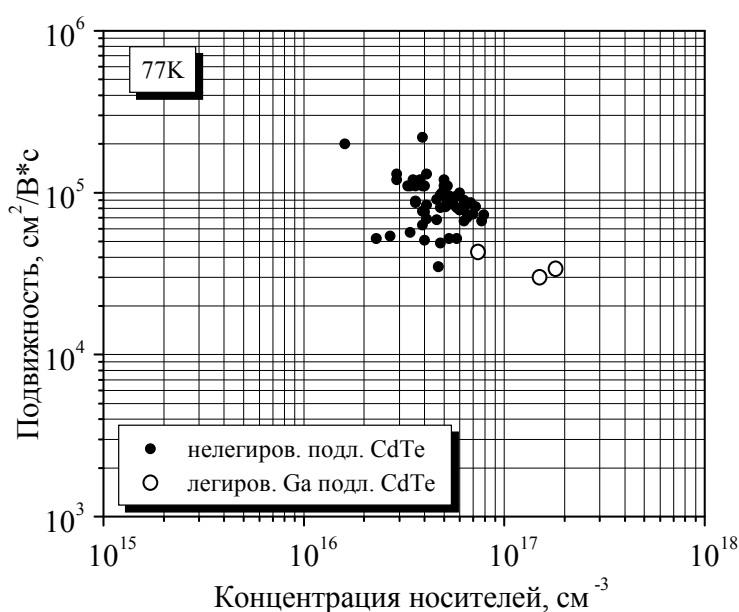


Рис. 2-4. Концентрация и подвижность электронов проводимости в пленках HgTe, выращенных методом ПФЭ.

После проведения процесса взаимодиффузии и получения нужного состава ($\chi = 0,20 \div 0,24$) пленки КРТ имели проводимость n-типа, концентрацию носителей $10^{15} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $(1 \div 6) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (рис.2-5). Однако, в соответствии с $P_{\text{Hg}}-T$ диаграммой состояния КРТ и условиями получения, пленки КРТ ПФЭ должны иметь проводимость p-типа, обусловленную присутствием вакансий в подрешетке металла, которые являются акцепторными центрами.

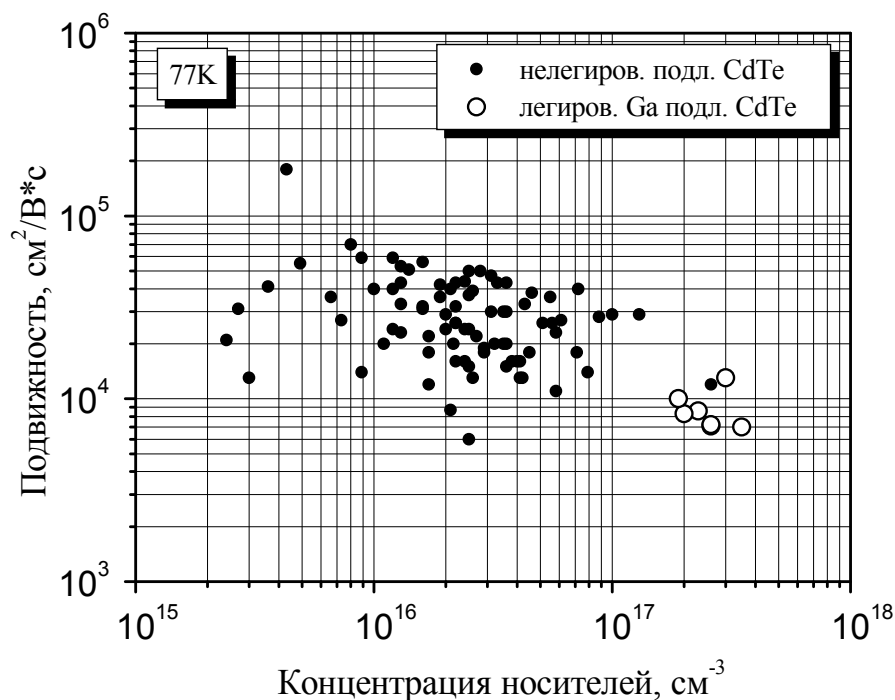


Рис. 2-5. Концентрация и подвижность электронов проводимости в пленках КРТ, полученных отжигом структур пленка HgTe/подложка CdTe. Приведены данные для пленок с составами $x = 0,20 \div 0,24$.

Наиболее вероятной причиной наблюдаемой проводимости n-типа может быть неконтролируемое легирование пленок КРТ фоновыми примесями. Для оценки уровня фонового легирования проведено изучение зависимости концентрации носителей в пленках КРТ ПФЭ от условий дополнительной термообработки пленок в соответствии с $P_{\text{Hg}}-T$ диаграммой. Проводились дополнительные отжиги пленок при температурах $150 \div 400^{\circ}\text{C}$ и давлениях паров ртути $P_{\text{Hg}} = 0 \div 1$ атм. Были получены следующие результаты. При низком давлении паров ртути ($< 10^{-3}$ атм) пленки, имевшие концентрацию электронов $(2 \div 6) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, конвертировали в р-тип (за счет образования вакансий в подрешетке металла) с концентрацией дырок $(2 \div 6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, зависящей от температуры отжига. Последующий отжиг при высоком давлении паров ртути ($0,9 \div 1$ атм) позволял обратимо получить n-тип проводимости за счет заполнения вакансий атомами ртути.

Пленки с исходной концентрацией $6 \cdot 10^{15} < n < 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ показывали снижение концентрации после отжига, но сохраняли проводимость n-типа. В пленках КРТ, имевших высокую исходную концентрацию электронов ($> 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), и в пленках на подложках, легированных Ga, не наблюдалось значительных изменений концентрации электронов. Такое поведение соответствует $P_{Hg}-T$ диаграмме при условии присутствия в материале малоподвижных примесей донорного типа, которые определяют наблюдаемую высокую концентрацию электронов. Наиболее вероятным путем поступления примесей в пленку является диффузия их из подложки. Для проверки этого предположения были выращены пленки КРТ на подложках из слитка CdTe, специально легированного галлием, который является в КРТ примесью донорного типа. На рис.2-4 и 2-5 видно, что пленки HgTe, выращенные на таких подложках имеют более высокую концентрацию электронов $(1 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, которая возрастает до значений $(2 \div 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после проведения взаимодиффузии. Это наглядно показывает возможность диффузии примесей из подложки. При этом разброс концентрации электронов в пленках КРТ ПФЭ на рис.2-5 может быть объяснен разными температурами получения и разной толщиной пленок, а также разным уровнем концентрации примесей в подложках.

Относительно подвижности электронов в пленках КРТ ПФЭ нужно отметить, что полученные значения ниже, чем предельные расчетные [77] значения для КРТ соответствующего состава. Это может быть частично связано с высокими концентрациями носителей, но основная причина видимо заключается в присутствии толстого варизонного слоя с большим содержанием CdTe между подложкой и рабочим слоем КРТ (рис.2-3). С повышением содержания CdTe в твердом растворе подвижность уменьшается.

На пленках КРТ проводились измерения времени жизни неравновесных носителей τ бесконтактным методом регистрации спада фотопроводимости с помощью СВЧ-излучения на установке "Таурис-1" при температуре жидкого азота.

Максимальная величина $\tau = (1\div 5) \cdot 10^{-7}$ с наблюдалась для пленок n-типа с концентрацией основных носителей $(1\div 5) \cdot 10^{15}$ см⁻³. Времена жизни неравновесных носителей заряда в пленках p-типа проводимости имели значения 15÷30 нс. Низкие, по сравнению с литературными значениями для объемного материала n-типа, времена жизни неравновесных носителей могут быть связаны с наличием градиента состава в пленках КРТ ПФЭ. Под действием встроенного электрического поля, обусловленного градиентом ширины запрещенной зоны, генерированные светом неосновные носители будут двигаться к свободной поверхности пленки, которая является наиболее узкозонной и обладает повышенной скоростью рекомбинации. Особенности распределения состава в пленках КРТ, приготовленных методом ПФЭ, делают их перспективными для изготовления низкоомных контактов к широкозонным полупроводникам А²В⁶.

2.3. Исследование содержания примесей в исходных материалах, подложках и пленках КРТ ПФЭ методами ЛМА и ВИМС

Согласно существующим представлениям, электрофизические свойства КРТ определяются собственными точечными дефектами (главным образом вакансиями в подрешетке металла, дающими мелкие акцепторные уровни) и примесями. Зависимость концентрации вакансий для составов вблизи $x = 0,20$ от условий отжига известна [17]. Понижение температуры отжига позволяет понижать концентрацию вакансий, и концентрация носителей будет определяться уровнем легирования фоновыми примесями. Тот факт, что в полученных пленках КРТ ПФЭ не удалось получить концентрацию электронов ниже 10^{15} см⁻³, а дырок - ниже 10^{16} см⁻³, дает основание предполагать наличие фоновых примесей донорного типа. Разброс значений концентрации носителей в пленках на подложках из различных слитков также свидетельствует о разном уровне легирования слитков фоновыми примесями.

Для пленок КРТ, выращенных методом ПФЭ, основными путями загрязнения являются диффузия примесей из подложки в процессе роста и отжига пле-

нок и поступление примесей из исходных материалов (перенос примесей через газовую фазу в процессе роста пленки HgTe из источников Hg и Te). Дополнительными источниками примесей могут быть кварцевые ампулы, в которых выращивается CdTe, а также детали из кварца и кварцевый реактор при росте пленок HgTe. Были проведены измерения содержания примесей в пленках КРТ, подложках CdTe и исходных материалах Te и Cd методами лазерного микроанализа (ЛМА), вторичной ионной масс-спектрографии (ВИМС) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Метод лазерного микроанализа отличается от традиционных методов эмиссионного спектрального анализа применением лазерного излучения для испарения исследуемого вещества в разрядный промежуток. В момент лазерной вспышки излучение лазера, направленное на поверхность образца, производит выброс исследуемого вещества в промежуток между электродами. Возникающий между электродами импульсный высоковольтный разряд возбуждает эмиссионное излучение атомов исследуемого вещества, которое посредством дифракционной решетки разлагается в спектр и регистрируется на фотопластинке. Такой метод возбуждения спектра позволяет проводить спектральный анализ любых твердых образцов и не требует предварительного препарирования. Для эмиссионного анализа образцов использовался лазерный микроанализатор LMA10 (Carl Zeiss IENA) со спектрографом PGS2. Значения минимальных концентраций элементов, обнаруживаемых методом ЛМА, лежат в диапазоне 0,001÷0,180 весовых %. Абсолютная чувствительность прибора LMA10 для различных элементов находится в пределах 10^{-9} ÷ 10^{-13} г. Количество вещества, испаренного с поверхности образца (диаметр и глубина воронки), зависит от свойств облучаемого объекта и параметров лазерного импульса. При анализе пленок КРТ параметры работы лазера подбирались так, что глубина воронки составляла 15 мкм, при этом диаметр воронки имел размер 50 или 120 мкм (в зависимости от диафрагмы лазера).

При анализе подложек размеры воронки в случае необходимости увеличивались до глубины 150 мкм и диаметра 250 мкм. Методом ЛМА были исследованы материалы Cd и Te, используемые для выращивания монокристаллов CdTe, подложки из нелегированных и специально легированных элементами Zn, Sn, и Ga в процессе роста монокристаллов CdTe, а также пленки КРТ ПФЭ на таких подложках. В спектрограммах высокочистых Cd и Te проявляются 49 и 47 спектральных линий соответственно, включая линии слабой интенсивности. Каждая из этих линий проявляется также в спектрограммах всех подложек CdTe. Из этого следует, что содержание фоновых примесных элементов в нелегированных подложках CdTe находится ниже предела обнаружения методом ЛМА. В спектре подложек CdTe:[Zn, Sn] (из кристалла легированного в процессе роста Zn и Sn) хорошо видны 7 аналитических линий Zn. Аналитические линии Sn не обнаружены ни при малых, ни при больших размерах воронки. В спектре подложки CdTe:[Ga] (из кристалла, легированного в процессе роста Ga), при больших размерах воронки наблюдаются две слабо интенсивные аналитические линии Ga. В дополнительной области спектра наблюдаются еще две линии Ga. С целью определения количественного содержания легирующих элементов в подложках CdTe:[Zn, Sn] и CdTe:[Ga] был проведен количественный анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии (анализ выполнен в лаборатории аналитической химии ИХХ СО РАН). Результаты показали, что в подложке CdTe:[Ga] содержание Ga составляет $0,024 \pm 0,004\%$ вес., в подложке CdTe:[Zn, Sn] содержание Zn составляет $1,8 \pm 0,3\%$ вес., примесь атомов Sn не обнаружена (предел обнаружения $0,0004\%$ вес.). Более низкое по сравнению с навеской ($0,044\%$ вес.) содержание Ga в CdTe:[Ga] и отсутствие в пределах обнаружения Sn в CdTe:[Zn, Sn], свидетельствует о том, что легирующие примеси растворяются по-разному в CdTe при использованной для роста кристаллов методике. В спектрах всех исследованных пленок HgTe и КРТ кроме линий Cd, Hg и Te, только в спектре пленки на подложке CdTe:[Zn, Sn] наблюдаются слабо интенсивные линии Zn. Линии Ga в пленке КРТ на подложке CdTe:[Ga]

не обнаружены. Предел обнаружения по Ga для ЛМА по данным каталога "Carl Zeiss IENA" составляет 0,008% вес. Проведенное методом ЛМА исследование примесей показало, что содержание фоновых примесей в подложках CdTe и пленках КРТ ниже предела обнаружения метода ЛМА. Легирующие примеси, в частности Zn, могут диффундировать в пленки КРТ ПФЭ из подложки за время и при температуре роста и отжига пленок.

Более чувствительным методом для определения примесей является метод ВИМС. К преимуществам данного метода также относится широкий диапазон обнаруживаемых элементов, оперативность и простота подготовки образцов для измерений. Недостатком является трудность определения количественного содержания примеси, для этого требуется набор эталонов с известным содержанием примесей. Сущность метода заключается в распылении материала исследуемого образца с помощью пучка первичных ионов (обычно Ag^+) и регистрации масс-спектра вторичных положительных ионов. Известно, что при бомбардировке пучком первичных ионов поверхности однокомпонентного образца, скорость распыления и выход вторичных ионов существенно зависят как от материала образца и состояния поверхности, так и от сорта используемых первичных ионов, их энергии и угла падения. При анализе многокомпонентных образцов ситуация становится еще сложнее. В этом случае, особенно при послойном анализе, следует учитывать возможные искажения истинной концентрации за счет обеднения или обогащения слоев каким либо компонентом. Тем не менее, количественный анализ методом ВИМС возможен при наличии эталонных образцов и во многих случаях дает вполне удовлетворительные результаты. В настоящей работе проводились только качественный и сравнительный анализы образцов. При оценке результатов качественного анализа следует иметь в виду большие различия в значениях коэффициентов относительной чувствительности $K_{оч}$ различных элементов:

$$K_{оч} = I_{i(n)}/I_{э(n)},$$

где $I_{i(n)}$ - ионный ток пика n -го изотопа i -го элемента, $I_{э(n)}$ - ионный ток пика n -го изотопа элемента эталона. Так, при бомбардировке ионами аргона ряда металлов (эталон Fe), $K_{оч}$ и, соответственно, минимальные концентрационные пределы обнаружения менялись от 11,4 для Mg и 9,6 для Al до 1,5 для In и 0,019 для Cd [78]. Для GaAs, например, отношение коэффициентов распыления S ($S = N/N_0$, где N - сумма нейтральных и ионизированных распыленных частиц, N_0 - количество падающих первичных ионов) $S_{Ga}/S_{As} = 0,71$ [79], а отношение интенсивностей пика ионов $^{75}\text{As}^+$ и пика ионов одного из двух изотопов галлия $^{69}\text{Ga}^+$ равно приблизительно трем порядкам [80].

Измерения проводились на масс-спектрометре MS7201M в ИНХ СО РАН. Условия измерений: рабочий газ аргон, ускоряющее напряжение $4\div 15$ кВ, площадь участка образца, подвергающегося бомбардировке ионами Ar^+ $0,5\div 5$ мм². Для выяснения источников и путей загрязнения пленок КРТ примесями были исследованы следующие образцы:

а) исходные чистые, чистотой 99,9999 вес.%, Te (образец Te_{Под}) и Cd (образцы П59 и П64), производимые промышленностью (г. Подольск),

б) подвергнутый дополнительной очистке в ИГ СО РАН Te (образец Te_{Гео}) и подвергнутый дополнительной очистке в СКТБ «Монокристалл» Cd (образцы М7 и М27),

в) подложки CdTe, выращенные из исходных Cd и Te (образец Р496), и выращенные из дополнительно очищенных Cd и Te (образец Р517),

г) пленки КРТ ПФЭ.

Масс-спектры снимались в одинаковых режимах для каждого типа образцов. Во всех спектрах присутствуют пики примесных элементов. В таблице 2-1 приведены отношения интенсивностей пиков примесных элементов до и после очистки. Интенсивности пиков в спектре дополнительно очищенного Te существенно меньше, чем в спектре исходного Te. А, т.к. интенсивность пиков пропорциональна содержанию примесей при одинаковых режимах снятия спектра, следо-

вательно, использованная методика дополнительной очистки Те снижает содержание примесей в исходном материале.

Таблица 2-1.

Элемент	Атомн. масса	Те $I_{\text{Под}}/I_{\text{Geo}}$	CdTe $I_{\text{P496}}/I_{\text{P517}}$	Cd $I_{\text{P159}}/I_{\text{M27}}$	Cd $I_{\text{P164}}/I_{\text{M27}}$	Cd $I_{\text{M7}}/I_{\text{M27}}$
Li	7	12,1	0,8	0	2,1	3,1
B	10	11,1	6,8	1,0	0,5	0,5
B	11	17,3	8,0	0,2	0,05	0,1
C	12	7,7	5,6	1,0	3,6	3,5
Ca	20	-	4,7	0,2	1,4	0,4
Na	23	43,3	12,5	19,3	2,3	1,0
Mg	24	288,5	5,6	0,2	0,8	0,6
Al	27	28,9	8,3	0,8	2,1	2,7
Si	28	173,1	3,8	7,7	1,6	1,7
K	39	33,7	5,8	1,7	1,4	0,5
Ca	40	276,9	8,3	0,1	0,7	0,1
K	41	19,2	5,9	1,4	3,0	0,9
Si	56	80,1	3,1			
Te	65	1	1			
Ga	71	3,9	10,9	2,0	0,8	0
Cd	114			1	1	1
In	115		2,3	5,2	0,2	0,4

Масс-спектры исходного и подвергнутого дополнительной очистке Cd, также содержат пики элементов примесей. Однако отношение интенсивностей для отдельного элемента в спектрах исходного и дополнительно очищенного Cd как больше, так и меньше единицы и меняется от образца к образцу (табл.2-1). Это свидетельствует о том, что применяемая методика очистки Cd не позволяет повысить чистоту исходного материала.

Сравнение масс-спектров подложек CdTe, выращенных из исходных Те и Cd и выращенных из дополнительно очищенных Те и Cd показало, что в подложках из исходных Те и Cd количество примесей также значительно больше. Таким образом, для выращивания высокочистых кристаллов CdTe необходима дополнительная очистка исходных промышленных материалов Те и Cd.

Методом ВИМС проведено изучение содержания примесей в пленках КРТ, выращенных методом ПФЭ, при послойном травлении ионами аргона. Характер-

ной особенностью для всех образцов является снижение интенсивности пиков легких масс ($6 \div 14$ а.е.) от поверхности вглубь образца при травлении. Примесь считалась обнаруженной в образце, если интенсивность пика стабилизировалась при травлении, либо слабо изменялась. В тех случаях, когда интенсивность обнаруженных пиков примеси была сравнима с величиной фоновых пиков или изотопное отношение пиков примеси было искажено, наличие такой примеси оценивалось как предположительное. Результаты анализа образцов показаны в таблице 2-2. Во всех образцах обнаружены примеси Al и Si, а в большинстве образцов имеется примесь In.

Таблица 2-2.

№ обр.	Состав	Примечан.	Основные примеси									Остальные обнаруж. примеси
			Al	Si	Ga	In	As	Na	Li	Mg	Ge	
Р394	CdTe	Легирован Ga	+	+	+	?	+	+	?	+		F?
Г294	HgTe		+	+	?	+		?		?	?	Zn?
Г294	HgCdTe	ПФЭ	+	+	?	+	?	+		+	+	Sr?, (Ni-SiO ₂)?
Г299	HgTe	Нелегирован	+	+	?	+		?			?	
Г299	HgCdTe	ПФЭ	+	+	?	+	+					Sr?
Г382	HgTe	Нелегирован	+	+								Ge?, Mg?
Г382	HgCdTe	ПФЭ	+	+	?	?		?		?	+	(Ni-SiO ₂)?
Г397	HgTe	Подложка из Р394	+	+	+	+	+		?			J ² , Ag?, (Ni-SiO ₂)?
Г397	HgCdTe	ПФЭ	+	+	?	+	?			+	+	(Ni-SiO ₂)?

Обозначения: + присутствие примеси установлено надежно
? определение ненадежно

В подложках из кристалла Р394, специально легированного галлием, уверенно регистрируется пик Ga. Однако интенсивность пика Ga в пленке КРТ на подложке из этого кристалла (образец Г397) сравнима с интенсивностью пиков Ga в

пленках КРТ на подложках из нелегированных кристаллов. В то же время легирование галлием отчетливо проявляется только в пленках КРТ на подложках из кристалла Р394 в виде высокой концентрации доноров. Это можно объяснить высокой чувствительностью метода ВИМС к Ga, который к тому же может быть сосредоточен в микровключениях, как показано ниже.

Типичными примесями, присутствующими как в подложках, так и в пленках, являются кремний, алюминий и индий в количествах выше предела обнаружения метода $(1\div 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Концентрация носителей заряда в пленках на несколько порядков ниже концентрации примесей. Это может означать, что только часть примеси находится в электрически активном состоянии, а также возможна концентрация примесей в микровключениях. Исследование микровключений методом РСМА подтвердило возможность концентрации в них примесей.

2.4. Исследование элементного состава включений на поверхности пленок КРТ и подложек CdTe методом РСМА

Исследования проводились на электроннозондовом микроанализаторе "Camebax -microbeam". При наблюдении морфологии поверхности подложек CdTe и пленок КРТ на изображении поверхности во вторичных электронах с увеличением в 2000÷4000 раз были обнаружены характерные микровключения (размером до десятков микрон). Плотность микровключений составляла около 10^3 см^{-2} . Рентгеноспектральный микроанализ элементного состава микровключений проводился с использованием энергодисперсионных Si(Li)-детекторов фирмы "Link". Диаметр электронного зонда составлял $\approx 1 \text{ мкм}$ при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 20÷30 мА. Математическая обработка экспериментальных результатов проводилась по стандартной ZAF-методике с использованием специализированного программного обеспечения. Точность определения состава была не хуже 3% (ат.).

Список исследованных образцов и характеристики микровключений (основной элементный состав) приведены в табл.2-3.

Таблица 2-3.

№ образца	Состав, примечание	Элементный состав характерных микровключений
P470	CdTe(ИФП)	a) Te - 70%, Si - 15%, Al - 15% b) Si - 50%, Cd - 30%, Te - 15%, Mg - 5%, Al c) Te - 70%
P370	CdTe(ИФП)	a) Bi, Pb b) Si - 50%, Al - 50% c) Te - 95%, Si, Ca, S, Cl, Al, K, Mg, Na
Г452	CdHgTe ПФЭ	a) Si \approx 10÷15%, Al b) Si - 30%, Al - 30%, Mg - 20% c) Te - 100%
K28	CdTe (Калуга)	a) Si - 15%, Cl - 10%, Al, Na, S
145-9-46	КРТ, объемный (ГИРедМет)	a) Cd - 50%, Si - 20%, S - 10%, Al, Na, Ca, Cl, Mg b) CdTe
701-20	Пленка КРТ ЖФЭ (ГИРедМет)	a) Si - 95%, Na - 5% b) Hg - 30%, Na - 5%
696-21	Пленка КРТ ЖФЭ (ГИРедМет)	a) Si - 70%, Mg - 20%, K, Ca, Cl b) Hg - 30%

Характерной особенностью является наличие микровключений, содержащих широкий ряд легких элементов со значительным процентным содержанием и микровключений с существенно нарушенным стехиометрическим составом. Обнаружены также микровключения, содержащие тяжелые элементы. Количество примесных элементов в микровключениях на поверхности пленок оказалось значительно меньше, чем на поверхности подложек. Это свидетельствует о том, что одной из главных причин образования микровключений в пленках КРТ является прораствание их из подложки.

2.5. Характеристики ИК фотодиодов, изготовленных из пленок КРТ, выращенных методом ПФЭ

Для проверки качества материал КРТ ПФЭ на пленках n-типа проводимости были изготовлены ИК фотодиоды по следующей технологии. Пленки состава $x =$

0,22÷0,24 отжигались при давлении паров ртути ≈ 0.5 атм. и в присутствии паров мышьяка при температуре 400°C в течении 4 часов. При этом происходит диффузия атомов мышьяка, которые являются в КРТ акцепторами, на глубину $1\div 2$ мкм, а в пленке КРТ образуются вакансии в подрешетке металла в соответствии с $P_{\text{Hg}}-T$ диаграммой.

Затем проводился низкотемпературный отжиг при 200°C в насыщенных парах ртути в течение 48 часов при котором происходит заполнение вакансий атомами ртути. Таким образом получается р-п структура, в которой р-слой образован атомами мышьяка, а п-слой определяется фоновыми донорными примесями. После этого вытравливались мезы площадью $0,1\div 1$ мм² и глубиной $5\div 7$ мкм. Контакты к мезам осуществлялись с помощью припайки индием золотых проволочек. Вольт-амперная характеристика одного из диодов при температуре 80К показана на рис.2-6, а спектральная зависимость фоточувствительности - на рис.2-7.

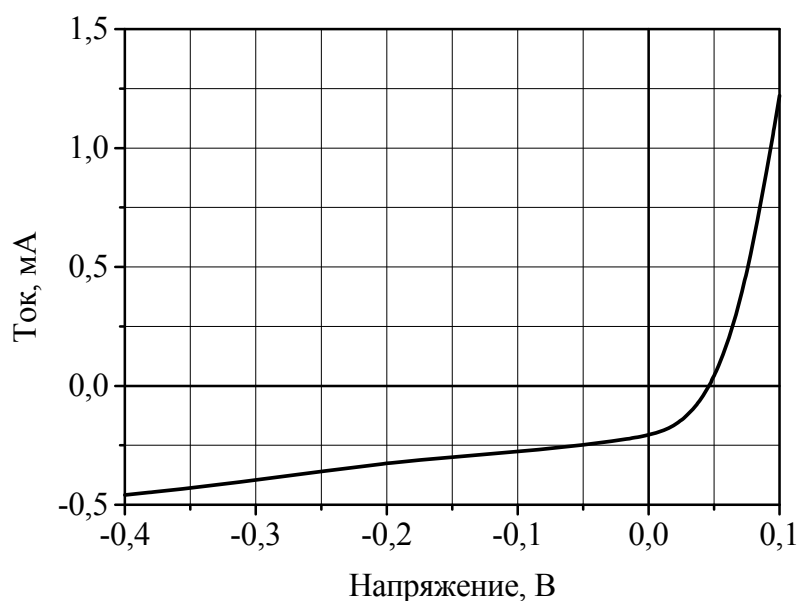


Рис. 2-6. Вольтамперная характеристика ИК фотодиода на пленке $\text{Cd}_{0,236}\text{Hg}_{0,764}\text{Te}$. Площадь мезы $A = 10^{-2}$ см², температура измерения 80К, угол зрения равен 2π .

Произведение R_0A составляет $22 \text{ ом}\cdot\text{см}^2$. Зависимость емкости р-п перехода от обратного смещения $c_{p-n} \sim U^{1/3}$ свидетельствует о диффузионном профиле р-п перехода.

Пологий спад фоточувствительности в области длинноволнового края скорее всего связан с градиентом состава по толщине пленки, при этом длинноволновая граница $\lambda_{1/2} = 8,5 \text{ мкм}$. Интегральная вольт-ваттная чувствительность, измеренная по сигналу от излучения АЧТ ($T = 500\text{К}$, $f = 800 \text{ Гц}$), составляет 2300 В/Вт . Наблюдалось уменьшение значения R_0A с уменьшением площади меза-диодов. Это свидетельствует о существовании поверхностного канала утечки тока. Изготовленные по приведенной технологии фотодиоды на диапазон $10\div 12 \text{ мкм}$ имели низкие значения R_0A , что обусловлено большой туннельной составляющей тока из-за высокой концентрации носителей в пленках КРТ ПФЭ.

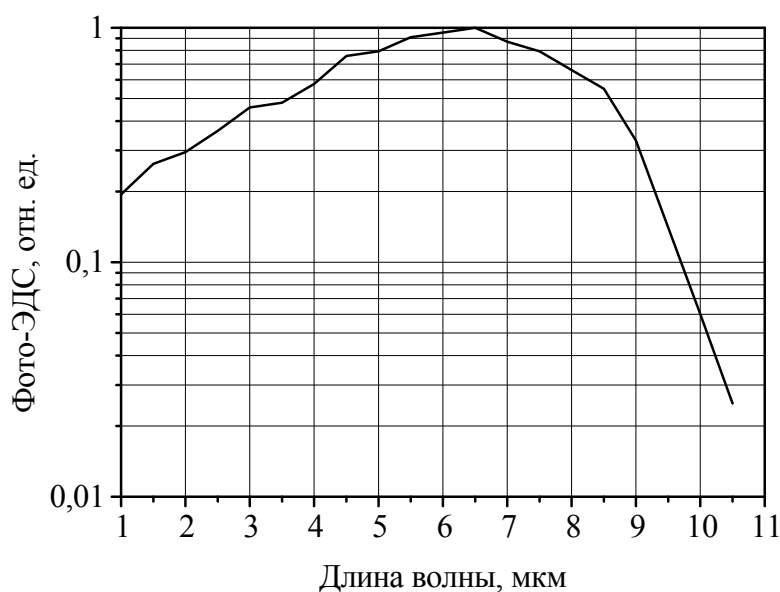


Рис. 2-7. Спектральная зависимость фото-ЭДС фотодиода на пленке $\text{Cd}_{0.236}\text{Hg}_{0.764}\text{Te}$, $T = 80\text{К}$.

Выводы к главе 2

1. Разработана методика получения слоев КРТ с помощью осаждения HgTe на подложках CdTe из паровой фазы и последующей взаимодиффузии. Методика позволяет управлять скоростью осаждения HgTe и воспроизводимо получать на подложках произвольной ориентации слои КРТ заданного состава. Градиент состава по толщине в рабочей области имеет значение $\Delta x/\Delta h = 0,001 \div 0,002 \text{ мкм}^{-1}$, что позволяет использовать такие пленки для изготовления фотоприемников. Пленки имеют совершенную морфологию поверхности с высотой микронеровностей $< 1 \text{ мкм}$. Градиент состава по толщине пленки КРТ снижает эффективное время жизни неравновесных носителей заряда и приводит к низким эффективным значениям подвижности носителей заряда. Высокая температура получения пленок КРТ ПФЭ приводит к высокой растворимости и высокой скорости диффузии примесей из подложки, что подтверждается на примере легированных галлием подложек.

2. Методом ЛМА установлена диффузия в парофазные пленки КРТ элементов Ga и Zn из легированных Ga и Zn подложек CdTe. Методами ВИМС и РСМА проведен качественный анализ содержания фоновых примесей в парофазных пленках КРТ, в подложках CdTe, а также в исходных материалах Cd и Te. Во всех образцах обнаружены примеси Al и Si, а в большинстве образцов имеется примесь In, которые являются в КРТ примесями донорного типа и наиболее вероятно обуславливают наблюдаемую ($2 \cdot 10^{15} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$) концентрацию электронов проводимости в пленках КРТ ПФЭ. Концентрация электронов на 2÷3 порядка ниже концентрации примесей, и это означает, что только часть примеси находится в электрически активном состоянии. Методом РСМА установлено, что примеси могут быть сосредоточены в микровключениях.

3. Продемонстрирована пригодность пленок КРТ ПФЭ для изготовления ИК фотодиодов на длины волн до 8,5 мкм. Особенности распределения состава в пленках КРТ, приготовленных методом ПФЭ, делают их перспективными для изготов-

ления низкоомных контактов к широкозонным полупроводникам A_2B_6 . Применение высокочистых подложек CdTe и исходных материалов позволит улучшить электрофизические свойства пленок КРТ, получаемых с помощью парофазной эпитаксии.

Глава 3.

Электрически активные собственные точечные дефекты в КРТ

Как было показано в главе 2, присутствие электрически активных примесей существенным образом определяет свойства материала КРТ. Одним из путей снижения содержания примесей в пленках КРТ, помимо использования высокочистых подложек и исходных материалов, является снижение температуры выращивания. Одним из методов, позволяющим выращивать материал КРТ при низких температурах, является метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Этот метод имеет также дополнительные возможности изготовления гетероструктур, структур типа сверхрешеток и квантовых ям на основе HgTe/CdTe и возможность контроля профиля состава. МЛЭ также может использовать альтернативные подложки большой площади, такие как арсенид галлия и кремний, и имеет возможность полного *in situ* контроля процесса роста от подготовки подложки до нанесения пассивирующего покрытия.

3.1. Концентрация носителей заряда в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ

Пленки КРТ составов $x = 0,20 \div 0,35$ и толщиной $5 \div 15$ мкм выращивались методом МЛЭ [81, 82, 83] без легирования на подложках GaAs (130) с буферным слоем CdZnTe и подложках CdTe (013). Температуры выращивания составляли 180-200⁰С. Давление паров ртути при выращивании было оптимальным и существенно не изменялось в последовательных процессах. Скорость роста пленок КРТ составляла 2-3 мкм/час.

Концентрация и подвижность носителей заряда измерялись с помощью эффекта Холла при температуре 77К и индукции магнитного поля 0,05 Тл. После роста пленки КРТ имеют n-тип проводимости. Концентрация и подвижность электронов в пленках для составов $x = 0,20 \div 0,23$ находятся в диапазонах $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $(1 \div 1,5) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно, а для составов $x = 0,30 \div 0,35$ - в диапазонах $8 \cdot 10^{13} \div 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $(3 \div 4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Было установлено, что концентрация носителей заряда уменьшается с увеличением температуры выращивания для составов $x = 0,20 \div 0,23$. Несмотря на существующий разброс экспериментальных результатов, значения концентрации носителей заряда при температуре выращивания 180⁰С составляют $5 \cdot 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и далее уменьшаются до $(1 \div 2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 190⁰. При температурах более 190⁰С наблюдается смешанная проводимость. Это, по-видимому, связано с заметным увеличением концентрации вакансий ртути при увеличении температуры выращивания. Действительно, в [26] было показано, что с ростом температуры выращивания наблюдается рост пленок КРТ МЛЭ р-типа проводимости (на подложках (211)В CdZnTe). С увеличением содержания CdTe в пленках КРТ МЛЭ концентрация носителей уменьшается при одинаковых условиях выращивания. Термический отжиг пленок КРТ МЛЭ в среде гелия или водорода при температурах 200-300⁰С приводит к конверсии n-типа проводимости в р-тип, при этом концентрация дырок определяется температурой отжига.

На рис.3-1 показаны концентрации электронов в выращенных пленках КРТ МЛЭ составов $x = 0,205 \div 0,225$ в сравнении с пленками, аналогичных составов, полученными парофазной эпитаксией. Видно, что пленки КРТ МЛЭ имеют концентрацию электронов проводимости $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (независимо от материала подложки, GaAs или CdTe) при температуре 77К, что на один-два порядка меньше, чем в пленках ПФЭ. Наблюдаемая проводимость n-типа может быть обусловлена фоновыми примесями или дефектами донорного типа. Поскольку пленки выращивались или на подложках GaAs, или на подложках CdTe, которые приклеивались к носите-

лю с помощью галлия, было высказано предположение, что именно он определяет проводимость n-типа в пленках КРТ МЛЭ. Механизмом внедрения галлия в пленку КРТ в процессе роста, помимо диффузии из подложки, может являться внедрение его с поверхности растущей пленки вследствие высокой поверхностной подвижности.

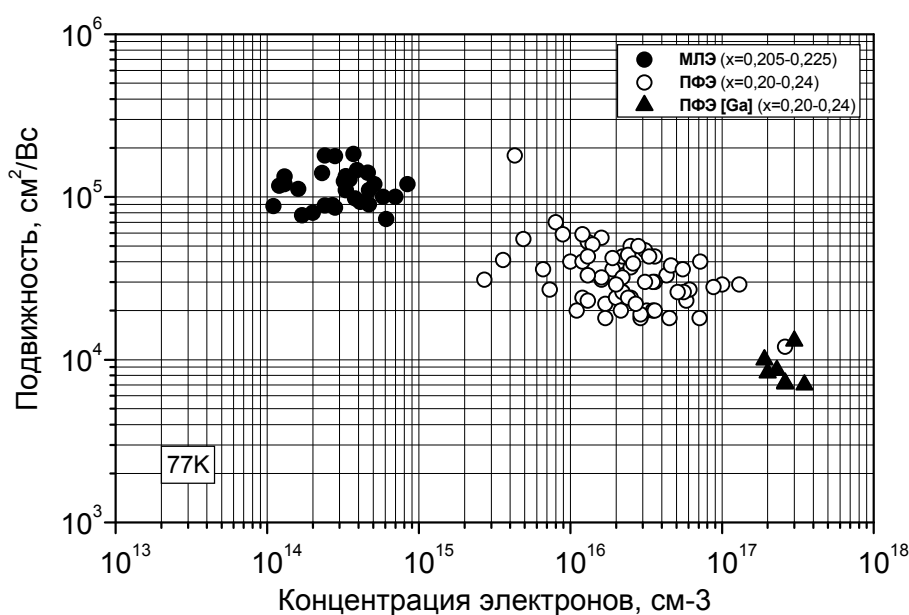


Рис. 3-1. Концентрации и подвижности электронов проводимости в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ ($x = 0,205 \div 0,225$) и в пленках КРТ, полученных методом ПФЭ ($x = 0,20 \div 0,24$) на нелегированных и легированных Ga подложках CdTe.

Для проверки этого предположения была рассчитана равновесная растворимость галлия, а также растворимость возможных фоновых донорных примесей Al, Si и In в КРТ в зависимости от температуры для разных составов.

3.2. Расчет равновесной концентрации примесей в КРТ

Равновесные концентрации примесей для КРТ рассчитывались на основе метода, разработанного в работе [84]. Рассматривалась реакция растворения примеси, при которой атом примеси замещает основной атом в подрешетке двухкомпонент-

ного полупроводника. Проводился расчет теплового баланса реакции (изменения энтальпии) с учетом изменения энергии связей при замещении атомов и возникающих механических напряжений из-за разницы тетраэдрических радиусов атомов, а также с учетом изменения энтропии при замещении атомом примеси атома основного вещества. Использовались следующие приближения. Полагалось, что колебательный спектр основного вещества существенно не меняется при образовании твердого раствора [85, 86]. В этом случае изменение энтропии при растворении примеси в кристалле двухатомного полупроводника определялось как разность между энтропией газообразного замещаемого компонента основного вещества и энтропией одноатомной газообразной примеси. Энтропии паров элементов в одноатомном состоянии известны [87, 88]. Энергия связей атома примеси с атомами основного вещества определялась как полусумма энергий связей атомов в кристаллах, состоящих из атомов примеси и атомов основного вещества.

Энергию механических напряжений рассчитывали исходя из упругих постоянных основного вещества [89] и разницы тетраэдрических радиусов атома примеси и замещаемого им атома основного вещества [90].

В таблице 3-1 показаны результаты расчета изменения энтальпии ΔH_p при легирования HgTe и CdTe примесями, замещающими атомы в подрешетке металла. Термодинамические данные для теллурида ртути и теллурида кадмия взяты из работ [91, 92].

Таблица 3-1

Примесь	ΔH_p , ккал/моль	
	HgTe	CdTe
Al	-46,12	-18,89
Ga	-35,20	-7,97
In	-34,00	-6,77
Si	-54,39	-27,16

Полученные значения ΔH_p позволяют рассчитывать равновесные концентрации примесей для различных технологических процессов.

Равновесная концентрация электрически активной донорной примеси N_d , растворенной в полупроводнике, связана с давлением паров примеси следующим образом:

$$[N_d] = (N_c/2 \cdot n_i) \cdot K \cdot P_{II}/P_{Me}, \quad (3-1)$$

где N_c - плотность состояний в зоне проводимости; n_i - собственная концентрация носителей заряда; K - константа равновесия реакции замещения атомом примеси атома металла в решетке КРТ; P_{II} - равновесное парциальное давление примеси в газовой фазе; P_{Me} - равновесное парциальное давление замещаемого металла в газовой фазе.

Константа равновесия реакции растворения примеси связана обычным образом с химическими потенциалами примеси и других компонентов реакции растворения примеси:

$$K = \exp(-(\Delta H - T \cdot \Delta S)/R \cdot T), \quad (3-2)$$

где ΔH - изменение энтальпии, ΔS - изменение энтропии, R - газовая постоянная, T - температура.

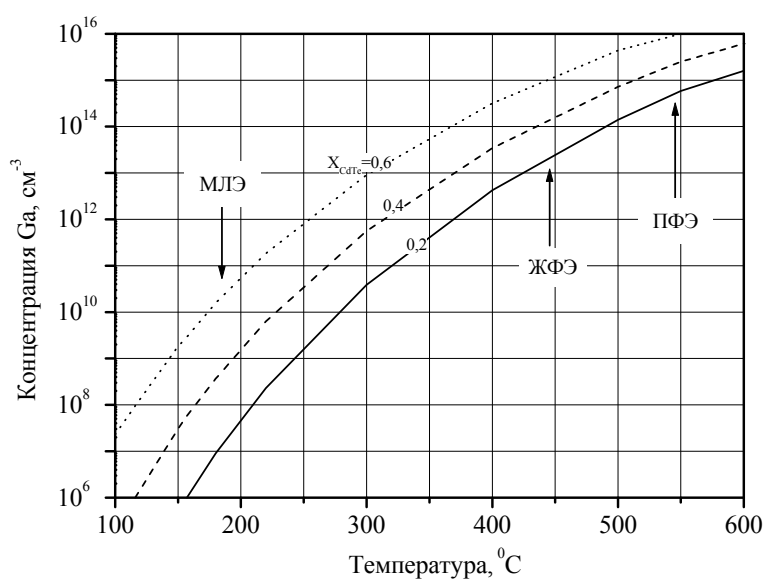


Рис. 3-2. Температурная зависимость концентрации электрически активного галлия в КРТ разного состава, рассчитанная в равновесном приближении для активности теллура, равной единице.

Суммируя количество примеси, замещающей ртуть и кадмий, и учитывая низкую энергию ионизации, можно найти равновесную концентрацию примеси для заданных условий и состава КРТ. Результаты расчета равновесной концентрации электрически активного галлия в слоях КРТ разного состава представлены на рис.3-2. Расчет проводился для условий, соответствующих активности теллура, равной единице. Как следует из рис.3-2, концентрация галлия в ЭС КРТ при температурах выращивания методом МЛЭ низка ($10^8 \div 10^{10} \text{ см}^{-3}$) и не может обуславливать наблюдаемые концентрации фоновых доноров.

При повышении температуры до значений, используемых в методах ЖФЭ и ПФЭ ($450 \div 550^\circ\text{C}$), растворимость галлия увеличивается до $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и его присутствие в системе выращивания должно приводить в этих методах к повышению уровня легирования. Из рис.3-2 следует также, что некоторое увеличение уровня равновесного легирования галлием должно происходить при увеличении содержания теллурида кадмия в твердом растворе. Оценка равновесной растворимости фоновых донорных примесей Al, Si и In также дает значения концентраций существенно ниже концентрации электронов в пленках КРТ МЛЭ. Отличие рассчитанной равновесной концентрации галлия в КРТ состава $x \sim 0,20$ от экспериментально наблюдаемой концентрации носителей заряда $(1 \div 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в ЭС КРТ ПФЭ на подложках CdTe, легированного галлием, может быть связано с допущенными при расчете приближениями по оценке энергетических процессов растворения примеси. Тем не менее, возможные уточнения энергетических характеристик процессов растворения примеси не приведут к существенным изменениям в оценке равновесной концентрации примесей при температурах роста методом МЛЭ, которые могли бы объяснить экспериментально наблюдаемую концентрацию электронов в пленках КРТ МЛЭ.

3.3. Собственные точечные дефекты донорного типа в КРТ

Для объяснения причины наблюдаемой проводимости n-типа было проанализировано возможное присутствие в пленках КРТ МЛЭ других дефектов донорного типа, помимо примесей.

По литературным данным в нелегированных пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ на различных подложках (таких, как CdZnTe, GaAs, Si, Ge, сапфир), наблюдается сложная картина зависимости электрических свойств от условий выращивания (температуры подложки, давления ртути, скорости роста), а также от материала и ориентации подложки и состава растущего слоя. Общеизвестным считается, что дырочная проводимость в нелегированном КРТ (в том числе КРТ МЛЭ) обусловлена вакансиями в подрешетке металла, которые являются дважды ионизированными акцепторными центрами. Однако, наблюдаемая электронная проводимость в пленках КРТ, выращенных методом МЛЭ на различных подложках без легирования (при этом концентрации носителей заряда лежат в пределах одного порядка от 10^{14} см⁻³ до 10^{15} см⁻³), приписывается различным дефектам. Так, в работе [93] n-тип проводимости в КРТ МЛЭ на подложках CdZnTe объясняется присутствием донорных примесей Li и Na в междоузлиях, которые диффундируют из подложки. Концентрации электронов в КРТ МЛЭ на подложках GaAs [94] и Si [95] составляют порядка $10^{14} \div 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³, но авторы не объясняют какими дефектами обусловлен n-тип проводимости. В работе [27] методом МЛЭ на подложках GaAs (100) были выращены слои КРТ n-типа составов с $x < 0,35$, что авторы связывают с антиструктурным Te (теллуrom в узле металлической подрешетки), являющимся донором. Действительно, помимо примесей, точечными дефектами донорного типа в КРТ могут быть междоузельные атомы металла (Hg, Cd) или вакансии в подрешетке теллура [96], а также антиструктурный теллур [97]. Междоузельные атомы металлов подвижны, легко диффундируют (их энергии активации диффузии не превышают 0,12 эВ [98]), и в процессе охлаждения после выращивания их концентрация в объеме должна значительно снижаться. Вакансии в подрешетке теллу-

ра можно не учитывать, так как выращивание пленок КРТ методом МЛЭ, как указывалось ранее, проводится в условиях избытка теллура.

Относительно присутствия антиструктурных атомов теллура в КРТ нет установленных представлений. В работе [96] утверждается, что энтальпии образования антиструктурных дефектов чрезвычайно высоки в “таких ионных соединениях, как CdTe и $Cd_xHg_{1-x}Te$ и поэтому следует рассматривать только катионные и анионные вакансии и междоузельные атомы”. Однако расчеты энергии образования различных дефектов в ZnTe, CdTe и HgTe [97] (ожидаемая неопределенность в энергиях $\pm 0,2$ эВ) показывают, что антиструктурный теллур имеет большие концентрации в ZnTe, CdTe и HgTe, чем ранее предполагалось. Считается, что антиструктурный теллур может быть ответственным за донороподобные глубокие состояния при $0,4E_g$ и $0,7E_g$ в КРТ [99]. Следует заметить, что донорами могут быть и более сложные дефекты (микродвойники, скопления точечных дефектов, дислокации и др.).

Присутствие точечных дефектов в кристаллической решетке проявляется в спектрах комбинационного рассеяния света. Нами были изучены спектры комбинационного рассеяния света в пленках КРТ МЛЭ после роста и термического отжига [100]. На рис.3-3 показаны спектры образцов $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0,20 \div 0,30$) (b, c), на которых присутствуют все главные фоновые линии решетки и локальные типы колебаний. Для сравнения на рис.3-3 представлен спектр комбинационного рассеяния (a), полученный в работе [101] для высококачественного образца объемного КРТ.

Фоновые линии, расположенные на рис.3-3 между пунктирными линиями, соответствуют колебаниям решетки КРТ и обозначены TO^{HgTe} , LO^{HgTe} и LO^{CdTe} . Слабая особенность при 107 см^{-1} приписывается собственному дефекту [100].

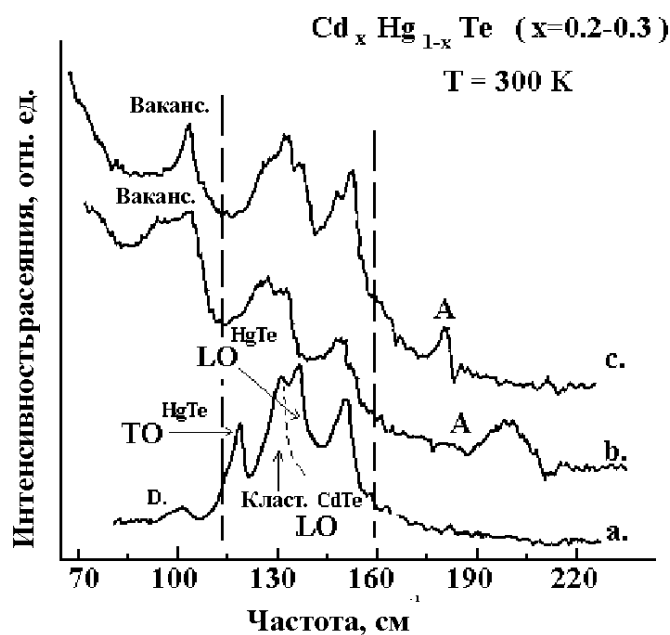


Рис. 3-3. Спектры КРС на оптических фонах, полученные от образцов МЛЭ КРТ (b, c). Спектр (a) взят из работы [21].

Спектры в данной работе были получены при комнатной температуре с использованием возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 488 нм от поверхности образцов без V-дефектов. Возбуждающий свет проникает в КРТ на глубину $100 \div 200 \text{ \AA}$ и спектр чувствителен к состоянию поверхности кристалла. Химическое травление, как правило, приводит к образованию на поверхности аморфной пленки теллура, который наблюдается в спектре в виде двух интенсивных пиков и маскирует основной спектр. Подбором состава травителя и режимов травления удастся добиться отсутствия такого типа нарушений.

Помимо решеточных мод, форма и частоты которых совпадают с представленными в литературе [101, 102], в спектрах, полученных в данной работе, наблюдаются два дополнительных пика в низко- и высокочастотном участках спектра (рис.3-3, b,c). Спектр b (рис.3-3) был получен от образца непосредственно после выращивания, а c (рис.3-3) – после отжига образца в атмосфере ртути.

Наблюдаемые дополнительные линии в низкочастотной области спектра ($90 \div 110 \text{ см}^{-1}$) могут принадлежать колебаниям локальных дефектов вакансионного типа. Сдвиг частоты на 20-30% по сравнению с объемным значением может быть

вызван присутствием разорванных связей. Другая линия ($180\div 200\text{ см}^{-1}$) скорее всего связана с дефектом антиструктурного типа и принадлежит связям Те-Те. Такие атомные конфигурации приводят к сильному напряжению окружающих связей. В результате частоты локальных колебаний становятся выше, чем в ненарушенном объеме. Размытый характер линий обеих локальных мод (рис.3-3,b), скорее всего, связан с взаимодействием близкорасположенных дефектов. При отжиге дефекты упорядочиваются и спектр (рис.3-3,c) выявляет резкие линии изолированных дефектов. После травления образцов вид спектров существенно не изменялся, что свидетельствует об объемном происхождении наблюдаемых дефектов. Наблюдаемая интенсивность и вид локальной колебательной линии ($90\div 110\text{ см}^{-1}$) коррелирует с временем жизни неосновных носителей. Для образца с изолированными дефектами время жизни составляет $1,5\div 2$ мкс. В случае взаимодействующих дефектов время жизни много меньше ($0,1\div 0,5$ мкс). Следовательно, дефекты вакансионного типа связаны с активными рекомбинационными центрами.

Поскольку спектры комбинационного рассеяния света показали возможное присутствие в пленках КРТ МЛЭ антиструктурного теллура, были проведены оценочные расчеты его концентрации.

3.4. Расчет равновесной концентрации антиструктурного теллура

Расчет равновесной концентрации антиструктурного теллура проводился по методу, описанному в разделе 3.2. Реакцию образования антиструктурного теллура можно записать в виде



Концентрация антиструктурного теллура можно определелить через константу равновесия этой реакции:

$$[\text{Te}_{\text{Me}}] = K_3 \cdot x_{\text{Me}} \cdot P_{\text{Te}} / P_{\text{Me}} \quad (3-4)$$

где K_3 - константа равновесия реакции (3-3), x_{Me} – мольная доля металла, P_{Te} и P_{Me} – давления паров теллура и замещаемого металла соответственно. Для расчета K_3

были определены энтальпии антиструктурного теллура $\Delta H_{\text{Te(Cd)}} = 58,05$ ккал/моль и $\Delta H_{\text{Te(Hg)}} = 20,50$ ккал/моль в CdTe и HgTe соответственно, на основе энергий, рассчитанных в работе [97]. Изменением энтропии при переходе теллура из узла в подрешетке теллура в узел в подрешетке металла можно пренебречь. Суммирование количества атомов теллура, замещающих ртуть и кадмий, и учет ионизации позволяет найти общую концентрацию антиструктурного теллура для заданных условий и состава КРТ.

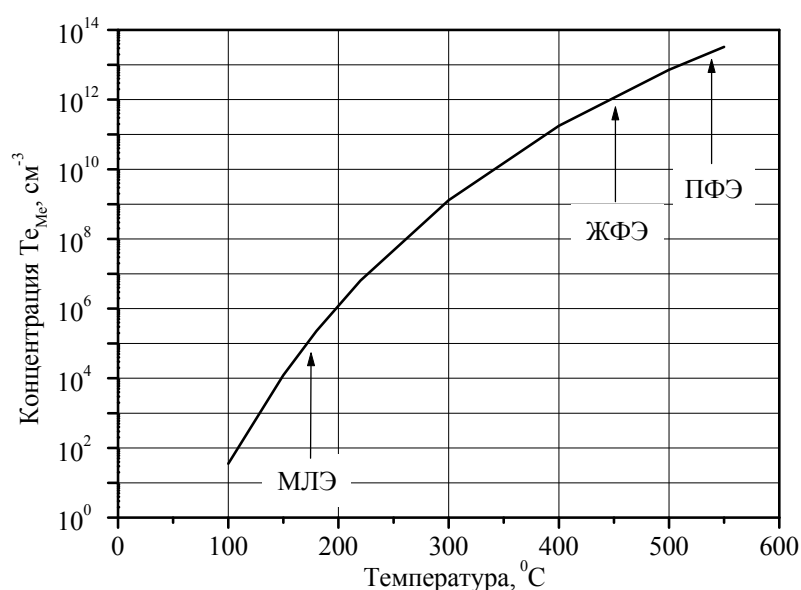


Рис. 3-4. Зависимость равновесной концентрации антиструктурного теллура от температуры для $x = 0,20$; стрелками указаны характерные температуры выращивания в различных методах и соответствующие им концентрации.

На рис.3-4 приведены результаты расчета равновесной концентрации теллура в узлах подрешетки металла для условий, когда активность теллура (a_{Te}) в среде, в равновесии с которой находится КРТ, равна 1. Из расчета следует, что при одинаковой активности теллура при более высоких температурах концентрация антиструктурного теллура должна быть выше. Так, при ЖФЭ из растворов - расплавов на основе теллура ($a_{\text{Te}} \sim 1$) при 450°C , концентрация антиструктурного теллура должна быть на 6-7 порядков выше, чем при МЛЭ (180°C). С другой стороны, из-

вестно, что в ЖФЭ при принятии достаточных мер по очистке поверхности подложки и при использовании чистых материалов можно снизить концентрацию фоновых доноров до уровня 10^{14} см^{-3} . Ясно, что для условий ЖФЭ концентрация антиструктурного теллура не может превышать это значение. Но тогда при температурах МЛЭ равновесная концентрация антиструктурного теллура не может превышать $10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-3}$. Поэтому антиструктурный теллур в концентрациях, соответствующих равновесным условиям, не может определять наблюдаемую в КРТ МЛЭ концентрацию электронов ($10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

3.5. Влияние кинетики на процесс встраивания антиструктурного теллура в КРТ МЛЭ

Как следует из проведенных выше расчетов, равновесными концентрациями примесей и антиструктурного теллура нельзя объяснить наблюдаемую концентрацию электронов в пленках КРТ МЛЭ. Однако процесс роста в методе МЛЭ происходит при давлениях паров компонентов над подложкой, значительно превышающих равновесные значения. Процесс является неравновесным и происходит при большом пересыщении. При этом особенностью условий формирования дефектов в КРТ МЛЭ является участие в процессе роста двухатомных молекул теллура. Из-за активационного барьера для диссоциации молекул на атомы часть молекул теллура может встраиваться целиком в решетку, заполняя собственный и металлический узлы. Концентрация антиструктурного теллура при наличии пересыщения ΔG_{SS} будет пропорциональна величине $\exp((\Delta G_d - \Delta G_{SS})/RT)$, где ΔG_d – изменение свободной энергии внедрения дефекта в кристалл.

В литературе влияние пересыщения в методе МЛЭ на процесс встраивания дефектов учитывалось, например, при разработке модели легирования кремния в процессе роста [103]. Было установлено, что при высоких температурах наблюдается экспоненциальная зависимость коэффициентов встраивания сурьмы и галлия при МЛЭ кремния, и поведение примесей равновесное. А при низких температурах

действуют кинетические ограничения [104], и коэффициенты встраивания этих примесей приближаются к единице.

При наличии пересыщения в выражении для концентрации дефектов появляется множитель $k_{kin} = \exp(-\Delta G_{SS}/RT)$ и

$$N_d = N_{d\ eq} \cdot k_{kin}. \quad (3-5)$$

Пересыщение определяется парциальными давлениями паров компонентов в эксперименте и, при фиксированных давлениях паров, с повышением температуры падает. Соответственно k_{kin} и концентрация растворенных точечных дефектов с повышением температуры выращивания будут понижаться. Это позволяет из экспериментальных результатов определять, является ли процесс легирования равновесным (при этом с повышением температуры выращивания концентрации дефектов должны расти) или же он определяется отклонением процесса роста от равновесия (при этом концентрации электрически активных дефектов, соответственно и концентрации измеряемых носителей заряда будут уменьшаться с повышением температуры выращивания).

Рассчитанные значения равновесной и с учетом кинетики захвата концентрации антиструктурного теллура для характерных температур выращивания КРТ МЛЭ при скорости роста 3 мкм/ч и $x = 0,20$ представлены на рис.3-5.

Из рисунка видно, что равновесная концентрация антиструктурного теллура очень мала и растет с повышением температуры, а концентрация, рассчитанная с учетом кинетики, падает. Абсолютные значения концентрации из-за невысокой точности исходных термодинамических данных для антиструктурного теллура возможно определить только с точностью до порядка. Однако можно заключить, что концентрация антиструктурного теллура с учетом неравновесного захвата в условиях МЛЭ может обуславливать наблюдаемую концентрацию электронов проводимости ($10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и качественно согласуется с экспериментальной зависимостью концентрации электронов от температуры выращивания.

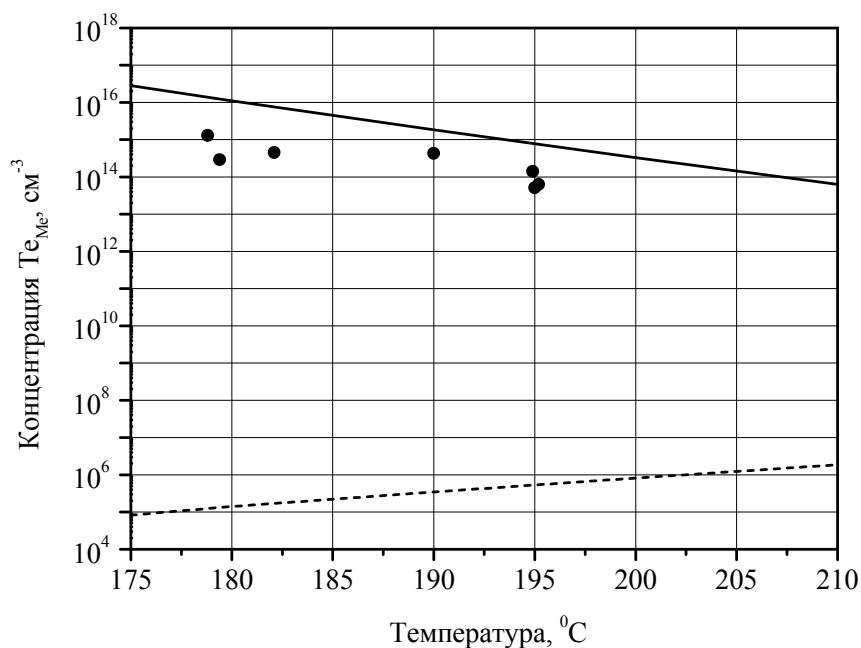


Рис. 3-5. Температурная зависимость концентрации антиструктурного теллура в твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,20$) для равновесных условий (штриховая линия), с учетом неравновесного захвата в условиях МЛЭ (сплошная линия) и экспериментально полученных концентраций электронов проводимости в слоях КРТ МЛЭ состава $x \approx 0,21$.

Расчет также предсказывает некоторое снижение концентрации антиструктурного теллура с повышением содержания теллурида кадмия в твердом растворе (кривая, рис.3-6). Экспериментальные значения концентрации электронов в пленках КРТ МЛЭ с повышением состава (от $x \sim 0,20$ до $x \sim 0,30$) также понижаются.

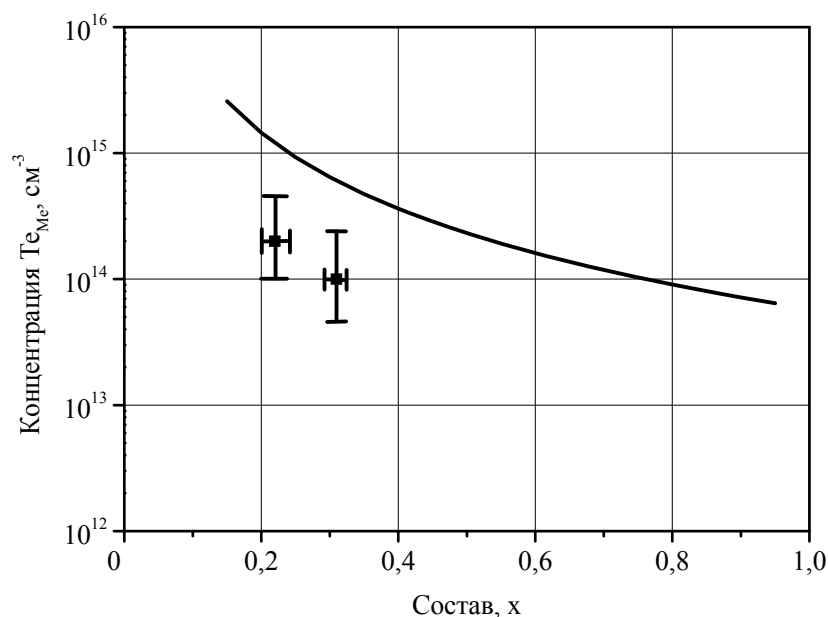


Рис. 3-6. Зависимость концентрации антиструктурного теллура в КРТ МЛЭ от состава: — - расчет для температуры выращивания $195^{\circ}C$, точки- экспериментально измеренная концентрация электронов проводимости в пленка КРТ МЛЭ для составов $x \sim 0,21$ и $x \sim 0,30$.

Таким образом, антиструктурный теллур представляется наиболее вероятным дефектом донорного типа, определяющим концентрацию электронов проводимости в выращенных методом МЛЭ пленках КРТ.

3.6. Равновесные концентрации вакансий в подрешетке металла в КРТ

Для изготовления на основе КРТ матричных ИК фотоприемников большой размерности преимущественно используется создание n-p переходов с помощью ионной имплантации атомов бора в материал r-типа проводимости. Проводимость r-типа в нелегированном КРТ определяется вакансиями в подрешетке металла, являющимися акцепторами, концентрация которых зависит от условий выращивания и последующих термообработок. Вакансии в подрешетке металла принимают также непосредственное участие в диффузии собственных компонентов решетки. Поэтому важно иметь возможность описывать их концентрации в зависимости от температуры и состава окружающей среды. Имеющиеся в литературе расчеты кон-

центрации вакансий в зависимости от давления паров ртути в окружающей среде относятся к составу $x \approx 0,20$, и рассматривается область температур $400 \div 600^\circ\text{C}$. Поскольку метод МЛЭ позволяет легко управлять составом пленки в процессе роста, и выращиваются структуры с изменением состава в широком диапазоне, нами был проведен расчет концентрации вакансий во всем диапазоне составов твердого раствора КРТ для температур выращивания в методе МЛЭ.

Для проведения расчетов необходимо иметь возможность рассчитывать концентрацию нейтральных вакансий. Концентрация нейтральных дефектов не зависит от концентрации других заряженных дефектов, а зависит только от температуры и давления паров соответствующих компонентов. Энтальпия и энтропия реакций образования нейтральных дефектов имеет совершенно определенный физический смысл и в ряде случаев корректность получаемых значений энтальпии и энтропии может быть проверена, а также может быть легко введена температурная зависимость константы равновесия.

В работе [105] разработан энергетический цикл образования вакансий в подрешетке металла в твердых растворах бинарных соединений с общим халькогеном. Удаление атома металла Me_{Me} из подрешетки металла в бинарном полупроводнике приводит к образованию вакансии металла V_{Me} и может быть представлено реакцией



где $\text{Me}_{\text{Г}}$ - атом металла в газовой фазе. Энтальпия образования вакансии ΔH_{V} связана с энтальпией кристаллической решетки ΔH_{L} следующим образом. Если бы не происходила перегруппировка атомов, они были бы равны, однако конфигурация, при которой атомы вокруг вакансии расположены так же, как в ее отсутствие, не соответствует самой низкой энергии. Поэтому атомы перегруппируются с некоторым выигрышем энтальпии релаксации $\Delta H_{\text{рел}}$. Тогда энтальпия образования вакансии равняется энтальпии кристаллической решетки за вычетом выигрыша энтальпии за счет перегруппировки

$$\Delta H_V = \Delta H_L + \Delta H_{\text{рел}}$$

Удаление атома металла из решетки твердого раствора соединений с общим анионом приводит к образованию вакансии, не зависящей от типа удаленного атома металла. Поэтому образование вакансии в узле металла целесообразно рассматривать как процесс внедрения в кристалл атома аниона. Для случая, когда анионом является теллур, реакцию образования вакансии можно описать реакцией:



Константа равновесия реакции (3-6) запишется в виде:

$$K_{3-6} = [\text{V}_{\text{Me}}^{\circ}] / P_{\text{Te}}$$

где $[\text{V}_{\text{Me}}^{\circ}]$ - концентрация вакансий металла. Полученное соотношение позволяет рассчитывать равновесную концентрацию вакансий металла в твердом растворе с общим анионом.

Для случая контакта твердого раствора с жидкой фазой $\text{Te}_r = \text{Te}_j$, и реакция (3) запишется в виде



Константа равновесия реакции (3-7) запишется в виде:

$$K_{3-7} = [\text{V}_{\text{Me}}^{\circ}] \cdot a_{\text{Te}}$$

где a_{Te} – активность теллура. Процесс образования вакансии в занятом кадмием узле в CdTe по реакции (3-7) можно представить следующим. Теллур из жидкой фазы переходит в газообразную (энтальпия испарения двухатомной молекулы - $\Delta H_{\text{испTe}_2}$), в газовой фазе происходит диссоциация двухатомной молекулы теллура (энергия диссоциации - $D_{\text{Te-Te}}$) и атом теллура встраивается на поверхность кристалла в положение “у полукристалла”, замыкая при этом три связи Cd-Te ($E_{\text{Cd-Te}}^{\circ}$ - энергия связи атомов Te и Cd). Из объема кристалла удаляется атом кадмия и переходит на поверхность в положение “у полукристалла”, при этом затрачивается энергия на разрыв трех связей Cd-Te и выделяется некоторая энергия, связанная с релаксацией кристаллической решетки вокруг вакансии - $\Delta H_{\text{релCdTe}}^{\circ}$. Такая модель предусматривает сохранение поверхностной конфигурации, а, следовательно, и поверхностной энергии кристалла. Тепловой эффект реакции (3-7) в CdTe ($\Delta H_{\text{CdTe}}^{\circ}$) тогда запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{CdTe}} &= 1/2\Delta H_{\text{исп Te}_2} + 1/2D^{\circ}_{\text{Te-Te}} - 3E^{\circ}_{\text{Cd-Te}} + 3E^{\circ}_{\text{Cd-Te}} + \Delta H^{\circ}_{\text{рел CdTe}} = \\ &= 1/2(\Delta H_{\text{исп Te}_2} + D^{\circ}_{\text{Te-Te}}) + \Delta H^{\circ}_{\text{рел CdTe}}\end{aligned}$$

При этом энергия кристаллической решетки исключается из рассмотрения.

Изменение энтропии $\Delta S^{\circ}_{\text{CdTe}}$ реакции (3-7) можно представить в виде

$$\Delta S^{\circ}_{\text{CdTe}} = S^{\circ}_{\text{Te(CdTe)}} + S^{\circ}_{\text{V(CdTe)}} - S^{\circ}_{\text{Te(ж)}}$$

где $S^{\circ}_{\text{Te(CdTe)}}$ – энтропия атома теллура в CdTe, $S^{\circ}_{\text{V(CdTe)}}$ – энтропия вакансии в CdTe, $S^{\circ}_{\text{Te(ж)}}$ – энтропия атома теллура в жидкой фазе.

Тепловой эффект реакции образования вакансии $\Delta H^{\circ}_{\text{HgTe}}$ в HgTe определяется аналогичным образом

$$\Delta H^{\circ}_{\text{HgTe}} = 1/2(\Delta H_{\text{исп Te}_2} + D^{\circ}_{\text{Te-Te}}) + \Delta H^{\circ}_{\text{рел HgTe}}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{HgTe}} = S^{\circ}_{\text{Te(HgTe)}} + S^{\circ}_{\text{V(HgTe)}} - S^{\circ}_{\text{Te(ж)}}.$$

Если теперь применить рассмотренный энергетический цикл образования вакансии для твердого раствора, то число связей Cd-Te и Hg-Te, а также их соотношение при образовании вакансии не изменятся и, так же как для бинарных соединений, нет необходимости использовать энергию кристаллической решетки. Учет различия в прочности связей теллуридов твердого раствора происходит через активность теллура в выражении для константы равновесия K_{3-7} . При одинаковой активности теллура в системах с CdTe и HgTe отношение концентраций вакансий в CdTe и HgTe определится разницей $\Delta H^{\circ}_{\text{рел CdTe}}$ и $\Delta H^{\circ}_{\text{рел HgTe}}$. Как будет показано дальше, энтропия вакансий отличается мало.

При рассмотрении твердых растворов сделаем следующие предположения.

1) Энергия связей Cd-Te и Hg-Te не зависит от состава. Это предположение основывается на том обстоятельстве, что твердый раствор CdTe-HgTe близок к идеальному [106]. 2) Будем считать, что энтальпия релаксации аддитивна, т.е.

$$\Delta H_{\text{рел(р-р)}} = x^{\text{D}}_{\text{CdTe}} * \Delta H_{\text{рел CdTe}} + x^{\text{D}}_{\text{HgTe}} * \Delta H_{\text{рел HgTe}},$$

где $x_{(i)}^D$ - мольные доли компонентов в непосредственной близости от вакансии (на что указывает индекс "D"), $\Delta H_{\text{рел}(i)}$ - энтальпии релаксации в чистых компонентах. Энтропия вакансий также аддитивна и определяется выражением:

$$S_{V(p-p)} = x_{\text{CdTe}}^D S_{V(\text{CdTe})}^0 + x_{\text{HgTe}}^D S_{V(\text{HgTe})}^0.$$

Ближайшее окружение металлической вакансии составляют атомы теллура как в CdTe, так и в HgTe. Однако ближайшие соседи в подрешетке металла, число которых обозначим n_{Me} , различны в растворах разного состава. Если $\Delta H_{\text{релCdTe}}^0$ и $\Delta H_{\text{релHgTe}}^0$ отличаются, то будет отличаться вклад атомов кадмия и ртути в перегруппировку. Общее число ближайших соседей в подрешетке металла составляет 12, т.е. $n_{\text{Me}}=12$. Величина $\Delta H_{\text{релHgTe}}^0 / n_{\text{Hg}}$ представляет вклад одного атома ртути в энергию релаксации вакансии в соседнем узле подрешетки, $\Delta H_{\text{релCdTe}}^0 / n_{\text{Cd}}$ - соответственно вклад одного атома кадмия.

Если теплоты перегруппировки в теллуридах кадмия и ртути различны, то тепловой эффект реакции обмена атомов кадмия и ртути вблизи вакансии



отличен от нуля и состав твердого раствора вблизи вакансии x_{HgTe}^D и x_{CdTe}^D окажется отличным от состава в ненарушенной области кристалла x_{HgTe}^K и x_{CdTe}^K . Для расчета x_{HgTe}^D и x_{CdTe}^D необходимо использовать равновесие реакции (3-8). Запишем константу равновесия этой реакции через мольные доли компонентов

$$K_{3-8} = x_{\text{HgTe}}^D x_{\text{CdTe}}^K / x_{\text{HgTe}}^K x_{\text{CdTe}}^D, \quad (3-9)$$

где индекс "K" относится к ненарушенной области кристалла. Должны выполняться условия материального баланса

$$x_{\text{HgTe}}^D + x_{\text{CdTe}}^D = 1 \quad (3-10)$$

$$x_{\text{HgTe}}^K + x_{\text{CdTe}}^K = 1 \quad (3-11)$$

Согласно сделанным предположениям, термодинамические функции для реакции (3-8) запишутся следующим образом

$$\Delta H_{3-8}^0 = \Delta H_{\text{релHgTe}}^0 / n_{\text{Me}} - \Delta H_{\text{релCdTe}}^0 / n_{\text{Me}}, \quad (3-12)$$

$$\Delta S_{3-8}^0 = S_{V(\text{HgTe})}^0 / n_{\text{Me}} - S_{V(\text{CdTe})}^0 / n_{\text{Me}}. \quad (3-13)$$

Откуда

$$RT \ln K_{3-8} = - [\Delta H^{\circ}_{\text{релHgTe}} - \Delta H^{\circ}_{\text{релCdTe}} - T(S^{\circ}_{V(\text{HgTe})} - S^{\circ}_{V(\text{CdTe})})] / n_{\text{Me}}. \quad (3-14)$$

Уравнения (3-8)3-9)-(3-14)) позволяют выразить состав твердого раствора вблизи вакансии через состав твердого раствора в ненарушенных областях

$$x^D_{\text{CdTe}} = (1 + K_{3-8} x^K_{\text{HgTe}} / x^K_{\text{CdTe}})^{-1}$$

$$x^D_{\text{HgTe}} = (1 + (K_{3-8})^{-1} x^K_{\text{CdTe}} / x^K_{\text{HgTe}})^{-1}$$

Отсюда получаем термодинамические функции вакансии в твердом растворе

$$H^{\circ}_{\text{рел(p-p)}} = (\Delta H^{\circ}_{\text{релCdTe}} - \Delta H^{\circ}_{\text{релHgTe}}) x^K_{\text{CdTe}} / (K_{3-8} \cdot x^K_{\text{HgTe}} + x^K_{\text{CdTe}}) + \Delta H^{\circ}_{\text{релHgTe}}$$

$$S^{\circ}_{V(p-p)} = (S^{\circ}_{V(\text{CdTe})} + S^{\circ}_{V(\text{HgTe})}) x^K_{\text{CdTe}} / (K_{3-8} \cdot x^K_{\text{HgTe}} + x^K_{\text{CdTe}}) + S^{\circ}_{V(\text{HgTe})},$$

в которых учитывается изменение состава твердого раствора вблизи вакансии.

Таким образом, для константы равновесия реакции (3-7) образования вакансии в твердом растворе можно записать уравнение:

$$- RT \ln K_{3-7} = (\Delta H^{\circ}_{\text{релCdTe}} - \Delta H^{\circ}_{\text{релHgTe}}) x^K_{\text{CdTe}} / (x^K_{\text{HgTe}} K_{3-8} + x^K_{\text{CdTe}}) -$$

$$- T(\Delta S^{\circ}_{V(\text{CdTe})} - S^{\circ}_{V(\text{HgTe})}) x^K_{\text{CdTe}} / (x^K_{\text{HgTe}} K_{3-8} + x^K_{\text{CdTe}}) +$$

$$+ \Delta H^{\circ}_{\text{релHgTe}} - TS^{\circ}_{V(\text{HgTe})} + 1/2 * (D^{\circ}_{\text{Te}^- \text{Te}} + \Delta H_{\text{исп. Te2}}) - T(\Delta S^{\circ}_{\text{Te(p-p)}} - S^{\circ}_{\text{Te(ж)}}) \quad (3-15)$$

Константу равновесия K_{3-7} можно также рассчитать из экспериментальных данных по концентрации вакансий для известных условий, используя выражение

$$K_{3-7} = [V_{\text{Me}}^{\circ}] / a_{\text{Te(ж)}}, \quad (3-16)$$

Концентрация неионизированных вакансий $[V_{\text{Me}}^{\circ}]$ однозначно определяет общую концентрацию вакансий. Согласно [107] концентрация n-кратно ионизированных акцепторных центров N_{An} связана с концентрацией нейтральных центров N_0 следующим образом:

$$N_{An} = \left(\frac{1}{2}\right)^n N_0 \left[\prod_{i=1}^n \exp\left(\frac{EF - E_{Ai}}{kT}\right) \right] \quad (3-17)$$

Очевидно общая концентрация вакансий составляет

$$[V_{\text{Me}}]_{\text{общ}} = [V_{\text{Me}}^{\circ}] + [V_{\text{Me}}^{-}] + [V_{\text{Me}}^{-2}]. \quad (3-18)$$

Соотношения (3-15) - (3-16)-18) позволяют рассчитывать концентрации вакансий $[V_{Me}]_{общ}$, если известны $H_{рел}^0$ и S_V^0 и соответствующие активности теллура $a_{Te(ж)}$. В свою очередь термодинамические функции вакансий в твердом растворе могут быть определены по соотношениям (3-15) и (3-16)-16), если известны равновесные концентрации вакансий и условия их образования.

3.7. Расчет констант равновесия реакций образования вакансий в КРТ

Как уже говорилось, будут рассчитываться энтальпии и энтропии реакций образования нейтральных дефектов, как имеющие более четкий физический смысл. Выражение (3-15) существенно упрощается для чистых теллуридов кадмия и ртути и позволяет легко рассчитывать энтальпии релаксации вакансий при наличии соответствующих экспериментальных данных. Для CdTe концентрации вакансий кадмия приводятся в работе [108] для интервала температур 700-900⁰С. Необходимые для расчетов данные по константе диссоциации теллурида кадмия приводятся в работе [109].

Рассчитанное изменение энтальпии для реакции образования металлической вакансии в CdTe (реакция (3-7)) составляет $\Delta H_{(3-7)CdTe}^0 = 22,6$ ккал/моль, изменение энтропии $\Delta S_{(3-7)CdTe}^0 = -7,9$ кал/моль·К. Отсюда значения энергии релаксации и энтропии вакансий в CdTe: $\Delta H_{релCdTe}^0 = -18,9$ ккал/моль и $\Delta S_{V(CdTe)}^0 = -1$ кал/моль·К в интервале 700-900⁰С. Энтропия вакансии, соответствующая энтропии незанятого релаксировавшего узла, имеет небольшое значение, что и должно иметь место, если вакансия не может совершенно свободно перемещаться. Энтропия вакансии не равняется точно нулю, поскольку введение вакансии меняет колебательный спектр кристалла, а соответственно и его теплоемкость и энтропию. Исходные данные по концентрации вакансий имеют не очень высокую точность. Можно без большой ошибки положить, что энтропия вакансии не зависит от температуры (малая энтропия соответствует и малой теплоемкости).

Для теллурида ртути данные по концентрации вакансий отсутствуют, поэтому невозможно непосредственно определить энергию релаксации в теллуриде ртути. Энергия релаксации и энтропия вакансий в теллуриде ртути были определены по уравнению (3-15) на основании экспериментальных данных по концентрации вакансий в твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0,20$ [110,111].

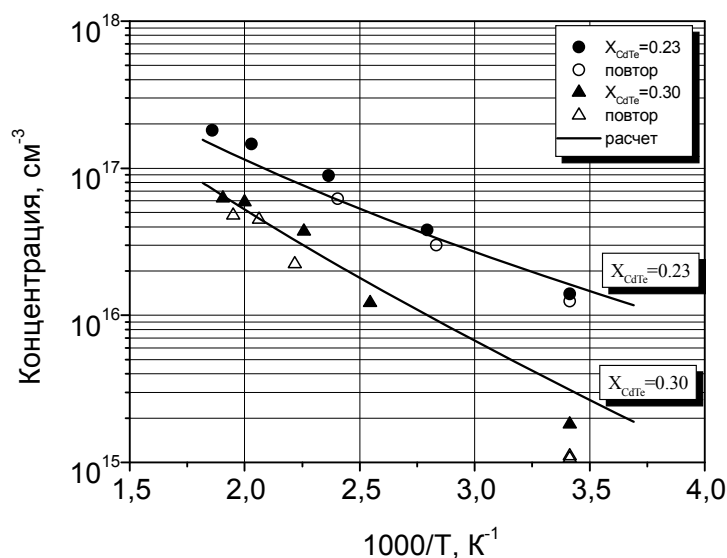


Рис. 3-7. Температурные зависимости собственной концентрации носителей в пленках КРТ МЛЭ для разных составов. Сплошные линии – экстраполяция данных из работы [1], символы – экспериментальные значения.

Для расчета равновесных концентраций неионизированных вакансий в КРТ необходимы значения собственных концентраций носителей для различных составов до температур $\sim 300^\circ\text{C}$ и выше. В связи с отсутствием литературных данных по собственной концентрации носителей в КРТ при повышенных температурах были измерены собственные концентрации носителей в диапазоне температур от 300 до 500°K в пленках КРТ МЛЭ разных составов (рис.3-7). Измерения проводились в специальном держателе, имеющем малую тепловую инерцию, при быстром нагреве и охлаждении для того, чтобы минимизировать образование вакансий в подрешетке металла. Для контроля делались повторные измерения. На рис.3-7 видно, что литературные данные могут быть экстраполированы до температур 500K. На из-

мерения при более высоких температурах начинает существенно влиять интенсивное образование вакансий.

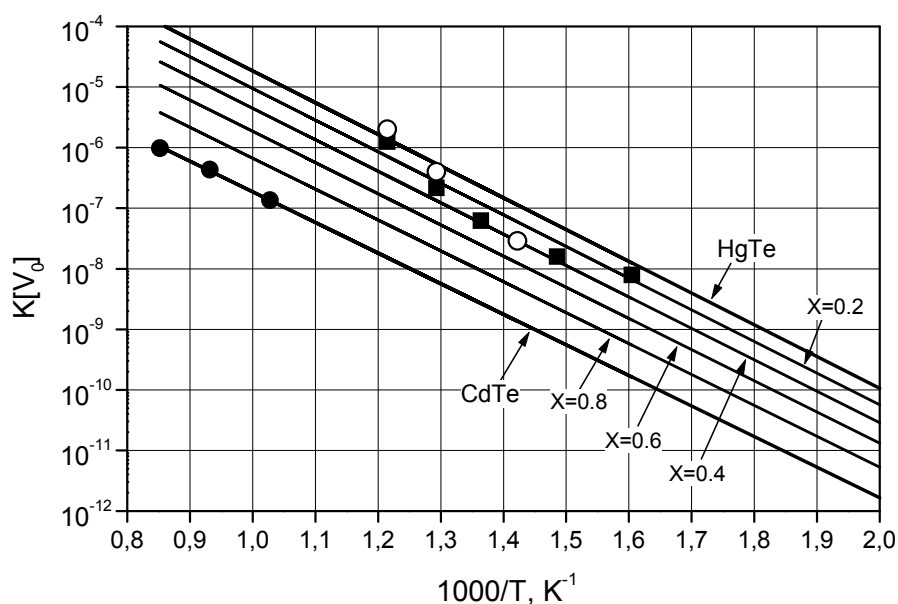


Рис. 3-8. Рассчитанные температурные зависимости константы равновесия реакции образования нейтральных вакансий в подрешетке металла для различных составов КРТ. Незаполненные кружки и квадратики - экспериментальные данные для $x = 0,20$ из работ [110] и [111] соответственно. Заполненные кружки – экспериментальные данные из работы [108] для CdTe.

Необходимые термодинамические данные, позволяющие определять активности теллура при известных давлениях паров ртути над твердыми растворами $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, взяты из работы [92].

Уравнение (3-15), трансцендентное относительно величин $\Delta H_{\text{релHgTe}}^0$ и $S_{\text{V(HgTe)}}^0$, решалось итерационным методом. Найденные значения энергии релаксации и энтропии вакансий в HgTe составляют соответственно $\Delta H_{\text{релHgTe}}^0 = -18$ ккал/моль и $\Delta S_{\text{V(HgTe)}}^0 = 9$ кал/моль·К. Рис.3-8 представляет результаты расчета температурной зависимости константы равновесия реакции образования нейтральных вакансий в подрешетке металла для различных составов КРТ. На графике нанесены также использованные экспериментальные данные для $x = 0,20$ и $x = 1$.

3.8. Влияние термообработки и состава на концентрацию вакансий в подрешетке металла в КРТ

Полученные значения термодинамических свойств вакансий в подрешетке металла позволяют рассчитывать равновесные концентрации вакансий для любых составов твердого раствора в широком интервале температур. Такие расчеты были проведены для типичных температур молекулярно-лучевой эпитаксии и отжига - 140°C , 180°C и 220°C для x от 0,15 до 1. На рис.3-9 представлены результаты этих расчетов. Концентрация вакансий несколько снижается с повышением содержания теллурида кадмия в твердом растворе. Однако в интервале обычно используемых составов ($x = 0,20-0,30$) изменение равновесной концентрации вакансий незначительно. Не происходит существенного изменения концентрации вакансий при приближении состава твердого раствора к бесщелевому.

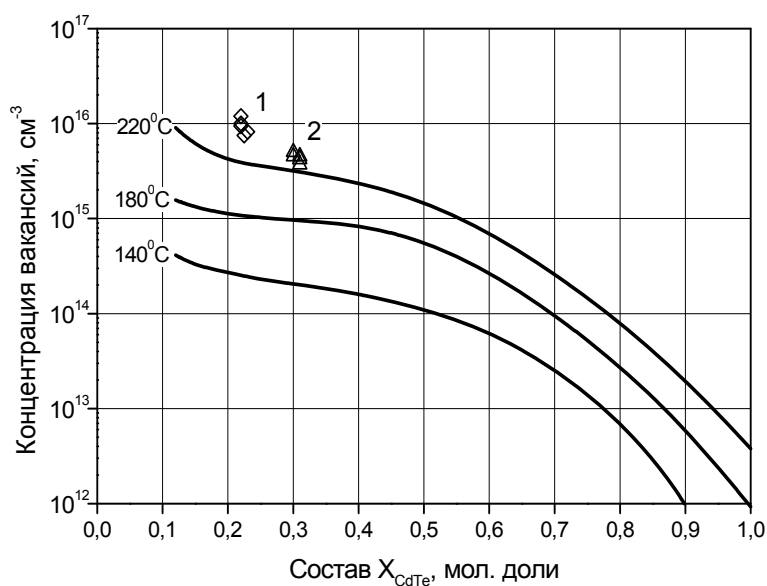


Рис. 3-9. Зависимость равновесной концентрации вакансий в подрешетке металла КРТ от состава для разных температур. Сплошные линии – расчет, 1 – экспериментальные значения концентрации дырок после отжига при температурах $220\div 230^{\circ}\text{C}$ в пленках с $x = 0,21\div 0,23$, 2 – в пленках с $x = 0,29\div 0,31$.

Поскольку при приближении к бесщелевому составу резко увеличивается собственная концентрация носителей и подвижность электронов выше подвижности дырок, то в узкозонном материале получение р-типа проводимости за счет собственных точечных дефектов оказывается затруднительным.

На рис.3-9 приведены также экспериментальные значения концентрации дырок в пленках КРТ МЛЭ после отжига при температурах $220\div 230^{\circ}\text{C}$ для $x = 0,21\div 0,23$ и $x = 0,29\div 0,31$. Результаты расчета качественно соответствуют экспериментальным значениям. Поскольку для изготовления фотоприемников на основе п-р переходов требуется материал р-типа проводимости с заданной концентрацией дырок, были получены экспериментальные зависимости концентрации дырок в пленках КРТ МЛЭ от температуры отжига для разных составов (рис.3-10).

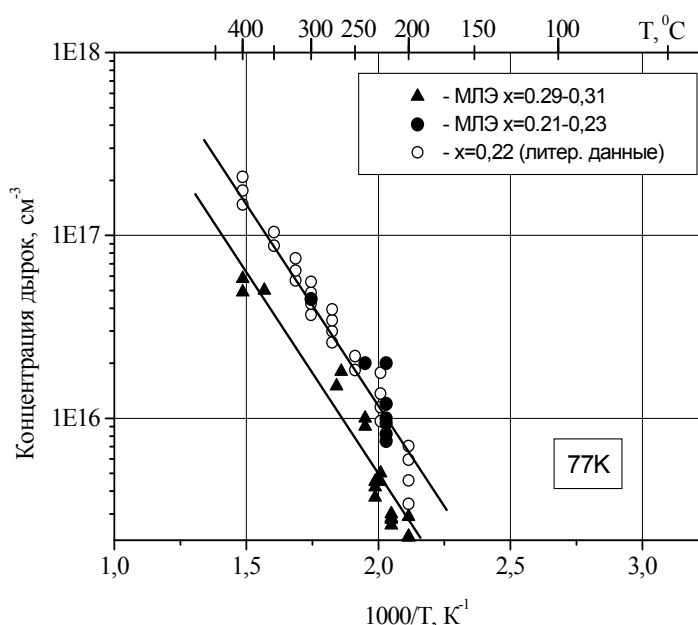


Рис. 3-10. Зависимость концентрации дырок в пленках КРТ МЛЭ от температуры для составов $x = 0,21\div 0,23$ и $x = 0,29\div 0,31$. Для сравнения приведены данные работы [11] для пленок КРТ ЖФЭ состава $x = 0,22$.

Видно, что для пленок КРТ МЛЭ составов $x = 0,21\div 0,23$ имеется хорошее совпадение с литературными данными для пленок КРТ ЖФЭ состава $x = 0,22$ [11]. Энергитический эффект реакции образования вакансий в этом случае составляет

0,5 эВ. Для составов $x \approx 0,30$ значения концентрации дырок при одинаковых температурах отжига несколько ниже.

Выводы к главе 3

1. Установлено, что пленки КРТ составов $x = 0,20 \div 0,30$, выращенные методом МЛЭ на подложках GaAs и CdTe (013) имеют проводимость n-типа с концентрацией электронов $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Спектры комбинационного рассеяния света этих пленок указывают на возможное присутствие антиструктурного теллура.

2. Проведены расчеты термодинамических характеристик донорных примесей в КРТ и равновесных концентраций электрически активного галлия и антиструктурного теллура. Показано увеличение концентраций равновесных примесей с повышением температуры, что может обуславливать наблюдаемую концентрацию электронов в пленках КРТ ПФЭ. При низких температурах выращивания в методе МЛЭ равновесные концентрации электрически активного галлия и антиструктурного теллура имеют существенно меньшие значения, чем наблюдаемая концентрация электронов проводимости.

3. Предложена модель неравновесного встраивания антиструктурного теллура в пленку КРТ при выращивании методом МЛЭ. В этом случае расчеты предсказывают повышение концентрации антиструктурного теллура до значений $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$. С повышением температуры выращивания и содержания CdTe в твердом растворе расчет предсказывает снижение концентрации антиструктурного теллура. Экспериментально полученные зависимости концентрации электронов в пленках КРТ МЛЭ от температуры выращивания и состава качественно согласуются с расчетными зависимостями для антиструктурного теллура. Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что антиструктурный теллур определяет концентрацию электронов проводимости в выращенных пленках КРТ МЛЭ.

4. Рассчитаны зависимости равновесной концентрации вакансий в КРТ во всем диапазоне составов от температуры и активности компонентов. Установлено

повышение равновесной концентрации вакансий с температурой и снижение концентрации при увеличении содержания теллурида кадмия в твердом растворе. Экспериментально исследованы зависимости равновесной концентрации дырок от температуры отжига в пленках КРТ МЛЭ составов $x = 0,21 \div 0,23$ и $x = 0,29 \div 0,31$ в диапазоне температур $180 \div 400^{\circ}\text{C}$ и установлено соответствие полученных данных результатам расчета и литературным данным.

Глава 4.

Исследование равновесных электронных процессов в пленках КРТ

Точное определение концентрации носителей заряда и их подвижности в пленках твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ затруднено такими его особенностями, как сложная зонная структура, так и тем, что подвижность электронов в сотни раз больше, чем подвижность дырок. Поэтому электронная проводимость преобладает, даже если концентрация дырок больше концентрации электронов [112]. Использование метода магнитной спектроскопии подвижности является достаточно сложным, и во многих случаях позволяет лишь качественно определить присутствие в образце разных типов носителей [113]. В тонкопленочных образцах (толщиной около 10 мкм и меньше) с варизонными слоями сильное влияние на результаты измерений может оказать слоевая неоднородность. Для получения информации об однородности пленок КРТ исследователями используются несколько методов, основанных на допущении, что в пленках одновременно могут присутствовать несколько типов носителей. С помощью метода, предложенного в работе [114] и основанного на изучении зависимости компонентов тензора проводимости от магнитного поля, нами были исследованы пленки КРТ МЛЭ после выращивания []. Было установлено, что пленки могут иметь как один тип носителей заряда (высокую однородность электрических свойств), так и несколько типов носителей (или неоднородность). Вместе с тем, точное знание концентрации и подвижности носителей заряда является совершенно необходимым для оптимизации технологических режимов выращивания пленок и получения материала р-типа проводимости с помощью термообработки.

В настоящей работе проведен анализ зависимости коэффициента Холла и проводимости от концентрации носителей заряда в пленках КРТ и рассмотрено

влияние освещения образца на измеряемые параметры. Рассмотрены случаи однородного образца и образца, имеющего слои с разным типом проводимости. Показано, что измерения коэффициента Холла и проводимости при засветке образца позволяют определить присутствие в образце слоев с разным типом проводимости и определить подвижность электронов в образце со смешанной проводимостью [115].

Анализ проведен с использованием двухслойной модели Петрица [116], в соответствии с которой носители заряда вносят аддитивный вклад в проводимость и эдс Холла, и с учетом смешанной проводимости.

4.1. Анализ зависимости коэффициента Холла и проводимости от концентрации носителей в однородных пленках КРТ

Рассмотрим однородный (по концентрации и подвижности носителей заряда) образец КРТ в слабом магнитном поле H , так что $\mu_{n,p}H \ll 1$. Примем для определенности, что $x \approx 0,2$, так что собственная концентрация $n_i \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а подвижность дырок положим равной $500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (будем учитывать только тяжелые дырки). Тогда связь между коэффициентом Холла и проводимостью с учетом смешанной проводимости будет определяться уравнениями (4-1) – (4-2):

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) = \sigma_n + \sigma_p \quad (4-1)$$

$$R_h = (1/q)(\mu_p^2 p - \mu_n^2 n)/(\mu_p p + \mu_n n)^2 = (\mu_p \sigma_p - \mu_n \sigma_n)/\sigma \quad (4-2)$$

В случаях, когда преобладает проводимость одного типа носителей ($\sigma_n \gg \sigma_p$ или $\sigma_n \ll \sigma_p$) из уравнений (4-1) и (4-2) следует, что:

$$\mu_{n(p)} = R_h \sigma \quad (4-3)$$

$$n(p) = 1/(qR_h) \quad (4-4)$$

и по измеренным значениям коэффициента Холла и проводимости можно определить подвижность и концентрацию носителей. При смешанной проводимости зависимости произведения $R_h \sigma$ и величины $1/(qR_h)$ от концентрации носителей в образце будут иметь вид, показанный на рисунках 4-1 и 4-2. Расчет проведен с использо-

ванием выражений (4-1) и (4-2) в зависимости от концентрации электронов в пленке (в единицах собственной концентрации носителей) в пределах от $n = 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (что соответствует образцу с дырочной проводимостью и концентрацией дырок $p = n_i^2/n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) до $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

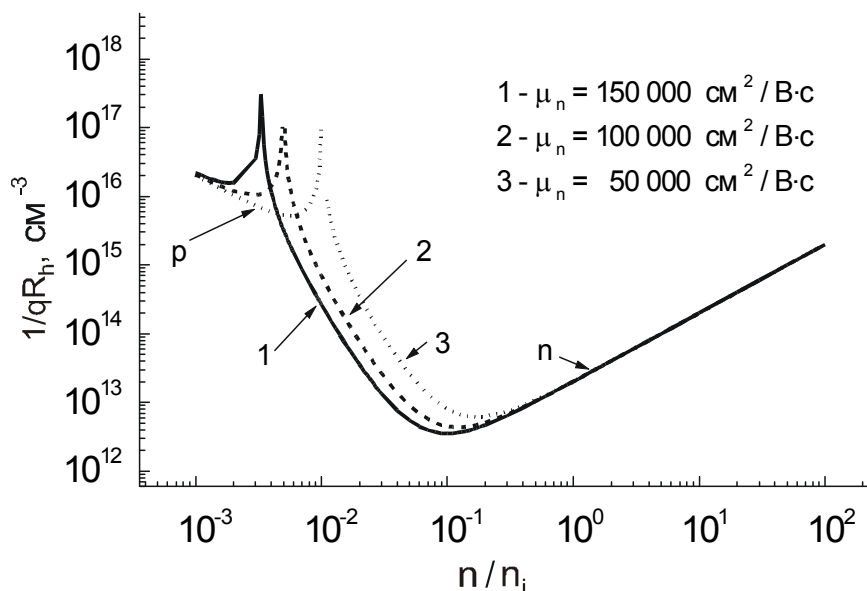


Рис. 4-1. Зависимость величины $|1/qR_h|$ от концентрации электронов в образце.

На рис.4-1, 4-2 приведены абсолютные значения $|1/qR_h|$ и $|R_h\sigma|$. На самом деле холловский сигнал меняет знак при некотором значении n/n_i и на рис. 4-1 показаны области кривой, где знак холловского сигнала имеет положительное (p) и отрицательное (n) значения. Как видно, знак холловского сигнала начинает соответствовать дырочной проводимости только тогда, когда концентрация дырок становится больше, чем $(2 \div 8) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (в зависимости от μ_n), а величина $|1/qR_h|$ будет соответствовать концентрации дырок при еще больших ее значениях. При меньших значениях концентрации дырок знак холловского сигнала соответствует электронной проводимости, а величина $|1/qR_h|$ будет соответствовать концентрации электронов только при $n > 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Таким же образом, величина $|R_h\sigma|$ (рис.4-2) будет соответствовать подвижности носителей при $n > 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $p > (2-8) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, хотя даже для $p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ она может

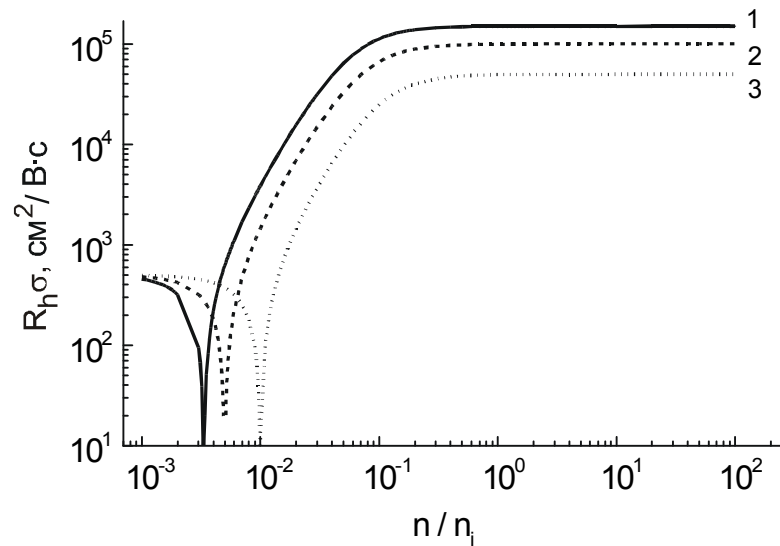


Рис. 4-2. Зависимость величины $|R_h\sigma|$ от концентрации электронов в образце. Кривые 1,2,3 расчет для подвижности электронов 150000, 100000 и 50000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, соответственно.

быть меньше подвижности дырок ($500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). При промежуточных значениях концентрации носителей в образце будет иметь место соотношение $|R_h\sigma| < \mu_n$ для отрицательных значений R_h и $|R_h\sigma| < \mu_p$ для положительных значений R_h .

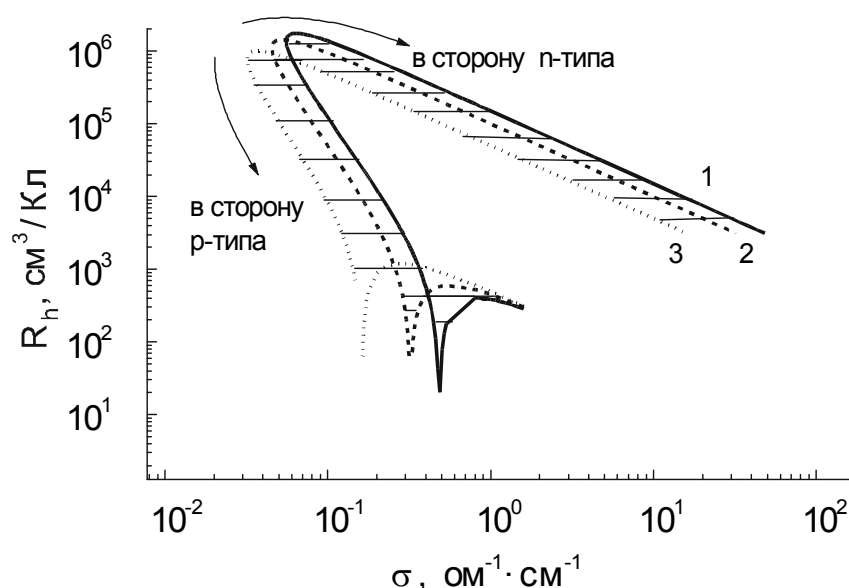


Рис. 4-3. Зависимость величины коэффициента Холла (по модулю) от проводимости в однородном образце КРТ с $x \approx 0,20$. Кривые 1,2,3 - расчет при подвижности электронов 150000, 100000 и 50000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, соответственно.

Зависимость коэффициента Холла от проводимости в однородном образце с учетом смешанной проводимости приведена на рис.4-3. Заштрихованное пространство показывает возможный набор соответствий между σ и R_h для данных минимального и максимального значений подвижности электронов при заданном ($500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) значении подвижности дырок. Как видно из рисунка, коэффициент Холла имеет максимум вблизи минимума проводимости. На рисунке стрелками показаны направления «в сторону n - типа» и «в сторону p - типа». Эти стрелки означают, что в первом случае увеличение проводимости сопровождается увеличением концентрации электронов, а во втором случае - дырок.

Таким образом, по измерению коэффициента Холла и проводимости в однородном образце точно определить концентрацию и подвижность носителей можно лишь в случаях больших концентраций носителей, когда преобладает проводимость одного типа носителей. Если же для измеренных значений R_h и σ выполняется соотношение $|R_h\sigma| < \mu_n$ (или $|R_h\sigma| < \mu_p$), где μ_p и μ_n – значения подвижности дырок и электронов, соответствующие составу образца, то это свидетельствует о

том, что, либо наблюдается смешанная проводимость, либо в образце присутствуют слои с разным типом проводимости. На практике возникает проблема, во-первых, как определить, является ли измеряемый образец однородным со смешанной проводимостью или имеет слои с разным типом проводимости, а во-вторых, каким образом определить параметры носителей заряда в этих случаях.

4.2. Коэффициент Холла и проводимость в образе со слоями разного типа проводимости

Рассмотрим двухслойный образец, состоящий из слоев p - и n - типа, «а» и «b», соответственно, в которых состав, а также подвижности электронов и дырок одинаковы в обоих слоях. В соответствии с моделью Петрица [116] можно записать:

$$\sigma = \sigma_a \cdot d_a/d + \sigma_b \cdot d_b/d; \quad d_a + d_b = d; \quad (4-5)$$

$$R_h = (R_{hb} \cdot \sigma_b^2 \cdot d_a/d + R_{ha} \cdot \sigma_a^2 \cdot d_b/d) / \sigma^2 \quad (4-6)$$

$$R_h \cdot \sigma = (R_{hb} \cdot \sigma_b^2 \cdot d_a/d + R_{ha} \cdot \sigma_a^2 \cdot d_b/d) / \sigma \quad (4-7)$$

где индексы «а», «b» относятся соответственно к каждому из двух слоев, а R_{ha} и R_{hb} определяются в соответствии с формулой (4-2) при подстановке соответствующих индексов. При дальнейших расчетах в качестве базового выбран слой «b» с дырочной проводимостью, для которого задаются все необходимые параметры, а изменяется концентрация электронов в слое «а» в широком диапазоне, так что тип проводимости слоя «а» меняется от дырочного до электронного.

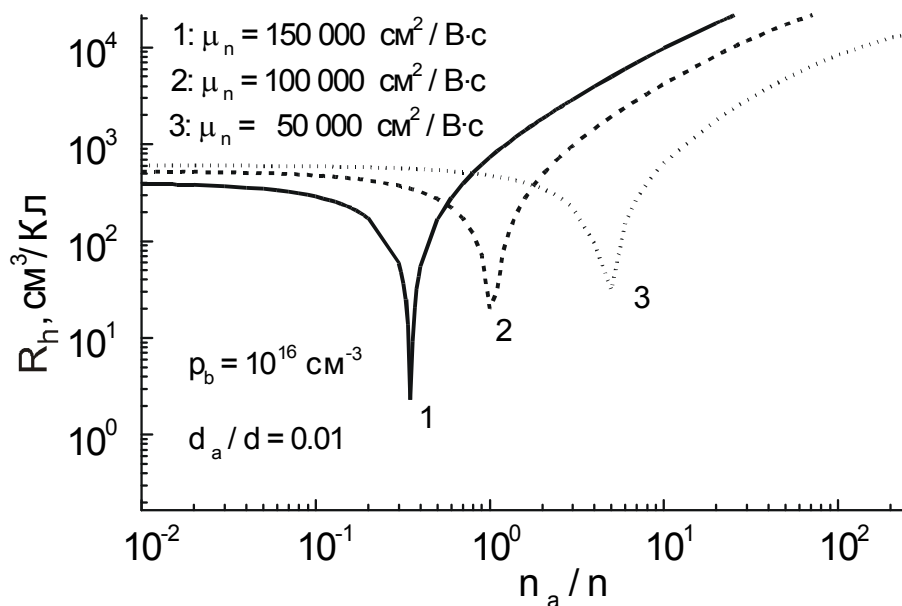


Рис. 4-4. Зависимость коэффициента Холла двухслойной структуры от концентрации носителей заряда в слое «а», толщина которого составляет 0,01 от общей толщины образца.

На рис.4-4 в качестве примера приведена зависимость коэффициента Холла двухслойной структуры от концентрации носителей заряда (в относительных по отношению к собственной концентрации единицах) в слое «а», толщина которого составляет 0,01 от общей толщины образца. Как видно из рисунка, если в базовом слое концентрация дырок равна $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, то наличие даже такого тонкого слоя «а» влияет на коэффициент Холла всей структуры, начиная с концентрации электронов в этом слое на уровне собственной концентрации. Расчеты показывают, что это влияние существенно в широком диапазоне концентраций дырок в слое «б». Как видно из (4-5), измеряемая проводимость является комбинацией из проводимостей двух слоев и может принимать различные значения в зависимости от соотношения толщины и параметров этих слоев. Поэтому в случае двухслойного образца по результатам стандартных измерений эффекта Холла в принципе невозможно определить отдельно концентрации в этих слоях и подвижности электронов и дырок.

4.3. Влияние освещения образца на измерения коэффициента Холла и проводимости

Под действием света в образце возникает избыточная концентрация носителей заряда, как электронов, так и дырок. В отсутствие захвата выполняется условие нейтральности. В общем случае $\Delta n = \Delta p$ по всему образцу, а если не учитывать эффекты разделения носителей на границе двух областей, то $\Delta n_a = \Delta p_a$ и $\Delta n_b = \Delta p_b$.

Тогда:

$$\sigma'_a = \sigma_a + \Delta\sigma_a = \sigma_a + \Delta\sigma_{na} + \Delta\sigma_{pa} = \sigma_a + q\mu_p\Delta p_a + q\mu_n\Delta n_a \quad (4-8)$$

$$\sigma'_b = \sigma_b + \Delta\sigma_b = \sigma_b + \Delta\sigma_{nb} + \Delta\sigma_{pb} = \sigma_b + q\mu_p\Delta p_b + q\mu_n\Delta n_b \quad (4-9)$$

$$\text{и } \sigma' = \sigma'_a + \sigma'_b \quad (4-10)$$

Если, как и раньше, исходить из модели Петрица, то для коэффициента Холла каждого из слоев при освещении можно записать выражения:

$$R'_{ha} = R_{ha}\sigma_a^2/\sigma'^2_a + (\mu_{pa}\Delta\sigma_{pa} - \mu_{na}\Delta\sigma_{na})/\sigma'^2_a$$

$$R'_{hb} = R_{hb}\sigma_b^2/\sigma'^2_b + (\mu_{pb}\Delta\sigma_{pb} - \mu_{nb}\Delta\sigma_{nb})/\sigma'^2_b$$

Можно показать, что измеренные коэффициенты Холла и проводимость для всего образца в темноте и при освещении связаны зависимостью:

$$R'_{h'}\sigma'^2 - R_h\sigma^2 = \Delta\sigma_b(d_b/d)(\mu_{pb} - \mu_{nb}) + \Delta\sigma_a(d_a/d)(\mu_{pa} - \mu_{na}) \quad (4-11)$$

где обозначения $R'_{ha,b}$, $\sigma'_{a,b}$ относятся к измерениям при освещении.

Учитывая, что подвижность электронов, так же как и подвижность дырок, одинаковы во всем образце и, кроме того, в КРТ с составом вблизи $x = 0,20$ подвижность электронов много больше подвижности дырок, можно записать, что:

$$R'_{h'}\sigma'^2 - R_h\sigma^2 = \mu_n[\Delta\sigma_b(d_b/d) + \Delta\sigma_a(d_a/d)] = \mu_n\Delta\sigma$$

Так как все величины в левой части (6а) являются измеряемыми, то оказывается возможным определить подвижность электронов - μ_n :

$$\mu_n = (R'_{h'}\sigma'^2 - R_h\sigma^2)/\Delta\sigma. \quad (4-12)$$

Используя (4-3а) - (4-3в) можно получить, что:

$$\sigma = q\mu_n n_{cp} + q\mu_p p_{cp} = \sigma_{n\text{cp}} + \sigma_{p\text{cp}}$$

где n_{cp} и p_{cp} - значения концентрации электронов и дырок, усредненные по всей толщине образца:

$$n_{cp} \equiv n_a \cdot (d_a/d) + n_b \cdot (d_b/d) \quad \text{и} \quad p_{cp} \equiv p_a \cdot (d_a/d) + p_b \cdot (d_b/d).$$

При наличии слоев разного типа проводимости будет справедливо неравенство:

$$n_{cp} \cdot p_{cp} \neq n_i^2.$$

Теперь можно получить уравнения, связывающие усредненные по всей толщине образца значения электронной и дырочной проводимости и концентрации:

$$\sigma_{n\ cp} = \sigma \cdot (\mu_p - R_h \cdot \sigma) / (\mu_p + \mu_n); \quad n_{cp} = \sigma_{n\ cp} / q \cdot \mu_n \quad (4-13)$$

$$\sigma_{p\ cp} = \sigma \cdot (R_h \cdot \sigma - \mu_n) / (\mu_p + \mu_n); \quad p_{cp} = \sigma_{p\ cp} / q \cdot \mu_p \quad (4-14)$$

Таким образом, при выполнении соотношения $R_h \cdot \sigma \gg \mu_p$, что обычно имеет место, и при проведении одного дополнительного измерения коэффициента Холла и проводимости образца при освещении, можно определить значение подвижности электронов, средние по всей толщине образца значения электронной и дырочной проводимости и концентрации электронов. Среднюю по всей толщине образца концентрацию дырок определить нельзя, так как подвижность дырок априори неизвестна и не определяется из проведенных измерений. Однако можно, используя известные литературные данные о подвижности дырок для заданного состава КРТ, определить интервал возможных усредненных по всей толщине образца концентрации дырок.

В качестве иллюстрации к сказанному на рис. 4-5, 4-6 приведены результаты расчетов величин $|1/q \cdot R_h|$ и $|R_h \cdot \sigma|$ для структуры с концентрацией дырок $p = 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ в основном слое (слой «b») в зависимости от концентрации электронов в слое «a». Расчеты сделаны для случая отсутствия освещения и для случая освещения образца с интенсивностью, при которой избыточная концентрация носителей равна собственной.

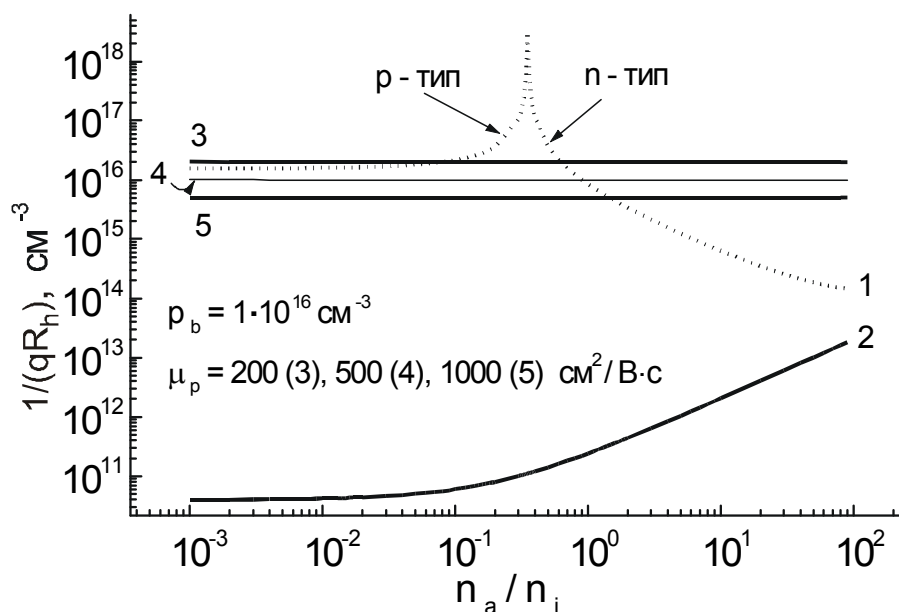


Рис. 4-5. Рассчитанные (без подсветки) зависимости величины $|1/qR_h|$ от концентрации носителей в слое «а» - кривая 1; усредненная по толщине образца концентрация электронов - кривая 2, и усредненная концентрация дырок для разной подвижности дырок – кривые 3,4,5.

В темноте при низкой концентрации электронов n_a в слое «а» значения $|1/qR_h|$ будут соответствовать концентрации дырок, а значения $|R_h\sigma|$ их подвижности (рис. 4-6, кривая 1). С увеличением концентрации электронов в слое «а» измерения коэффициента Холла (рис. 4-5, кривая 1) покажут сначала р - тип, а затем при $n_a \geq 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ - n - тип проводимости (при этом толщина слоя «а» составляет 1 % от общей толщины). С увеличением n_a вплоть до $n_a/n_i = 100$ величина $|1/qR_h|$ уменьшается, а $|R_h\sigma|$ увеличивается. Освещение образца с интенсивностью, при которой избыточная концентрация носителей равна собственной, приводят к тому, что измерения дадут электронный тип проводимости, а величина $|R_h\sigma|$ при этих условиях почти не зависит от концентрации электронов в слое «а» вплоть до $n_a \cong 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, но не соответствует подвижности электронов.

Расчет концентрации носителей заряда, усредненной по всей толщине образца, по приведенным выше формулам и данным измерений в темноте и при освещении позволяет определить величину усредненной концентрации вне зависимости от концентрации электронов в слое «а». Средняя концентрация электронов по

всему образцу (рис. 4-5, кривая 2) вплоть до $n_a \cong 10^{12} \text{ см}^{-3}$ остается примерно постоянной и равной концентрации неосновных носителей в слое «b», а при больших значениях n_a начинает определяться концентрацией в слое «a». Средняя концентрация дырок практически совпадает с концентрацией дырок в слое «b».

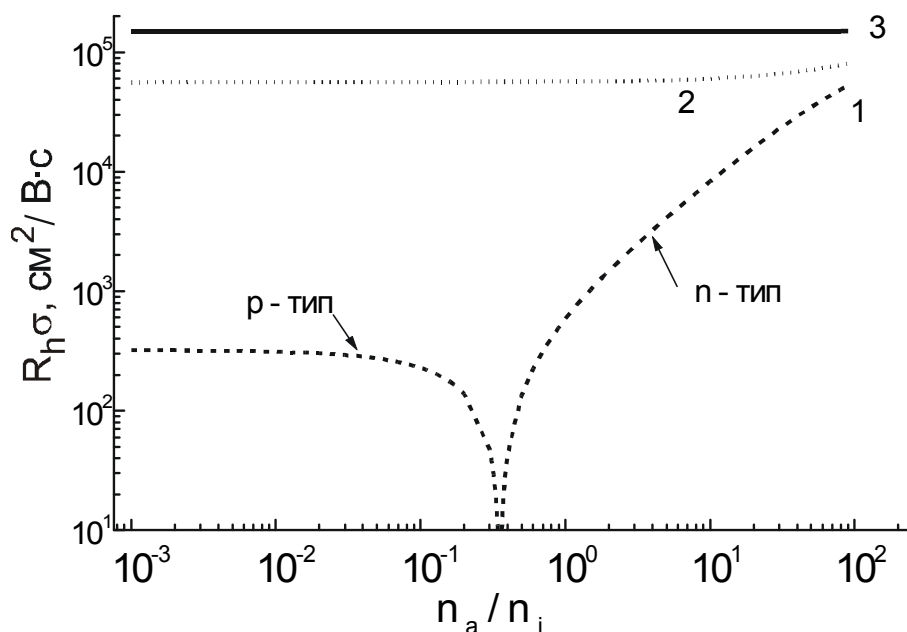


Рис. 4-6. Зависимость величины $|R_h \sigma|$ от концентрации электронов в слое «a»: кривая 1- без подсветки; кривая 2 – с подсветкой ($\Delta n = n_i$); кривая 3 – подвижность электронов.

Расчет позволяет также получить значения электронной подвижности (рис. 4-6, кривая 3) при любых значениях концентрации электронов в слое «a».

Расчеты для случая освещения образца были выполнены для избыточной концентрации носителей заряда $\Delta n = n_i$. Для того, чтобы определить допустимый диапазон изменения концентрации неравновесных носителей, рассмотрим зависимость рассчитанных величин от Δn . Следует специально заметить, что для расчета параметров структуры нет необходимости проводить измерения при разном освещении, а достаточно одного дополнительного измерения, как будет показано ниже.

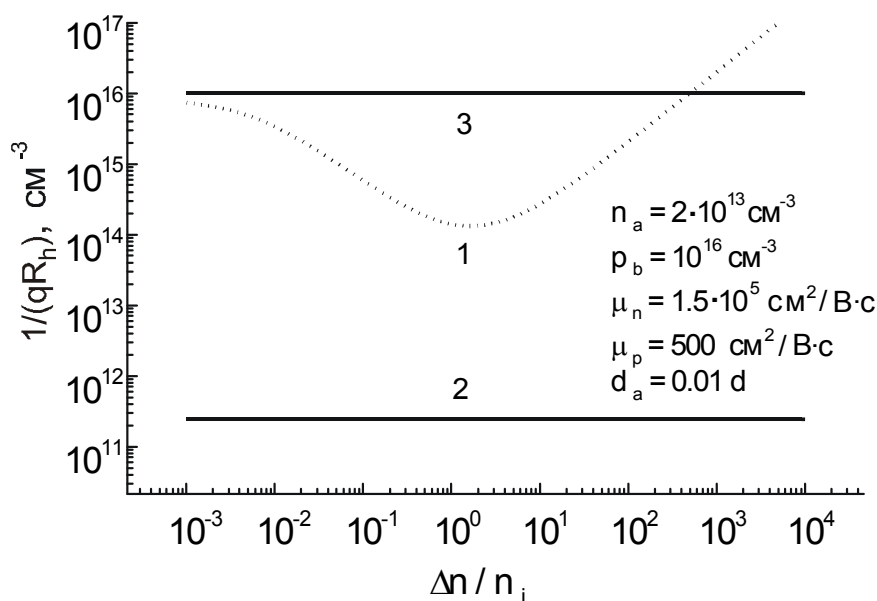


Рис. 4-7. Зависимости величины $|1/qR_h|$ от концентрации избыточных электронов (кривая 1) и рассчитанная усредненная концентрация электронов (кривая 2) и дырок (кривая 3) для двухслойного образца.

На рис. 4-7 приведены зависимость величины $|1/qR_h|$ от концентрации избыточных электронов (кривая 1) и рассчитанная усредненная концентрация электронов (кривая 2) и дырок (кривая 3) для двухслойного образца. Как видно из рисунка, увеличение концентрации неравновесных электронов приводит сначала к уменьшению $|1/qR_h|$, а затем к ее увеличению. Это связано с тем, что в отсутствие освещения в образце дырочная проводимость преобладает над электронной (как видно на рис. 4-6). С ростом избыточной концентрации электронов доля электронной проводимости увеличивается, но, несмотря на этот рост, величина $|1/qR_h|$ (рис. 4-7, кривая 1) уменьшается до тех пор, пока электронная проводимость не сравняется по величине с дырочной.

Расчет зависимости величины $|R_h\sigma|$ от избыточной концентрации носителей, а также расчет подвижности электронов по (4-12) показал следующее.

Величина $|R_h\sigma|$ для образца с параметрами, как на рис.4-7, растет с ростом концентрации неравновесных носителей, достигая значения $150000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$, равного подвижности электронов при концентрации избыточных носителей заряда больше $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. В то же время рассчитанная по формуле (4-12) подвижность

электронов равна истинному значению и не зависит от концентрации избыточных носителей заряда.

Таким образом, дополнительное измерение эффекта Холла и проводимости при освещении позволяет определить параметры структуры и определить возможное присутствие слоев с разным типом проводимости. В широких пределах изменения избыточной концентрации ($0,001n_i < \Delta n < 100n_i$) расчет позволяет определять значение подвижности электронов и усредненные по всей толщине образца концентрации электронов и дырок. Для определения возможностей метода были проведены экспериментальные измерения и определены параметры структур.

Исследовались эпитаксиальные структуры, в которых слой КРТ рабочего состава имел на границах варизонные слои. Структуры выращивались на подложках GaAs методом МЛЭ [117] и использовались для изготовления матриц фотодиодов с высокими параметрами [118].

На рис.4-8 в качестве примера приведена зависимость измеренной величины $|R_H\sigma|$ и рассчитанной по формулам раздела 4.3 подвижности электронов для образца №327 толщиной 12,1 мкм в зависимости от интенсивности подсветки.

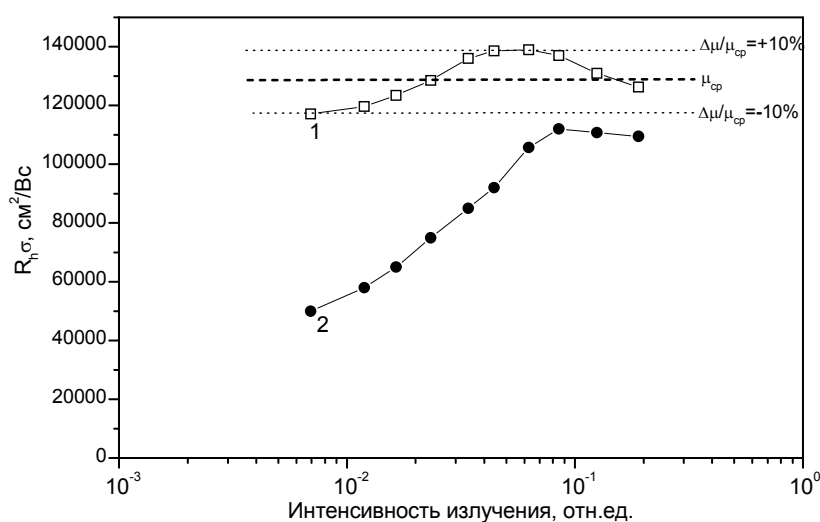


Рис. 4-8. Зависимость измеренной величины $|R_H\sigma|$ и рассчитанной по формулам раздела 4.2.1 подвижности электронов для образца №327 в зависимости от интенсивности подсветки.

Как видно из рисунка, при увеличении интенсивности освещения измеренная величина $|R_h\sigma|$ (кривая 1) увеличивается от значения $\sim 60000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в темноте до $115000 - 118000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Качественный характер изменения величины $|R_h\sigma|$ соответствует проведенным выше расчетам. На этом же рисунке приведено также значение рассчитанной подвижности электронов для разных значений интенсивности излучения (кривая 2). В соответствии с изложенным в разделе 4.3 подходом, рассчитанная подвижность электронов не должна зависеть от интенсивности падающего на образец света. Наблюдаемая в эксперименте зависимость, скорее всего, связана с погрешностями измерений. Действительно, как показано на том же рисунке, разброс значений не превышает $\pm 10\%$ от среднего значения подвижности, которое равно $128000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Были также рассчитаны усредненные по всей толщине образца концентрации электронов $n_{\text{ср}}$ и дырок $p_{\text{ср}}$. При расчете средней концентрации дырок использовались литературные значения подвижности дырок для определенного состава образца. Оценка однородности образца по толщине может быть проведена следующим образом. Если $(n_{\text{ср}} p_{\text{ср}})^{1/2} = n_i$, где n_i – собственная концентрация, соответствующая составу образца, то образец однородный. Если же $(n_{\text{ср}} p_{\text{ср}})^{1/2} > n_i$, то образец имеет слои с разным типом проводимости. Критерием однородности (неоднородности) образца может служить отклонение от единицы отношения $\beta = n_i / (n_{\text{ср}} p_{\text{ср}})^{1/2}$.

Проведенные измерения показали, что для различных образцов β изменяется от 0,006 до 0,9. Малые значения β указывают на то, что исследуемые образцы состоят, как минимум, из двух слоев различного типа проводимости. В то же время образцы с $\beta = 0,90$ являются однородными. Небольшое отличие β от единицы (10%) вполне может быть обусловлено погрешностями в определении $n_{\text{ср}}$, $p_{\text{ср}}$ и n_i .

4.4. Исследование зависимости подвижности в пленках КРТ МЛЭ от состава

Была исследована зависимость подвижности электронов проводимости от состава рабочего слоя в однородных пленках КРТ МЛЭ n-типа проводимости при температуре жидкого азота и при комнатной температуре (рис.4-9). Концентрация электронов в пленках

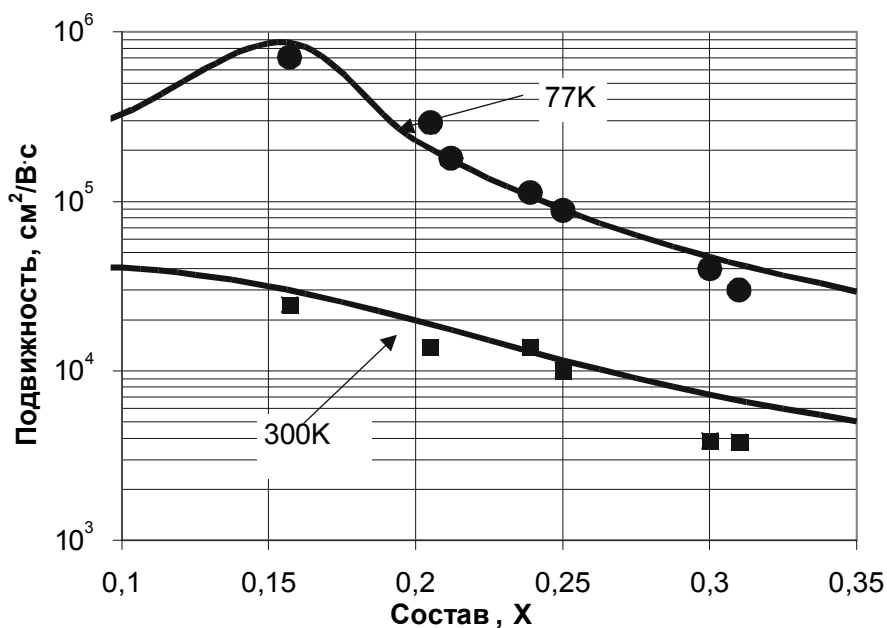


Рис. 4-9. Зависимость подвижности электронов проводимости от состава в пленках КРТ МЛЭ n-типа: экспериментальные значения при температуре жидкого азота – кружки, при комнатной температуре – квадратики, сплошные линии – расчет из работы [3].

при 77К составляла $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (за исключением пленки с $x = 0,156$, для которой $n = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Вблизи бесщелевого состава, отвечающего переходу полупроводник - полуметалл ($x = 0,146$), подвижность электронов при температуре жидкого азота достигает $700000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Сплошными линиями на рис.4-9 показаны цитированные в работе [8] зависимости подвижности от состава для температур 77К и 300К с учетом основного механизма рассеяния в КРТ – на полярных оптических фононах. Для 77К учтен также механизм рассеяния на заряженных центрах с концентрацией 10^{15} см^{-3} . Видно хорошее соответствие экспериментальных данных ре-

зультатам расчета. Это свидетельствует о том, что структуры КРТ МЛЭ на подложках из GaAs не обнаруживают механизмов рассеяния носителей заряда, связанных с повышенной плотностью дефектов структуры, и степень компенсации невелика.

Выводы к главе 4.

1. Проведен анализ зависимости коэффициента Холла в пленках КРТ от концентрации носителей и интенсивности освещения для однородных образцов и образцов имеющих слои с разным типом проводимости. Анализ проведен для случая слабого магнитного поля с использованием модели Петрица и с учетом смешанной проводимости.

2. Показано, что использование измерений эффекта Холла и проводимости при освещении образца позволяет определить подвижность электронов в случае смешанной проводимости и определить присутствие в образце слоев с разным типом проводимости. Показано согласие экспериментальных измерений с расчетом.

3. Из проведенного анализа и расчетов Главы 2, показывающих возможное изменение концентрации носителей заряда с составом, следует, что варизонные слои с повышенным содержанием CdTe, выращиваемые на границах рабочего слоя КРТ, в отличие от узкозонных слоев, не оказывают существенного влияния ($< 10\%$) на величину концентрации и подвижности носителей в рабочем слое, рассчитываемую из холловских измерений.

4. Экспериментальные зависимости подвижности от состава слоев при температурах 77 и 300⁰К и свидетельствуют об отсутствии механизмов рассеяния, связанных с высокой плотностью дефектов, и удовлетворительно описываются рассеянием на полярных оптических фононах и на заряженных центрах.

Глава 5.

Особенности рекомбинационных процессов и время жизни неравновесных носителей заряда в структурах КРТ МЛЭ с варизонными слоями

Предельная чувствительность фотоприемника в подавляющей степени определяется временем жизни неравновесных носителей заряда и рекомбинационными процессами в объеме материала. Толщина слоев КРТ, используемых для создания ИК фотоприемников, сравнима с диффузионной длиной носителей заряда, при этом возрастает влияние границ раздела на фотоэлектрические и рекомбинационные процессы в этих слоях. Для снижения этого влияния можно использовать встроенные электрические поля, возникающие при наличии градиента ширины запрещенной зоны. Это было реализовано в структурах с варизонными слоями на границах рабочего слоя. Распределение состава по толщине такой структуры показано на рис.5-1.

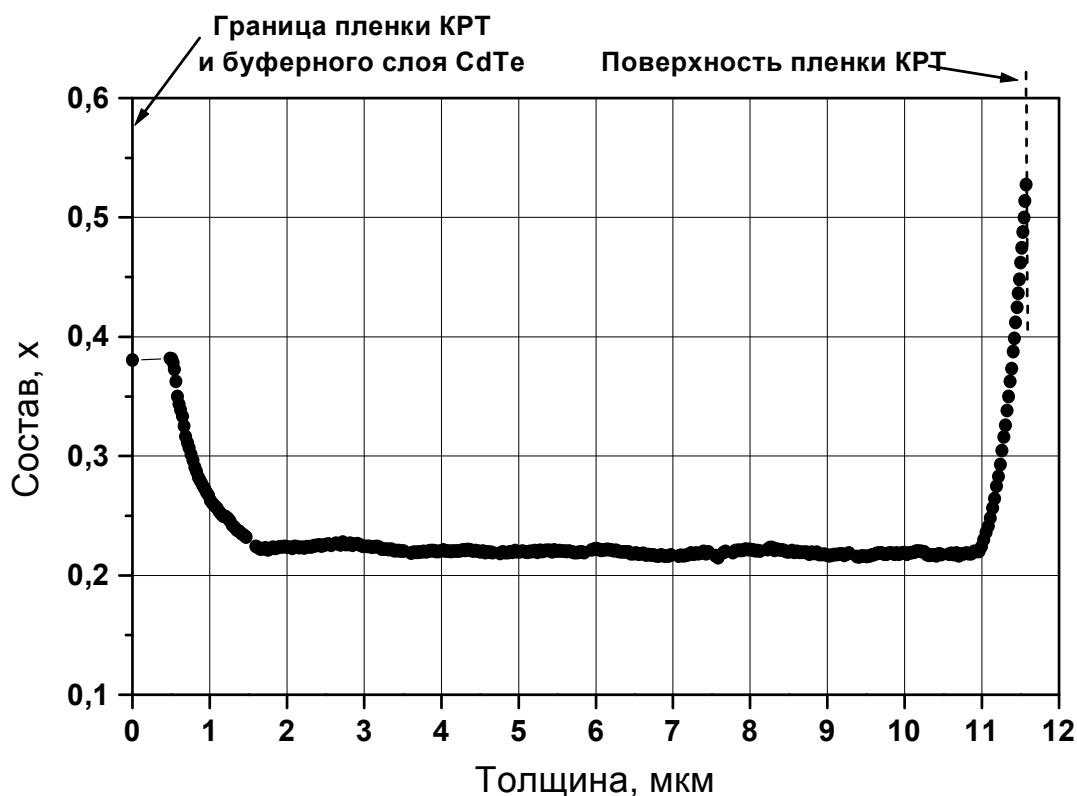


Рис. 5-1. Распределение состава по толщине гетероструктуры КРТ, выращенной методом МЛЭ.

5.1. Анализ влияния градиента ширины запрещенной зоны на процессы переноса носителей заряда в эпитаксиальных структурах КРТ

Для понимания процессов фотопроводимости, происходящих в варизонных структурах, необходим теоретический анализ явлений переноса носителей заряда. Градиент состава в варизонных слоях (или в рабочем слое пленки КРТ) из-за сильной зависимости ширины запрещенной зоны от состава приведет к существованию встроенных электрических полей $E \approx \frac{1}{q} \frac{\partial E_{c,v}}{\partial x}$. Дрейф носителей под действием этих полей может существенным образом изменить свойства полупроводниковой структуры. Процессы фотопроводимости в варизонных полупроводниковых структурах теоретически и экспериментально исследовались рядом авторов, как в плане изучения новых возможностей, так и в плане создания приборов, обладающих

улучшенными характеристиками по сравнению с традиционными полупроводниковыми структурами [119, 120, 121, 122, 123].

Рассмотрим влияние профиля ширины запрещенной зоны по толщине пленки на распределение концентрации неравновесных носителей заряда при фотовозбуждении, на эффективное время жизни носителей и спектральные характеристик фотопроводимости с учетом поверхностной рекомбинации. На рис.5-2 (вставка) схематически изображена энергетическая диаграмма пленки КРТ n - типа проводимости с варизонным слоем на поверхности. Будем рассматривать однородно легированный материал. Полагаем также, что на границе раздела эпитаксиальная пленка-подложка ($x = d$) варизонный слой отсутствует. Свет падает на поверхность пленки ($x = 0$), при этом генерированные дырки будут увлекаться встроенным полем и дрейфовать по направлению к затененной стороне ($x = d$). Как было показано в [124] наличие встроенного электрического поля на границе раздела может способствовать уменьшению влияния поверхностной рекомбинации.

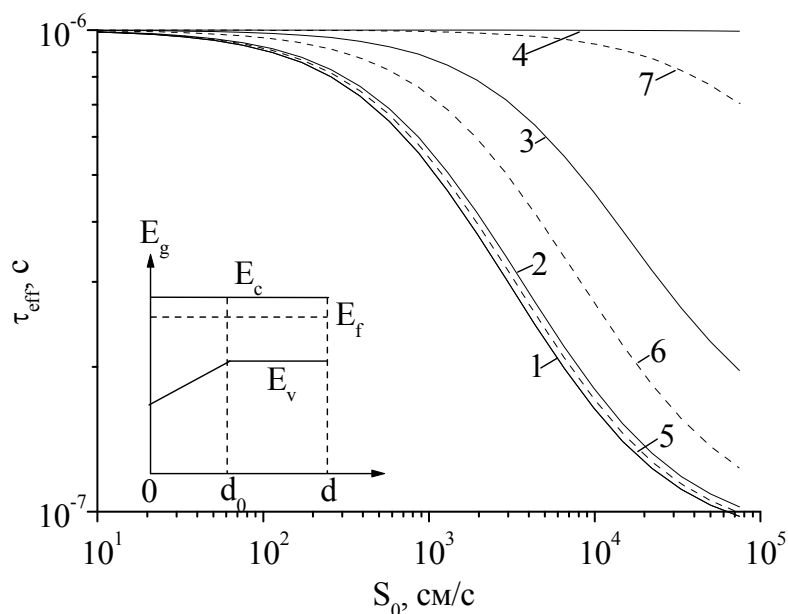


Рис. 5-2. Зависимости эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда от скорости поверхностной рекомбинации S_0 для структуры с варизонным слоем на поверхности. Энергетическая диаграмма структуры показана на вставке. Номера кривых соответствуют

параметрам варизонного слоя, указанным в табл.5-1.

Существует два критерия, определяющих роль поверхностной рекомбинации. Один из них связан с отношением скорости поверхностной рекомбинации заряда к скорости дрейфа носителей. Если это отношение велико, то поверхностная рекомбинация не сказывается, даже если энергия фотона такова, что поглощение происходит вблизи поверхности. Вторым критерий связан с отношением глубины проникновения света к длине диффузии неосновных носителей заряда (ННЗ) против тянущего поля. Глубина проникновения максимальна для фотонов с энергией, равной минимальной ширине запрещенной зоны, и уменьшается с ростом энергии фотона. Пока она остается больше длины диффузии против поля, генерированные светом носители не выходят на освещенную поверхность.

Для анализа влияния областей с градиентом ширины запрещенной зоны на свойства эпитаксиальных структур воспользуемся уравнением непрерывности с учетом процессов диффузии и дрейфа в одномерном случае [125]:

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = -D_a \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} \pm \frac{D_a}{kT} \frac{\partial E_{c,v}}{\partial x} \frac{\partial \Delta p}{\partial x} + \left(\frac{1}{\tau_0} \pm \frac{D_a}{kT} \frac{\partial^2 E_{c,v}}{\partial x^2} \right) \cdot \Delta p - \beta \cdot g(x, h\nu), \quad (5-1)$$

где $\Delta p(x)$ - распределение концентрации неравновесных носителей заряда;

$$D_a = \frac{n_0 + p_0}{n_0 / D_p + p_0 / D_n} = D_p \cdot \frac{n_0 + p_0}{n_0 + p_0 / b} - \text{коэффициент амбиполярной диффузии; } b$$

= μ_n / μ_p - отношение подвижностей электронов и дырок; β - внутренний квантовый выход, соответствующий числу пар неравновесных носителей, рожденных одним квантом света; τ_0 - время жизни ННЗ (дырок - в материале n-типа; электронов - в материале p-типа) определяемое объемными механизмами рекомбинации; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура. E_c, E_v - энергии дна зоны проводимости или потолка валентной зоны, которые являются функциями от координаты. Для материала n - типа проводимости в уравнении (5-1) выбирается знак «+», в

материале р-типа - знак «-». $g(x, h\nu)$ - функция генерации, вид которой определяется зависимостью ширины запрещенной зоны от координаты x , спектральной зависимостью коэффициента поглощения $\alpha(x, h\nu)$ полупроводника и спектром падающего излучения, которую можно записать следующим образом :

$$g(x, h\nu) = \alpha(x, h\nu) \cdot I_0 \cdot e^{-\int_0^x \alpha(t, h\nu) dt}, \quad (5-4)$$

где I_0 - интенсивность падающего излучения.

В стационарном виде уравнение (5-1) запишется в виде:

$$\frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} - \frac{e\varepsilon}{kT} \frac{\partial \Delta p}{\partial x} - \left(\frac{1}{\tau_0 \cdot D_a} + \frac{e}{kT} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) \cdot \Delta p = -\frac{\beta \cdot g(x, h\nu)}{D_a}, \quad (5-5)$$

где ε - напряженность встроенного электрического поля, вызванного градиентом ширины запрещенной зоны, которая записывается в виде:

$$\varepsilon = -\frac{1}{e} \frac{dE_v}{dx}, \quad (5-6)$$

для материала n-типа проводимости и

$$\varepsilon = \frac{1}{e} \frac{dE_c}{dx}, \quad (5-7)$$

для материала р-типа проводимости.

Граничные условия для уравнения (4) можно записать в виде:

$$D_a \cdot \frac{d\Delta p}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{e \cdot D_a}{kT} \cdot \varepsilon(0) \cdot \Delta p(0) = \Delta p(0) \cdot S_0 \quad (5-8)$$

$$D_a \cdot \frac{d\Delta p}{dx} \Big|_{x=d} - \frac{e \cdot D_a}{kT} \cdot \varepsilon(d) \cdot \Delta p(0) = -\Delta p(d) \cdot S_d, \quad (5-9)$$

где S_0, S_d - скорости поверхностной рекомбинации на поверхности при $x = 0$ и на границе раздела эпитаксиальная пленка-подложка при $x = d$, где d - толщина полупроводника.

Дифференциальное уравнение (5-5) не имеет аналитического решения в квадратурах для функций произвольного вида $E_{c,v}(x)$. Удобным способом математического описания широкого класса экспериментально наблюдаемых неоднородностей в полупроводниковых твердых растворах является приближение полиномами высоких степеней [126]:

$$E_{c,v}(x) = E_g(x) = \sum_{i=1}^n b_i \cdot x^{n-i}, \quad (5-10)$$

Такое представление позволяет провести моделирование физических процессов в варизонных структурах с практически любыми профилями состава.

Распределение избыточных носителей заряда формируется в результате нескольких процессов: световой генерации, диффузии, дрейфа, объемной и поверхностной рекомбинации. Очевидно, чтобы найти величину фотопроводимости, необходимо определить функцию $\Delta p(x)$, т.е. решить уравнение (5-5) с граничными условиями (5-8) и (5-9).

Спектральное распределение фотопроводимости определяется зависимостью фоточувствительности полупроводника от энергии (длины волны) падающего излучения. При воздействии на полупроводник светом с некоторой энергией кванта $h\nu$ и интенсивностью I_0 в образце происходит генерация электрон-дырочных пар и устанавливается некоторое распределение концентрации ННЗ $\Delta p(x)$. Для описания спектральной зависимости фототока необходимо проинтегрировать распределение $\Delta p(x)$ по толщине образца. При этом полное число неравновесных дырок в расчете на единицу освещаемой поверхности можно записать в виде:

$$\Delta P = \int_0^d \Delta p(x) \cdot dx \quad (5-11)$$

Величину ΔP можно записать также, введя величину эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда :

$$\Delta P = g_0(h\nu) \cdot \tau_{eff}, \quad (5-12)$$

Эффективное время жизни ННЗ определяется, в общем случае, как объемными механизмами рекомбинации (излучательной, Оже-, Шокли-Рида), так и вытя-

гиванием через контакты, рекомбинацией на границах раздела и т.д. [127, 128]. Рассмотрим влияние поверхностной рекомбинации на эффективное время жизни НЗ для структуры, энергетическая диаграмма которой показана на вставке рис.5-6. Расчет проводился для полупроводника n-типа проводимости, поскольку именно такой материал получил наибольшее распространение для изготовления фоторезисторов из-за сравнительно низкой концентрации основных носителей заряда $n_0 = 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и высокого времени жизни НЗ при отсутствии значительной концентрации локальных рекомбинационных центров.

Энергетическая диаграмма характеризуется тем, что на поверхности эпитаксиальной пленки имеется варизонный слой, ширина запрещенной зоны в пределах которого может быть аппроксимирована линейной зависимостью вида $E_g(x) = E_{g0} - ((E_{g0} - E_{gd0})/d_0) x$, где E_{g0} - ширина запрещенной зоны на поверхности (при $x = 0$), E_{gd0} - ширина запрещенной зоны при $x = d_0$, d_0 - толщина варизонной области. Градиент ширины запрещенной зоны при этом будет $(E_{g0} - E_{gd0})/d_0 = \Delta E_g/d_0$.

Параметры варизонного слоя, для которых проводился расчет, представлены в таблице 5-1. В расчете использовались следующие характеристики материала: время жизни НЗ, ограниченное объемными механизмами рекомбинации $\tau_p = 1$ мкс; подвижность НЗ $\mu_p = 500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, температура $T = 80\text{К}$. Толщина образца d принималась равной 10 мкм. Предполагалось, что спектральный состав падающего излучения соответствует поглощению в приповерхностном слое структуры (энергия кванта света равна ширине запрещенной зоны на поверхности).

Таблица 5-1. Параметры варизонного слоя на поверхности

Номер зависимости на рис.5-2	Ширина запрещенной зоны на поверхности E_{g0} , эВ	Ширина запрещенной зоны в объеме эпитаксиальной пленки E_{gd0} , эВ	Градиент ширины запрещенной зоны, эВ/см	Толщина варизонного слоя d_0 , мкм
1	0,095	0,095	0	1,0
2	0,096	0,095	14	1,0
3	0,110	0,095	140	1,0
4	0,163	0,095	700	1,0

5	0,096	0,095	20	0,5
6	0,102	0,095	140	0,5
7	0,130	0,095	700	0,5

Как видно из рис.5-2, характер зависимости $\tau_{\text{eff}}(S_0)$ существенно зависит от величины градиента ширины запрещенной зоны. Так, при $S_0 = 10^5$ см/с в случае отсутствия варизонного слоя на поверхности ($\Delta E_g/d_0 = 0$) эффективное время жизни снижается на порядок по сравнению с временем жизни неосновных дырок в материале τ_p . Область градиентов $\Delta E_g/d_0 = 0 \div 20$ эВ/см практически не влияет на величину τ_{eff} . С дальнейшим увеличением градиента происходит резкий рост τ_{eff} . При величине $\Delta E_g/d_0 = 700$ эВ/см и $d_0 = 1$ мкм влиянием поверхностной рекомбинации на τ_{eff} можно пренебречь, поскольку для таких параметров варизонного слоя встроенное электрическое поле является достаточным для эффективного отталкивания ННЗ от поверхности. Таким образом величина градиента ширины запрещенной зоны существенно влияет на τ_{eff} ННЗ.

Экспериментально влияние варизонных слоев на эффективное время жизни подтверждается следующим экспериментом. При химическом травлении варизонного слоя с поверхности структуры время жизни неравновесных носителей (при 77К) уменьшается в несколько раз, как видно на рис.5-3, где приведены экспериментальные температурные зависимости времени жизни.

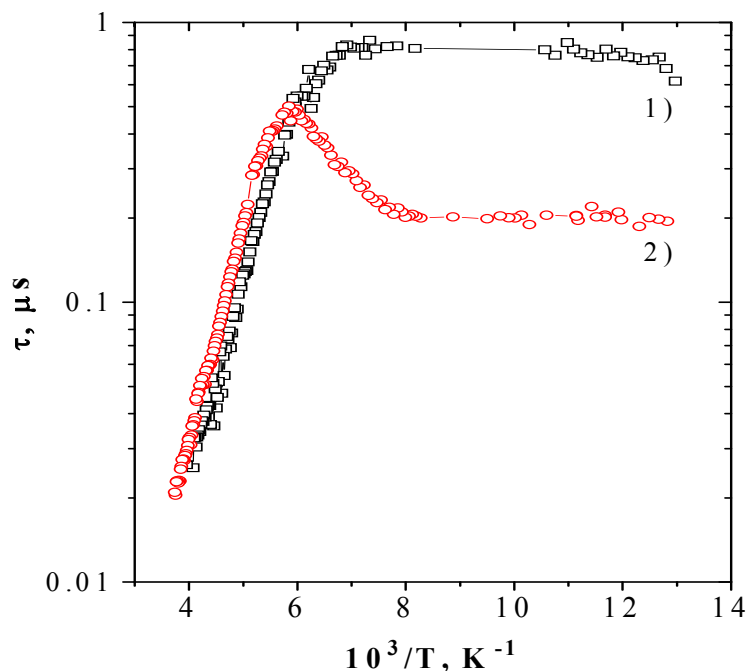


Рис. 5-3. Температурные зависимости времени жизни в пленке КРТ МЛЭ ($x = 0,215$) n-типа: 1) – с варизонными слоями, 2) – после химического травливания поверхностного варизонного слоя.

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

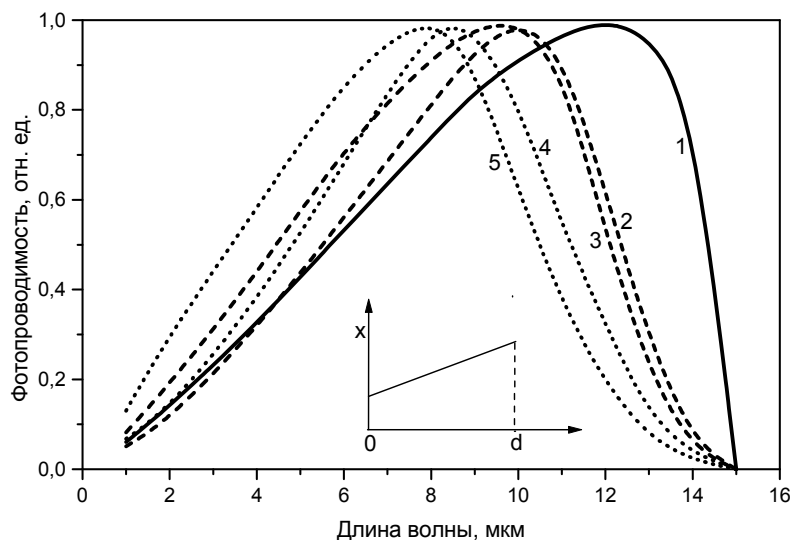


Рис. 5-4. Спектральные зависимости фотопроводимости для структур с различным градиентом состава по толщине рабочего слоя. 1- без градиента, $x = 0,20$; 2 - $x_0 = 0,20$, $x_d = 0,22$; 3 - $x_0 = 0,22$, $x_d = 0,20$; 4 - $x_0 = 0,20$, $x_d = 0,24$; 5 - $x_0 = 0,24$, $x_d = 0,20$. На вставке показан профиль состава по толщине структуры, $d = 10$ мкм.

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

5.2. Температурные зависимости времени жизни неравновесных носителей в структурах КРТ МЛЭ с варизонными слоями

Как было показано выше, варизонные слои на поверхностях раздела в структурах КРТ МЛЭ существенным образом снижают влияние поверхностной рекомбинации на эффективное время жизни неравновесных носителей. Это подтверждается данными работы [129], в которой нами были определены эффективные скорости поверхностной рекомбинации на свободной поверхности и на границе раздела с буферным слоем в структурах КРТ с варизонными слоями и установлено, что при

77К скорость поверхностной рекомбинации не превышает 500 см/с. Таким образом, время жизни неравновесных носителей в структурах КРТ МЛЭ с варизонными слоями преимущественно будет определяться механизмами рекомбинации в объеме полупроводника. Для их изучения были исследованы экспериментально и рассчитаны температурные зависимости времени жизни в структурах n- и p-типа проводимости [130, 131, 132, 133], а также зависимость времени жизни от состава при комнатной температуре. При расчете времени жизни учитывались основные механизмы рекомбинации – Оже рекомбинация, излучательная и рекомбинация на локальных центрах (Шокли-Рида-Холла).

Рекомбинация Шокли-Рида-Холла связана с дефектами материала, дающими состояниями внутри запрещенной зоны, а Оже и излучательная рекомбинация определяются электронной зонной структурой полупроводника. При условии небольшой избыточной концентрации носителей, времена жизни, связанные с этими процессами, могут рассматриваться как независимые и время жизни может быть записано в виде

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (5-13)$$

где τ_A , τ_R и τ_{SRH} – времена жизни обусловленные Оже, излучательной и рекомбинацией Шокли-Рида-Холла, соответственно.

Полагается, что Оже-1 процесс является доминирующим механизмом Оже рекомбинации в КРТ n-типа. Оже-1 процесс заключается в прямой зона-зонной рекомбинации электрона зоны проводимости с тяжелой дырой и возбуждением другого электрона зоны проводимости. Для собственного полупроводника время жизни, определяемое Оже-1 процессом можно представить в виде [53]:

$$\tau_{Al}^j = 3,8 \cdot 10^{-18} \cdot \varepsilon_{\infty}^2 \cdot \frac{m_0}{m_e^*} \cdot (1+\mu)^{\frac{1}{2}} \cdot (1+2 \cdot \mu) \cdot \left(\frac{E_g}{k_b \cdot T} \right)^2 \exp \left(\frac{1+2 \cdot \mu \cdot E_g}{1+\mu \cdot k_b \cdot T} \right) \cdot \left| F_1 F_2 \right|^{-2} \quad (5-14)$$

где μ - отношение эффективных масс электронов и дырок, ε_{∞} - высокочастотная диэлектрическая постоянная, E_g – ширина запрещенной зоны, k_b – постоянная Больцмана, T - температура и $|F_1 F_2|$ - интеграл перекрытия волновых функций.

Для примесного полупроводника время жизни, определяемое Оже-1 процессом можно представить в виде

$$\tau_{A1} = \frac{2 \cdot n_i^2}{(n_0 + p_0) \cdot n_0} \cdot \tau_{A1}^i \quad (5-15)$$

где n_i - собственная концентрация носителей, n_0 и p_0 равновесные концентрации электронов и дырок, соответственно. Требуется вычислить величину $\int F1F2 /$. Обычно величина интеграла перекрытия рассматривается как подгоночный параметр, и определяется при подгонке экспериментальных данных при высокой температуре, когда преобладает собственная проводимость в КРТ n-типа. Различными авторами получено значение величины $\int F1F2 /$ от 0,1 до 0,3.

В работах [55, 134] проведены расчеты времени жизни для КРТ р-типа, определяемого Оже-рекомбинацией. В этом случае, кроме Оже-1 процесса оказывается существенным Оже-7 процесс, который заключается в прямой зона-зонной рекомбинации электрона зоны проводимости с тяжелой дыркой и возбуждением электрона из зоны легких дырок в зону тяжелых дырок. Соответствующее время жизни определяется выражением:

$$\tau_{A7} = \frac{2n_i^2}{(n_0 + p_0)p_0} \tau_{A7}^i \quad (5-15)$$

Отношение $\frac{\tau_{A7}^i}{\tau_{A1}^i} = \gamma$ рассчитывалось в работе [55] как функция состава и

температуры. Для составов $0,16 < x < 0,30$ и для температур между 50 и 300К γ имеет значения от 0,5 до 6. Для $x=0,22$ и $0,30$ установлено, что γ сравнительно независимо от температуры и имеет величину приблизительно 1,5 и 0,5, соответственно. Время жизни, определяемое Оже-рекомбинацией в КРТ р-типа:

$$\tau_A = \frac{\tau_{A1} \tau_{A7}}{\tau_{A1} + \tau_{A7}} \quad (5-16)$$

Соответствие между рассчитанным и экспериментально найденным значением γ для узкозонного КРТ ($x \approx 0,2$) по литературным данным слабое. Различие может составлять до 10 раз [56].

Процесс излучательной рекомбинации включает прямую зона-зонную рекомбинацию электрона зоны проводимости с тяжелой дырой и излучение фотона. Излучательное время жизни как для n-типа так и p-типа материала КРТ определяется выражением:

$$\tau_R = \frac{n_i^2}{G_R \cdot (n_0 + p_0)} \quad (5-17)$$

где G_R – скорость излучательной рекомбинации. В работе [56] для G_R приведено следующее выражение:

$$G_R = n_i^2 5,8 \cdot 10^{-13} \varepsilon_\infty^{1/2} \left(\frac{m_0}{m_c^* + m_v^*} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{m_0}{m_c^*} + \frac{m_0}{m_v^*} \right) \cdot \left(\frac{300}{T} \right)^{3/2} (E_g^2 + 3k_B T E_g + 3,75(k_B T)^2) \quad (5-18)$$

где $m_{c,v}^*$ - эффективные массы носителей заряда.

В случае рекомбинации на центрах Шокли-Рида-Холла (ШРХ), рекомбинация неосновных носителей происходит в два этапа. На первом этапе неосновной носитель захватывается центром ШРХ, на втором этапе захваченный носитель рекомбинирует с основным носителем. Стационарное время жизни избыточных дырок при рекомбинации через уровень ШРХ с энергией E_t ниже дна зоны проводимости может быть выражен как [135]:

$$\tau_p = \frac{\tau_{p0} \cdot (n_0 + n_1) + \tau_{n0} \cdot (p_0 + p_1) + \tau_{p0} \cdot N_t \cdot \left(1 + \frac{p_1}{p_0}\right)^{-1}}{n_0 + p_0 + N_t \cdot \left(1 + \frac{p_0}{p_1}\right)^{-1} \cdot \left(1 + \frac{p_1}{p_0}\right)^{-1}} \quad (5-19)$$

Аналогично, стационарное время жизни избыточных электронов

$$\tau_n = \frac{\tau_{p0} \cdot (n_0 + n_1) + \tau_{n0} \cdot (p_0 + p_1) + \tau_{n0} \cdot N_t \cdot \left(1 + \frac{p_0}{p_1}\right)^{-1}}{n_0 + p_0 + N_t \cdot \left(1 + \frac{p_0}{p_1}\right)^{-1} \cdot \left(1 + \frac{p_1}{p_0}\right)^{-1}} \quad (5-20)$$

где $\tau_{p0} = (V_p \cdot \sigma_p \cdot N_t)^{-1}$ и $\tau_{n0} = (V_n \cdot \sigma_n \cdot N_t)^{-1}$, V_{np} – скорости тепловой генерации, $\sigma_{n,p}$ – поперечные сечения захвата для электронов и дырок, N_t – концентрация центров ШРХ, $n_i = N_c \exp(-E_i/k_B T)$ и $p_i = N_v \exp((-E_g + E_i)/k_B T)$, где N_c и N_v – плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно. Для случая, когда плотность центров ШРХ меньше, чем концентрация носителей, время жизни определяется следующим выражением:

$$\tau_{SRH} = \frac{(n_0 + n_1) \cdot \tau_{p0} + (p_0 + p_1) \cdot \tau_{n0}}{n_0 + p_0} \quad (5-21)$$

Параметры рекомбинации ШРХ ($E_t, N_b, \sigma_n, \sigma_p$) определяются из подгонки температурной зависимости времени жизни. Можно определить энергетическое положение E_t центра ШРХ при условии, что сечения захвата (σV_t) не сильно зависят от температуры. При очень низких температурах $\tau_{p0} = (V_p \sigma_p N_t)^{-1}$ или $\tau_{n0} = (V_n \sigma_n N_t)^{-1}$ могут быть определены независимо. Чтобы полностью охарактеризовать центры рекомбинации ШРХ, необходимы дополнительные измерения с помощью спектроскопии глубоких уровней (DLTS) на диодных или МДП-структурах.

Экспериментально температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей измерялась с помощью бесконтактного СВЧ-метода регистрации спада фотопроводимости на установке «Таурис-Т». Избыточные носители заряда в образце генерировались с помощью импульсов оптического излучения с длиной волны 0,92 мкм от полупроводникового лазера. Освещение производилось со стороны пленки КРТ. Образец размещался на конце волновода в специальном держателе с холодными стенками, для того, чтобы минимизировать попадание на образец теплового фонового излучения. Контроль температуры образца осуществлялся термопарой. Измерения проводились при малых интенсивностях возбуждающего оптического излучения ($\Delta\sigma/\sigma < 10^{-3}$) и излучения СВЧ.

Измерялись образцы структур КРТ МЛЭ с варизонными слоями на границах раздела. Эти слои, как было показано выше, служат для устранения влияния поверхностной рекомбинации.

Для определения величины интеграла перекрытия в формуле (5-14) была получена зависимость времени жизни от состава рабочего слоя КРТ при комнатной температуре – рис.5-5. На рисунке видно, что в области составов $0,20 \div 0,25$ преобладает механизм Оже-рекомбинации, а при больших x начинает сказываться излучательная рекомбинация.

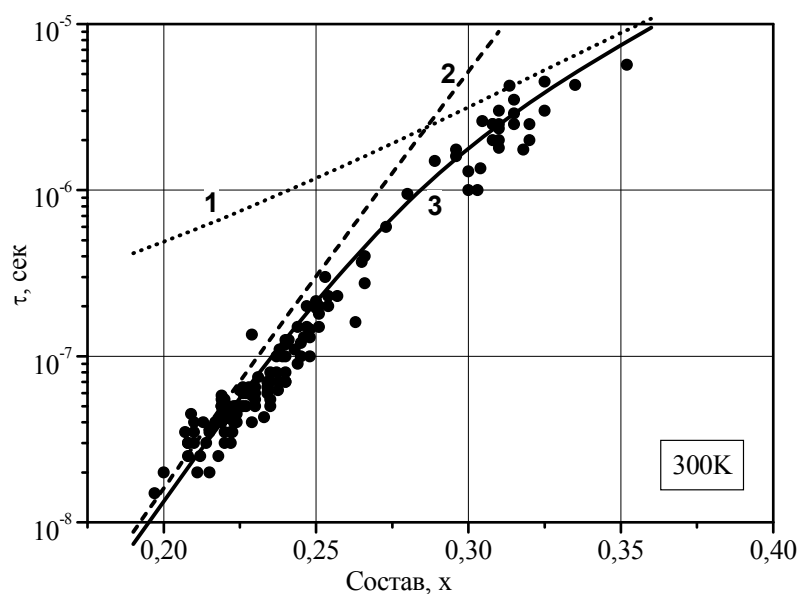


Рис. 5-5. Зависимость времени жизни неравновесных носителей от состава в пленках КРТ МЛЭ при комнатной температуре: 1- расчет для излучательной рекомбинации, 2- расчет для Оже-рекомбинации, 3- результирующее время жизни, точки – экспериментальные значения.

Подгонка экспериментальных данных с учетом этих двух механизмов рекомбинации дает значение интеграла перекрытия $|F_1 F_2|$ равное 0,18 (выражение 5-14). Это значение было использовано в дальнейшем для расчета температурных зависимостей времени жизни.

Измерения времени жизни в образцах n-типа проводимости при температуре 77К дают значения $1 \div 6$ мкс для составов $x = 0,20 \div 0,23$, при концентрации электронов $(1 \div 10) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что сравнимо с лучшими литературными значениями для пленок КРТ, выращенных методом МЛЭ [48] и жидкофазного материала [4] с аналогичными параметрами. Для определения параметров основных механизмов рекомбинации были измерены температурные зависимости времени жизни в области

температур $77 \div 300\text{K}$. Пример такой зависимости для структуры n-типа проводимости с $x = 0,208$ показан на рис.5-6

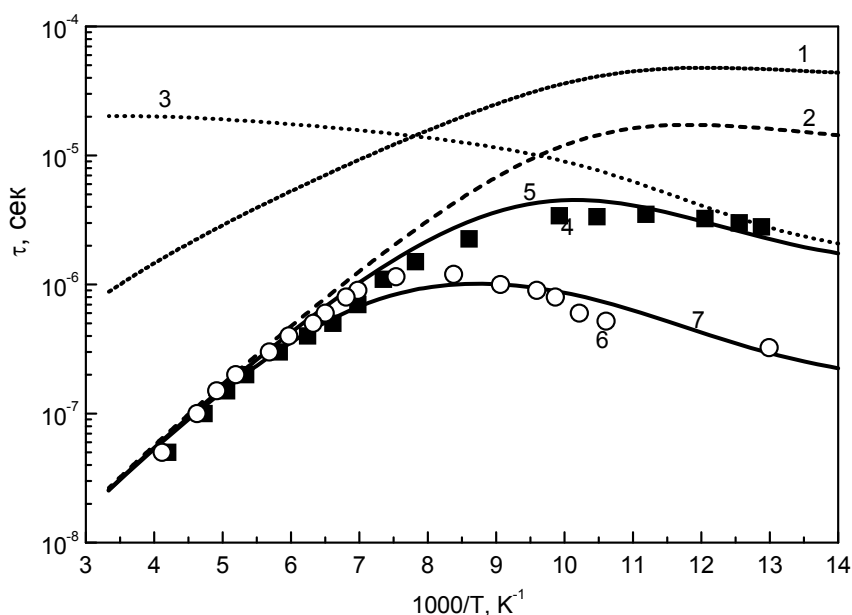


Рис. 5-6. Температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей в структуре КРТ МЛЭ n-типа: 1,2,3-расчет соответственно для излучательной рекомбинации, Оже- и рекомбинации на локальных центрах; 4,6-экспериментальные значения после роста и отжига, соответственно; 5,7-результатирующее расчетное время. Состав $x = 0,208$, $n = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $E_t = 0.055 \text{ эВ}$, $N_t = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для 5, $N_t = 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для 7.

Видно, что в области высоких температур преобладающим является Оже рекомбинация, а в области низких температур, действуют дополнительные механизмы рекомбинации, наиболее вероятным из которых является рекомбинация на центрах ШРХ. Расчет температурной зависимости показывает, что энергия рекомбинационных уровней находится в диапазоне на $55 \div 60 \text{ мэВ}$ выше потолка валентной зоны, а концентрация составляет $\approx 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При отжиге образца (при этом происходит образование вакансий в подрешетке металла в КРТ) время жизни при низких температурах понижается. Экспериментальную зависимость в этом случае можно описать с помощью увеличения при расчете концентрации рекомбинационных центров. Это может свидетельствовать о том, что вакансии в подрешетке ме-

талла либо являются рекомбинационными центрами, либо создают рекомбинационные центры в комплексе с другими дефектами.

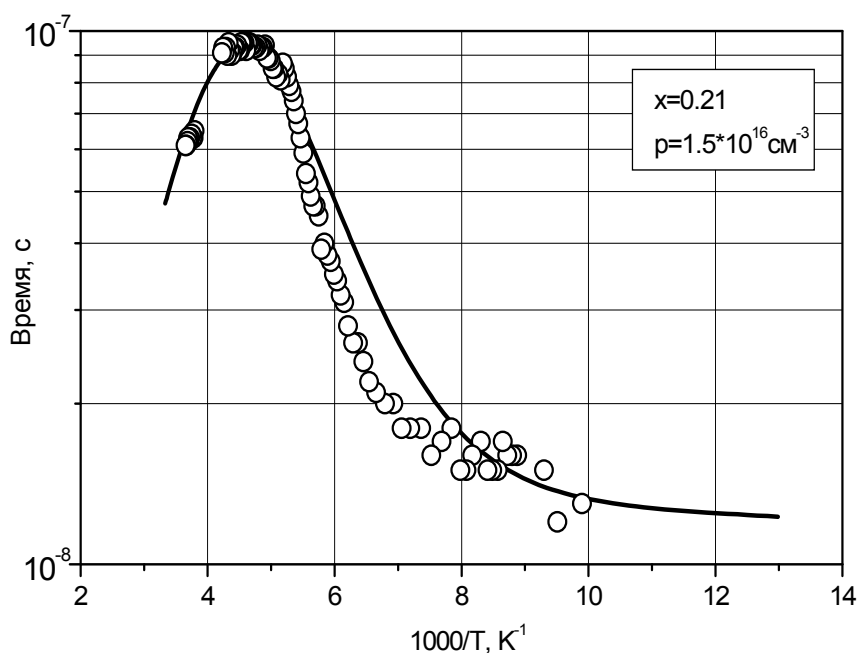


Рис. 5-7. Температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей в пленке КРТ МЛЭ р-типа проводимости: точки – эксперимент, линия – расчет с учетом рекомбинации на локальных центрах, $N_t = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_t = E_v + 0.06 \text{ эВ}$.

Времена жизни в структурах КРТ МЛЭ р-типа проводимости, полученного с помощью введения вакансий при отжиге, имеют низкие значения при 77К, характерные для такого материала КРТ [136]. Помимо СВЧ-метода, время жизни в структурах КРТ МЛЭ р-типа определялось нами также с помощью фотоэлектромагнитного эффекта [137]. Характерные значения для $x \approx 0,22$ составляют $20 \div 30 \text{ нс}$, и с ростом x до $x \approx 0,30$ увеличиваются до $100 \div 150 \text{ нс}$. Температурная зависимость времени жизни для структуры р-типа с $x = 0,21$ приведена на рис.5-7.

Основным механизмом рекомбинации в материале р-типа является рекомбинация на локальных центрах. Расчет показывает, что экспериментальная зависимость наилучшим образом описывается, если энергия рекомбинационных уровней составляет $E_t = E_v + (0,05 \div 0.06) \text{ эВ}$.

5.3. ИК фотоприемники на основе фоторезисторов

Существующая в настоящее время заводская технология изготовления фоторезисторов, в том числе и многоэлементных из объемных монокристаллов КРТ связана с потерями большей части (до 99%) материала в процессе превращения толстой (~ 1 мм) пластины КРТ произвольной формы в тонкий (10÷15 мкм) фоточувствительный слой. Дополнительные потери связаны с возникновением перекосов пластины при приклейке к подложке и в процессе химико–механической полировки. Высокая цена монокристаллов КРТ (до 2 млн. долларов США за 1 кг за рубежом) и большие потери материала при изготовлении фоторезисторов делают их очень дорогими, практически сводя к нулю применение в ряде перспективных гражданских направлений (медицина, сельское хозяйство, контроль энергетических объектов, теплотрасс и др.)

Необходимо отметить, что технология изготовления фоторезисторов из ОМК КРТ ограничивает возможности разработки фоторезисторов, удовлетворяющих требованиям современной тепловизионной техники. Выращивание эпитаксиальных структур КРТ методом МЛЭ открывает новые возможности перед технологией фоторезисторов.

Для изготовления фоторезисторов использовались эпитаксиальные структуры КРТ МЛЭ на подложках GaAs с буферным слоем CdZnTe толщиной 3÷6 мкм [138]. Состав пленки КРТ на начальной стадии роста более широкозонный, чем в рабочем слое и обычно величина $x \approx 0,30$. Затем состав пленки КРТ плавно изменяется до величины $x = 0,21 \div 0,22$ на толщине 1-2 мкм. Далее выращивается рабочий слой постоянного состава, толщиной 5÷7 мкм. Завершается процесс выращиванием слоя переменного состава толщиной 0.5÷1 мкм с повышением x до значения $\approx 0,30$. Измерение состава пленки КРТ в процессе роста проводится с помощью лазерного эллипсометра [139]. Варизонные слои на границах рабочего слоя служат для снижения влияния поверхностной рекомбинации носителей заряда. Электрофизические свойства ЭС КРТ, полученных методом МЛЭ, не уступают свойствам объемных монокристаллов КРТ и находятся в пределах: концентрация носителей заряда $n_{77} = (1,5 \div 6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; подвижность $\mu_{77} = (0,8 \div 1,5) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; время жизни неравновесных носителей $\tau_{77} = 1 \div 2 \text{ нс}$.

На основе таких ЭС КРТ по заводской технологии были изготовлены 128-элементные линейки фоторезисторов [140]. В технологии изготовления фоточувствительных элементов (ФЧЭ) из ЭС КРТ был исключен ряд трудоемких процессов, характерных для ОМК КРТ, что ускоряет и упрощает процесс изготовления ФЧЭ. После фотолитографии проводится направленное ионное травление слоя КРТ для разделения на ФЧЭ с незначительным углублением в буферный слой CdZnTe. Затем на ФЧЭ наносится защитное покрытие. В качестве конструкции фотоприемного модуля использовался типовой вариант, освоенный в серийном производстве, прошедший многократные испытания на полное соответствие требованиям при промышленном производстве. Фотоприемный модуль представляет собой металло-стеклянный вакуумный сосуд с двойными стенками, рассчитанный на охлаждение криогенной машиной.

Спектральные характеристики фоточувствительности элементов 128 элементной линейки имели максимум на длине волны 10,5 мкм. Вольтамперные характеристики ФЧЭ были омичными при смещениях до 0,8 В, что указывает на хорошее качество контактов. Распределение спектральной плотности шума ФЧЭ таково, что на частотах выше 2000÷3000 Гц наблюдается генерационно-рекомбинационный шум, а при меньших частотах 1/f шум.

Гистограммы распределения обнаружительной способности (рис.5-8) и вольтваттной чувствительности по элементам 128 элементной линейки показывают высокую однородность.

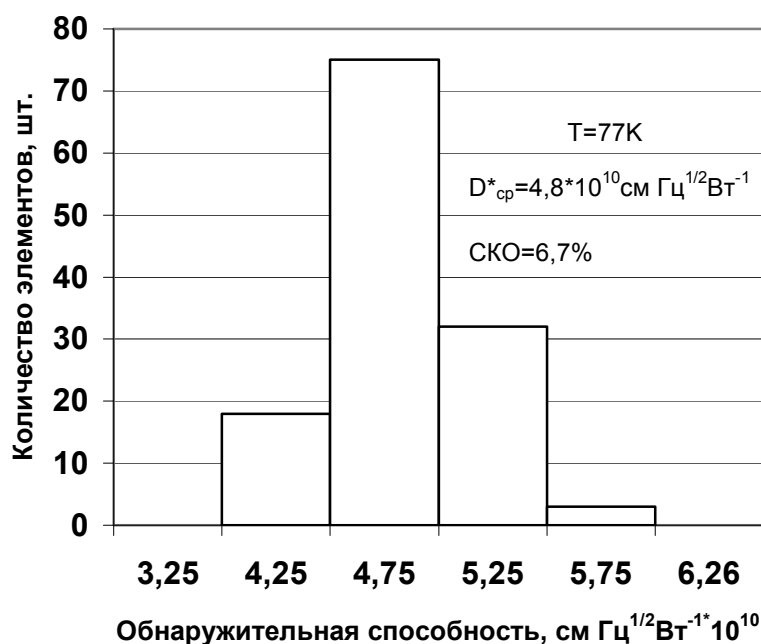


Рис. 5-8. Гистограмма распределения обнаружительной способности фоторезисторов 128-элементной линейки.

Обнаружительная способность составляет $D^*_{\lambda_{\max}} = (4 \div 6) \cdot 10^{10} \text{ см}^2 \text{ Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ и вольтваттная чувствительность $S^u_{(\lambda_{\max})} = (6 \div 9) \cdot 10^4 \text{ В/Вт}$, что близко к предельным характеристикам. Длительные испытания (в течении 12 месяцев) не выявили отклонений параметров от первоначальных.

Таким образом, продемонстрирована возможность использования ЭС КРТ МЛЭ в разработке и производстве высококачественных многоэлементных фотоприемников на основе фоторезисторов с чувствительностью в области длин волн $8 \div 12 \text{ мкм}$ по заводской технологии.

В тепловидении для многих задач в гражданских областях не требуются предельные параметры инфракрасных ФП. Производство тепловизионного оборудования для гражданского применения (контроль температур в промышленности, контроль утечек тепла в зданиях, контроль линий электропередач, трубопроводов, медицина и т.п.) базируется в основном на использовании одиночных фотоприемников (ФП), охлаждаемых жидким азотом. Это связано с тем, что одиночные ФП позволяют обеспечить необходимое соотношение между температурным разре-

нием, пространственным разрешением и быстродействием при невысокой стоимости.

Однако не везде имеется возможность использования жидкого азота (например, переносной тепловизор, системы технологического контроля, доступ в которые затруднен или вообще невозможен в рабочем режиме и другие). В этом случае необходимо использовать неохлаждаемые или охлаждаемые с помощью термоэлектрических холодильников ФП. При температурах, получаемых с помощью термоэлектрических Пельтье-холодильников ($\sim 200\text{K}$) наиболее подходящими являются ФП на основе КРТ. Теоретическому и экспериментальному изучению высокотемпературных ФП на основе КРТ посвящено большое количество работ. Особенностями применения тепловизоров для гражданских применений являются небольшое расстояние до объекта (десятки метров) и температура объекта $20\div 60^\circ\text{C}$. Проведенный нами анализ практически достижимых параметров ФП на основе КРТ в зависимости от длинноволновой границы показал, что в этом случае лучшие параметры могут обеспечить фоторезисторы (ФР) с длинноволновой границей $6\div 7$ мкм [141]. Для более горячих объектов могут быть применены ФП на основе диодов с длинноволновой границей в районе 4 мкм.

Методом МЛЭ были выращены структуры КРТ с заданным составом рабочего слоя, а с помощью отжига в нем получена оптимальная концентрация носителей, обеспечивающая максимальную чувствительность ФР при рабочих температурах $200\div 220\text{K}$. ФР представляет собой меза-структуру, изготовленную на основе гетероструктуры КРТ, выращенной методом МЛЭ на подложке арсенида галлия. На поверхности пленки и на границе с буферным слоем выращивались широкозонные слои с $x = 0,30\div 0,50$ и толщиной $0,5\div 1,5$ мкм для уменьшения влияния поверхностной рекомбинации и обеспечения долговременной стабильности параметров фоторезисторов.

На основе ФР были изготовлены фотоприемные модули, имеющие длинноволновые границы чувствительности в диапазоне длин волн $5\div 7$ мкм. Пороговые мощности этих модулей в полосе частот $0,1$ Гц \div 60 кГц в максимуме чувствительности составляют $P_{\text{пор}}(\lambda_m=5,9\text{мкм}) = 1,9\cdot 10^{-10}$ Вт, $P_{\text{пор}}(\lambda_m=6,1\text{мкм}) = 3\cdot 10^{-10}$ Вт и

$P_{\text{пор}}(\lambda_m=6,6\text{мкм}) = 5 \cdot 10^{-10}$ Вт. Такие фотоприемные модули используются в действующих тепловизорах.

Более широко используются фотоприемники на основе р-п переходов. Во многих практических применениях фотоприемных устройств (ФПУ) на основе р-п переходов существенным параметром является последовательное сопротивление R_S . В случае высокочастотного приема R_S совместно с емкостью перехода может являться лимитирующим фактором, определяющим предельную частоту фотоприемника. Более существенна роль R_S в случае гетеродинного приема, когда наряду с частотным ограничением большая величина R_S приводит к сильному изменению рабочей точки (напряжение смещения) р-п перехода из-за протекания больших ($1 \div 10$ мА) токов, так как типичные мощности "гетеродинного" (опорного) пучка достигает единиц милливольт.

Большая величина R_S может быть существенна и для "низкочастотных" матричных и линейчатых фотоприемников. В таких приемниках базовый контакт по технологическим соображениям делается в виде рамки, обрамляющей матрицу или линейку фотоприемников так, что последовательное сопротивление является сопротивлением растекания по базовому слою, и имеет различную величину для центральных и периферийных элементов. Суммарный ток от отдельных р-п переходов, текущий в базовом слое (от всех элементов или части матрицы, что определяется режимом работы мультиплексора) может достигать такой величины, что падение напряжения в базовом слое, обусловленное им, изменяет рабочую точку фоточувствительных элементов. Практически это эквивалентно увеличению фотоэлектрической связи между элементами, а также может давать дополнительный вклад в шумы ФПУ.

Для р-п переходов, изготовленных на эпитаксиальных слоях КРТ р-типа, характерно высокое последовательное сопротивление. Это связано с низкой подвижностью основных носителей (дырок) в базовом слое - $200-600 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, относительно низкой их концентрацией $\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$, оптимальной для изготовления фотодиодов с высокими параметрами, а также малой толщиной слоев КРТ МЛЭ, обычно не более 15 мкм. При геометрических размерах, типичных для матричных или линей-

чатых фотоприемных структур на область чувствительности $8\div 14$ или $3\div 5$ мкм, последовательное сопротивление диодов имеет величину порядка единиц или десятков килоом, соответственно. Было предложено [142] изготавливать планарные n+-p переходы на основе p-слоя рабочего состава, выращенного на узкозонном высокопроводящем слое КРТ. Наличие узкозонного слоя может приводить к уменьшению квантового выхода, по крайней мере вблизи длинноволновой границы, по сравнению с диодами, изготовленными на слоях с обычным профилем состава. Для предотвращения уменьшения квантового выхода был предложен вид профиля состава, показанный на рис 5-9.

Для оценки квантовой эффективности и оптимизации профиля состава было проведено численное моделирование параметров p-n перехода для указанного профиля [142]. Расчет показал, что наличие между узкозонным и рабочим слоями широкозонной варизонной прослойки позволяет сохранить чувствительность и уменьшить последовательное сопротивление базы диодов.

Создание специального профиля в структурах КРТ МЛЭ необходимо для изготовления матриц фотодиодов, работающих в длинноволновой области спектра ($8\div 14$ мкм), так как при этом фотодиоды характеризуются более высокими величинами темнового и, особенно, сигнального токов. Протекание этих токов от всех фоточувствительных элементов матрицы к базовому контакту по базовому слою пленки с характерным сопротивлением $R_S \sim 1\div 5$ кОм, изменяет напряжение смещения на фотодиодах. Для слоев КРТ с профилем, представленным на рис.5-9, сопротивление базового слоя R_S снижается до величин $\sim 1\div 10$ Ом, что практически не влияет на работу фотодиодов в матрице.

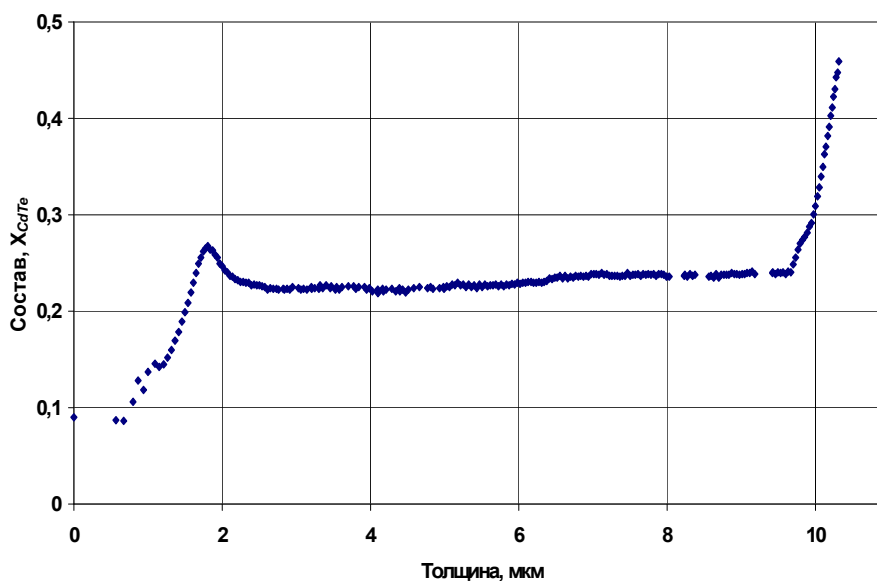


Рис. 5-9. Профиль состава эпитаксиальной структуры CdHgTe с узкозонным слоем на границе с подложкой.

Для изготовления фотодиодов с низким последовательным сопротивлением использовались гетероэпитаксиальные слои КРТ на подложке (130) GaAs с буферным слоем CdZnTe, выращенные методом МЛЭ. Фотодиоды были изготовлены методом низкотемпературной (температура всех процессов не более 100°C) планарной технологии. Формирование n-p переходов различной площади $(7,8 \div 75) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$ производилось методом ионной имплантации бора. В качестве омического контакта к n^+ -слою использовался индий. Для диода, имеющего площадь $7,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$ и длинноволновую границу fotocувствительности 9,1 мкм получены следующие параметры. $R_0A = 101,4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, ампер-ваттная чувствительность $S_{i\lambda=7\text{мкм}} = 3,5 \text{ А/Вт}$, $D^*(\lambda_m=7\text{мкм}, f_0=1000, \Delta f=1) = 6,5 \cdot 10^{11} \text{ смГц}^{1/2}/\text{Вт}$. Без фоновой подсветки частота отсечки низкочастотного шума f_0 при смещениях до 20 мВ ниже 400 Гц и увеличивается до 1 кГц при смещениях до 100 мВ, с фоновой подсветкой f_0 уменьшается. Последовательное сопротивление не превышает 10 Ом.

Таким образом, предложен способ изготовления планарных n^+ -p фотодиодов на основе p-слоя КРТ, выращенного на узкозонном высокопроводящем слое КРТ. Изготовлены фотодиоды с длинноволновой границей fotocувствительности в об-

ласти $8 \div 12$ мкм с высокими параметрами, которые имеют последовательное сопротивление несколько единиц Ом.

Проведенные исследования позволили оптимизировать параметры выращиваемых структур КРТ МЛЭ и изготовить на их основе матричные фотодиодные приемники размерностью 128×128 элементов [143]. Проводимость р-типа получали введением вакансий в подрешетку металла при температуре отжига $\approx 230^\circ\text{C}$ в течение ≈ 20 часов. Концентрация дырок p и подвижность μ_p в объеме пленки при $T = 77\text{K}$ равны $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $320 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (для образца с $\lambda_c = 6,0$ мкм), и $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $300 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (для образца с $\lambda_c = 8,7$ мкм), соответственно.

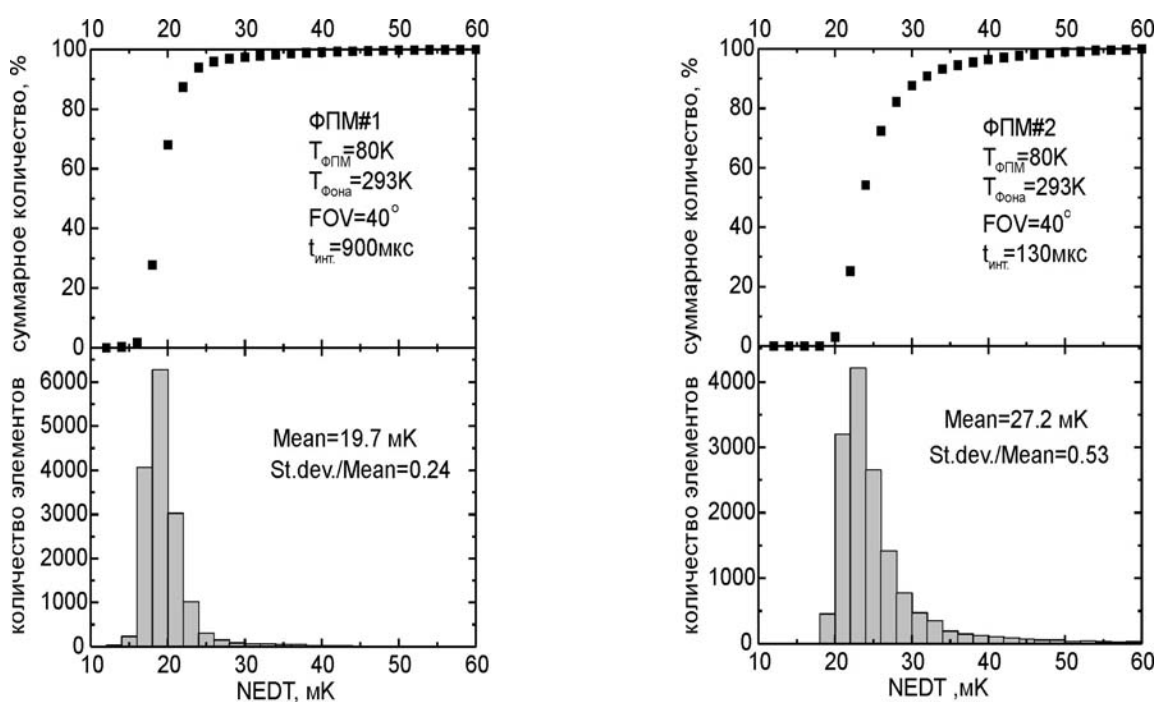


Рис. 5-10. Гистограммы распределения эквивалентной шуму разности температур (NEDT) для двух матричных фотоприемных модулей, размерностью 128×128 элементов: а) - $\lambda_c = 6,0$ мкм и б) - $\lambda_c = 8,7$ мкм.

С целью уменьшения влияния поверхности на рекомбинационные процессы выращивались варизонные слои с повышением x к поверхности. На полученных структурах КРТ р-типа были изготовлены матричные фотоприемники размерностью 128×128 элементов с шагом фоточувствительных элементов 50 мкм. Фотодиоды сформированы ионной имплантацией бора. Площадь n-p переходов составляла 17×17 мкм. Средние величины произведения R_0A элементов матричных фото-

приемников для среднего и дальнего спектральных диапазонов равны 6×10^3 и $22 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, соответственно.

Определение фотоэлектрических параметров фотоприемных модулей проводилось при рабочей температуре $78 \div 80 \text{ К}$ и температуре фона 293 К . Фоновый поток ограничивался охлаждаемой диафрагмой и составлял в диапазоне fotocувствительности $4,43 \cdot 10^{15}$ и $2,97 \cdot 10^{16}$ фотонов/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ для первого ($\lambda_c = 6,0 \text{ мкм}$) и второго ($\lambda_c = 8,7 \text{ мкм}$) модулей, соответственно. Гистограммы распределения эквивалентной шуму разности температур для исследуемых модулей представлены на рисунке 5-10.

Выводы к главе 5

1. Наличие встроенных электрических полей, обусловленных градиентом ширины запрещенной зоны в варизонных слоях на границах пленки КРТ МЛЭ, приводит к существенному снижению влияния поверхностной рекомбинации на эффективное время жизни неравновесных носителей, и при толщине варизонных слоев $> 0,1 \text{ мкм}$ с градиентом ширины запрещенной зоны $> 0,07 \text{ эВ/мкм}$ (градиентом состава $\Delta x / \Delta h > 0,05 \text{ мкм}^{-1}$) влиянием поверхностной рекомбинации можно пренебречь. Градиент состава по толщине рабочего слоя структуры КРТ приводит к более пологому характеру зависимости fotocувствительности от длины волны в длинноволновой области, и максимум чувствительности сдвигается в коротковолновую область. Это позволяет по виду экспериментальной спектральной характеристики fotocувствительности судить о степени однородности состава по толщине пленки КРТ.

2. Сравнение с расчетом экспериментальных температурных зависимостей времени жизни неравновесных носителей заряда в эпитаксиальных структурах КРТ, выращенных методом МЛЭ, n-типа (нелегированных) и p-типа (полученного введением вакансий в подрешетку металла) в области температур $77-300 \text{ К}$ и в диапазоне составов $x = 0,20 \div 0,30$ показало следующее. В области температур, соответствующих собственной проводимости, время жизни носителей заряда для структур с $x = 0,20 \div 0,23$ определяется механизмом Оже-рекомбинации, а для структур с $x >$

0,23 совместным действием механизмов Оже- и излучательной рекомбинации. Для структур с $x \approx 0,22$ в области температур, соответствующих примесной проводимости, время жизни носителей заряда в структурах n-типа определяется совместным действием механизмов Оже-рекомбинации и рекомбинации на локальных центрах, а в структурах p-типа проводимости - рекомбинацией на локальных центрах с энергией рекомбинационных уровней 50÷60 мэВ от потолка валентной зоны.

3. Полученные результаты показывают, что варизонные слои на границах рабочего слоя структуры КРТ МЛЭ позволяют получить высокое время жизни неравновесных носителей в структурах n-типа проводимости (1÷6 мкс для $x = 0,20 \div 0,23$ при 77К). При низкой концентрации носителей такие структуры могут быть успешно использованы для изготовления высокочувствительных фотопроводящих приемников ИК излучения.

4. Разработан фотоприемный модуль на основе одиночного фоторезистора, работающий при охлаждении термоэлектрическим холодильником, и предназначенный для тепловизора. Модуль имеет высокие фотоэлектрические характеристики в спектральном диапазоне 3÷5 мкм и используется в действующих тепловизорах.

5. Продемонстрирована возможность использования эпитаксиальных структур КРТ МЛЭ в разработке и производстве высококачественных многоэлементных фотоприемников на основе фоторезисторов с чувствительностью в области длин волн 8÷12 микрон по заводской технологии.

6. Для изготовления фотодиодов с низким последовательным сопротивлением предложен способ изготовления планарных n^+ -р фотодиодов на основе р-слоя КРТ, выращенного на узкозонном высокопроводящем слое КРТ. Изготовлены фотодиоды с длинноволновой границей fotocувствительности в области 8-12 мкм с высокими параметрами, которые имеют последовательное сопротивление несколько единиц Ом. Изготовлены матричные фотоприемные модули, размерностью 128×128 элементов, для среднего и дальнего ИК диапазонов с высокими параметрами.

Основные результаты и выводы

1. Разработана методика получения пленок КРТ с помощью осаждения HgTe на подложках CdTe из паровой фазы и последующей взаимодиффузии. Методика позволяет получать на подложках произвольной ориентации пленки КРТ с градиентом состава по толщине не более $\Delta x/\Delta h = 0,001 \div 0,002 \text{ мкм}^{-1}$ в рабочем слое, которые пригодны для изготовления ИК фотодиодов на длины волн до 8,5 мкм.

2. Установлено, что пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ составов $x = 0,20 \div 0,30$, выращенные методом МЛЭ на подложках GaAs (013) и CdTe (013), имеют n-тип проводимости независимо от материала подложки, а величина концентрации электронов проводимости определяется температурой выращивания и составом пленки. Рассчитанные значения равновесных концентраций донорных примесей и антиструктурного теллура не превышают 10^{11} см^{-3} , что существенно ниже наблюдаемой концентрации электронов проводимости в пленках КРТ МЛЭ ($10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

3. Предложена модель неравновесного встраивания антиструктурного теллура в КРТ в процессе МЛЭ. Наблюдаемое экспериментально снижение концентрации электронов проводимости в пленках КРТ МЛЭ с повышением температуры выращивания и с повышением содержания CdTe согласуется с расчетами неравновесного встраивания антиструктурного теллура. Полученные результаты позволяют предположить, что вероятным дефектом донорного типа в пленках КРТ МЛЭ является антиструктурный теллур.

4. Рассчитана равновесная концентрация вакансий в подрешетке металла в КРТ во всем диапазоне составов в зависимости от температуры. Установлено повышение равновесной концентрации вакансий с температурой и снижение концентрации при увеличении содержания теллурида кадмия в твердом растворе. Экспериментально исследовано введение вакансий в подрешетку металла пленок КРТ МЛЭ ($x = 0,20 \div 0,30$) при температурах отжига $180 \div 400^\circ\text{C}$ и установлено соответствие экспериментальных данных результатам расчета.

5. Проведен анализ зависимости коэффициента Холла и проводимости в эпитаксиальных пленках КРТ от концентрации электронов и дырок для однородных образцов и образцов, имеющих слои с разным типом проводимости. Применение измерений коэффициента Холла и проводимости при освещении структур КРТ позволило определить значения подвижности и концентрации электронов в образцах со смешанной проводимостью и оценить однородность электрических свойств эпитаксиальной структуры КРТ по толщине.

6. Определен вклад основных механизмов рекомбинации в эффективное время жизни неравновесных носителей заряда в эпитаксиальных структурах КРТ МЛЭ в диапазоне температур 77-300К. Показано, что в области температур, соответствующих собственной проводимости, время жизни носителей заряда для структур с $x = 0,20 \div 0,23$ определяется механизмом Оже-рекомбинации, а для структур с $0,23 < x < 0,30$ совместным действием механизмов Оже- и излучательной рекомбинации. В области температур, соответствующих примесной проводимости, в структурах с $x \approx 0,21$ n-типа время жизни носителей заряда определяется совместным действием механизмов Оже-рекомбинации и рекомбинации на локальных центрах, а в структурах p-типа - рекомбинацией на локальных центрах с энергией рекомбинационных уровней $50 \div 60$ мэВ от потолка валентной зоны.

7. Проведен анализ влияния градиентов состава в пленках КРТ на время жизни неравновесных носителей заряда и спектральные характеристики. Показано, что наличие встроенных электрических полей, обусловленных градиентом ширины запрещенной зоны в варизонных слоях на границах пленки КРТ МЛЭ, приводит к существенному снижению влияния поверхностной рекомбинации на эффективное время жизни неравновесных носителей. При толщине варизонных слоев $> 0,1$ мкм с градиентом ширины запрещенной зоны $> 0,07$ эВ/мкм (градиентом состава $\Delta x/\Delta h > 0,05$ мкм⁻¹) влиянием поверхностной рекомбинации можно пренебречь.

8. На основе структур КРТ МЛЭ n- и p-типа проводимости с варизонными слоями изготовлены высокочувствительные матричные ИК-фотоприемники на диапазоны длин волн $3\div 5$ и $8\div 12$ мкм, что подтверждает высокие фотоэлектрические параметры структур КРТ МЛЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kinch M.A. Fundamental physics of infrared detector materials. - Journal of Electronic Materials, 2000, v.29, №6, p.809-817
2. Nguyen Duy T. and Lorans D. Highlights of recent results on HgCdTe thin film photoconductors. - Semicond. Sci. Technol., 1991, v.6, №12, p.C93-C95.
3. Kinch M.A., Borello S.R. and Simmons A. 0.1 eV HgCdTe photoconductive detector performance. - Infrared Phys., 1977, v.17, p.127-132.
4. Astles G., Shaw N. and Blackmore G. Techniques for improving the control of properties of liquid phase epitaxial (CdHg)Te. - Semicond. Sci. Technol., 1993, v.8, №1S, p.S211-S215.
5. Zhijun X. and Wenqing F. Optimization of SPRITE detectors. - Infrared Phys., 1990, v.30, №6, p.489-497.
6. Djuric Z., Piotrowski J., Djinovic Z. Ambient temperature HgCdTe photoconductor can achieve detectivity higher than $1 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ at 10.6 μm . - Electronics Letters, 1988, v.24, №25, p.1590-1591.
7. Piotrowski J., Niedziela T. and W. Galus. High-temperature long-wavelength photoconductors.- Semicond. Sci. Technol., 1990, v.5, №3S, p.S53-S56.
8. Rogalski A., Piotrowski J. Intrinsic Infrared Detectors. - In "Progress in quantum electronics", 1988, v.12, №2/3, (p.87-289) p.272-277.
9. Rogalski A. Analysis of the R_0A product in n^+p $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ photodiodes. - Infrared Phys., 1988, v.28, №6, p.139-143.
10. Rogalski A., Jozwikowska A., Jozwikowski K. and Rutkowski J. Performance of p^+n HgCdTe photodiodes. - Infrared Phys., 1992, v.33, №6, p.463-469.
11. Destefanis G.L. Electrical Doping of HgCdTe by ion implantation and heat treatment. - J. Cryst. Growth, 1988, v.86, p.700-721.

12. Pitcher P.G., Hemment P.L.F., Davis Q.V. Formation of shallow photodiodes by implantation of boron into mercury cadmium telluride. - *Electronics Letters*, 1982, v.18, №25, p.1090-1092.
13. Anderson W.W. Tunnel contribution to $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ p-n junction diode characteristics. - *Infrared Phys.*, 1980, v.20, p.353-361.
14. Balcerak R and Brown L. Mercury cadmium telluride material requirements for infrared systems. - *J. Vac. Sci. Technol. (B)*, 1992, v.10, p.1353-1359.
15. Jones C.L., Quelch M.J.T., Capper P., and Gosney J.J. Effect of annealing on the electrical properties of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. - *J. Appl. Phys.*, 1982, v.53, №12, p.9080-9092.
16. Yang J. and Tang D. The defects in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ annealed at High temperature. - *J. Cryst. Growth*, 1985, v.72, p.275-279.
17. Vydyanath H.R. Lattice defects in semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys. - *Solid-state Sci. and Technol.*, 1981, v.128, №12, p.2609-2629.
18. Capper P., Maxey C.D., Jones C.L., Gower J.E., Keefe E.S., and Shaw D.W. Low temperature thermal annealing effects in bulk and epitaxial $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$. - *J. Electronic Mater.*, 1999, v. 28, № 6, p.637-648.
19. Capper P., Roberts J.A., Kenworthy I., Jones C.L., Gosney J.J.G., Ard C.K., Coates W.G. Influence of stoichiometry on the electrical activity of impurities in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. - *J. Appl. Phys.*, 1988, v.64, №11, p.6227-6233.
20. Dingrong Q., Wenguo T., Jie S., Junhao C., and Guozhen Z. Infrared absorption in In-doped degenerate $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. - *Solid State Communic.*, 1985, v.56, №4, p.813-816.
21. Margalit S., Nemirovsky Y., and Rotstein I. Electrical properties of ion-implanted layers in $\text{Hg}_{0.79}\text{Cd}_{0.21}\text{Te}$. - *J. Appl. Phys.*, 1979, v.50, №10, p.6386-6389.
22. Tranchart J.C., Latorre B., Foucher C., le Gouge Y. LPE growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ on $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ substrates. - *J. Cryst. Growth*, 1985, v.72, №1-2, p.468-473.

-
23. Brice J.C., Capper P., Easton B.C., Page J.L. and Whiffin P.A.C. Growth and characterisation of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ grown by LPE using a novel sliding boat. - *Semicond. Sci. Technol.*, 1987, v.2, №11, p.710-715.
 24. Hoke W.E. and Lemonias P. Metalorganic growth of CdTe and HgCdTe epitaxial films at a reduced substrate temperature using diisopropyltelluride. - *J. Appl. Phys. Lett.*, 1985, v.46, №2, p.398-400.
 25. Capper P. A review of impurity behavior in bulk and epitaxial $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. - *J. Vac. Sci. Technol. (B)*, 1991, v.9, №3, p.1667-1681.
 26. Arias J.M., Shin S.H., Pasko J.G., DeWames R.E., and Gertner E.R. Long and middle wavelength infrared photodiodes fabricated with $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown by molecular-beam epitaxy. - *J. Appl. Phys.*, 1989, v.65, №4, p.1747-1753.
 27. Boukerche M., Wiyewarnasuriya P.S., Sivananthan S., Sou I.K., Kim Y.J., Mahavadi K.K., and Faurie P. J. The doping of mercury cadmium telluride growth by molecular beam epitaxy. - *Vac. Sci. Technol. (A)*, 1988, v.6, p.2830-2835.
 28. He L., Yang J.R., Wang S.L., Guo S.P., Yu M.F., Chen X.Q., Fang W.Z., Qiao Y.M., Zhang Q.Y., Ding R.J., and Xin T.L. A study of MBE and thermal annealing of p-type long wavelength HgCdTe. - *J. Cryst. Growth*, 1997, v.175/176, p.677-681.
 29. Rajavel R.D., Jamba D.M., Wu O.K., Jensen J.E., Wilson J.A., Patten E.A., Kosai K., Goetz P., Chapman G.R., and Radford W.A. High performance HgCdTe two-color infrared detectors grown by molecular beam epitaxy. - *J. Cryst. Growth*, 1997, v.175/176, p.653-657.
 30. DeLyon T.J., Jensen J.E., Gorwitz M.D., Cockrum C.A., Johnson S.M, and Venzor G.M. MBE growth of HgCdTe on silicon substrates for large-area infrared plane arrays: a rewiew of recent progress. - *J. Electr. Mater.*, 1999, v.28, №6, p.705-711.
 31. Grein C.H., Garland J.W., Sivananthan S., Wijewarnasuriya P.S., Aqariden F., and Fuchs M. Arsenic Incorporation in MBE Grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. - *J. Electronic Mat.*, 1999, v.28, №6, p.789-792.

-
32. Lee T.S., Garland J., Grein C.H., Sumstine M., Jandeska A., Selamet Y., and Sivananthan S. Correlation of arsenic incorporation and its electrical activation in MBE HgCdTe. - J. Electr. Mater., 2000, v.29, №6, p.869-876.
 33. Goschenhofer F., Gerschutz J., Pfeuffer-Jeschke A., Hellmig R., Becker C.R., and Landwehr G. Investigation of Iodine as a Donor in MBE Grown $Hg_{1-x}Cd_xTe$. - J. Electron. Mater., 1998, v.27, №6, p.532-535.
 34. Chen A.C., Zandian M., Edwall D.D., De Wames R.E., Wijewarnasuriya P.S., Arias J.M., Sivananthan S., Berding M., and Sher A. MBE growth and characterization of *in situ* arsenic doped HgCdTe. - J. Electron. Mater., 1998, v.27, №6, p.595-599.
 35. Wijewarnasuriya P.S., Boukerche M., and Faurie J.P. High-quality p-type HgCdTe grown by molecular beam epitaxy. - J. Appl. Phys., 1990, v.67, №2, p.859-862.
 36. Chen M.C. The temperature dependence of the anomalous Hall effects in p-type HgCdTe. - J. Appl. Phys., 1989, v.65, №4, p.1571-1577.
 37. Leslie-Pelecky D.L., Seiler D.G., Loloee M.R., and Littler C.L. New method of characterizing majority and minority carriers in semiconductors. - Appl. Phys. Lett., 1987, v.51, №23, p.1916-1918.
 38. Bartoli F.J, Hoffman C.A., and Meyer J.R. Characterization of impurities in p-type HgCdTe by photo-Hall techniques. - J. Vac. Sci. Technol., 1986, v.A4, №4, p.2047-2050.
 39. Gui Y., Li B., Zheng G., Chang Y., Wang S., He L., and Chu J. Evaluation of densities and mobilities for heavy and light holes in p-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ molecular beam epitaxy films from magnetic-field-dependent Hall data. - J. Appl. Phys., 1998, v.84, №8, p.4327-4331.
 40. Gold M.C., and Nelson D.A. Variable magnetic field Hall effect measurements and analyses of high purity Hg vacancy (p-type) HgCdTe. - J. Vac. Sci. Technol. (A), 1986, v.4, №4, p.2040-2046.

41. Finkman E. Nemirovsky Y. Two-electron conduction in n-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. - *J. Appl. Phys.*, 1982, v.53, №2, p.1052-1058.
42. Reine M.B., Maschhoff K.R., Tobin S.P., Norton P.W., Mroczkowski J.A. and Krueger E.E. The impact of characterization techniques on HgCdTe infrared detector technology. - *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, v.8, №6S, p.788-804.
43. Vurgaftman I., Meyer J.R., Hoffman C.A., Redfern D., Antoszewski J., Faraone L. and Lindemuth J.R. Improved quantitative mobility spectrum analysis for Hall characterization. - *J. Appl. Phys.*, 1998, v.84, №9, p.4966-4973.
44. Nemirovsky Y. and Rosenfeld D. Surface passivation and 1/f noise phenomena in HgCdTe photodiodes. - *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, v.8, №2, p.1159-1159.
45. Zimmermann P.H., Reine M.B., Spignese K., Maschhoff K. and Schirripa J. Surface passivation of HgCdTe photodiodes. - *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, v.8, №2, p.1182-1185.
46. Rogalski A. and Ciupa R. Performance limitation of short wavelength infrared InGaAs and HgCdTe Photodiodes. - *J. Electron. Mater.*, 1999, v.28, №6, p.630-636.
47. Tennant W.E., Cabelli S., and Spariosu K. Prospects of uncooled HgCdTe detector technology. - *J. Electron. Mater.*, 1999, v.28, №6, p.582-588.
48. Edwall D.D., deWames R.E., MeLevige W.V., Pasko J.G., and Arias J.M. Measurement of minority carrier lifetime in n-type MBE HgCdTe and its dependence on annealing. - *J. Electron. Mater.*, 1999, v.28, №6, p.582-588.
49. Lee D., Briggs R., Norton T., Parker D., Smith F., Tobin S., Welsch J., Case F., McCurdy J., and Mitra P. Automated lifetime monitoring for factory process control. - *J. Electron. Mater.*, 1998, v.27, №6, p.698-703.
50. Sang Dong Yoo and Kae Dal Kwack. Analysis of carrier concentration, lifetime, and electron mobility on p-type HgCdTe. - *J. Appl. Phys.*, 1998, v.83, №5, p.2586-2592.
51. Chen M.C. and Colombo L. Minority-carrier lifetime in indium-doped n-type $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ liquid-phase-epitaxial films. - *J. Appl. Phys.*, 1992, v.72, p.4761-4767.

-
52. Schimert T.R., Tyan J., Barnes S.L., Kenner V.E., and Bouns A.J. Noncontact lifetime characterization technique for LWIR HgCdTe using transient millimeter-wave reflectance. - Proc. SPIE, 1991, v.1484, p.19-25.
 53. Lopes V.C., Syllaios A.J. and Chen M.C. Minority carrier lifetime in mercury cadmium telluride. - Semicond. Sci. Technol., 1993, v.8, №6S, p.824-841.
 54. Petersen P.E. Auger recombination in mercury cadmium telluride. - Semiconductors and Semimetals. Ed. Willardson R.K. and Beer A.C. - New York: Academic, 1981, v.18, p.55-121.
 55. Casselman T.N. Calculation of the Auger lifetime in p -type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. - J. Appl. Phys., 1981, v.52, №2, p.848-854.
 56. Schacham S.E. and Finkman E. Recombination mechanisms in p -type HgCdTe: Freezeout and background flux effects. - J Appl. Phys., 1985, v.57, p.2001-2009.
 57. Bratt P.R. and Casselman T.N. Potential barriers in HgCdTe heterojunctions. - J. Vac. Sci. Technol.(A), 1990, v.3, №2, p.238-244.
 58. Tung T. Infinite-melt vertical liquid-phase epitaxy of HgCdTe from Hg solution: status and prospects. - J. Cryst. Growth, 1988, v.86, p.161-166.
 59. Lacklison D.E., Capper P. Minority carrier lifetime in doped and undoped p -type $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. - Semicond Sci. Technol., 1987, v.2, №1, p.33-43.
 60. Tung T., Kalisher M.H., Stevens A.P., and Herning P.E. Liquid-phase epitaxy of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ from Hg solution: a route to infrared detector structures. - Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1987, v.90, p.321-327.
 61. Fastow R., and Nemirovsky Y. The excess carrier lifetime in vacancy- and impurity-doped HgCdTe. - J. Vac. Sci. Technol.(A), 1990, v.8, №2, p.1245-1251.
 62. Malachowski M.J., Piotrowski J., and Rogalski A. Influence of dislocations on the performance of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ graded gap photoresistors. - Infrared Phys., 1988, v.28, №5, p.279-286.

-
63. Shin S.H., Arias J.M., Zandian M., Pasko J.G. and DeWames R.E. Effect of the dislocation density on minority-carrier lifetime in molecular beam epitaxial HgCdTe. - *Appl. Phys. Lett.*, 1991, v.59, p.2718-2720.
 64. Szilagyai A. and Grimbergen M.N. Misfit and threading dislocations in HgCdTe epitaxy. - *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, v.4, p.2200-2205.
 65. Bartoli F., Allen R., Esterowitz L. and Kruer M. - *J. Appl. Phys.*, 1974, v.45, p. 2150.
 66. Radfort W. A., Shanley J.F. and Doyle O.L. Comparison of optically modulated absorption and photoconductivity decay lifetime measurements on HgCdTe. - *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1985, v.3, p.259-266.
 67. Lopez V.C., Wright W.H., and Syllaois A.J. Characterisation of (Hg,Cd)Te by the photoconductivity decay technique. - *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1990, v.8, №2, p.1167-1171.
 68. Sarusi G., Zemel A., Eger D., Don S., and Shapire Y. Investigation of the bulk and surface electronic properties of HgCdTe epitaxial layers using photoelectromagnetic, Hall, and photoconductivity measurements. - *J. Appl. Phys.*, 1992, v.72, p.2312-2321.
 69. Graft R.D., Carlson F.F., Dinan J.H., Boyd P.R., and Longshore R.E. Surface and interface recombination in thin film HgCdTe. - *J. Vac Sci. Technol. (A)*, 1983, v.1, p.1696-1701.
 70. Woolhouse G.R., Magee T.J., Kawayoshi H.A., Leung C.S and Ormond R.D. Overview of microstructural defect development in interfacial regions of HgCdTe and CdTe layers grown on CdTe and alternate substrates. - *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1985, v.3, p.83-88.
 71. Piotrowsky J., Djuric Z., Galus W., Lovic V., Grudzien M., Dinovic Z. and Nowala Z. Composition and thickness control of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ layers grown by open tube isothermal vapor phase epitaxy. - *J. Cryst. Growth*, 1987, v.83, p.122-126.

-
72. Becla P., Lagowsky J., Gatos H. C. and Ruda H. A modified approach to isothermal growth of ultrahigh quality HgCdTe for infrared applications. - J. Electrochem. Soc., 1981, v.128, №5, p.1171-1173.
73. Djuric Z. and Piotrowsky J. Generalised model of the isothermal vapor phase epitaxy of (Hg,Cd)Te. - Appl. Phys. lett., 1987, v.51, №21, p.1699-1701.
74. Варавин В.С., Сидоров Ю.Г., Ремесник В.Г., Чикичев С.И., Нис И.Е. Приготовление пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ методом паровой эпитаксии HgTe на подложках CdTe с последующей взаимодиффузией. - ФТП, 1994, т.28, с.577.
75. Lee B., Magel L. K., Tang P.F.S., Stewenson D.A., Tregilglas J. H., Goodwin M.W. and Strong H.L. Characterization of isothermal vapor phase epitaxial (Hg,Cd)Te. - J. Vac. Sci. Technol., 1990, v.A8, №2, p.1098-1102.
76. Гнатюк В.А., Власенко А.И., Друзь Б.Л., Лукьяненко В.И., Мозоль П.Е., Сукач А.В. Особенности лазерной обработки эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$. - Неорганические материалы, РАН, 1992, т.28, №12, с.2399-2403.
77. Yoo S.D., and Kwack K.D. Theoretical calculation of electron mobility in HgCdTe. - J. Appl. Phys., 1997, v.81, №2, p.719-725.
78. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып.2, Под ред. Р. Бериша.- Мир, Москва, 1986, 42 с.
79. Протопопов О.Д., Свентицкий А.А. Методологические вопросы послойного анализа многокомпонентных материалов. - Электронная промышленность, 1990, вып.10, с.7-9.
80. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхностей и тонких пленок. - Мир, Москва, 1989, 91с.
81. Varavin V.S., Dvoretzky S.A., Liberman V.I., Mikhailov N.N., Sidorov Yu.G. " Molecular beam epitaxy of high quality $Hg_{1-x}Cd_xTe$ films with control of the composition distribution". - J. Cryst. Growth, 1996, v.159, p.1161-1166.

-
82. Sidorov Yu.G., Varavin V.S., Dvoretzky S.A., Liberman V.I., Mikhailov N.N., Sabinina I.V., Yakushev M.V. Growth of and defect formation in $Cd_xHg_{1-x}Te$ films during molecular-beam epitaxy. 1996, v.20, p.35-44.
83. Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Михайлов, Н.Н., Якушев М.В., Варавин В.С., Анциферов А.П. Молекулярно-лучевая эпитаксия узкозонных соединений $Cd_xHg_{1-x}Te$. Оборудование и технология. - Оптический журнал, 2000, т.67, с.39.
84. Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Васильева Л.Ф. Возможный источник неконтролируемого легирования эпитаксиальных слоев арсенида галлия в газотранспортном методе. - Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. - Наука, Новосибирск, 1975, ч.2.
85. Сидоров Ю.Г., Васильева Л.Ф., Сидорова А.В., Сабина И.В., Дворецкий С.А. Отклонение поведения примесей от равновесного при эпитаксии. - Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. - Наука, Новосибирск, 1977, ч.1, с.272.
86. Weiser K. J. Theoretical calculation of distribution coefficients of impurities in germanium and silicon. heats of solid solution . - Phys. Chem. Sol., 1958, v.7, p.118.
87. Stull D.R., Sinke G.C. Thermodynamic properties of the elements. - Published American Chemical Soc., 1956.
88. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. - Химия, Москва, 1968.
89. Бобылев Б.А., Кравченко А.Ф. Влияние концентрации свободных носителей на упругие постоянные арсенида галлия. - Акуст. ж., 1967, т.13, с.286.
90. Pauling L. The nature of the chemical bond. - 3-rd ed. Ithaca, Cornell University Press, New York, 1960, p.246.
91. Sha Y.-G., Chen K.-T., Fang R., and Brebrick R.F. Gibbs free energy of formation and partial pressure of Hg over Te- saturated $HgTe(c)$ between 385 and 724K - J. of Electrochemical Society, 1989, v.136, p.3837.

-
92. Ching-Hua Su, Pok-Kai Liao, Brebrick R.F. Partial pressure over pseudobinary solid solution $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (s) for $x=0,7$ and $0,95$ and over four Te-rich ternary melts. - J. Electrochem. Soc., 1985, v.132, №4, p.942-950.
 93. Wijewarnasuriya P.S., Faurie J.P., and Sivananthan S. Doping of (211)B mercury cadmium telluride. - J. Cryst. Growth, 1995, v.159, p.1137.
 94. Varavin V.S., Dvoretzky S.A., Liberman V.I., Mikhailov N.N., and Sidorov Yu. G. Molecular beam epitaxy of high quality HgCdTe films with control of the composition distribution. - J. Cryst. Growth, 1996, v.159, p.1161.
 95. Wiyewarnasuriya P.S., Zandian M., Edwall D.D., McLeavige W.V., Chen C.A., Pasko J.G., Hildebrandt G., Chen A.C., Arias J.M., D'Souza A.I., Rujirawat S., and Sivananthan S. MBE p-on-n $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ heterostructure detectors on Silicon substrates. - J. Electr. Mat, 1998, v.27, №6, p.546.
 96. Morgan-Pond C.G., Raghavan R. Structural quality of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$: Equilibrium point defects. - Phys. Rev. B., 1985, v.31, p.6616.
 97. Berding M.A., van Schilfgaarde M., Paxton A.T., and Sher A. Defects in ZnTe, CdTe, and HgTe: Total energy calculations. - J. Vac. Sci. Technol. (A), 1990, v.8, №2, p.1103-1111.
 98. Belas E., Grill R., Franc J., Toth A., Hoschl P., Sitter H., and Moravec P. Determination of the migration energy of Hg interstitials in (HgCd)Te from ion milling experiments. - J. Cryst. Growth, 1996, v.159, p.1117.
 99. Jones C.E., James K., Merz J., Braunstein R., Burd M., Eetemadi M., Hutton S., and Drumheller J. Status of point defects in HgCdTe. - J. Vac. Sci. Technol. (A), 1985, v. 3, p.131-136.
 100. Talochkin B., Varavin, V.S., Dvoretzky S.A., and Sidorov Yu.G. Raman study MBE HgCdTe layers. - Proceeding of the eighth international conference on narrow gap semiconductor, Ed. Chen S.C. et al. - World Scientific, Singapore, 1998, p.38-41.

-
101. Amirtharaj P.M., Dhar N.K., Baars J., and Seelewind H. Investigation of photons in HgCdTe using Raman scattering and far-infrared reflectivity. - *Semicond. Sci. Technol.*, 1990, v.5, №3S, p.S68-S72.
 102. Compaan A., Bowman R.C., and Cooper D.E. Resonance Raman-scattering study of narrow-gap $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. - *Semicond. Sci. Technol.*, 1990, v.5, №3S, p.S73-S77.
 103. Jorke H. Surface segregation of Sb on Si(100) during molecular beam epitaxy growth. - *Surface Science*, 1988, v.193, p.569-572.
 104. Barnett S.A., and Greene J.E. Si molecular beam epitaxy: A model for temperature dependent incorporation probabilities and depth distributions of dopants exhibiting strong surface segregation. - *Surface Sciences*, 1985, v.151, p.67-72.
 105. Сидоров Ю.Г., Сабинаина И.В. Термодинамические свойства вакансий в твердых растворах PbSnTe. - *Журнал физической химии*, 1985, т.59, № 11, с.2717-2722.
 106. Calawa A.R., Harman T.S. Liquidus and solidus of quasi-binary system PbTe-SnTe. - *Trans. Metallurg. Soc., AIME*, 1968, v.242, p.374.
 107. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Пер. с англ.- Мир, Москва, 1977, с.102 (562 с.).
 108. Chern S.S., Vydyanath H.R., and Kröger F.A. The defect structure of CdTe: Hall Data. - *J. Solid State Chemistry*, 1975, v.14, p.33-43.
 109. Brebrick R.F. and Strauss A.J. Partial pressures and Gibbs free energy of formation for congruently subliming CdTe(c). - *Phys. Chem. Sol.*, 1964, v.25, p.1441-1445.
 110. Vydyanath H.R. Lattice defects in semiconducting $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys. 1. Defect structure of undoped and copper doped $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$. - *J. of Electrochemical Society*, 1981, v.128, p.2609-2619.
 111. Yang J., Yu Z., and Tang D. The defects in $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ annealed at high temperature. - *J. of Crystal Growth*, 1985, v.72, p.275-279.

-
112. Физика соединений АПВVI. - Под ред. Георгобиани А.Н., Шейнкмана М.К. – Наука, Москва, 1986, - 320 с.
 113. Artoszewski J., Seymour D.J., and Faraone L. Magneto-Transport Characterization Using Quantitative Mobility-Spectrum Analysis. - J.Electronic Materials, 1995, v.24, p.1255-1261.
 114. Kim J.S., Seiler D.G., Colombo L., and Chen M.C. Electrical characterization of liquid-phase epitaxially grown single-crystal films of mercury cadmium telluride by variable-magnetic-field Hall measurements. - Semicond. Sci. Technol., 1994, v.9, №9, p.1696-1705.
 115. Варавин В.С., Дворецкий С.А., Климов А.Э., Шумский В.Н. Определение характеристик эпитаксиальных пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ путем измерения эффекта Холла при освещении. - Автометрия, 1998, №4, с.59-70.
 116. Petritz R.L. Theory and experiment for measuring the mobility and density for carriers in the space charge region of a semiconductor surface. - Phys.Rev., 1958, v.110, p.1254-1262.
 117. Sidorov Yu.G., Dvoretzky S.A., et. al. Peculiarities of the MBE growth physics and technology of narrow gap II-VI compounds. - Thin Solid Films, 1997, v.307, p.253-257..
 118. Vasilyev V.V., Esaev D.G. et. al. Focal plane arrays based on HgCdTe epitaxial layers MBE-grown on GaAs substrates. - Proceedings SPIE, 1997, v.3061, p.956-960.
 119. Кудинов В.А., Пека Г.П., Смоляр А.Н. Спектральные характеристики варизонных фоторезисторов с нелинейным изменением ширины запрещенной зоны. – УФЖ, 1989, т.34. №5, с.742-747.
 120. Савицкий В.Г., Соколовский Б.С. Фоточувствительность варизонной полупроводниковой пластины с варизонным передним слоем. – ФТП, 1979, т.13, в.7, с.1451-1456.

121. Савицкий В.Г., Соколовский Б.С. Перенос носителей заряда в варизонных структурах на основе КРТ. - Материалы V Всес. Симп. по полупроводникам с узкой запрещенной зоной и полуметаллам, -Львов, 1980, ч.II, с.124-127.
122. Вуль А.Я., Вуль С.П., Лежейко Л.В. и др. Экспериментальное исследование фоточувствительности варизонных структур. – ФТП, 1977, т.11, в.8, с.634-639.
123. Савицкий В.Г., Соколовский Б.С.. Спектральная фоточувствительность тонких варизонных слоев. – ФТП, 1979, т.13, в.7, с.1452-1454.
124. Константинов О.В., Царенков Г.В. Фотопроводимость и эффект Дембера в варизонных полупроводниках. – ФТП, 1976, т.10, в.4, с.720-725.
125. Осинский В.И., Малышев С.А., Рыжков М.П. Накопление неосновных носителей заряда в объеме полупроводника с переменной шириной запрещенной зоны. - ДАН БССР, 1981, т.25, №8, с.707-712.
126. Anderson W.W. Absorption constant of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ and $Hg_{1-x}Cd_xTe$ alloys. - *Infrared Physics*, 1980, v.20, p.363-372.
127. Kinch M.A., Borrello S.R., Breazeale B.H., and Simmons A.. Geometrical enhancement of HgCdTe photoconductive detectors. - *Infrared Physics*, 1977, v.17, p.137-142.
128. Андреев В.А. Рекомбинация неравновесных носителей заряда на контактах в фоторезисторах $Cd_xHg_{1-x}Te$. - *Оптический журнал*, 1996, № 11, с.20-24.
129. Бородовский П.А., Булдыгин А.Ф., Варавин В.С. Определение скорости поверхностной рекомбинации в эпитаксиальных слоях n- $Cd_xHg_{1-x}Te$ из измерений планарного магнитосопротивления и времени релаксации неравновесных носителей заряда. - ФТП, 1998, т.32, №9, с.1076-1078.
130. Buldygin S.A., Buldygin A.F., Varavin V.S., Dvoretzky S.A., Mikhailov N.N., Yakushev M.V., and Sidorov Yu.G.. The excess carrier life times in MCT heterostructures grown by MBE. - *Proceedings of the Eighth International Conference on Narrow Gap Semiconductors*, - Shanghai, China, 1997, 21-24 April, p.12-15.

-
131. Войцеховский А.В., Денисов Ю.А., Коханенко А.П., Варавин В.С., Дворецкий С.А., Либерман В.И., Михайлов Н.Н., Сидоров Ю.Г.. Время жизни носителей заряда в структурах на основе HgCdTe ($x = 0,22$), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. - ФТП, 1997, т.31, вып.7, с.1771-1776.
132. Voitsekhovskii A.V., Kokhanenko A.P., Denisov Y.A., Sidorov Yu.G., Dvoretzky S.A., Varavin V.S., Mikhaylov N.N. Lifetimes of charge carrier in HgCdTe structures, grown by MBE method. - Abstracts of 11 International Conference on Ternary Compound, 8-12 September 1997, Сэлфорд, Англия.
133. Войцеховский А.В., Денисов Ю.А., Коханенко А.П., Варавин В.С., Дворецкий С.А., Либерман В.И., Михайлов Н.Н., Сидоров Ю.Г., Якушев М.В. Особенности спектральных и рекомбинационных характеристик МЛЭ-структур на основе CdHgTe. - Автометрия, 1998, №4, с.47-58.
134. Beattie A.R. Auger recombination in $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ and the effect of background radiation on its measurement. - Semicond. Sci. Technol., 1987, v.2, №5, p.281.
135. Shockley W. and Read W.T. Statistics of the recombinations of holes and electrons. - Phys. Rev., 1952, v.87, №1, p.835-842.
136. Fastow R, and Nemirovsky Y. Transient and steady-state excess carrier lifetimes in *p*-type HgCdTe. - Appl. Phys. Lett., 1989, v.55, №18, p.1882-1884.
137. Studenikin S.A., Protasov D.Yu., Kostyuchenko V.Ya., Varavin V.S.. Characterization of molecular beam epitaxy p - $Cd_xHg_{1-x}Te$ layers using the photoconductive effect in crossed $E \perp B$ field. - Material Science & Engineering, 1997, B44, p. 288-291.
138. Овсяк В.Н., Сусяков А.О., Захарьяш Т.И., Васильев В.В., Студеникин С.А., Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Варавин В.С., Михайлов Н.Н.. Фотосопротивления на основе пленок CdHgTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. - Автометрия, 1996, №4, с. 45-50.

-
139. Varavin V.S., Dvoretzky S.A., Liberman V.I., Mikhaylov N.N., Sidorov Yu.G. The controlled growth of high-quality mercury cadmium telluride. - Thin solid films, 1995, v.267, p.121-125.
140. Северцев В.Н., Сусов Е.В., Варавин В.С., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Чеканова Г.В. 128-элементный охлаждаемый фотоприемник на основе гетероэпитаксиальных структур HgCdTe. - Автометрия, 1998, № 4, с.21-26.
141. Васильев В.В., Варавин В.С., Дворецкий С.А., Захарьяш Т.И., Клименко А.Г., Марчишин И.В., Овсяк В.Н., Сидоров Ю.Г., Сусяков А.О. Фотоприемный модуль для тепловизора. - Автометрия, 1998, №4, с.43-46.
142. Варавин В.С., Васильев В.В., Захарьяш Т.И., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Овсяк В.Н., Осадчий В.М., Сидоров Ю.Г., Сусяков А.О. Фотодиоды с низким последовательным сопротивлением на основе варизонных эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$. - Оптический журнал, 1999, т.66, №12, с.69-72.
143. Sidorov Yu.G., Dvoretzky S.A., Mikhailov N.N., Yakushev M.V., Varavin V.S., Vasiliev V.V., Suslyakov A.O., Ovsyuk V.N. MCT heterostructure designing and growing by MBE for IR devices. - Proceedings SPIE, 2001, v. 4355, p.228-237.