

УДК 621.383.49:621.793.162

Высокостабильные фоторезисторы диапазона 8—12 мкм из ГЭС КРТ МЛЭ

А. В. Филатов, Е. В. Сусов, Н. М. Акимова, В. В. Карпов, В. И. Шаевич

Разработаны фоторезисторы для диапазона спектра 8—12 мкм из гетероэпитаксиальных структур $Cd_xHg_{1-x}Te$, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией. Применение в качестве защитного покрытия поверхности чувствительных элементов собственного анодного окисла обеспечивает вместе с другими методами высокие чувствительность параметров фоторезисторов и их сохраняемость.

PACS: 85.60.Dw

Ключевые слова: гетероэпитаксиальные структуры, кадмий-ртуть-теллур, чувствительность фоторезисторов, стабильность параметров.

Введение

Гетероэпитаксиальные структуры на основе кадмий-ртуть-теллур (КРТ) электронного типа проводимости, получаемые методом молекулярно-лучевой эпитаксией в Институте физики полупроводников СО РАН (ГЭС КРТ МЛЭ), превосходят по однородности состава и размерам образцы объемных монокристаллов КРТ (ОМ КРТ) и практически не уступают им по электрофизическим и фотоэлектрическим параметрам. Использование ГЭС КРТ МЛЭ в изготовлении фоторезисторов исключает трудоемкую (и сопряженную с потерей дорогостоящего материала КРТ) химико-механическую обработку (уменьшение толщины пластин от 1 мм до ~10 мкм) и приклейку химически стойкими и термостойкими клеями образца КРТ к подложке. Образцы ГЭС КРТ МЛЭ уже имеют требуемую (по заказу) толщину рабочего слоя и подложку из GaAs, хорошо проводящую тепло. Рабочий слой КРТ заданного состава имеет снизу и сверху варизонные слои переменного состава, снижающие рекомбинацию носителей на границах раздела.

Главной проблемой применения ГЭС КРТ МЛЭ в производстве фоторезисторов диапазона 8—12 мкм является обеспечение стабильности параметров фотоприемника (ФП) в течение длительного срока их хранения и эксплуатации. Исследования показали, что механизм деградации ГЭС КРТ МЛЭ и ОМ КРТ одинаковый и связан с диффузией собственных дефектов, а также дефектов, образующихся в КРТ под воздействием технологических факторов при изготовлении фоточувствительных элементов (ФЧЭ).

Целью данной работы является разработка методов управления этими процессами для минимизации их влияния на деградацию параметров ФЧЭ, что определяет главное направление совершенствования процессов создания ФП на основе ГЭС КРТ МЛЭ.

Постановка задачи

ФЧЭ многоэлементных фоторезисторов для спектрального диапазона 8—12 мкм изготавливались из образцов ГЭС КРТ МЛЭ электронного типа проводимости [1], произведенных в ИФП СО РАН. Использовались также объемные монокристаллы КРТ электронного типа проводимости. Электрофизические параметры образцов КРТ приведены в таблице.

Основные элементы процесса изготовления ФЧЭ описаны в [2, 3]. Использовалась классическая конструкция ФЧЭ, при которой оптическая длина ФЧЭ равна расстоянию между контактами. Размер фоточувствительной площадки составлял 50×50 мкм при шаге в линейке — 100 мкм. В другом варианте — размеры 35×35 мкм при шаге в линейке — 70 мкм. Контакты были получены электрохимическим осаждением индия с предварительной обработкой поверхности КРТ ионами

Филатов Александр Владимирович, вед. инженер.
Сусов Евгений Васильевич, начальник КБ отдела.
Акимова Наталия Михайловна, вед. инженер-технолог.
Карпов Владимир Владимирович, зам. генерального директора по НИОКР и инновационному развитию — начальник ЦКБ.
Шаевич Владимир Игоревич, главный инженер.
ОАО «Швабе-Фотосистемы».
Россия, 117545, г. Москва, Днепропетровский проезд, 4а.
Тел. 8 (495) 315-73-56. E-mail: co-ckb@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19 марта 2015 г.

© Филатов А. В., Сусов Е. В., Акимова Н. М., Карпов В. В., Шаевич В. И., 2015

аргона [4, 5] на глубину 0,1—0,15 мкм. Контроль глубины травления подконтактных областей и толщины ФЧЭ осуществлялась на профилометре Dektak-150 фирмы VECCO Instruments (США).

На фронтальной поверхности ФЧЭ из образцов ГЭС КРТ МЛЭ использовалась пленка собственного анодного окисла (АО) толщиной 0,07—0,09 мкм. ФЧЭ, изготовленные из объемных монокристаллов КРТ, имели также АО на нижней поверхности. Встроенный положительный заряд в анодном окисле [5] обеспечивает при соответствующей подготовке поверхности КРТ низкую скорость поверхностной рекомбинации носителей и приводит также к некоторому снижению величины темнового сопротивления ФЧЭ из Ом КРТ. Наличие АО на фронтальной поверхности ФЧЭ из ГЭС КРТ МЛЭ не оказывает существенного влияния на фотоэлектрические параметры ФЧЭ из-за наличия варизонного слоя на поверхности ГЭС КРТ МЛЭ.

Выделение ФЧЭ осуществлялось ионным травлением (ИТ) образцов коллимированным пучком ионов аргона при ускоряющем напряжении 1 кэВ в установке SID-I фирмы Secop (Австрия). Оптимальная плотность ионного тока составила $0,20 \pm 0,02$ мА/см². Остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па.

В процессе исследований образцов ФЧЭ при температуре ≈ 80 К контролировались их темновое сопротивление, удельная обнаружительная способность (на частоте 1200 Гц) и вольтовая чувствительность в максимуме спектральной характеристики. Стабильность фотоэлектрических параметров ФЧЭ проверялась методом ускоренного старения путем длительного прогрева фоточувствительного элемента при температуре 70 °С в вакуумном криостате и в газонаполненной осушенным азотом конструкции фотоприемника.

Экспериментальные результаты

Темновое сопротивление всех изготовленных ФЧЭ было значительно ниже значений, которые должны были бы быть получены, исходя из величин электрофизических параметров монокристаллов и геометрических размеров ФЧЭ. В таблице приведены расчетные значения концентрации основных носителей заряда и их подвижности при

$T \approx 80$ К в объеме материала ФЧЭ, полученные из величины темнового сопротивления ФЧЭ, и их исходные значения (по эффекту Холла; холл-фактор принят равным 1). При расчете предполагалось, что дрейфовая подвижность носителей заряда при изготовлении ФЧЭ не изменяется и АО не влияет на темновое сопротивление ФЧЭ.

Как видно из полученных результатов, ионная обработка существенно изменяют электрофизические параметры полупроводникового материала ФЧЭ. Эти результаты позволяют сделать некоторые предположения о структуре точечных дефектов в исходных монокристаллах и объяснить их поведение.

Для анализа изменений электрофизических свойств монокристаллов в ФЧЭ (сопротивления) после воздействия ионного травления использовалась диффузионная модель [6]. При ИТ на поверхности КРТ ФЧЭ формируется источник диффузии междоузельной ртути с высокой неравновесной концентрацией. После релаксации в дефектном слое остаются некомпенсированные вакансии ртути, которые создают в приповерхностном слое проводимость p -типа, а в объеме КРТ — проводимость n^+ -типа.

После выращивания пластины Ом КРТ подвергаются отжигу в парах ртути. Монокристаллические слои ГЭС КРТ МЛЭ выращиваются при температуре 180—200 °С при насыщенном давлении паров теллура и не подвергаются такому отжигу. Концентрация вакансий ртути в ГЭС КРТ МЛЭ n -типа должна быть больше по сравнению с пластинами из Ом КРТ n -типа. С этим же можно связать разные величины концентрации электронов в объеме ФЧЭ, изготовленных с помощью ИТ из Ом КРТ и из ГЭС КРТ МЛЭ (см. таблицу), так как диффузия ртути при ИТ приводит к уменьшению концентрации вакансий ртути. Считая, что концентрация электронов определяется разностью концентраций ионизированных остаточных фоновых донорных примесей и вакансий ртути, можно заключить, что используемые в данной работе образцы ГЭС КРТ МЛЭ имеют более высокую степень компенсации по сравнению с объемными монокристаллами.

Таблица

Расчетные и исходные значения концентрации основных носителей заряда и их подвижности при температуре кипения азота в объеме материала ФЧЭ, изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ и Ом КРТ

Материал	Расчетные значения концентрации в ФЧЭ, n , 10^{15} , см ⁻³	Значения параметров в исходных кристаллах	
		n , 10^{14} см ⁻³	μ , 10^5 см ² В ⁻¹ с ⁻¹
ГЭС КРТ МЛЭ	2,2—2,6	4,5—5,4	0,8—1,1
Ом КРТ	1,1—1,2	2—3	2,2—2,5

На рис. 1 приведены типичные зависимости вольтовой чувствительности и напряжения шума в единичной полосе от напряжения смещения при нагрузке 1000 Ом для серийных фотоприемников «Модуль 32-03» (размер фоточувствительной площадки 50×50 мкм), изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ и из объемного материала КРТ. На рис. 2 приведены типичные зависимости вольтовой чувствительности и напряжения шума в единичной полосе от напряжения смещения при нагрузке 1000 Ом для серийных фотоприемников «Модуль 32-01» (размер фоточувствительной площадки 35×35 мкм), изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ и из объемного материала КРТ.

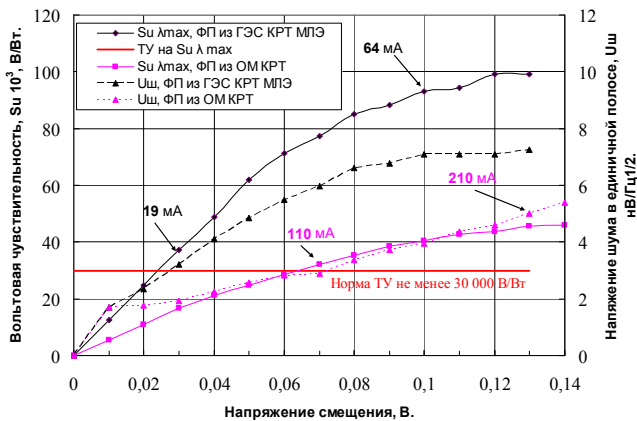


Рис. 1. Типичные зависимости вольтовой чувствительности и напряжения шума в единичной полосе от напряжения смещения при нагрузке 1000 Ом для ФП «Модуль 32-03» ($S = 0,05 \times 0,05$ мм), изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ и ОКРТ

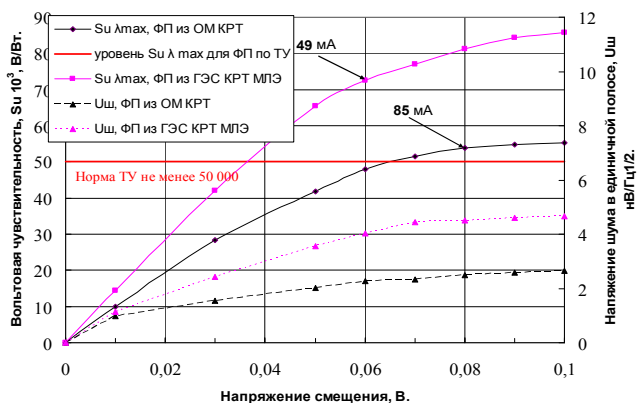


Рис. 2. Типичные зависимости вольтовой чувствительности и напряжения шума в единичной полосе от напряжения смещения при нагрузке 1000 Ом для ФП «Модуль 32-01» ($S = 0,035 \times 0,035$ мм), изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ и ОКРТ

В приведенных на рис. 1 и 2 диапазонах напряжений смещения обеспечивается требование ТУ на ФП по уровню величины удельной обнаружительной способности не менее $4 \cdot 10^{10}$ см $\text{Гц}^{1/2}$ Вт^{-1} для ФП «Модуль 32-03» и не менее $5 \cdot 10^{10}$ см $\text{Гц}^{1/2}$ Вт^{-1}

для ФП «Модуль 32-01». В тоже время по ТУ на ФП рабочее напряжение смещения должно лежать в пределах 0,1—0,3 В. Как видно из сравнения данных, приведенных на рис. 1, использование разработанной методики процесса изготовления фоторезисторов на основе ГЭС КРТ МЛЭ для ФП «Модуль 32-03» позволяет повысить вольтовую чувствительность до $\approx 8 \cdot 10^4$ В/Вт и снизить требования к напряжению шума микросборок предусилителей у заказчика до ≈ 6 нВ $\text{Гц}^{-1/2}$ при рабочих напряжениях смещения более 0,1 В или обеспечить выполнение требования ТУ по минимальной величине вольтовой чувствительности при меньших напряжениях смещения, т. е. при пониженном суммарном токе потребления. Это достигнуто за счет реализации практически нулевой скорости рекомбинации носителей на границах раздела рабочий слой КРТ—варизонные слои КРТ в ГЭС КРТ МЛЭ, оптимальной толщины рабочего слоя КРТ и отсутствия клеевого соединения: рабочий слой КРТ—подложка.

На рис. 3 приведены экспериментальные результаты (точки) и расчетные зависимости (линии) изменения темнового сопротивления от времени прогрева при 70 °С для ФЧЭ, изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ: кривая 1 — для ФЧЭ без АО на фронтальной поверхности, с защитным покрытием из CdTe, ZnSe, YtScO₃ (после 3360 часов прогрева проводился при 85 °С); 2 — для ФЧЭ с АО на фронтальной поверхности и с защитным покрытием из CdTe, ZnSe, YtScO₃; 3 — для ФЧЭ с АО на фронтальной поверхности и с защитным покрытием из CdTe, ZnSe, YtScO₃, подвергнутых дополнительной обработке.

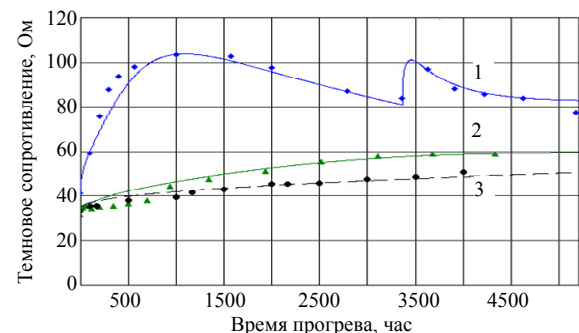


Рис. 3. Экспериментальные результаты и расчетные зависимости (линии) изменения темнового сопротивления от времени прогрева при 70 °С для ФЧЭ, изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ: кривая 1 — для ФЧЭ без АО (после 3360 ч прогрева проводился при 85 °С); 2 — для ФЧЭ с АО на фронтальной поверхности; 3 — для ФЧЭ с АО на фронтальной поверхности с дополнительной ионной обработкой

Теоретические оценки

При расчете зависимости изменения темнового сопротивления ФЧЭ от времени прогрева была

использована модель диффузии заряженных вакансий ртути (дырок) из бесконечно тонкого слоя, расположенного на поверхности фоточувствительной площадки, в объем фоточувствительной площадки фоторезистора. При этом использовалось выражение для распределения концентрации диффундирующего вещества, приведенное Б. И. Болтаксом [7] для тела конечных размеров со связанными границами:

$$p(x,t) = p_0 + \frac{2Q}{l} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp\left(-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \times \sin\left(\frac{(2k+1)\pi x}{l}\right), \quad (1)$$

где в нашем случае $Q = 2Ph$ — количество вакансий ртути (дырок), приходящееся на единицу площади поперечного сечения тонкого слоя (P — концентрация вакансий в слое толщиной h); l — характерный размер фоторезистора в направлении диффузии; $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$ — коэффициент диффузии вакансий ртути; p_0 — равновесная концентрация дырок в объеме фоторезистора; k — число сумм; t — время прогрева.

В случае, когда определяющий вклад в изменение темного сопротивления вносит только тонкий слой с повышенной концентрацией дырок (вакансий ртути), находящийся на верхней поверхности фоточувствительной площадки фоторезистора (кривая 1 на рис. 1), расчет темного сопротивления осуществлялся в соответствии с выражением:

$$R(t) = \frac{l}{ea} \left[\int_0^d \left(\frac{n_i^2 \mu_n}{p(x,t)} + \mu_p p(x,t) \right) dx \right]^{-1}, \quad (2)$$

где l , a и d — длина, ширина и толщина фоторезистора; μ_n , μ_p — дрейфовая подвижность электронов и дырок ($\mu_p = 500 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$); n_i — собственная концентрация носителей ($n_i^2 = 11 \times 10^{26} \text{ см}^{-6}$); e — заряд электрона; при этом в выражении (1) характерный размер фоторезистора в направлении диффузии был равен $2d$.

В том случае, когда определяющий вклад в изменение темного сопротивления вносит тонкий слой с повышенной концентрацией дырок (вакансий ртути), находящийся только на боковых поверхностях фоточувствительной площадки фоторезистора (на поверхности фоточувствительной площадки ФЧЭ создан слой собственного анодного окисла — кривые 2 и 3 на рис. 1), расчет темного сопротивления осуществлялся в соответствии с выражением:

$$R(t) = \frac{l}{ed} \left[\int_0^a \left(\frac{n_i^2 \mu_n}{p(x,t)} + \mu_p p(x,t) \right) dx \right]^{-1}; \quad (3)$$

при этом в выражении (1) характерный размер фоторезистора в направлении диффузии был равен ширине фоторезистора.

Расчет зависимостей темного сопротивления ФЧЭ от времени прогрева выполнялся с помощью программы MathCAD13. Суммирование в выражении (1) производилось при $k = 120$. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных значений темного сопротивления для ФЧЭ, изготовленных из ГЭС КРТ МЛЭ и монокристаллов КРТ, получены при использовании в расчетах по формулам (1)—(3) следующих параметров: концентрация дырок в тонком поверхностном слое $P = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; толщина поверхностного слоя на фронтальной поверхности (поверхность без анодного окисла) $h = 0,1—0,3 \text{ мкм}$; толщина поверхностного слоя на боковых гранях (на фронтальной поверхности имеется анодный окисел) $h = 0,65—0,85 \text{ мкм}$; равновесная концентрация электронов и их дрейфовая подвижность — согласно данным из таблицы. В соответствии с [8], при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии для однократно заряженных вакансий ртути равен $3,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ($E_a = 0,65 \text{ эВ}$), а для двукратно заряженных вакансий ртути — $4,75 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ ($E_a = 0,95 \text{ эВ}$). В расчетах применялись значения $D = (1—9) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ и $E_a = 0,95—0,98 \text{ эВ}$.

В рамках использованной модели объясняется скачок сопротивления при повышении температуры прогрева ФЧЭ с $70 \text{ }^\circ\text{C}$ после 3360 ч до $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 1). Это связано с увеличением коэффициента диффузии с $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ до $7,9 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ ($E_a = 0,98 \text{ эВ}$) и с активацией дополнительной концентрации дырок $P = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в тонком поверхностном слое. Максимум сопротивления можно объяснить переходом большей части объема ФЧЭ в p -тип проводимости.

Как видно из рис. 3, в случае, когда на фронтальной поверхности ФЧЭ образован анодный окисел, главным источником вакансии ртути становятся его боковые стенки. Это приводит к резкому уменьшению темпа роста сопротивления за счет изменения характерного размера в направлении диффузии с $l = d = 4—12 \text{ мкм}$ до $l = a = 50 \text{ мкм}$. Таким образом, наличие пленки собственного анодного окисла на фронтальной поверхности ФЧЭ повышает стабильность темного сопротивления ФЧЭ, так как устраняет воздействие ионов на поверхность КРТ.

На рис. 4 приведены зависимости средних значений удельной обнаружительной способности, а на рис. 5 — вольтовой чувствительности от времени прогрева при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ для двух 32-элементных ФП «Модуль 32-03», изготовленного из ГЭС КРТ МЛЭ с использованием ИТ и дополнительной ИПО подконтактных областей (плоский угол зрения не менее 45°). Из графиков следует, что длительный прогрев ФЧЭ при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6000 ч

не ухудшает основные параметры фотоприемников, ФЧЭ которых изготовлены из ГЭС КРТ МЛЭ.

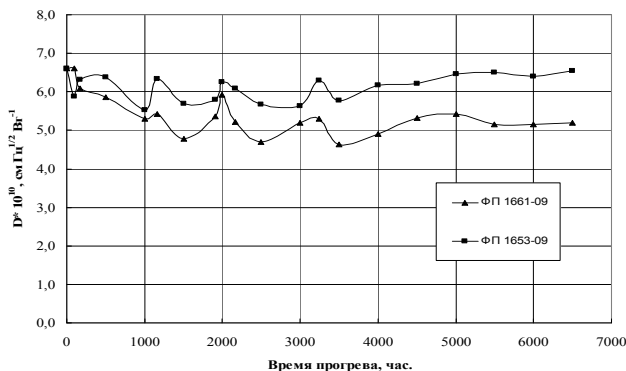


Рис. 4. Зависимости средних значений удельной обнаружительной способности от времени прогрева при 70 °С для двух 32-элементных серийных ФП «Модуль 32-03», изготовленного из ГЭС КРТ МЛЭ

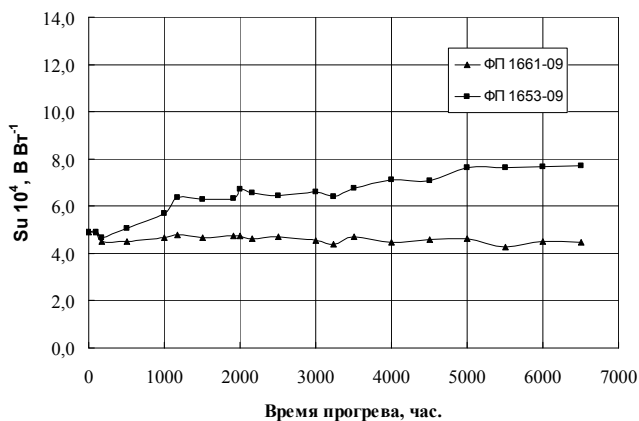


Рис. 5. Зависимости средних значений вольтовой чувствительности от времени прогрева при 70 °С для двух 32-элементных серийных ФП «Модуль 32-03», изготовленного из ГЭС КРТ МЛЭ

Заключение

Разработаны высокостабильные фоторезисторы для диапазона спектра 8–12 мкм из ГЭС КРТ МЛЭ. Показано, что наиболее вероятным механизмом деградации параметров ФЧЭ из ГЭС КРТ МЛЭ и ОМ КРТ является диффузия вакансий ртути с поверхности вглубь ФЧЭ. Применение в качестве защитного покрытия поверхности ФЧЭ собственного анодного окисла, обеспечивает (вместе с другими методами) высокую сохраняемость параметров ФЧЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Varavin V. S., Dvoretzky S. A., Liberman V. I., et al. // J.Cryst. Growth. 1996. V. 159. P. 1161.
2. Susov E. V., Sidorov Yu. G., Severtsev V. N., et al. // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing (Avtometriya). 1996. No. 4. P. 32.
3. Северцев В. Н., Сусов Е. В., Варавин В. С. и др. // Автометрия. 1998. № 4. С. 21.
4. Трошкин Ю. С., Филатов А. В., Алексеевичева В. С. и др. // Прикладная физика. 1999. № 2. С. 63.
5. Филатов А. В., Лукаш В. И., Поповян Г. Э. и др. // Прикладная физика. 2002. № 6. С. 123.
6. Мынбаев К. Д., Иванов-Омский В. М. // ФТП. 2003. Т. 37. № 10. С. 1153.
7. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит. 1961.
8. Заитов Ф. А., Исаев Ф. К., Горшков А. В. Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах. — Баку: Азерб. гос. изд-во. 1984.

Processing the highly stable 8—12 μm photoresistors on the basis of molecular-beam heteroepitaxial CdHgTe structures

A. V. Filatov, E. V. Susov, N. M. Akimova, V. V. Karpov, and V. I. Shaevich

Shvabe-Photosystem, Inc.
4a Dnepropetrovskii passage, Moscow, 117545, Russia
E-mail: co-ckb@mail.ru

Received March 19, 2015

Consideration is given to stability of photoresistors developed for the 8–12 μm spectrum from $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ hetero-structures which are received by molecular-beam epitaxial growth. Sheeting the sensitive element surface by own anode oxide provides together with others processes high sensitivity of photoresistors and their stability.

PACS: 85.60.Dw

Keywords: heteroepitaxial structures, CdHgTe, photoresistors, stability, parameters.

REFERENCES

1. V. S. Varavin, S. A. Dvoretzky, V. I. Liberman, et al., *J. Cryst. Growth* **159**, 1161 (1996).
2. E. V. Susov, Yu. G. Sidorov, V. N. Severtsev, et al., *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, No. 4, 32 (1996).
3. V. N. Severtsev, E. V. Susov, V. S. Varavin, et al., *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, No. 4, 21 (1998).
4. Yu. S. Troshkin, A. V. Filatov, V. S. Alekseevicheva, et al., *Prikladnaya Fizika*, No. 2, 63 (1999).
5. A. V. Filatov, V. I. Luksha, G. E. Popovyan, et al., *Prikladnaya Fizika*, No. 6, 123 (2002).
6. K. D. Mynbaev and V. M. Ivanov-Omskii, *Semiconductors* **37**, 1153 (2003).
7. B. I. Boltaks, *Diffusion in Semiconductors* (Fizmatlit, Moscow, 1961) [in Russian].
8. F. A. Zaitov, F. K. Isaev, and A. V. Gorshkov, *Defect Production and Diffusive Processes in Semiconductor Solid Solutions* (Azerb. Gos. Izdat., Baku, 1984) [in Russian].