

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ПОЛЯРНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА КАЧЕСТВО ПАССИВИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ И ПАРАМЕТРЫ МАТРИЧНЫХ ФОТОПРИЕМНЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

*И.Д. Бурлаков, начальник отдела, *А.С. Кашуба, ведущий инженер,

*Е.В. Пермикина, ведущий инженер, *С.В. Головин, главный специалист,

В.В. Арбенина, доцент

кафедра Материалы микро-, опто- и наноэлектроники, МИТХТ им. М.В.Ломоносова

*ФГУП «НПО «Орион»

e-mail: arbenina@mitht.ru

Прослежено влияние дефектности, планарности и кристаллографической полярности поверхности эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ (111), на качество пассивирующего покрытия CdTe , нанесенного на поверхность структур методом «горячей стенки», и, как следствие, на технологию изготовления и фотозлектрические параметры приборов.

The influence of growth surface defects of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ epitaxial layers which has been grown by liquid phase epitaxy on quality of passivating coatings, creating by the method of "the hot wall", is investigated. The reason of negative action nonplanarity and a surface defects of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ epitaxial layers on the technological process of the manufacture of photodiodes is established. The influence of crystallographic polarity of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ epitaxial layers on velocity of the CdTe coating precipitation and surface morphology is discussed

Ключевые слова: эпитаксиальный слой $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ), пассивирующее покрытие, фоточувствительный элемент, матричное фотоприемное устройство, дефект роста, непланарность, кристаллографическая полярность.

Keywords: epitaxial layer $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, passivating coating, photodiode, arrays photosensitive device, growth surface defect, nonplanarity, crystallographic polarity

Современные фотоприемники ИК диапазона на основе теллурида ртути-кадмия (КРТ) представляют собой матричные структуры с числом элементов 10^5 и более. Они производятся двух типов: «смотрящего» типа с электронным сканированием и линейного многорядного типа с оптическим сканированием и режимом временной задержки и накопления [1]. Фоточувствительными элементами матриц являются малоразмерные (размер чувствительной площадки порядка 30×30 мкм) фотодиоды, исходным материалом для изготовления которых служат эпитаксиальные структуры $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$, прозрачные в ИК области спектра. При помощи столбчатых контактов элементы матрицы стыкуются с кремниевыми схемами обработки сигнала, поэтому излучение к фотодиодам подводится с тыльной стороны (через подложку).

Качество фоточувствительных элементов – фотодиодов на основе узкозонного материала $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (например, ширина запрещенной зоны $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ равна 0.1 эВ) – критическим образом зависит от пассивации поверхности структур. Пассивирующее покрытие (ПП) должно удовлетворять ряду требований: обеспечивать минимальный изгиб энергетических зон вблизи границы раздела, быть стабильным, достаточно прочным и выдерживать термоциклирование от 77 до 300 К. В связи с этим нанесение ПП на эпитаксиальный слой $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ представляет собой один из наиболее важных процессов при

изготовлении фоточувствительных матриц. Необходимо, чтобы ПП не только предохраняло поверхность узкозонного полупроводника от химических и термических воздействий во время эксплуатации приборов, но и способствовало минимизации темпа поверхностной рекомбинации носителей заряда, токов утечки и связанных с ними шумов [2].

Анализ литературных данных показывает, что ПП CdTe наиболее приемлемо для структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$, на основе которых производятся матричные ИК фотоприемники [3]. Его преимуществом перед другими материалами является химическое сродство с КРТ, близость значений периодов кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения, а также хорошая адгезия и высокая диэлектрическая прочность.

Для успешного проведения таких технологических операций по изготовлению матричных фотодиодных структур, как фотолитография, травление, ионное легирование пригодны только ровные планарные структуры.

Поэтому определение условий, необходимых для получения гладкой поверхности пассивирующего покрытия теллурида кадмия, представляет большой интерес.

Методики исследования

Исследования поверхности перед и после нанесения пассивирующих покрытий проводили

на образцах эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках $\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{Te}$, ориентированных в направлении $\langle 111 \rangle$ (угол разориентации не более 30°). Эпитаксиальные слои $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ имели p -тип проводимости, толщина слоев не превышала 15 – 20 мкм.

Морфологию и рельеф поверхности исследовали при помощи оптического микроскопа «Микро 200» фирмы Planar с увеличением в пределах от 50 до 1000 – крат, что давало возможность оценивать размеры дефектов поверхности и величину микро-рельефа.

Планарность (плоскостность) поверхности структур $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}/\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{Te}$ оценивали методом снятия профилограмм на стенде высокоточного измерения и картирования плоскости эпитаксиальных слоев (ЭС). Основу стенда составляет конфокальный профилометр с блоками управления PL_μ. Структуру помещали на предметный столик профилометра, перемещающийся по осям (X, Y) в диапазоне 20 мм с разрешением 1 мкм. Набор значений Z по профилю поверхности получали направленным сканированием ЭС вдоль оси Z через конфокальную глубину при начальной фокусировке камеры в центре структуры. С помощью профилограмм в двухмерной проекции оценивали плоскостность поверхности и характер микро-рельефа ЭС КРТ, а также тип и форму дефектов роста.

Для исследования кристаллографической планарности эпитаксиальной структуры применяли селективный травитель, представляющий собой смесь 47% – ной фтороводородной кислоты и 50% – ного раствора хромового ангидрида (2:3). В результате селективного травления на поверхности (111)Cd появлялись фигуры травления (равносторонние треугольники), тогда как на стороне (111)Te ямки травления не возникали.

Пассивирующее покрытие CdTe наносилось на поверхность ЭС КРТ методом «горячей стенки» (термическим испарением в вакууме) [4, 5]. Отличительной чертой метода является наличие канала с нагреваемыми стенками, расположенного между испаряющимся источником и эпитаксиальной структурой, на которую происходит напыление. Это позволяет повысить однородность напыляемых слоев и степень их монокристалличности. При исследовании температура в зоне источника составляла 770 К, в зоне подложки поддерживалась равной ~ 390 К. Превышение указанного значения вызывало испарение ртути из твердого раствора КРТ, и, как

следствие, изменение состава ЭС. Давление в реакторе поддерживали на уровне $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Па.

С целью повышения адгезии теллурида кадмия к эпитаксиальной поверхности КРТ перед нанесением пассивирующего покрытия структуру обезжиривали в органических растворителях (ацетон, толуол) и протравливали в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ в течение 3 с для удаления адсорбированных примесей и выравнивания поверхности, затем промывали в деионизованной воде и сушили на центрифуге.

Толщину полученных слоев CdTe контролировали с помощью ИК спектрофотометра фирмы «Shimadzu». После измерения спектральных характеристик оптического отражения проводили их обработку и расчет оптической толщины ПП теллурида кадмия по регистрируемым минимумам отражения с использованием формулы:

$$nd = k\lambda / 4,$$

где $k = 1, 3, 5, \dots$, λ – длина волны, взятая в минимальной точке спектрального отражения, мкм; nd – оптическая, d – геометрическая толщины; n – коэффициент преломления (для CdTe $n = 2.67$ [1]). В связи с тем, что для создания качественной фотодиодной структуры толщина ПП должна составлять не менее 0.7 мкм и не более 1.2 мкм, для исследования подбирали структуры с толщиной пассивирующего слоя $0.9 \div 1$ мкм.

Исследование однородности характеристик фоточувствительных элементов матричных фотоприемных устройств (МФПУ) проводили на стендах измерения основных фотозлектрических параметров многорядных и матричных фотоприемников. При исследовании многорядных фотоприемных устройств сканирующего типа анализировали напряжение сигнала и напряжение шума тестовых фоточувствительных элементов (ФЧЭ). Для матричных фотоприемников смотрящего типа исследовали картину однородности сигналов ФЧЭ по всей площади матрицы.

Результаты и их обсуждение

Исследования ростовой поверхности КРТ показали, что для эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ характерны следующие дефекты: капли раствора–расплава размером до 8 мкм; кратеры – локальные углубления с визуально наблюдаемым переходом от поверхности в толщину эпитаксиального слоя; ямки с плоским дном, поры и их скопления в определенной области поверхности ЭС до 50 на 1 мм^2 ; дефекты отжига – следы взаимодействия капель жидкой фазы с поверхностью, возникающие во время отжига при определенных условиях; мелкие

серебристые (из-за осаждения примесей) капли и дорожки мелких капель; дефекты роста в виде шестигранников, а также нарушение плоскостности поверхности эпитаксиального слоя.

Исследование поверхности структур после нанесения ПП CdTe позволило определить, что такие нарушения поверхности ЭС, как капли раствора–расплава, шестигранные росто-

вые дефекты, мелкие капельки с осевшей на них примесью, ямки с плоским дном полностью наследуются пассивирующим слоем, в то время как выступы, поры, дефекты отжига и кратеры частично сглаживаются при формировании пленки CdTe. В таблице 1 систематизированы результаты влияния дефектов ростовой поверхности ЭС на морфологию ПП.

Таблица 1 – Влияние дефектов поверхности ЭС $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на качество ПП CdTe.

Тип дефекта	Высота/глубина, мкм	Диаметр, мкм	Влияние на ПП
Капли раствора–расплава	5 – 8	8	Наследуются
Кратеры	2 – 5	3 – 6	Сглаживаются
Ямки с плоским дном	7 – 10	4 – 6	Наследуются
Поры	1 – 2	1	Сглаживаются
Дефекты отжига	–	5 – 8	Сглаживаются
Мелкие серебристые капли	1 – 3	2 – 3	Наследуются
Шестигранные дефекты роста	2 – 4	3 – 5	Наследуются
Выступы	4	5	Сглаживаются
Неплоскостность	4 – 8	–	Наследуются

Установлено, что дефекты ЭС КРТ, в особенности их скопления протяженностью порядка десятков микрометров, являются одной из важнейших причин неравномерного нанесения ПП CdTe на поверхность структуры, которое возникает вследствие различия коэффициентов прилипания теллурида кадмия к дефектной и бездефектной областям поверхности ЭС. На дефектных участках поверхности заметно ухудшается адгезия теллурида кадмия, что приводит к образованию свободного пространства («пузыря») между поверхностью ЭС КРТ и пассивирующим слоем. Химические связи на поверхности КРТ в местах образования «пузырей» оборваны, поэтому в запрещенной зоне полупроводника возникают дополнительные энергетические уровни, которые проявляют себя в качестве ловушек, центров прилипания и рекомбинации носителей заряда. При соответствующих условиях (увеличение интенсивности света, понижение или повышение температуры) возникшие на границе гетероперехода $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{CdTe}$ (полупроводник–пассивирующий слой) ловушки и уровни прилипания носителей заряда превращаются в центры рекомбинации. Скорость рекомбинации носителей заряда в месте контакта ПП и ЭС КРТ возрастает, что приводит к нарушению электрической стабильности границы раздела полупроводник–пассивирующий слой, увеличению токов утечки и связанных с ними шумов. В некоторых случаях возможна также инверсия типа проводимости ЭС вблизи гетероперехода $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{CdTe}$ [4]. Возникновение в области, прилегающей к гетеропереходу, отдельных

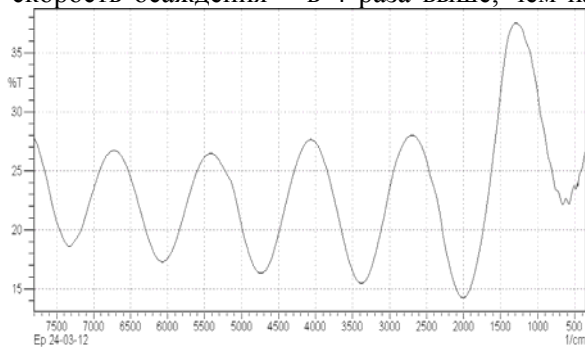
участков проводимости n -типа приводит к формированию большой величины объемного заряда на границе, что существенно увеличивает изгибы энергетических зон и в дальнейшем приводит к высоким токам утечки и отказу прибора.

При одинаковых режимах процесса нанесения ПП на поверхность слоев КРТ, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ (111), получают покрытия двух типов: 1) зеркальное, относительно толстое и 2) «матовое», неравномерно распределенное по поверхности структуры. За стандартное время выращивания ПП 15 мин толщина зеркального покрытия достигала ~ 1.4 мкм, тогда как толщина «матового» варьировалась и была в несколько раз меньше (0.15 – 0.5 мкм). При наличии двойников на одной структуре наблюдались покрытия обоих типов с четкой границей между ними.

Методом селективного травления было установлено, что зеркальное покрытие возникает на стороне (111)Te ЭС КРТ, в то время как на стороне (111)Cd осаждается тонкое и неоднородное по толщине «матовое» покрытие. Типичные спектры оптического отражения, характерные для зеркального (рис. 1а) и матового (рис. 1б) покрытий, приведены на рис. 1.

Полученные результаты можно объяснить тем, что компоненты паровой фазы Cd и Te_2 , образующиеся в реакторе при испарении источника CdTe, имеют различные коэффициенты поверхностной адсорбции, и это приводит к различию в скорости нанесения и характеристиках пассивирующего покрытия. Указанные различия особенно сильно проявляются при нанесении ПП на структуры

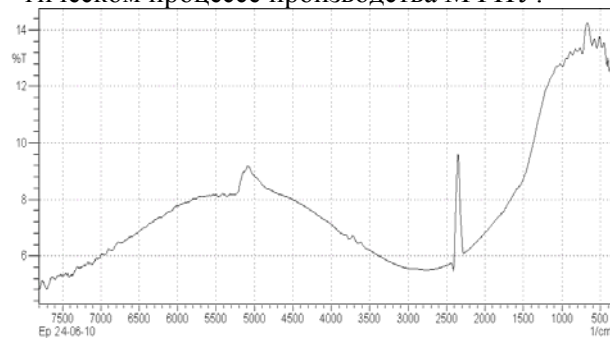
$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$, ориентированные в направлении $\langle 111 \rangle$. При температуре источника $T_{\text{ист}} = 770 \text{ K}$, оптимальной с точки зрения качества ПП, и расстоянии между источником и подложкой 60 см скорость осаждения CdTe на поверхности $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (111)Te составляет 0.093 ± 0.001 мкм/мин, на поверхности $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (111)Cd – 0.022 ± 0.005 мкм/мин, т.е. на стороне (111)Te скорость осаждения ~ в 4 раза выше, чем на



а)

стороне (111)Cd.

После проведения дальнейших технологических операций зеркальные покрытия позволяли получать фотодиодные матричные устройства с высокими параметрами, тогда как «матовые» покрытия были неблагоприятны для этой цели, а при толщине менее 0.3 мкм становились совершенно непригодными для использования в технологическом процессе производства МФПУ.



б)

Рис. 1. Спектры оптического отражения от ПП CdTe на поверхности ЭС КРТ: а) сторона (111)Te, толщина покрытия 1.4 мкм; б) сторона (111)Cd, толщина покрытия 0.34 мкм.

Результаты измерений фотоэлектрических характеристик МФПУ показывают, что резкое увеличение шума, которое влечет за собой уменьшение полезного сигнала, заметно ухудшает чувствительность прибора. На рис. 2 изображены диаграммы сигналов фоточувствительных элементов МФПУ на основе многорядной матрицы формата 4x288. Видно, что элементы с относительно высоким напряжением шума имеют сравнительно низкое напряжение сигнала (рис. 2а: элементы ряда А №№ 25, 39, 48, 59, 126).

Исследование фотоэлектрических характеристик матричных фотодиодов МФПУ смотрящего типа наглядно продемонстрировало, что ростовые дефекты структуры $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}/\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{Te}$ являются причиной неоднородности сигналов элементов матрицы формата 384x288 показала, что в местах крупных шестигранных ростовых дефектов (выявленных при визуальном контроле поверхности ЭС и хорошо заметных на профилограмме структуры до изготовления матрицы) появляются фотоэлектрические дефекты в виде темных пятен. При этом наблюдается полное совпадение конфигурации и геометрического расположения ростовых дефектов на профилограмме структуры и электрических дефектов на поверхности изготовленной матрицы. На рис.3 представлено наложение фотоэлектрических дефектов, выявленных по картине интегральной оценки матрицы формата 384x288, на профилограмму структуры

$\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}/\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{Te}$, отражающую расположение дефектов ростовой поверхности.

Причиной неоднородности характеристик и дефектности отдельных элементов матрицы может быть, помимо поверхностных дефектов, неплоскостность поверхности ЭС КРТ, которая оказывает отрицательное воздействие на технологические процессы изготовления матричных фоточувствительных элементов, особенно на фотолитографию и компрессионную сварку (стыковку) фотодиодной матрицы индиевыми столбчатыми контактами с кремниевыми схемами обработки сигнала. Во время процесса фотолитографии при выполнении операций совмещения и экспонирования неплоскостность поверхности приводит к искажению рисунка фотодиодной матрицы. Короткое замыкание и отсутствие контакта между индиевыми столбиками являются следствиями неодинаковых условий во время стыковки для индиевых столбиков, находящихся на плоской и искривленной поверхностях ЭС КРТ. Индиевые столбики, сформированные на выпуклой поверхности, в момент компрессии первыми достигнут индиевых контактов кремниевых мультиплексоров и сильнее расплющатся под давлением, чем столбики, расположенные на плоской поверхности ЭС, что приведет к короткому замыканию. Если столбчатые контакты, находящиеся на вогнутой поверхности, не коснутся индиевых столбиков мультиплексора, то электрический контакт между матрицей и мультиплексором будет отсутствовать. Отсутствие контакта также наблюдается и в

том случае, если индиевый столбик оказывается в ячейке с плоским дном. На диаграмме фотоэлектрических параметров тестовых фоточувствительных элементов МФПУ формата

4x288 (рис. 2б) короткое замыкание характеризуется нулевым выходом (элемент 16 D), отсутствие контакта – максимальным значением выхода (элемент 22 D)

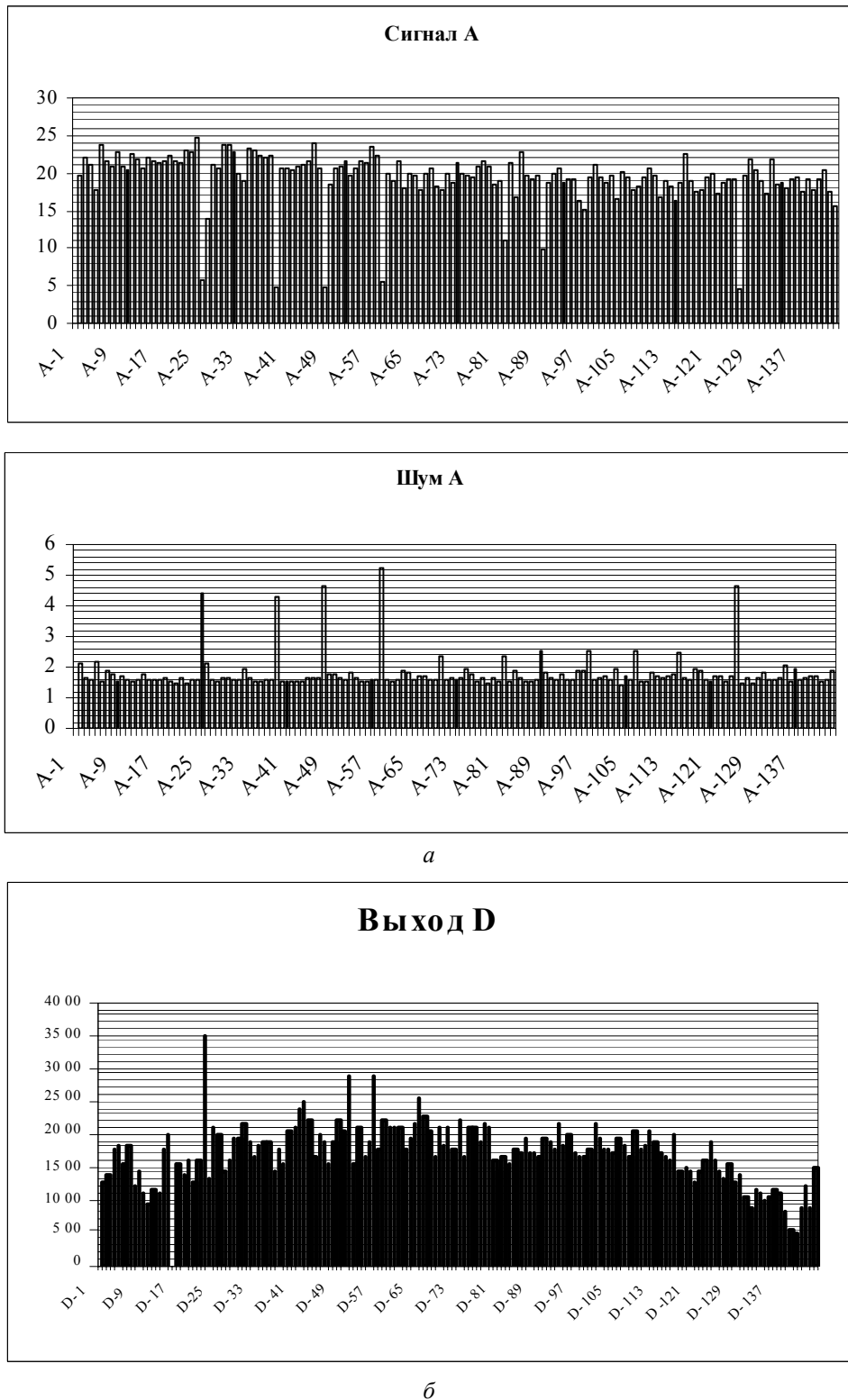


Рис. 2. Диаграммы фотоэлектрических параметров тестовых фоточувствительных элементов МФПУ формата 4x288 структуры $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}/\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{Te}$ (Эр24-10-7):
а – для ряда А; б – для ряда D.

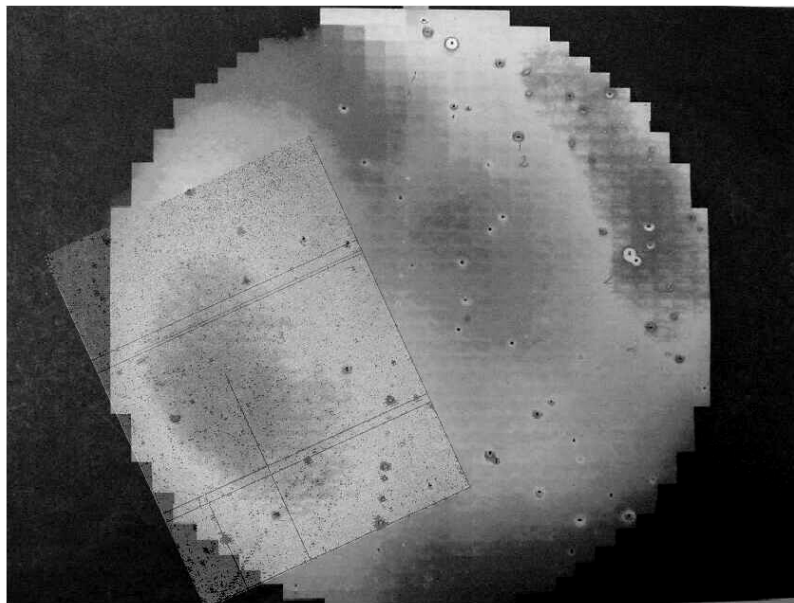


Рис. 3. Наложение изображения интегральной оценки матрицы формата 384x288 на профилограмму структуры $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}/\text{Cd}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{Te}$ (Эр 23–12–01)

Заключение

Результаты исследования морфологии, рельефа и планарности эпитаксиальных структур, выращенных методом жидкофазной эпитаксии, показали, что поверхностные дефекты и непланарность ЭС КРТ являются причинами нарушения электрической стабильности границы раздела полупроводник–пассивирующий слой. Дефекты эпитаксиальной структуры трансформируются в электрические дефекты отдельных фоточувствительных элементов МФПУ, снижая эффективность работы фотоприемного устройства в целом. Принимая во внимание трудности получения совершенных по структуре монокристаллических слоев КРТ, необходимо перед изготовлением МФПУ тщательно проводить входной конт-

роль и отбраковку структур с большим количеством дефектов, особенно, если скопления дефектов располагаются в центре эпитаксиальной структуры, выбирая для расположения матриц области с минимальным количеством дефектов роста.

Показано также, что для успешного использования эпитаксиальных структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ в технологическом процессе создания МФПУ с нанесением пассивирующего покрытия CdTe методом «горячей стенки» необходимо выбирать подложки, ориентированные в плоскости (111)Te, укомплектованной в решетке сфалерита атомами теллура, которая наиболее благоприятна для роста пассивирующего покрытия CdTe с высокими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Матричные фотоприемные устройства среднего и дальнего инфракрасного диапазонов спектра на основе фотодиодов из $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / В. И. Стафеев, К. О. Болтарь, И. Д. Бурлаков, В. М. Акимов, Е. А. Климанов, Л. Д. Сагинов, В. Н. Соляков, Н. Г. Мансветов, В. П. Пономаренко, А. А. Тимофеев, А. М. Филачев // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 10. – С. 1257–1265.
2. Properties of passivant films on CdHgTe - interaction with the substrate / G .D. Davis [et al.] // Proc. SPIE. – 1981. – Vol. 285. – P. 126–134.
3. Knowles, P. Mercury Cadmium Telluride Detectors for Thermal Imaging / P. Knowles //GEC Journal of Research. – 1984. – Vol. 2, № 3. – P. 141–156.
4. Пат. 55507 РФ, МКИ H01 L21/306. Установка нанесения пассивирующего диэлектрика / И. Д. Бурлаков, С. В. Головин, А. С. Кашуба. – № 200611005 ; заявлено 28.03.06 ; опубл. 10.08.06, Бюл. № 29. – 4 с.
5. Исследование процесса нанесения пассивирующих покрытий CdTe на эпитаксиальные слои $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ для создания фотоприемников ИК-диапазона / В. В. Арбенина, Т. В. Данилова, А. С. Кашуба, Е. В. Пермикина // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 5. – С. 47–51.