

УДК. 621.315.592

**p⁺-p-n-n⁺ СТРУКТУРНЫЕ ФОТОДИОДЫ НА ОСНОВЕ Cd_xHg_{1-x}Te (x≈0,24-0,29),
ПОЛУЧЕННЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФУЗИЕЙ Cu**

**Н.Д.ИСМАЙЛОВ, А.А.АЛИЕВ, Ф.Х.ГУСЕЙНОВ, Р.И.МУХТАРОВА,
И.А.НАСИБОВ, А.А.РАДЖАБЛИ**

*Министерство науки и образования, Институт Физики¹
AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г.Джавида, 131
ismailovnamik@yahoo.com*

Получена: 21.06.2024

Принята к печати: 02.10.2024

РЕФЕРАТ

Рассмотрены механизмы диффузии акцептора Cu в твердых растворах Cd_xHg_{1-x}Te. Показано, что Cu обладает высоким коэффициентом диффузии в указанном материале даже при достаточно низких температурах легирования (100-130⁰C), диффундирует по междоузельному и диссоциативному механизмам, занимает места вакансий ртути и создает мелкие акцепторные уровни. Описана последовательность технологических операций создания фотодиодов на основе твердых растворов Cd_xHg_{1-x}Te:Cu. Экспериментальные исследования показали значительный рост времени жизни ННЗ при рекомбинации по механизму ШРХ и сравнимым с механизмом Оже. Изготовлены p⁺-p-n-n⁺ структурные фотодиоды с более высоким значением параметра R₀A. чем у наиболее широко применяемых структур, легированных As,

Ключевые слова: Cd_xHg_{1-x}Te, диффузия, рекомбинация ННЗ, фотодиод

В основе важнейших технологических операций получения и обработки полупроводниковых соединений, а также создания приборов на их основе лежат процессы диффузии компонентов, примесей, точечных дефектов. Этим обстоятельством обусловлен большой практический интерес к диффузионным процессам. Диффузия, как и ряд других свойств полупроводниковых материалов (гальваномагнитных, оптических и т.д.), определяется прежде всего точечными дефектами.

Одним из основных препятствий достижения высоких параметров фотоприемников на основе Cd_xHg_{1-x}Te является высокая концентрация центров рекомбинации Шокли-Рида, понижающая время жизни и подвижность неравновесных носителей заряда. Поэтому необходимо, чтобы применяемые технологические процессы сопровождались уменьшением концентрации этих центров, а именно вакансий атомов ртути. В последние годы, в

связи с необходимостью изготовления фотодиодов на основе эпитаксиальных слоев Cd_xHg_{1-x}Te типа двухслойных гетеропереходов (DLHJ), двухслойных планарных гетероструктур (DLPN) и неравновесных P⁺/v/N⁺ детекторов [1,2] основной акцент при разработке акцепторного легирования был сделан на мышьяке, обладающим очень низким коэффициентом диффузии. Это позволяет получать резкие p⁺-n переходы со стабильными параметрами при проведении различных термических процессов его изготовления. Однако, в связи с трудностями при активации As в Cd_xHg_{1-x}Te и недостаточно низкие значения концентрации вакансий ртути ограничивают его применение для дальнейшего повышения чувствительности ИК-фотоприемников. В связи с этим продолжают исследования, посвященные легированию этого материала другими акцепторными примесями. Для этих целей, наиболее

приемлемыми являются элементы 1-й группы - Ag, Au, Cu.

В данной работе приводятся результаты исследования процессов низкотемпературной диффузии элементов 1-й группы (Ag, Au, Cu).

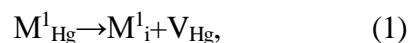
Элементы 1-й группы Ag, Au, Cu создают в Cd_xHg_{1-x}Te мелкие акцепторные уровни. Преимуществом этих элементов является то, что они имеют большой коэффициент диффузии, значительно превышающий коэффициент диффузии вакансий ртути и создают широкий интервал легирования от 10¹⁵ до 10¹⁹см⁻³, а степень их активации близка к 100%, вплоть до концентраций 10¹⁹см⁻³ даже при низких температурах диффузии.

Диффузия этих элементов в Cd_xHg_{1-x}Te происходит по междоузельному и диссоциативному механизмам. Миграция атомов элементов 1-й группы в Cd_xHg_{1-x}Te, в основном, определяется движением по междоузельному механизму, что и определяет высокий коэффициент диффузии этих примесей. Находясь в междоузлиях, эти атомы проявляют донорные свойства. Занимая места в металлической подрешетке, они действуют как однократно ионизованные акцепторные примеси, или, связываясь с вакансиями, образуют малоподвижные акцепторные комплексы. С миграцией примесных атомов по вакансиям связана медленная компонента диффузии со значительно меньшими коэффициентами диффузии. Диффузионные профили распределения примесей, содержащие две компоненты, хорошо описываются законом Фика с коэффициентами диффузии, отличающимися на 3-4 порядка. При этом концентрация акцепторов медленной компоненты более чем на порядок больше концентрации быстрой. Из трех элементов наибольшей диффузионной способностью обладает медь, наименьшей - золото.

Выбор легирования элементами 1-й группы был сделан, также, из тех соображений, что коэффициент диффузии их значительно больше, чем коэффициент диффузии вакансий ртути, но меньше, чем коэффициент диффузии междоузельной ртути. Коэффициент диффузии междоузельной ртути:

$$D_I(\text{см}^2/\text{с})=0.00235\exp(-0.15\text{эВ}/kT),$$

а коэффициент диффузии вакансий ртути: $D_V(\text{см}^2/\text{с})=0.0063\exp(-0.85\text{эВ}/kT)$ [3]. Численные значения их при T=150°C соответственно $D_I=10^{-7}\text{см}^2/\text{с}$ и $D_V=10^{-13}\text{см}^2/\text{с}$, а например для атомов меди, $D_{\text{Cu}}=8\cdot 10^{-8}\text{см}^2/\text{с}$. Как будет показано ниже, это значительно облегчает проведение диффузионных процессов. При этом для решения проблемы больших коэффициентов диффузии элементов I группы (Au, Ag, Cu) иногда используется подлегирование материала вакансиями ртути, так как считается, что атомы элементов I группы M^I, связываясь с вакансиями, образуют малоподвижные акцепторные комплексы [4]. Такое подлегирование должно также увеличивать степень электрической активности M^I, поскольку, для того чтобы выступать в роли акцепторов, их атомы должны занимать места в металлической подрешетке. Тогда квазихимическая реакция, описывающая поведение атома золота, выглядит так [4]



с константой реакции

$$[M_{\text{Hg}}]/M_i[V_{\text{Hg}}]=K_M. \quad (2)$$

Очевидно, что концентрация атомов M^I, занимающих места в подрешетке катиона и действующих как акцепторная примесь, увеличивается при возрастании концентрации вакансий ртути [V_{Hg}]. В работе [5] изучена связь между распределением концентраций Hg-вакансий и Au, Cu в материалах Cd_xHg_{1-x}Te и была определена их зависимость от условий отжига. Результаты показывают, что концентрация вакансий Hg является основным фактором, влияющим на миграцию и распределение концентрации атомов Au и Cu. Доказано, что вакансии Hg оказывают стабилизирующий эффект на легирующие свойства атомов Au и Cu в материалах Cd_xHg_{1-x}Te.

Рассмотрим результаты исследования диффузии меди в Cd_xHg_{1-x}Te.

Диффузионный профиль распределения меди хорошо описывается законом Фика с коэффициентом диффузии

$$D_{Cu} = D_{Cu0} \exp(-E_{Cu}/k_B T) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}, \quad (3)$$

здесь

$$D_{Cu0} = 8.1 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ и } E_{Cu} = 0.42 \text{ эВ} \\ (T = 330 \div 550 \text{ К}) [4].$$

Для проведения экспериментов были использованы монокристаллические образцы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,24-0,29$), полученные методом вертикально направленной кристаллизации с подпиткой из твердой фазы с концентрацией электронов $n = (2-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $\tau = (0,3-1) \cdot 10^{-5} \text{ с}$. Образцы p-типа были получены из исходных пластин путем диффузионного легирования медью. На свежетравленную поверхность пластины n-типа $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ наносилась пленка меди определенной толщины методом резистивного распыления в вакууме.

Диффузия Cu производилась в два этапа в ходе изотермического отжига пластин при $T = 100-130^\circ \text{C}$ в зависимости от требуемого профиля легирования. Для получения однородного распределения примеси вначале отжиг проводился в течении 2 часов, затем поверхность капсулировалась слоем SiO_2 и процесс продолжался в течении 2 суток. Продолжительность отжига t выбиралась из условия $(D_{Cu}t)^{1/2} > 5d$, где D_{Cu} - коэффициент диффузии меди, рассчитанный по формуле (3). В этом случае медь распределялась в кристаллах достаточно равномерно. Концентрация акцепторов, определенная методом Холла, варьировалась от 10^{15} -до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Полученные образцы p-типа значительно отличались по сопротивлению и времени жизни от неосновных носителей при $T = 80 \text{ К}$ в зависимости от концентрации дырок.

При столь низкой температуре термоотжига ($T = 130^\circ \text{C}$) и при атмосферном давлении газа, генерация вакансий практически исключается, и атомы меди, диффундирующие по межузельному и диссоциативному механизмам, занимают места имеющихся вакансий и создают мелкие акцепторные уровни. Это приводит к уменьшению концентрации глубоких центров, обусловленных вакансиями в исходном материале n-типа. Именно поэтому в примесно-легированных материалах наблюдается увеличение времени жизни, обусловленное ре-

комбинацией Шокли-Рида-Холла по сравнению с вакансионно-легированными [6,7]. Так как места вакансий ртути занимают атомы меди из-за уменьшения концентрации глубоких центров, во-первых, следует ожидать увеличения времени жизни по механизму Шокли-Рида по сравнению с исходным материалом. Во-вторых, из-за уменьшения концентрации глубоких центров (вакансий ртути), ограничивающих наименьший уровень акцепторного легирования в образце, становится возможным достижение более низкого контролируемого уровня легирования p-типа и более высокой подвижности НЗ.

Действительно, экспериментально установленная температурная зависимость τ (Рис.1), показывает, что τ слабо изменяется с увеличением температуры от 80К до 200К, что характерно для механизма Оже-рекомбинации и указывает на незначительную концентрацию центров Шокли-Рида-Холла. Полученные значения τ совпадают с теоретически рассчитанными по Оже-механизму. Эта особенность позволяет изготавливать очень простыми способами диффузии фотодиоды высокого качества.

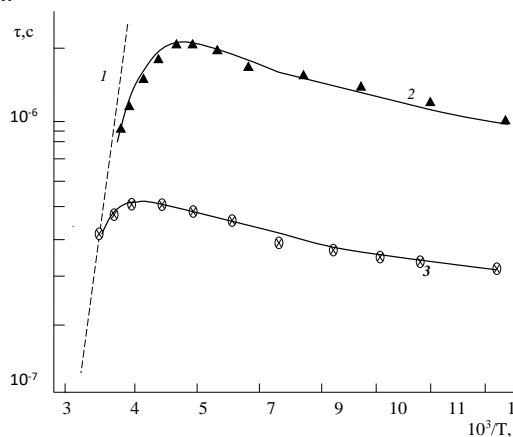


Рис.1

Температурная зависимость τ образцов $\text{Cu: Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0,27$), 1 - рассчитанная по собственному Оже, 2 - $N_a = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 3 - $N_a = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Рассмотрим способ изготовления p^+-p-n структурного фотодиода. Он заключается в следующем. После химического травления на поверхность однородно легированной пластины $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ наносился тонкий слой меди. Затем, после проведения термоотжига в тече-

нии 2-10 мин. поверхность покрывалась пассивирующим слоем ZnS, в котором методом фотолитографии вскрывались окна под кольцевые контакты будущих фотодиодов и химически осаждалось золото. Далее проводилась 2-я фотолитография, затем химическим травлением выправливались незащищенные участки, после чего эти участки защищались слоем ZnS. После удаления фоторезиста наносились контакты золотой проволокой Ø30мкм. Полученный таким образом меза-структурный фотодиод (Рис.2) обладает такими преимуществами, как отсутствие влияния поверхностной рекомбинации на p⁺-р поверхности и поверхностных токов утечки, которые появляются из-за тенденции к возникновению поверхностного слоя электронной проводимости.

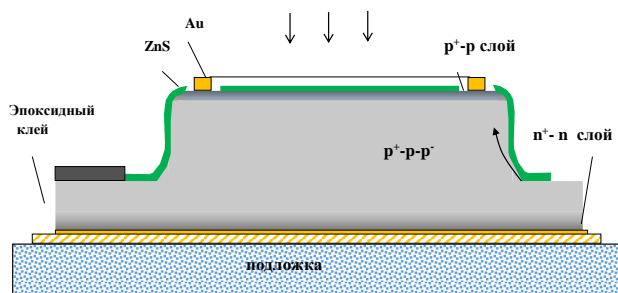


Рис.2

Схематичный вид p⁺-p-n-n⁺ структурного фотодиода на основе Cd_xHg_{1-x}Te (x≈0,27).

Механизмы переноса заряда исследовались путем измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) и величины R₀A в зависимости от температуры. Прямые ветви ВАХ фотодиодов описывались выражением

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qU}{\beta kT} \right) - 1 \right]. \quad (4)$$

В интервале 77-120К постоянная β≈2, что свидетельствует о преобладании генерационно-рекомбинационного механизма переноса.

На Рис.3 показана типичная зависимость R₀A от 1/T. Изменение наклона экспериментальной кривой в температурном интервале 110-120К означает смену механизма переноса заряда. Высокотемпературный участок совпадает с рассчитанными по диффузионному ме-

ханизму с энергией активации E_g, а низкотемпературный имеет энергию активации E_g/2.

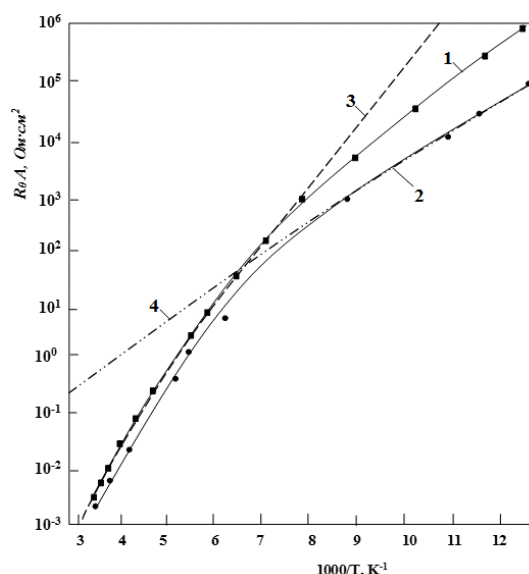


Рис.3

Температурные зависимости R₀A для p⁺-n Cd_{0.27}Hg_{0.73}Te фотодиодов. Экспериментально полученные: (1)-для рассматриваемых структур, (2)- полученные в работе [8]; расчетные: (3) - по диффузионному, (4) - по генерационно-рекомбинационному механизмам.

Достигнутые значения R₀A выше, чем в диодах n⁺-р типа, изготовленных методом диффузии или имплантации ионов. Они также выше, чем значения, приведенные в работе [8], в которой были исследованы p⁺-n фотодиоды, изготовленные методом диффузии As в монокристаллические подложки n-Hg_{1-x}Cd_xTe, легированные индием. Диффузия As в подложку n-типа проводилась при T=400⁰С в течении 2-12 ч, затем проводился отжиг в парах ртути при T=230-250⁰С в течении 24ч. Как показано на Рис.3(1-3), в этой структуре также превалирует генерационно-рекомбинационный механизм при T<140К, на основании чего сделан вывод о том, что дефекты в исследованных фотодиодах, определяющие генерационно-рекомбинационный механизм переноса заряда при низких температурах, возникают преимущественно в процессе изготовления самих фотодиодов. Для технологии с мышьяком, диффузия которого проводится при T≥400⁰С, обязательным процессом является отжиг в

насыщенных парах ртути при $T=230-250^{\circ}\text{C}$. Несмотря на избыток ртути в процессе отжига наряду с заполнением вакансий происходит также их генерация и, в соответствии с диаграммой (Рис. 2), их концентрация при равновесных условиях увеличивается с увеличением температуры отжига. Процесс диффузии меди происходит при более низких температурах ($100-130^{\circ}\text{C}$), при этом заполнение вакансий ртути атомами меди происходит и в области р-п перехода, где их концентрация понижается и становится меньше, чем в исходной подложке п-типа. Наличие вакансий в исходных компенсированных образцах п-типа проявляется на температурной зависимости τ . Отсюда можно прийти к заключению, что более высокие значения R_0A р⁺-п фотодиодов при низких температурах, полученных легированием медью по

сравнению с легированными мышьяком, обусловлено меньшей концентрацией вакансий ртути благодаря более низким температурам процесса диффузии.

Таким образом установлено, что легирование $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ акцепторной примесью Cu, имеющим коэффициент диффузии значительно превышающий коэффициент диффузии вакансий ртути при температурах $100-130^{\circ}\text{C}$, происходит заполнение вакансий ртути этими примесями. Это приводит к увеличению времени жизни и подвижности ННЗ по сравнению с исходным материалом, что подтверждается и более высокими значениями R_0A р⁺-п фотодиодов, полученных диффузией Cu, по сравнению со значениями этого важнейшего параметра р⁺-п фотодиодов, полученных диффузией As при более высоких температурах.

1. Y.Ozer, S.Kocaman. *Generation recombination suppression via depletion engineered heterojunction for alternative substrate MWIR HgCdTe infrared photodetectors*, *Journal of Applied Physics*, **122** (2017) 143103(1-6).
2. W.Lei, J.Antoszewski, L.Faraone. *Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors*, *Appl. Phys. Rev.*, **2** (2015) 041303 (1-34).
3. V.V.Bogoboyashchyy, A.I.Elizarov, I.I.Izhnin. *Conversion of conductivity type in Cu-doped $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ crystals under ion beam milling*, *Semicond. Sci. Technol.*, **20** (2005) 726-732.
4. I.I.Izhnina,b, K.D.Mynbaevc, A.V.Voitsekhovskii et.al. *Ion etching of HgCdTe: Properties, patterns and use as a method for defect studies*, *Opto-Electronics Review*, **25** (2017) 148-170.
5. Q.Sun, J.Yang, Y.Wei et.al. *Characteristics of Au Migration and Concentration Distributions in Au-Doped HgCdTe LPE Materials*, *Journal of Electronic Materials*, **44** (2015) 2773-2778.
6. A.I.D'Souza, M.G.Stapelbroek, E.R.Bryan et al. *Au- and Cu-doped HgCdTe HDVIP detectors*, *Proc. SPIE 5406, Infrared Technology and Applications XXX, 30 August*, (2004) 205-213.
7. M.Chu, S.Terterian, C.C.Wang et.al. *Au-Doped HgCdTe for Infrared Detectors and Focal Plane Arrays*, *Proceedings of SPIE*, **4454** (2001)116-122.
8. В.В.Тетеркин, С.Я.Сточанский, Ф.Ф.Сизов. *Механизмы рекомбинации в легированных кристаллах $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ и свойства диффузионных p^+-n -переходов на их основе*, *ФТП*, **31** (1997) 350-354.

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(x\approx 0,24-0,29)$ ƏSASINDA Cu-mun AŞAĞI TEMPERATURLARDA DİFFUZİYASI İLƏ ALINMIŞ $p^+-p-n-n^+$ STRUKTURLU FOTODİODLAR

N.C.İSMAYILOV, Ə.Ə.ƏLİYEV, F.X.HÜSEYNOV, R.İ.MUXTAROVA, İ.Ə.NƏSİBOV, Ə.Ə.RƏCƏBLİ

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ bərk məhlullarda Cu akseptorun diffuziya mexanizmləri təhlil edilmişdir. Cu həmin birləşmədə aşqarlanmanın hətta kifayət qədər aşağı temperaturlarında ($100-130^{\circ}\text{C}$) yüksək diffuziya əmsalına malik olduğu, düğünlərarası və dissosiativ mexanizmləri əsasında diffuziya etdiyi, cəvə vakansiyalarının yerlərini tutduğu və xırda akseptor səviyyələri yaratdığı göstərilmişdir. $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}:\text{Cu}$ bərk məhlullar əsasında fotodiodların alınmasının texnoloji proseslərin ardıcılığı təsvir edilmişdir. Eksperimental tədqiqatlar qeyri-taraz yük daşıyıcıların ŞRX rekombinasiya mexanizmi üzrə Oje mexanizmi ilə müqayisə oluna bilən səviyyəyə kimi xeyli artmasını göstərmişdir. Ən geniş tətbiq olunan As-la aşqarlanmış strukturlara nisbətən daha yüksək R_0A parametrinə malik $p^+-p-n-n^+$ strukturlu fotodiodlar hazırlanmışdır.

**$Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \approx 0,24-0,29$) BASED $p^+-p-n-n^+$ STRUCTURAL PHOTODIODES, OBTAINED BY Cu
LOW-TEMPERATURE DIFFUSION**

N.J.ISMAYLOV, A.A.ALIYEV, F.KH.HUSEYNOV, R.I.MUKHTAROVA, I.A.NASIBOV, A.A.RAJABLI

The mechanisms of Cu acceptor diffusion in $Cd_xHg_{1-x}Te$ have been considered. It has been shown that Cu has a high diffusion coefficient in this material even at fairly low doping temperatures (100-130°C), diffuses through interstitial and dissociative mechanisms, occupies mercury vacancy sites and creates shallow acceptor levels. $Cd_xHg_{1-x}Te:Cu$ solid solutions based photodiodes manufacturing technological operations sequence is described. Experiments have shown a significant increasing of the non-equilibrium charge carriers lifetime by the SHR recombination mechanism and comparable to the Auger mechanism. R_0A parameter of the manufactured $p^+-p-n-n^+$ structural photodiodes have a higher value than the most widely used As-doped structures.