

УДК. 621.315.592

**$p^+ \text{-} p \text{-} n \text{-} n^+$  СТРУКТУРНЫЕ ФОТОДИОДЫ НА ОСНОВЕ  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x \approx 0,24 \text{-} 0,29$ ),  
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 Физики<sup>1</sup>*

*AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г.Джавида, 131*

*ismailovnatiq@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 (100-130°C), 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  $p^+ \text{-} p \text{-} n \text{-} n^+$  структурные фотодиоды с более высоким значением параметра  $R_0A$ , 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 (DLPH) 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  $p^+ \text{-} n$  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 продолжаются 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).

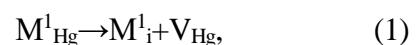
Элементы 1-й группы Ag, Au, Cu создают в Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te мелкие акцепторные уровни. Преимуществом этих элементов является то, что они имеют большой коэффициент диффузии, значительно превышающий коэффициент диффузии вакансий ртути и создают широкий интервал легирования от 10<sup>15</sup> до 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, а степень их активации близка к 100%, вплоть до концентраций 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> даже при низких температурах диффузии.

Диффузия этих элементов в Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te происходит по междуузельному и диссоциативному механизмам. Миграция атомов элементов 1-й группы в Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, в основном, определяется движением по междуузельному механизму, что и определяет высокий коэффициент диффузии этих примесей. Находясь в междуузлиях, 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, отличающимся 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 междуузельной ртути. Коэффициент диффузии междуузельной 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  $T=150^\circ\text{C}$  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,  $D_{\text{Cu}}=8\cdot10^{-8}\text{см}^2/\text{с}$ . 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<sup>1</sup>, связываясь с вакансиями, образуют малоподвижные акцепторные комплексы [4]. Такое подлегирование должно также увеличивать степень электрической активности M<sup>1</sup>, 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

$$[\text{M}_{\text{Hg}}]/[\text{M}_i][\text{V}_{\text{Hg}}]=K_M. \quad (2)$$

Очевидно, что концентрация атомов M<sup>1</sup>, занимающих места в подрешетке катиона и действующих как акцепторная примесь, увеличивается при возрастании концентрации вакансий ртути [V<sub>Hg</sub>]. В работе [5] изучена связь между распределением концентраций Hg-вакансий и Au, Cu в материалах Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>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<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te.

Рассмотрим результаты исследования диффузии меди в Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te.

Диффузионный профиль распределения меди хорошо описывается законом Фика с коэффициентом диффузии

$$D_{\text{Cu}} = D_{\text{Cu}0} \exp(-E_{\text{Cu}}/k_B T) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}, \quad (3)$$

здесь

$D_{\text{Cu}0} = 8.1 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  и  $E_{\text{Cu}} = 0.42 \text{ эВ}$   
( $T = 330 \div 550 \text{ К}$ ) [4].

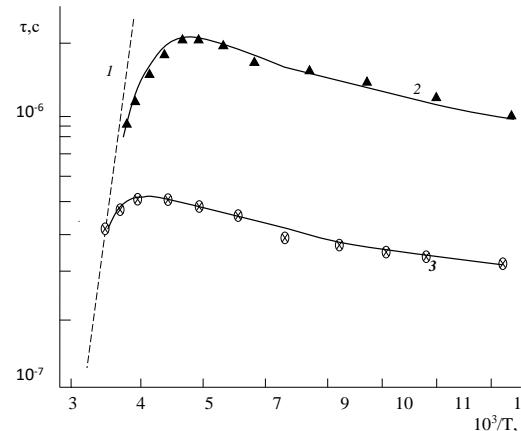
Для проведения экспериментов были использованы монокристаллические образцы  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ( $x \approx 0.24 \div 0.29$ ), полученные методом вертикально направленной кристаллизации с подпиткой из твердой фазы с концентрацией электронов  $n = (2 \div 5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $t = (0.3 \div 1) \cdot 10^{-5} \text{ с}$ . Образцы р-типа были получены из исходных пластин путем диффузионного легирования медью. На свежетравленую 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  $T = 100 \div 130^\circ\text{C}$  в зависимости от требуемого профиля легирования. Для получения однородного распределения примеси вначале отжиг проводился в течении 2 часов, затем поверхность капсулировалась слоем  $\text{SiO}_2$  и процесс продолжался в течении 2 суток. Продолжительность отжига  $t$  выбиралась из условия  $(D_{\text{Cu}t})^{1/2} > 5d$ , где  $D_{\text{Cu}}$  - 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 р-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 вакансационно-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 р-типа и более высокой подвижности НЗ.

Действительно, экспериментально установленная температурная зависимость  $\tau$  (Рис.1), показывает, что  $\tau$  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  $\tau$  совпадают с теоретически рассчитанными по Оже-механизму. Эта особенность позволяет изготавливать очень простыми способами диффузии фотодиоды высокого качества.



**Рис.1**  
Температурная зависимость  $\tau$  образцов  
 $\text{Cu}:\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ( $x \approx 0.27$ ), 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<sup>+</sup>-p-n<sup>+</sup> структурного фотодиода. Он заключается в следующем. После химического травления на поверхность однородно легированной пластины n-Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te наносился тонкий слой меди. Затем, после проведения термоотжига в тече-

ни 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 вытравливались 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<sup>+</sup>-p поверхности и поверхностных токов утечки, которые появляются из-за тенденции к возникновению поверхностного слоя электронной проводимости.

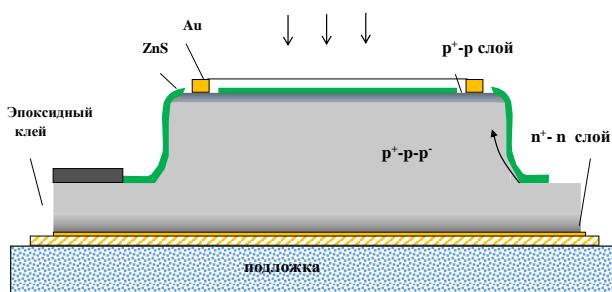


Рис.2

Схематичный вид p<sup>+</sup>-p-n-n<sup>+</sup> структурного фотодиода на основе Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (x≈0,27).

Механизмы переноса заряда исследовались путем измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) и величины R<sub>0</sub>A 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  $\beta \approx 2$ , что свидетельствует о преобладании генерационно-рекомбинационного механизма переноса.

На Рис.3 показана типичная зависимость R<sub>0</sub>A 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<sub>g</sub>, а низкотемпературный имеет энергию активации E<sub>g</sub>/2.

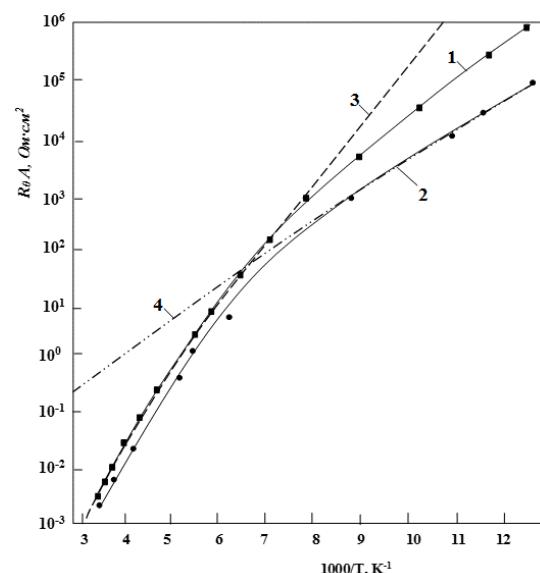


Рис.3

Температурные зависимости R<sub>0</sub>A для p<sup>+</sup>-n Cd<sub>0,27</sub>Hg<sub>0,73</sub>Te фотодиодов. Экспериментально полученные: (1)-для рассматриваемых структур, (2)- полученные в работе [8]; расчетные: (3) - по диффузионному, (4) - по генерационно-рекомбинационному механизмам.

Достигнутые значения R<sub>0</sub>A выше, чем в диодах n<sup>+</sup>-p типа, изготовленных методом диффузии или имплантации ионов. Они также выше, чем значения, приведенные в работе [8], в которой были исследованы p<sup>+</sup>-n фотодиоды, изготовленные методом диффузии As в монокристаллические подложки n-Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, легированные индием. Диффузия As в подложку n-типа проводилась при T=400<sup>0</sup>C в течении 2-12 ч, затем проводился отжиг в парах ртути при T=230-250<sup>0</sup>C 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≥400<sup>0</sup>C, 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  $p-n$  перехода, где их концентрация понижается и становится меньше, чем в исходной подложке  $n$ -типа. Наличие вакансий в исходных компенсированных образцах  $n$ -типа проявляется на температурной зависимости  $\tau$ . Отсюда можно прийти к заключению, что более высокие значения  $R_0A$   $p^+-n$  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  $\text{Cu}$ , 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  $\text{H}\bar{\text{N}}\text{Z}$  по сравнению с исходным материалом, что подтверждается и более высокими значениями  $R_0A$   $p^+-n$  фотодиодов, полученных диффузией  $\text{Cu}$ , по сравнению со значениями этого важнейшего параметра  $p^+-n$  фотодиодов, полученных диффузией  $\text{As}$  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.

#### **$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(x\approx0,24-0,29)$ ƏSASINDA Cu-mun AŞAĞI TEMPERATURLarda DİFFUZİYASI İLƏ ALINMIS $p^+-p-n-n^+$ STRUKTURLU FOTODİODLAR**

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

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  bərk məhlullarda Cu akceptorun diffuziya mexanizmləri təhlil edilmişdir. Cu həmin birləşmədə aşqarlanmanın hətta kifayət qədər aşağı temperaturlarında ( $100-130^{\circ}\text{C}$ ) yüksək diffuziya əmsalına malik olduğu, dügünlərəsərə və dissosiativ mexanizmləri əsasında diffuziya etdiyi, cəvə vaksansiyalarının yerlərini tutduğu və xırda akseptor səviyyələri yaratdığı göstərilmişdir.  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}:\text{Cu}$  bərk məhlullar əsasında fotodiöldərin alınmasının texnoloji proseslərin ardıcılılığı təsvir edilmişdir. Eksperimental tədqiqatlar qeyri-taraz yük daşıyıcıların SRX 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 fotodiöldər hazırlanmışdır.

**Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te(x≈0,24-0,29) BASED p<sup>+</sup>-p-n-n<sup>+</sup> 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<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>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<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>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<sub>0</sub>A parameter of the manufactured p<sup>+</sup>-p-n-n<sup>+</sup> structural photodiodes have a higher value than the most widely used As-doped structures.