1990 ЖУРНАЛ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ Том 60, в. 1
1990 JOURNAL OF TECHNICAL PHYSICS Vol. 60, N 1

06; 12

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $Cd_xHg_{1-x}Te$ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ МОС

Т. И. Бенюшис, М. И. Василевский, Б. В. Гурылев, С. Н. Ершов, Г. А. Каржин, А. Б. Озеров, Т. Д. Паркер [1]

Сообщается о получении пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС), стимулированной высокочастотным плазменным разрядом. Осаждение проводилось на буферные слои CdTe, выращенные тем же методом на GaAs. Использование ВЧ разряда позволило снизить температуру осаждения $Cd_xHg_{1-x}Te$ до 100 °С. Полученные пленки были монокристаллическими, имели зеркальную поверхность и низкую плотность двойников; типичные значения концентрации (n-тип, $x=0.2$) и подвижности при 77 К составляли соответственно $8 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ и $4 \cdot 10^4$ см^2/(В·с).

Проведенные исследования показали, что процесс роста аналогичен имеющему место при молекулярно-лучевой эпитаксии, а составом пленок можно управлять, меняя температуру подложки или соотношение парциальных давлений исходных МОС. Обсуждается также возможность сочетания данного метода с технологией IMP — поочередного осаждения слоев CdTe и HgTe с последующим отжигом для получения $Cd_xHg_{1-x}Te$ заданного состава.

Одним из направлений синтеза пленок полупроводниковых соединений группы A_2B_6 является газофазная эпитаксия с использованием металлоорганических соединений (МОС). Прошло около двух десятилетий с момента опубликования первой работы [1], в которой сообщалось о получении CdTe, однако только с начала 80-х годов МОС-технология прочно завоевала одно из лидирующих положений.

Теллуриды кадмия и ртути, а также их твердый раствор $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) занимают особое место среди соединений A_2B_6. Как известно, КРТ — уникальный материал для детектирования ИК излучения, а CdTe, по-видимому, — наилучший вариант буферного слоя при гетероэпитаксии КРТ на альтернативных подложках.

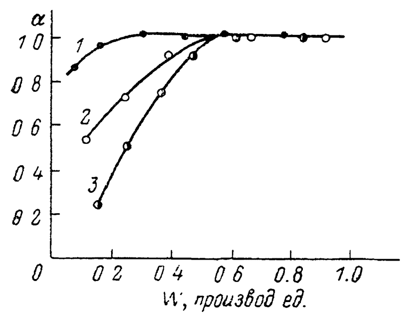
Из литературы известно несколько методов получения эпитаксиальных пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ с использованием МОС. Это прежде всего стандартный метод химического осаждения из паров металлоорганических соединений (MOCVD) [2], в котором формирование пленок происходит посредством пиролитического разложения исходных компонентов при температурах подложки $T_п \simeq 410$ °С. Однако сравнительно высокие температуры синтеза пленок стимулировали поиск новых модернизированных технологий. Один из путей — использование в качестве исходных реагентов, менее термостабильных по сравнению со стандартными МОС, например DIBT [3], DIPT [4], в результате чего были синтезированы пленки КРТ при $T_п \simeq 300$ °С. Другая возможность — прекрекинг МОС — позволила снизить температуру в реакционной зоне до 250 °С [5]. Наконец, в фотостимулированном MOCVD-процессе [6] были получены слои КРТ с высокими значениями подвижности носителей заряда, хорошей однородностью и морфологией поверхности при $T_п \simeq 200$ °С.

Тем не менее ни один из упомянутых методов не позволил при приемлемых температурах добиться хорошего качества слоев без существенного снижения

[1] Ройал Холловей и Бэдфорд Нью Колледж (Лондонский университет), Эгэм, Сюррей TW20 OEX, Англия.

скорости роста. Трудность здесь не технического, а принципиального характера: если распад молекул МОС происходит термически в адсорбционном слое у растущей поверхности (поверхностно-контролируемая реакция), то нельзя уменьшать $T_п$ без ущерба для скорости роста и качества пленок.

Эту трудность можно обойти, если добиться распада МОС уже в газовой фазе. Для этой цели можно применить электронный удар, легко реализуемый в высокочастотной плазме. Он существенно эффективнее, нежели использованное в [6] УФ излучение. Стимулирование MOCVD-процесса ВЧ разрядом использовалось ранее при эпитаксии кремния [7], арсенида галлия [8] и дало хорошие результаты. Применительно к соединениям A_2B_6 этот метод нов (насколько нам известно, первая публикация [9] появилась в 1986 г.) и перспективность его еще предстоит доказать. Именно эту целью и ставят перед собой авторы настоящей работы.



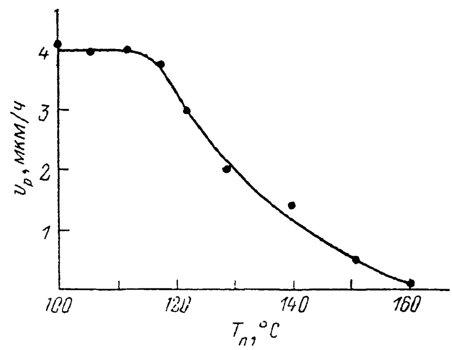


Рис. 1. Зависимость степени распада МОС от ВЧ мощности, подводимой к индуктору.
1 — Me_2Cd, 2 — Et_2Hg, 3 — Me_2Te.

Рис. 2. Температурная зависимость скорости роста пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Синтез пленок КРТ осуществлялся в проточной системе при пониженном давлении газа-носителя осаждением на буферные слои CdTe, выращенные на (100) GaAs описанным в [10] способом. Источниками элементов служили алкильные производные кадмия (Me_2Cd), ртути (Et_2Hg) и теллура (Me_2Te). Использовался ВЧ разряд индуктивного типа в атмосфере гелия.

Проведены исследования морфологии поверхности и состава пленок КРТ на растровых электронных микроскопах с рентгеновскими микроанализаторами (CAMBRIDGE STEREOSCAN-100, SEM-515), структуры слоев по кривым дифракционного отражения, полученным на установке ДРОН-2,0. Сняты спектральные зависимости коэффициента пропускания на установке SPECTROMOM-2000 (диапазон длин волн 2—15 мкм, $T \simeq 300$ К). Из результатов холловских измерений, выполненных методом Ван дер Пау при 77 и 300 К, определены концентрация и подвижность носителей заряда. Измерения характеристик электронной подсистемы плазмы были выполнены с помощью электрического зонда, а исследования степени диссоциации МОС проводились с помощью масс-спектрометров МСХ-6, МХ-6407.

Оценочные измерения показали, что в плазме ВЧ разряда концентрация электронов $n_e \sim 10^{10}$ см$^{-3}$, а температура $T_e \sim (2.5—4.0)$ эВ. Можно показать, что в этих условиях основным процессом, ведущим к диссоциации МОС, является прямое возбуждение молекул электронным ударом на соответствующий (отталкивательный) уровень. Следовательно, скорость плазменного распада молекул должна возрастать с повышением температуры и концентрации электронного газа, которые определяются подводимой к индуктору ВЧ мощностью (W). Результаты масс-спектрометрических исследований плазменного распада отдельных МОС, представленные на рис. 1, подтверждают этот вывод. Видно, что в используемом диапазоне W, начиная с некоторого W_{min}, удается осуществить практически полную диссоциацию молекул МОС в газовой фазе.

Важным следствием этого должен являться принципиально отличный от всех перечисленных выше разновидностей МОС-технологии механизм поверхностных реакций, приводящих к формированию эпитаксиального слоя. Скорость роста, как и в случае молекулярно-лучевой эпитаксии, должна определяться сорбционными процессами, а структура пленки — скоростью поверхностной миграции адатомов.

Проведенные нами температурные исследования скорости роста ($V_р$) пленок КРТ подтвердили этот вывод. Было обнаружено, что, оставаясь неизменной до некоторой T^*, $V_р$ уменьшается при $T_п > T^*$ (рис. 2). Такой вид кривой $V_р$ ($T_п$) характерен для эпитаксии из молекулярных пучков. Это свидетельствует о том, что к растущей поверхности поступают уже «свободные» от алкильных радикалов атомы Cd, Hg и Te. Спад $V_р$ с повышением температуры объясняется десорбцией атомов (прежде всего ртути) с поверхности. На последнее указывают также результаты измерения спектральных зависимостей коэффициента пропускания (T (λ)) и рентгеновского микроанализа пленок КРТ. С ростом $T_п$ наблюдалось смещение края фундаментального поглощения на кривых T (λ) в коротковолновую часть спектра и уменьшение интенсивности характеристического рентгеновского излучения ртути. В области $T_п \geqslant 160$ °С происходил рост чистого теллурида кадмия.

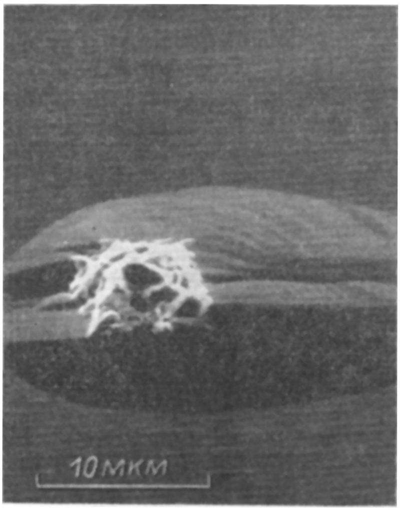


Рис. 3. Микрофотография поверхности пленки $Cd_xHg_{1-x}Te$ с редким дефектом двойникового типа.

Что касается структурных свойств пленок КРТ, то при $T_п \leqslant T^*$ пленки были поликристаллическими, а для $T_п > T^*$ наблюдался когерентный рост монокристаллических слоев. Например, для $T_п = 135$ °С и $x = 0.2$ полуширина пика дифракционного отражения от направления (400) — составляла $\simeq 2'$. Поверхность пленок была зеркально гладкой, с низкой плотностью двойников (рис. 3). Отметим, что аналогичные зависимости скорости роста и структуры слоев наблюдались нами для CdTe и HgTe [10–12], причем $T^*_{CdTe} > T^*_{КРТ} > T^*_{HgTe}$.

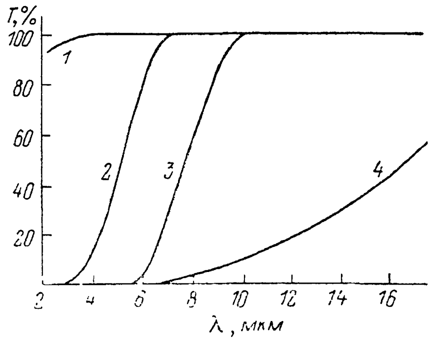
Очевидно, что, кроме $T_п$, составом пленок КРТ можно управлять, изменяя соотношение парциальных давлений МОС кадмия и ртути в газовой фазе, т. е. параметр $\gamma = P^{Cd}_{МОС}/P^{Hg}_{МОС}$. На рис. 4 приведены спектры пропускания гетероэпитаксиальных структур $GaAs/CdTe/Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных при различных γ ($P^{Hg}_{МОС}$, $P^{Te}_{МОС} = \mathrm{const}$). Видно, что существует область значений γ, которым отвечает рост тройного соединения (кривые *2*, *3*). За пределами этой области формируются пленки бинарных соединений (либо CdTe (кривая *1*), либо HgTe (кривая *4*)). В пределах границ зоны существования твердого раствора КРТ край фундаментального поглощения сдвигается в длинноволновую область спектра с уменьшением парциального давления Me_2Cd. Заметим, что результаты этих измерений коррелируют с данными рентгеновского микроанализа.

Рост пленок КРТ при избыточном давлении диметилтеллура в газовой фазе приводил к формированию слоев с дырочной проводимостью, что согласуется с данными работы [13].

Прецизионный контроль парциальных давлений МОС и других технологических параметров в течение всего процесса при синтезе твердых растворов заданного состава — весьма серьезная проблема. В некоторых случаях технология IMP (Interdiffusion Multilayer Process) позволяет обойти эту проблему путем индивидуального выращивания слоев веществ, составляющих твердый раствор, когда на каждом этапе роста реализуются оптимальные технологические режимы.

Мы исследовали возможность применения техники IMP для синтеза слоев

КРТ плазмохимическим методом. При этом выяснялась эффективность воздействия разного рода отжигов на смещение края фундаментального поглощения. На рис. 5 представлены типичные спектры пропускания гетероструктур GaAs/(CdTe—HgTe)$_{10}$ до и после низкотемпературного (~200 °C) и высокотемпературного (~300 °C) отжигов в вакууме и высокочастотной плазме. Видно, что низкотемпературный отжиг не приводит к существенным изменениям оптических характеристик пленок независимо от вида воздействия, в то время как отжиг в плазме при $T \simeq 300$ °C сопровождается заметной интердиффузией, обусловливающей формирование резкого края фундаментального поглощения на кривых $T(\lambda)$. Состав x эквивалентного сплава определялся из выражения $x = r/(1+r)$, где



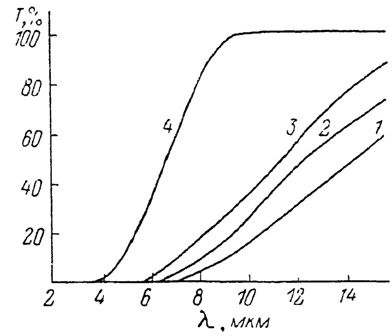


Рис. 4. Спектры пропускания структур GaAs/CdTe/Cd$_x$Hg$_{1-x}$Te, выращенных при различных γ ($\gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_3 > \gamma_4$).

Рис. 5. Спектры пропускания гетероструктур GaAs/(CdTe—HgTe)$_{10}$.

1 — до отжига; *2* — отжиг в вакууме (T=300 °C, t=1 ч); *3*, *4* — отжиг в плазме при температурах 200 и 300 °C соответственно (t=1 ч).

r — отношение толщины слоя CdTe к толщине слоя HgTe [14]. Вычисленная таким образом величина x удовлетворительно согласуется с данными, полученными из кривых пропускания, что по-видимому, свидетельствует о полном «перемешивании» слоев в результате взаимной диффузии.

В заключение для иллюстрации возможностей плазмостимулированного метода осаждения из МОС приводим параметры, характеризующие качество эпитаксиальных пленок Cd$_{0.2}$Hg$_{0.8}$Te, выращенных при $T_п$=120 °C (параметры технологического процесса не оптимизировались): n (77 K) $\simeq 8 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, μ (77 K) $\simeq 4 \cdot 10^4$ см^2/(В·с), $\Delta\omega \leqslant 180''$.

Авторы выражают глубокую признательность Г. Лоувэс, сотруднику отделения Электронной Микроскопии (Ройал Холловэй и Бэдфорд Нью Колледж, Лондонский Университет), за помощь при проведении электронно-микроскопических исследований.

Список литературы

[1] *Manasevit N. M., Simpson W. R.* // J. Elektrochem. Soc. 1971. Vol. 118. N 4. P. 644—647.
[2] *Mullin J. B., Irvine S. J. C.* // J. Phys. D. 1981. Vol. 14. N 9. P. 149—151.
[3] *Hoke W. E., Lemonias P. J.* // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. N 24. P. 1669—1671.
[4] *Hoke W. E., Lemonias P. J.* // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 46. N 4. P. 398—400.
[5] *Lu P.-Y., Wang C.-H., Williams L. M.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 49. N 20. P. 1372—1374.
[6] *Irvine S. J. C., Mullin J. B.* // J. Vac. Sci. Technol. 1987. Vol. A5. N 4. Pt 3. P. 2100—2105.
[7] *Donahue T. J., Reif R.* // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. N 8. Pt 1. P. 2757—2765.
[8] *Huelsman A. D., Reif R., Fonsfad C. G.* // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 50. N 4. P. 206—208.
[9] *Ершов С. Н., Гурылев Б. В., Василевский М. И.* и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1986. Т. 3. С. 10—11.

[10] *Гурылев Б. В., Ершов С. Н., Озеров А. Б.* и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по росту кристаллов. М., 1988. Т. 1. С. 53—54.
[11] *Ершов С. Н., Озеров А. Б., Гурылев Б. В.* и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по росту кристаллов. М., 1988. Т. 1. С. 138—139.
[12] *Бенюшис Т. И., Василевский М. И., Гурылев Б. В.* и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 6. С. 59—62.
[13] Полупроводники с узкой запрещенной зоной и их применение. М.: Мир, 1969. 255 с.
[14] *Mullin J. B., Irvine S. J. C.* et al. // J. Cryst. Growth. 1985. Vol. 72. N 1—2. P. 1—12.

Горьковский госуниверситет
им. Н. И. Лобачевского

Поступило в Редакцию
18 апреля 1989 г.