## РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

### АВТОМЕТРИЯ

Nº 4

1996

УДК 621.315.592 : 536.717 : 537.33

С. И. Чикичев

(Новосибирск)

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1 – x</sub>Te/.../Si: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

По данным мировой литературы за последнюю четверть века представлена подробная сводка различных гетеросистем из эпитаксиальных слоев твердого раствора КРТ на кремнисвой подложке, предназначенных для изготовления многоэлементных фотоприемников инфракрасного диапазона, включая технологию синтеза и достигнутые параметры.

По таким ключевым параметрам, как стоимость, размер и структурное совершенство, кремний является самой привлекательной альтернативной подложкой для эпитаксии  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КРТ). Его прозрачность в ИК-диапазоне ( $\lambda \le 25$  мкм) и потенциальная возможность создания монолитных полноформатных матричных фотоприемных устройств (ФПУ) лишь усиливают достоинства этой подложки. Два фактора, однако, могут свести почти на нет все вышеперечисленные преимущества. Это, во-первых, громадное различие параметров кристаллической решетки [ $a(Si, 300 \text{ K}) = 0,5431 \text{ нм}, a(CdTe, 300 \text{ K}) = 0,6477 \text{ нм}, a(HgTe, 300 \text{ K}) = 0,646 \text{ нм}, так что (<math>a_{\text{КРT}} - a_{\text{Si}}/a_{\text{Si}} = 19,15$ %], и, во-вторых, большая разница коэффициентов термического расширения [1] (КТР) (табл. 1).

И тем не менее на протяжении последних 20 лет неоднократно предпринимались попытки получения гетероструктур на подложке из кремния, направленные на создание гетерокомпозиции КРТ/.../Si.

| Кристалл         | Линейный хозффициент термического расширения |       |       |                          |      |      |      |                    |
|------------------|--|-------|-------|--------------------------|------|------|------|--------------------|
| <i>т</i> , к     | 80   | 100   | 200   | 300                      | 400  | 500  | 600  | а, нм<br>при 300 К |
| Si               | -0,50  | -0,34 | 1,43  | 2,54                     | 3,05 | 3,39 | 3,68 | 0,5431             |
| CdTe             | 0,40   | 1,38  | 4,09  | 4,96                     | 5,10 | 5,26 | 5,45 | 0,6477             |
| НдТе             | 1,35   | 2,33  | 4,49  | 4,80                     |      |      |      | 0,646              |
| GaAs             | 1,15   | 2,05  | 4,93  | 5,82                     | 6,23 | 6,81 | 6,98 | 0,5642             |
| Саг              | 5,06   | 7,52  | 15,60 | 18,80                    |      |      |      | 0,546              |
| BaF <sub>2</sub> | 7,4  | 9,9   | 16,1  | 17,9<br>( <b>270 К</b> ) |      |      |      | 0,620              |
| ZnSe             | 1,41   | 2,57  | 5,86  | 7,14                     | 8,17 | 9,09 | 9,97 | 0,566              |
| ZnTe             | 3,01   | 4,17  | 7,58  | 8,29                     | 8,7  | 9,05 | 9,35 | 0,610              |
| Ge               | 1,36   | 2,29  | 4,93  | 5,82                     | 6,28 | 6,71 | 7,12 | 0,5657             |

Таблица 1

Цель настоящего обзора — критический анализ накопленной информации по состоянию на конец 1994 г. и попытка прогноза развития исследований в этой области. Для дальнейшего рассмотрения удобно выделить несколько типов гетероструктур:

1. CdTe/Si и Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te/CdTe/Si.

2. CdTe/GaAs/Si и Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Tc/CdTe/GaAs/Si.

3.  $CdTe/BaF_2/CaF_2/Si$ .

4.  $Cd_xHg_{1-x}Tc/Si$ .

1. Гетероструктуры CdTe/Si. Одна из первых работ по вакуумному напылению пленок CdTe на кремниевую подложку опубликована в 1974 году [2]. Система откачивалась масляным диффузионным насосом с азотной ловушкой до давлений 2—3  $\cdot$  10<sup>-7</sup> торр, которые достигались после трехчасового прогрева при 100 °C. Использованные подложки представляли собой диски диаметром 2,3 мм, вырезанные из пластины *n*-Si с ориентацией (111). Химическая полировка пластин проводилась в течение 2 мин при интенсивном перемешивании в растворе, состоявшем из 30 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (70 %), 10 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и 6 см<sup>3</sup> HF (40 %), после чего следовала многократная промывка в дистиллированной воде. Перед ростом подложки прогревались при T == 1000 °C в течение 1 мин. Источником служил CdTe фирмы "Koch-Light Laboratories" номинальной чистоты 99,999 %, испарявшийся из печи, нагреваемой сфокусированным электронным пучком. Скорость роста составляла 1 нм/с, и пленки выращивались до толщины 200 нм при вакууме  $4-5 \cdot 10^{-7}$  торр.

Полученные результаты свелись к следующему:

— при температурах подложки (*T<sub>s</sub>*) до 300 °С росли поликристаллические пленки;

— в диапазоне 400 < T<sub>s</sub> < 520 °С пленки были эпитаксиальными со структурой вюрцита, причем плоскости (0001) СdТе ориентированы параллельно плоскости (111) Si, а направление [1120]СdТе параллельно [110]Si;

— при 300 < T<sub>s</sub> < 400 °C в синтезированных пленках наблюдалась смесь ориентаций.

Авторы [2] сделали вывод о том, что эпитаксия CdTe на Si не слишком чувствительна к чистоте вакуума и что хорошо известная и трудная проблема очистки поверхности Si от оксида и карбидных выделений не является непреодолимым препятствием для получения достаточно высококачественных эпитаксиальных пленок CdTe. Подтверждением последнего заключения являлось отсутствие на картинах электронной дифракции на просвет дополнительных рефлексов и тяжей, которые указывали бы на наличие вросших зерен другой фазы или высокую концентрацию планарных дефектов. По этим данным полученные пленки CdTe авторы оценили как лучшие из всех, виденных ими ранее, при эпитаксии CdTe на различных подложках.

Наиболсе примечательным и необъясненным остался тот факт, что пленки CdTe имели структуру вюрцита, которая не является стабильной аллотропной модификацией для CdTe при нормальных условиях.

Данная работа имеет в основном исторический интерес, но ценность ее состоит в том, что на важный вопрос: «Можно ли?», дан утвердительный ответ.

Спустя без малого 10 лет исследователи вернулись к проблеме вакуумного синтеза гетероструктур CdTe/Si, но уже, конечно, на качественно иной технологической базе, которая объединяется понятием молекулярно-лучевой эпитаксии.

Группа исследователей из Университета штата Северная Каролина, систематически исследуя альтернативные подложки для молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) КРТ, выращивала пленки СdТе и на кремнии [3, 4]. Процесс проводился в шлюзуемой сверхвысоковакуумной камере с безмасляной откачкой. Источником CdTe служил слиточный материал особо чистого теллурида кадмия фирмы "II-VI Inc.", нарезанный кубиками со стороной ~1 см и

загруженный в количестве 30 г в тигель из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расстояние источник подложка составляло 28 см. Подложки крепились на молибденовом нагревате-

ле с помощью молибденовой маски. Для регулирования и контроля температур использовались прецизионные терморегуляторы "Eurotherm 919". Температура подложки при росте составляла 200-400 °С (скорость осаждения 0,1-0,9 нм/с). Вакуум в процессе эпитаксии был не хуже 2 · 10<sup>-8</sup> торр. Подложки обезжиривались, окунались в концентрированную HF на 15 с, после чего промывались деионизованной водой. Непосредственно перед ростом подложка на короткое время нагревалась до температуры 900-1000 °С.

По данным рентгеновской дифракции при T<sub>s</sub> = 330—350 °C и U<sub>p</sub> = = 0,5 нм/с имела место эпитаксия кубического CdTe. При T<sub>s</sub> < 300 °C на дифрактограмме отмечались рефлексы, принадлежащие гексагональной фазе, что может быть связано с дефектами упаковки. На подложках Si(111) и Si(100) пленки CdTe имели ориентацию (111) и (100) соответственно. Ширина рентгеновской кривой качания в среднем по серии образцов составила для CdTe(111) 193" (рефлекс {111}) и 425" для CdTe(100) (рефлекс {400}) на излучении CuKa. При исследовании образцов в оптическом микроскопе с приставкой Номарского в пленках не было обнаружено пор и микротрещин, несмотря на большие различия в параметре решетки и КТР. Почти все полученные образцы, однако, имели незеркальную поверхность с однородной тонкозернистой микроморфологией. Ни в одном случае не удалось измерить спектр фотолюминесценции от структуры CdTe/Si при 77 К.

Несмотря на такие, не очень обнадеживающие результаты, попытки создания гетероструктур CdTe/Si были продолжены. Так, в [5] пленки CdTe выращивались на подложке Si неуказанной ориентации при T<sub>s</sub> = 375 °C из паров диметилкадмия и диэтилтеллура в реакторе пониженного давления (20-30 торр). Пленки исследовались методами оже-спектроскопии (профиль состава), сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной фотолюминесценции (14 К).

Зеркальные пленки (толщиной ~0,5 мкм) при большом увеличении обна-

ружили пирамидально-зернистую микрошероховатость (~0,1 мкм). В спектрах люминесценции наблюдался краевой пик при 1,593 эВ (I<sub>1</sub>) (шириной 20 мэВ) и широкая полоса излучения при 1,4 эВ (І2), отношение интенсивностей которых составляло  $I_1/I_2 \sim 0,2$  при DMCd/DETe ~ 1 и возрастало до 0,6 при DMCd/DETe ~ 7. На основании этих данных авторы заключили, что ими впервые получены высококачественные эпитаксиальные пленки CdTe на Si методом газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений (МОСГФЭ). Отсутствие прямых дифракционных данных по структуре и ориентации синтезированных пленок затрудняет объективную оценку качества этих структур. В обзорной работе известных специалистов по газофазной эпитаксии КРТ из металлоорганических соединений [6] высказано сомнение в том, были ли вообще эти пленки эпитаксиальными.

Интересная работа по гетеропаре CdTe/Si опубликована в 1989 году [7]. Подложки Si(100) готовились по рецептуре Шираки [8], после которой на поверхности оставался тонкий слой оксида. Обезгаживание подложки в вакууме проводилось при 500 °C в течение нескольких часов, после чего окисел удалялся в ростовой камере прогревом до 850 °С. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оже-спектроскопии на подготовленных таким образом подложках никаких загрязнений не обнаруживалось.

С помощью дифракции быстрых электронов (ДБЭ) in situ показано, что CdTe растет на Si(100) с ориентацией (111)В (температура роста не указана). Пленка имеет двухдоменную структуру с поворотом одного домена относительно другого на 90°. Ось [211] СdТе при этом параллельна либо [011], либо [011]Si. Вдоль этих линий несовпадение решеток составляет всего 3,4 %. При толщине слоя CdTe 1 мкм в азимуте [011]CdTe наблюдается некоторая шероховатость, тогда как в азимуте [211]CdTe картина дифракционных тяжей свидетельствует о большей гладкости. С ростом толщины пленка становилась более гладкой в обоих азимутах. Двухдоменность слоя и слабое проявление нецелочисленных рефлексов не позволили опре-

### делить сверхструктуру на ростовой поверхности. Однако отсутствие поверхностной сверхструктуры (2 × 2), характерной для грани CdTe (111) A, позволило авторам сделать вывод, что ростовая поверхность пленки представляет собой полярную грань (111)В. Это обстоятельство исключительно важно для последующей МЛЭ КРТ, так как поток Hg, требуемый для роста на грани (111) А, на порядок больше, чем для грани (111)В. Подтверждением правильности идентификации полярности ростовой поверхности послужило и то, что авторам удалось вырастить на буферном слое CdTe пленку KPT (x = 0,22; d = 4мкм) в режиме, характерном для ориентации (111) В. Слои CdTe в [7] выращивались до толщины 20 мкм при скорости 0,26 нм/с (т. е. время роста составляло ~20 ч). Даже в таких толстых слоях трещин не наблюдалось.

Морфология поверхности была слегка волнистой с типичным размером волны ~1 мкм. В спектрах ФЛ (12 К) у лучших образцов наблюдался пик связанного

экситона при 1,529 эВ (шириной 7,5 мэВ) и более широкая полоса при 1,55 эВ. Ширина рентгеновской кривой качания составляла 16-20 угл. мин (отражение {333}CdTe), что свидетельствует об очень низком структурном совершенстве пленок CdTe на подложке Si. Выращивая CdTe(111) на подложке Si, отклоненной от (100) на 8° к (011), авторы избавились от двухдоменной структуры, но при этом ширина рентгеновской кривой качания не уменьшилась.

Авторы подчеркивают, что очистка отклоненных подложек Si более трудна, чем неотклоненных (хотя и в этом случае требуется гораздо более высокий вакуум, чем для CdTe), ибо даже очень малые концентрации поверхностных загрязнений приводят к фасстированию поверхности подложки. С использованием подслоя ZnTe авторам удалось вырастить пленки CdTe с ориентацией (100). Толщина подслоя ZnTe не оговаривается, как и температура роста, однако отмечается, что вплоть до 50 нм ZnTe растет на Si островками (точечная картина ДБЭ). Поверх такого подслоя пленка CdTe становится гладкой к толщине ~8 мкм. Рентгеновских данных по гетеросистеме

# CdTe(100)/ZnTe(100)/Si(100) в работе не приводится.

Совершенно новый ракурс проблема молекулярно-лучевой эпитаксии гетероструктур CdTe/Si приобрела в связи с пуском в эксплуатацию в университете штата Иллинойс (Чикаго) установки МЛЭ типа OPUS-45 фирмы "Riber". Как известно, Управление перспективных исследований Министерства обороны США профинансировало разработку и изготовление фирмой "Riber" промышленно-ориентированной специализированной установки для молекулярно-лучевой эпитаксии ртутьсодержащих соединений A2B6 (контракт F 49620-C-0021). Установка представляет собой трехкамерную сверхвысоковакуумную систему, включающую камеру роста, камеру подготовки и камеру загрузки-выгрузки. Держатель подложки позволяет размещать до трех пластин диамстром 50 мм или одну подложку диаметром 75 мм либо работать с пластиной кремния диамстром 125 мм без него. Загрузка кассетная, с максимальной смкостью кассеты 10 подложкодсржателей диаметром 125 мм, конфигурация камер в системе вертикальная, при этом разработчики сумели решить проблему загрязнения источников чешуйками конденсата, которые неизбежно образуются на внутрикамерной оснастке и стенках, отшелушиваются и падают вниз. Источник паров Нg расположен центрально, размещен максимально близко к подложке и снабжен индивидуальной конической криопанелью. Уровень Нg в нем поддерживается постоянным, что обеспечивает стабильный поток при росте. Восемь остальных источников, образуя с подложкой одинаковый угол (45°), равномерно размещены вокруг ртутного источника. Это источники большой смкости (100 см<sup>3</sup>) и двухзонные, что важно при работе с теллуром и его соединениями. Большие усилия были потрачены на обеспечение равномерности нагрева подложки (±1,5 °С на диаметре 50 мм). Основные технические характеристики установки OPUS-45 фирмы "Riber" [9] приведены в табл. 2.

С использованием этой установки были выращены пленки СdTe на подложках Si(100) диаметром 125 мм [10]. Пленки толщиной до 10 мкм выращивались со скоростями 0,14—0,2 нм/с. Температура подложки изм

Таблица 2

| Параметр  | Численное значение                            |
|---|---|
| Минимальное давленис в камере при<br>залитых криопанелях и холодных нагревателях  | 4 · 10 <sup>-11</sup> торр                    |
| Минимальное давление в камере при<br>залитых криопанслях и нагретых (150—800 °C) ячейках<br>испарителей, а также работающем нагревателе подложек<br>(600 °C)              | 2 · 10 <sup>-11</sup> торр                    |
| Манипулятор,<br>скорость вращения,<br>стабильность температуры за 3 ч при $T = 300$ °C,<br>T = 700 °C   | до 65 об./мин<br>300 ± 0,4 °C<br>700 ± 0,2 °C |
| Стабильность температуры в источниках молекулярного<br>пучка за 3 ч:<br>CdTe (регулирующая термопара на нижней обмотке)<br>Te (регулирующая термопара на верхней обмотке) | 650 ± 0,1 °C<br>360 ± 0,1 °C                  |

термопарой, расположенной примерно в 5 мм за пластиной со стороны нагревателя. Эта термопара калибровалась с помощью другой, временно установленной термопары, касавшейся подложки Si. Рост осуществлялся в два приема: сначала выращивался слой толщиной 50—100 нм при 220 °C, который отжигался в течение 10 мин при 360 °C, затем рост продолжался при T = 300-320 °C.

Кривые качания для отражения CdTe{333} на излучении CuK<sub>a</sub> были измерены в нескольких точках пластины вдоль двух диамстров. Средняя (по 16 измерениям) ширина кривой качания для 6 мкм пленки CdTe(111) составила 514" при стандартном отклонении всего 17". Минимальная ширина 483". Таким образом, этот показатель качества пленки улучшился по сравнению с предыдущей работой тех же авторов в 2 раза. Причиной столь существенного прогресса могла послужить, по их мнению, двухступенчатая процедура эпитаксии и/или переход на безындиевую систему. (При рассмотрении этих цифр полезно иметь в виду, что в идеальном кристалле CdTe ширина рентгеновской кривой качания (ШРКК) составляет 9", и в литературе описаны кристаллы объемного CdTe, вплотную приблизившиеся к этому идеалу [11, 12].) Полученные пленки были весьма однородны по толщине: на диаметре 100 мм стандартное отклонение не превышало 2,3 % ( $\langle d \rangle = 6$  мкм). В спектре фотолюминесценции (T = 12 K) ширина линии связанного экситона при 1,593 эВ составила 4-4,5 мэВ. Это лучший результат из всех известных. Авторы полагают, что если бы удалось понизить плотность дислокаций в слоях CdTe за счет встраивания в структуру напряженных сверхрешеток, то тем самым был бы разработан самый простой и дешевый способ роста CdTe и КРТ на Si, не требующий буферных прослоек типа GaAs или (Ca, Ba)F<sub>2</sub>.

В работе [13] описана молекулярно-лучевая эпитаксия КРТ на подложках Si(100) через буферный слой CdTe на установке OPUS-45. Подложки *n*-Si диаметром 75 и 125 мм с удельным сопротивлением 0,005—0,02 Ом · см готовились по рецептуре RCA [14]. Толщина буферного слоя CdTe составляла 2—3 мкм. Выращивание производилось по вышеописанной процедуре, т. е. с выглаживающим отжигом в пучке Te при 350 °C. Температура роста HgCdTe (111) В, по оценкам, составляла 190 °C. Для улучшения однородности толщины и состава КРТ использовались два источника Te и два источника CdTe. Скорость роста была 1—3 мкм/ч. Авторы отмечают, что прогрев подложки Si(100) при более высокой (неуказанной) температуре позволяет иногда получить однодоменную пленку CdTe, дажс на неразориентированной подложке Si(100), что может быть связано с образованием двухатомных ступеней на поверхности Si(100) при высоких температурах.

Состав КРТ определялся по спектрам ИК-пропускания. Образцы, использованные для измерения однородности состава, имели коэффициент поглощения 500 см<sup>-1</sup> при  $\lambda \sim 5$  мкм. Измерение спектров пропускания проводилось на 38 участках слоя КРТ диаметром 125 мм. Вариации толщины слоя при этом не учитывались, так как даже 5 %-ный разброс ее приводит к ошибке в определении x, не превышающей ±0,001. Толщины слоев определялись на сколе структур с помощью сканирующего электронного микроскопа. Измерения состава показали, что в центральной области диаметром 75 мм отношение среднеквадратичного отклонения состава ( $\sigma_x$ ) к среднему ( $\bar{x} = 0,24$ ) составило 1 %, при этом  $\Delta x_{\max}/\overline{x} = 2,7$  %. Для всей пленки диаметром 125 мм соответствующие значения оказались равными 2,4 и 6,5 %. Пленка КРТ была исключительно однородна по толщине:  $\sigma_d/\overline{d} = 1$  %. Другой образец  $Hg_{0,78}Cd_{0,22}$  Te с  $\overline{d} = 8$  мкм и диаметром 75 мм имел следующие параметры:  $\sigma_x/\bar{x} = 0.6$  %,  $\Delta x_{\max}/\bar{x} = 1.6$  %, а для центральной области диаметром 50 мм  $\sigma_{x}/\bar{x} = 0.3$  %.

Авторы отмечают, что получение монокристаллических пленок КРТ на подложках Si(100) диаметром 125 мм, хотя и продемонстрировано ими в данной работе, однако является весьма деликатной проблемой с точки зрения техники эксперимента, главным образом потому, что требуется обеспечить исключительно однородное распределение температуры по площади большой подложки. Достаточно сказать, что при заданном потоке Нg температурное «окно» монокристаллического роста HgCdTe (111)В составляет не более 10 °С: на нижнем пределе этого интервала растут сильно сдвойникованные слои с плохой морфологией, а на верхнем — поликристалл. Оптимальная температура лежит в серединс этого диапазона. По этой причине для МЛЭ высококачественных слоев КРТ с однородными структурными и электрофизическими свойствами необходимо, чтобы температура подложки была однородной и стабильной в пределах ±1 °C. Поэтому в основном использовались подложки диаметром 75 мм. Структурное совершенство пленок КРТ оценивалось по данным двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. Отражение {333} измерялось в 14 точках диаметра для слоя толщиной 10 мкм с x = 0,25. Средняя ШРКК составила 255 угл. с при стандартном отклонении 2,8 %. Указанные параметры являются типичными и не зависят от состава (0 < x < 0,26). Абсолютно лучший результат, описанный в [13], равен 180<sup>-</sup>для КРТ толщиной 6,5 мкм на буферном слое CdTe толщиной 3 мкм. Измерение ШРКК на этом буферном слое (после стравливания КРТ) дало величину 450", т. е. в 2,5 раза больше, чем у КРТ, выращенном на этом буфере. Предположение о том, что толщина буфера (3 мкм) слишком мала и поэтому на структуре КРТ сказывается близость очень дефектной гетерограницы CdTe/Si, не подтвердилось, и авторы [13] отмечают, что ШРКК CdTe не уменьшается при толщинах больших 2 мкм (вплоть до 20 мкм). Величина ШРКК [CdTe{333}] = 450" является, по их мнению, лучшей из известных по литературе на момент публикации [13].

Улучшение структурного совершенства пленок КРТ по сравнению с нижележащим буферным слоем CdTe отмечалось и ранее, но в более сложных гетеросистемах HgCdTe/CdTe/GaAs/Si и HgCdTe/CdZnTe/GaAs/Si. Описанное в [13] получение КРТ с ШРКК 180" показывает, что CdTe сам по себе является хорошим буфером для роста КРТ на кремнии и добавление в гетерокомпозицию подслоя GaAs не обязательно, так как не приводит к заметному уменьшению ШРКК рабочего слоя КРТ.

Электрофизические параметры пленок HgCdTe(111)B, выращенных на подложках Si(100), приведены в табл. 3. (Холловские измерения при T = 23 K.

Авторы [13] полагают, что существенного улучшения параметров КРТ можно ожидать уже в ближайшем будущем, и указывают пути улучшения:

--- переход на отклоненные подложки Si с целью подавления двухдоменной ктуры и двойников в буферном слое CdTe

|      |           |                  | Таблица                     |   |  |
|------|-----------|------------------|-----------------------------|---|--|
| x    | d,<br>МКМ | ШРКК<br>(угл. с) | $N_d - N_{a'}$<br>$c_M - 3$ | <sup>µ</sup> л.<br>см <sup>2</sup> /В · с |  |
| 0,21 | 3,2       | 300              | 8 · 10 <sup>15</sup>        | 74000                                     |  |
| 0,26 | 10,4      | 250              | $5 \cdot 10^{14}$           | 56000                                     |  |

 использование приемов сниже ния плотности дислокаций в слоях за счет применения напряженных сверхрешеток, селективной эпитаксии и
 высокотемпературных отжигов.

Выращенные пленки *n*-КРТ конвертировались в *p*-КРТ отжигом в парах Hg, после чего методом распыления ионами низких энергий формировались диодные структуры типа

 $n^+$ —р. Для слоя с x = 0,255 лучшие из изготовленных диодов имели  $R_0A = 300$  Ом · см при 77 К. (Данные по однородности диодных параметров не приводятся.) Это значение, конечно, не идет ни в какое сравнение с параметрами диодов (на тот же спсктральный диапазон), изготовленных из объемных кристаллов КРТ или из эпитаксиальных пленок КРТ на подложках CdZnTe или дажс GaAs. Тем не менее авторы [13] считают, что структуры HgCdTe/CdTe/Si не содержат в себе ничего такого, что сделало бы в принципе невозможным изготовление хороших фотоприемников на их основе.

Так или иначе, но за три с лишним года с момента публикации [15] каких-либо сообщений по системе КРТ/CdTe/Si в открытой литературе обнаружить не удалось. Возможны двс причины такого развития событий:

— несмотря на интенсивные усилия ряда исследователей, не удалось продвинуться к намеченной цели, и это направление оказалось достаточно тупиковым, чтобы продолжать им заниматься;

— прогресс, достигнутый в данном направлении, таков, что соответствующая информация не подлежит публикации на основании ее высокой коммерческой ценности или военной секретности.

Для полноты картины упомянем еще одну публикацию 1991 года по гетеросистеме CdTe/Si. В [16] описано получение пленок CdTe на подложке Si(100) методом «горячей стенки» в квазизамкнутом объеме. Выращивание проводилось при температурах подложки 250—350 °C и источника 470—570 °C. Толщина пленок не превышала 1 мкм. По данным лауэ-съемки пленки были эпитаксиальными с ориентацией (100). Наблюдения в сканирующем электронном микроскопе показали, что слои имеют субмикронномелкозернистый рельеф поверхности, который огрубляется с увеличением скорости роста от 0,02 до 0, 2 нм/с, так что наилучшая морфология обеспечивается при наименьшей скорости роста. Представленной информации явно недостаточно для объективного сопоставления данного метода с методом МЛЭ.

2. Гетероструктуры CdTe/GaAs/Si. Начиная с 1986 года данная система активно разрабатывалась группой исследователей из компании "Ford Аегозрасс", США [17—20]. Исходным пунктом явился существенный прогресс в гетероэпитаксии GaAs на Si, достигнутый в первой половине 80-х годов. Достаточно сказать, что структуры GaAs/Si к 1986 году производились полупромышленным способом на подложках диаметром до 15 см [21] на родственном предприятии "Ford Microelectronics". Поскольку подложки из объемного GaAs с успехом использовались в качестве альтернативных при МЛЭ CdTe и КРТ, то логично было испытать в этом качестве и гетероэпитаксиальную пленку GaAs на кремнии. С этой целью использовались структуры GaAs/Si, изготовленные как методом МОСГФЭ, так и методом МЛЭ. Главной особенностью таких гетероподложек является то, что все они в той или иной степени разориентированы (от 0,5 до 6° к (011) для МОСГФЭ и 2-4° для МЛЭ) для подавления антифазных доменов при гетероэпитаксии GaAs на Si. Ширина кривых качания для этих пленок GaAs составляет 6—7 угл. мин после роста и может быть снижена до ~3 мин в процессе послеростового отжига (0,5-4 ч)

независимо от разориентации подложки. Разница КТР Si и GaAs приводит к прогибу пластин GaAs/Si с радиусом кривизны 10—30 м, однако это не мешаст процессу фотолитографии, так как вакуумный присос выпрямляет пластину. Более серьезным препятствием является растрескивание слоев при их толщине больше 3,5 мкм [22]. На таких структурах в зависимости от толщины и ус-

ловий выращивания обычно наблюдается от пяти до 25 трещин на любом отрезке длиной 1 см. Поэтому для роста использовались пластины GaAs/Si, в которых толщина GaAs составляла 2---2,5 мкм. Плоскость (100) в пленке GaAs, выращенной на отклоненной подложке Si(100), не параллельна плоскости (100) подложки, а образует с ней некоторый угол, который меняется линейно от 0 до 0,2° при изменении угла разориентации от • до 6°.

Пленки CdTe наносились на пластины GaAs/Si испарением CdTe в сверхвысоком вакууме. Никаких модификаций режима роста по сравнению с подложками из объемного GaAs не потребовалось. Слои CdTe вссгда имели ориентацию (100). Пленки с ориентацией (111) получались только в случае, когда последним этапом предростовой химической подготовки была обработка в NH₄OH.

Микроморфология выращенных слоев существенно зависела от разориентации подложки и менялась от восьми угольных пирамид при разориентации меньше 3° до канавок в формс наконечника копья при разориентации больше 3°. Пленки (111) СdТе на почти неразориентированной пластине GaAs/Si вырастали гораздо более гладкими, хотя и содсржали включения CdTe(100). На этих же пленках наблюдались и двойники вращения, плотность которых удавалось сильно понизить путем химической полировки поверхности GaAs.

Ширина и структура кривых качания, снятых на двухкристальном рентгеновском дифрактометре, для пленок CdTe, выращенных на неполированных гетероподложках GaAs/Si, очень сильно зависели от азимута пучка, что связано с фасетированностью этих пленок. Минимальная ширина кривой качания ~2 угл. мин, что близко к таковой для GaAs на Si.

Плотность дислокаций в слоях GaAs на Si составляет обычно 10<sup>7</sup>—10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup> [22]. (Сообщенис [23] о получении пленок GaAs на Si с плотностью дислокаций 10<sup>3</sup> см<sup>-2</sup> оказалось несостоявшейся сенсацией. Исследования способов снижения плотности дислокаций в гетероструктурах GaAs/Si ведутся до сих пор [24].)

Плотности ямок травления в пленках CdTc лежит в пределах величины ~10<sup>5</sup>—10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>, т. е. на один—два порядка меньше.

Общее представление о структурном совершенстве гетерокомпозиций CdTe/GaAs/Si даст табл. 4 [19].

На вышеописанных подложках методом парофазной эпитаксии [18] или МОСГФЭ [20] выращивались пленки КРТ и изготавливались одиночные фотодиоды [18] или линейки 1 × 32 и матрицы 320 × 5 на средний ИК-диапазон. Парофазная эпитаксия КРТ в [18] проводилась на подложках CdTc/GaAs/Si размером 2 × 2 см при T<sub>s</sub> = 480—500 °C. Пленки имели толщину 2—15 мкм, концентрацию дырок  $p \sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup> при подвижности  $\mu_p \sim 200$  см<sup>2</sup>/В · с. Луч-

шая из измеренных ШРКК составила 240" при том, что у подслоя CdTe (толщиной 6—40 мкм) этот параметр варьировал в пределах 2,5—18 угл. мин.

|                 |                        |                           | Таблица 4           |
|-----------------|------------------------|---------------------------|---------------------|
| Ориентация слоя | Ширина рентгеновской к | Плотность ямок травления, |                     |
| CdTe            | GaAs/Si                | CdTe                      | см <sup>-2</sup>    |
| (100)           | 6,00                   | 4,05                      | 1 · 10 <sup>7</sup> |
| (100)           | 5,71                   | 4,2                       |                     |
| (100)           | 2,85                   | 2,3                       | 4 · 10 <sup>5</sup> |
| (111)           | 2,85                   | 3,51                      | $5 \cdot 10^6$      |
| (111)           | 2,08                   | 3,22                      | $5\cdot 10^6$       |
| (111)           | 2,88                   | 2,70                      | $5 \cdot 10^5$      |

4

Измерение примесных профилей Ga и As методом вторичной масс-спектрометрии показало, что буферный подслой CdTe толщиной 6 мкм позволяет снизить концентрацию Ga и As на его поверхности до значений  $\sim 10^{16}$  и

 $10^{15}$  см<sup>-3</sup> (для Ga) в рабочем слое КРТ. Коэффициент диффузии Ga в гетероэпитаксиальной пяенке CdTc, выращенной на подложке GaAs/Si, составил ~ $10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с при T = 480 °C (температура роста КРТ), если оценивать эту величину по начальному участку измеренного профиля. Наблюдался также быстрый «хвост» диффузионного распределения с  $D \sim 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с. Диффузионная подвижность As в тех же условиях много меньше, чем Ga, однако концентрация мышьяка по всей толщине гетеропары HgCdTe/CdTe оставалась постоянной и была не ниже  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> (с небольшим всплеском до  $10^{17}$  на гетерогранице). Не исключено, что электрофизические свойства КРТ определялись именно примесью As.

Тестовые фотодиоды изготавливались имплантацией ионов бора дозой  $10^{13}$  см<sup>-2</sup> при ускоряющих напряжениях 40 и 100 кВ, с последующим травлением мезаструктур размером от 50 × 50 до 4000 × 4000 мкм в бром-метаноле. Среднее значение  $R_0A$  при T = 80 К для диодов (200 × 200 мкм) с  $\lambda_{\rm rp} = 5,5 \pm 0,6$  мкм составило 41 Ом · см<sup>2</sup> (максимальное — 201 Ом · см<sup>2</sup>) при квантовой эффективности  $55 \pm 20$  % (засветка со стороны Si). Даже эти весьма посредственные характеристики оказались на порядок выше, чем у приемников из халькогенидов свинца на тот же спектральный диапазон, изготовленных также на подложке Si через буферные слои дифторидов Са и Ва [25].

Если иметь в виду монолитную интеграцию фоточувствительных элементов из КРТ с электронными схемами обработки на Si, то парофазная эпитаксия КРТ с температурой роста ~500 °С представляет собой далеко не лучший

выбор. Не случайно поэтому, что в дальнейшем [20] авторы предпочли использовать газофазную эпитаксию из металлоорганических соединений, хотя реально температура роста при этом была всего на 100 °С ниже. Заметим, что для МОСГФЭ  $T_s \sim 390$  °С [20] не является минимально возможной, так как с ис-

пользованием прекрекинга металлоорганических соединений (МОС) и плазменного возбуждения парогазовой смеси возможно снижение температуры процесса до 200—250 °С без ухудшения структурных и электрических свойств КРТ [26, 27] и даже до 85 °С при эпитаксии HgTe [28].

Пленки КРТ в работе [20] выращивались при T<sub>s</sub> = 390 °C на вращающихся подложках (18 × 18 мм) с использованием попеременной экспозиции в парах диметилтеллура, ртути и диметилкадмия. Толщина слоев составляла 5-12 мкм, скорость роста 2 мкм/ч. Пленки обладали дырочным типом проводимости с концентрацией дырок 10<sup>15</sup>—10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> при комнатной температуре. Отмечена явно выраженная фасстированность поверхности КРТ, причем морфология пленки КРТ отнюдь не повторяла морфологию нижележащего буферного слоя CdTe. Край поглощения слоев по данным спектров пропускания лежал в диапазоне длин волн 2,8---4,2 мкм при комнатной температуре. ШРКК пленок КРТ находилась в пределах 120"-300" и была, как правило, уже, чем у CdTс-подслоя. Линейки 1 × 32 и матрицы 320 × 5 изготавливались имплантацией ионов B<sup>+</sup> (доза  $2 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, энергия 40 и 100 кэВ). Образцы матриц с размером элемента 38 × 38 мкм соединялись с помощью индисвых столбиков со схемой разводки на сапфировой пластине, и на них изучалось влияние термоциклирования между температурами жидкого азота и комнатной. Для этих целей использовалась случайная выборка из 60 детекторов как из центральной, так и периферийной области матрицы. Температурно-временные характеристики термоциклов не специфицированы, а отказы контактных индиевых микростолбов учитывались отдельно с тем, чтобы выявить влияние термоциклирования на динамическое сопротивление р-n-переходов.

Лучшие диоды из матриц имели  $R_0 A = 10^7$  Ом  $\cdot$  см при 77 К,  $\lambda = 4,6$  мкм и нулевом поле зрения. Эти результаты не уступают лучшим из опубликованных к тому времени для МОСГФЭ КРТ на любой подложке. Анализ вольт-амперных характеристик диодов показал, что при 77 < T < 195 К обратный ток (U<sub>см</sub> = -40 мВ) определяется генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда, а при T > 195 К — диффузией неосновных носителей. После 213 термоциклов зафиксирован отказ 11 элементов, тогда как среднее значение RA осталось без изменений (5  $\cdot$  10<sup>5</sup> Ом  $\cdot$  см), что указывает на минимальную деградацию динамического сопротивления фотодиодов КРТ в структуре HgCdTe/CdTe/GaAs/Si.

Несколько линеек 1 × 32, сопряженных с ПЗС-коммутаторами, испытаны в режиме тепловизора. Авторы полагают, что использование многоэлементных ФПУ, изготовленных на базе КРТ/.../Si, позволит создавать тепловизионные изображения, не уступающие по качеству тем, что демонстрируются в структурах КРТ/CdTc/canфир, просто потому, что плотность дефектов в слоях CdTe на подложке GaAs/Si уже сравнима с дефектностью слоев CdTe на сапфире. Так, лучшие пленки CdTe на GaAs/Si имели ШРКК ~140", тогда как

диоды с  $R_0 A \sim 10^7$  Ом · см, описанные выше, получены на КРТ (ШРКК 156°),

выращенном на подслое CdTe, у которого ШРКК составляла 210".

Лучшие пленки КРТ в системе HgCdTe/CdTe/GaAs/Si имели ШРКК менее 120". Малый размер подложек, использованных в [20], приводил к заметной неоднородности состава пленок КРТ из-за краевых эффектов в МОСГФЭ. В центральной части слоя размером 10 × 10 мм показатель однородности  $\Delta x/x$  составил 1,5 %. Известно, однако, что этот показатель может быть улучшен в 2—3 раза при использовании подложек большой площади.

В качестве первых шагов к монолитной интеграции в работе описаны эксперименты по выяснению влияния процесса эпитаксии GaAs (наиболее высокотемпературной процедуры в технологии синтеза гетеросистемы HgCdTe/CdTc/GaAs/Si, T<sub>s</sub> ~ 500 °C) на параметры кремниевых ПЗС-комму-

таторов. С этой целью технологический маршрут изготовления коммутатора прерывался на стадии последней металлизации, пластины покрывались двуслойной пленкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, помещались в реактор для роста GaAs, где и проходили все термообработки по полной программе МОСГФЭ GaAs. Затем проводилась последняя мсталлизация ПЗС и измерялись его параметры. Эффективность переноса заряда в таких коммутаторах составила 0,9993, пороговое напряжение 33 мВ на тактовой частоте 2,5 мГц, что не отличалось от параметров контрольных образцов, которые не подвергались процедуре МОСГФЭ GaAs. Для фотолитографического формирования межэлементных связей в монолитном ФПУ необходима планарная поверхность (или максимально близкая к таковой). Авторы [20] сообщили, что им удалось изготовить матрицы фотодиодов 320 × 5 в канавках кремниевой подложки глубиной 10 мкм. Описанные эксперименты показывают, что создание монолитных ФПУ на гетероструктурах HgCdTe/CdTe/GaAs/Si вполне реально.

Наиболее впечатляющие результаты по матричным ФПУ среднего ИКдиапазона на кремнисвой подложке продемонстрированы сотрудниками из Научно-исследовательского центра Санта-Барбара корпорации Хьюз [29]. Матрицы 128 × 128 из фотодиодов с размером приемной площадки  $35 \times 35$  мкм изготавливались из гетероструктур  $p - Hg_{1-x}Cd_xTe: As/$  $n-{
m Hg_{0,72}Cd_{0,28}Te}: {
m In/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Tc/GaAs/Si}$  (x > 0,28). P-n-гетеропереход на КРТ формировался методом вертикальной жидкофазной эпитаксии из «беско-нечного» ртутного раствора—расплава. Уровень легирования p-КРТ мышья-ком составлял ~5 · 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, активный слой n-КРТ легировался индием до

концентрации 4—5 · 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> при подвижности ~2 · 10<sup>4</sup> см<sup>2</sup>/В · с (T = 77 K). Подслой CdZnTe выращивался на гетероподложке GaAs/Si  $(d_{GaAs} = 2,5$  мкм, подложка Si(100) разориентирована на 3° к (111)) методом

МОСГФЭ при 440 °С с использованием диметилкадмия, диэтилтеллура и диэтилцинка в горизонтальном реакторе слегка пониженного давления (685 торр). ШРКК слоя (отражение {400}) составила 85". Заметим, что у лучших объемных кристаллов CdZnTe, изготавливаемых в том же центре, ШРКК достигает значений 8" для отражения {333}, что возможно только при полном отсутствии малоугловых границ и плотности дислокаций менее  $5 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> [30]. Матрицы соединялись со специальной прозрачной схемой разводки, обеспечивающей доступ к каждому из 16384 диодов для измерений вольт-амперных характеристик. Тестовые измерения показали, что 67 диодов не функционировали из-за разрыва цепи, 128 диодов не работали из-за неполадок в соответствующих каналах схемы разводки. Среднее значение  $R_0A$  у оставшихся 16189 диодов составило  $6 \cdot 10^4$  Ом · см ( $\lambda = 6$  мкм, T = 80 K, поле зрения F/2).

Аналогичные диоды, изготовленные параллельно на подложках из объемного CdZnTe, имели среднес  $R_0A = 3 \cdot 10^6$  Ом · см. Сопоставление температурных зависимостей R<sub>0</sub>A показало, что при T > 140 K у фотодиодов на GaAs/Si и CdZnTe были одинаковые RoA и только при более низких температурах фотодиоды на GaAs/Si обнаруживали избыточный генерационно-рекомбинационный ток, который и лимитировал параметр RoA. Этот ток авторы связывают с повышенной плотностью дислокаций в слое КРТ, выращенном на гетероэпитаксиальной подложке CdZnTe/GaAs/Si (106-107 см-2) по сравнению с 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>, которая наблюдается при жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) КРТ на высокосовершенном слиточном Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te. Примечательно, что при детальном обследовании матриц была установлена четкая корреляция между низкими значениями R<sub>0</sub>A (< 10<sup>4</sup> Ом · см) и морфологическими дефектами эпитаксиального слоя КРТ, унаследованными от соответствующих дефектов в подслое CdZnTe. Поэтому ключевой задачей является улучшение структурно-морфологического совершенства буферного слоя CdZnTc. Технологические исследования, направленные на решение этой задачи, описаны в [31].

Авторы [31] руководствовались хорошо известной идеей Мадера и Мэтьюза (запатентованной сще в 1974 году [32]) о том, что для снижения плотности прорастающих дислокаций в гетеропаре А/В целесообразно выбирать ориентацию подложки В таким образом, чтобы обеспечивались максимальные сдвиговые напряжения для максимального набора систем скольжения, снимающих имеющиеся в данной гетеропаре механические напряжения. В структуре цинковой обманки имеется 12 систем скольжения. Для аккомодации решеточного несоответствия из этого набора важны лишь те, которые параллельны либо перпендикулярны гетерогранице. Для сингулярных ориентаций подложки типа {100} или {111} в силу симметрии решетки оказывается задействованной лишь часть из 12 систем скольжения. Таким образом, по критерию Мэтьюза эти ориентации не являются оптимальными для минимизации плотности прорастающих дислокаций. Подложки, сориентированные по (012), обеспечивают ненулевые сдвиговые напряжения для всех 12 систем скольжения в решетке сфалерита. Исходя из этого в первых экспериментах по МОСГФЭ сверхрешеток CdTe—HgTe использовались подложки CdTe(012). Некоторые из этих подложек были блочными и, помимо ориентации (012). содержали зсрна с ориентациями (123) и (234). Замечено, что наиболее гладкие пленки вырастали на поверхности (123). Поэтому при выращивании буферных слоев CdZnTe методом МОСГФЭ в [31] использовались подложки GaAs с ориентациями (111), (100)2°, (012) и (123). Температура роста составляла 441 °C, мольная доля металлоорганических соединений элементов II и VI групп в парогазовой смеси ~3 · 10<sup>-4</sup>, газ-носитель — водород, расход которого

равнялся 0,1 моль · мин<sup>-1</sup> при средней скорости газового потока, ~3 см/с. Наиболее гладкие пленки росли на подложках GaAs(123). Минимальные ШРКК для отражения {333} составили 150° для пленки ZnTe толщиной 5,4 мкм и 80° для пленки CdTe толщиной 8,1 мкм. Буферные слои

 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}$ Te выращивались также на подложке GaAs/Si ( $d_{GaAs} = 2,5$  мкм, пластина Si(100) разориентирована на 3,5° в направлении (111)). Ориентация CdZnTe повторяла ориентацию подложки. Зеркально-гладкие слои могут быть получены и в этом случас. Минимальная ШРКК для CdZnTe составила 83° при толщине слоя 15 мкм (отражение {400}, диаметр рентгеновского пучка 1 мм, при апертуре 1 × 8 мм ШРКК той же пленки 109″).

На подложках  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}$  Te/GaAs/Si проводилась жидкофазная эпитаксия пленок  $Hg_{0,7}Cd_{0,3}$ Tc. Отмечен эффект сужения ШРКК в слоях КРТ по сравнению со слоем CdZnTe (так, на CdZnTe с ШРКК 325" вырастал слой КРТ с ШРКК 165"). Электрофизические свойства КРТ после конвертирующего отжига фактически не отличались от параметров пленок, выращенных на подложках из объемных монокристаллов CdZnTe:  $n_{77} = 4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>,  $\mu_{77} = 40000$  см<sup>2</sup>/В · с. Авторы отмечают, что конечной целью их исследований является синтез структур HgCdTe/CdZnTe/GaAs/Si целиком методом МОСГФЭ и производство большеформатных ФПУ на базе этой гетеросистемы.

Однако в последней публикации этой группы исследователей [33] речь идет о выращивании гетероструктур CdZnTe/ZnTe/Si методом МЛЭ. Причины, побудившие авторов [31] отказаться от гетероподложек CdZnTe/CdTe/GaAs/Si, следующие:

— по сравнению с Si структуры GaAs/Si стоят много дороже (так, если принять стоимость 1 см<sup>2</sup> подложки Si за единицу, то в этой шкале 1 см<sup>2</sup> подложки GaAs изобразится числом ~20, а 1 см<sup>2</sup> подложки GaAs/Si — числом ~10);

— так как активный слой КРТ формируется методом ЖФЭ, контакт раствора—расплава с GaAs может привести к катастрофическим последствиям из-за растворения GaAs в расплаве Hg—Cd—Te, которое в худшем случае чрсвато полным разрушением гетероподложки, а в лучшем — неконтролируемым «загрязнением» расплава Ga и As (оба элемента являются легирующими примесями в ЖФЭ КРТ);

— с точки зрения механических свойств совсем не очевидно, что именно GaAs является лучшим подслосм для дальнейшего роста CdZnTe, так как пластическая деформация GaAs протекает иначе, чем в более «мягких» соединениях  $A_2B_6$ .

Эпитаксиальные пленки ZnTe(100) и CdZnTe(100) выращивались на подложках Si(100) диаметром 75 мм, отклоненных на 0—8° к [011], со скоростью 1,0—1,2 мкм/ч до толщины 4—12 мкм при температуре 300—320 °С. Использовались источники Zn, Cd, CdTe и ZnTe (потоки не указаны). Структурное совершенство оценивалось по рентгеновским кривым качания, измеренным на дифрактометре с четырехкристальным Ge-монохроматором (линия CuK<sub>al</sub>). Апертура рентгеновского пучка составляла 3 × 0,5 мм. Состав и однородность пленок CdZnTe контролировались по спектрам фотолюминесценции (ФЛ) при T = 77 K с погрешностью определения мольной доли ZnTe ±0,005.

Установлено, что пленки ZnTe имеют ориентацию (100) без примеси других ориентаций при всех разориентациях подложки Si(100). ШРКК для слоя ZnTe толщиной 2 мкм составила 290°. В гетероструктуре  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te/ZnTe/Si$  ШРКК верхнего слоя 158° (отражение {400}, толщина CdZnTe 11,5 мкм, температура роста 300 °C; толщина ZnTe 1 мкм, температура роста 320 °C, подложка Si(100) отклонена на 8°). Слои, выращенные на неразориентированных подложках Si(100), имели ШРКК примерно в 2 раза больше (~300°).

Пленки CdZnTc имели исключительно гладкую поверхность (максимальный размер рельефа не превышал 2,5 нм по результатам измерения на профилометре). Авторы отмечают, что у слоев CdZnTe, выращенных методом МОСГФЭ на подложках GaAs/Si, величина этого параметра достигает 100 нм, а ШРКК лежит в предслах 140—220" при толщине 8 мкм.

2 Автометрия № 4, 1996 г.

Таким образом, затратив на разработку МОСГФЭ-технологии гетероподложек CdZnTe/GaAs/Si около пяти лет, авторы [33] установили, что МЛЭ гетероструктур CdZnTe/ZnTe/Si обеспечивает болсе прямой и дешевый способ создания подложек для ЖФЭ КРТ, не уступающих по качеству структурам CdZnTe/GaAs/Si.

Если учесть последние достижения МЛЭ КРТ при синтезе гетероструктур HgCdTe/CdZnTe для многоэлементных ФПУ [34, 35], то совершенно очевидна перспектива создания больших матричных ФПУ в системе HgCdTe/CdZnTe/ZnTe/Si с использованием исключительно молскулярнолучевой эпитаксии. Проблема только в том, что наилучшие результаты на сегодняшний день получены с использованием высококачественных (но дорогих и непрочных) подложек из слиточного CdZnTe с ориентацией (211) В.

И хотя никто не доказал, что это единственно возможный выбор, никто не доказал и обратного.

3. Гетероструктуры CdTe/(Ca, Ba)F<sub>2</sub>/Si. Данная система разрабатывается с 1986 года [36] группой исследователей из Швейцарского федерального института технологии в Цюрихе. Годом рансе они обнаружили, что двухслойный буфер CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> обладает достаточно высоким структурным совершенством, несмотря на большую разницу параметров решетки, которая у этих дифторидов составляет 14 %. С использованием таких буферных слоев выращены высококачественные пленки PbSe [37], PbTe и PbSnSe на подложке Si и изготовлены приемники инфракрасного излучения [38]. Поэтому естественно было опробовать и выращивание CdTe на подложке Si с подслоем дифторидов.

В работс [36] использовались подложки Si(111), отклоненные на 0—5° к (110), которые травились перед ростом в горячих кислотах HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с кратковременной выдержкой в HF непосредственно перед помещением в вакуумную камеру. Фториды испарялись из танталовых лодочек, скорость роста изменялась в диапазоне 0,05—0,5 нм/с, вакуум в процессе эпитаксии был не хуже 10<sup>-8</sup> торр. Сначала на подложку наносилась пленка CaF<sub>2</sub> толщиной ~7 нм (при  $T_s = 700$  °C), после чего без перерыва выращивался слой BaF<sub>2</sub> толщиной 200 нм. Пленка CdTe выращивалась на другой установке, до переноса в которую гетероструктуры BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/Si находились в сухом воздухс. Перед эпитаксией CdTe гетероподложки отжигались при 500 °C, CdTe наносился со скоростью 1 нм/с при  $T_s = 300$ —400 °C до толщины 5—20 мкм.

Полученные слои исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и ФЛ. Пленки имели ориентацию (111) (полярность не указана) и зеркально-гладкую поверхность с малой плотностью крупных морфологических дефектов. Профиль пика отражения {333} рентгеновских лучей (излучение CuK<sub>α1</sub>) от эпитаксиальной пленки CdTe толщиной 20 мкм измерялся на спектромстре Брэгга — Брентано с низким инструментальным разрешением (120"). Измеренная в результате  $\theta$ —2 $\theta$ -сканирования ширина пика составила 145", а собственная ширина была оценена как 80 ± 15". (Лишь много позднее в работе [52] авторы сообщили, что в режиме снятия кривых качания ШРКК у этого слоя составила 200".) В спектре ФЛ при T = 77 К наблюдался краевой пик при 1,58 эВ шириной 12 мэВ и широкий «дефектный» пик при ~1,4 эВ. При возбуждении спектров ФЛ

излучением с длиной волны 721 нм и плотностью мощности 10 Вт/см<sup>2</sup> отношенис интенсивностей вышеуказанных полос составило 1 : 1.

По совокупности полученных данных авторы [36] сделали вывод, что гетеросистема CdTe/BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/Si вполне годится в качестве подложки для роста КРТ.

Результаты дополнительных исследований процессов формирования буферных слоев в системе CaF<sub>2</sub>—SrF<sub>2</sub>—BaF<sub>2</sub> на подложке Si(111) описаны в [39]. При гетероэпитаксии полупроводников давно и успешно используется процедура выращивания буферных слоев переменного состава, при которой изменение параметра решетки происходит не скачком, а достаточно плавно в

#### \_----

соответствии с изменением состава буферного слоя. Авторы [39] пытались реализовать этот прием в системе  $CaF_2/BaF_2$ , для чего после роста «затравочного» слоя  $CaF_2$  на подложку подавались одновременно пучки  $CaF_2$  и  $BaF_2$ , что должно было бы привести к формированию твердого раствора  $Ca_{1-x}Ba_xF_2$ . По спектрам обратного рассеяния быстрых ионов <sup>4</sup>He<sup>+</sup> (E = 2,0 МэВ) была обнаружена сильная сегрегация Ва к поверхности пленки и Са к подложке Si. Снижение температуры роста от 700 до 450 °С не позволило полностью подавить сегрегацию. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с широкой областью несмешиваемости в бинарной системе  $CaF_2$ —BaF<sub>2</sub> и высокой диффузионной подвижностью атомов металла в решетке флюорита. Важный вывод из этих наблюдений состоит в том, что манипуляция пучками, направленная на создание буферных слоев переменного состава, может не приводить к желаемому результату.

Как видно из табл. 1, коэффициент термического расширения дифторидов примерно в 7 раз больше, чем КТР Si. Это чревато появлением больших механических напряжений, даже ссли при температуре роста решеточное несоответствие полностью релаксировало за счет дислокаций. Оценки [40, 41] показывают, что для слоя CaF<sub>2</sub> (BaF<sub>2</sub>), выращенного при 400 °C, деформация растяжения при комнатной температуре должна достигать значений ~0,7 %

(1 %) независимо от толщины слоя. Однако измерения искажений решетки в двухслойной композиции Si(111)/CaF<sub>2</sub>(7 нм)/BaF<sub>2</sub> в зависимости от толшины слоя  $BaF_2$  показали, что при толщине  $BaF_2 d > 200$  нм сжимающие деформации (перпендикулярные поверхности) в этих слоях близки к нулю, изменяясь как 1/d. Это значит, что в процессе охлаждения от температуры роста в пленках дифторидов происходит пластическая деформация, снимающая напряжения, обусловленные разницсй КТР. Таким образом, дифториды выполняют буферную роль не только для решсточного несоответствия, но и для несовпадающих КТР. Пластичность эпитаксиальных пленок дифторидов вплоть до комнатной температуры весьма важна в практическом отношении, так как в противном случае большие растягивающие напряжения в плоскости слоя приводят к растрескиванию структуры и делают ес непригодной для использования. Кстати сказать, такое растрескивание и наблюдается, если по каким-либо причинам (примеси, включения и другие несовершенства решетки) движение дислокаций оказывается затрудненным. Так, например, работая в вакууме 10<sup>-8</sup> торр, авторы [39] не смогли получить пленки CaF<sub>2</sub> бсз трещин при толщине > 50 нм в отличие от работы [42], где такие проблемы не возникали, потому что вакуум в процессе эпитаксии составлял 10<sup>-10</sup> торр.

В ряде случасв для эпитаксии CdTe, HgTe и KPT предпочтительна ориентация (100), а не (111) [43—48], поэтому очевидный интерес представляет получение гетероструктур CdTe/BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/Si на подложках с ориентацией (100) [49—52]. Синтез эпитаксиальных дифторидов с этой ориентацией представляет значительно более трудную проблему. Фундаментальная причина наблюдающихся сложностей — кристаллическая структура флюорита: анионкатионные бислои, параллельныс (100), имеют ненулевой дипольный момент на единицу площади. В теории это приводит к высокой удельной свободной поверхностной энергии грансй {100}, а на практике — к неизбежному переогранению кристалла в процессе роста. Поэтому при нанесснии пленок CaF<sub>2</sub> на подложку Si(100) картина ДБЭ всегда точечная, а поверхность пленки микрофасетирована по {111} [42]. Более того, высокая степень упорядоченности пирамид {111} наблюдается в сравнительно узком интервале температур подложки ~ 550 °C. Отклонение от этой «магической» температуры приводит к тому, что поверхность слоя оказывается усыпанной крупными (~100 нм)

разориснтированными кристаллитами. Даже при  $T_s = 550$  °С и вакуумс  $10^{-9}$  торр авторы [49] наблюдали в большинстве случаев кольца в картине ДБЭ от пленок CaF<sub>2</sub> толщиной ~10 нм, выращенных со скоростью ~0,1 нм/с. Поэтому авторы [49] использовали быстрый термический отжиг (БТО) *in situ* для

- - - ·

2\* 19

улучшения структуры пленок CaF<sub>2</sub>. Прогрев структуры при ~1000 °С в те-

\_ \_ . . . .

\_\_\_ \_

чение 10 с приводил к исчезновению колец в дифракционной картине. Если на облагороженный вышсописанным образом слой CaF<sub>2</sub> наносилась пленка BaF<sub>2</sub>, то картина воспроизводилась, т. е. на точечном фоне снова появлялись кольца. С помощью нескольких циклов БТО удавалось избавиться от разориентированных кристаллитов и в пленке BaF<sub>2</sub>. В конечном итоге, используя [51], что снижение температуры БТО до 700 °С позволяет получить при росте BaF<sub>2</sub> на CaF<sub>2</sub>/Si(100) дифракционную картину с тяжами (хотя и уширенными), что авторы расценили как переход от трехмерного роста к двумерному, т. е. как индикатор существенного повышения гладкости поверхности. И хотя правильная интерпретация формы дифракционного рефлекса в ДБЭ далеко не столь тривиальна, как принято думать [53], прогресс в получении гладких буферных слоев BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> на Si(100), достигнутый в [51], не вызывает сомнений. Изготовленные таким образом гетероподложки авторы [48] переносили без контакта с атмосферой в камеру роста CdTe, где и выращивали слои CdTe при  $T_s = 270$  °С со скоростью ~0,2 нм/с. Картина ДБЭ при эпитаксии

СdTe состояла из тяжей и четко выраженных линий Кикучи. Наблюдалась сверхструктура  $2 \times 1$ , характерная для Te-стабилизированной поверхности (100). При температуре подлежки  $T_s = 220$  °C дифракционная картина становилась точечной, однако отжиг при 350 °C в течение 5 мин восстанавливал качество поверхности.

Наиболее обескураживающими оказались результаты рентгеновских измерений: ШРКК слоя СdТе толщиной 1,5 мкм (отражение {400}) составила 1500", что фактически на порядок хуже, чем у пленок на Si(111). Используя в работе [52] фотостимулированную МЛЭ, т. с. облучая подложку при росте светом аргонового лазера с плотностью мощности ~150 мBt/см<sup>2</sup>, авторы смог-

ли снизить ШРКК до 580" в слое CdTe толщиной 5 мкм. Легирование сурьмой позволило уменьшить удельное сопротивление с 10° Ом  $\cdot$  см в нелсгированных слоях до 10<sup>3</sup> Ом  $\cdot$  см в CdTe : Sb, так что легирование гетероэпитаксиальных пленок CdTe весьма проблематично. Легирование пленок CdTe мышь-яком при фотостимулированной эпитаксии описано в [54].

Для эпитаксии CdTe на подложках BaF<sub>2</sub> использовались и другие методы. Так, в [55] описана атомно-слоевая эпитаксия (АСЭ) CdTe(111) на объемных подложках BaF<sub>2</sub>(111). Физико-химические особенности и аппаратурное оформление АСЭ подробно описаны в [56, 57], и мы не будем на них останавливаться. Суть метода заключается в раздельной и поочередной подаче компонент соединения на поверхность подложки и в использовании того факта, что энергия связи Cd—Те больше, чем Te—Te и Cd—Cd. В идеальном случае при определенной температуре подложки обеспечивается нанесение ровно одного монослоя CdTe за цикл и можно не особенно заботиться о точной дозировке компонент, поскольку избыточные атомы Cd или Te просто испаряются с поверхности в паузе между импульсами  $J_{Cd}$  и  $J_{Te}$  (J — плотность потока). В [55] показано, что вышеописанный принцип реализуется при 260 < T<sub>s</sub> < 280 °C на подложке BaF<sub>2</sub>. Максимальная толщина пленок CdTe, полученных в [55], не превышала 1,5 мкм (4000 циклов), гладкость поверхности определялась гладкостью поверхности BaF<sub>2</sub>, которая приготавливалась путем скалывания. Рентгеновская дифрактометрия показала, что пленки CdTe имеют ориентацию (111) (полярность не указана), ШРКК ограничивалась инструментальным уширением (и тоже не указана). Таким образом, сопоставить МЛЭ с АСЭ гетероструктур CdTe/BaF2 не представляется возможным. В целом АСЭ больше пригодна для исследования атомных процессов

на поверхности при эпитаксии [58] и не нашла широкого применения в технологии за исключением производства плоских индикаторных панелей из поликристаллического ZnS, для чего ACЭ, собственно, и была изобретена.

Отметим, наконец, работу [59], в которой описано получение пленок CdTe(111) на подложках BaF<sub>2</sub> с буферным слоем PbTe методом «горячей стенки». Постоянные решетки у CdTe и PbTe почти совпадают (0,648 и 0,646 нм соответственно), так что PbTe является почти идеальным буфером для CdTe. По спектрам низкотемпературной ФЛ авторы [59] нашли оптимальные условия эпитаксии CdTe: температура подложки 470 °C, температура источника CdTe 530 °C, температура стенки реактора 560 °C, температура дополнительного источника Cd 290 °C.

К сожалению, прямых структурных данных в [59] немного, а по спектрам ФЛ-словаСДСав слогосистеме СДГС/ВаБ1/25U.522/54. Гудхажа (астрие смотрение системы с дифторидными буферными слоями, заметим, что данная гетерокомпозиция вплоть до настоящего времени так и не доведена до стадии роста КРТ на ней. Более того, авторы [61—63] и не скрывают, почему они не спешат двигаться в этом направлении. Их аргументация заслуживает того, чтобы привести се здесь.

Как известно, до конца 70-х годов разработки по КРТ и халькогенидам свинца для ИК-фотоприемников шли параллельно и паритетно. Однако уже к началу 90-х годов работы по халькогенидам были фактически свернуты и доминирующее положение на рынке ИК ФПУ занял КРТ [64]. В качестве причин, которые привели к такому развитию событий, обычно указывают следующие:

высокая статическая диэлектрическая постоянная халькогенидов (табл.
 5) приводит к тому, что их быстродействие недостаточно для реализации систем тепловидения с механическим сканированием, использующих один фоточувствительный элемент;

— предпочтение в то время отдавалось фоторезисторам, тогда как  $A_4B_6$  больше подходят для изготовления фотодиодов из-за высокой концентрации носителей заряда;

 — объемные кристаллы А<sub>4</sub>В<sub>6</sub> весьма непрочны с механической точки зрения и трудны в обработке;

 высокий КТР по сравнению с Si затрудняет создание гибридных ФПУ;
 недостаточная «гибкость» халькогенидов в том смысле, что для разных спектральных диапазонов требуются слегка различные материалы.

Авторы [61—63] считают, что в настоящее время все вышеперечисленные факторы утратили свою актуальность, прежде всего, потому, что теперь ФПУ изготавливают из эпитаксиальных пленок на инородных подложках и базовым элементом является фотодиод.

С точки зрения легкости производства, однородности параметров и стоимости фотодиодные  $\Phi\Pi Y$  из  $A_4B_6$  на кремниевой подложке имеют следующие очевидные преимущества перед КРТ [61---63]:

1. Эпитаксия халькогенидов несравненно проще эпитаксии КРТ хотя бы потому, что не требует громадных расходов и утилизации токсичной ртути и гораздо менее критична к вариации ростовых параметров; МЛЭ А<sub>4</sub>В<sub>6</sub> давно и успешно используется в производстве лазерных ИК-диодов.

2. Ширина запрещенной зоны халькогенидов не так резко зависит от состава твердого раствора. Например, у  $Pb_{1-x}Sn_xSec E_g = 0,1$  оВ  $\partial E_g/\partial x$  в 5 раз меньше, чем у  $Cd_xHg_{1-x}Tec$  такой же  $E_g$ . Отсюда непосредственно следует, что в халькогенидных пленках гораздо легче достигается высокая однородность спектральной чувствительности. Кроме того, халькогениды не требуют низких

## ....

| T | а | D | л | и | ц | а | Э |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
|   |   |   |   |   |   |   |   |

| Материал   | Постоянная<br>решетки, нм | КТР<br>(300 К)<br>(10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> ) | Ширина<br>запрещенной<br>зоны, эВ | Длина волны,<br>мкм       | Статическая<br>дизлектрическая<br>постоянная |
|--|---------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------|--|
| РЪТе   | 0,646                     | 19,8  | 0,31<br>0,22                      | 4 (300 K)<br>5,6 (77 K)   | 380<br>428                                   |
| PbS  | 0,594                     | 20,3  | 0,42<br>0,31                      | 3,0 (300 K)<br>4,0 (77 K) | 172<br>184                                   |
| PbSe   | 0,612                     | 19,4  | 0,27<br>0,18                      | 4,6 (300 K)<br>6,9 (77 K) | 206<br>227                                   |
| $\frac{PbS_{1-x}Se_x}{(0 < x < 1)}$  | 0,594—0,612               |   | 0,42—0,18                         | 3—7                       |  |
| $\frac{\operatorname{Pb}_{1-x}\operatorname{Sn}_{x}\operatorname{Se}}{(0 < x < 0, 2)}$ | 0,6120,606                |   | 0,180                             | 7—∞ (77 K)                |  |
| $Pb_{1-x}Sn_{x}Te$ $(0 < x < 0,4)$   | 0,646—0,640               |   | 0,22—0                            | 5,67—∞ (77 K)             |  |
| $Cd_{1-x}Hg_{x}Te$ $(0 < x < 0.87)$  | 0,648—0,646               |   | 1,6—0                             | 0,8—∞                     | 18   |

концентраций носителей, так как оптимальная для фотодиода концентрация составляет для халькогенидов ~ $10^{17}$  см<sup>-3</sup> (для KPT <  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>).

3. Высокая диэлектрическая проницаемость не препятствует созданию многоэлементных фотодиодных матриц с электронным сканированием, так как быстродсйствис отдельного элемента вполне обеспечивает тактовые частоты выше 100 МГц. Более того, из недостатка высокая є превращаєтся в прсимущество, так как благодаря такому є в халькогенидах эффективно экранируются электрические поля дефектов. Поэтому, в частности, высококачественные фотоприемники могут быть изготовлены на слоях с весьма высокой плотностью дислокаций.

4. Мсханическая непрочность не так уж и важна, если речь идет о тонкой пленке, выращенной на прочной подложке из Si через буферные слои дифгоридов. Эти же буферные слои решают и проблему больших различий в KTP.

5. Коэффициснт оптического поглощения у халькогенидов выше, чем у КРТ, и слоя толщиной 1-2 мкм уже достаточно, чтобы квантовая эффсктивность определялась потерями на отражение.

Заметим, наконец, что в отличие от монолитных ФПУ КРТ/Si, которые все еще находятся на стадии разработки, 256-элементные линейки фотодиодов в системе PbSnSe/Si были продемонстрированы уже в 1991 году [62].

Естественно возникает вопрос, почему же, несмотря на длинный список впечатляющих преимуществ халькогенидов, монопольное положение КРТ на рынке многоэлементных ФПУ среднего и дальнего ИК-диапазонов ничуть не поколеблено? Ответ на этот вопрос заключается в том, что, хотя в теории предельные параметры фотодиодов из халькогенидов свинца и КРТ фактически одинаковы [65], на практике параметр R<sub>0</sub>A у халькогенидных диодов в 100-200 раз меньше, чем у фотодиодов из КРТ [35] на тот же спектральный диапазон. Очевидно, одно это обстоятельство более чем перевешивает многочисленные преимущества халькогенидов.

4. Гетероструктуры Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te/Si. В историческом аспекте попытки получения пленок КРТ на подложках из кремния были предприняты даже раньше, чем синтез гетероструктур CdTe/Si. Для этого применялся метод ионного распыления в высокочастотной ртутной плазме [66-68]. Так как во всех случаях пленки КРТ на подложках Si имели поликристаллическую структуру, усилия исследователей сосредоточились на получении этим методом КРТ на

подложке CdTe. Метод довели до необходимых кондиций [69], и в 1984 году были продемонстрированы матрицы фотодиодов  $32 \times 32$ , полученные на эпитаксиальных пленках Cd<sub>0.34</sub>Hg<sub>0.66</sub>Te, выращенных методом BЧ-напыления [70]. Но на этом, однако, все и закончилось, если судить по литературе. Применительно же к структурам KPT/Si метод BЧ-напыления в триодной системе активно разрабатывался группой исследователей из Технологического института Нью-Джерси в 1980—1983 годах [71—73]. Основная задача состояла в разработке дешевой технологии получения пленок KPT на подложках из кремния большой площади. Два базовых процесса этой технологии заключались в нанесении слоев KPT на Si с помощью ВЧ-напыления и последующем отжиге полученных слоев с целью улучшения их структурных и электрофизических свойств.

Нужно сказать, что поставленная задача не выглядит совсем безнадежной, если вспомнить, что первый промышленный способ получения слитков КРТ заключался в закалке соответствующего расплава и последующем длительном рекристаллизационном отжиге, в результате которого удавалось сформировать крупноблочный поликристалл КРТ, вполне пригодный для изготовления одиночных фотоприемников и небольших линеск. Реализация такой же идеи на тонких поликристаллических пленках КРТ/Si сулила существенные преимущества [73]:

— сравнительно дешевые исходные материалы — поликристаллы HgTe и CdTe, которые стираются в порошок, смешиваются в определенной пропорции и прессуются в таблетку-мишень;

 — состав выращиваемого слоя КРТ определяется составом мишени; мишеней может быть несколько, и переключение с одной на другую происходит за несколько секунд, так что возможно формирование многослойных композиций;

— в триодной системе однородность толщины и состава слоя КРТ определяется только размером мишени, который может достигать 150 мм и более в диаметре;

— за счет введения примесей в состав мишени возможно формирование легированных слосв;

 — процесс ВЧ-напыления низкотемпературный, и поэтому возможно формирование резких профилей по составу или концентрации примесей;

 напыление можно осуществлять через металлическую маску, так что матричная геометрия прибора может создаваться непосредственно в процессе роста;

— средняя энергия атомов, поступающих на подложку, много больше, чем в МЛЭ, что придает им высокую латеральную подвижность на поверхности даже при температурах 150—300 °С и позволяет слегка имплантировать компоненты пленки в поверхностный слой подложки Si. В этих условиях можно ожидать, что гетероэпитаксия будет облегчена, несмотря на большое рассогласование по параметру решетки.

К сожалению, этим ожиданиям не суждено было сбыться. Во всех случаях пленки КРТ оставались поликристаллическими (с размером зерна ~1 мкм), и

хотя ось (111) в зернах перпендикулярна поверхности подложки Si(111), в плоскости слоя зерна имели хаотическую ориентацию и отжиги не приводили к улучшению их структурных характеристик, а электрофизические параметры (до и после отжига) отличались крайней невоспроизводимостью. Не исключено, что основной причиной невоспроизводимых электрических свойств служила мишень. В [74] особо указано, что при работе с полупроводниками следует избегать использования прессованных мищеней, которые являются неисчерпаемым источником примесей. Так или иначе, но работы по синтезу структур КРТ/Si методом ВЧ-напыления были «свернуты» болсе 10 лет назад.

Последнее упоминание о получении пленок КРТ методом ионного распыления относится к 1987 году [75]. В течение нескольких предыдущих лет соответствующая технология разрабатывалась в Научно-исследовательском центре компании Вестингауз под руководством известного специалиста по эпитаксии полупроводников методом ионного распыления М. Франкомба. Побудительным мотивом для этих исследований послужила уже упоминавшаяся публикация [70] и желание создать метод вакуумной эпитаксии КРТ, не требующий больших расходов Hg, характерных для МЛЭ. Рост проводился в сверхвысоковакуумной камере со шлюзом, укомплектованной двумя ионными пучками и двумя независимыми охлаждаемыми мишенями, а также дифрактометром быстрых электронов. На подложках CdTe(100) получены эпитаксиальные пленки CdTe, HgTe и КРТ. В последнем случае мишенью служили кусочки монокристалла KPT (x = 0,21), вмороженные в ртуть, температура подложки менялась в диапазоне 50-170 °С. Большинство пленок КРТ имели толщину менее 2 мкм. При T<sub>s</sub> > 100 °C пленки росли поликристаллическими, а при T<sub>s</sub> < 100 °C — эпитаксиальными. Интересно отмстить, что если рост проводился на подложке CdTc без буферного слоя CdTe, то пленки КРТ становились поликристаллическими при толщинах больше 2 мкм даже при T<sub>s</sub> < 100 °C. При T<sub>s</sub> < 75 °C пленки обладали электронным типом проводимости, а при  $T_s > 75$  °С — дырочным с концентрацией соответствующих носитслей 10<sup>16</sup>—10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> в зависимости от близости температуры подложки к температуре 75 °C. На площади ~1 см<sup>2</sup> разброс края поглощения в слоях КРТ

 $(x \sim 0,29)$  не превышал  $\pm 0,2$  мкм. Судя по отсутствию публикаций за последнис 8 лет, метод ионного распыления при эпитаксии КРТ не получил дальнейшего развития.

О перспективах. Касаясь возможных перспектив развития технологии гетероструктур Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te/.../Si, необходимо отметить ряд факторов, которые делают именно эти гетероструктуры наиболее всроятными претендентами на роль базовых для ИК-фотоэлектроники завтрашнего дня.

1. Изготовление достаточно сложных схем считывания, предусиления и мультиплексирования фотосигналов, не говоря уже о предварительной обработке изображений, в обозримом будущем возможно только на базе кремниевой микроэлектроники. Поэтому кремниевая интегральная схема является и будет являться неизбежным элементом любого ИК ФПУ достаточно большого формата.

2. Если фоточувствительные элементы формируются из КРТ на некремниевой подложке, разница коэффициентов термического расширения этой подложки и Si принципиально ограничивает размер матрицы, которая может сопрягаться с кремниевой схемой считывания через индиевые столбики. Гетероструктура КРТ/Si полностью или частично снимает это ограничение.

3. Следующий очевидный шаг состоит в переходе от гибридной интеграции к монолитной, гдс кремний вне всякой конкуренции.

4. Для широкого использования ИК ФПУ в научных исследованиях, медицине, системах экологического мониторинга, энергетике исключительно важную роль играет стоимость изделия. В нынс используемых структурах КРТ/CdTe и КРТ/CdZnTe стоимость подложки составляет заметную долю в стоимости конечного продукта. В [6], например, стоимость подложек CdZnTe и CdTeSc названа запредельно высокой. Понятно, что более дешсвой подложки, чем кремний, просто нет.

5. Снижение удельных затрат при групповом способе обработки прямо пропорционально размеру подложки. Здесь кремний также не имеет себе равных.

Совокупность перечисленных факторов позволяет увсренно говорить о том, что исследования по синтезу гетероструктур  $Cd_xHg_{1-x}Te/.../Si$  будут не только продолжены, то и существенно интенсифицированы.

В отношении конкретных направлений этих исследований ситуация не столь очевидна, однако некоторые общие тенденции просматриваются достаточно определенно и могут быть сформулированы следующим образом:

1. Синтез соответствующих структур будет осуществляться методами МЛЭ, МОСГФЭ или их гибридным вариантом, т. е. молекулярно-лучевой эпитаксией с использованием газовых источников (chemical beam epitaxy) [76, 77].

2. Основное вниманис будет уделяться достижению высокой однородности морфологических, структурных, электрических и оптических параметров рабочего слоя КРТ на подложках большой площади; в идеале необходимо снизить разброс длинноволнового края фоточувствительности, концентрации основных носителей заряда и времени жизни неосновных до значений 1—2 % на пластине диаметром 50-75 мм. Следует отметить, что применительно к большеформатным ФПУ именно однородность является ключевым параметром, определяющим основные технические характеристики устройства, и именно по этому параметру КРТ пока еще уступаст своему основному конкуренту --фотоприемным устройствам на мультиплицированных квантовых ямах в системе GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As [78, 79]. Это отставание, однако, довольно быстро ликвидируется как в МЛЭ КРТ [13], так и в МОСГФЭ [80].

3. Все возрастающую роль в развитии технологии будут играть методы оптической диагностики и контроля процессов эпитаксии in situ и в реальном времени [81-83]. Для КРТ развитие этих мстодов особенно актуально, поскольку только с их помощью удается реализовать действительно неразрушающий метод контроля (чего нельзя сказать о ДБЭ [84], которая является стандартной методикой in situ при МЛЭ [85]) и именно для КРТ абсолютно необходим прецизионный контроль таких параметров, как температура пленки и ее состав. Уникальным диагностическим потенциалом обладает метод резонансного комбинационного рассеяния света, совсем недавно адаптированный к исследованию процессов МЛЭ A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> в реальном времени [86, 87].

4. Важнейшей задачей, естественно, является разработка надежных методов ростового легирования КРТ как донорными, так и акцепторными примесями [88-91]. Специфические трудности в решении этой задачи возникают при попытке легировать пленки CdTe или КРT, выращиваемые на несогласованных по параметру решетки подложках [92]. Низкая электрическая активность введенных примесных атомов (или полное отсутствие таковой) указывает на сильное взаимодействие примеси с дислокациями и другими структурными дефектами в слое, поэтому решение проблемы ростового легирования тесно связано с получением пленок КРТ с минимальной дефектностью. В идеале плотность дислокаций в активном слое не должна превышать 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup> [93, 94] при полном отсутствии двойников [95, 96], V-дефектов [97] и микропустот [98]. Получение столь совершенных слоев является далско не тривиальным делом даже при эпитаксии на изорешеточных подложках. В консчном счете конкурентоспособность гстероструктур Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te/.../Si будет определяться степенью приближения к этому идеалу.

5. Весьма популярным и действенным средством снижения дефектности в пленках CdTe и KPT служит надлежащий выбор ориснтации подложки, в том числе и рост на несингулярных гранях [99-107]. В действительности любая подложка в той или иной степени разориентирована, и следоватсльно, на ее поверхности присутствуют ступени. Выяснение роли этих ступеней в процессах аккомодации решсточного несоответствия составляет фундаментальную проблему гетероэпитаксии [108—110]. И если для гетеропар металл (ГЦК) металл (ОЦК) имеются глубокие теоретические разработки [111-113], то для полупроводниковых гетерокомпозиций со структурой цинковой обманки дело пока не продвинулось дальше простых эмпирических констатаций и довольно спорных моделей. Для структур A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>/Si такие работы находятся на самой начальной стадии [114, 115]. Вместе с тем именно кремниевые подложки представляют собой благодатный объект для проведения соответствующих исследований, поскольку атомная структура террас и ступеней и их поведение при разориснтации от сингулярного направления изучены для Si довольно подробно [116-118].

6. В технологии КРТ огромную роль традиционно играют послеростовые термообработки в атмосфере ртутного пара [119]. Каждый метод эпитаксии в силу своих физико-химических особенностей неизбежно накладывает характерный отпечаток на ансамбль собственных точечных и примесных дефектов, содержащихся в выращенной пленке. Поэтому поведение эпитаксиальных слоев КРТ при отжигах, в целом подчиняясь общим термодинамическим тен

денциям, может существенно отличаться в деталях [120, 121]. Наиболее интересным и важным наблюдением стал, однако, тот факт, что путем отжига можно не только управлять электрофизическими параметрами КРТ, но и резко (в 10 и более раз) снижать плотность дислокаций в гетероэпитаксиальных структурах  $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe/GaAs(211)B$  и  $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe/GaAs(211)B$  /  $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe/GaAs(211)B$  /  $Hg_{1-x}Cd_xTe/CdTe/GaAs(211)B$ , пока остается открытым.

7. При молекулярно-лучевой эпитаксии легированных пленок CdTe и КРТ давно и успешно применяется фотостимуляция, т. е. облучение растущей пленки светом аргонового лазера (плотность мощности ~100 мBt/cm<sup>2</sup>) [123]. Не исключено, что при формировании гетероструктур A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>/Si использование

данного приема, а также ионной стимуляции [124] может оказаться полезным.

8. Заметим, наконец, что в области МЛЭ напряженных гетероструктур последние годы характеризуются лавинообразным ростом количества публикаций, посвященных использованию так называемых сурфактантов, т. е. поверхностно-активных веществ, которые своим присутствием на фронте кристаллизации кардинально меняют и термодинамику, и кинетику поверхностных процессов. В результате оказывается возможным получение гладких псевдоморфных пленок закритической толщины. Пока указанные работы сосредоточены в основном вокруг гетероструктур Ge/Si [125] и In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs [126]. Применение же сурфактантов при синтезе гетеросистем  $A_2B_6$ /Si еще ждет своих исследователей.

Таким образом, мы видим, что перед разработчиками гетероструктур  $Cd_xHg_{1-x}Te/.../Si$  лежит богатый выбор возможностей, и можно надеяться, что ближайшие годы покажут, какое из направлений обеспечивает кратчай-ший путь к успеху.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
- 2. Holt D. B., Abdalla M. I. Epitaxial growth and structure of films of CdTe evaporated in vacuum on to silicon // Phys. Stat. Sol. (a). 1974. 26, N 2. P. 507.
- 3. Bicknell R. N., Myers T. H., Schetzina J. F. Growth of CdTe films on alternative substrates by molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. A. 1984. 2, N 2. P. 423.
- 4. Lo Y., Bicknell R. N., Myers T. H. et al. Growth of CdTe films on silicon by molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. 1983. 54, N 7. P. 4238.
- 5. Chou R. L., Lin M. S., Chou K. S. Characteristics of CdTe grown on Si by low pressure metalorganic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 1986. 48, N 8. P. 523.
- Smith L. M., Thompson J. Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) of cadmium telluride, mercury telluride and cadmium mercury telluride // Chemtronics. 1989. 4, N 2. P. 60.
- Sporken R., Sivananthan S., Mahavadi K. K. et al. Molecular beam epitaxial growth of CdTe and HgCdTe on Si(100) // Appl. Phys. Lett. 1989. 55, N 18. P. 1879.
- Ishizaka A., Shiraki Y. Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE // J. Electrochem. Soc. 1986. 133, N 4: P. 666.
- Delrue J. P., Laurendcau P., Leclerc A., Faurie J. P. An advanced production MBE system dedicated to the growth of mercury based II—VI compounds // 4th Int. Conf. on II—VI Compounds, 17—22 Sept., 1989. West Berlin, 1989, Poster L-Th-P-S1.
- Sporken R., Lange M. D., Masset C., Faurie J. P. Molecular beam epitaxial growth of CdTe on 5-in-diam. Si(100) // Appl. Phys. Lett. 1990. 57, N 14. P. 1449.
- Khan A. A., Allred W. P., Dean B. et al. Growth and structural properties of low defect sub-grain free CdTe substrates grown by the horizontal Bridgman technique // J. Electron. Mater. 1986. 15, N 1. P. 181.
- 12. Auleytner J., Majewski J., Furmanik Z., Golacki Z. X-ray characterization of CdTe crystals with natural faces // Crystal Res. Technol. 1990. 25, N 8. P. 971.
- 13. Sporken R., Lange M. D., Sivananthan S., Faurie J. P. Molecular beam epitaxy and characterization of HgCdTe(111)B on Si(100) // Appl. Phys. Lett. 1991. 59, N 1. P. 81.

- Kern W. Chemical etching of silicon, germanium, gallium arsenide, and gallium phoshpide // RCA Rev. 1978. 39, N 2. P. 278.
- Sporken R., Lange M. D., Faurie J. P., Petruzzello J. Molecular-beam epitaxy of CdTe on large area Si(100) // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. 9, N 3. P. 1651.
- Kuo T. C., Chi Y. T., Ghosh P. K. et al. Cadmium telluride thin films on silicon substrates // Thin Solid Films. 1991. 197. P. 107.
- Bean R. C., Zanio K. R., Hay K. A. et al. Epitaxial CdTe films on GaAs/Si and GaAs substrates // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. 4, N 4. P. 2153.
- Kay R., Bean R., Zanio K. et al. HgCdTe photovoltaic detectors on Si substrates // Appl. Phys. Lett. 1987. 51, N 26. P. 2211.
- Bean R., Zanio K., Zigler J. CdTe/GaAs/Si substrates for HgCdTe photovoltaic detectors // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. 7, N 2. P. 343.
- 20. Zanio K., Bean R., Mattson R. et al. HgCdTe on GaAs/Si for mid-wavelength infrared focal plane arrays // Appl. Phys. Lett. 1990. 56, N 13. P. 1207.
- 21. Ito C., Feng M., Eu V. K., Kim H. B. High volume production growth of GaAs on silicon substrates // Heteroepitaxy on Silicon: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. 67. P. 197.
- 22. Yacobi B. G., Zemon S., Norris P. et al. Stress variations due to microcracks in GaAs grown on Si // Appl. Phys. Lett. 1987. 51, N 26. P. 2236.
- Fischer R., Neuman D., Zabel H. et al. Dislocation reduction in epitaxial GaAs on Si(100) // Appl. Phys. Lett. 1986. 48, N 18. P. 1223.
- Knall J., Romano L. T., Bicgelsen D. K. et al. The use of graded InGaAs layers and patterned substrates to remove threading dislocations from GaAs on Si // J. Appl. Phys. 1994. 76, N 5. P. 2697.
- Zogg H., Vogt W., Mclchior H. Heteroepitaxial IV—VI infrared sensors on Si-substrates with fluoride buffer layers // Nuclear Instrum. Methods in Phys. Res. A. 1987. 253, N 3. P. 418.
- Lu P.-Y., Wang C.-H., Williams L. M. et al. Epitaxial Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te growth by low-temperature metalorganic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 1986. 49, N 20. P. 1372.
- Lu P.-Y., Williams L. M., Wang C.-H., Chu S. N. G. HgTe--CdTe superlattices and Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te grown by low-temperature metalorganic chemical vapor deposition // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. 5, N 5. P. 3153.
- Williams L. M., Lu P.-Y., Wang C.-H. et al. Plasma enhanced chemical vapor deposition of epitaxial mercury telluride // Appl. Phys. Lett. 1987. 51, N 21. P. 1738.
- 29. Johnson S. M., Kalisher M. H., Ahlgren W. L. et al. HgCdTe 128 × 128 infrared focal plane arrays on alternative substrates of CdZnTe/GaAs/Si // Appl. Phys. Lett. 1990. 56, N 10. P. 946.
- Sen S., Konkel W. H., Tighe S. J. et al. Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified Brigdman process // J. Crystal Growth. 1988. 86. P. 111.
- Ahlgren W. L., Johnson S. M., Smith E. J. et al. Metalorganic chemical vapor deposition growth of Cd<sub>1</sub> - yZnyTe epitaxial layers on GaAs and GaAs/Si substrates // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989.
   N. 2. P. 331.
- 32. Pat. 3788890 US. /S. R. Mader, J. W. Matthews. Publ. 29.01.74.
- 33. De Lyon T. J., Roth J. A., Wu O. K. et al. Direct molecular-beam epitaxial growth of ZnTe (100) and CdZnTe (100) /ZnTe (100) on Si (100) substrates // Appl. Phys. Lett. 1993. 63, N 6. P. 818.
- Arias J. M., Pasko J. G., Zandian M. et al. MBE HgCdTe heterostructure p-on-n planar infrared photodiods // J. Electron. Mater. 1993. 22, N 8. P. 1049.
- 35. Arias J. M., Pasko J. G., Zandian M. et al. MBE HgCdTc flexible growth technology for manufacturing of infrared photovoltaic detectors // Proc. SPIE. 1994. 2228. P. 210.
- Zogg H., Blunier S. Molecular beam epitaxial growth of high structural perfection CdTe on Si using a (Ca, Ba)F<sub>2</sub> buffer layers // Appl. Phys. Lett. 1986. 49, N 22. P. 1531.
- Zogg H., Huppi M. Growth of high quality epitaxial PbSe onto Si using a (Ca, Ba)F<sub>2</sub> buffer layer // Appl. Phys. Lett. 1985. 47, N 2. P. 133.
- Zogg H., Norton P. Heteroepitaxial PbTe-Si and (Pb, Sn)Se-Si structures for monolitic 3--5 μm and 8-12 μm infrared sensor arrays // Technical Digest of Intern. Electron. Dev. Meeting. Washington, 1985. P. 121.
- 39. Zogg H., Maier P., Melchior H. Graded IIa-fluoride buffer layers for heteroepitaxy of lead chalcogenides and CdTe on Si // J. Crystal Growth. 1987. 80, N 2. P. 408.

- Zogg H. Strain relief in epitaxial fluoride buffer layers for semiconductor heterocpitaxy // Appl. Phys. Lett. 1986. 49, N 15. P. 933.
- Zogg H., Blunier S., Masek J. Progress in compound-semiconductor-on-silicon-heteroepitaxy with fluoride buffer layers // Proc. 2nd Int. Symp. on Si MBE. Honolulu, 1987. P. 322.
- Schowalter L. J., Fathauer R. W., Turner L. G., Robertson C. D. Heteroepitaxy of calcium fluoride on (100), (111) and (110) silicon substrates // MRS Symp. Proc. 1985. 37. P. 151.
- Feldman R. D., Nakahara S., Austin R. F. et al. Defects in (111) HgTe grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 1987. 51, N 16. P. 1239.
- Hwang S., Harper R. L., Harris K. A. et al. Properties of doped CdTe films grown by photoassisted molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. 6, N 4. P. 2821.
- Han J. W., Hwang S., Lansari Y. et al. P-type modulation-doped HgCdTe // Appl. Phys. Lett. 1989. 54, N 1. P. 62.
- Harper R. L., Han J. W., Hwang S. et al. Properties of II-VI semiconductor films grown by photoassisted molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. B. 1989. 7, N 2. P. 244.
- Han J. W., Hwang S., Lansari Y. et al. Modulation-doped HgCdTe // J. Vac. Sci. Technol. A. 1989. 7, N 2. P. 305.
- Sivananthan S., Lange M. D., Monfroy G., Faurie J. P. New achivements in Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te grown by molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. B. 1988. 6, N 2. P. 788.
- 49. Blunier S., Zogg H., Weibel H. Growth of lattice-mismatched stacked epitaxial CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub> layers on (100) oriented Si substrates // Appl. Phys. Lett. 1988. 53, N 16. P. 1512.
- Blunier S., Zogg H., Weibel H. Epitaxial BaF<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub> stacks on Si(111) and Si(100) // MRS Symp. Proc. 1988. 116. P. 425.
- Tiwari A. N., Floeder W., Blunier S. et al. Molecular beam epitaxial growth of (100) oriented CdTe on Si(100) using BaF<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub> as a buffer // Appl. Phys. Lett. 1990. 57, N 11. P. 1108.
- Tiwari A. N., Floeder W., Blunier S. et al. Heterocpitaxy of CdTe(100) on Si(100) using BaF<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub>(100) buffer layers // J. Crystal Growth. 1991. 111, N 1-4. P. 730.
- Korte U., Meyer-Ehmsen G. Transmission features in RHEED from flat surfaces // Surface Sci. 1990. 232. P. 367.
- 54. Tiwari A. N., Blunier S., Zogg H. Study of As-doping and surface reconstructions in molecular beam epitaxy grown CdTe(100) on BaF<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub>/Si(100) // Appl. Phys. Lett. 1992. 60, N 5. P. 621.
- 55. Faschinger W., Sitter H., Juza P. Atomic-layer epitaxy of (111) CdTe on BaF<sub>2</sub> substrates // Appl. Phys. Lett. 1988. 53, N 25. P. 2519.
- 56. Suntola T., Hyvarinen J. Atomic layer epitaxy // Ann. Rev. Mater. Sci. 1985. 15. P. 177.
- 57. Goodman C. H. L., Pessa M. V. Atomic layer epitaxy // J. Appl. Phys. 1986. 60, N 3. P. R65.
- 58. Чикичев С. И. Поверхностные процессы при молекулярно-лучевой и атомно-слоевой эпитаксии полупроводниковых соединений А<sub>2</sub>B<sub>6</sub> // Физическая химия поверхности монокристаллических полупроводников (VI Всесоюз. семинар: Тез. докл.). Новосибирск, 1989.
- 59. Uchida W., Sitter H., Lischka K., Heinrich H. Photoluminescence of CdTe films grown on BaF<sub>2</sub> with PbTe buffer layers by hot-wall epitaxy // Thin Solid Films. 1989. 171, N 2. P. 271.
- 60. Zogg H., Blunier S., Hoshino T. et al. Infrared sensor arrays with 3-12 µm cutoff wavelengths in heteroepitaxial narrow-gap semiconductors on silicon substrates // IEEE Trans. Electron. Dev. 1991. 38, N 5. P. 1110.
- Zogg H., Maissen C., Masek J. et al. Epitaxial lead chalcogenide IR sensors on Si for 3-5 and 8-12 μm // Semicond. Sci. Technol. 1990. 5. P. S49.
- 62. Zogg H., Maissen C., Masek J. et al. Photovoltaic infrared sensor arrays in monolithic lead chalcogenides on silicon // Semicond. Sci. Technol. 1991. 6. P. C36.
- Zogg H., Maissen C., Masek J. et al. Photovoltaic infrared devices in epitaxial narrow gap lead chalcogenide on silicon substrates // MRS Symp. Proc. 1991. 216. P. 373.
- 64. Norton P. R. Infrared image sensors // Opt. Eng. 1991. 30, N 11. P. 1649.
- 65. Rogalski A., Larkowski W. Comparison of photodiodes for 3-5,5 and 8-14 μm spectral regions // Electron Technology. 1985. 18, N 3/4. P. 55.
- 66. Zozime A., Sella C., Cohen-Solal G. Sputtering of Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te films in mercury vapor plasma // Thin Solid Films. 1972. 13, N 2. P. 373.

- Cohen-Solal G., Sella C., Imhoff D., Zozime A. Structure and properties of Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te films // Jap. J. Appl. Phys. 1974, Suppl. 2. Pt. 1, P. 517.
- 68. Zozime A., Cohen-Solal G., Bailly F. Growth of thin films of Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te solid solutions by cathodic sputtering in a mercury vapor plasma // Thin Solid Films. 1980. 70, N 1. P. 139.
- 69. Roussile R., Guillot S., Lefeuvre G. Growth of high quality epitaxial Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te films by sputter deposition // J. Crystal Growth. 1982. 59, N 1. P. 130.
- Roussile R., Amingual D., Boch R. et al. 32 × 32 planar IR photovoltaic mosaic arrays on sputtered Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te epilayers // Appl. Phys. Lett. 1984. 44, N 7. P. 679.
- 71. Cornely R. H., Suchow L., Gabara T., Diodato P. RF triode-sputtered mercury cadmium telluride thin films // IEEE Trans. Electron Dev. 1980. ED-27, N 1. P. 29.
- 72. Cornely R. H., Suchow L., Mulligan M., Haq R. Properties of rf triode-sputtered (Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>)Te thin films // Proc. SPIE. 1981. 285. P. 107.
- Cornely R. H., Suchow L., Bourne R. et al. Conduction properties of annealed (Hg<sub>0,8</sub>Cd<sub>0,2</sub>)Te thin films on silicon substrates prepared by triode-sputtering with substrate bias // Proc. SPIE. 1983. 409. P. 18.
- Greene J. E. Epitaxial growth by sputter deposition. Application to semiconductors. Pt. 1 // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 1983. 11, N 1. P. 47.
- Francombe M. H., Krishnaswamy S. V., Noreika A. J. et al. A comparison of molecular beam epitaxy and ion-beam sputtering for growth of CdTe and HgCdTe films // Thin Solid Films. 1989. 168, N 2. P. 307.
- Benz R. G., Wagner B. K., Rajavel D., Summers C. J. Chemical beam epitaxy of CdTe, HgTe, and HgCdTe // J. Crystal Growth. 1991. 111. P. 725.
- 77. Rajavel D., Zink J. J. Metalorganic molecular beam epitaxial growth of high-quality Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (0 < x < 0,27) films // Appl. Phys. Lett. 1993. 63, N 3. P. 322.</p>
- 78. Levine B. F. Quantum-well infrared photodetectors // J. Appl. Phys. 1993. 74, N 8. P. R1.
- Liu H. C. Recent progress on GaAs quantum well intersubband infrared photodetectors // Opt. Eng. 1994. 33. P. 1461.
- Anderson P. L., Erbil A., Nelson C. R. et al. A high-speed rotating-disk MOCVD system for the growth of (Hg, Cd) Te and related alloys // J. Crystal Growth. 1994. 135, N 3/4. P. 383.
- 81. Мардежов А. С., Чикичев С. И., Швец В. А. Метод эллинсометрии в технологии молекулярно-лучевой эпитаксии соединений А<sub>2</sub>B<sub>6</sub> и А<sub>3</sub>B<sub>5</sub> и их комнозиций // Эллипсометрия. Теория, методы, приложения. Новосибирск: Наука, 1991.
- Svitashev K. K., Dvoretsky S. A., Sidorov Yu. G. et al. The growth of high-quality MCT films by MBE using in-situ ellipsometry // Crystal Res. Technol. 1994. 29, N 7. P. 931.
- Aspnes D. E. Real-time optical diagnostics for epitaxial growth // Surface Sci. 1994. 307-309. P. 1017.
- Wu Y. S., Becker C. R., Waag A. et al. The effects of laser illumination and high energy electrons on molecular-beam epitaxial growth of CdTe // J. Appl. Phys. 1991. 69, N 1. P. 268.
- Ulmer L., Magnea N., Mariette H., Gentile P. Application of the RHEED oscilation technique to the growth of II-VI compounds: CdTe, HgTe and their alloys // J. Crystal Growth. 1991.
   111. N 1-4. P. 711.
- Zahn D. R. T. Controlling the interface between II—VI and III—V semiconductors // Adv. Mater. Opt. Electron. 1994. 3, N 1—6. P. 3.
- Zahn D. R. T. Probing surfaces and interfaces with optical techniques // Surface Rev. and Lett. 1994. 1, N 4. P. 421.
- Maruyama K., Benz R. G., Conte-Matas A. et al. Gas source doping of MBE grown CdTe using arsine // J. Crystal Growth. 1994. 137, N 3/4. P. 435.
- Rajavel D., Conte A., Summers C. J. Pyrolysis characteristics of iodine precursors for gas source n-type doping of II—VI compounds // J. Crystal Growth. 1994. 140, N 3/4. P. 327.
- Mitra P., Tyan Y. L., Schimer T. R., Case F. C. Donor doping in MOCVD of HgCdTe using ethyl iodine // Appl. Phys. Lett. 1994. 65, N 2. P. 195.
- 91. Baron T., Tatarenko S., Saminadayar K. et al. Plasma nitrogen doping of ZnTe, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te and CdTe by MBE // Appl. Phys. Lett. 1994. 65, N 10. P. 1284.
- 92. Петрова Н. И., Юделевич И. Г., Чикичев С. И., Буянова Л. М. Послойное определение примесей Sb и In в пленках теллурида кадмия на подложках арсенида галлия атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией // Сибирский химический журпал. 1991. Вып. 2. С. 51.

- 93. Johnson S. M., Rhiger D. R., Rosbeck J. P. et al. Effects of dislocations on the electrical and optical properties of long-wavelength infrared HgCdTe photovoltaic detectors // J. Vac. Sci. Technol. B. 1992, 10. P. 1499.
- 94. Shin S. H., Arias J. M., Zandian M. et al. Effects of the dislocation density on minority-carrier lifetime in molecular beam epitaxial HgCdTe // Appl. Phys. Lett. 1991. 59, N 21. P. 2718.
- 95. Yanka R. W., Harris K. A., Mohnkern L. M., Myers T. H. A novel technique for the MBE growth of twin-free HgCdTe // J. Crystal Growth. 1991. 111, N 1-4. P. 715.
- 96. Kawana M., Oda N., Sasaki T. et al. Twin-formation mechanisms for HgCdTe epilayers // J. Crystal Growth. 1992. 117, N 1-4. P. 171.
- 97. Sabinina 1. V., Gutakovsky A. K., Sidorov Yu. G. et al. Defect formation during growth of CdTe(111) and HgCdTe films by molecular beam epitaxy // Ibid. P. 238.
- 98. Arias J. M., Zandian M., Pasko J. G. et al. MBE HgCdTe growth-induced void defects and their effect on infrared photodiodes // J. Electron. Mater. 1995. 24, N 5. P. 521.
- 99. Million A., Demay Y., Di Cioccio et al. Influence de l'orientation du substrat sur les couches de semiconducteurs II---VI obtenus par epitaxie par jets moleculaires // 4<sup>eme</sup> Seminaire Francais EJM, St. Augulf, 9--12 Juine, 1986.
- 100. Arias J. M., Shin S. H., Cheung J. T. et al. (100) versus (111) B crystallographic orientation of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  grown by MBE // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. 5, N 5. P. 3133.
- 101. Reno J. L., Gourley P. L., Monfroy G., Faurie J. P. Effects of substrate misorientation on the structural properties of CdTe(111) grown by molecular beam epitaxy on GaAs(100) // Appl. Phys. Lett. 1988. 53, N 18. P. 1747.
- 102. Capper P., Maxey C. D., Whiffin P. A. C., Easton B. C. Substrate orientation effects in Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te grown by MOVPE // J. Crystal Growth. 1989. 96, N 3. P. 519.
- 103. Cheng T. T., Aindow M., Jones I. P. et al. The influence of substrate surface orientation on the microstructure of CdTe grown on (100) GaAs by MOCVD // J. Crystal Growth. 1994. 135, N 1/2. P. 409.
- 104. Gold J. S., Myers T. H., Giles N. C. et al. Photoluminescence from heteroepitaxial (211) B CdTe grown on (211)B GaAs by molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. 1993. 74, N 11. P. 6866.
- 105. Triboulet R., Tromson-Carli A., Patriarche G. et al. GaAs substrates for the MOVPE growth of (Hg, Cd) Te layers // Adv. Mater. Opt. Electron. 1994. 3, N 1-6. P. 239.
- 106. Cibert J., Gabib Y., Saminadayar K. et al. Growth of (111)CdTe on tilted (001)GaAs // Appl. Phys. Lett. 1989, 54, N 9, P. 828.
- 107. Tatarenko S., Cibert J., Gobil Y. et al. (111) CdTe molecular beam epitaxy growth on misoriented (001) GaAs substrate // J. Crystal Growth. 1980. 101. P. 126.
- 108. Shiflet G. J., Van der Merwe J. H. Misfit accomodation by steps in cubic materials // J. Electron. Mater. 1991. 20, N 10. P. 785.
- 109. Van der Merwe J. H., Shiflet G. J., Stoop P. M. Structural ledges in interphase boundaries // Metal. Mater. Trans. A. 1991, 22, N 6, P. 1165.
- 110. Shiflet G. J., Van der Merwe J. H. The role of structural ledges as misfit-compensating defects: fcc-bcc interphase boundaries // Metal. Mater. Trans. A. 1994. 25, N 9. P. 1895.
- 111. Van der Merwe J. H., Shiflet G. J. The role of structural ledges at phase boundaries. I. Interfaces with rectangular atomic nets // Acta Metall. Mater. 1994. 42, N 4. P. 1173.
- 112. Shiflet G. J., Van der Merwe J. H. The role of structural tedges at phase boundaries. II. F.C.C.-B.C.C. interfaces in Nishiyama - Wasserman orientation // Ibid. P. 1189.
- 113. Van der Merwe J. H., Shiflet G. J. The role of structural ledges at phase boundaries. III. F.C.C.-B.C.C. interfaces in Kurdjumov - Sachs orientation // Ibid. P. 1199.
- 114. Romano L. T., Knall J., Bringans R. D., Biegelson D. K. Misfit dislocations in ZnSe grown on vicinal Si(001) substrates // Appl. Phys. Lett. 1994. 65, N 7. P. 869.
- 115. Romano L. T., Bringans R. D., Knall J. et al. Atomic rearrangement at the interface of annealed ZnSe films grown on vicinal Si(001) substrates // Phys. Rev. B. 1994. 50, N 7. P. 4416.
- 116. Zandvliet H. J. W., Wormeester H., Wenting D. J. et al. Why monatomic steps on Si(001) are always rough // Phys. Rev. Lett. 1993. 70, N 14. P. 2122.
- 117. Zandvliet H. J. W., Elswijk H. B. Morphology of monatomic step edges on vicinal Si (001) // Phys. Rev. B. 1993. 48, N 19. P. 14269.
- 118. Zandvliet H. J. W., Elswijk H. B. Behaviour of step edges on Si(100) // Modern Phys. Lett. B. 1993. 7, N 24/25. P. 1547.

- 119. Бовина Л. А., Стафеев В. И. Узкозонные твердые растворы (CdHg) Te // Физика соединений А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>. М.: Наука, 1986.
- 120. Parat K. K., Taskar N. R., Bhat I. B., Ghandhi S. K. Annealing and electrical properties of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te grown by OMVPE // J. Crystal Growth. 1990. 106, N 4. P. 513.
- Shin S. H., Arias J. M., Zandian M. et al. Annealing effect on the p-type carrier concentration in low-temperature processed arsenic-doped HgCdTe // J. Electron. Mater. 1993. 22, N 8. P. 1039.
- 122. Arias J. M., Zandian M., Shin S. H. et al. Dislocation density reduction by thermal annealing of HgCdTe epilayers grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. 9, N 3. P. 1646.
- 123. Schetzina J. F. Photoassisted MBE growth of II-VI films and superlattices // Appl. Surf. Sci. 1994. 79/80. P. 171.
- 124. Mirecki J., Barnett S. A. Suppression of strain relaxation and roughening of InGaAs on GaAs using ion-assisted MBE // Appl. Phys. Lett. 1994. 65, N 9. P. 1136.
- 125. Horn-von Hoegen M. Surfactants: perfect heteroepitaxy of Ge on Si(111) // Appl. Phys. A. 1994.
  59. P. 503.
- 126. Tournie E., Ploog K. H. Surfactant-mediated molecular beam epitaxy of strained layer semiconductor heterostructures // Thin Solid Films. 1993. 231. P. 43.

Поступила в редакцию 19 марта 1996 г.