

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИК ПРИЕМНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ, АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ CdHgTe

© 2007 г. И. М. Несмелова, доктор физ.-мат. наук; В. А. Андреев

НПО “Государственный институт прикладной оптики”, г. Казань

В обзоре рассмотрены электрофизические свойства материалов, обладающих более стабильными временными и температурными параметрами по сравнению с тройным твердым раствором CdHgTe. Представлены основные свойства твердого раствора ZnHgTe, полумагнитного твердого раствора MnHgTe, новых четырех- и пятикомпонентных систем, а также материала на основе квантово-размерных эффектов.

Коды OCIS: 160.1890.

Поступила в редакцию 08.09.2006.

Благодаря своим уникальным свойствам твердые растворы теллуридов кадмия–ртути, $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) в настоящее время являются основным материалом ИК оптоэлектроники. Изменяя состав твердого раствора (x), можно получать образцы КРТ с шириной запрещенной зоны E_g от 0 до 1,6 эВ, при этом различие в постоянных решетки между CdTe и КРТ с $x = 0,2$ составляет всего 0,2%.

Однако существование ряда проблем с использованием КРТ, в частности нестабильности электрофизических параметров, получения материала с малой однородностью по составу и с большим числом собственных дефектов кристаллической структуры, способствовало разработке альтернативных материалов для ИК детекторов. Проблемой сплавов КРТ была и остается проблема их технологии. Получение высококачественного КРТ связано с большими трудностями и является весьма дорогостоящим делом.

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что присутствие Cd в решетке КРТ снижает ионность Hg–Te-связи, вследствие чего происходит сильное снижение энергии образования и диффузии дефектов. Это приводит к значительной температурной и временной нестабильности электрофизических свойств материала и фотоэлементов оптоэлектроники, изготовленных на основе КРТ.

В последнее десятилетие активно изучаются материалы, альтернативные КРТ, и в первую очередь твердые растворы $Zn_xHg_{1-x}Te$ (ЦРТ) и полумагнитные тройные твердые растворы $Mn_xHg_{1-x}Te$ (МРТ). Авторы значительного количества работ по изучению свойств этих материалов отмечают, что наличие в кристаллической решетке вместо ионов Cd^{2+} ионов Zn^{2+} или Mn^{2+} позволяет получать материалы, однородные по составу, с более высоким кристаллическим совершенством и стабильными параметрами. В первую очередь это можно объяснить следующим:

1. Величины ионных радиусов замещения (Zn, Mn) имеют меньшие значения по сравнению с ионным радиусом Cd и Hg, что делает кристаллическую решетку менее напряженной. Согласно [1] значения ионных радиусов:

$$Cd - 0,99 \text{ \AA}, Zn - 0,83 \text{ \AA}, Mn - 0,91 \text{ \AA}, \\ Hg - 1,12 \text{ \AA}, Te - 2,11 \text{ \AA}.$$

Расчеты, проведенные в [2], показали, что примеси замещения Zn и Mn не искажают симметрию кристаллической решетки теллурида кадмия в отличие от вакансий кадмия.

2. Величина энергетического зазора E_g изменяется с составом (x) в ЦРТ в 1,4 раза быстрее, в МРТ в 1,5 раза быстрее, чем в КРТ. Так, для получения образцов с $E_g \approx 0,1$ эВ при 77 К необходимо иметь материал с составом для КРТ с $x \approx 0,21$, ЦРТ с $x \approx 0,15$, МРТ с $x \approx 0,10$. Таким образом, кристаллическая решетка в МРТ и ЦРТ менее напряжена по сравнению с КРТ.

3. В монографии [3] приводится таблица, из которой видно, что доля ионной связи увеличивается с уменьшением атомного номера одного из компонентов бинарного соединения при условии, что другой компонент бинарного соединения остается неизменным. Атомный номер: Cd – 48, Zn – 30, Mn – 25.

На основании представленных данных можно ожидать для твердых растворов МРТ и ЦРТ увеличения доли ионной связи, т. е. повышения энергии активации образования дефектов в этих соединениях.

В 1985 г. Sher и др. [4] на основе теоретического анализа показали, что слабая химическая связь Hg–Te становится неустойчивой при соединении с CdTe, но стабилизируется при соединении с ZnTe. Стабильность химической связи Hg–Te для соединения МРТ изучена в [5]; стабильность связи подобна той, которая наблюдается в исходном составе бинарного узкозонного материала. В тройном соединении МРТ ионность химической связи

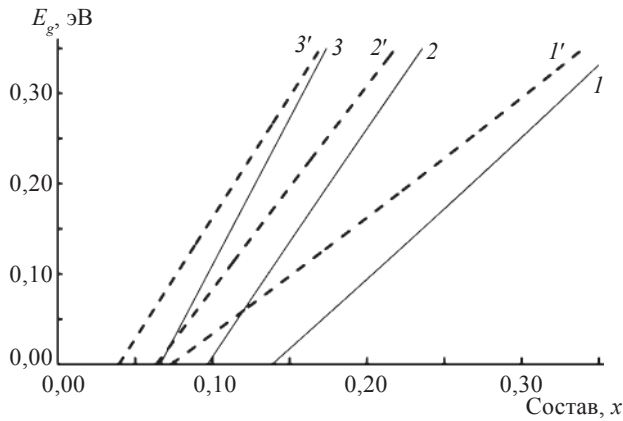


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава. 1, 1' – КРТ; 2, 2' – ЦРТ; 3, 3' – МРТ. 1, 2, 3 – 77 К, 1', 2', 3' – 300 К.

Hg–Te существенно не изменяется относительно бинарного соединения HgTe.

При нормальных условиях CdTe и ZnTe кристаллизуются в структуру цинковой обманки, в то время как MnTe имеет две основные модификации: высокотемпературную, с кубической структурой ZnS, и низкотемпературную, с гексагональной структурой NiAs. Подобно системе КРТ, сплавы ЦРТ образуют непрерывный ряд твердых растворов. Система МРТ имеет довольно широкий интервал несмешиваемости ($0,35 > x > 0$). Авторы работы [6] показали, что в тонких эпитаксиальных пленках наблюдается расширение области растворимости

Mn до $x \approx 0,41$ ($\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{CdTe}$) и до $x \approx 0,45$ ($\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_{0,46}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$).

Зависимости ширины запрещенной зоны от состава и температуры для твердых растворов ЦРТ и МРТ описываются выражениями:

для ЦРТ, при $0 < x < 0,35$ и $50 \text{ К} \leq T \leq 350 \text{ К}$ [7]

$$E_g(x, T) = -0,3 + 3,24 \times 10^{-2}x^{1/2} + 2,731x - 0,629x^2 + 0,533x^3 + 5,3 \times 10^{-4}T(1 - 0,76x^{1/2} - 1,29x),$$

для МРТ при $0,08 \leq x \leq 0,18$ и $60 \text{ К} \leq T \leq 250 \text{ К}$ [8]

$$E_g(x, T) = -0,253 + 3,446x + 4,9 \times 10^{-4}T - 2,55 \times 10^{-3}xT.$$

Зависимости ширины запрещенной зоны ЦРТ и МРТ от состава для температур 300 и 77 К представлены на рис. 1, также дана зависимость $E_g(x, T)$ для КРТ при $0,17 < x < 0,60$ и $20 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ [9]:

$$E_g(x, T) = 0,59x - 0,25 + 5,233 \times 10^{-4}(1 - 2,08x)T + 0,327x^3.$$

Основные соотношения и параметры для твердых растворов ЦРТ и КРТ представлены в таблице [10].

Применительно к выращиванию объемных кристаллов ЦРТ и МРТ опробованы следующие методы: Бриджмена, твердотельной рекристаллизации, зонной плавки и метод движущегося нагревателя. Разработаны эпитаксиальные методы получения пленок:

Соотношения и параметры для тройных твердых растворов МРТ и ЦРТ

Параметр	Соотношение для $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0,08 < x < 0,30$)	Соотношение для $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0,10 < x < 0,40$)
Постоянная решетки $a(x)$ при 300 К, нм	$0,6461 - 0,0121x$	$0,6461 - 0,0361x$
Плотность ρ при 300 К, г/см ³	$8,12 - 3,37x$	$8,05 - 2,41x$
Энергия запрещенной зоны E_g , эВ	$-0,253 + 3,446x + 4,9 \times 10^{-4}T - 2,55 \times 10^{-3}Tx$	$-0,3 + 0,0324x^{1/2} + 2,731x - 0,629x^2 + 0,533x^3 + 5,3 \times 10^{-4}T(1 - 0,76x^{1/2} - 1,29x)$
Собственная концентрация носителей n_i , см ⁻³	$(4,615 - 1,59x + 2,64 \times 10^{-3}T - 1,70 \times 10^{-2}xT + 34,15x^2) \times 10^{14} \times E_g^{3/4}T^{3/2} \exp(-5802E_g/T)$	$(3,607 + 11,370x + 6,584 \times 10^{-3}T - 3,633 \times 10^{-2}xT) \times 10^{14} E_g^{3/4}T^{3/2} \exp(-5802E_g/T)$
Матричный элемент импульса P , эВ см	$(8,35 - 7,94x) \times 10^{-8}$	$8,5 \times 10^{-8}$
Энергия спин-орбитального расщепления Δ , эВ	1,08	1,0
Эффективная масса, m_e^*/m	$5,7 \times 10^{-16}E_g/P^2$; E_g (эВ); P (эВ см)	$5,7 \times 10^{-16}E_g/P^2$; E_g (эВ); P (эВ см)
m_h^*/m	0,5	0,6
Подвижность, см ² /(В с): μ_e	$9 \times 10^8 b/T^{2a}$; $a = (0,095/x)^{0,6}$; $b = (0,095/x)^{7,5}$	$9 \times 10^8 b/T^{2a}$; $a = (0,14/x)^{0,6}$; $b = (0,14/x)^{7,5}$
μ_h	$\mu_e(x, T)/100$	$\mu_e(x, T)/100$
Статическая диэлектрическая постоянная ϵ_s	$20,5 - 32,6x + 25,1x^2$	$20,206 - 15,153x + 6/5909x^2 - 0,951826x^3$
Высокочастотная диэлектрическая постоянная ϵ_∞	$15,2 - 28,8x + 28,2x^2$	$13,2 - 19,1916x + 19,749x^2 - 6,458x^3$

жидкофазный, газовый, молекулярно-лучевой, вакуумное напыление. Эпитаксиальная технология обладает преимуществами по сравнению с технологией объемных кристаллов: низкая температура выращивания, короткое время технологических процессов, выращивание более однородных по составу твердых растворов большой площади, получение структур с градиентом состава и многослойных структур.

Кристаллы после выращивания имеют высокую концентрацию дырок ($> 10^{17} \text{ см}^{-3}$) из-за большой концентрации собственных дефектов – вакансий ртути. Для снижения концентрации носителей заряда выращенные образцы отжигаются в парах ртути. Для изготовления фотопроводящих приемников требуется материал с концентрацией носителей заряда $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Подвижность электронов μ_e значительно выше подвижности дырок μ_p . Отношение $b = \mu_e/\mu_p$ составляет порядка 10^2 .

В обзоре [11] отмечается, что **твердые растворы ЦРТ** обладают большей однородностью по составу и улучшенным качеством кристаллической структуры, а также более высокой стабильностью свойств по сравнению с твердым раствором КРТ. Первые приемники на основе ЦРТ были изготовлены в начале 1970-х годов. Позднее были получены фотосопротивления на основе ЦРТ на $\lambda = 12 \text{ мкм}$ ($T = 77 \text{ К}$) с обнаружительной способностью $D^* \approx 2 \times 10^{10} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$, а также фотovoltaические детекторы на основе материала p -типа проводимости с концентрацией носителей заряда $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 77 К с параметрами дифференциального сопротивления при нулевом смещении $R_0 A = 2 \times 10^{-2} \text{ Ом см}^2$ для $\lambda = 14 \text{ мкм}$, что сравнимо со значением $(2-3) \times 10^{-2} \text{ Ом см}^2$ ($\lambda = 13,8-15 \text{ мкм}$) для фотодиодов на основе КРТ [12]. На основе твердых растворов ЦРТ методом газовой эпитаксии изготовлены фотопроводящие детекторы излучения с обнаружительной способностью (при 77 К и $\lambda = 7,5 \text{ мкм}$) $D^* \approx 1,2 \times 10^{11} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$, а также фотодиоды диффузией Au в n -ЦРТ с $R_0 A \sim 0,2 \text{ Ом см}^2$ и $D^* \approx 2 \times 10^{10} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ ($\lambda = 9,5 \text{ мкм}$, 77 К) [12].

Твердый раствор $\text{Hg}_{0,885}\text{Zn}_{0,115}\text{Te}$ использовали как материал для фотоприемника на $10,6 \text{ мкм}$. При рабочей температуре 300 К обнаружительная способность может быть достигнута $10^8 \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$. На основе ЦРТ разработаны длинноволновые детекторы с $\lambda \approx 17 \text{ мкм}$. Для фотопроводящих детекторов максимальное значение для лучших образцов составило $D^* = 8 \times 10^{10} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ (77 К). Параметры фотодиодов на основе ЦРТ подобны параметрам фотодиодов на основе КРТ. Получены фотодиодные линейки с обнаружительной способностью элементов при 77 К и $\lambda = (10,5 \pm 0,1) \text{ мкм}$ $1,1 \times 10^{11} < D^* < 1,2 \times 10^{11} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ при угле зрения 30° [10].

Перспективность **полумагнитного твердого раствора МРТ** как материала для ИК детекторов с улучшенной по сравнению с КРТ стабильностью кристаллической решетки и поверхности была обоснована теоретически в [13] и подтверждена экспериментально еще в 80-е годы прошлого столетия в [14]. В 1991 г. А. Рогальский [15] опубликовал обзор по МРТ, новому материалу для ИК детекторов, в котором описаны методики выращивания кристаллов и эпитаксиальных пленок, основные физические свойства МРТ, даны сведения о фотопроводящих и фотovoltaических приемниках излучения.

Частично заполненной и сильно локализованной $3d^5$ оболочке ионов Mn^{2+} соответствует уровень (узкая d -зона), расположенный в валентной зоне примерно на 3 эВ ниже ее вершины. Этот уровень не влияет на структуру зон в окрестности точки Γ и, следовательно, на электрофизические свойства материала. Ряд особенностей, которые наблюдаются в явлениях переноса при сильных магнитных полях и в магнитооптических явлениях при низких температурах ($T < 40 \text{ К}$), можно объяснить с учетом обменного взаимодействия зонных носителей заряда с локализованными d -электронами ионов марганца [16]. Основные физические свойства твердых растворов МРТ определяются их энергетической структурой вблизи точки Γ (центр зоны Бриллюэна), в **кр**-расчетах необходимо учитывать, по крайней мере, три близко расположенные зоны – $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$.

Уточнению значений зонных параметров таких, как эффективные массы носителей заряда, механизмы рассеяния носителей заряда, температурные зависимости ряда энергетических зазоров, посвящены работы [17–19]. Спектры поглощения и отражения изучались в работах [20–22]. Зависимость показателя преломления от состава для МРТ при 300 К можно представить в виде [21]:

$$n^2 = 14,49 - 17,08x + 5,03x^2.$$

Исследования электрофизических свойств МРТ проводились на монокристаллах, полученных методом модифицированной зонной плавки, методом рекристаллизации из двухфазной смеси с подпиткой расплава и на эпитаксиальных слоях, полученных методом жидкофазной эпитаксии из теллурических растворов-расплавов и оттоженных в парах ртути [19, 23]. Наличие в кристаллической решетке МРТ магнитных ионов Mn позволяет управлять зонными параметрами при помощи магнитного поля, а также привлечь для диагностики материала методы радиоспектроскопии, в частности, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР-метод). Исследования проводились на радиоспектрометре “VARIEN E-12” при частотах $9,5$ и 37 ГГц и $T = 300 \text{ К}$ и 77 К .

Для всех образцов МРТ *n*- и *p*-типов проводимости с концентрацией ионов марганца в диапазоне $x = 0,074-0,135$ были получены спектры ЭПР, определены значения *g*-фактора и ширины линии поглощения ЭПР в зависимости от состава. С увеличением *x* значение *g*-фактора уменьшается от 1,93 до 1,86, тогда как ширина линии увеличивается от 300 до 500 Э, что свидетельствует о возрастании искажений кристаллической решетки МРТ с ростом концентрации ионов Mn. Изучены механизмы рассеяния электронов и дырок, оптические свойства МРТ, уточнены значения эффективных масс носителей заряда. Были изготовлены фотодиодные структуры методами барьера Шоттки, диффузией в парах ртути, имплантацией ионов бора в образцы *p*-типа и ионов серебра в образцы *n*-типа с параметрами обнаружительной способности, близкими к значению при работе в режиме фонового ограничения [24]. Изучение рекомбинационных процессов в монокристаллах МРТ показало, что они имеют много общего с хорошо изученными фотоэлектрическими свойствами КРТ [25]. Получены фоторезисторы с обнаружительной способностью $D^* \approx 6 \times 10^{10}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹ ($\lambda = 10$ мкм, 77 К) и фотодиоды с $R_0A \approx 10^2$ Ом см (77 К), что соответствует $D^* \approx 1,9 \times 10^{11}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹ [14]. Возможность использования в качестве приемников ИК излучения структуры на основе диодов Шоттки с более простой технологией их изготовления описана в работе [26]. Получены фотодиоды Al-MnHgTe на область спектра 8–14 мкм, которые при 77 К и нулевом смещении имеют $R_0A \approx 2$ Ом см и обнаружительную способность $D^* \approx 3,6 \times 10^{10}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹. В работах [27, 28] изучены электрические свойства фотодиодов на основе МРТ и особенности распределения объемного заряда в *p-n*-переходе узкозонного полупроводника.

Известно, что ряд технологических операций при изготовлении элементов оптоэлектроники, таких как фотолитографические процессы, ионное травление поверхности, создание электрических контактов, нанесение антиотражающего оптического покрытия, проводятся при повышенных температурах. Тепловое воздействие может привести к изменению электрофизических параметров исходного материала. Исследование влияния низкотемпературного отжига (120 °С в течение 2-х часов, а затем отжига при 200 °С в течение 2-х часов) на параметры эпитаксиальных слоев КРТ и МРТ показало, что у образцов МРТ после отжига улучшается кристаллографическое качество, а электрические параметры образцов не изменяются. В то же время слои КРТ при низкотемпературном отжиге изменяют электрофизические параметры, а в ряде случаев и тип проводимости образцов [29, 30].

Технология изготовления фотоприемников предусматривает пассивацию поверхности чувствительных элементов путем анодного окисления. В [31] изучалась защитная оксидная пленка на эпитаксиальных слоях КРТ и МРТ, полученная анодированием поверхности в водном растворе лимонно-кислого натрия. Показано, что химическая устойчивость и механическая прочность защитных анодных покрытий на эпитаксиальных слоях МРТ выше, чем на слоях КРТ.

Следует отметить, что имеется много общего в фотоэлектрических свойствах узкозонных твердых растворов МРТ с содержанием теллурида марганца $\approx 10\%$, ЦРТ с содержанием теллурида цинка $\approx 15\%$ и лучше изученных твердых растворов КРТ с содержанием теллурида кадмия $\approx 20\%$.

В качестве материала, альтернативного КРТ, предлагаются **четырёх- и пятикомпонентные твердые растворы HgCdZnTe, HgCdMnTe, HgCdMnZnTe**, позволяющие получать системы с совершенной и стабильной кристаллической решеткой. Авторы работы [32] отмечают, что полная замена кадмия марганцем нежелательна из-за сложности очистки марганца до необходимой чистоты, вследствие чего не удается получать кристаллы МРТ с концентрацией доноров $< 10^{15}$ см⁻³. Замена атомов кадмия атомами цинка также нежелательна, так как большое содержание цинка в твердом растворе приводит к возрастанию хрупкости кристаллов вследствие повышенной напряженности кристаллической решетки. Новые твердые растворы содержали марганец и цинк в количестве 1–5%, что позволило получить материал с большей временной и термической стабильностью, более высоким структурным совершенством, лучшими свойствами поверхности и границ раздела, чем у КРТ.

В работах [33, 34] определены основные зонные параметры четырехкомпонентных твердых растворов HgCdZnTe и HgCdMnTe. Ширина запрещенной зоны определялась по методу, в котором четырехкомпонентный материал представляется как совокупность двух тройных растворов. Формула для E_g , например, для HgCdMnTe имеет вид

$$E_g(\text{Hg}_z\text{Cd}_x\text{Mn}_y) = 0,5E_g(\text{Hg}_{1-u}\text{Cd}_u\text{Te}) + 0,5E_g(\text{Hg}_{1-w}\text{Mn}_w\text{Te}),$$

где $u = 2x$, $w = 2y$, $z = 1 - x - y$.

Расчетные значения концентрации собственных носителей заряда, эффективной массы электронов представлены в [33]. Теоретические расчеты сравниваются с данными холловских измерений, которые были получены на кристаллах HgCdZnTe, HgCdMnTe, выращенных модифицированным методом зонной плавки.

Исследование пятикомпонентного твердого раствора HgCdMnZnTe проводилось в [35, 36]. Ширина запрещенной зоны вычислялась следующим образом:

$$E_g(\text{Hg}_{1-x-y-z}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{Te}) = \\ = 0,5E_g(\text{Hg}_{1-x-2y}\text{Cd}_x\text{Mn}_{2y}\text{Te}) + \\ + 0,5E_g(\text{Hg}_{1-x-2z}\text{Cd}_x\text{Zn}_{2z}\text{Te}).$$

Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом по оптическому поглощению образцов. Рассчитаны температурные зависимости концентрации собственных носителей заряда и проведено сравнение с экспериментом, рассчитаны значения эффективной массы электронов для комнатной температуры, исследована микротвердость полученных кристаллов. Показано, что микротвердость кристаллов возрастает при увеличении содержания Mn и Zn в материале, что свидетельствует об укреплении кристаллической решетки соединений в присутствии небольшого (до 5%) количества как Zn, так и Mn. На основе полученных слоев $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ изготовлены фотоприемники с обнаружительной способностью $D^* = 1,1 \times 10^{11}$ и $4,6 \times 10^{10}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹ при 77 К и максимумом чувствительности при 5,4 и 10 мкм соответственно [12].

На область спектра 3–5 мкм, взамен не очень стабильного по временным и температурным параметрам тройного твердого раствора КРТ с $x \approx 0,3$, применяются детекторы излучения, изготовленные на основе **антимонида индия**. В настоящее время разработана технология получения пленок InSb [37]. Исследованию времен жизни носителей заряда и процессов рекомбинации в антимониде индия с собственной и дырочной проводимостью посвящены главы монографии [38]. Антимонид индия применяется для создания как фоторезисторов, так и фотодиодов, чувствительных в области спектра 3–5 мкм при рабочей температуре 77 К. Обнаружительная способность в максимуме спектральной чувствительности на $\lambda = 5$ мкм и при 77 К составляет $(4-6) \times 10^{10}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹. При изготовлении фотовольтаических приемников на основе антимонида индия применяются диффузионный способ, ионная имплантация и другие методы. Параметры современных приемников из антимонида индия близки к предельным значениям и ограничиваются флуктуациями фонового излучения. Так, InSb-фотодиоды с максимумом спектральной чувствительности на длине волны 4,9 мкм при температуре 77 К имеют $D^* = 5 \times 10^{10}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹. Сообщается о разработке гибридного InSb–Si-приемника с матрицей 128 × 128 фоточувствительных элементов. При рабочей температуре 80 К этот приемник имеет $D^* > 4 \times 10^{11}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹ [38]. Компания Santa

Barbara разработала гибридную фотодиодную матрицу 256 × 256 InSb с шагом ячеек 30 мкм, предназначенную для низкофоновых условий [39].

В настоящее время большую актуальность приобретают приемники излучения, созданные **на основе квантово-размерных эффектов**. Они являются структурами, альтернативными тройным твердым растворам КРТ. Для периодических структур, состоящих из тонких слоев двух полупроводников, повторяющихся в одном направлении, используется обычно термин “сверхрешетка”. Период по толщине сверхрешетки обычно составляет от нескольких единиц до десятков нанометров, что меньше длины свободного пробега электрона, но больше постоянной кристаллической решетки. Такой периодический потенциал сверхрешетки существенно изменяет зонную структуру исходных полупроводников, создавая минизоны и энергетические подзоны в пространстве волнового вектора. Фактически сверхрешетку можно рассматривать как новый синтезированный полупроводник, не существующий в природе, который обнаруживает необычные физические свойства. Идея таких искусственных периодических структур, обладающих свойствами, не наблюдаемыми в природных веществах, была высказана в 1962 г. Л.В. Келдышем. Практическую реализацию идея нашла после появления технологии молекулярно-лучевой эпитаксии, позволившей изготавливать строго периодические искусственные структуры с заданными параметрами слоев.

Первая сверхрешетка была выращена на полупроводниковой системе GaAs/AlGaAs. Зажатый между двумя широкозонными полупроводниками (GaAs) узкозонный слой (AlGaAs) образует две прямоугольные квантовые ямы – одну для электронов, другую для дырок. Фотопроводимость в такой структуре обеспечивается носителями, возбужденными непосредственно со связанного основного уровня в состоянии квазинепрерывного спектра над барьером, либо возбуждением на связанный уровень в яме с последующим туннелированием в состоянии квазинепрерывного спектра и дрейфом во внешнем электрическом поле (рис. 2).

Фотоприемники на основе квантово-размерных структур являются примесными высокоомными фоторезисторами. Их принципиальное отличие от классического примесного полупроводника заключается в упорядоченном положении фотоактивных носителей в слоях, разделенных потенциальными барьерами. Простое изменение геометрии квантово-размерных слоев позволяет изменять спектральные и электрофизические характеристики фотоприемных устройств в широких пределах. Фотопроводимость в структуре с квантовыми ямами обеспечивается фотоионизацией электронов (или дырок) через по-

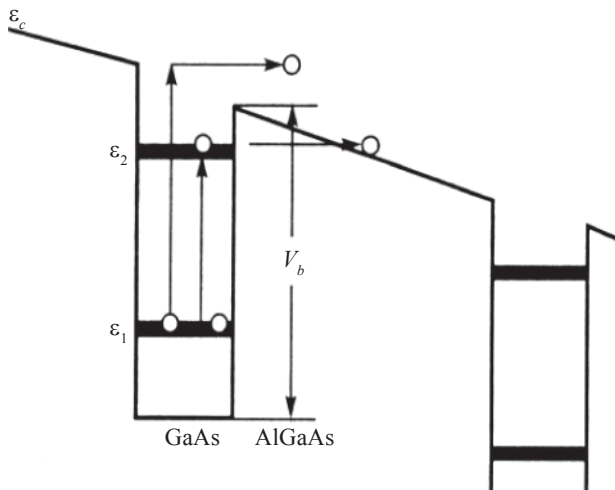


Рис. 2. Оптические переходы в фотоприемнике с квантовыми ямами типа GaAs/AlGaAs. ϵ_1 и ϵ_2 – уровни квантования, ϵ_c – край зоны проводимости объемного материала; V_b – разрыв краев зоны проводимости GaAs и AlGaAs; стрелками обозначены возможные пути фотоионизации электронов.

тенциальный барьер в гетероструктуре, поэтому в общем случае не имеет принципиального значения, из каких материалов изготовлена структура.

Инфракрасные фотоприемники с квантовыми ямами (QWIP-детекторы) разрабатываются в основном на полупроводниковых соединениях A^3B^5 , таких как GaAs, AlGaAs, InGaAs и др. В настоящее время созданы фокальные матрицы GaAs/AlGaAs с параметрами в ИК области спектра, сравнимыми с параметрами матриц из CdHgTe. Новые матрицы имеют ряд преимуществ: использование стандартной техники изготовления, базирующейся на хорошо отработанной технологии выращивания GaAs, в том числе методом молекулярно-лучевой эпитаксии; высокую однородность с работоспособностью ячеек 99,5%, большой выход и, следовательно, низкую стоимость; радиационную прочность; широкий спектральный диапазон детектирования и возможность монолитного интегрирования с GaAs-электроникой.

Для приемников, работающих в области спектра 7–11 мкм, выращивают структуры, состоящие из чередующихся слоев GaAs, легированного кремнием ($N_D = 10^{18} \text{ см}^{-3}$), толщиной 40 Å, и слоев $Al_xGa_{1-x}As$ толщиной 500 Å и $x = 0,25-0,30$. Структуры содержат около 50 периодов. Используя различные значения ширины квантовых ям и высоту барьера, регулируя состав x (концентрацию Al) соединения $Al_xGa_{1-x}As$, можно изменять длинноволновую границу спектральной чувствительности QWIP-приемника от 3 мкм до 20 мкм. Обнаружи-

тельная способность для QWIP-приемника с длинноволновой отсечкой $\lambda = 10,7$ мкм при напряжении смещения 0,5 В и $T = 77$ К $D_\lambda^* \approx 10^{10} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ и увеличивается с понижением температуры [39]. Значения параметров QWIP-матрицы при 77 К вполне достаточны для многих телевизионных применений, а благодаря большой однородности матрица сравнима по качеству изображения с лучшими CdHgTe-матрицами. Матрицы на основе квантово-размерных структур являются перспективными для применений с длинноволновыми отсечками $\lambda > 14$ мкм. В настоящее время созданы QWIP-матрицы большого формата (256 × 256 и 640 × 480) с малыми размерами пикселей в основном на структурах GaAs/AlGaAs n -типа, выращенных на подложках из GaAs [40]. Такие ИК фотоприемники более технологичны по сравнению с матрицами на основе диодных структур из CdHgTe, но требуют более низкой температуры охлаждения (примерно на 10 градусов) для достижения чувствительности, ограниченной фоном. У приемников излучения этого типа коэффициент оптического поглощения составляет 500–1000 см^{-1} при нормальном падении излучения, в них отсутствуют трудности с рассеянием излишка мощности, характерные для CdHgTe-фоторезисторов. Фотоприемники на основе квантово-размерных эффектов имеют значительные преимущества по инерционности, составляющей несколько наносекунд. Высокая скорость фототвоя и узкополосная спектральная чувствительность делает QWIP-детекторы почти идеальными для ультравысокочастотного гетеродинного детектирования.

Квантовая эффективность η приборов на основе QWIP-структур составляет менее 10%, тогда как для фотоприемников на межзонных переходах $\eta = 60-90\%$. Связано это с различным механизмом рекомбинации носителей заряда. В большинстве приборных исполнений с использованием одиночных и малоформатных фотоприемников большая величина квантовой эффективности имеет первостепенное значение. Иная ситуация наблюдается для широкоформатных матричных структур в спектральном диапазоне 8–12 мкм. Для этой области спектра величина η фотоприемников малозначительна. В матричных устройствах считывание ИК изображения и предварительная обработка сигнала осуществляется матричным кремниевым процессором, который из-за конструктивных особенностей имеет ограниченную входную емкость накопления фотосигнала. Поэтому потери в фотосигнале на структурах с квантовыми ямами GaAs/AlGaAs по сравнению с фотодиодными структурами CdHgTe могут быть полностью компенсированы путем увеличения времени накопления.

Кроме того, для больших матриц критерием качества является NETD – величина изменения температуры объекта, требуемая для создания сигнала, равного шуму. Если для одиночного приемника NETD эквивалентно предельно обнаруживаемой мощности излучения, то для матричного приемника предельное значение NETD ограничивается также и неоднородностью обнаружительной способности по площади фотоприемной матрицы. Фотоприемная QWIP-матрица, имеющая не самое высокое значение обнаружительной способности, $D^* \approx 10^{10}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹, позволяет получать NETD порядка 1 мК. В фотоматрицах на квантовых ямах отсутствует шум $\sim 1/f$, что в первую очередь говорит о ее структурном совершенстве, характеристики матриц стабильны и линейны при изменении мощности падающего излучения на шесть порядков.

Используя QWIP-структуры, изготовленные на основе GaAs/AlGaAs, создаются также двухдиапазонные матричные приемники излучения. Такие фотоприемные устройства работают по способу одновременного считывания сигналов в различных узких спектральных диапазонах, например, у 5,0 и 8,6 мкм. Перекрытие спектральных диапазонов практически отсутствует, что выгодно отличает QWIP-приемник от фотодиодов на базе CdHgTe.

Традиционный подход к управлению свойствами полупроводниковых материалов основан на использовании процессов легирования их примесями, создающими определенные электронные уровни в запрещенной зоне. Однако в ряде случаев традиционный подход наталкивается на принципиальные ограничения, обусловленные отсутствием в природе примесей с подходящими свойствами, низким пределом растворимости атомов многих примесей в кристаллической решетке полупроводника, высокой концентрацией электрически активных собственных дефектов решетки и т. д. В связи с этим в последние годы активно развивается новый подход к управлению свойствами полупроводников, основанный на формировании в полупроводниковой матрице наноразмерных кластеров, в состав которых могут входить атомы вводимых примесей, атомы собственных компонентов, – создаются **структуры с квантовыми точками** (нульмерные структуры). Структуры с квантовыми точками, в отличие от квантовых ям, обладают рядом только им присущих особенностей. К ним следует отнести, например, снятие запрета по квазиимпульсу на непрямые оптические переходы, дискретный спектр энергетических состояний в квантовых точках с энергетическими зазорами между уровнями $E > kT$. Дискретность энергетических уровней позволяет создавать полупроводниковые приборы, обладающие оптическими свойствами, независимыми от

температуры. Качественный прорыв в этой области связан с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур на кристаллических поверхностях. Такие структуры могут возникать в замкнутых системах, например, при отжиге образцов или при длительном прерывании роста, а также в открытых системах в процессе роста кристалла.

В работе [41] обсуждаются перспективы применения полупроводниковых гетероструктур с квантовыми точками (КТ) в качестве нового материала для фотоприемников ИК диапазона. Приведены результаты исследований фотопроводимости на гетероструктурах InGaAs/GaAs с КТ; отмечается, что чувствительность ИК фотоприемников на КТ пока уступает существующим фотоприемникам.

В настоящее время структуры с КТ успешно применяются при создании лазеров со сверхнизким значением пороговой плотности тока. Лазеры на КТ имеют более высокие характеристики по сравнению с лазерами на квантовых ямах. Преимущества лазера на КТ обусловлены в основном δ -образным спектром функции плотности состояний. Прежде всего у них ожидается высокое дифференциальное усиление, сверхнизкое значение пороговой плотности тока и высокая температурная стабильность пороговой плотности тока. В настоящее время созданы лазеры на КТ на основе InGaAs/GaAs, выращенных на подложках из GaAs.

Имеется значительный прогресс как в области получения массивов квантовых точек высокой плотности, упорядоченных по форме, размеру, относительному расположению и пригодных для использования в качестве активной области инжекционных гетеролазеров, так и в области исследования свойств лазеров на КТ.

Дальнейший прогресс в области гетероструктур с КТ связан с расширением их области применений в различных приборах микро- и оптоэлектроники, получением более однородного распределения КТ по размерам и объему, что позволит качественно улучшить рабочие характеристики большинства современных приборов. При использовании системы вертикально совмещенных квантовых точек InGaAs в активной области GaAs удалось создать лазеры с плотностью порогового тока 90 А/см² при комнатной температуре. В температурном диапазоне 77–200 К пороговый ток составляет 50 А/см² и практически не зависит от температуры [42].

Таким образом, как видно из приведенного обзора, исследователи активно занимаются разработкой материалов, альтернативных тройным твердым растворам CdHgTe, с целью создания на их основе элементов ИК оптоэлектроники со стабильными временными и температурными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленингр. отд.: Химия, 1978. 392 с.
2. Отчет о научно-исследовательской работе № 631. Исследование энергетических состояний вакансий и определение их роли в искажениях кристаллической решетки монокристаллов A_2B_6 // ВНИЦентр, 1990. 62 с.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 558 с.
4. Sher A., Chen A.B., Spicer W.E., Shih C.K. Effects influencing the structural integrity of semiconductors and their alloys // J. Vac. Sci. Technol. 1985. A 3(1). P. 105–111.
5. Wall A., Caprile C., Franciosi A. et al. New ternary semiconductors for infrared applications: $Hg_{1-x}Mn_xTe$ // J. Vac. Sci. Technol. 1986. A 4(3). P. 818–822.
6. Дейбук В.Г., Дремлюженко С.Г., Остапов С.Э. Термодинамическая устойчивость объемных и эпитаксиальных твердых растворов $CdHgTe$, $ZnHgTe$, $MnHgTe$ // ФТП. 2005. Т. 39. В. 10. С. 1153–1158.
7. Jozwikowski K., Rogalski A. Intrinsic carrier concentrations and effective masses in the potential infrared detector material, $Hg_{1-x}Zn_xTe$ // Infrared Phys. 1988. V. 28. № 2. P. 101–107.
8. Kaniewski J., Mycielski A. Optical absorption in $Hg_{1-x}Mn_xTe$ $x < 0,2$ mixed crystals // Sol. St. Commun. 1982. V. 41. № 12. P. 959–962.
9. Schmit J.L., Stelzer E.L. Temperature and alloy compositional dependences of the energy gap of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 1. P. 4865–4869.
10. Рогальский А. Инфракрасные детекторы. Пер. с англ. / Под ред. проф. Войцеховского А.В. Новосибирск: Наука, 2003. 636 с.
11. Triboulet R. $(HgZn)Te$: a new material for IR detection // J. Cryst. Growth. 1988. V. 86. № 1–4. P. 79–86.
12. Гурич Б.Г., Лакеенков В.М. Новые материалы для оптоэлектроники и тепловидения (Обзор) // Реферативный сборник ВИНТИ. Серия. Новые материалы. 1999. В. 9. С. 1–37.
13. Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. V. 64. № 4. P. P29–P64.
14. Vecla P. Infrared photovoltaic detectors utilizing $Hg_{1-x}Mn_xTe$ and $Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe$ alloys // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. P. 2014–2018.
15. Rogalski A. $Hg_{1-x}Mn_xTe$ as new infrared detector material // Infrared Phys. 1991. V. 31. № 2. P. 117–166.
16. Ляпшин И.И., Цидильковский И.М. Узкощелевые полупроводники // УФН. 1985. Т. 146. В. 1. С. 35–72.
17. Каленик В.И., Пустыльник О.Д., Раренко М.И., Шафранюк В.П. Кристаллическая структура и электрофизические параметры кристаллов // Неорг. материалы. 1992. Т. 28. № 2. С. 335–339.
18. Боднарчук О.А., Горбатюк И.Н., Остапов С.Э., Раренко М.И. Концентрация собственных носителей и эффективная масса электронов в $Mn_xHg_{1-x}Te$ // ФТП. 1992. Т. 26. № 3. С. 468–472.
19. Несмелова И.М., Барышев Н.С., Ибрагимова М.И. и др. Электрические, оптические и магнитные свойства перспективных полумагнитных полупроводников теллурида марганца–теллурида ртути // Оптический журнал. 2002. Т. 69. № 12. С. 76–80.
20. Baranskii P.I., Gorodnichii O.P., Shevchenko N.V. IR optical absorption and reflection spectra in narrow gap semiconductors // Infrared Phys. 1990. V. 30. № 3. С. 259–263.
21. Несмелова И.М., Лаврентьева И.М., Барышев Н.С., Цицина Н.П. Показатель преломления монокристаллов $Mn_xHg_{1-x}Te$ // ЖПС. 1996. Т. 63. С. 510–511.
22. Петрова О.А., Зоншайн Е.М., Паславский В.В., Несмелова И.М. Спектры электроотражения монокристаллов $Mn_xHg_{1-x}Te$ – нового материала ИК техники // Оптический журнал. 1993. № 9. С. 62–64.
23. Несмелова И.М., Рыжков В.Н., Ибрагимова М.И., Петухов В.Ю. Электрофизические свойства полумагнитных твердых растворов $Mn_xHg_{1-x}Te$ // ФНТ. 2004. Т. 30. № 11. С. 1203–1208.
24. Рыжков В.Н., Ибрагимова М.И., Алеева Н.В. и др. Формирование фотодиодных структур в монокристаллах марганец–ртуть–теллур // Оптический журнал. 2002. Т. 69. № 12. С. 60–63.
25. Беговатов В.Е., Барышев Н.С., Белый Н.Н. и др. Рекомбинационные процессы в p - $Mn_xHg_{1-x}Te$ с $x \sim 0,1$ // ФТП. 1989. Т. 23. В. 11. С. 2074–2076.
26. Косяченко Л.А., Марков А.В., Остапов С.Э. и др. Электрические свойства диодов Шоттки на основе узкозонного $HgMnTe$ // ФТП. 2002. Т. 36. В. 10. С. 1217–1224.
27. Косяченко Л.А., Остапов С.Э., Сун Вейгуа. Особенности генерационно-рекомбинационных процессов в p - n -переходах на основе $HgMnTe$ // ФТП. 2000. Т. 34. В.6. С. 695–697.
28. Косяченко Л.А., Марков А.В., Остапов С.Э., Раренко М.И. Генерационно-рекомбинационные и диффузионные токи в n^+ - p -переходах $HgMnTe$ // ФТП. 2001. Т. 35. В. 11. С. 1326–1334.
29. Несмелова И.М., Рыжков В.Н., Андреев В.А. и др. Влияние низкотемпературного отжига на электрические и структурные характеристики эпитаксиальных слоев кадмий–ртуть–теллур и марганец–ртуть–теллур // Прикладная физика. 2005. № 6. С. 125–128.
30. Nesmelova I.M., Ryzhkov V.N., Gumarov G.G. et al. The effect of the low-temperature annealing on the electrical and structural properties of epitaxial layers – CMT and MMT // Proc. SPIE. 2005. V. 5834. P. 269–273.
31. Рыжков В.Н., Алеева Н.В., Гумаров Г.Г. и др. Влияние защитных анодных покрытий на химико-механическую устойчивость эпитаксиальных слоев тройных твердых растворов кадмий–ртуть–теллур, марганец–

- ртуть–теллур // Тез. докл. XIX Международной научн.-техн. конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. 2006. С. 48.
32. Горбатюк И.Н., Марков А.В., Остапов С.Э., Раренко М.И. HgCdMnZnTe: новая альтернатива HgCdTe // ФТП. 2004. Т. 38. № 12. С. 1414–1418.
33. Боднарук О.А., Марков А.В., Остапов С.Э. и др. Ширина запрещенной зоны и концентрация свободных носителей в HgCdMnTe и HgCdZnTe // ФТП. 2000. Т. 34. В. 4. С. 430–432.
34. Bashenov N.V., Andrukhiv A.M., Ivanov-Omskii V.I. Carrier lifetime in $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$: calculation and experiment // Infrared Phys. 1993. V. 34. № 4. P. 357–364.
35. Gorbatyuk I.M., Ostapov S.E., Rarenko I.M. HgCdMnZnTe: the new material for IR photoelectronics // J. Alloys and Compounds. 2004. V. 371(1–2). P. 114–117.
36. Горбатюк И.Н., Остапов С.Э., Дремлюженко С.Г. и др. Исследование физических свойств HgCdMnZnTe как нового материала ИК оптоэлектроники // ФТП. 2005. Т. 39. № 9. С. 1053–1058.
37. Никольский Ю.А., Зюзин С.Е. Электропроводность пленок InSb в сильных электрических полях // ФТП. 2001. Т. 35. В. 2. С. 182–183.
38. Барышев Н.С. Свойства и применение узкозонных полупроводников. Казань: Унипресс, 2000. 433 с.
39. Ерофейчев В.Г. Инфракрасные фокальные матрицы // Оптический журнал. 1995. Т. 62. № 2. С. 3–17.
40. Тарасов В.В., Якушенков Ю.Г. Инфракрасные системы “смотрящего” типа. М.: Логос, 2004. 443 с.
41. Шашкин В.И., Данильчев В.М., Дроздов М.Н. и др. ИК фотопроводимость в многослойных гетероструктурах InGaAs/GaAs с квантовыми точками // Тез. докл. XIX Международной научн.-техн. конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. 2006. С. 67.
42. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3–18.