

СЛИНЬКО Є.І., КОНДРАТЕНКО М.М., ВОДОП'ЯНОВ В.М.,
ГОДОВАНЮК В.М., РЮХТІН В.В., ФОЛЬВАРОЧНИЙ В.П.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ІНФРАЧЕРВОНИХ ФОТОПРИЙМАЧІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ

В роботі представлені конструкція та технологія виготовлення багатоелементної лінійки фотоприймачів, які працюють в спектральному діапазоні 8-13 мкм. Завдяки використанню ефекту довгочасової релаксації вдалося досягнути величини питомої виявної здатності до 10^{13} см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹. Приведений технологічний цикл включає в себе виготовлення епітаксійних структур на основі PbSnGeTe<In> на підкладках з фториду барію та створення лінійок ФП за методами звичайної планарної технології.

Сучасні тепловізійні системи оснащуються фоточутливими матрицями з кількістю елементів 256×256 або лінійками з 1024 елементами, які працюють в спектральних діапазонах 3-5 мкм та 8-13 мкм. Успіхи галузевої науки по створенню таких матриць досить скромні. Тому на сьогодні використовуються фоточутливі лінійки з кількістю елементів до 100 і для отримання тепловізійної картинки застосовується оптико-механічне сканування. При цьому покращити параметри тепловізійної апаратури можна лише за рахунок підвищення виявної здатності (D*) фотоприймачів. Так, використання германію легованого ртуттю дає збільшення виявної здатності в діапазоні 8-13 мкм в 3-10 разів порівняно з фотоприймачами на основі Cd_xHg_{1-x}Te та Pb_xSn_{1-x}Te. При цьому температура фоточутливого елемента (діафрагми) повинна знижуватись до 30 К.

В той же час, використовуючи ефект довгочасової релаксації нерівноважних носіїв заряду в твердих розчинах свинець-олово-германій-телур, що легуються індієм, можна збільшити виявну

здатність на два-три порядки. Вперше ефект був виявлений двома групами дослідників та опублікований в роботах [1,2]. Виявилось, що в матеріалі такого типу спостерігається надзвичайно висока фоточутливість до фонового випромінювання з $T=300$ К. Часи релаксації експоненційно зростали із зниженням температури нижче 20 К і при 4,2 К досягали 10^{-4} секунд. Теоретичне пояснення ефекту та його фізична модель подані в роботі [3].

Суть моделі – формування енергетичного бар'єру між локальним рівнем домішкового центру та станами в зоні провідності (легований матеріал мав електронну провідність). В наступних роботах дослідників з ФІАН СРСР та МДУ були вивчені основні закономірності фізичних явищ, які реалізуються в матеріалах типу A^4B^6 , з яких однозначно випливало, що перезарядка домішкового центру (його структура поки що не встановлена) супроводжується перебудовою кристалічного оточення дефекту. В цьому полягає принципова відмінність матеріалу A^4B^6 від усіх інших: поглинання фотона викликає не просто перекид електрона з рівня на рівень (домішка-зона), але й перебудову найближчих до дефекту атомів кристалічної ґратки – виникає енергетичний бар'єр і, як наслідок, довгочасова релаксація нерівноважних носіїв заряду.

Для практичної реалізації ефекту відшуковуються засоби керування параметрами енергетичного бар'єру через оптимізацію співвідношення між чутливістю та швидкодією.

На матеріалах, одержаних в Чернівецькому відділенні Інституту проблем матеріалознавства НАН України був створений макет фотоприймача з питомою виявною здатністю $D^*=3 \cdot 10^{13}$ см \cdot Гц $^{1/2}$ \cdot Вт $^{-1}$. Час релаксації був зменшений шляхом втілення в твердий розчин атомів германію.

Технологія виготовлення епітаксійних плівок.

Вище згадані роботи по дослідженню ефекту довгочасової релаксації проводились на монокристалах. З прикладної точки зору очевидно, що здійснювати контрольовану зміну стехіометричного складу та домішки найкраще на плівкових структурах. Технологія вирощування плівкових епітаксійних структур була розроблена чернівецькими вченими [4].

Епітаксійні шари твердих розчинів A^4B^6 , легованих індієм, вирощувались методом “гарячої стінки” на сколах $\langle 111 \rangle$ BaF_2 . В якості матеріалу джерела пари використовували попередньо синтезований $[Pb_{1-x-y}Ge_ySn_y]_{1-z}In_zTe_{1+\delta}$, де $0.10 \leq x \leq 0.14$; $0.18 \leq y \leq 0.26$; $0.01 \leq z \leq 0.015$; $10 \leq \delta \leq 10$.

Деякий надлишок телуру δ відносно стехіометричного складу обумовлений тим, що пара в квазізамкненому об’ємі має значну кількість молекул, які по різному ревіпаровуються на поверхні епітаксійної плівки, що росте. Оскільки ширина області гомогенності в матеріалах A^4B^6 досягає приблизно 1 ат.%, а розчинність домішок залежить від ступеня відхилення складу від стехіометрії, то як встановлено нами експериментально, збільшення тиску пари телуру сприяє розчиненню домішки індію та компенсації надлишку металічних компонент в газовій фазі. В результаті цього реалізуються умови однофазної конденсації.

Для розробки промислової технології епітаксійного вирощування складних твердих розчинів типу A^4B^6 з домішкою індію був використаний відносно простий та ефективний метод “гарячої стінки”. Суть методу полягає в наступному: джерело пари розміщується в одному кінці квазізамкненого реактора при температурі $T_{дж}$, а підкладка, на яку нарощується епітаксійний шар, в другому кінці при температурі $T_{п}$. За допомогою чотирьох незалежних терморегуляторів забезпечується температурний профіль нагрівачів, який дозволяє створити направлений потік пари матеріалу джерела, її транспортування та конденсацію на стінках реактора. Вказаний метод можна застосувати до даних матеріалів тому, що матеріали типу A^4B^6 випаровуються у молекулярному вигляді. Умова квазізамкнутості полегшує пошук режимів вирощування, так як процес випаровування та конденсації близький до рівноважного і дозволяє використати добре відомі експериментальні дані по рівноважним Р-Т-Х-діаграмам стану. Діючий макет установки був розроблений та виготовлений на основі серійної вакуумної установки типу ВУ1-А (м. Смогонь, Беларусь).

Пристрій для вирощування епітаксійних шарів методом

“гарячої стінки” розміщується у вакуумній камері 1 (рис.1) і представляє собою реактор 2, який складається з коаксіально розташованих кварцових труб, запаяних з одного боку. В них розміщуються матеріали основного 3 і додаткового 4 джерел пари. Всередині реактора розташований пристрій для перемішування пари 5, який забезпечує одержання однорідного потоку молекул і запобігає прямому переносу матеріалу на підкладку, що дозволяє одержувати однорідні по товщині і електричним параметрам епітаксійні шари площею до 20 см² при швидкості росту 12 мкм/год.

Реактор нагрівається трьома незалежно регульованими резистивними нагрівачами 6, що намотані на керамічні труби 7 і розміщені всередині тепловідбиваючих екранів 8. Конструкція підкладкоутримувача 9 з нагрівачами 10 і тепловідбиваючим

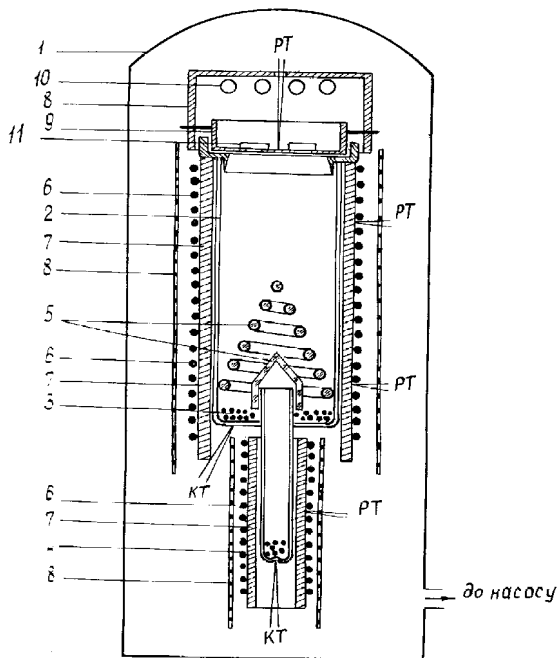


Рис.1. Конструкція пристрою для вирощування епітаксійних шарів методом “гарячої стінки”.

екраном 8, на якому розміщують підкладки 11 дозволяє його переміщувати і розташовувати над одним з двох реакторів, що дає можливість в одному технологічному циклі на одній і тій самій підкладці послідовно нарощувати два різних матеріали. Використання галогенових ламп КГ 220-500-1 як нагрівачів підкладок сприяє покращанню епітаксії внаслідок стимульованої дії ультрафіолетового випромінювання.

Перед процесом епітаксійного росту проводяться підготовчі операції по стабілізації температурних режимів і встановленню стаціонарного потоку пари матеріалу джерела. Стабілізація температур здійснюється з допомогою автоматичних регуляторів температур типу ВРТ-3 або РИФ-101 з точністю 0.1-0.5⁰С (РТ – регулюючі термопари, КТ – контрольні термопари).

Режим стаціонарності парового потоку визначається експериментально, максимальний час встановлення режиму не перевищує 20 хвилин.

За допомогою такої установки були одержані епітаксійні шари складного твердого розчину А⁴В⁶ товщиною від 2мкм до 50мкм на сколах <111> монокристалічного фториду барію.

З вимірів електропровідності та коефіцієнта Холла при 77 К було встановлено, що в залежності від режимів вирощування концентрація електронів може змінюватись від 10¹⁴ до 10¹⁷см⁻³, а рухливість - від 10³ до 2·10⁴см²/(В·с).

Технологія виготовлення багатоеlementної лінійки фоторезисторів.

Одержання фоточутливого матеріалу PbSnGeTe<In> у вигляді епітаксійного шару дозволяє успішно використовувати можливості планарної технології для виготовлення багатоеlementних фотоприймачів.

Для створення рельєфу субмікронних розмірів з великим відношенням глибини до ширини на цьому матеріалі нами був обраний найбільш універсальний метод іонно-плазмового травлення, так як застосування звичайного методу фотолітографії є неприйнятним із-за використання рідинного хімічного травлення, яке не дозволяє одержати заздалегідь визначені розміри елементів

рельєфу внаслідок їх підтравлювання.

Неможливим виявилось також застосування плазмохімічного травлення через те, що дуже важко підібрати реактивні суміші газів, які б забезпечували отримання летючих продуктів при температурах не вище 1400°C. В зв'язку з особливостями діаграми стану PbSnGeTe-In при підвищенні температури процесу відбувається розклад твердого розчину та зміна його складу по вмісту Ge, що може викликати зміну фотоелектричних параметрів фоточутливого шару.

Враховуючи малу швидкість та низьку селективність іонно-плазмового травлення і той факт, що роздільна здатність процесу визначається роздільною здатністю маски, особливу увагу було приділено вибору матеріалу маски.

Найкращі результати, які дозволили нам досягти глибини травлення близько 10 мкм, були одержані при використанні захисних масок з хрому, який має відносно малу швидкість травлення у плазмі аргону. Крім того, ця швидкість може бути зменшена ще в кілька разів, якщо у плазму додати певну кількість кисню.

На рис.2 зображено фрагмент структури 96-ти елементної лінійки фоторезисторів із загальними розмірами 5x2 мм і розмірами фоточутливих елементів 30x30 мкм.

Технологічний процес виготовлення такої лінійки має наступну послідовність і включає в себе:

1. Вирощування фоточутливого епітаксійного шару PbSnGeTe-In (2) на підкладці з BaF_2 (1) методом "гарячої стінки".
2. Створення захисної маски з хрому товщиною 0.3-0.4 мкм за допомогою термовакуумного напилення та з використанням зворотної ("вибухової") фотолітографії.
3. Формування рельєфу лінійки у комплексі з міжелементними з'єднаннями та контактними площадками в епітаксійному шарі PbSnGeTe-In іонно-плазмовим травленням у плазмі аргону з додаванням кисню та наступне зняття захисної хромової маски в чистому аргоні.

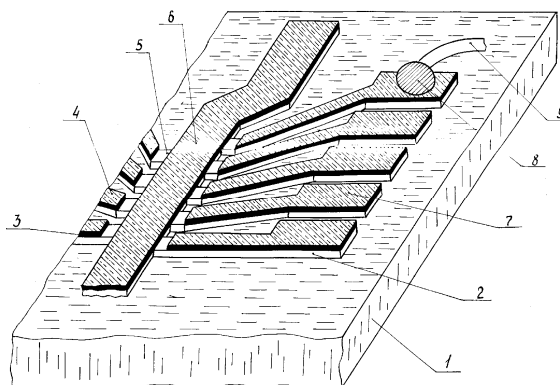


Рис.2. Фрагмент структури 96-ти елементної лінійки фоторезисторів.

4. Створення двошарового контактного покриття послідовним термовакуумним напыленням підшару хрому (3) та шару індію (4) з використанням методу зворотної фотолітографії.
5. Розпайку виводів (9) з золотого дроту за допомогою припою In-Au-Ag (8) на контактні площадки (7) від кожного фоточутливого елемента (5)

Загальний вивід (6) має вигляд шини, що проходить між двома рядами фоточутливих елементів.

Очевидно, що дана технологія в принципі дозволяє отримувати матриці (лінійки) з потрібною кількістю ФЧ елементів і відмовитись від оптико-механічного сканування, що неможливо зробити у випадку використання германію, легованого ртуттю.

Фотоелектричні характеристики фотоприймачів.

На рис.3 приведена спектральна залежність фотопровідності при $T=10\text{K}$ зразка, який при $T=4.2\text{K}$ має концентрацію електронів $n=10^{16}\text{см}^{-3}$ при наявності фонові підсвітці ($T_{\Phi}=300\text{K}$). Як видно з рисунка, спектральна залежність має складний немонотонний характер. Максимум фотопровідності відповідає $h\omega=0.11-0.12\text{eV}$, що співпадає з величиною енергії оптичної активації електрону з Янтеллерівського центру.

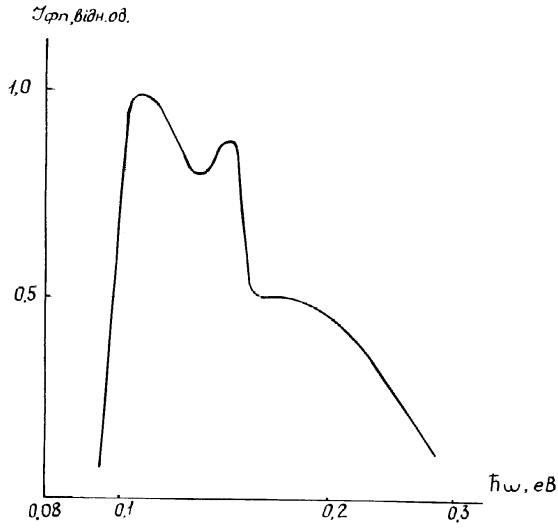


Рис.3. Спектральна залежність фотопровідності при $T=10$ К.

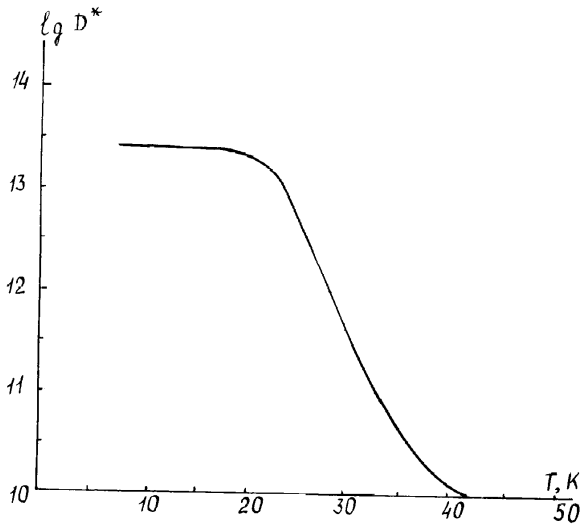


Рис.4 Температурна залежність питомої виявної здатності фоторезистора ($T_{\text{АЧТ}}=300$ К, $f=12.5$ Гц).

Ще один пік фотопровідності відповідає значенню енергії $h\omega = 0.13-0.14\text{eV}$ і, очевидно, пов'язаний із зон-зонними переходами, так як ця енергія відповідає розрахунковій ширині забороненої зони, яка при $T=0\text{ K}$ складає $E_g=0.13\text{ eV}$.

На рис.4 приведена залежність питомої виявної здатності від температури. Як видно з рисунка, оптимальна робоча температура складає (24-30 K). В процесі оптимізації технології існує реальна можливість підвищити робочу температуру.

Висновки.

На підставі проведених пошукових робіт можна зробити такі висновки:

1. Створено матеріал, придатний для розробки фотоприймачів нового типу. Технологія виготовлення багатоелементних ФП є простою, так як вона базується на стандартних прийомах добре освоєної планарної технології.
2. Епітаксійні шари на підкладках з фториду барію можуть бути з успіхом застосовані для виготовлення лінійок та матриць з великою кількістю елементів (у відповідності з міжнародними стандартами).
3. Способи управління висотою і шириною енергетичного бар'єру не вичерпані. Є можливість збільшення робочої температури до 40-50 K.
4. Крім того, існує можливість створення ряду фотоприймачів, які перекривають діапазон спектру до міліметрових довжин хвиль. Фізичні ефекти в дальньому ІЧ діапазоні описані в [5].
5. Створення фотоприймачів нового покоління є економічно вигідним. Відпадає необхідність в закупівлі імпортного обладнання та в створенні спеціальних засобів екологічного захисту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Неравновесное металлическое состояние в сплавах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}<\text{In}>$ / Акимов Б.А., Брандт Н.Б., Богословский С.А.,

- Рябова Л.И., Чудинов С.М. // Письма в ЖЭТФ.-1979.-**29**, вып.1.-С.11-14.
2. Особенности явлений переноса в $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ с большим содержанием индия / Вул Б.М., Воронова И.Д., Калюжная Г.А., Мамедов Т.С., Рагимова Т.Ш. // Письма в ЖЭТФ.-1979.-**29**, вып.1.-С.21-25.
 3. Волков Б.А., Панкратов О.А. Янтеллеровская неустойчивость кристаллического окружения точечных дефектов в полупроводниках A^4B^6 // Доклады АН СССР. Сер. физ.-1980.-**225**.-С.93-97.
 4. Водопьянов В.Н., Кондратенко М.М., Слынько А.с. №1771219 МКИ С30 В23/02 22.06.92. Устройство для выращивания эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов.
 5. Белогорохов А.И., Слынько Е.И., Хохлов Д.Р. Аномалии спектров фотопроводимости $PbTe(Ga)$ // Письма в ЖТФ.-1992.-**18**, вып.8.-С.21-23.

SUMMARY

SLYNKO E.I., KONDRATENKO M.M., VODOPIYANOV V.M.,
GODOVANYUK V.M., RYUHTIN V.V., FOLVAROCHNY V.P.

DEVELOPMENT OF MANUFACTURING INFRARED PHOTODETECTORS TECHNOLOGY OF A NEW GENERATION

The design and technology of manufacturing multielement ruler of photodetectors working in a spectral range 8-13 μm is submitted in present paper. Due to use of multihour relaxation effect the resolution value up to $10^{13} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ has been achieved. The reported technological cycle includes manufacturing epitaxial structures on the basis $PbSnGeTe<In>$ on BaF substrates and creation of photodetector rulers by usual planar technology methods.