## WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

### im. Jarosława Dąbrowskiego



## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Optymalizacja heterostruktury półprzewodnikowej fotodiody z HgCdTe otrzymanej metodą MOCVD o wysokiej wykrywalności i pracującej bez chłodzenia kriogenicznego w zakresie spektralnym od 2 μm do 3,5 μm mgr inż. Jan Sobieski

Promotor: **prof. dr hab. inż. Małgorzata Kopytko** Opiekun pomocniczy: **dr inż. Waldemar Gawron** 

Warszawa 2025

### Podziękowania

Dziękuję wszystkim współpracownikom Vigo Photonics, którzy mieli udział w przedstawionych poniżej badaniach, w szczególności Kacprowi Matuszelańskiemu za wszystkie wspólnie przeprowadzone eksperymenty.

Dziękuję pracownikom naukowym WAT, dzięki współpracy z którymi niniejsza rozprawa wykroczyła poza badania wdrożeniowe, w szczególności Jarosławowi Wróblowi za badania megnetotrasnportu i Krzysztofowi Murawskiemu za badania fotoluminescencji.

Dziękuję promotor, prof. dr. hab. inż. Małgorzacie Kopytko, za błyskawiczne wsparcie zawsze, kiedy tego potrzebowałem.

Dziękuję opiekunowi pomocniczemu, dr. inż. Waldemarowi Gawronowi, za poświęcony mi czas.

Dziękuję swoim mentorom, prof. dr. hab. Józefowi Piotrowskiemu i śp. Zbigniewowi Ormanowi, za wprowadzenie na fascynujące wody morza podczerwieni.

### Streszczenie

**Tytuł rozprawy:** Optymalizacja heterostruktury półprzewodnikowej fotodiody z HgCdTe otrzymanej metodą MOCVD o wysokiej wykrywalności i pracującej bez chłodzenia kriogenicznego w zakresie spektralnym od 2 μm do 3,5 μm

Słowa kluczowe: Podczerwień, fotodetektory, epitaksja, MOCVD, tellurek kadmowo-rtęciowy

Niniejsza praca dotyczy analizy i optymalizacji heterostruktur HgCdTe przeznaczonych do konstrukcji wysokotemperaturowych detektorów podczerwieni. W pierwszym rozdziale przedstawiono podstawowe właściwości fizyczne i materiałowe HgCdTe, które czynią ten materiał kluczowym dla technologii detekcji promieniowania w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni. Omówiono współczynnik absorpcji, koncentrację samoistną, ruchliwości i masy efektywne nośników, a także procesy generacji termicznej i parametr  $\alpha/G$ , określający stosunek absorpcji do generacji termicznej. Kolejna część rozdziału skupia się na kluczowych parametrach detektorów fotonowych, takich jak wydajność kwantowa, prąd ciemny i stosunek sygnału do szumu. Szczególną uwagę poświęcono zastosowaniu heterostruktur HgCdTe w detekcji promieniowania podczerwonego. Omówiono typowe architektury stosowane zarówno w najprostszych jak i najbardziej zaawansowanych fotodetektorów promieniowania podczerwonego.

W rozdziale drugim omówiono wybrane aspekty wzrostu HgCdTe metodą MOCVD (ang. *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*), z uwzględnieniem termodynamiki wzrostu tego materiału. Przedstawiono porównanie różnych technik osadzania warstw HgCdTe. Szczególną uwagę poświęcono stosowanej w niniejszej pracy metodzie **IMP** (ang. *Interdiffused Multilayer Process*), która pozwala na precyzyjną kontrolę składu i domieszkowania warstw epitaksjalnych.

W kolejnym rozdziale przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych metodą SIMS (ang. *Secondary Ion Mass Spectroscopy*), które ujawniły obecność resztkowego nierozdyfundowania warstw pośrednich w heterostrukturach otrzymywanych techniką IMP podczas wzrostu MOCVD. W celu wyeliminowania tego problemu opracowano proces powzrostowego wygrzewania homogenizującego, którego parametry zoptymalizowano na podstawie analiz SIMS. Proces ten doprowadził do poprawy jednorodności materiału oraz znaczącego wydłużenia czasu życia nośników mniejszościowych.

Badania transportu nośników, przeprowadzone za pomocą pomiarów efektu Halla, wykazały, że mechanizmy transportu pozostały niezmienione, jednak zaobserwowano istotne zmiany wartości liczbowych parametrów. Po wygrzewaniu odnotowano spadek koncentracji resztkowego domieszkowania tła, wzrost ruchliwości nośników i wzrost rezystywności materiału. Badania fotoluminescencji w niskich temperaturach wykazały eliminację głębokich stanów pułapkowych o energii przejścia niższej o 22 meV od szerokości przerwy energetycznej, co potwierdza skuteczność zastosowanego procesu wygrzewania.

Wygrzewanie homogenizujące zastosowano do osadzania heterostruktur N<sup>+</sup>/v/p/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup>, analizując wpływ grubości warstwy v na parametry detektora w odniesieniu do przewidywań symulacji numerycznych. Optymalną grubość tej warstwy określono na 2,5  $\mu$ m. Wykonano dwie małe serie produkcyjne fotodiod o powierzchni światłoczułej 0,1×0,1 mm, a uzyskane wyniki porównano z archiwalnymi danymi firmy VIGO Photonics. Otrzymane detektory wykazały znacząco niższe prądy ciemne w porównaniu do dotychczas produkowanych detektorów o krawędzi absorpcji 3,5  $\mu$ m. Testowane heterostruktury spełniają wymagania do zastosowania w detektorach fotowoltaicznych zoptymalizowanych do detekcji promieniowania w zakresie 3,0—3,4  $\mu$ m. Badania wykazały, że poniżej temperatury 210 K uzyskany prąd ciemny był niższy od fotoprądu generowanego przez promieniowanie tła, przy półpełnym kącie widzenia detektora. Stwierdzono, że dominującym mechanizmem prądu ciemnego jest prąd dyfuzyjny nośników generowanych w absorberze. Wskazano, że dalszą redukcję gęstości prądu ciemnego można potencjalnie osiągnąć poprzez obniżenie poziomu domieszkowania absorbera, co może przyczynić się do dalszej poprawy parametrów detektorów.

### Abstract

Title: Optimisation of MOCVD growth of a heterostructure photodiode for high detectivity in the spectral range from 2  $\mu$ m to 3.5  $\mu$ m without cryogenic cooling.

Keywords: infrared, photodetectors, epitaxy, MOCVD, Mercury Cadmium Telluride

The scope of this work is the analysis and optimisation of HgCdTe heterostructures for high operating temperature (HOT) infrared photodetectors. A thesis was formulated:

High-temperature post-growth annealing results not only in compositional homogenization of MOCVD-grown HgCdTe but also in the reduction of trap states concentration. This will have a positive effect on the parameters of manufactured IR photodetectors.

The first chapter discusses the basic physical properties of HgCdTe, particularly those of interest to IR detection technology. The absorption coefficient, intrinsic concentration, carrier mobilities and effective masses, and the thermal generation process are presented. The material figure of merit  $\alpha/G$  which defines the ratio of photon absorption and thermal generation is compared with other materials. The discussion then focuses on parameters of photodetectors such as quantum efficiency, dark current and signal-to-noise ratio. Various HgCdTe heterostructures of IR photodetectors are presented and thoroughly discussed.

The second chapter discusses selected aspects of HgCdTe growth by Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) including growth thermodynamics. Direct Alloy Growth (DAG) and Interdiffused Multilayer Process (IMP) are compared, with the latter being discussed in more detail as a method enabling better composition and doping control.

In the next chapter, Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) analysis was used to reveal residual inhomogeneities in epilayers grown by the IMP method. A post-growth annealing process was developed to ensure material homogenisation. As a result of annealing, material homogeneity and minority carrier lifetime have been significantly improved. Carrier transport studies, conducted using Hall effect measurements, revealed that while the transport mechanisms remained unchanged, significant modification in the values of the electrical parameters were observed. After the annealing process, a reduction in residual donor doping, an increase in mobility and an increase in resistivity were measured. Low temperature photoluminescence measurements showed a significant reduction in trap states with a transition energy 22 meV below the energy band gap.

Post growth annealing was performed to grow the N<sup>+</sup>/v/p/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup> heterostructure. The effect of the thickness of the v layer was investigated with the support of the numerical simulations. The optimum thickness was found to be 2.5  $\mu$ m. Two small batches of 0.1 x 0.1 mm electrical area photodiodes were produced. The detector parameters were compared with archive data from VIGO Photonics. The resulting detectors exhibited significantly lower dark currents than previously fabricated detectors with an absorption edge of 3.5  $\mu$ m. The tested heterostructures meet the requirements for use in photodiodes optimised for radiation detection in the 3.0-3.4  $\mu$ m range. Studies showed that below the temperature of 210 K, the dark current density is lower than the estimated photocurrent from background radiation. It was stated that the main dark current mechanism is a diffusion current of carriers generated in the absorber. Further reduction of dark current could be achieved by reducing the doping in the absorber.

## Spis treści

Streszczenie				
Abst	tract	5		
Wste	şp	9		
1.	HgCdTe jako półprzewodnik do konstrukcji wysokotemperaturowych detektorów			
pode	zerwieni1	4		
1.1.	Wybrane właściwości fizyczne i parametry materiałowe HgCdTe 1	4		
1.2.	Współczynnik absorpcji 1	7		
1.3.	Koncentracja samoistna, ruchliwości i masy efektywne nośników 2	0		
1.4.	Generacja termiczna i stosunek α/G2	2		
1.5.	Podstawowe parametry fotonowych detektorów podczerwieni 2	3		
1.6.	Zastosowanie heterostruktur HgCdTe w detekcji promieniowania			
pode	zzerwonego 3	0		
2.	Wybrane aspekty teorii wzrostu MOCVD 3	8		
2.1.	Wzrost MOCVD 3	8		
2.2.	Termodynamika wzrostu HgCdTe metodą MOCVD 4	5		
2.3.	Metody wzrostu MOCVD warstw HgCdTe 4	9		
2.4.	Domieszkowanie warstw HgCdTe otrzymywanych metodą MOCVD 5	2		
3.	Optymalizacja wygrzewania homogenizującego warstw HgCdTe 5	5		
3.1.	Motywacja5	5		
3.2.	Interdyfuzja CdTe-HgTe w stopie HgCdTe5	6		
3.3.	Badanie jednorodności składu 5	9		
3.4.	Homogenizujące wygrzewanie powzrostowe 6	1		
3.5.	Optymalizacja warunków wygrzewania powzrostowego6	2		
3.6.	Analiza wpływu wygrzewania homogenizującego na parametry materiału 6	7		
3.7.	Badania magnetotransportu7	4		
3.8.	Badania fotoluminescencji	0		

4.	Wpływ ulepszonego wygrzewania homogenizującego na parametry fotodiod z			
hete	rostruktur HgCdTe			
4.1.	Architektura fotodiody			
4.2.	Orientacja wzrostu			
4.3.	Zastosowanie wygrzewania homogenizującego			
4.4.	Optymalizacja warstwy v			
4.5.	Testowa seria wdrożeniowa			
4.6.	Analiza mechanizmów generacji prądu ciemnego			
Podsumowanie104				
Bibliografia				
Spis ilustracji				
Spis symboli116				

### Wstęp

Rozwój technologii detektorów podczerwieni (ang. Infrared - IR) jest stymulowany rosnącym zapotrzebowaniem na przyrządy, które nie tylko posiadają doskonałe parametry, ale są również stabilne, niezawodne i opłacalne w produkcji na coraz bardziej konkurencyjnym rynku. Przez wiele lat trójskładnikowy stop tellurku kadmu i rtęci (Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, HgCdTe) był na czele badań nad technologią IR. Rozwój technik epitaksjalnych oraz nowych typów detektorów [1-3] zwiększył zainteresowanie supersieciami typu II. Detektory z supersieci typu II są zazwyczaj prostsze w produkcji, oferując dobrą jednorodność i wyższą wydajność produkcji, a co za tym idzie niższe koszty. Ponadto detektory te nie zawierają kadmu i rtęci, co czyni je zgodnymi z dyrektywą RoHS (ang. Restriction of Hazardous Substances), która umożliwia ich integrację na rynkach konsumenckich. Z drugiej strony HgCdTe wyróżnia wysoki stosunek współczynnika absorpcji promieniowania do współczynnika generacji termicznej  $\alpha/G$ . Dzięki temu detektory konstruowane z tego materiału osiągają wysoką wydajność kwantową przy niskich szumach, zwłaszcza w wyższych temperaturach. Technologia detektorów z HgCdTe jest dojrzała i stanowi punkt odniesienia dla nowych typów detektorów.

W 2003 roku współpraca między VIGO System (obecnie VIGO Photonics, w skrócie VIGO) i Wojskową Akademią Techniczną (WAT) doprowadziła do utworzenia wspólnego laboratorium epitaksji HgCdTe ze związków metaloorganicznych (ang. *Metal Organic Chemical Vapour Deposition* – MOCVD). Partnerstwo to ułatwiło postęp w technologii MOCVD i rozwój detektorów opartych na HgCdTe, zwłaszcza pracujących bez chłodzenia kriogenicznego. Poprzez zmianę składu molowego kadmu, przerwa energetyczna HgCdTe może być modyfikowana w szerokim zakresie pokrywającym wszystkie obszary transmisji atmosferycznej w podczerwieni (Rysunek W.1): od krótkich długości fali (ang. *Short-Wave Infrared* – SWIR: 1,5—3 µm), poprzez średnią podczerwień (*ang. Mid-Wave Infrared* – MWIR: 3—5 µm) aż do obszaru dalekiej podczerwieni (ang. *Long-Wave Infrared* – LWIR: 8—12 µm).

Wysiłki prowadzonych prac badawczych koncentrowały się na dwóch typach detektorów fotonowych: detektorach fotoprzewodzących, inaczej fotorezystorach (ang. *Photoconductive* – PC) oraz detektorach fotowoltaicznych, inaczej fotodiodach

(ang. *Photovoltaic* – PV), w tym wielozłączowych detektorach fotowoltaicznych (ang. *Photovoltaic Multijunction* – PVM), zaprojektowanych z myślą o pracy bez chłodzenia w zakresie długofalowym.



Rysunek. W.O.1. Główne technologie dla detektorów i źródeł promieniowania.

Detektory produkowane w VIGO oparte na HgCdTe znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak badania i rozwój, medycyna, bezpieczeństwo i obronność, przemysł, transport i ochrona środowiska (Rysunek W.2). Niektóre konkretne zastosowania detektorów IR produkowanych przez VIGO to:

- Analiza rozkładu temperatury w szybko poruszających się obiektach jednym z głównych zastosowań detektorów jest pomiar temperatury zestawów pociągów. Detektory wbudowane w urządzenia instalowane między szynami umożliwiają bezkontaktowy pomiar w czasie rzeczywistym temperatury kół, hamulców, amortyzatorów i podwozi zestawów pociągów. Informacje o możliwym przegrzaniu są natychmiast przesyłane do właściwych jednostek.
- Analiza gazów detektory są wykorzystywane do monitorowania gazów procesowych w przemyśle chemicznym, rafineryjnym, energetycznym, spożywczym, produkcji aerozoli czy emisji z silników samochodowych. Detektory działające w szerokim zakresie długości fal od 2 do 16 µm umożliwiają wykrywanie gazów, których linie absorpcyjne mieszczą się w tym zakresie.
- Analiza oddechu wydychane powietrze zawiera ponad 3 000 substancji. Substancje te nazywane są biomarkerami i mogą być wykorzystywane do diagnozowania niektórych chorób lub procesów patologicznych w organizmie człowieka.
- Ocena jakości lub składu substancji ciekłych metody spektroskopii absorpcyjnej są wykorzystywane również do monitorowania składu i jakości cieczy, w tym wody pitnej, paliw i produktów ropopochodnych.
- Zastosowania kosmiczne detektory produkowane w VIGO były wykorzystywane m.in. w spektroskopii w łaziku NASA Curiosity, który pomyślnie wylądował na Marsie w 2012 roku w ramach misji Mars Science Laboratory. Detektor został wykorzystany do pomiaru stężenia metanu, dwutlenku węgla i pary wodnej z próbek pobranych z powierzchni Marsa.
- Kontrola mocy lasera kontrola mocy i położenia wiązki w laserach dużej mocy (głównie laserach CO<sub>2</sub> i laserach na ciele stałym), stosowanych do szybkiej i precyzyjnej obróbki twardych materiałów, cięcia wielkoformatowego, grawerowania, czyszczenia i spawania oraz w urządzeniach do fotolitografii o największej wydajności EUV (ang. *Extreme Ultra Violet*) [4].



Rysunek W.O.2. Wybrane zastosowania detektorów produkowanych w VIGO Photonics.

Główne zastosowanie fotodetektorów pracujących w zakresie spektralnym od 2 μm do 3,5 μm stanowią analizatory gazów. W tym zakresie spektralnym uzyskuje się najniższe limity detekcji wielu węglowodorów np. metanu przy długości fali 3,3 um. Promieniowanie w tym zakresie jest dość słabo pochłaniane przez mgłę i nie rozprasza się na niej, dlatego może być wykorzystywane do termowizji. Promieniowanie to służy do obserwacji obiektów o temperaturze wyższej od temperatury człowieka. Mogą być stosowane w ratownictwie i straży pożarnej do wykrywania źródeł ciepła przez dym i mgłę. W tym zakresie spektralnym wytwarzane są fotodiody lawinowe APD (ang. *Avalanche Photodiode*). Ich głównym zastosowaniem jest telekomunikacja światłowodowa, głównie w wolnej przestrzeni FSO (ang. *Free Space Optics*). Detektory tego typu charakteryzują się bardzo dużą szybkością działania, co pozwala na szybką transmisję danych. Mogą też działać jak licznik pojedynczych fotonów SPD (ang. *Single Photon Detection*), co ma zastosowanie przy bardzo słabych sygnałach optycznych. Fotodiody lawinowe wykorzystywane są w biofotonice [5], kryptografii kwantowej, lidarach [6] i obserwacjach kosmosu [7].

Początkowo badania nad detektorami z HgCdTe prowadzone w laboratorium VIGO-WAT skupiały się głównie na zakresach MWIR i LWIR. Standardowe warunki wzrostu, opracowane w laboratorium epitaksji dla tych zakresów, czyli warstw absorbera  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  o składach x < 0.3, okazały się nie być optymalne dla warstw o zawartości kadmu x = 0.35, odpowiadającej długofalowej krawędzi absorpcji 3,5 µm w temperaturze pokojowej. Badania metodą spektroskopii mas jonów wtórych (ang. *Secondary Ion Mass Spectroscopy* – SIMS) wykazały resztkowe nierozdyfudowanie warstw HgTe i CdTe do

jednorodnego HgCdTe otrzymywanych metodą IMP (ang. Interdiffused Multilayer Process).

Było to główną motywacją do powstania niniejszej rozprawy i skłoniło autora do sformułowania tezy:

Wysokotemperaturowe wygrzewanie powzrostowe, oprócz ujednorodnienia składu molowego warstw epitaksjalnych HgCdTe, prowadzi do zmniejszenia koncentracji stanów pułapkowych. Efektem końcowym będzie poprawa parametrów wytwarzanych z nich detektorów IR.

Wyeliminowanie fluktuacji składu molowego spowodowało obniżenie koncentracji resztkowego domieszkowania tła, zwiększenie ruchliwości i czasów życia nośników, w szczególności przez zwiększenie stałej czasowej procesów Shockleya-Reada-Halla (SRH). Zmniejszenie koncentracji centr SRH potwierdzono badaniami fotoluminescencji w niskich temperaturach. W oparciu o symulacje numeryczne i eksperymenty wzrostu zoptymalizowano heterostrukturę fotodiody ograniczając tunelowanie i uzyskując obniżenie prądu ciemnego. W konsekwencji poprawa jakości materiału i zoptymalizowana architektura fotodiody przyczyniła się do wzrostu wykrywalności wytwarzanych przyrządów.

Niniejsza praca prezentuje nie tylko istotny efekt naukowy, ale również niesie za sobą wymierne aspekty przemysłowe, wśród których można wymienić m.in.:

- rozszerzenie potencjalnych aplikacji: poprawa jakości wytwarzanych warstw epitaksjalnych może otworzyć firmę na produkcję detektorów o nowych zastosowaniach. Przykładem mogą być wysokotemperaturowe fotodiody APD lub matryce obrazujące w zakresie SWIR do konstrukcji których wymagana jest skrajnie wysoka jakość materiału.
- zwiększenie konkurencyjności firmy: lepsze parametry techniczne produkowanych detektorów zwiększają przewagę konkurencyjną VIGO i umacniają pozycję lidera w produkcji niechłodzonych detektorów IR – tak zwanych detektorów HOT (ang. *High-Operating Temperature*): niechłodzonych lub pracujących z chłodzeniem termoelektrycznym.
- zwiększenie sprzedaży: wyższe parametry detektorów przekładają się na większą satysfakcję klientów i sprzyjają budowaniu długotrwałych relacji z klientami, niezbędnych do realizowania wieloletnich kontraktów sprzedażowych.

# 1. HgCdTe jako półprzewodnik do konstrukcji wysokotemperaturowych detektorów podczerwieni

### 1.1. Wybrane właściwości fizyczne i parametry materiałowe HgCdTe

Tellurek kadmowo rtęciowy (Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, HgCdTe) jest najlepszym znanym materiałem do wytwarzania fotonowych detektorów podczerwieni. Jego podstawowe zalety to: możliwość kontroli przerwy energetycznej w szerokim zakresie składu molowego (odpowiadającym długofalowej krawędzi absorpcji od 1 do 30  $\mu$ m), wysoki współczynnik absorpcji oraz korzystne fundamentalne mechanizmy rekombinacji nośników. Właściwości te wynikają ze struktury pasmowej HgCdTe. Równie istotną zaletą jest mała zależność stałej sieci od składu przy szerokim zakresie zmiany przerwy energetycznej (Rysunek 1.1). W połączeniu z możliwością domieszkowania na typ n i na typ p w relatywnie szerokim zakresie, materiał ten daje ogromne możliwości optymalizacji i wytwarzania złożonych heterostruktur półprzewodnikowych.



Rysunek 1.1 Zestawienie szerokości przerwy energetycznej i stałej sieci krystalicznej dla najważniejszych materiałów półprzewodnikowych wykorzystywanych w fotodetektorach.

Struktura pasmowa  $Hg_{1-x}Cd_x$ Te wynika bezpośrednio z właściwości składowych związków binarnych: CdTe oraz HgTe. Dzięki symetrii kryształów, struktura pasmowa

zarówno CdTe, jak i HgTe, jest wyśrodkowana w centrum strefy Brillouina w punkcie  $\Gamma$  (Rysunek 1.2). W temperaturze ciekłego azotu (77 K), HgCdTe dla x < 0.16 ma właściwości półmetalu – poziom energetyczny  $\Gamma$ 6, będący minimum pasma przewodnictwa CdTe, leży poniżej poziomu  $\Gamma$ 8, który jest wierzchołkiem pasma walencyjnego CdTe. Dlatego przerwa energetyczna w HgTe przyjmuje wartość ujemną. Typowe pasmo dziur lekkich staje się pasmem przewodnictwa, a pasmo przewodnictwa staje się pasmem dziur lekkich. Oba pasma są nieparaboliczne.



*Rysunek 1.2. Struktura pasmowa CdTe, HgTe oraz Hg*<sub>1-x</sub> $Cd_xTe$  dla x = 0.16 [8].

Dla nieco większych składów, x > 0.16, przerwa energetyczna HgCdTe przyjmuje małe wartości dodatnie. Wtedy poziom energetyczny  $\Gamma 8$  odpowiada wierzchołkowi pasma walencyjnego dziur lekkich. Poziom  $\Gamma 86$  jest dnem pasma przewodnictwa, przy czym oba pasma są symetryczne i nieparaboliczne. Wówczas w pobliżu środka stery Brillouena masy efektywne elektronów i dziur lekkich są sobie równe i przyjmują bardzo małe wartości.

Wraz z dalszym zwiększaniem składu *x* przerwa energetyczna rozszerza się, a struktura pasmowa HgCdTe przypomina strukturę InSb ze słabą nieparabolicznością pasma przewodnictwa. Nieparaboliczność pasma maleje i ostatecznie zanika wraz ze zwiększeniem x. Dla składu x = 1, czyli dla CdTe, przerwa energetyczna osiąga najwyższą wartość wynoszącą 1,6 eV.

Dla większości półprzewodników szerokość przerwy zabronionej maleje ze wzrostem temperatury. W przypadku HgCdTe o składzie x < 0.5 zależność ta jest odwrotna, tzn. szerokość przerwy energetycznej rośnie ze wzrostem temperatury. Jest to spowodowane odziaływaniem nośników z fononami. Skutkuje ono zmniejszeniem energii pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego ze wzrostem temperatury. Przy większej zawartości kadmu w HgCdTe (oraz dla półprzewodników z grupy AIII-BV) jest na odwrót – szerokość przerwy energetycznej maleje ze wzrostem temperatury.

Szerokość przerwy energetycznej (w elektronowoltach) w funkcji składu x i temperatury T (w kelwinach) opisał Hansen i inni [9] zależnością:

$$E_g = 1.59x - 0.25 + 5.33(10^{-4})T(1 - 2.08x) + 0.327x^3.$$
(1.1)

Na Rysunki 1.3 wykreślono zależność (1.1) w funkcji temperatury dla wybranych wartości składu *x*. Dla 10% zawartości kadmu, przerwa energetyczna HgCdTe ma wartość ujemną i rośnie wraz ze wzrostem temperatury. W najważniejszym dla detektorów podczerwieni zakresie składu – od 20—40% zawartości kadmu, szerokość przerwy energetycznej nadal rośnie z temperaturą, jednak im większa wartość przerwy energetycznej (większy skład *x*), tym jej wzrost z temperaturą jest wolniejszy. Dla składów zawierających powyżej 50% kadmu, przerwa energetyczna HgCdTe maleje z temperaturą.



Rysunek 1.3. Wpływ temperatury na szerokość przerwy energetycznej dla wybranych zawartości kadmu w Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te.

#### 1.2. Współczynnik absorpcji

Kluczowym parametrem materiału do zastosowania w fotodetektorach podczerwieni jest współczynniki absorpcji. Określa on jak głęboko promieniowanie o określonej długości fali wnika w materiał nim zostanie pochłonięte. Współczynnik ten jest zwykle oznaczany grecką literą  $\alpha$  i wyrażany jest w jednostce 1/cm. Pochłanianie promieniowania opisane jest zależnością

$$I = I_0 e^{-\alpha z},\tag{1.2}$$

gdzie  $I_o$  jest natężeniem padającego promieniowania, I jest natężeniem promieniowania na głębokości z w materiale.

Im większy jest współczynnik absorpcji, tym cieńsza warstwa materiału jest potrzebna do zaabsorbowania sygnału optycznego. Jest to ważne, ponieważ szum termiczny w detektorze generowany jest w objętości. W związku z tym, im mniejsza objętość materiału aktywnego, tym mniejszy jest szum termiczny generowany w detektorze.

Współczynnik absorpcji determinowany jest przez strukturę pasmową materiału (gęstość stanów energetycznych). Szerokość przerwy energetycznej określa tzw. długofalową krawędź absorpcji, tj. promieniowanie o najniższej energii, które jest absorbowane w półprzewodnikach (i w dielektrykach). Fotony o energii mniejszej niż szerokość przerwy energetycznej nie mogą wzbudzić elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, co skutkuje niskim współczynnikiem absorpcji. Gdy energia fotonów wzrasta i osiąga wartość bliską szerokości przerwy energetycznej, współczynnik absorpcji zaczyna szybko rosnąć. To dlatego, że fotony o energii bliskiej  $E_g$  mogą skutecznie wzbudzać nośniki ładunku. Po przekroczeniu wartości  $E_g$ , współczynnik absorpcji osiąga wartości maksymalne, co oznacza, że materiał bardzo skutecznie absorbuje fotony o wysokiej energii. Jednak przy jeszcze większych energiach fotonów następuje pewne nasycenie współczynnika absorpcji, lub z powodu innych efektów, takich jak generacja par elektron-dziura, nawet jego zmniejszenie.

Franz Urbach zauważył, że zanik absorpcji promieniowania ma charakter eksponencjalny. Pewna część promieniowania o energii nieco mniejszej niż szerokość przerwy energetycznej jest absorbowana przez materiał. Efekt ten tłumaczy się niejednorodnościami materiałów i drganiami termicznymi atomów, które powodują zmiany w odległościach między atomami i co za tym idzie lokalne fluktuacje szerokości przerwy energetycznej i nazywa się ogonem Urbacha.

Koncentracja nośników ładunku elektrycznego, od pochodzących domieszkowania lub generowanych samoistnie, może z kolei powodować przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku wyższych energii. Taką zmianę opisuje efekt Bursteina-Mossa (BM). Przy wysokiej koncentracji elektronów dno pasma przewodnictwa jest całkowicie zapełnione. Dostępne stany energetyczne w paśmie przewodnictwa leżą powyżej wierzchołka pasma. Foton, by wzbudzić elektron z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, musi mieć energię większą niż w przypadku, gdy dno pasma przewodnictwa jest puste. Taki sam efekt zachodzi w przypadku wysokiej koncentracji dziur. Jest on jednak słabszy, ze względu na większą masę efektywną dziur w porównaniu do elektronów. Efekt BM ma znaczący wpływ na absorpcję promieniowania w detektorach długofalowych pracujących w wysokich temperaturach. Dzieje się tak za sprawą wysokiej koncentracji samoistnej, dlatego należy go uwzględnić projektując architekturę detektora.

Podsumowując, współczynnik absorpcji jest wiec funkcją długości fali padającego promieniowania, temperatury oraz w pewnym stopniu domieszkowania. Rysunek 1.4 przedstawia współczynniki absorpcji dla najważniejszych materiałów wykorzystywanych do wytwarzania fotonowych detektorów podczerwieni [10]. Z punktu widzenia zastosowania w detektorach, im większy współczynnik absorpcji, tym lepsze parametry elektro-optyczne przyrządu.



Rysunek 1.4. Współczynnik absorpcji materiałów wykorzystywanych do wytwarzania fotodetektorów podczerwieni [10].

Jest wiele prac traktujących o współczynniku absorpcji w HgCdTe w zależności od składu i temperatury  $\alpha(x, T)$ , w szczególności [11, 12]. Prace te do obliczenia współczynnika absorpcji wykorzystuja modyfikacje modalu Kane'a [13] dla struktury pasmowej InSb. Model ten wykorzystuje metodę  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , która dzięki uwzględnieniu silnego odziaływania pasm (istotnego szczególnie dla półprzewodników waskoprzerwowych), pozwala na dobre odwzorowanie nieparaboliczności pasm. W pracach tych uwzględniony został wpływ efektu BM oraz ogon Urbacha. Rysunek 1.5 przedstawia jak zmieniania się współczynnik absorpcji w temperaturze pokojowej, przy zmianach zawartości kadmu o 1% – zgodnie z pracą [12]. Obliczenia takie są potrzebne do dobrania odpowiedniego składu absorbera w heterostrukturze projektowanej pod detektor optymalizowany na wybraną długość fali. Jak stwierdzono wcześniej, przerwa energetyczna HgCdTe dla 0.16 < x < 0.5 rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Powoduje to przesunięcie długofalowej krawędzi absorpcji w kierunku niższych energii po schłodzeniu detektora. Rysunek 1.6 przedstawia obliczony współczynnik absorpcji w temperaturze pokojowej i w temperaturach uzyskiwanych dzięki chłodziarkom termoelektrycznym. Rysunek 1.7 przedstawia z kolei wpływ efektu BM na współczynnik absorpcji Hg<sub>0.66</sub>Cd<sub>0.34</sub>Te domieszkowanego na typ n.



Rysunek 1.5. Współczynnik absorpcji w temperaturze pokojowej dla wybranych zawartości kadmu w Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te.



Rysunek 1.6. Wpływ temperatury na współczynnik absorpcji w Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te dla x=0.34.



Rysunek 1.7. Wpływ efektu Bursteina-Mossa na krawędź absorpcji w temperaturze pokojowej w  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  dla x=0.34.

### 1.3. Koncentracja samoistna, ruchliwości i masy efektywne nośników

Zgodnie z przewidywaniami modelu Kane'a, masa efektywna elektronów (w stosunku do masy spoczynkowej elektronu) dla zawartości kadmu powyżej 15% jest mała i rośnie proporcjonalnie ze wzrostem szerokości przerwy energetycznej. Dla składu odpowiadającego zerowej przerwie energetycznej, masa efektywna elektronów osiąga wartość 0. Szczegółowy opis zależności masy efektywnej elektronów w HgCdTe od temperatury i składu znajduje się w pracy [14]. Autorzy odnoszą się w niej do masy efektywnej będącej ekwiwalentem masy efektywnej dla parabolicznego pasma

przewodnictwa. Zabieg ten umożliwia za pomocą modelu Kane'a obliczenie koncentracji samoistnej

$$n_{i} = (5.585 - 3.82x + 1.753 \cdot 10^{-3}T + 1.364 \cdot 10^{-3}xT) \times \\ \times 10^{14} E_{g}^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{g}}{2k_{B}T}\right)$$
(1.3)

gdzie  $k_B$  to stała Boltzmanna.

Na Rysunki 1.8 wykreślono zależność (1.3) w funkcji temperatury dla wybranych wartości składu *x*. W porównaniu do masy efektywnej elektronów, masa efektywna dziur ciężkich jest w HgCdTe bardzo duża. Zwykle przyjmuje się ją jako 0.55 wartości masy spoczynkowej elektronu, niezależnie od składu i temperatury.



Rysunek 1.8. Koncentracja samoistna w funkcji temperatury dla wybranych zawartości kadmu w Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, zgodnie z [14].

Ruchliwości nośników w HgCdTe do dziś są obiektem badań. Konsekwencją stosunku mas efektywnych i elektronów w HgCdTe jest wysoka ruchliwość elektronów w porównaniu do ruchliwości dziur. Stosunek ruchliwości elektronów do ruchliwości dziur osiąga wartości (w zależności od składu) około 100, co sprawia, że nawet w przypadku materiału typu p całkowity prąd może być zdominowany przez prąd elektronów, szczególnie przy wysokiej koncentracji nośników samoistnych (w wysokich temperaturach). Taka przewaga ruchliwości elektronów odgrywa kluczową rolę w działaniu urządzeń.

Wartości ruchliwości prezentowane w pracy [15] pochodzą z pomiarów eksperymentalnych efektu Halla na próbkach o różnym składzie. Badania były prowadzone na próbkach o niskiej koncentracji donorów, poniżej  $2 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Maksymalna ruchliwość elektronów w HgCdTe jest osiągana w pobliżu zerowej przerwy energetycznej, co odpowiada składowi *x* około 0.08 w temperaturze pokojowej i około 0.15 w temperaturze 77 K. Wraz ze wzrostem wartości *x*, i tym samym wzrostem przerwy energetycznej, ruchliwość maleje, podobnie jak efektywna masa elektronów. Przy wysokich temperaturach, ruchliwość jest ograniczana głównie przez rozpraszanie na fononach optycznych.

W zakresie składów, dla których HgCdTe zachowuje się jak półmetal, ruchliwość jest dodatkowo ograniczana przez rozpraszanie elektronów na dziurach, co wpływa na jej zmniejszenie. Przy *x* w zakresie od około 0.13 do 0.15, materiał ten może wykazywać właściwości izolatora topologicznego w temperaturze 77 K, co jest związane z odwróceniem pasm energetycznych. W tym przedziale składu, HgCdTe przejawia tzw. topologicznie chronione stany powierzchniowe, które są kluczowe dla jego właściwości topologicznych. Wzbudza to zainteresowanie pośród naukowców zajmujących się spintroniką [16, 17].

### 1.4. Generacja termiczna i stosunek $\alpha/G$

Parametrem, który zwykle najlepiej opisuje jakość fotodetektora, jest stosunek sygnału do szumu (ang. *Signal-to-Noise Ratio* – SNR). Sygnał wynika z optycznie generowanych nośników ładunku, które są odpowiedzialne za generację napięcia lub fotoprądu. Chociaż fotoprąd zawiera szum, to dla wyboru materiału najważniejszy jest szum, który pochodzi z nośników generowanych termicznie. Efektem generacji termicznej jest niepożądany prąd niezwiązany z sygnałem optycznym. W związku z tym, SNR można rozumieć jako stosunek intensywności generacji optycznej do intensywności generacji termicznej, co bezpośrednio określa zdolność detektora do rozróżniania sygnału użytecznego od zakłóceń.

Piotrowski i Gawron w pracy [18] zaproponowali parametr specyficzny dla materiału opisujący jego przydatność do zastosowania w wytwarzaniu fotodektorów podczerwieni. Jest nim stosunek współczynnika absorpcji do współczynnika generacji termicznej  $\alpha/G$ . Określa on limit wykrywalności możliwej do uzyskania dla danego materiału. Rysunek 1.9, zaczerpnięty z pracy przeglądowej Rogalskiego [19],

przedstawia stosunek  $\alpha/G$  w funkcji temperatury dla dwóch wartości szerokości przerwy energetycznej HgCdTe. Przez lata od wprowadzenia rzeczonego parametru, materiałem o najwyższym znamy stosunku  $\alpha/G$  było właśnie HgCdTe. Maksymalny możliwy do uzyskania stosunek sygnału do szumu w detektorach z domieszkowanego krzemu oraz na bazie studni kwantowych (ang. *Quantum Well Infrared Photodector – QWIP*) jest wyraźnienie niższy [10].



Rysunek 1.9. Stosunek α/G dla wybranych materiałów o szerokości przerwy energetycznej odpowiadającej 5 μm i 10 μm [10,19]

Rozpoczęcie prac nad supersieciami drugiego rodzaju InAs/GaInSb, a później tzw. supersieciami bezgalowymi InAs/InAsSb wykazało, że fundamentalnie na ich podstawie możliwe jest osiągnięcie parametrów detektorów porównywalnych z uzyskiwanymi z wykorzystaniem HgCdTe. Wczesne obliczenia sugerowały, że supersieci typu II InAs/GaInSb dla zakresu LWIR powinny charakteryzować się współczynnikiem absorpcji porównywalnym do HgCdTe o tej samej przerwie energetycznej. Co więcej, materiał ten potencjalnie przewyższa HgCdTe dzięki wysokiemu współczynnikowi absorpcji oraz stosunkowo niskiej szybkości generacji termicznej. Jednakże te teoretyczne przewidywania nie zostały dotychczas potwierdzone w badaniach eksperymentalnych.

### 1.5. Podstawowe parametry fotonowych detektorów podczerwieni

Fotodetektor jest urządzeniem służącym do przetwarzania promieniowania elektromagnetycznego na sygnał elektryczny w postaci prądu lub napięcia. Padające promieniowanie i generowany sygnał elektryczny opisuje się w kategoriach długości fali,

częstotliwości, mocy oraz rozkładu widmowego. Parametrem określającym sprawność konwersji promieniowania elektromagnetycznego na sygnał elektryczny jest czułość detektora. Czułością nazywamy stosunek sygnału wyjściowego (prądowego w przypadku czułości prądowej lub napięciowego w przypadku czułości napięciowej) do mocy padającego promieniowania. Jednostką czułości prądowej jest amper na wat (A/W), natomiast czułości napięciowej — wolt na wat (V/W).

Źródłem sygnału w fotodetektorze jest optyczna generacja nośników ładunku, wynikająca z absorpcji fotonów padającego promieniowania. Szybkość, z jaką fotony docierają do detektora, można wyrazić jako iloczyn gęstości strumienia fotonów  $\Phi_p$ (fotony/(cm<sup>2</sup>·s)) oraz powierzchni detektora A (cm<sup>2</sup>). Nie każdy foton padający na detektor generuje parę elektron-dziura. Prawdopodobieństwo wygenerowania pary elektron-dziura przez pojedynczy foton określa wydajność kwantowa detektora  $\eta$ . Wydajność kwantowa zależy od energii (długości fali) padającego promieniowania. W niektórych przyrządach występuje wzmocnienie fotoelektryczne g, które oznacza liczbę elektronów przepływających przez obwód elektryczny na każdy pochłonięty foton. W detektorze fotowoltaicznym g = 1 (ale nie w fotodiodzie lawinowej), w fotorezystorze g może przyjmować wartości zarówno większe jak i mniejsze od jedności. Biorąc powyższe pod uwagę, generację optyczną można zapisać jako:

$$G_{opt} = \Phi_p A \eta g. \tag{1.4}$$

W detektorze fotowoltaicznym (fotodiodzie), przy założeniu braku rekombinacji i wzmocnienia fotoelektrycznego (g = 1), generacja optyczna skutkuje przepływem fotoprądu

$$I_{ph} = -eG_{opt} = -e\Phi_p A\eta, \tag{1.5}$$

gdzie *e* jest ładunkiem elementarnym. Założenie to jest uzasadnione, ponieważ wbudowane pole elektryczne w fotodiodzie skutkuje separacją par elektron-dziura – nośniki są "wyciągane" z obszaru absorbera. Znak "–" oznacza kierunek przeciwny do kierunku przewodzenia diody tzn. kierunek zaporowy.

Czułość detektora jest miarą zmiany prądu *dI* z mocą padającego promieniowania *dP*. Relacja pomiędzy mocą promieniowania, a strumieniem fotonów wyraża się jako

$$P(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \Phi_p A, \qquad (1.6)$$

gdzie h to stała Plancka, c to prędkość światła, a  $\lambda$  jest długością fali padającego na detektora promieniowania. Wtedy czułość prądowa fotodetektora wyraża się zależnością

$$R_i = \frac{dI}{dP} = \frac{I_{ph}}{P(\lambda)} = \frac{e}{hc} \lambda \eta.$$
(1.7)

Czułość detektora zależy od  $\lambda$  nie tylko dlatego, że wydajność kwantowa jest od niej zależna. Sygnał generowany przez fotodetektor nie zależy od energii zaabsorbowanych fotonów, a od ich liczby. W jednostce mocy promieniowania o większych długościach fali jest więcej fotonów niż w tej samej mocy promieniowania bardziej krótkofalowego. Czynnik  $\frac{e}{hc}$  jest stały i wynosi około 0,8 A/(W·µm). Czułość detektora zamieniającego każdy padający foton na sygnał elektryczny, nie posiadającego wewnętrznego wzmocnienia, opisuje zależność

$$R_{i_{ln}}(\lambda) = 0.8 \cdot \lambda, \tag{1.8}$$

gdzie  $\lambda$  wyrażona jest w µm. Jest to czułość tzw. licznika fotonów wyrażona w A/W.

W przypadku detektorów oświetlanych od strony podłoża GaAs, których dotyczy niniejsza praca, przy uwzględnieniu 30% odbicia promieniowania (bez warstw antyodbiciowych), otrzymamy maksymalną teoretyczną czułość fotodiody wynoszącą  $R_i(\lambda) = 0.8 \cdot 0.7 \cdot \lambda = 0.56 \cdot \lambda$ . Założono tutaj 100% wydajność kwantową i wzmocnienie równe 1. Maksymalną teoretyczną czułość fotodiody (przy odbiciu wynoszącym 30 %) z HgCdTe na zakres MWIR przedstawiono na Rysunku 1.10.



Rysunek 1.10. Spektralna charakterystyka czułość prądowej fotodiody wyprodukowanej w VIGO Photonics i jej wydajność kwantowa (linia ciągła) w odniesieniu do licznika fotonów ze stratą 30% promieniowania na skutek odbicia (linia przerywana).

Generacja nośników ładunku w fotodetektorze nie jest stała w czasie, a jej fluktuacje prowadzą do powstawania szumów. Źródeł szumu w fotodetektorach jest kilka, a całkowity szum można określić jako pierwiastek sumy kwadratów poszczególnych składników. Kluczowe znaczenie dla usprawniania działania detektorów ma identyfikacja dominujących składowych szumu.

Szum generowany przez układ zależy bezpośrednio od szerokości jego pasma szumowego. Pasmo szumowe w detektorze odnosi się do zakresu częstotliwości, w którym mierzy się lub analizuje poziom szumów w układzie detekcyjnym. W analizie modeli szumowych wprowadza się pojęcie efektywnego pasma szumowego, które różni się od pasma przenoszenia układu (tzw. pasma 3-decybelowego). Efektywne pasmo szumowe  $\Delta f$  definiuje się jako szerokość hipotetycznego prostokąta o wysokości równej maksymalnej wartości gęstości widma mocy i polu równemu powierzchni pod rzeczywistą krzywą gęstości widma mocy szumu. Pasmo szumowe określa wpływ szerokości pasma częstotliwości na całkowitą moc szumu [19]. W przypadku szumu, który nie zależy od częstotliwości (tzw. szum biały), moc szumu jest proporcjonalna do szerokości pasma  $\Delta f$ . Napięcie oraz prąd szumu są natomiast proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z szerokości pasma. W analizie szumów detektora kluczowe jest zawsze odniesienie charakterystyki szumowej do określonego pasma częstotliwości, co pozwala na obiektywną ocenę parametrów pracy urządzenia i jego optymalizację w zależności od zastosowań.

Prąd płynący przez fotodiodę, zarówno fotoprąd, jak i prąd ciemny, podlega fluktuacjom. Przepływ prądu jest przepływem skwantowanego ładunku w określonej jednostce czasu. Konsekwencją tego zjawiska jest występowanie tzw. szumu śrutowego, który jest fundamentalnym typem szumu wynikającym z dyskretnej natury ładunku elektrycznego. Prąd skuteczny szumu w fotodiodzie jest równy pierwiastkowi kwadratowemu z wariancji prądu płynącego przez diodę. W przypadku fotodiody, prąd ten wynika z generacji nośników ładunku I = eG. Wariancja generacji ładunku  $\delta G$  jest równa pierwiastkowi dwukrotności szybkości zbierania nośników ładunku pomnożonej przez szerokość pasma

$$\delta G = \sqrt{2G\Delta f}.\tag{1.9}$$

Prąd szumu śrutowego wynosi zatem

$$I_n = \delta G e = \sqrt{2Ie\Delta f}.$$
 (1.10)

Nie ma tu znaczenia czy nośniki zostały wygenerowane optycznie czy termicznie, ich wkład w szum śrutowy jest taki sam. Należy jednak zauważyć, że jeśli prąd w układzie wynika z dwóch lub więcej niezależnych zjawisk, to szum pochodzący od każdego z tych zjawisk należy obliczyć korzystając z wartości bezwzględnych składowych prądów. Następnie wyniki te należy połączyć, stosując metodę pierwiastka z sumy kwadratów. Dla przykładu można rozważyć prądy płynące w przeciwnych kierunkach, jak prąd dyfuzji i prąd dryfu. Wypadkowy prąd może być równy zeru, ale szum zawsze będzie większy od zera.

Fundamentalnym źródłem szumu w fotodetektorze jest szum fotoprądu, który wynika z kwantowej natury promieniowania, dokładniej z fluktuacji liczby padających fotonów w jednostce czasu. Zgodnie z prawem Plancka, każde ciało o temperaturze różnej od zera kelwinów jest źródłem promieniowania elektromagnetycznego. W fotodetektorach podczerwieni promieniowanie to, generowane przez otoczenie, wywołuje fotoprąd. Szum fotoprądu generowanego przez promieniowanie tła stanowi minimalny osiągalny poziom szumów w detektorze. Gdy pozostałe źródła szumu są mniejsze niż szum od promieniowania tła, detektor osiąga granicę detekcji określaną jako BLIP (ang. *Background Limited Infrared Photodetector*). Taki stan jest pożądany w optymalizacji działania detektorów podczerwieni. Szum fotoprądu można wyrazić wykorzystując zależność

$$I_n = \delta = e\delta G_{opt} = \sqrt{2e\Phi_p A\eta\Delta f}.$$
(1.11)

Wzór ten określa limit szumu przy zadanym oświetleniu  $\Phi_p$ , np. przy oświetleniu promieniowaniem emitowanym przez otoczenie.

Innym fundamentalnym źródłem szumu jest szum cieplny, znany również jako szum Johnsona-Nyquista. Powstaje on w wyniku termicznych fluktuacji swobodnych nośników ładunku i reprezentuje minimalny poziom zakłóceń w układzie, wyznaczając granicę zdolności rozdzielczej torów pomiarowych. Prąd szumu cieplnego jest proporcjonalny do pierwiastka energii termicznej i szerokości pasma szumowego oraz odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka rezystancji elementu

$$I_n = \sqrt{\frac{4k_B T \Delta f}{R}}.$$
(1.12)

Widmo szumu cieplnego pozostaje stałe (tzw. szum biały) w szerokim zakresie częstotliwości. Dopiero dla częstotliwości rzędu 10<sup>12</sup>—10<sup>14</sup> Hz obserwuje się jego spadek, co odpowiada czasowi relaksacji termicznej materiału.

Szum generacyjno-rekombinacyjny (GR) wynika z fluktuacji szybkości optycznej i termicznej generacji oraz rekombinacji nośników ładunku. W materiałach z defektami strukturalnymi mogą tworzyć się poziomy energetyczne zlokalizowane wewnątrz przerwy zabronionej. Poziomy te umożliwiają zarówno generację nośników ładunku, jak i rekombinację nośników z pasma walencyjnego lub przewodnictwa. W efekcie dochodzi do fluktuacji liczby nośników w pasmach przewodnictwa i walencyjnym, co powoduje zmienność prądu lub napięcia w układzie. Poziom szumu GR w fotodetektorze jest silnie uzależniony od jakości materiału, z którego został wykonany. Dlatego kluczowe znaczenie ma wysoka jakość krystalograficzna epitaksjalnie osadzanych heterostruktur półprzewodnikowych, które stanowią podstawę konstrukcji nowoczesnych fotodetektorów.

Szum 1/f jest charakterystyczny dla wielu urządzeń elektronicznych i układów detekcyjnych. Jego nazwa pochodzi od tego, że moc widmowa tego szumu maleje proporcjonalnie z odwrotnością częstotliwości. Źródła szumu 1/f są związane z różnorodnymi procesami, takimi jak fluktuacje prądu upływności powierzchniowej, niedoskonałości kontaktów elektrycznych czy bariery potencjału. Charakterystyczną cechą tego szumu jest obecność częstotliwości narożnej  $f_c$ , poniżej której szum 1/f dominuje, a powyżej której dominują inne źródła szumu niezależne od częstotliwości. Szum 1/f jest szczególnie istotny w układach pracujących przy niskich częstotliwościach i może znacząco ograniczać ich wydajność. Określenie konkretnego źródła szumu 1/f jest trudne. Jednym ze sposobów jest wprowadzanie zmian w technologii, od wzrostu kryształu, przez "processing" chipów, po montaż detektora i analiza porównawcza charakterystyk szumowych.

Znajomość czułości i szumu detektora jest potrzebna do określenia najważniejszego dla użytkownika detektora parametru, jakim jest stosunek sygnału do szumu. Jest kilka miar tego parametru. Jednym z nich jest moc równoważna szumom NEP (ang. *Noise Equivalent Power*), określająca wartość skutecznej mocy promieniowania padającego na detektor o zadanej długości fali, dającej na wyjściu sygnał napięciowy o wartości skutecznej równej poziomowi szumu znormalizowanego do jednostkowej szerokości pasma. Upraszczając, jest to moc padającego promieniowania, przy której stosunek sygnału do szumu jest równy 1. Wyraża się ją w watach jako iloraz szumu napięciowego przez czułość napięciową lub szumu prądowego przez czułość prądową:

$$NEP = \frac{V_n}{R_v} = \frac{I_n}{R_i}.$$
(1.13)

W układach obrazujących stosuje się podobną miarę, jaką jest różnica temperatur równoważna szumom NETD (ang. *Noise-Equivalent Temperature Difference*). Jest to miara określająca najmniejszą różnicę temperatur między obiektem, a tłem jaką układ jest w stanie zarejestrować przy uwzględnieniu jego poziomu szumów.

Obecnie standardem miary określającej stosunek sygnału do szumu detektora jest wykrywalność znormalizowana  $D^*$  (ang. *Specific Detectivity*). Wyraża się ona wzorem

$$D^* = \frac{R_i}{I_n} (A\Delta f)^{\frac{1}{2}}.$$
 (1.14)

Jednostką jest Jones, czyli cm·Hz<sup>1/2</sup>/W. Użyteczność tej miary polega na tym, że jest to stosunek sygnału do szumu znormalizowany do powierzchni detektora i jednostkowej szerokości pasma. Umożliwia więc porównywanie detektorów o różnych rozmiarach.

Wykrywalność znormalizowana ograniczona promieniowaniem tła BLIP jest miarą maksymalnej wykrywalności detektora dla wybranej długości fali promieniowania, przy określonym kącie widzenia. BLIP opisuje graniczną wykrywalność, jaką można osiągnąć, gdy poziom szumów detektora jest zdominowany przez promieniowanie tła, a nie przez wewnętrzne procesy generacji szumu. Zależność BLIP od długości fali wynika z rozkładu spektralnego promieniowania tła, opisanego przez prawo Plancka. Dla promieniowania tła o temperaturze pokojowej liczba fotonów emitowanych w zakresie średniej podczerwieni wzrasta wraz z długością fali, osiągając maksimum w okolicach 12 µm. Wraz ze wzrostem liczby fotonów rośnie również szum pochodzący od promieniowania tła, co prowadzi do obniżenia wartości BLIP. Powyżej długości fali 12 µm, BLIP ponownie wzrasta wraz z wydłużaniem krawędzi odcięcia detektora, ponieważ zmniejsza się liczba emitowanych fotonów w zakresie dalekiej podczerwieni (Rysunek 1.11).



Rysunek 1.11. Wykrywalność znormalizowana ograniczona promieniowaniem tła o temperaturze 300 K dla detektora fotowoltaicznego o półpełnym kącie widzenia w zakresie średniej podczerwieni.

## 1.6. Zastosowanie heterostruktur HgCdTe w detekcji promieniowania podczerwonego

HgCdTe jest materiałem o wyjątkowych właściwościach, który znajduje szerokie zastosowanie w konstrukcji różnych typów struktur detekcyjnych, takich jak fotorezystory, fotodiody homozłączowe oraz fotodiody barierowe (heterozłączowe). W niniejszej pracy uwaga zostanie poświęcona fotodiodom heterozłączowym. Ich przewaga nad fotorezystorami wynika z niższego poziomu szumów ograniczonych fundamentalnie. Wartość BLIP dla fotodiody jest o pierwiastek z dwóch razy wyższa niż w przypadku fotorezystora. Dodatkowo fotodiody mogą pracować zarówno w trybie zasilania (przy polaryzacji wstecznej), jak i bez zasilania. Ponadto ich konstrukcja umożliwia tworzenie matryc detekcyjnych o niskim wydzielaniu ciepła.

Pierwotnie prace nad fotodiodami motywowane były ich szybkością działania. Jest to efektem separacji wygenerowanych optycznie par elektron-dziura przez wbudowane pole elektryczne i ich szybkiego odprowadzenia do kontaktów. W klasycznym fotorezystorze czas odpowiedzi jest ograniczony czasem życia nośników, zwykle znacznie dłuższym od czasu odpowiedzi prawidłowo skonstruowanej fotodiody.

Zależność gęstości prądu od napięcia diody opisał W. Shockley równaniem

$$I = I_s[\exp\left(\frac{eV}{k_BT}\right) - 1], \qquad (1.15)$$

gdzie Is to prąd nasycenia, a V to napięcie przyłożone do detektora.

Przy oświetleniu równanie (1.15) przyjmuje postać

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] - I_{ph}.$$
(1.16)

Prąd nasycenia  $I_s$ , w przypadku prądu dyfuzyjnego jest równy iloczynowi współczynnika generacji termicznej, grubości półprzewodnika d (przy założeniu, że droga dyfuzji jest większa niż d) i ładunku elementarnego

$$I_s = eG_{th}d. (1.17)$$

Fotoprąd  $I_{ph}$  opisany równaniem (1.5) zależy od wydajności kwantowej i strumienia fotonów padającego na fotodiodę. Charakterystykę prądowo-napięciową (*I-V*) idealnej fotodiody przedstawiono na Rysunku 1.12.



Rysunek 1.12. Charakterystyka prądowo- napięciowa oświetlonej i nieoświetlonej diody wg. równania Schockley'a.

W rzeczywistych charakterystykach *I-V* fotodiod zazwyczaj uwidacznia się wpływ wielu dodatkowych mechanizmów generacji prądu ciemnego. Do najważniejszych z nich należą prąd GR pochodzący z obszaru zubożonego, tunelowanie pasmo-pasmo, tunelowanie przez stany pułapkowe oraz prąd upływności powierzchniowej. Dodatkowo, rezystancje szeregowe oraz zwierające mogą znacząco modyfikować kształt charakterystyki *I-V* oraz działanie przyrządu. Zjawiska te są istotne przy analizie i optymalizacji pracy fotodiod, ponieważ mogą decydować o szumach detektora.

Najprostsza architektura fotodiody składa się z dwóch warstw o identycznej przerwie energetycznej (tym samym składzie materiałowym), z których jedna jest domieszkowana na typ p, a druga na typ n. Tego rodzaju struktura jest stosunkowo łatwa do wykonania, zwłaszcza przy użyciu objętościowych kryształów HgCdTe.

Domieszkowanie akceptorowe można uzyskać poprzez tworzenie wakansów rtęciowych, a także za pomocą dyfuzji arsenu lub złota. Z kolei domieszkowanie donorowe osiąga się najczęściej przez dyfuzję indu lub srebra. Alternatywną metodą jest trawienie jonowe materiału typu p, które prowadzi do konwersji na typ n. Obie metody domieszkowania – akceptorowe i donorowe – mogą być również realizowane za pomocą implantacji jonów, jednak w przypadku HgCdTe technika ta nie jest powszechnie stosowana, głównie z uwagi na specyficzne właściwości materiału i trudności technologiczne [20].

W homozłączowej diodzie p-n generacja optyczna i termiczna zachodzi po obu stronach złącza, co oznacza, że zarówno materiał typu n, jak i typu p przyczyniają się do powstawania sygnału oraz szumów detektora. Aby efektywnie zbierać sygnał generowany przez absorbowane fotony, grubości warstw muszą być mniejsze niż droga dyfuzji nośników. Jednocześnie warstwy te muszą być wystarczająco grube, aby zapewnić odpowiednie pochłanianie promieniowania, co jest kluczowe dla osiągnięcia wysokiej wydajności kwantowej. Zwiększanie grubości warstw prowadzi jednak do wzrostu objętości, w której zachodzi generacja termiczna, będąca źródłem szumu. Gdy warstwy są cienkie, urządzenie staje się podatne na powierzchniowe procesy GR na kontaktach oraz duże prądy upływności powierzchniowej.

Usprawnieniem klasycznej fotodiody homozłączowej jest struktura typu n<sup>+</sup>-p, w której strona n złącza jest silnie domieszkowana do poziomu zdegradowanego. W nomenklaturze warstwy silnie domieszkowanie oznacza się "+". Duża litera oznacza większą szerokość przerwy energetycznej względem warstw opisanych małą literą np. N, P lub N<sup>+</sup>. Warstwy o niskim domieszkowaniu tzn. poniżej koncentracji samoistnej oznacza się v dla n typu i  $\pi$  dla p typu.

Dzięki efektowi BM, warstwa n<sup>+</sup> nie wnosi wkładu do wydajności kwantowej. Może jednak pełnić rolę okna odcinającego promieniowanie krótkofalowe, jeśli detektor jest oświetlany od jej strony. Wysoka koncentracja nośników w warstwie n<sup>+</sup> powoduje skrócenie drogi dyfuzji, co redukuje jej wkład w prąd dyfuzyjny, może zatem być gruba eliminując problem generacji na powierzchni kontaktu.

Warstwa typu p pełni rolę absorbera promieniowania i w idealnym przypadku jest jedynym źródłem prądu ciemnego. Do takiej sytuacji dąży się projektując architektury fotodiod w celu osiągnięcia minimalnego poziom szumów. W praktyce jednak w homozłączach o wąskiej przerwie energetycznej obserwuje się silne zjawisko tunelowania pasmo-pasmo, które znacząco wpływa na charakterystyki urządzenia. Detektor tego typu jest też podatny na generację powierzchniową zachodzącą na powierzchni kontaktu do warstwy typu p. Należy zatem stosować oddalony kontakt omowy do warstw typu p.

Problem wstrzykiwania elektronów z kontaktu w fotodiodach rozwiązuje zastosowanie heterostruktury typu  $P^+/n$ . W tej konfiguracji warstwa n pełni rolę absorbera promieniowania, natomiast szerokoprzerwowa warstwa P<sup>+</sup> działa jako kontakt dla dziur oraz bariera dla elektronów. Kluczowym aspektem projektowania takiej struktury jest odpowiedni dobór szerokości przerwy energetycznej oraz poziomu domieszkowania warstwy P<sup>+</sup>, aby uniknąć tworzenia pasożytniczej bariery dla dziur, która mogłaby obniżyć wydajność kwantową. Do niepożądanej sytuacji dochodzi, gdy poziom pasma walencyjnego w warstwie P<sup>+</sup> znajduje się poniżej poziomu pasma walencyjnego w warstwie n. Prawidłowo zaprojektowana warstwa P<sup>+</sup> zapewnia dobry kontakt dla dziur, może również pełnić rolę okna odcinającego promieniowanie krótkofalowe oraz skutecznie zapobiega wstrzykiwaniu elektronów z kontaktu do absorbera. W rezultacie ogranicza to prąd ciemny, co zmniejsza szum i poprawia wykrywalność detektora. W podobny sposób możliwe jest wykonanie warstwy kontaktowej dla elektronów, będącej jednocześnie barierą dla dziur, jak na przykład w trójwarstwowej heterostrukturze  $P^+/n/N^+$  ( $P^+/\nu/N^+$ ). W tym przypadku warstwa kontaktowa dla elektronów może być również wąskoprzerwowa typu n<sup>+</sup>. W tego typu heterostrukturze generacja prądu ciemnego na powierzchni kontaktu jest wyeliminowana.

Aby uzyskać prąd ciemny ograniczony do prądu dyfuzyjnego nośników wygenerowanych termicznie w absorberze, zwykle konieczne jest umieszczenie warstw pośrednich pomiędzy absorberem i warstwami barierowymi (kontaktowymi). Warstwy te odgrywają kluczową rolę, gdy chcemy zmniejszyć prąd wynikający z tunelowania (pasmo-pasmo oraz z udziałem stanów pułapkowych) w obszarze zubożonym przy polaryzacji zaporowej. Przykładem takiej heterostruktury z absorberem typu p może być fotodioda typu N<sup>+</sup>/ $\pi$ /P/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup>. Dzięki warstwie P w obszarze zubożonym przerwa energetyczna jest szersza, co zmniejsza tunelowanie. Podobnie warstwa przejściowa N zapobiega tunelowaniu elektronów do absorbera.

Szerokość przerwy energetycznej absorbera oraz jego grubość determinują krawędź absorpcji detektora. Wraz ze wzrostem grubości absorbera zwiększa się pochłanianie promieniowania, zgodnie z prawem Lamberta-Beera. Jednocześnie dyfuzyjny prąd ciemny generowany w absorberze jest proporcjonalny do jego objętości. Gęstość prądu ciemnego jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbera. Dzieje się tak dopóki grubość absorbera pozostaje znacznie mniejsza od długości drogi dyfuzji

nośników mniejszościowych. W przeciwnym przypadku zarówno termicznie, jak i optycznie generowane nośniki ładunku rekombinują, zanim zdążą (na skutek dyfuzji) dotrzeć do obszaru ładunku przestrzennego. Wtedy dyfuzyjny prąd ciemny i fotoprąd są mniejsze. Krótka droga dyfuzji jest częstym problemem w materiałach długofalowych.

W detektorach pracujących w warunkach równowagi (generacja równa rekombinacji), aby zapewnić maksymalną wykrywalność, domieszkowanie absorbera dobiera się w taki sposób, aby zminimalizować generację termiczną. W wysokich temperaturach, w materiałach o wąskiej przerwie energetycznej, liczba nośników generowanych samoistnie znacznie przekracza zewnętrzne domieszkowanie  $(n_i >> N_D, N_A)$ . W rezultacie występuje wysoka szybkość generacji termicznej nośników. Dominującym mechanizmem jest proces generacji Augera, który silnie zależny od koncentracji swobodnych nośników ładunku. Możliwe jest zmniejszenie koncentracji zarówno nośników większościowych, jak i mniejszościowych, poniżej poziomu samoistnego poprzez nierównowagowe zubożenie absorbera, co w konsekwencji prowadzi do dławienia mechanizmu Augera.

Dławienie generacji Augera możliwe jest w fotodiodach przy zastosowaniu zaporowej [21], pod warunkiem wysokiej polaryzacji jakości materiału półprzewodnikowego oraz odpowiednio niskiego poziomu domieszkowania. Przykładem przyrządu nierównowagowego jest opisana powyżej heterostruktura typu N<sup>+</sup>/ $\pi$ /P/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup> (Rysunek 1.13). Przy polaryzacji zaporowej nośniki mniejszościowe (elektrony), które dyfuzyjnie docierają do złącza N<sup>+</sup>/ $\pi$  z warstwy  $\pi$ , są na złączu N<sup>+</sup>/ $\pi$  szybko "wyciągane" z absorbera, jednocześnie złącze  $P^+/\pi$  zapobiega wstrzykiwaniu mniejszościowych elektronów z warstwy P<sup>+</sup> do absorbera, co w konsekwencji prowadzi to do zubożenia obszaru  $\pi$  w samoistnie generowane elektrony. Obniżenie koncentracji nośników mniejszościowych pociąga za sobą obniżenie koncentracji nośników większościowych do poziomu domieszkowania - zachowanie warunku neutralności elektrycznej. prądu Dławienia generacji Augera powoduje zmniejszenie dyfuzyjnego. W charakterystyce I-V takiej fotodiody, w pewnym zakresie napięć w kierunku zaporowym, obserwuje się ujemną rezystancję dynamiczną.



*Rysunek 1.13. Zasada działania nierównowagowej fotodiody* N+/π/P/P+/n+. *Rysunek ograniczono do obszarów* N<sup>+</sup>/π/P<sup>+</sup> [22].

Podsumowując w prawidłowo zaprojektowanej fotodiodzie:

- długofalowa krawędź absorpcji jest determinowana przez szerokość przerwy energetycznej absorbera, jego domieszkowanie oraz grubość;
- krawędź krótkofalowa jest determinowana przez warstwę okna (szerokość przerwy energetycznej oraz domieszkowanie – efekt BM);
- prąd ciemny jest zdominowany przez generację w objętości absorbera;
- generacja powierzchniowa na kontaktach nie powinna powodować zwiększenia prądu ciemnego;
- warstwy kontaktowe powinny umożliwiać otrzymanie niskiej rezystancji kontaktu;
- warstwy kontaktowe nie powinny absorbować użytecznego (w zastosowaniu detektora) promieniowania, choć mogą być filtrami optycznymi.

W praktyce podczas optymalizacji fotodiod napotyka się liczne problemy technologiczne, takie jak rezystancja szeregowa, obecność stanów pułapkowych związanych z defektami materiału, trudności w precyzyjnej kontroli koncentracji domieszek zarówno dla niskiego, jak i wysokiego poziomu domieszkowania, resztkowe domieszkowanie tła oraz inne błędy związane z procesem wzrostu warstw. W 2008 roku W.E. Tennant i współpracownicy [23] zaproponowali tzw. "Regułę 07" (*Rule 07*), która opisuje gęstość prądu ciemnego jako funkcję temperatury i długofalowej krawędzi absorpcji. Reguła ta została opracowana na podstawie wieloletnich empirycznych danych zebranych przez firmę Teledyne Technologies. "Reguła 07" stanowi punkt odniesienia

dla oceny jakości fotodiod wykonanych z HgCdTe oraz standard (*state-of-the-art*) do porównywania osiąganych parametrów detektorów z nowych materiałów, takich jak związki AIII-BV.

"Reguła 22" (*Rule 22*) [24] jest rozwinięciem wcześniejszego *Rule 07* i oferuje bardziej precyzyjny opis prądu ciemnego dla fotodiod, w których nie występuje dławienie generacji Augera. W szczególności jest ona bardziej poprawna dla  $1/\lambda T < 0,0025$  (gdzie  $\lambda$  to długofalowa krawędź absorpcji w µm, *T* to temperatura pracy w Kelwinach).

Autorzy wyszczególniają trzy zakresy, w których:

- $1/\lambda T < 0,002$  organicznie prądu ciemnego stanowi prąd dyfuzyjny;
- $0,0025 < 1/\lambda T < 0,005$  ograniczenie prądu ciemnego stanowią stany pułapkowe;
- $1/\lambda T > 0,005$  ograniczeniem jest szum fotoprądu już przy niewielkim oświetleniu.

Kolejnym opisem jest tak zwana reguła *Law 19* [25], w której przy założeniu dławienia generacji Augera obliczono gęstość prądu fotodiody limitowanej fotoprądem promieniowania tła. Dla  $1/\lambda T > 0,005$ , *Law 19* pokrywa się z *Rule 22*, natomiast dla mniejszych wartości prąd ciemny opisany przez *Law 19* jest mniejszy nawet o kilka rzędów wielkości. Reguła *Law 19* zakłada idealną wydajność kwantową, której efektem jest obliczona gęstość prądu detektora oświetlonego promieniowaniem ciała doskonale czarnego o temperaturze otoczenia. Stanowi to punkt odniesienia dla fotodetektora osiągającego fundamentalne organicznie wykrywalności. Gęstość prądu ciemnego dla detektora o długofalowej krawędzi absorpcji 3,5 µm w funkcji temperatury, opisaną regułami *Rule 07, Rule 22* oraz *Law 19*, przedstawiono na Rysunku 1.14. Należy zaznaczyć, że wartości gęstości prądu ciemnego określone regułą *Law 19* możliwe są do osiągnięcia przy bardzo niskich koncentracjach domieszek, na poziomie 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>. Jak dotąd, tak niskie koncentracje domieszek w HgCdTe zgłaszała jedynie firma Teledyne Technolgies w pracy [25].


Rysunek 1.14. Porównanie "Rule 07", "Rule 22" i "Law 19" dla detektora o długofalowej krawędzi absorpcji 3,5 μm.

# 2. Wybrane aspekty teorii wzrostu MOCVD

### 2.1. Wzrost MOCVD

Epitaksja jest procesem kontrolowanego wzrostu kryształów na krystalicznym podłożu [26]. Struktura hodowanego kryształu odwzorowuje strukturę podłoża, w efekcie otrzymywany jest jednolity materiał stały. Sieć krystaliczna otrzymywanej warstwy epitaksjalnej (ang. *Epilayer*) może być taka sama lub zbliżona do sieci krystalicznej podłoża. Na skutek nukleacji (zarodkowania) na powierzchni podłoża powstaje nowa faza, której struktura jest zależna od struktury podłoża. Otrzymuje się w ten sposób układ dwufazowy. Gdy fazy są chemicznie odmienne mówimy o heteroepitaksji, jeśli fazy są chemicznie takie same jest to homoepitaksja. Przyjmuje się, że można mówić o wzroście epitaksjalnym, jeśli różnica stałych sieci podłoża i warstwy jest mniejsza niż 15%. Istnieje wiele metod epitaksji, w których warstwy epitaksjalne otrzymywane są z fazy stałej, gazowej lub ciekłej.

Wzrost epitaksjalny znalazł szerokie zastosowanie przemyśle W półprzewodnikowym. Jest również obiektem badań prowadzonych w jednostkach akademickich, w szczególności związanych ze strukturami niskowymiarowymi (kropki kwantowe, nanodruty, materialy dwuwymiarowe). W zastosowaniach półprzewodnikowych najważniejsze metody epitaksji to epitaksja z fazy ciekłej (ang. Liquid Phase Epitaxy – LPE), epitaksja z fazy gazowej (ang. Chemical Vapor Deposition – CVD) i jej odmiana epitaksja ze związków metaloorganicznych (ang. *Metalorganic* Chemical Vapor Deposition – MOCVD) lub MOVPE (ang. Metalorganic Vapor Physical Epitaxy) oraz epitaksja z wiązek molekularnych (ang. Molecular Beam Epitaxy – MBE).

Warstwy tellurku kadmowo rtęciowego otrzymywane są metodami LPE, MOCVD oraz MBE. Metoda LPE pozwala na uzyskanie warstw o bardzo dobrej jakości krystalograficznej [27], jednak nie pozwala na uzyskanie ostrych interfejsów składu i domieszkowania pomiędzy poszczególnymi warstwami w złożonych heterostrukturach HgCdTe. Jej wadą jest też jednorodność otrzymywanych warstw. Najpowszechniejszą metodą wzrostu HgCdTe jest technika MBE, dostarczająca materiał o niemal doskonałej strukturze krystalicznej. Pozwala też uzyskać wyjątkowo niski poziom domieszkowania resztkowego, ~10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup> [28], natomiast niska temperatura wzrostu zapewnia ostre interfejsy w heterostruktrach. Ponieważ wzrost MBE prowadzony jest w niskiej temperaturze, około 180 °C, aktywność arsenowej domieszki akceptorowej jest niska. By uzyskać pożądane koncentracje akceptorów konieczne jest wygrzewania płytki w wyższej temperaturze około 350 °C zwykle w oddzielnym reaktorze.

Niniejsza praca traktuje o wzroście heterostruktur Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te techniką MOCVD. W porównaniu do warstw osadzanych metodą MBE, uzyskiwane domieszkowanie resztkowe jest o około rząd wielkości wyższe [29]. Z drugiej strony MOCVD umożliwia silne domieszkowanie zarówno na typ n, jak i na typ p. Jest też metodą bardziej wydajną, co ma szczególne znaczenie dla produkcji przemysłowej. Budowa i zasada działania urządzenia MOCVD, zostaną opisane na przykładzie systemu Aixtron AIX200 dostosowanego do wzrostu HgCdTe używanego we wspólnym laboratorium VIGO-WAT. Nazwa MOCVD bierze się z wykorzystywanych prekursorów w postaci związków metaloorganicznych. Są to lotne (w umiarkowanych warunkach ciśnienia i temperatury) związki metali, dzięki czemu możliwe jest wprowadzenie do strefy wzrostu prekursora wzrostu pierwiastków metalicznych w postaci gazu. Charakterystycznym elementem każdego urządzenia MOCVD są tzw. "*bubblery*" (Rysunek 2.1).



Rysunek 2.1. Schemat "bubblera" z ciekłym prekursorem metaloorganicznym.

*Bubbler* jest szczelnym stalowym zbiornikiem zawierającym związek metaloorganiczny najczęściej w postaci ciekłej, czasami w postaci stałego proszku np. TMIn (Trimetyloind) [30]. Równowagowe ciśnienie pary nasyconej  $P_{vap}$  w szczelnie zamkniętym zbiorniku z cieczą (lub ciałem stałym), zależy od jego temperatury  $T_b$ . Dlatego *bubblery* umieszczane są w termostatach w kąpieli glikolu, z kontrolą temperatury na poziomie 10<sup>-1</sup> K. Co ważne, ciśnienie pary nasyconej nie zależy od masy

prekursora w bubblerze niemal do jego całkowitego wyczerpania. Jest to korzystne dla powtarzalności procesu wzrostu, ponieważ ułatwia kontrolę stężeń dostarczanych do reaktora mieszanin gazów. Do transportu par prekursora używa się gazu nośnego, najczęściej wodoru, czasami azotu. W bubblerze znajdują się dwie stalowe rurki: wlotowa i wylotowa. Końcówka rurki wlotowej znajduje się przy dnie zbiornika (wewnatrz bubblera), pod powierzchnią substancji metaloorganicznej. Końcówka rurki wylotowej znajduje w górnej części bubblera. Wyjątek mogą stanowić bubblery ze stałym związkiem metaloorganicznym, w których uzasadnione jest odwrotne podłączenie rurek. Gaz nośny, wlatując do bubblera, nasyca się parami metaloorganicznymi i wylatuje rurką wylotową w kierunku reaktora. Przepływ gazu nośnego wlatującego do bubblera F<sub>s</sub> jest regulowany przepływomierzem MFC (ang. Mass Flow Controller). Dla stabilizacji warunków ciśnienie w każdym z *bubblerów*  $P_b$  jest sterowane oddzielnym kontrolerem ciśnienia PC (ang. Pressure Controller). Ciśnienie w bubblerze jest zawsze wyższe niż ciśnienie w reaktorze Preactor, w końcu to różnica ciśnień powoduje przepływ. Można sterować stężeniem metaloorganiki wprowadzanej do reaktora, przez ciśnie w bubblerze jednak zwykle używa się do tego przepływu gazu wprowadzanego do bubblera. Ciśnienie parcjalne prekursora metaloorganicznego Pprec w reaktorze można opisać:

$$P_{prec} = \frac{F_s}{F_{total}} \frac{P_{reactor}}{P_b} P_{vap}(T_b), \qquad (2.1)$$

gdzie *F*<sub>total</sub> jest całkowitym przepływem gazów przez reaktor.

Dla stabilnych warunków wzrostu, oprócz zachowania stabilnej temperatury i ciśnienia, korzystne jest zapewnienie stałego przepływu  $F_{total}$ . Naturalnie proces wzrostu warstwy epitaksjalnej wymaga możliwości włączania, wyłączania i zmieniania wartości przepływów poszczególnych prekursorów i domieszek. Układy gazowe w MOCVD skonstruowane są w ten sposób, by możliwa była regulacja stężeń poszczególnych prekursorów przy jednoczesnym zachowaniu stałego przepływu. Dzięki temu łatwiej też zapewnić laminarny przepływ gazów w strefie wzrostu. Pozwala na to gazowa linia zrzutu (*vent*) oraz zawory typu *line* i *run*.

Zawór typu *line* (Rysunek 2.2) jest specyficznym układem trzech zaworów używanym do wprowadzania gazu nośnego do *bubblera*. Taka konfiguracja pozwala ustabilizować przepływy przed wprowadzeniem ich do *bubblera*. Ogranicza to zużycie prekursorów. W górę linii gazowej od *bubblera* znajduje się przepływomierz *source* 

sterujący przepływem gazu nośnego przepływającego przez *bubbler*. Gaz wylatujący z *bubblera* rozcieńczany jest gazem nośnym, którego przepływ regulowany jest przepływomierzem *push*. Całkowity przepływ wyjściowy linii gazowej jest sumą przepływów *source* i *push*. Jest to prosty sposób na ustalenie stałego przepływu z linii *bubblera* do reaktora. Zwiększając przepływ *source* ( $F_s$ ) zmniejsza się wartość przepływu *push* tak by ich suma była stała. W niektórych przypadkach np. do dokładnego dozowania domieszki, stosuje się linie z podwójnym rozcieńczeniem.



Rysunek 2.2. Schemat konstrukcji zaworu "line".

Zawory typu *run* (Rysunek 2.3) służą do przełączania linii gazowej pomiędzy reaktorem (mieszanina gazów z rurki wprowadzana jest do reaktora), a zrzutem (mieszanina gazów omija reaktor i trafia wprost do układu pompującego). Początek wzrostu kryształu jest krytyczny dla uzyskania prawidłowej morfologii. Wszelkie zaburzenia wzrostu w fazie nukleacji, grożą powstaniem defektów, propagowanych w dalszych fazach wzrostu. Zawory *run* pozwalają to na ustabilizowanie przepływów przed wprowadzeniem mieszaniny do reaktora i umożliwia wprowadzanie prekursora do reaktora w ściśle określonym czasie. Ma to kluczowe znaczenie dla osadzania cienkich warstw, których czas wzrostu jest krótki.



Rysunek 2.3. Schemat konstrukcji zaworu "run".

Oprócz mieszaniny gazów wprowadzającej prekursory wzrostu (lub domieszki) bezpośrednio do reaktora, wprowadzany jest również gaz nośny. W kwarcowym reaktorze znajduje się wewnętrzny element kwarcowy *liner*, który formuje laminarny przepływ w strefie wzrostu (Rysunek 2.4). Urządzenie AIX200 ma reaktor typu *cold wall*, czyli taki, w którym ścianki reaktora (w tym przypadku *linera*) są zimne, w porównaniu ze strefą wzrostu. Uzyskuje się to dzięki dodatkowemu przepływowi gazu nośnego w reaktorze na zewnątrz *linera*. Przepływ zimnego gazu powoduje studzenie ścianek *linera*. Zapobiega to dekompozycji oraz desorpcji produktów reakcji, które osadzają się na *linerze*.



Rysunek 2.4. Schematyczny przekrój reaktora AIX200 do wzrostu HgCdTe.

Wzrost w MOCVD jest prowadzony w ciśnieniach od kilkudziesięciu mbar do ciśnienia atmosferycznego. Obniżone ciśnienie zapobiega prenukleacji, czyli chemicznego wiązania się prekursorów jeszcze w fazie gazowej, zamiast na podłożu. Prenukleacja może powodować defekty w krysztale. W przypadku wzrostu HgCdTe potrzebne jest uzyskanie wysokiego ciśnienia parcjalnego rtęci, dlatego wzrost prowadzony jest w dość wysokim ciśnieniu 500 mbar [31] lub 1000 mbar [32]. Ciśnienie w reaktorze AIX200 jest kontrolowane przez zawór motylkowy (*throttle valve*), będący przepustnicą w sprzężeniu zwrotnym z miernikiem ciśnienia. W układzie takim pompa próżniowa pracuje ze stałą szybkością obrotową, a wydajność pompowania gazów z reaktora jest kontrolowana otwarciem zaworu motylkowego. Pozwala to na kontrolę ciśnienia, nawet przy zmieniającym się przepływie gazów.

By wzrost z prekursorów metaloorganicznych zachodził, związki te muszą ulec dekompozycji, która oddziela atomy metalu od ligandów. W większości przypadków wiązania w cząsteczkach są rozrywane przez energią termiczną. Proces taki nazywa się pyrolizą. Temperaturę, w której 50% cząsteczek prekursora ulega dekompozycji, nazywamy temperaturą dekompozycji, oznaczaną jako  $T_{50}$ . Jest to obok ciśnienia pary nasyconej najważniejsza cecha charakterystyczna prekursora metaloorganicznego. Temperatura podłoża musi być dobrana tak, by zapewniona była efektywna pyroliza prekursorów, przy jednoczesnym ograniczeniu depozycji na ścianach reaktora. Dekompozycja może zachodzić w fazie gazowej, wtedy jest nazywana reakcją homogeniczną. Jeśli zachodzi ona przy powierzchni podłoża, klasyfikowana jest jako heterogeniczna. W takiej sytuacji podłoże jest katalizatorem rozkładu prekursora, ale może nim też być np. powierzchnia ścianek reaktora. Dlatego obserwuje się znaczące różnice w prędkościach wzrostu pomiędzy wyczyszczonym reaktorem, a takim w którym były już osadzane warstwy. W szczególnych przypadkach prekursory mogą być wzajemnymi katalizatorami dekompozycji. Dzieje się tak w przypadku prekursora arsenu TDMAAs (Trzeciorzędowy butylo-dwumetyloarsyn), który jest katalizatorem rozkładu DMCd (Dimetylokadm), prekursora kadmu [33]. Zwiększenie dozy TDMAAs powoduje zwiększenie efektywności dekompozycji DMCd, wpływając na prędkość wzrostu HgCdTe.

W strefie wzrostu zachodzą reakcje w fazie gazowej oraz reakcje na styku gazu i ciała stałego, którym jest podłoże wzrostu. Wzrost warstwy w MOCVD można podzielić na następujące etapy (Rysunek 2.5):

- Faza transportu gazów (masy) prekursorów lub produktów ich reakcji do powierzchni podłoża.
- Faza reakcji chemicznych prekursorów przy powierzchni podłoża, w szczególności dekompozycji związków metaloorganicznych.
- 3. Adsorpcja atomów na podłożu.

- 4. Kinetyka niezwiązanych atomów na powierzchni podłoża, czyli faza, w której atom znajduje się na powierzchni podłoża, ale nie utworzył jeszcze stabilnych wiązań z siecią krystaliczną.
- Wzrost atom tworzy stabilne wiązania z podłożem, stając się częścią sieci krystalicznej.
- Desorpcja nie wszystkie adsorbowane atomy tworzą wiązania z siecią krystaliczną, część ulega desorpcji z powierzchni podłoża.



Rysunek 2.5. Etapy wzrostu MOCVD.

W ogólności wzrost można opisać jako zmianę potencjału chemicznego, za część, której odpowiedzialna jest faza transportu masy i część za reakcje na powierzchni podłoża. W sytuacji, gdy transport jest szybki, spadek potencjału chemicznego ma miejsce głównie na powierzchni podłoża. W takim przypadku mówi się o wzroście ograniczonym kinetyką. Zwykle dzieje się tak w niskich temperaturach przy dużych ciśnieniach parcjalnych prekursorów. Obserwuje się wtedy ekspotencjalną zależność prędkości wzrostu od temperatury, która determinuje jej wartość. W warunkach, gdy temperatura jest wysoka i ciśnienia parcjalne prekursorów są małe, reakcje zachodzą szybko, a wzrost jest ograniczony przez transport masy. Wówczas prędkość wzrostu nie zależy od temperatury, aż do wartości, przy której obserwuje się spadek prędkości wzrostu. Spadek prędkości wzrostu w wysokich temperaturach tłumaczy się zwiększoną desorpcją oraz z zwiększoną depozycją prekursorów na elementach reaktora.

### 2.2. Termodynamika wzrostu HgCdTe metodą MOCVD

Dobór odpowiednich warunków wzrostu należy rozpocząć od analizy diagramów fazowych HgCdTe. W przypadku wzrostu z fazy gazowej, najważniejsze jest określenie warunków równowagi fazy stałej i gazowej. Równowaga ta nakłada również warunki na studzenia otrzymanego materiału do temperatury pokojowej. Jest ona określona przez trzy zmienne: temperaturę, ciśnienie i skład molowy. Dla lepszego obrazowania i łatwiejszego zrozumienia zwykle przedstawia się diagramy dwóch zmiennych. Dwuwymiarowe diagramy pozwalają na zrozumienie zależności pomiędzy zmiennymi w warunkach równowagi.

Diagram fazowy (Rysunek 2.6) przedstawia quasi binarny związek HgTe-CdTe, na którym przedstawione są krzywe równowagi fazy stałej i ciekłej solidus oraz fazy ciekłej i gazowej liquidus [34]. Obszar występowania fazy stałej Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te jest ograniczony krzywą przedstawiającą rozpuszczalność roztworu stałego. Diagram przedstawia zakres (oznaczony kolorem czerwonym) temperatury, w którym może zachodzić wzrost fazy stałej HgCdTe.



Rysunek 2.6. Diagram fazowy quasi binarnego związku HgTe-CdTe, linie likwidusa i solidusa dla pseudobinarnego układu HgTe-CdTe.

Związek HgTe, w porównaniu z CdTe, jest mniej stabilny. Wiązanie Hg-Te jest słabsze od wiązania Cd-Te. Wzrost HgCdTe wymaga wysokiego ciśnienia par rtęci, by utrzymać równowagę pomiędzy fazą stałą i gazową. Innymi słowami, aby zapobiec dekompozycji materiału. Z tego powodu determinujące dla warunków wzrostu jest równowagowe ciśnienie par rtęci. Stała równowagi, zależna od temperatury jest określona przez ciśnienie par rtęci  $p_{Hg}$  i ciśnienie par telluru  $p_{Te}$ 

$$K(T) = p_{Hg}\sqrt{p_{Te}},\tag{2.2}$$

Z diagramu fazowego (Rysunek 2.7) można odczytać równowagowe ciśnie rtęci dla HgCdTe w funkcji temperatury. Im wyższa temperatura, tym wyższe jest ciśnienie równowagowe fazy stałej i gazowej. Podobnie im większa jest zwartość rtęci w materiale, w danej temperaturze ciśnienie równowagowe par rtęci jest wyższe. Równowagowe ciśnienie telluru istnienia fazy stałej i gazowej HgTe w typowych warunkach wzrostu jest około dwa rzędy wielkości niższe [35]. Wymagane ciśnienie par rtęci podczas wzrostu (oraz studzenia) heterostruktur  $Hg_{1-x}Cd_{x}Te$ , 0 dowolnej zawartości rtęci w poszczególnych warstwach w danej temperaturze odczytuje się z diagramu fazowego HgTe. Musi się ono zwierać wewnątrz krzywej (kolor) fazy HgTe. Powyżej krzywej roztwór przechodzi w ciecz o wysokiej zawartości rtęci. Ciśnienie to jest bliskie ciśnienia pary nasyconej nakreślonej linią  $p^{0}_{Hg}$ .



*Rysunek 2.7. Parcjalne ciśnienie rtęci wzdłuż trzyfazowej krzywej dla różnych składów molowych kadmu x. Ciśnienie pary nasyconej rtęci oznaczone*  $P^{0}_{Hg}$  [36].

Wymagane wysokie ciśnienie par rtęci wymusza relatywnie niską, w porównaniu do związków AIII-BV, temperaturę wzrostu. Co ważne dla zastosowania materiału w przyrządach optoelektronicznych, w HgCdTe powstają luki rtęciowe. Są one podwójnie zjonizowanymi akceptorami, co skutkuje domieszkowaniem materiału na typ p. Jednocześnie materiał otrzymywany metodą MOCVD, charakteryzuje się resztkowym domieszkowanie donorowym. By uzyskać koncentrację luk rtęciowych niższą od domieszkowania resztkowego, w temperaturze 400 °C, konieczne jest ciśnienie par rtęci bliskie ciśnienia pary nasyconej (Rysunek 2.8).

Nie jest to możliwe do implementacji w metodzie MOCVD, ponieważ by zapobiec kondensacji rtęci, ściany rektora musiałby być utrzymane w takiej samej temperaturze jak podłoże. Powodowałoby to przedwczesną pyrolizę prekursorów metaloorganicznych przed ich dotarciem do podłoża. W optymalnych warunkach wzrostu pyroliza jest katalizowana przez podłoże. Poniżej przedstawiono przebieg reakcji chemicznych DMCd i DIPTe (Dwuizopropylotellur) podczas wzrostu CdTe:

 $Cd(CH_3)_2 + 2^* \leftrightarrow CH_3Cd^* + CH_3^*$  $Te(CH_3)_2 + 2^* \leftrightarrow CH_3Te^* + CH_3^*$  $CH_3Cd^* + CH_3Te^* \leftrightarrow CdTe + 2 CH_3$  $CH_3^* \leftrightarrow ^* + CH_3$ 

Temperatura wzrostu HgCdTe, musi być na tyle wysoka, by zapewnić efektywną pyrolizę prekursorów metaloorganicznych i jednocześnie na tyle niska, by możliwe było uzyskanie wystarczająco wysokiego ciśnienia par rtęci. W trakcie wzrostu w temperaturze 350 °C—400 °C [37–39], koncentracja luk rtęci jest większa niż resztkowe domieszkowanie donorowe (Rysunek 2.8). Wygrzewanie po wzroście w parach rtęci w temperaturze niższej niż temperatura wzrostu pozwala usunąć (zaleczyć) luki rtęciowe. Najefektywniejszą realizacją takiego wygrzewania jest kontrolowane powolne studzenie od temperatury wzrostu do temperatury około 150 °C zachowując temperaturę rtęci jak najbliższą temperaturze płytki. Temperatura par rtęci nie może przekroczyć temperatury płytki, bo dojdzie wtedy do kondensacji rtęci na jej powierzchni. W efekcie niedomieszkowane intencjonalnie warstwy HgCdTe otrzymane metodą MOCVD są typu n.



Rysunek 2.8. Równowagowa koncentracja luk rtęciowych w funkcji temperatury dla Hg<sub>0.66</sub>Cd<sub>0.34</sub>Te przy ciśnieniu nasyconej pary rtęci i jego dziesiątych części. Na wykresie zaznaczono typowej koncentracji donorowego resztkowego domieszkowania tła uzyskiwanego w MOCVD.

By uzyskać odpowiednio wysokie ciśnienie rtęci wymagana jest modyfikacja konwencjonalnego, przeznaczonego do związków AIII-BV, reaktora MOCVD. W reaktorze umieszcza się wanienkę z ciekłą rtęcią. Dzięki wysokiej prężności par ciekłej rtęci, umieszczając ją w oddzielnej strefie grzania w górę strumienia gazu (Rysunek 2.4), możliwe jest uzyskanie wysokiego ciśnienia par rtęci. Zastosowanie to jest unikalne w MOCVD i wykorzystywane komercyjnie wyłącznie na potrzeby wzrostu HgCdTe. Metaloorganiczne źródła rtęci nie pozwalają uzyskać tak wysokiego ciśnienia par. Jednocześnie są drogie i wysoce toksyczne w porównaniu z ciekłą rtęcią, która dzięki destylacji jest dostępna w bardzo wysokiej czystości 7—9 N. Dodatkowo by zapobiec przedwczesnej reakcji prekursora kadmu z rtęcią, jest on wprowadzany do strefy wzrostu oddzielnym kanałem.

### 2.3. Metody wzrostu MOCVD warstw HgCdTe

W klasycznym zastosowaniu MOCVD wzrost trójskładnikowych związków AIII-BV (np. In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, GaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>) jest prowadzony w procesie bezpośrednim DAG (ang. *Direct Alloy Growth*). Prekurkursory wszystkich składników związku wprowadzane są jednocześnie, a skład molowy otrzymywanych warstw jest kontrolowany przez stosunek ich ciśnień parcjalnych [26]. Pierwsze prace nad epitaksją HgCdTe metodą MOCVD opierały się na procesie bezpośrednim. Znacząca różnica w energii wiązań CdTe i HgTe powoduje, że dla efektywnego wzrostu materiału o wysokiej zwartości rtęci konieczny jest nadmiar telluru. W przeciwnym wypadku (Cd/Te>1) wszystkie atomy telluru utworzą wiązania z kadmem uniemożliwiając syntezę HgTe. Efekt ten zachodzi nawet w wysokim ciśnieniu par rtęci.

Wzrost w nadmiarze telluru powoduje szereg problemów utrudniających wytwarzanie warstw epitaksjalnych na potrzeby produkcji fotodetektorów. Pierwszym z nich jest inkorporacja powszechnie stosowanych domieszek. Zarówno domieszki donorowe (jod, ind), jak i akceptorowe (arsen), wbudowują się w podsieć telluru. Wysoki stopień ich aktywacji wymaga warunków niedoboru telluru.

Nadmiar telluru powoduje też problemy z uzyskaniem warstw o dobrej jednorodności powierzchniowej składu. Jest to spowodowane szybszą pyrolizą metaloorganiki kadmowej niż tellurowej. W warunkach niedoboru kadmu, na skutek jego szybkiej dekompozycji, jego koncentracja maleje wzdłuż osi przepływu gazu. W efekcie prędkość wzrostu nie jest jednorodna na powierzchni płytki.

Opracowana została metoda umożliwiająca jednoczesne uzyskanie optymalnych warunków dla wzrostu HgTe i CdTe. Metoda IMP (ang. *Interdiffused Multilayer Process*) polega na naprzemiennym osadzaniu cienkich warstw pośrednich CdTe i HgTe, które w warunkach wzrostu na skutek interdyfuzji tworzą materiał o jednorodnym składzie molowym [40]. Osadzając warstwy pośrednie o grubościach rzędu kilkudziesięciu nanometrów, w temperaturze procesu około 350 °C możliwe jest uzyskanie warstwy Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te o dowolnym *x*. Stosunek molowy kadmu i rtęci jest powiązany z grubościami warstw pośrednich  $d_{CdTe}$  i  $d_{HgTe}$  zależnością

$$x = \frac{d_{CdTe}}{d_{CdTe} + d_{HgTe}}.$$
(2.3)

Warunki wzrostu warstw pośrednich można dobrać niezależnie, co rozwiązuje większość opisanych wyżej problemów wzrostu bezpośredniego DAG. Przede wszystkim w trakcie wzrostu CdTe możliwe jest zastosowanie nadmiaru kadmu. Umożliwia to uzyskanie wysokiego stopnia inkorporacji domieszek oraz poprawia jednorodność otrzymanej warstwy. Warstwa HgTe osadzana jest przy wysokim ciśnieniu parcjalnym rtęci.

Metoda IMP ma jednak praktyczne ograniczenia. Na przykład nie stosuje się różnych temperatur do wzrostu warstw pośrednich. Ważny jest etap procesu pomiędzy osadzaniem warstw pośrednich, w którym należy zapobiec wzrostowi w nieoptymalnych warunkach. W trakcie każdego cyklu osadzania pary warstw pośrednich, oprócz zmian przepływów prekursorów i domieszek, zmieniana jest prędkość przepływu gazów. Do jej regulowania wykorzystuje się przepływ gazu nośnego – wodoru. Układ kontrolujący ciśnienie w reaktorze utrzymuje je na stałym poziomie, zatem zwiększenie sumarycznego przepływu gazów przez reaktor skutkuje zwiększeniem ich prędkości liniowej.

Mieszanie się metaloorganiki kadmowej i tellurowej powoduje ich wcześniejszą dekompozycję. Skutkuje to osadzaniem materiału przed dotarciem do podłoża i zubożeniem mieszaniny. Może też prowadzić do prenukleacji i osadzenia na podłożu w postaci CdTe, co wpływa niekorzystnie na morfologię warstwy. Zwiększanie prędkości przepływu powoduje zwiększanie szybkości wzrostu, ale osiąga ona limit związany z szybkością dyfuzji reagentów. Jest to spowodowane powstawaniem tzw. warstwy granicznej, czyli pewnej objętości, w pobliżu podłoża w której na skutek lepkości prędkość gazów maleje.

Pomimo wysokiego ciśnienia parcjalnego rtęci reakcja telluru z rtęcią zachodzi znacznie wolniej niż z kadmem. Jednocześnie, bez obecności metaloorganiki kadmowej, pyroliza DIPTe jest mniej intensywna (wolniejsza). Szybkość wzrostu HgTe maleje ze zwiększaniem szybkości przepływu. Dla dużych prędkości przepływu, na skutek słabej pyrolizy DIPTe, czas w jakim tellur znajduje się w strefie wzrostu jest krótki. Czyni to proces mało efektywnym. Dla małych prędkości przepływu prędkość wzrostu HgTe zwiększa się i jest ograniczona kinetyką na powierzchni podłoża. Mały przepływ gazu nośnego, pozwala też na uzyskanie większego ciśnienia parcjalnego rtęci redukując koncentrację luk rtęciowych.

Dzięki metodzie IMP możliwe jest prowadzenie wzrostu HgTe przy wolnym, a CdTe w szybkim przepływie gazów. Umożliwia to uzyskanie warstw o jednorodnym składzie. W oryginalnej pracy autorów metody IMP w HgCdTe [41] zastosowano tzw. czteroetapowy proces. Okres wzrostu pary warstw pośrednich składa się z:

- 1) Płukanie reaktora po wzroście CdTe
- 2) Wzrost HgTe
- 3) Płukanie reaktora po wzroście HgTe
- 4) Wzrost CdTe

W etapach 1 i 3 wzrost warstwy jest przerwany przez zatrzymanie przepływu prekursora telluru. Płukania rektora pomiędzy fazami wzrostu CdTe i HgTe zostały wprowadzone, by wyeliminować bezpośredni wzrost HgCdTe. Wzrost w nieustabilizowanych warunkach pomiędzy właściwymi fazami wzrostu utrudnia kontrolę składu otrzymywanych warstw. Obecność kadmu, nawet w niewielkim stężeniu podczas wzrostu HgTe, skutkuje jego wbudowaniem w warstwę. Podczas wzrostu warstwy CdTe, przy wykorzystywanej konstrukcji reaktora, nie jest możliwe uzyskanie niskiego stężenia par rtęci. Nie stanowi to jednak problemu w warunkach niedoboru telluru, jak opisano powyżej.

W laboratorium VIGO-WAT zaimplementowana została oryginalna modyfikacja w postaci dwuetapowego wzrostu IMP [42]. Prekursor telluru jest wprowadzany do reaktora bez przerw, również w niestabilnych warunkach, w trakcie zmian przepływów pomiędzy właściwym wzrostem CdTe i HgTe. Motywacją wprowadzenia takiego rozwiązania było maksymalne skrócenie okresów przejściowych pomiędzy wzrostem warstw pośrednich. Dzięki temu poprawiła się wydajność procesu, w szczególności ograniczone zostało zużycie rtęci, której masa w wanience jest ograniczona. Umożliwia to osadzanie grubszych warstw bez ryzyka jej wyczerpania w trakcie procesu.

W procesie dwuetapowym zmniejszenie stężenia prekursora telluru podczas wzrostu CdTe jest realizowane przez zwiększenie przepływu gazu nośnego w kanale górnym. Powoduje to skrócenie czasu transportu prekursora kadmu, skracając tym samym etap przejściowy pomiędzy wzrostem HgTe a CdTe. Choć czas ten jest skrócony, zachodzi w nim osadzanie HgTe w nieoptymalnych warunkach, tzn. przy zmniejszonych stężenia telluru i rtęci. Z drugiej jednak strony, prędkość wzrostu w takich warunkach znacząco się zmniejsza. Osadzanie CdTe zachodzi w zdecydowanej większości przy

szybkim przepływie, co zapewnia dobrą jednorodność składu warstwy. Po zakończeniu właściwego wzrostu CdTe, po zamknięciu zaworu run doprowadzającego kadm, jego stężenie w reaktorze maleje. Od momentu, gdy stężenie kadmu staje się mniejsze od stężenia telluru, zaczyna zachodzić bezpośredni wzrost HgCdTe (DAG) w warunkach nieoptymalnych dla wzrostu HgTe. Według badań [42] reaktor zostaje opróżniony z kadmu w czasie 15—19 s. Po tym czasie przepływ nośnego jest zmniejszany tak by uzyskać warunki optymalne dla wzrostu HgTe.

Jak pokazują długoletnie doświadczenia w laboratorium VIGO-WAT, krótkotrwały wzrost bezpośredni warstwy HgCdTe pomiędzy osadzaniem warstw pośrednich nie przeszkadza w uzyskiwaniu materiału o pożądanym składzie. Nie zaobserwowano również pogorszenia morfologii po wprowadzeniu dwuetapowego IMP. Zwiększono za to efektywność procesu w szczególności dla warstw o wysokim składzie, niezbędnych dla optymalnych heterostruktur fotodiod.

## 2.4. Domieszkowanie warstw HgCdTe otrzymywanych metodą MOCVD

Zawansowane heterostruktury fotodetektorów, oprócz kontroli składu poszczególnych warstw, wymagają kontroli domieszkowania donorowego i akceptorowego w szerokim zakresie. Domieszkowanie można uzyskać po wzroście przez dyfuzję akceptorów lub donorów w reaktorze (in-situ), lub poza nim (ex-situ) [43]. Drugą metodą domieszkowania po wzrostowego jest implantacja jonów [20]. Silne domieszkowanie, zwykle donorowe, może być również efektem (pożądanym lub niepożądanym) trawienia jonowego. W HgCdTe efekt ten jest wykorzystywany np. do wytwarzania wielozłączowych detektorów fotowoltaicznych PVM [44]. Jedną z najważniejszych zalet epitaksji MOCVD jest możliwość domieszkowania in-situ. Po dobraniu odpowiednich prekursorów dla donorów i akceptorów, oraz warunków wzrostu, możliwa jest precyzyjna kontrola domieszkowania na poziomie poniżej 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>.

## 2.4.1. Materiał domieszkowany nieintencjonalnie

Nie jest możliwe otrzymanie materiału całkowicie pozbawionego zanieczyszczeń (domieszek). Warto zaznaczyć, że nie wszystkie zanieczyszczenia są aktywne elektrycznie. Jedną z miar jakości otrzymywanego materiału jest tzw. resztkowe domieszkowanie tła. Innymi słowy, jest to koncentracja nośników w materiale

domieszkowanym nieintencjonalnie. Koncentrację tę można zmierzyć, np. wykorzystując efekt Halla. W przypadku wąskoprzerwowych półprzewodników pomiar należy wykonać w niskich temperaturach tak, aby ograniczyć koncentrację samoistną. Oprócz atomów obcych, akceptorami lub donorami mogą również być defekty punktowe, takie jak luki, podstawienia czy atomy międzywęzłowe. W HgCdTe szczególną rolę pełnią tu omówione wcześniej luki rtęciowe, będące akceptorami.

W warstwach HgCdTe osadzanych metodą MOCVD obserwuje się resztkowe domieszkowanie donorowe. Jego wartość przy wzroście w kierunku (100) wynosi poniżej  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Dla warstw hodowanych w orientacji (111)B jego wartość to około  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Porównanie koncentracji hallowskiej w nieintencjonalnie domieszkowanych warstwach wyhodowanych w orientacjach (100) i (111)B przy zawartości kadmu około 27% pokazano na Rysunku 2.9.



Rysunek 2.9. Porównanie koncentracji hallowskiej w nieintencjonalnie domieszkowanych warstwach wyhodowanych w orientacjach (100) i (111)B przy zawartości kadmu około 27%.

### 2.4.2. Domieszkowanie donorowe

Wraz z rozwojem technologii wzrostu HgCdTe metodą MOCVD jod zastąpił stosowany wcześniej ind jako domieszkę donorową. Przewagą jodu nad indem jest możliwość otrzymywania ostrych interfejsów dzięki mniejszemu współczynnikowi dyfuzji [45]. Jako prekursor wykorzystano EI (etylojod), którego wysoka prężność par pozwala uzyskać stężenie pozwalające na uzyskanie koncentracji donorów na poziomie

10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Zależność koncentracji domieszkowania od stężenia EI w reaktorze z dobrym przybliżeniem jest liniowa. Nie zaobserwowano efektu pamięci jodu w reaktorze ani wpływu dozy EI na prędkość wzrostu. Podczas wzrostu metodą IMP domieszkowanie jest wprowadzane, w fazie wzrostu CdTe. Ściśle rzecz ujmując, w tej fazie zachodzi inkorporacja domieszek. Nic nie stoi na przeszkodzie wprowadzania ich w fazie wzrostu HgTe, jednak nie zaobserwowano w niej inkorporacji atomów domieszek. Jod wbudowuje się w podsieć telluru, dlatego jego inkorporacja w fazie CdTe jest daleko bardziej efektywna, ze względu na niedomiar telluru. Badania związane z domieszkowaniem in-situ warstw HgCdTe otrzymywanych metodą IMP zostały szeroko opisane w pracy [42].

### 2.4.3. Domieszkowanie akceptorowe

Powszechnie stosowaną domieszką akceptorową w HgCdTe jest pierwiastek grupy piątej układu okresowego – arsen. Podobnie jak jod, inkorporuje się on w podsieci telluru. Zastosowano źródło metaloorganiczne TDMAAs, którego zaletą jest brak występujących w nim wiązań As-H, których w postaci kompleksów w sieci krystalicznej stanowią centra generacji SRH. Wykorzystując linię gazową z podwójnym rozcieńczeniem możliwe jest kontrolowane domieszkowanie od 5×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> do około 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>. Istotnym problem jest jednak silna zależność szybkości wzrostu CdTe od dozy domieszkowania TDMAAs. Wymusza to konieczność korygowania składu warstw wraz ze zmianami dozy domieszki. Badania nad domieszkowaniem warstw HgCdTe wykorzystując AsH3 (arsenowodór) oraz TDMAAs zostały szeroko opisane w pracy [46].

## 3. Optymalizacja wygrzewania homogenizującego warstw HgCdTe

### 3.1. Motywacja

Typowe warunki wzrostu MOCVD to temperatura od 350 °C do 370 °C i grubość pary warstw IMP 100 nm lub mniej. Dane literaturowe dotyczące warstw HgCdTe hodowanych w MOCVD sugerują praktycznie pełną homogenizację składu materiału. Zaobserwowano natomiast wahania resztkowego stężenia jodu związane z techniką IMP [45]. Wyniki te zostały wstępnie potwierdzone przez pomiary SIMS dla warstw otrzymywanych w laboratorium VIGO-WAT. Wskazywały one na całkowitą homogenizację warstwy na głębokości powyżej 5 par IMP Rysunek 3.1 pokazuje nierozdyfundowanie przy powierzchni warstwy HgCdTe, które jest spowodowane krótkim czasem, przez który ostanie pary warstw IMP przebywały w temperaturze wzrostu.



Rysunek 3.1. Oscylacje składu w profilu wglębnym zmierzone metodą SIMS. Znaczące oscylacje składu widoczne jedynie dla ostatnich (przy powierzchni) par IMP.

Standardowo stosowana niska rozdzielczość pomiarów SIMS dla warstw hodowanych w laboratorium VIGO-WAT nie ujawniała resztkowych wahań składu materiału związanych z procesem IMP. Obserwowano jednak nieostre krawędzie absorbcji w charakterystykach spektralnych detektorów HgCdTe oraz zmniejszoną czułość szczytową. Wyniki te były motywacją do zbadania, czy homogenizacja składu HgCdTe w procesie IMP jest zadowalająca. Dlatego też podjęto próbę sprawdzanie stopnia homogenizacji materiału MOCVD wraz ze wzrostem rozdzielczości pomiarów SIMS. Pomiary zostały wykonane w Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki Sieci Badawczej Łukasiewicz, za pomocą spektrometru CAMECa IMS S.C. Ultra. Jako główne źródło jonów zastosowano cez, przy dodatniej polaryzacji detektora. Wszystkie sygnały rejestrowano jako jony klastra CsX<sup>+</sup>. Energia uderzenia wyniosła 100 eV, a kąt uderzenia zwiększono do 79°. W takich warunkach praktycznie wyeliminowano efekt mieszania, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie nawet atomowej rozdzielczości wgłębnej [47]. W analizie matrycy HgCdTe pozwoliło to wykryć nawet najmniejsze wahania składu chemicznego, które nie byłyby możliwe w klasycznym eksperymencie SIMS (tj. przy znacznie większej energii uderzenia i kącie uderzenia w zakresie  $40-60^\circ$ ). Zaobserwowano istotne oscylacje składu w warstwach o stężeniu molowym kadmu powyżej  $x \sim 0.3$ .

## 3.2. Interdyfuzja CdTe-HgTe w stopie HgCdTe

Interdyfuzja HgTe/CdTe jest zjawiskiem, które zachodzi w niejednorodnym stopie HgCdTe, prowadząc do jego homogenizacji. Zjawisko to jest istotne dla technologii przyrządów HgCdTe. Nadmierna dyfuzja wzajemna może mieć negatywny wpływ na właściwości heterostruktur HgCdTe, powodując trudne do kontrolowania profile składu, w szczególności utrudniając uzyskanie ostrych granic pomiędzy obszarami o różnym składzie molowym. Na przykład dyfuzja wzajemna utrudnia przygotowanie supersieci HgCdTe/CdTe, powodując rozmycie ich powierzchni międzyfazowych nawet w umiarkowanych temperaturach wzrostu. Wzajemna dyfuzja silnie wpływa również na profile styku warstw HgCdTe osadzonych na podłożach CdTe i warstw pasywacji CdTe na powierzchni HgCdTe, tworząc struktury o zmiennym składzie.

Optymalne architektury przyrządów z heterostruktur HgCdTe składają się z obszarów jednolitych, gradientowych oraz ostrych profili. Wymagane profile składu kształtuje się poprzez odpowiednie zmiany warunków wzrostu z uwzględnieniem procesów dyfuzji wzajemnej. Z tego powodu znajomość interdyfuzji jest niezbędna do praktycznej realizacji zoptymalizowanych przyrządów.

Dyfuzja wzajemna (interdyfuzja) opisuje sytuację, w której zmiany składu x, zachodzą wskutek dyfuzyjnego mieszania się kadmu i rtęci w podsieci kationowej, gdy obecny jest gradient składu. Interdyfuzyjność, D, można zdefiniować za pomocą drugiego prawa dyfuzji Ficka opisującego zmiany składu w przestrzeni z i czasie t

$$\frac{\partial x_{Cd}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( D \, \frac{\partial x_{Cd}}{\partial z} \right). \tag{3.1}$$

Interdyfuzyjność (lub współczynnik interdyfuzji) można obliczyć jako

$$D = x_{Cd} D_{Hg} + x_{Hg} D_{Cd}, aga{3.2}$$

gdzie  $x_{Cd}$  i  $x_{Hg}$  są frakcjami CdTe i HgTe w stopie HgCdTe, a  $D_{Hg}$  i  $D_{Cd}$  są dyfuzyjnościami własnymi opisującymi chemiczną dyfuzję odpowiednio Hg i Cd. Z powyższego równania widać, że ich wartości zależą od składu *x*. Dla temperatury powyżej 400 °C, zależność współczynnika interdyfuzji od składu i temperatury opisuje wzór

$$D = 3.15 \times 10^{10-3.53x} \exp(-2.24 \times 10^4/T), \tag{3.3}$$

gdzie *D* jest wyrażone w  $\mu$ m<sup>2</sup>/s. Obliczone i zmierzone przez Tanga i Stevensona w warunkach nasycenia Hg i Te [48] zależności współczynnika dyfuzji własnej od składu dla różnych temperatur przedstawiono na Rysunku 3.2. Rysunek 3.3 przedstawia z kolei zestawienie eksperymentalnych wartości interdyfuzyjności w funkcji temperatury w warunkach nasycenia Hg.



Rysunek 3.2. Zależność współczynnika interdyfuzji HgCdTe od składu: a) obliczone z równania (3.3), oraz b) zmierzone przez Tanga i Stevensona [48], dla temperatur od 300 °C do 600 °C.



Rysunek 3.3. Zmierzona interdyfuzyjność w funkcji temperatury w warunkach nasycenia Hg z lewej i porównanie dyfuzyjności eksperymentalnej i obliczonej według [49] z prawej.

Główne cechy dyfuzji własnej w temperaturach powyżej 400 °C, które wynikają z analizy Rysunku 3.2 oraz Rysunku 3.3 to:

- wzrost eksponencjalny z temperaturą, około dwa rzędy na każde 100 K;
- spadek eksponencjalny ze wzrostem składu *x*;
- słaba zależność od ciśnienia kadmu i telluru;
- brak zależności od ciśnienia rtęci.

Wzrost warstw HgCdTe metodą MOCVD prowadzi się w temperaturach poniżej 400 °C. Jak pokazuje Rysunek 3.3, w niskich temperaturach skład i zależności temperaturowe interdyfuzyjności stają się bardzo złożone i występuje duże, większe niż rząd wielkości, rozproszenie danych uzyskanych w różnych laboratoriach. Współczynnik interdyfuzji zależy także od struktury defektów w homogenizowanym materiale oraz od innych czynników, które zmieniają się w czasie i położeniu i są trudne do przewidzenia (Rysunek 3.3).

Według doniesień literaturowych [49], dyfuzja wzajemna w temperaturach < 400° C jest szybsza w warunkach nasycenia Te niż w warunkach nasycenia Hg w obszarach o niskim *x*. Natomiast odwrotnie jest w przypadku materiału o wysokim *x*. Transport przez położenia międzywęzłowe i luki biorą udział w interdyfuzji równocześnie, a jej wypadkowa wartość jest sumą obu mechanizmów. Mechanizm dominujący w interdyfuzji zmienia się w zależności od składu, temperatury i ciśnienia Hg, w wyniku zmian koncentracji defektów punktowych i współczynników dyfuzji. W wysokich temperaturach niezależność ciśnienia wynika w przybliżeniu z takiego samego udziału obu mechanizmów. W niskich temperaturach, w warunkach nasycenia

Hg, dyfuzja wzajemna jest kontrolowana przez strumień cząsteczek międzywęzłowych Cd. W warunkach nasycenia Te spada koncentracja położeń międzywęzłowych Cd i Hg, wówczas transport przez luki staje się dominujący.

## 3.3. Badanie jednorodności składu

Standardowe warunki wzrostu w laboratorium VIGO-WAT opracowane zostały dla detektorów LWIR i MWIR o składach warstw absorbujących x < 0.3. Rozważmy wzrost warstwy o zawartości kadmu x = 0.35, odpowiadającej długofalowej krawędzi absorpcji 3,5 µm w temperaturze pokojowej, dla standardowych warunków wzrostu: temperatury 350 °C i grubości pary IMP wynoszącej 60 nm. Zgodnie ze wzorem (3.3), współczynnik interdyfuzji wynosi  $D \sim 4.4 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s. Po jednej godzinie charakterystyczna głębokość dyfuzji (Dt)<sup>1/2</sup> wynosi 40 nm, co jest wartością mniejszą niż grubość pary IMP. Oznacza to, że istnieje zagrożenie niekompletnego rozdyfundowania warstw HgCdTe w heterostrukturze optymalizowanej na długość fali 3,5 µm. Pomiary SIMS potwierdziły te obawy. Rysunek 3.4 pokazuje oscylacje intensywności kadmu w warstwach HgCdTe o składzie x > 0.3 osadzanych w standardowych warunkach wzrostu. Obserwuje się niepełną homogenizację par IMP nawet dla warstwy o niższej zawartości kadmu (x = 0.338). Ponieważ dyfuzyjność zależy od składu, jednorodność warstwy o x = 0.46 jest znacznie gorsza niż w przypadku warstwy o x = 0.338.



Rysunek 3.4. Badanie jednorodności składu SIMS dla standardowych warunków wzrostu i w wysokiej temperaturze.

W celu zwiększenia dyfuzji własnej podwyższono temperaturę wzrostu do 370 °C. Jak pokazują wyniki SIMS (Rysunek 3.4 z prawej) wzrost temperatury o 20 °C

nie był wystarczający do homogenizacji warstwy HgCdTe o zawartości kadmu x = 0.462. Zaobserwowano niewielką poprawę jednorodności składu.

Metodą na poprawienie jednorodności warstw HgCdTe hodowanych w temperaturze 350 °C może być skrócenie okresów par IMP i zmniejszenie ciśnienia rtęci. Jednakże wzrost bardzo cienkich par IMP powoduje pogorszenie właściwości materiału w wyniku efektów mieszania i zmniejszenie wynikającej z tego szybkości wzrostu. Z kolei obniżanie ciśnienia par rtęci limitowane jest granicą roztworu bogatego w tellur z diagramu fazowego  $p_{Hg}$ -T.

W kolejnym eksperymencie grubość pary IMP została zmniejszona dwukrotnie (z ~60 nm do ~30 nm). Chociaż intensywność, a także szerokość pików zawartości kadmu na diagramie SIMS jest mniejsza dla cieńszych par IMP, nadal obserwuje się niepełną homogenizację warstwy HgCdTe (Rysunek 3.5 z lewej). Wzrost najcieńszych możliwych par IMP (~20 nm) również nie rozwiązał problemu (Rysunek 3.5 z prawej). Dalsze zmniejszanie grubości pary IMP nie jest w praktyce realizowalne. Efektywność wzrostu cieńszych par IMP, spowodowana częstszym przełączaniem pomiędzy warstwami CdTe i HgTe, byłaby zbyt niska.



Rysunek 3.5. Badanie jednorodności składu SIMS dla warstw wyhodowanych przy użyciu par IMP o grubości około 60 nm, 30 nm i 20 nm.

Ciśnienie rtęci w reaktorze można kontrolować za pomocą temperatury źródła Hg. Jego niższa wartość powoduje większą gęstość luk Hg podczas wzrostu, co zwiększa dyfuzję Cd z obszaru o wyższym *x*. Po raz kolejny nie zaobserwowano znaczącej poprawy jednorodności składu nawet przy temperaturze źródła Hg obniżonej o 40 °C, co odpowiada około 4-krotnemu obniżeniu ciśnienia parcjalnego Hg (Rysunek 3.6).



Rysunek 3.6. Pomiary SIMS jednorodności składu warstw hodowanych przy różnych temperaturach źródła Hg.

## 3.4. Homogenizujące wygrzewanie powzrostowe

Najskuteczniejszym sposobem poprawy jednorodności jest podniesienie temperatury wzrostu do 400-420 °C. Ponieważ interdyfuzyjność w temperaturze 400 °C jest około dwa rzędy wielkości większa w porównaniu do temperatury 350 °C, powinno to wystarczyć do niemal doskonałej homogenizacji materiału absorbera. Jednakże warstwy barierowe o wysokim składzie x, znajdujące się w pobliżu szczytu heterostruktury detektora, mogą w dalszym ciągu nie ujednorodnić się w wystarczającym stopniu, ponieważ są poddawane krótkotrwałemu wyżarzaniu w wysokiej temperaturze. Kolejnym problemem jest konieczność optymalizacji warunków wzrostu i duże zużycie rtęci, której masa w łódeczce kwarcowej w reaktorze jest ograniczona. Lepszym rozwiązaniem byłby wzrost heterostruktury w standardowych warunkach, a następnie wygrzanie jej w temperaturze 400 °C. W warunkach takich dla składu x = 0.35 ze wzoru otrzymujemy wartość współczynnika dyfuzji wzajemnej ~6,4×10–14 cm<sup>2</sup>/s. Oznacza to wzrost charakterystycznej głębokości dyfuzji powyżej 100 nm. Wygrzewanie może zostać przeprowadzone w obniżonym przepływie gazu nośnego (wodoru) i małego przepływu prekursora telluru, w celu wyeliminowania termicznego trawienia warstwy. Rozwiązanie takie ma istotne zalety:

- efektywna homogenizajca w całej objętości heterostruktury;
- brak konieczności zmiany warunków wzrostu, pozwalając zastosować dobrze znane i opanowane parametry;
- możliwość ograniczenia gęstości defektów rozciągłych.

W celu weryfikacji tej koncepcji przeprowadzono wygrzewanie w temperaturze 410 °C warstwy o wysokim składzie x = 0.6. Po wygrzewaniu przez godzinę otrzymano doskonałą jednorodność składu z dokładnością pomiaru SIMS (Rysunek 3.7), potwierdzając skuteczność metody.



Rysunek 3.7. Pomiar SIMS jednorodności składu warstwy niewygrzewanej i wygrzewanej.

## 3.5. Optymalizacja warunków wygrzewania powzrostowego

W celu dobrania optymalnych parametrów wygrzewania powzrostowego wykonano następujący eksperyment.

- 1. Osadzano nieintencjonalnie domieszkowaną warstwę w orientacji (111)B o składzie około x = 0.29, z warstwą CdTe na powierzchni, bez wygrzewania homogenizującego.
- 2. Po procesie warstwa została połamana na cztery kawałki w Glove Box.
- 3. Próbka pierwsza, referencyjna (PR), została poddana standardowej charakteryzacji (pomiar transmisji, pomiar przełomu, pomiar efektu Halla, wytworzenie detektora próbnego i pomiar charakterystyki spektralnej oraz czasu życia nośników).
- 4. Próbka trzecia (P2) została wygrzana w reaktorze w temperaturze 420 °C przez 60 minut i scharakteryzowana.
- 5. Próbka druga (P3) została wygrzana w reaktorze w temperaturze 400 °C przez 30 minut i scharakteryzowana.
- 6. Próbka czwarta (P4) została wygrzana w reaktorze w temperaturze 400 °C przez 10 minut i scharakteryzowana.

Warstwę CdTe zastosowano na powierzchni, aby wyeliminować ewentualny wpływ zmian koncentracji na skutek zmian gęstości wakansów rtęciowych po wygrzewaniu w różnych warunkach. Pełni ona również rolę zabezpieczenia przed dekompozycją materiału przy powierzchni podczas wygrzewania. Zaletą wykorzystania jednej płytki epitaksjalnej do badania warunków wygrzewania jest to, że bezpośrednio zbadany będzie wpływ wygrzewania na kształt charakterystyki spektralnej wytworzonego detektora testowego. W ten sposób eliminujemy niepewność związaną ze zmianami prędkości wzrostu pomiędzy procesami, które mogłyby spowodować różnice w składach warstw. Rysunek 3.8 przedstawia obrazowanie skaningowej mikroskopii elektronowej przełomu próbki referencyjnej. Warstwa (1) to HgCdTe o składzie x = 0.29, warstwa (2) to CdTe zabezpieczające powierzchnię, poniżej widoczny jest bufor CdTe i podłoże GaAs.



Rysunek 3.8. Obrazowanie SEM przełomu próbki referencyjnej warstwy HgCdTe.

Właściwości elektryczne próbek oceniono za pomocą pomiarów efektu Halla w zakresie temperatur od 80 K do 300 K, stosując technikę Van der Pauwa i pole magnetyczne o indukcji 0,542 T. Próbka wygrzewana przez godzinę (P2) w temperaturze 420 °C miała nieoczekiwanie wysoką rezystancję około 20 kΩ/□ w temperaturze 300 K. Na Rysunku 3.9 przedstawiono pomiary efektu Halla próbek P3 i P4 w zakresie temperatury 80—300 K, odniesione do pomiaru próbki PR. Wygrzewanie spowodowało wyraźny spadek koncentracji nośników, czego skutkiem jest wzrost rezystancji powierzchniowej. Co ciekawe, mimo wyraźnego spadku koncentracji nośników, nie

zaobserwowano wyraźnego wzrostu ich ruchliwości. Dopiero w temperaturze 80 K próbka wygrzewana 30 minut (P3) ma ruchliwość o 25% większą od dwóch pozostałych.



Rysunek 3.9. Koncentracja i ruchliwość nośników w temperaturze od 80 K do 300 K oraz czas życia nośników otrzymany na podstawie pomiaru czasu odpowiedzi fotorezystorów testowych.

Z każdej z próbek wykonany został detektor testowy (fotorezystor). Wykonano spektralne pomiary czułości i pomiary czasu życia nośników. Pomiary spektralnej czułości pradowej wykonano przy użyciu spektrofotometru spektroskopu fourierowskiego w podczerwieni (ang. Fourier-Transform Infrared - FTIR) PerkinElmer Spectrum 3. Do wyznaczenia czułości prądowej wykorzystano wzorcowy detektor piroelektryczny. Czas życia nośników mniejszościowych zmierzono metodą zaniku fotoprzewodnictwa przy użyciu impulsowego lasera o długości fali 1,6 µm. Na Rysunku 3.10 przedstawiono zmierzone w temperaturze 230 K czułości prądowe detektorów testowych. Czułość prądowa w piku fotorezystora po wygrzewaniu w 400 °C przez 30 minut (P3) wzrosła 12-krotnie i prawie 9-krotnie po wygrzewaniu przez 10 minut (P4), w porównaniu do próbki referencyjnej. Próbka wygrzewana w temperaturze 420 °C przez 30 minut (P1), najprawdopodobniej na skutek silnego niejednorodnego lateralnie rozdyfundowania bufora i HgCdTe, wykazała znikomą czułość w zakresie średniofalowym. Podobnie jak w przypadku czułości prądowej zaobserwowano wzrost czasu życia nośników dla dwu próbek: P3 i P4 (Rysunek 3.11). Czas życia nośników zmierzony w temperaturze 210 K wzrósł prawie 12-krotnie w przypadku próbki P3 i w przypadku próbki P4, w porównaniu do próbki referencyjnej.



Rysunek 3.10. Charakterystyki spektralne detektorów testowych zmierzone w temperaturze 230 K: wartości bezwzględne oraz znormalizowane do 1 w piku.



Rysunek 3.11. Czas życia nośników w funkcji temperatury, otrzymany na podstawie pomiaru czasu odpowiedzi fotorezystorów testowych.

Pomiary SIMS zostały wykonane w celu zbadania wpływu parametrów wygrzewania na dyfuzję na interfejsie CdTe/HgCdTe (Rysunek 3.12). Zmierzono szerokość interfejsu składu (od x = 0.291 do x = 1) pomiędzy HgCdTe a buforem. Dla próbki referencyjnej otrzymano wartość 246 nm, dla wygrzewanej przez 10 minut (P4) 616 nm, a dla wygrzewanej przez 30 minut (P3) 739 nm. Dane te zostały wykorzystane przy projektowaniu heterostruktur, w których zastosowane było wygrzewanie homogenizujące.



Rysunek 3.12. Pomiar SIMS składu na interfejsie CdTe/HgCdTe dla próbek: referencyjnej, wygrzewanej przez 10 min i wygrzewanej przez 30 minut w temperaturze 400 °C.

Wygrzewanie w temperaturze 400 °C przez 30 minut zostało uznane za optymalne, ponieważ zapewnia homogenizację warstw nawet o wysokim składzie, a rozdyfundowanie interfejsów, choć jest znaczące, to umożliwia otrzymanie złożonych heterostruktur.

Najważniejsze wnioski z eksperymentu to:

- temperatura wygrzewania 400 °C jest wystarczająca do rozdyfundowania składu;
- wygrzewanie w temperaturze 420 °C doprowadziło do silnego rozdyfundowania warstw i nie nadaję się do zastosowania;
- wygrzewanie w temperaturze 400 °C spowodowało bardzo duży wzrost czasu życia nośników w niedomieszkowanej warstwie o składzie x = 0.291;
- skutkiem tego był prawie 9-krotny wzrost czułości fotorezystora testowego po wygrzewaniu przez 10 minut i 12-krotny po wygrzewaniu przez 30 minut;
- przy planowaniu heterostruktury z wygrzewaniem homogenizującym należy uwzględnić rozdyfundowanie na interfejsie;
- wygrzewanie w temperaturze 400 °C przez 30 minut, wydaję się być optymalne dla złożonych heterostruktur;
- w przypadku heterostruktur, w których modyfikacja architektury nie wystarczy do skompensowania efektu rozdyfundowania interfejsów, można użyć krótszego wygrzewania, np. 10 minut.

### 3.6. Analiza wpływu wygrzewania homogenizującego na parametry materiału

Aby ocenić wpływ homogenizacji składu na istotne dla fotodetektorów parametry materiału, osadzono warstwę HgCdTe o składzie x = 0.37, co odpowiada krawędzi absorpcji na poziomie około 3,5 µm w temperaturze osiąganej za pomocą chłodziarek termoelektrycznych. Próbka była domieszkowana nieintencjonalnie. Po wzroście warstwy część próbki poddano wygrzewaniu w ustalonych wcześniej warunkach – przez 30 minut w temperaturze 400 °C, pod ciśnieniem rtęci wynoszącym około 50 mbar, a następnie powoli schłodzono do 150 °C w warunkach bliskich nasyconej parze rtęci. Próbkę wygrzewaną i referencyjną poddano standardowej charakteryzacji. Pomiary SIMS posłużyły do oceny rozdyfundowania pary warstw IMP. Krzywe charakterystyczne odbicia dla skanu  $\Omega$ , uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), zbierano przy użyciu urządzenia PANalytical X'Pert-HRXRD. Szerokość połówkowa refleksu (ang. Full Width at Half Maximum – FWHM) dla płaszczyzny (511) posłużyła do oceny zmian jakości krystalicznej warstwy po procesie wyżarzania. Pomiary efektu Halla technikę Van der Pauwa wykonano w zakresie temperatur od 80 K do 300 K, stosując pole magnetyczne o indukcji 0,542 T. Wykonane zostały detektory testowe w postaci fotorezystorów o długości 1 mm, które zamontowano na podstawkach TO8 z 4 stopniowymi chłodziarkami termoelektrycznymi. Dla detektorów testowych wykonano spektralne pomiary czułości i pomiary czasu życia nośników.

Rysunek 3.13 przedstawia pomiary zwartości kadmu metodą SIMS przed i po wygrzewaniu homogenizującym. Ponownie w próbce niepoddanej wygrzewaniu homogenizującemu zaobserwowano znaczące oscylacje składu, których okres odpowiada grubości par IMP (HgTe/CdTe). W próbce poddanej wygrzewaniu oscylacje sygnału SIMS związane z kadmem zostały wyeliminowane, co potwierdza doskonałą homogenizację warstw IMP podczas wyżarzania w 400 °C przez 30 minut. Zaobserwowano też istotne zmniejszenie szerokości połówkowej piku krzywej dyfrakcyjnej rentgenowskiej, z 307 do 230 sekund kątowych. Relatywnie duża wartość FWHM dla oby próbek wynika prawdopodobnie z obecności warstwy buforowej CdTe oraz interfejsu z gradientem składu.



Rysunek 3.13. Profil wglębny składu molowego SIMS z lewej i skan  $\Omega$  dyfrakcji rentgenowskiej z prawej dla próbki referencyjnej i poddanej wygrzewaniu homogenizującemu [50].

Rysunek 3.14 pokazuje zmierzoną i obliczoną koncentrację nośników Halla. Dla temperatury 80 K zmierzona koncentracja nośników wynosi  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> w próbce referencyjnej i  $1.9 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> w próbce poddanej wygrzewaniu. Przy założeniu jednolitego składu materiału obliczono koncentracje resztkowego tła donorowego, które wynoszą odpowiednio  $6.2 \times 10^{15}$  cm cm<sup>-3</sup> i  $1.9 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Wyniki pokazują znaczącą redukcję domieszkowania tła po procesie wygrzewania homogenizacyjnego. Dla próbki po wygrzewaniu, zmierzone i obliczone koncentracje Halla są w dobrej zgodności, natomiast dla próbek po wzroście występuje duża rozbieżność w zakresie niskich temperatur, wynikająca z nieujęcia w obliczeniach oscylacji składu materiału. W niskiej temperaturze zaobserwowano też wzrost ruchliwości o około 30% po zastosowaniu wygrzewania homogenizującego. Źródłem wysokich koncentracji Halla w próbkach niewygrzewanych mogą być gradienty składu, specyficzne właściwości struktury supersieciowej lub defekty materiału.



Rysunek 3.14. Koncentracja hallowska, z lewej i ruchliwość hallowska próbki poddanej wygrzewaniu homogenizującemu i referencyjnej.

Rysunek 3.15 przedstawia znormalizowane (do 1 V/mm<sup>2</sup>) spektralne czułości prądowe fotorezystorów wykonanych z materiału niewygrzewanego i wygrzewanego. Wygrzewanie prowadzi do dwóch istotnych zmian:

- przesunięcia długofalowej krawędzi absorpcji w kierunku krótszych długości fal (ang. *blue shift*). Jest to prawdopodobnie efektem homogenizacji materiału, która powoduje wzrost szerokości przerwy energetycznej w obszarach bogatych w HgTe w strukturze okresowej otrzymanej metodą IMP.
- znaczącego wzrostu czułości prądowej, przekraczającego więcej niż jeden rząd wielkości.



Rysunek 3.15. Spektralne charakterystyki znormalizowanej czułości prądowej fotorezystorów wykonanych z materiału poddanego wygrzewaniu homogenizującemu i referencyjnej o zawartości molowej kadmu 37%.

Mechanizm transportu ładunku w półprzewodniku określa jego struktura pasmowa, tj. przerwa energetyczna, gęstość stanów (ang. *Density Of States* – DOS), występowanie stanów zlokalizowanych. W jednorodnym materiale krystalicznym transport nośników odbywa się w pasmach (stanach zdelokalizowanych), a mierzona optyczna przerwa energetyczna odpowiada krawędziom ruchliwości nośników. Niejednorodność składu w materiale niewygrzewanym daje potencjał, który może wprowadzać stany zlokalizowane, dla elektronów znajdujące się poniżej (dla dziur powyżej) krawędzi ruchliwości [51], podobnie jak ma to miejsce w półprzewodnikach amorficznych. Transport ładunku jest znacznie ograniczony, w porównaniu do sytuacji, gdy nośniki znajdują się w stanach zdelokalizowanych, gdyż odbywa się na zasadzie mechanizm przeskoku, tzw. *"hoppingu"*. Mierzona optyczna przerwa energetyczna jest węższa (Rysunek 3.16), co może tłumaczyć efekt *blue shiftu* w próbce poddanej wygrzewaniu homogenizującemu.



Rysunek 3.16. Schemat krawędzi pasm (EC to krawędź pasma przewodnictwa, a EV to krawędź pasma walencyjnego) i krawędzi ruchliwości w półprzewodniku, w którym występują stany zlokalizowane.

Wzrostu czułości prądowej wynika ze zwiększenia iloczynu ruchliwości elektronów ( $\mu_e$ ) i czasu życia nośników mniejszościowych ( $\tau$ ) w materiale. Homogenizacja najprawdopodobniej zwiększa zarówno  $\mu_e$ , jak i  $\tau$ , czego skutkiem jest większe wzmocnienie fotoelektryczne

$$g = \frac{\mu_e \tau V}{L^2},\tag{3.4}$$

gdzie L to długość fotorezytora, a V to napięcie zasilania.

Rysunek 3.17 przedstawia eksperymentalną zależność czasu życia nośników mniejszościowych od temperatury. Zmiana czasu życia w funkcji temperatury jest charakterystyczna dla każdego z mechanizmów rekombinacji: promienistego, Augera i SRH. Porównanie wyników eksperymentalnych z modelami teoretycznymi pozwala na identyfikację dominujących mechanizmów rekombinacji w różnych zakresach temperatury, co jest kluczowe dla zrozumienia ograniczeń parametrów detektorów i optymalizacji ich działania.



Rysunek 3.17. Czas życia nośników w funkcji temperatury dla próbki poddanej wygrzewaniu homogenizującemu i referencyjnej o zawartości molowej kadmu 37%.

W półprzewodnikach typu n, całkowity czas życia nośników mniejszościowych opisuje zależność

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{A1}} + \frac{1}{\tau_{SRH}},\tag{3.5}$$

gdzie  $\tau_R$  to promienisty czas życia nośników,  $\tau_{AI}$  to czas życia nośników mniejszościowych związany z mechanizmem Augera 1, a  $\tau_{SRH}$  to czas życia nośników mniejszościowych związany z mechanizmem SRH.

Rekombinacja promienista (radiacyjna) jest opisana równaniem van Roosbroecka i Shockleya

$$\tau_R = \frac{1}{B(n_0 + p_0)},\tag{3.6}$$

gdzie  $n_0$  i  $p_0$  to równowagowe koncentracje elektronów i dziur, a *B* to współczynnik rekombinacji radiacyjnej

$$B = 5.8 \cdot 10^{-13} \varepsilon_{\infty}^{1/2} \left( \frac{m_0}{m_e^* + m_{hh}^*} \right)^{3/2} \left( 1 + \frac{m_0}{m_e^*} + \frac{m_0}{m_{hh}^*} \right) \left( \frac{300}{T} \right)^{3/2} E_g^2, \tag{3.7}$$

zależny od szerokości przerwy energetycznej  $E_g$ , temperatury *T*, mas efektywnych elektronów m<sub>e</sub><sup>\*</sup> i dziur m<sub>hh</sub><sup>\*</sup> oraz przenikalności elektrycznej materiału  $\varepsilon_{\infty}$ .

Spośród wszystkich mechanizmów Augera, dominującym w materiale typu n jest mechanizm Augera 1 jest, który jest wynikiem oddziaływania dwóch elektronów i jednej dziury. Czas życia dla rekombinacji Augera 1 wyrażany jest jako

$$\tau_{A1} = \frac{2\tau_{Ai1}n_i^2}{n_0(n_0 + p_0)},\tag{3.8}$$

71

gdzie  $z\tau_{Ail}$  to czas życia Augera 1 dla materiału samoistnego [52]

$$\tau_{Ai1} = 3.8 \cdot 10^{-18} \varepsilon^2 (1+\mu)^{1/2} (1+2\mu) \left(\frac{m_0}{m_e^*}\right) \exp\left(\frac{-e(1+2\mu)E_g}{(1+\mu)k_BT}\right) |FF|^{-2} \left(\frac{k_BT}{eE_g}\right)^{-3/2},$$
(3.9)

gdzie  $\varepsilon$  to statyczna stała dielektryczna, *e* ładunek elektronu,  $\mu$  to stosunek mas efektywnych  $m_e^*/m_{hh}^*$ , a *FF* to całka przekrycia funkcji Blocha.

Rekombinacja SRH wynika z obecności defektów wewnątrz przerwy energetycznej. Czas życia nośników dla pojedynczego poziomu defektowego opisuje równanie

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1) + \tau_{n0}(p_0 + p_1)}{n_0 + p_0},\tag{3.10}$$

gdzie

$$n_1 = N_c \exp\left[\frac{(E_T - E_c)}{k_B T}\right],\tag{3.11}$$

$$p_1 = N_v \exp\left[\frac{-(E_T - E_v)}{k_B T}\right],\tag{3.12}$$

 $\tau_{n0}$  i  $\tau_{p0}$  to stałe przechwytywania dla elektronów i dziur, a  $n_1$  i  $p_1$  zależą od energii poziomu energetycznego pułapek  $E_T$  względem pasm przewodnictwa  $E_c$  i walencyjnego  $E_v$ .  $N_c$  i  $N_v$  to gęstość stanów odpowiednio w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym.

Optymalny proces przejścia termicznego, czyli najkrótszy czas życia SRH, zachodzi przez defekty zlokalizowane w pobliżu poziomu samoistnego  $E_i$  w przerwie energetycznej półprzewodnika. W takiej sytuacji  $n_1 = p_1 = n_i$ . Zakładając takie same stałe przechwytywania dla elektronów i dziur  $\tau_{p0} = \tau_{n0}$ , równanie na czas życia SRH w półprzewodniku typu n przyjmuje postać

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + 2n_i)}{n_0}.$$
(3.13)

W niskich temperaturach, gdzie  $n_0 > n_i$ , czas życia SRH wynosi  $\tau_{SRH} = \tau_{p0}$ . W wysokich temperaturach, gdy  $n_0 = p_0 = n_i$ , czas życia SRH wynosi  $\tau_{SRH} = 2\tau_{p0}$  i jest niemal niezależny od temperatury.

Czas życia SRH może być znacznie większy, gdy poziom energetyczny defektu  $E_T$  nie pokrywa się z poziomem samoistnym  $E_i$ . Na przykład w przypadku naładowanych
defektów akceptorowych w półprzewodniku typu n. Wtedy  $\tau_{p0} \ll \tau_{n0}$ , a czas życia SRH można wyrazić jako

$$\tau_{SRH} \approx \tau_{n0} \exp\left[\frac{-(E_T - E_v)}{k_B T}\right].$$
(3.14)

Jak wynika z Rysunku 3.17, w przypadku próbki niewygrzewanej, na czas życia nośników mniejszościowych wpływają wszystkie trzy mechanizmy rekombinacji: promienisty, Augera 1 oraz SRH. Rozbieżności w zakresie niskich temperatur między wynikami teoretycznymi a eksperymentalnymi mogą wynikać z tych samych powodów, z których otrzymano rozbieżności dla koncentracji elektronów (Rysunek 3.15). Należy podkreślić, że analiza teoretyczna zakłada jednorodność materiału, co może być niewystarczające w przypadku próbki z resztkowymi niejednorodnościami składu. Rekombinacja Augera 1 jest silnie zależna od koncentracji elektronów, dlatego w przypadku próbki wygrzewanej oczekuje się jej częściowego tłumienia, które wynika z obniżenia domieszkowanie tła. Wzrost czasu życia nośników mniejszościowych w wyniku homogenizacji składu (Rysunek 3.17) wynika nie tylko ze zwiększenia czasu życia Augera 1, lecz przede wszystkim z istotnego wzrostu czasu życia wynikającego z mechanizmu SRH. Po wygrzewaniu wartość  $\tau_{p0}$  wzrosła z 5 µs do 30 µs.

Należy zauważyć, że czas życia SRH obliczony przy pomocy równania (3.13) jest ważny jedynie dla neutralnych defektów, gdzie  $\tau_{p0} = \tau_{n0}$ . Na podstawie Rysunku 3.17 (z prawej) widać jednak, że takie podejście prowadzi do zaniżenia czasu życia nośników mniejszościowych w temperaturach powyżej 200 K. Dobre dopasowanie całkowitego czasu życia nośników uzyskano przy założeniu, że w zakresie powyżej 200 K czas życia SRH zależy od temperatury. Zgodnie z równaniem (3.14), dla silnie naładowanych defektów akceptorowych w półprzewodniku typu n,  $\tau_{n0} >> \tau_{p0}$  i wynosi 200 µs, a efektywny poziom położenia pułapki energetycznej leży około 81 meV powyżej krawędzi pasma walencyjnego. W półprzewodniku typu n czas życia SRH wykazuje silną zależność od temperatury w przypadku obecności silnie naładowanych defektów akceptorowych.

Najważniejsze wnioski z przeprowadzonego eksperymentu to:

- wygrzewanie homogenizujące skutkuje obniżeniem koncentracji resztkowego donorowego domieszkowania tła;
- efektem tego jest dłuższy czas życia nośników mniejszościowych związany z rekombinacją Augera 1;

- wygrzewanie homogenizujące modyfikuje strukturę defektową materiału znacząco zwiększając czas życia nośników mniejszościowych związanych z rekombinacją SRH;
- zaobserwowano również wzrost ruchliwości elektronów w temperaturach poniżej 150 K.

#### 3.7. Badania magnetotransportu

Podstawowe pomiary efektu Halla, przeprowadzone metodą Van der Pauwa przy stałej wartości indukcji pola magnetycznego i zmiennej temperaturze w zakresie od 80 K do 300 K, dostarczają informacji o uśrednionej wartości ruchliwości nośników. Bardziej zaawansowana charakterystyka magnetotransportu została wykonana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk (IF PAN). Rezultaty badań zostały opisane w artykule [53].

Pomiary zrealizowano z użyciem kriostatu DynaCool firmy Quantum Design (ang. *Physical Property Measurement System*® – PPMS), który umożliwia uzyskanie pola magnetycznego o wartości do 9 T oraz temperatur aż do 2 K. Zgodnie z danymi producenta, stabilność temperatury w zakresie prezentowanych eksperymentów wynosi 0,02%, a dokładność ustawienia pola magnetycznego jest na poziomie 0,016 mT. Taka precyzja pomiarów pozwala na dokładne badanie właściwości magnetotransportowych próbek.

Próbki zostały wykonane z wykorzystaniem wzoru fotolitograficznego, w celu minimalizacji ryzyka błędnej interpretacji wyników w porównaniu z próbkami przygotowywanymi ręcznie. W eksperymencie zastosowano geometrię krzyża greckiego w metodzie Van der Pauwa, co pozwala na dokładne pomiary właściwości elektrycznych. Rozmiar całkowity wzoru litograficznego został dostosowany do wielkości podstawki pomiarowej, wynoszącej w obu przypadkach 4 × 4 mm<sup>2</sup> (Rysunek 3.18).



Rysunek 3.18. Zdjęcie próbek zamontowanych w uchwycie pomiarowym.

Pierwszym etapem charakteryzacji próbek była ponowna analiza ich właściwości w trybie stałej wartości indukcji magnetycznej w funkcji temperatury. Procedura ta polegała na zadaniu stałej wartości indukcji pola magnetycznego *B* i przeprowadzeniu pomiarów oporu elektrycznego w dwóch wyróżnionych kierunkach:  $R_{xx}$  – wzdłużnym (odpowiadającym rezystancji warstwowej) oraz  $R_{xy}$  – poprzecznym (związanym z efektem Halla), w funkcji liniowo zmieniającej się temperatury w kriostacie.

Pierwsza seria pomiarów dla obu próbek została przeprowadzona przy B = 0,5 T, w zakresie temperatur od 2 K do 300 K, zgodnie z ustaloną procedurą: w kierunku pola +B wykonywano chłodzenie, natomiast w kierunku –B ogrzewanie. Podczas całego cyklu chłodzenia i ogrzewania monitorowano wartości  $R_{xx}$  oraz  $R_{xy}$ . Wyniki pomiarów dla próbki niewygrzewanej przedstawiono na Rysunku 3.19. Dane pomiarowe zarówno dla  $R_{xx}$ , jak i  $R_{xy}$ , wykazują liniowy przebieg w zakresie temperatur od 50 K do 300 K. Taka zależność wskazuje na brak zmian w dominującym mechanizmie transportu nośników ładunku w tym zakresie temperatur.



Rysunek 3.19. Wartości Rxx i Rxy w funkcji temperatury dla próbki referencyjnej o zawartości molowej kadmu 37%.

Dla próbki poddanej wygrzewaniu homogenizującemu pomiar przeprowadzono tą samą metodyką. W tym przypadku, w temperaturze poniżej 180 K, zaobserwowano przebieg wartości  $R_{xx}$  oraz  $R_{xy}$ , który jest trudny do wyjaśnienia (Rysunek 3.20). W celu potwierdzenia wyników pomiar wykonano dwukrotnie i uzyskano taki sam przebieg temperaturowy dla obu rezystancji. Dalszą analizę skoncentrowano na zakresie temperatur powyżej 180 K, co odpowiada temperaturom osiąganym przez chłodziarki termoelektryczne. Detektory z takim rodzajem chłodzenia stanowią przedmiot badań w niniejszej rozprawie, co uzasadnia wybór tego zakresu temperatur do szczegółowej analizy.



Rysunek 3.20. Wartości Rxx i Rxy w funkcji temperatury dla próbki poddanej wygrzewaniu homogenizującemu o zawartości molowej kadmu 37%.

Przeprowadzono serię pomiarów efektu Halla, mającą na celu odseparowanie poszczególnych kanałów składowych całkowitej przewodności elektrycznej próbek.

Zastosowano tryb pomiarowy, który polegał na rejestrowaniu wartości  $R_{xx}$  i  $R_{xy}$  w funkcji indukcji pola magnetycznego *B* przy wybranych, stabilizowanych wartościach temperatury. Do analizy wybrano cztery punkty temperatury z zakresu HOT: 180 K, 200 K, 220 K i 240 K. Dostępny zakres indukcji pola magnetycznego wynosił od 0 do 9 T. Rysunek 3.21 przedstawia zestawienie składowych tensora przewodności  $\sigma_{xx}(B)$ oraz  $\sigma_{xy}(B)$  dla czterech temperatur z zakresu pomiarowego. Oba wykresy wykazują podobny kształt, choć przyjmują różne wartości. W przypadku próbki poddanej wygrzewaniu zaobserwowano niewielkie przesunięcia ekstremów funkcji  $\sigma_{xy}(B)$  i  $\sigma_{xy}(B)$ w kierunku wyższych wartości *B*. Znak funkcji  $\sigma_{xy}(B)$  we wszystkich zmierzonych punktach wskazuje, że dominującymi kanałami przewodności są nośniki ładunku typu elektronowego. Obecność kanałów typu dziurowego uwidacznia się dla wyższych wartościach pól *B*, poprzez zmniejszanie wartości bezwzględnej  $\sigma_{xy}$ . Wśród nośników o niewielkich ruchliwościach istotną część mogą stanowić kanały typu dziurowego.



Rysunek 3.21. Składowe tensora przewodności  $\sigma_{xx}$  oraz  $\sigma_{xy}$  w funkcji indukcji pola magnetycznego zmierzone dla próbki referencyjnej i próbki poddanej wygrzewaniu homogenizującemu.

Przeprowadzono analizę widm ruchliwości (ang. *Mobility Spectrum Analysis* – MSA) [54, 55], dzięki której zidentyfikowano pięć kanałów przewodnictwa w obu próbkach (Rysunek 3.22): trzy typu elektronowego (zakres wartości ruchliwości  $\mu < 0$ ) oraz dwa typu dziurowego (zakres wartości  $\mu > 0$ ), we wszystkich wybranych temperaturach. Wykresy wskazują, że większość obwiedni związanych z próbką wygrzewaną charakteryzuje się wyższymi wartościami ruchliwości. Zauważono również istotne zmiany powierzchni pod obwiedniami pików, które są proporcjonalne do koncentracji nośników w danym kanale przewodnictwa. Trzecia istotna obserwacja





Rysunek 3.22. Widma ruchliwości zmierzone dla próbki referencyjnej i próbki poddanej wygrzewaniu homogenizującemu.

Rysunek 3.23 przedstawia udział wyróżnionych kanałów przewodzenia w całkowitej przewodności dla obu próbek w badanym zakresie temperatur, natomiast na Rysunek 3.24 zobrazowano względny udział tych kanałów. Analiza wskazuje, że w zakresie temperatur HOT przewodnictwo obu próbek jest w około 80% zdeterminowane przez pierwszy kanał elektronowy oraz w ponad 10% przez drugi kanał, również elektronowy. Pozostałe kanały, nawet po procesie wygrzewania, nie wykazują znaczących zmian swojego procentowego udziału w całkowitej przewodności. Źródła pochodzenia każdego z tych kanałów przewodnictwa nie zostały jeszcze jednoznacznie określone i będą przedmiotem dalszych badań.



Rysunek 3.23. Przewodność kanałów.



Rysunek 3.24. Przewodność kanałów względna.

Wnioski z badań magnetotransportu:

- wyróżniono 5 kanałów przewodnictwa w zakresie temperatur HOT;
- trzy z nich to kanały przewodnictwa elektronowego, dwa przewodnictwa dziurowego;
- dominujący udział w transporcie mają dwa kanały elektronowe, przy czym pierwszy z nich E1 stanowi około 80% całkowitej przewodności obu próbek;
- kanał E1 jest związany z elektronami w paśmie przewodnictwa;
- kanał E2 stanowiący kilkanaście procent całkowitej przewodności jest prawdopodobnie związany z pasmem donorów;
- specyfika wielokanałowego transportu nośników ładunku dla zakresu HOT nie zmienia się jakościowo pomiędzy próbką wygrzewaną i referencyjną;
- próbka wygrzewana charakteryzuje się niemal 3-krotnie wyższą rezystancją od próbki referencyjnej;

 jest to efekt niższej koncentracji przy jednocześnie wyższej ruchliwości nośników.

#### 3.8. Badania fotoluminescencji

Fotoluminescencja (ang. *photoluminescence* – PL) jest jedną z najważniejszych metod charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych, szczególnie tych wykorzystywanych w zastosowaniach optoelektronicznych [56]. Stanowi narzędzie rutynowej kontroli procesów wzrostu oraz selekcji płytek epitaksjalnych, np. wykonanych z materiałów z grupy III-V. Metoda ta pozwala na precyzyjne wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej oraz umożliwia pośredni pomiar czasu życia nośników. Dodatkowo dostarcza informacji o jakości badanego materiału, w tym umożliwia obserwację poziomów energetycznych znajdujących się w paśmie zabronionym. W niniejszej pracy pomiary fotoluminescencji zostały wykorzystane do analizy wpływu powzrostowego wygrzewania homogenizującego na właściwości absorbera typu p w heterostrukturze fotodiody N<sup>+</sup>/p/P/<sup>+</sup>/n<sup>+</sup> (Rysunek 3.25)

Widma fotoluminescencji mierzono z wykorzystaniem spektroskopu FTIR Vertex 70V firmy Bruker z przystawką do fotoluminescencji. Pomiar wykonano w trybie *stepscan* ze wzmacniaczem typu *lock-in*. Jako detektor zastosowano chłodzoną ciekłym azotem fotodiodę HgCdTe z długofalową granicą czułości do 25 µm, a jako źródło wzbudzenia zastosowano diodę laserową emitującą promieniowanie o długości fali 640 nm modulowaną z częstotliwością 10 kHz. W celu wykonania badań zależnych od temperatury próbki umieszczono w kriostacie helowym o obiegu zamkniętym, który umożliwia prowadzenie pomiar w szerokim zakresie temperatur od 18 K do 300 K. Próbka oraz czujnik temperatury zamontowane były na zimnym palcu kriostatu.



Rysunek 3.25. Schemat architektury fotodiody z lewej i schemat układu do pomiaru fotoluminescencji z prawej.

Przy oświetlaniu od strony warstwy epitaksjalnej, wąskoprzerwowa zdegenerowana warstwa podkontaktowa n<sup>+</sup> silnie absorbuje zarówno promieniowanie pobudzające (640 nm) jak i promieniowanie emitowane (na skutek pobudzenia). Ze względu na wysoką koncentrację w warstwie tej nad rekombinacją promienistą dominuje rekombinacja Augera, nawet w niskich temperaturach. By zbadać widmo fotoluminescencji absorbera przed pomiarem wykonano trawienie w roztworze wodny bromu w bromowodorze (Br:HBr) warstw znajdujących się powyżej absorbera. Tak przygotowana próbka pozwoliła na uzyskanie sygnału wyłącznie z absorbera.

Próbki do badań zostały przygotowane z dwóch heterostruktur fotodiod: jedna z nich została poddana pozrostowemu wygrzewaniu homogenizującemu, natomiast druga pozostała niewygrzewana. Widma fotoluminescencji (PL) uzyskane w temperaturze pokojowej porównano z charakterystykami spektralnymi fotodiod wykonanych z tych heterostruktur (Rysunek 3.26). W wysokich temperaturach piki widma PL mają zazwyczaj asymetryczny kształt, co przypisuje się emisji wynikającej z rekombinacji swobodnych elektronów z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego. Lewa strona piku (niskoenergetyczna) jest determinowana przez gęstość stanów, natomiast prawa strona (wysokoenergetyczna) wynika z rozkładu Fermiego-Diraca (FD) [57]. Poszerzenie piku w widmie może być również spowodowane obecnością poziomów energetycznych zlokalizowanych w pobliżu pasma przewodnictwa lub walencyjnego.



Rysunek 3.26. Widmo fotoluminescencji absorbera i znormalizowana spektralna czułość prądowa fotodiod z materiału referencyjnego i poddanego wygrzewaniu homogenizującemu.

Podobnie jak w przypadku absorpcji, zanik widma dla energii niższych od szerokości przerwy energetycznej opisuje ogon Urbacha. Dla energii emitowanego promieniowania większej od energii granicznej  $E_c$  intensywność (kształt) opisuje wzór

$$I_{PL}(E) = C \left( E - E_g \right)^{1/2} \cdot \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_g}{k_B T}\right) \right]^{-1}, E > E_c$$
(3.15)

Dla energii mniejszych od energii granicznej

$$I_{PL}(E) = CK \exp\left[\frac{2\sigma_1}{k_B T}(E - E_{cr})\right] \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_g}{k_B T}\right)\right]^{-1}, E \le E_c$$
(3.16)

gdzie *C* to współczynnik skalowania, parametr *K* ma na celu zapewnienie płynnego przejście między funkcjami (3.15) i (3.16),  $\sigma_1$  opisuje nachylenie ogona Urbacha. Wartości  $E_c$ , *C*, *K*,  $\sigma_1$  są dobierane empirycznie przez dopasowanie do wyników eksperymentalnych. Ciągłość i gładkość funkcji podanych równaniami (3.15) i (3.16) są zapewnione, gdy  $E_c = E_g + k_B T/2\sigma_1$  oraz  $K = (k_B T/2\sigma_1)^{1/2}$ .

Stosując powyższe dopasowanie wyznaczono szerokość przerwy energetycznej w próbkach. Dla próbki poddanej wygrzewaniu homogenizującemu, wartość  $E_g$  wyznaczona na podstawie dopasowania równaniem (3.15) wynosi 350 meV, co odpowiada długości fali 3,54 µm. Z widma PL próbki niewygrzewanej otrzymano szerokość przerwy energetycznej 330 meV, co odpowiada długości fali 3,76 µm. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje na podstawie spektralnych charakterystyk czułości, że wygrzewanie homogenizujące skutkuje poszerzeniem przerwy energetycznej.

Widma PL obu próbek zostały zmierzone w temperaturach od 17 K do 300 K (Rysunek 3.27). Dla obu próbek zaobserwowano całkowite przesunięcie energii wynoszące około 50 meV, co odpowiada zmianie szerokości przerwy energetycznej wraz z temperaturą zgodnie z równaniem (1.1) [9]. W zakresie temperatur od 90 K do 300 K

widoczny jest jeden asymetryczny pik, który można aproksymować równaniami (3.15) i (3.16).



Rysunek 3.27. Widma fotoluminescencji absorbera fotodiody z materiału referencyjnego i poddanego wygrzewaniu homogenizującemu w temperaturach od 17 K do 300 K.

W wysokich temperaturach szerokość połówkowa pików FWHM dla obu próbek pozostaje zbliżona, co wskazuje na dominację przejść pasmo-pasmo. Natomiast w niskich temperaturach obecność dodatkowych przejść związanych ze stanami zlokalizowanymi w przerwie energetycznej (np. stanami domieszkowymi lub defektowymi), które mogą być łatwiej termalizowane niż stany w pasmach, prowadzi do wyraźnego poszerzenia pików. W efekcie, w niskich temperaturach różnica szerokości połówkowej ( $\Delta$ FWHM) między próbką referencyjną a próbką poddaną wygrzewaniu wynosi 6 meV (Rysunek 3.28).



Rysunek 3.28. FWHM piku PL absorbera fotodiody z materiału referencyjnego i poddanego wygrzewaniu homogenizującemu w temperaturach od 17 K do 300 K.

W niższych temperaturach pojawiają się dodatkowe przejścia optyczne o energiach niższych od szerokości przerwy energetycznej. W przypadku próbki referencyjnej (niewygrzewanej) piki jest superpozycją trzech przejść. Pojawiają się zatem oprócz przejścia bezpośredniego z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego, oznaczonego jako składowa A, dwa dodatkowe przejścia oznaczone jako składowe B i C. W próbce poddanej wygrzewaniu po wzrostowemu nie zaobserwowano składowej C o najniższej energii.

W obu próbkach energia składowej A w całym zakresie temperatury zgadza się z zależnością (1.1). W próbce referencyjnej wyznaczono przejścia wewnątrz przerwy energetycznej (składowe B i C), o energiach przejścia odpowiednio 10 meV oraz 22 meV poniżej  $E_g$ . Są one najprawdopodobniej związane z przejściem elektronów z pasma przewodnictwa na poziomy akceptorowe – płytszy utworzony przez domieszkę As (pik B) i głębszy związany z wakansem Hg (pik C) lub stanami zlokalizowanymi wynikającymi z fluktuacji składu. W próbce wygrzewanej znika przejście związane z pikiem C, pozostaje pik B o energii przejścia około 8 meV poniżej  $E_g$  (Rysunek 3.29).



Rysunek 3.29. Energie przejść w funkcji temperatury dla absorbera fotodiody z materiału referencyjnego i poddanego wygrzewaniu homogenizującemu w funkcji temperatury.

Analiza ta pokrywa się z obserwacjami wcześniej opisanego eksperymentu pomiaru czasu życia nośników mniejszościowych. Zaobserwowane zwiększenie stałej czasowej dla rekombinacji SRH po zastosowaniu wygrzewania homogenizującego, można korelować z wyeliminowaniem (lub znacznym ograniczeniem koncentracji) poziomu pułapkowego, któremu tutaj przypisano składową C piku PL. Wnioski z badań fotoluminescencji:

- zaobserwowano istotne różnice widm fotoluminescencji pochodzących z absorbera (typu p) fotodiody po zastosowaniu po wzrostowego wygrzewania homogenizującego;
- w niskich temperaturach zaobserwowano zmniejszenie szerokości połówkowej piku PL po zastosowaniu po zastosowaniu po wzrostowego wygrzewania homogenizującego;
- zmianę tą przypisuje się brakowi, w porównaniu do próbki niewygrzewanej przejścia o energii mniejszej od szerokości przerwy energetycznej o 22 meV;
- w obu próbkach zaobserwowano przejście o energii około 10 meV mniejszej od szerokości przerwy, które przypisuje się najprawdopodobniej przejściu elektronu z pasma przewodnictwa do poziomu akceptorowego utworzonego przez arsen.

# Wpływ ulepszonego wygrzewania homogenizującego na parametry fotodiod z heterostruktur HgCdTe

# 4.1. Architektura fotodiody

Typowa heterostruktura N<sup>+</sup>/p/P/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup> wykorzystywana do produkcji fotodiod na zakres średniej podczerwieni w VIGO Photonics została opisana w pracy [31]. Rysunek.4.1 przedstawia profil wgłębny składu molowego i koncentracji atomów domieszek heterostruktury. Absorber w tej architekturze zawiera około 32% kadmu, co odpowiada krawędzi absorpcji 4 µm detektora działającego w temperaturze 230 K. Profil wgłębny ujawnia rozdyfundowania składu molowego oraz koncentracji domieszek na styku kolejnych warstw heterostruktury. Efekt ten wynika przede wszystkim z procesów dyfuzji (dotyczy domieszek) oraz interdyfuzji (dotyczy zmiany stosunku kadmu do rtęci). Mieszanie się gazów podczas przełączania źródeł domieszkowania oraz tzw. pamięć tła domieszkowego zostały znacząco zredukowane dzięki wieloletniemu rozwojowi technologii MOCVD.

Proces wzrostu, a zwłaszcza przejścia pomiędzy poszczególnymi warstwami, został zoptymalizowany w celu uzyskania pożądanych gradientów składu molowego oraz koncentracji domieszek, co zostało zilustrowane na Rysunek.4.1.



Rysunek.4.1. Pomiar SIMS heterostruktury fotodiody N+/p/P/P+/n+z absorberem zawierającym 32% kadmu, przedstawiający profil wgłębny składu molowego i koncentracji atomów domieszek arsenu i jodu.

Warstwa N<sup>+</sup> pełni potrójną rolę. Jest kontaktem dla elektronów, barierą dla dziur i oknem dla promieniowania docierającego do absorbera od strony podłoża. Zmieniając jej skład molowy (szerokość przerwy), można modyfikować krótkofalową granicę czułości. Jej grubość to zwykle około 10  $\mu$ m, zastępując tym samy gruby bufor CdTe, w celu wygubienia dyslokacji wynikających z dużego niedopasowania sieci warstwy do podłoża GaAs. Gruba warstwa kontaktowa ułatwia też trawienie mokre struktur detekcyjnych.

Skład absorbera i jego grubość determinują długofalową krawędź absorpcji *cut- off.* Domieszkowanie absorbera dobiera się do jego składu (długości fali) i temperatury pracy detektora tak, by otrzymać jak najniższą generację termiczną. W prawidłowo wykonanej fotodiodzie prąd ciemny determinuje generacja termiczna w absorberze. W przypadku fotodiod na zakres średniej podczerwieni, pracujących przy chłodzeniu termoelektrycznym do 195 K to 230 K, stosuje się słabe domieszkowanie na typ p rzędu 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>.

Szerokoprzerwowa bariera dla elektronów P<sup>+</sup> wymaga relatywnie silnego domieszkowania akceptorowego. Ze względu na dyfuzję arsenu w trakcie wzrostu, pomiędzy warstwą absorbera p i bariery P<sup>+</sup> osadza się warstwę przejściową P. Jej skład molowy i domieszkowanie są większe niż w absorberze i mniejsze niż w absorberze. Dobiera się je tak by jak największa części obszaru zubożonego znajdowała się w materiale o szerokiej przerwie tak, by pole elektryczne złącza znajdowało się tylko w małej części absorbera. Ma to na celu ograniczenia tunelowania pasmo-pasmo i tunelowania przez stany pułapkowe w obszarze złącza. Co ważne brak pola elektrycznego w absorberze ogranicza szum GR.

Wykonanie dobrego kontaktu metalicznego do szerokoprzerwowej warstwy typu p jest dość trudne, dlatego w VIGO zastosowano dodatkową wąskoprzerowową warstwę o silnym domieszkowaniu donorowym n<sup>+</sup>. Jest on połączona z warstwą P<sup>+</sup> złączem tunelowym, które uzyskuje się przez gwałtowne zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej (składu molowego) pomiędzy warstwami P<sup>+</sup> i n<sup>+</sup>.

Opisaną heterostrukturę wykorzystuje się do wytwarzania struktur detekcyjnych w postaci mesy oświetlanej od strony podłoża GaAs. Kontakt metaliczny na warstwie n<sup>+</sup> jest zwierciadłem dla promieniowania, dzięki czemu uzyskuje się jego dwukrotne przejście przez absorber. Warstwa n<sup>+</sup>, choć silnie absorbująca jest na tyle cienka, że nie wpływa znacząco na zbierany sygnał optyczny. Podwójne przejście promieniowania umożliwia dwukrotne zmniejszenie grubości absorbera bez utraty czułości prądowej,

w porównaniu do detektora z pojedynczym przejściem promieniowania. Mniejsza grubość absorbera skutkuje mniejszym prądem ciemny, ponieważ jego generacja zachodzi w mniejszej objętości materiału.

Zmodyfikowanie heterostruktury z Rysunku 4.1 do zastosowania w fotodiodzie optymalizowanej pod detekcyjność promieniowania o długości fali 3,5  $\mu$ m polega przede wszystkim na zwiększeniu składu molowego kadmu w absorberze do 35–36%, w zależności od temperatury pracy detektora. Najlepsze przyrządy uzyskano przy domieszkowaniu akceptorowym nieco większym od domieszkowania tła donorowego tj. od 3×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> do 5×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. Taka zmiana pociąga za sobą drobne modyfikacje w składzie i domieszkowaniu warstwy przejściowej P.

Istotnym zastosowaniem fotodiod w tym zakresie spektralnym są fotodiody lawinowe. Artykuł [58] porównuje na podstawie symulacji numerycznych heterostrukturę N<sup>+</sup>/p/P/P<sup>+</sup> z heterostrukturą N<sup>+</sup>/v/p/P/P<sup>+</sup>. Chociaż artykuł koncentruje się na konstrukcji fotodiody lawinowej HgCdTe o długofalowej krawędzi absorpcji przy 8 μm, przedstawione wnioski mają również zastosowanie do fotodiod działających w krótszych zakresach fal. Słabo domieszkowana donorowa warstwa v, znajdująca się między warstwą N<sup>+</sup> a absorberem p, pełni w założeniu artykułu rolę obszaru powielania lawinowego. Symulacje numeryczne wykazały, że w przypadku fotodiody N<sup>+</sup>/p/P/P<sup>+</sup> optymalizowanej do detekcji promieniowania o długości fali 8 μm, już w temperaturze 230 K prąd ciemny jest zdominowany przez tunelowanie, nawet przy niskim napięciu polaryzacji zaporowej. Wprowadzenie dodatkowej warstwy v w heterostrukturze znacząco ogranicza ten efekt, redukując intensywność prądów tunelowych (Rysunek 4.2).



Rysunek 4.2. Charakterystyka prądowo- napięciowa fotodiod  $N^+/p/P/P^+$  i  $N^+/v/p/P/P^+$  o długofalowej krawędzi absorpcji przy 8 µm w temperaturze 230 K na podstawie symulacji numerycznych [58].

W fotodiodzie typu N<sup>+</sup>/v/p/P<sup>+</sup> pole elektryczne jest bardziej równomiernie rozłożone w obszarze v, co skutkuje łagodniejszym nachyleniem pasm energetycznych. W przypadku fotodiody N<sup>+</sup>/p/P<sup>+</sup> nachylenie pasm jest bardziej strome, co może sprzyjać występowaniu prądów tunelowych (Rysunek 4.3).



Rysunek 4.3. Obliczona struktura pasmowa fotodiody HgCdTe typu  $N^+/v/p/P^+$  (z lewej) oraz  $N^+/p/P^+$  (z prawej). Obliczenia przeprowadzono dla temperatury 230 K bez zasilania oraz przy zasilaniu zaporowy -0.5 V. Ec oznacza krawędź pasma przewodnictwa, Ev oznacza krawędź pasma walencyjnego.

Wnioski te były motywacją do optymalizacji warstwy przejściowej pomiędzy warstwą kontaktową N<sup>+</sup> i absorberem p w fotodiodach optymalizowanych na zakres promieniowania do 3,5 µm.

#### 4.2. Orientacja wzrostu

Domyślnie stosowaną w VIGO orientacją wzrostu heterostruktur do zastosowania w detektorach fotowoltaicznych jest orientacja (111)B. Choć uzyskiwana koncentracja resztkowego domieszkowania tła jest wyższa niż w orientacji (100), to brak występowania wzgórków wzrostu (*hillocks*) skutkuje znacząco wyższym uzyskiem produkcyjnym. Każdy defekt typu *hillock* w obszarze aktywnym fotodiody powoduje jej zwarcie. W przypadku grubych heterostruktur, wysokości *hillocków* wynoszą nawet 20 µm. Tak duże defekty uniemożliwiają zastosowanie cienkiego fotorezystu i utrudniają wykonanie fotolitografii.

Osadzono heterostruktury N<sup>+</sup>/v/p/P/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup>, z warstwą v o planowanej grubości 1 µm w obu orientacjach (Tabela 4.1 i Tabela 4.2). Obie płytki wyhodowane zostały w standardowych warunkach wzrostu używanych do produkcji fotodiod MWIR, nie zastosowano powzrostowego wygrzewania homogenizującego.

x	Grubość, µm	Warstwa	N <sub>a</sub> , cm <sup>-3</sup>	N <sub>d</sub> , cm <sup>-3</sup>	Uwagi				
1.00	2.67	Bufor			Bufor CdTe w orientacji (111)B				
0.48	9.54	N+		2.0E+17	Bariera dla dziur, kontakt dla elektronów				
0.44	1.04	ν			Warstwa przejściowa				
0.34	5.36	р	3.0E+15		Absorber				
0.42	0.75	Р	5.0E+15		Warstwa przejściowa				
0.57	1.99	P+	5.0E+17		Bariera dla elektronów, kontakt dla dziur				
0.00	0.13	н			Złącze tunelowe				
0.35	1.54	n+		1.0E+18	Warstwa podkontktowa				

Tabela 4.1. Architektura heterostrukutry fotodiody osadzonej w orientacji (111)B

x	Grubość, µm	Warstwa	N <sub>a</sub> , cm <sup>-3</sup>	N <sub>d</sub> , cm <sup>-3</sup>	Uwagi
1.00	1.60	Bufor			Bufor CdTe w orientacji (100)B
0.46	6.19	N+		1.0E+17	Bariera dla dziur, kontakt dla elektronów
0.36	0.98	ν			Warstwa przejściowa
0.35	2.39	р	1.0E+16		Absorber
0.43	0.49	Р	1.0E+16		Warstwa przejściowa
0.49	1.09	P+	1.0E+17		Bariera dla elektronów, kontakt dla dziur
0.00	0.16	н			Złącze tunelowe
0.11	1.79	n+		1.0E+18	Warstwa podkontktowa

Tabela 4.2. Architektura heterostrukutry fotodiody osadzonej w orientacji (100)

Rysunek 4.4 przedstawia profile wgłębne składu molowego i domieszkowania obu analizowanych heterostruktur. W obu przypadkach dyfuzja arsenu z absorbera spowodowała wyraźne zmniejszenie grubości nieintencjonalnie domieszkowanej



warstwy v. Absorber w heterostrukturze osadzonej w orientacji (100) jest niemal dwukrotnie cieńszy.

*Rysunek 4.4. Profile wglębne SIMS składu molowego i domieszkowania heterostruktur*  $N^+/v/p/P^+/n^+$  osadzonych w orientacji (111) z lewej i (100) z prawej.

Pomimo różnic w architekturze otrzymanych heterostruktur możliwe jest do pewnego stopnia porównanie parametrów otrzymanych detektorów. Do porównania wykorzystano detektory testowe, wykonane zgodnie ze standardem VIGO. Jest to uproszczona technologia wytwarzania fotodiody w strukturze okrągłej mesy od dużej powierzchni. Nie stosuje się w niej pasywacji zboczy mesy, jednak wpływ upływności powierzchniowych dla detektorów o dużej powierzchni jest dość mały. Udział prądu powierzchniowego do prądu objętościowego maleje z rozmiarem jak 2 przez promień mesy. Spektralne charakterystyki czułości prądowej oraz charakterystyki prądowonapięciowe wytworzonych z porównywanych heterostruktur przedstawiono na Rysunku 4.5.



Rysunek 4.5. Spektralne charakterystyki czułości prądowej w temperaturze 210 K (z lewej) i charakterystyki prądowonapięciowe w trzech temperaturach detektorów testowych wykonanych z heterostruktury osadzonej w orientacji (111) (linie ciągłe) i w orientacji (100) (linie przerywane).

Efektem cieńszego absorbera w heterostrukturze osadzonej w orientacji (100) jest słabsze pochłanianie promieniowania w pobliżu krawędzi absorpcji, która jest wyraźnie mniej stroma niż w przypadku drugiej heterostruktury. Co ważniejsze, otrzymano znacząco wyższe gęstości prądów ciemnych w heterostrukturze osadzonej w orientacji (100). We wszystkich zmierzonych temperaturach prąd ciemny nie nasyca się. Charakterystyka prądowo napięciowa o takim kształcie wskazuje na dominację prądu GR. Może to być spowodowane defektami w obszarze ładunku przestrzennego. Prąd ciemny fotodiody osadzanej orientacji (111)B nasyca się, co sugeruje, że jego dominującym mechanizmem jest prąd dyfuzyjny. Otrzymane wartości gęstości prądu ciemnego są kliku razy mniejsze niż w przypadku orientacji (100).

W dalszych eksperymentach postanowiono wykorzystywać orientację wzrostu w kierunku (111)B. Jest ona lepiej opanowana do produkcji fotodiod. Korzyści z zastosowania orientacji wzrostu (100) nie są oczywiste, a jej wdrożenie do standardu produkcyjnego byłoby długim i kosztownym procesem. Jednocześnie istnieje możliwość dalszej optymalizacji heterostruktur osadzanych w orientacji (111)B dla zakresu spektralnego do 3,5 μm.

## 4.3. Zastosowanie wygrzewania homogenizującego

Zastosowanie powzrostowego wygrzewania homogenizującego w heterostrukturze wymagało modyfikacji warstw przejściowych. W temperaturze 400 °C, oprócz interdyfuzji, również dyfuzja atomów pomiędzy warstwami w heterostrukturze jest znacznie silniejsza niż w temperaturze wzrostu (350 °C). Dyfuzja atomów kadmu, arsenu

i w mniejszym stopniu jodu, wymagała pogrubienia warstw przejściowych i modyfikacji gradientów domieszkowania przez zmianę ich dozy. Ponieważ współczynnik dyfuzji maleje ze wzrostem zawartości kadmu, najsilniejszemu rozdyfundowaniu uległ obszar wąskoprzerwowego (o małej zawartości kadmu) złącza tunelowego.

Po optymalizacji warstw przejściowych osadzona została heterostruktura zgodnie z założeniami opisanymi poprzednim podrozdziale, którą poddano powzrostowemu wygrzewaniu homogenizującemu. Uwzględniając dyfuzję arsenu z absorbera warstwa v została tak pogrubiona, by po wygrzewaniu po wzrostowym uzyskać grubość 1 µm. Skład absorbera został dobrany tak by długofalowa krawędź absorpcji w temperaturze 200 K wynosiła 3,5 µm. Omówiona heterostruktura dalej będzie oznaczana jako W1 (Tabela 4.3).

x	Grubość, µm	Warstwa	N <sub>a</sub> , cm <sup>-3</sup>	N <sub>d</sub> , cm <sup>-3</sup>	Uwagi					
1.00	2.67	Bufor			Bufor CdTe w orientacji (111)B					
0.47	9.91	N+		2.0E+17	Bariera dla dziur, kontakt dla elektronów					
0.41	1.19	ν			Warstwa przejściowa					
0.37	5.11	р	3.0E+15		Absorber					
0.44	0.99	Р	5.0E+15		Warstwa przejściowa					
0.57	1.78	P+	5.0E+17		Bariera dla elektronów, kontakt dla dziur					
0.00	0.11	Н			Złącze tunelowe					
0.18	1.26	n+		1.0E+18	Warstwa podkontktowa					

Tabela 4.3. Architektura heterostruktury (W1) poddanej wygrzewaniu z warstwą v o grubości około 1 µm

Na Rysunku 4.6 przedstawiono spektralną charakterystyk czułości prądowej i charakterystyki *I-V* detektora testowego wykonanego z heterostruktury W1. Jako referencję wzięto omówioną w podrozdziale 4.2 heterostrukturę osadzoną w orientacji (111)B. Zmierzono długofalową krawędź absorpcji przy 3,5 μm. Wydajność kwantowa przy 3 μm jest bliska idealnej (licznika fotonów) biorąc pod uwagę około 30% odbicie promieniowania od powierzchni GaAs.



Rysunek 4.6. Spektralne charakterystyki czułości prądowej w temperaturze 195 K (z lewej) i charakterystyki prądowonapięciowe w czterech temperaturach detektorów testowych wykonanych z heterostruktury W1 (poddanej wygrzewaniu homogenizującemu) i heterostruktury referencyjnej (linia przerywana), dyskutowanej w podrozdziale 4.2. (z prawej).

Szersza przerwa energetyczna w absorberze heterostruktury W1 przyczyniła się do niższej gęstości prądu ciemnego niż w detektorze z heterostruktury referencyjnej. Różnica w gęstości prądu jest tym większa im niższa jest temperatura pomiaru. Prąd ciemny jest nasycony, co sugeruje, że jest on zdominowany przez prąd dyfuzyjny pochodzący od generacji termicznej w obszarze absorbera. Podczas pomiaru charakterystyk *I-V* detektorów testowych są one oświetlone promieniowaniem tła. Otrzymane gęstości prądu w temperaturze poniżej 210 K detektora W1 są zbliżone do oczekiwanego fotoprądu pochodzącego od tła. Oznacza to wykrywalność bliską ograniczonej promieniowaniem tła, bo szum śrutowy fotoprądu będzie zbliżony (lub większy) od szumu prądu ciemnego. Zastosowanie wysokotemperaturowego powzrostowego wygrzewania homogenizującego w heterostrukturze N<sup>+</sup>/v/p/P/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup>, z warstwą v o grubości 1 µm, pozwoliło uzyskać istotnie lepsze parametry detektora testowego.

## 4.4. Optymalizacja warstwy v

Zauważono pozytywny wpływ warstwy v na nasycenie prądu ciemnego, zgodnie z rozważaniami w pracy [58]. By zoptymalizować jej grubość osadzono heterostrukturę z warstwą v o grubości 2,5  $\mu$ m (dalej W2) i o grubości 4,5  $\mu$ m (dalej W3). Rysunek 4.7 z lewej przedstawia charakterystyki spektralne czułości prądowej detektorów testowych wykonanych z heterostruktur o trzech grubościach warstwy v w temperaturze 195 K. Wraz ze zwiększaniem grubości warstwy v krótkofalowa krawędź absorpcji przesuwa się w kierunku dłuższych długości fali. Jest to spowodowane absorpcją promieniowania

w warstwie, która zwiększa się z jej grubością. Oznacza to też, że promieniowanie w niej absorbowane nie generuje sygnału w elektrycznego. Długofalowa krawędź absorpcji porównywanych detektorów testowych jest zbliżona i wynosi 3,5 μm.



Rysunek 4.7. Spektralna charakterystyka czułości prądowej w temperaturze 195 K, z lewej i charakterystyki prądowonapięciowe w temperaturach 300 K, 230 K, 210 K i 195 K detektorów testowych wykonanych z heterostrukutr z warstwa v o grubości 1,0 µm (W1- linia ciągła), 2,5 µm (W2- linia kropkowana) i 4,5 µm (W3- linia przerywana), z prawej.

Najniższe gęstości prądu ciemnego otrzymano w detektorze testowym wykonanym z heterostruktury W2 tj. dla grubości warstwy v wynoszącej 2,5  $\mu$ m. Najwyższą gęstość prądu ciemnego zmierzono w heterostrukturze o największej grubości warstwy v (W3). Zmierzone różnice gęstości prądów ciemnych i charakterystyk spektralnych czułości są na tyle małe, że mogą być również spowodowane niejednorodnościami składu na płytach epitaksjalnych. Ponownie należy zaznaczyć, że podczas pomiaru charakterystyk *I-V* detektory testowe są oświetlone promieniowaniem tła. Ostateczną weryfikacją jakości otrzymanych heterostruktur jest wykonanie małej serii produkcyjnej detektorów i ocena ich parametrów. Do wykonania małych serii produkcyjnych wybrano heterostruktury W1 i W2.

#### 4.5. Testowa seria wdrożeniowa

Z wybranych płytek epitaksjalnych (W2 i W3) został wykonany *processing* struktur detekcyjnych PV-0.1×0.1. Jest to chip o powierzchni elektrycznej o wymiarach 0.1 na 0.1 mm (Rysunek 4.8). Wykorzystane zostały standardowe procesy produkcyjne VIGO Photonics: fotolitografia, trawienie mokre, parowanie warstwy pasywacyjnej i kontaktów metalicznych. Zbocza mesy zostały pokryte pasywację CdTe, a pola kontaktowe metalizacją indową. Struktura jest przeznaczona do montażu odwróconego (*ang. Flip*-

*Chip*) i oświetlania od strony podłoża GaAs. Dzięki odbiciu promieniowania od metalizacji uzyskuje się podwójne przejście promieniowania. Montaż odwrócony wykonano na nośniki krzemowe z polami kontaktowymi ze złota do montażu drutowego. Połączenie elektryczne pomiędzy polami kontaktowymi na nośniku i strukturze detekcyjnej stanowią kolumny indowe tzw. *bumpy*. Na nośnikach krzemowych zamontowano termistory NCP03XM222E05RL [59] służące do pomiaru temperatury pracy detektora. Struktury detekcyjne na nośnikach krzemowych zostały zamontowane na podstawkach TO8 z czterostopniowymi chłodziarkami termoelektrycznymi, które pozwalają na stabilną pracę detektora w temperaturze 200 K przy temperaturze otoczenia poniżej 40 °C.



Rysunek 4.8. Zdjęcie struktury detekcyjnej PV o wymiarach powierzchni elektrycznej 0,1 na 0,1 mm (z lewej) nośnika krzemowego (w środku) i fotodetektora w hermetycznej obudowie na podstawce TO8 z oknem  $Al_2O_3$  z warstwą antyodbiciową (z prawej).

Wykonane zostały pomiary spektralne czułości prądowej w temperaturze 200 K (Rysunek 4.9), które potwierdziły czułość prądową detektorów zbliżoną do licznika fotonów. Detektory tego typu, tj. optymalizowane na 3,4 µm w temperaturze 200 K (PV-4TE-3.4), nie są standardowymi detektorami oferowanymi w katalogu VIGO, choć w przeszłości były produkowane na zamówienia pozakatalogowe.



*Rysunek 4.9. Spektralne charakterystyki czułości prądowej wybranych detektorów o wymiarach*  $0,1 \times 0,1$  *mm serii produkcyjnej z heterostruktur W2 (z lewej) i W3 (z prawej) w temperaturze 200 K.* 

Detektory wykonane z heterostruktur W2 i W3 porównano z danymi archiwalnymi detektorów produkowanych w VIGO. Należy zaznaczyć, że w porównaniu z detektorami z heterostruktur W2 i W3, długofalowa krawędź absorpcji detektorów referencyjnych jest przesunięta w kierunku wyższych długości fal (niższych energii) (Rysunek 4.10 z lewej). Pokazane na Rysunku 4.10 z prawej mniejsze wartości prądu w detektorach z heterostruktur W2 i W3, względem detektora referencyjnego, mogą być spowodowane szerszą przerwą energetyczną absorberów.



Rysunek 4.10. Archiwalne wyniki pomiarów spektralny charakterystyk czułości prądowej w temperaturze 200 K detektorów  $PV-4TE-3.4-0.1 \times 0.1$  (z lewej) i charakterystyk prądowo-napięciowcyh porówane z charakterystykami prądowo-napięciowymi detektrów wykonanych z heterostruyktur W2 i W3.

Zmierzone wartości prądu detektorów wykonanych z heterostruktury W2 są jednak równe fotoprądowi pochodzącemu od promieniowania tła o temperaturze 293 K. Uzyskanie niższych wartości prądu przy takich warunkach pomiaru nie jest możliwe.

Detektory wykonane z heterostruktury W3 wykazują nieco wyższe wartości prądu, co spowodowane jest większą grubością warstwy v. Należy zaznaczyć, że w obu przypadkach w zmierzonym zakresie napięcia w kierunku zaporowym prąd jest nasycony, co sugeruje dominujący udział składowej dyfuzyjnej.

Na podstawie czułości prądowej i charakterystyk prądowo-napięciowych możliwe jest oszacowanie wykrywalności znormalizowanej  $D^*$ . Dla fotodiody pracującej przy dowolnym napięciu,  $D^*$  może być obliczone ze wzoru

$$D^* = \frac{R_i}{\sqrt{\frac{2k_BT}{R_0}\exp(eV/k_BT) + \frac{2k_BT}{R_0} + 2eJ_b}},$$
(4.1a)

lub inaczej

$$D^* = \frac{R_i}{\sqrt{2eJ_s \exp(eV/k_BT) + 2eJ_s + 2eJ_b}},\tag{4.1b}$$

gdzie  $R_0$  jest rezystancją dynamiczną w 0 V,  $J_b$  jest gęstością fotoprądu promieniowania tła,  $J_s$  jest gęstością prądu nasycenia, wyrażoną jako  $J_s = k_B T/eR_0 A$ .

W przypadku fotodiody pracującej bez zasilania,  $D^*$  szacuję się według wzoru

$$D^* = \frac{R_i}{\sqrt{\frac{4 \, k_B T}{R_0 A} + 2e J_b}}.$$
(4.2)

Na Rysunku 4.11 zestawiono oszacowane wykrywalności znormalizowane detektorów wykonanych z heterostruktur W2 i W3 z danymi archiwalnymi detektorów. Przy zbliżonej wykrywalności przy promieniowaniu o długości fali 3,4 µm, uzyskano wyraźnie wyższą wykrywalność maksymalną (w piku).



Rysunek 4.11. Wykrywalności znormalizowane detektorów.

Średnia wykrywalność detektorów z heterostruktury W3 przy długości fali 3,4 µm jest nieco wyższa niż detektorów z heterostruktury W3 (Tabela 4.4). Jest to spowodowane wyższą czułością prądową przy tej długości fali. Porównując średnie wartości rezystancji dynamicznej dla 0 V dla heterostruktury W3 jest ona ponad 2-krotnie wyższa niż z danych archiwalnych. Średnia wartości dla heterostruktury W2 jest 38% wyższa niż dla heterostruktury W3.

Średnia wartość	W2	W3	PV-4TE-3.4-0.1×0.1				
<i>R</i> <sub>0</sub> , MΩ	12,9	9,4	4,34				
D*(maks.), Jones	3,05×10 <sup>11</sup>	<b>2,94E×10</b> <sup>11</sup>	1,73×10 <sup>11</sup>				
D*(3,4 μm), Jones	<b>1,75×10</b> <sup>11</sup>	1,90×10 <sup>11</sup>	<b>1,71×10</b> <sup>11</sup>				

Tabela 4.4. Zestawienie średnich wartości rezystancji dynamicznej i wykrywalności

Katalogowym produktem, z którym można porównać otrzymane wyniki, jest detektor PVI-4TE-3-1×1 (ostatnia pozycja w Tabeli 4.5). Jest to fotodioda o powierzchni fotoczułej 1 na 1 mm z soczewką hiperhemisferyczną, w której wykorzystywane są struktury detekcyjne o takich samych wymiarach jak detektory PV-0.1×0.1. W katalogu produktów określono minimalną rezystancję dynamiczną przy 0 V na 3 M $\Omega$  oraz wartość typową na 6 M $\Omega$ , przy krawędzi absorpcji 3,35 µm [60]. Obie wartości są mniejsze od uzyskanych w detektorach z heterostruktur W2 i W3, pomimo bardziej długofalowej granicy absorpcji.

Tabela 4.5. Specyfikacja detektorów z soczewką immersyjną optymalizowanych na długość fali 3 µm z katalogu VIGO Photonics

r symbol	Cut-on wavelength (10%)	Peak wavelength	Specific wavelength	Cut-off wavelength (10%)	Detectivity			Current responsivity			Time constant	Dynamic resistance	
ġ.	$\lambda_{cut \cdot on}$	$\lambda_{\text{peak}}$	$\lambda_{spec}$	$\lambda_{\text{cut-off}}$	D*(λ <sub>peak</sub> , 20kHz)	D*(λ <sub>spec</sub>	20kHz)	R <sub>i</sub> (λ <sub>peak</sub> )	R.()	spec)	τ	F	ξ <sub>d</sub>
ete	μm	μm	μm	μm	cm·Hz1/2/W	cm·Hz <sup>1/2</sup> /W		A/W A/W		W	ns	Ω	
	Тур.	Тур.	Тур.	Тур.	Тур.	Min.	Тур.	Тур.	Min.	Тур.	Тур.	Min.	Тур.
PVI-3-1x1-TO39-NW-36		2.7±0.2	3.1 3.0 3.3	3.15	2.0×1011	8.0×1010	1.5×1011			0.8	350	10 000	50 000
PVI-2TE-3-1x1-TO8-wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -36	2.2			2.25	1.5×10 <sup>12</sup>	5.5×1011	<sup>1</sup> 1.0×10 <sup>12</sup>	0 <sup>12</sup> 1.4	0.5		280	1 500 000	E 000 000
PVI-2TE-3-1x1-TO66-wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -36		2.8±0.2		3.25								1 500 000	5 000 000
PVI-4TE-3-1x1-TO8-wAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -36				3.35	2.0×1012	0.0+1011	1 2 4 012					2 000 000	6 000 000
PVI-4TE-3-1x1-TO66-wAl2O3-36					2.0×10	0.0×10	1.2×10**					5 000 000	8 000 000

Detektory według specyfikacji PVI-4TE-3-1×1 osiągają wykrywalność powyżej  $8\times10^{11}$  Jonesa (typowa  $1.2\times10^{12}$  Jonesa) przy 3 µm. Zakładając 10-krotny wzrost wykrywalności po zastosowaniu soczewki hiperhemisferycznej, wszystkie zmierzone detektory z heterostruktur W2 i W3 spełniają wymagania tej specyfikacji – wykrywalność wyższa od typowej wartości w szczycie określonej na poziomie  $2\times10^{12}$  Jonesa.

Wykonane detektory osiągają znacznie wyższą rezystancję dynamiczną niż inne przyrządy wytwarzane do tej pory w VIGO o krawędzi absorpcji do 3,5 µm. Testowane heterostruktury mogą zostać wykorzystane w produkcji zarówno detektorów optymalizowanych na 3 µm, jak i na 3,4 µm w temperaturze 200 K. Mogą być również wykorzystane do produkcji detektorów optymalizowanych na 3 µm w wyższych temperaturach.

### 4.6. Analiza mechanizmów generacji prądu ciemnego

By zmierzyć prąd ciemny detektorów w obniżonych temperaturach należy zasłonić je przed promieniowaniem tła. Struktury detekcyjne zostały zamontowane w kriostacie helowym z zimną zasłoną, eliminującą oświetlenie pochodzące od promieniowania tła. Zmierzono charakterystyki *I-V* w zakresie temperatur od 120 do 330 K (Rysunek 4.12 i Rysunek 4.13). Gęstość prądu ciemnego maleje wraz z obniżaniem temperatury. W przypadku detektora z heterostruktury W2, prąd ciemny w temperaturze 210 K przyjmuje wartość niższą od szacowanego fotoprądu od promieniowania tła otoczenia, przy półpełnym kącie widzenia. W temperaturze poniżej 200 K, prąd ciemny rośnie z napięciem w kierunku zaporowym, inaczej mówiąc nie obserwuje się nasycenia prądu ciemnego. W detektorze z heterostruktury W3 kształt charakterystyk *I-V* jest bardzo podobny do detektora W2. Gęstość prądu przyjmuje wartości niższe od szacowanego fotoprądu od promieniowania tła w temperaturze 200 K.



Rysunek 4.12. Charakterystyki prądowo-napięciowe detektora z heterostruktury W2 zmierzone w zakresie temperatur od 120 do 330 K.



Rysunek 4.13. Charakterystyki prądowo-napięciowe detektora z heterostruktury W3 zmierzone w zakresie temperatur od 120 do 330 K.

Zależność gęstości prądu ciemnego od temperatury przedstawiono na wykresie Arrheniusa opisanym zależnością  $\ln(J)=1000/T$  (Rysunek 4.14). Uzyskane z dopasowania energie aktywacji prądu ciemnego pozwalają na określenie dominujących mechanizmów prądu ciemnego [61]. Prądowi dyfuzyjnemu przypisuje się energię aktywacji równą szerokości przerwy energetycznej absorbera, na podstawie jego zależności od temperatury

$$j_{dvf} \sim e^{-E_g/k_B T}.$$
(4.3)

Zależność temperaturowa prądu GR to

$$j_{GR} \sim e^{-E_g/2k_BT},$$
 (4.4)

dlatego jego energię aktywacji przyjmuje się jako  $\frac{1}{2} E_g$ .



Rysunek 4.14. Wykres Arrheniusa prądu ciemnego, przy –0,15 V w temperaturze od 120 do 330 K dla heterostruktury W2 (z lewej) i W3 (z prawej).

W temperaturze powyżej 180 K, tj. możliwej do uzyskania przez chłodzenie termoelektryczne, wyznaczona dla obu badanych heterostruktur energia aktywacji prądu ciemnego to około 300 meV. Jest to wartość nieco mniejsza do szerokości przerwy energetycznej absorbera 345 meV w temperaturze 0 K. Sugeruje to, że dominującym mechanizmem prądu ciemnego w tym zakresie temperatur jest prąd dyfuzyjny, prawdopodobnie z pewnym udziałem prądu GR. Należało się tego spodziewać na podstawie nasyconego prądu ciemnego w tych temperaturach.

W niższych temperaturach otrzymane energie aktywacji 70 meV dla detektora z heterostuktury W2 i 76 meV dla detektora z heterostruktury W3 stanowią około 20%

szerokości przerwy energetycznej absorbera. Tak niskie energie aktywacji można przypisać do kilku mechanizmów prądowych, w szczególności prądu upływności powierzchniowej, tunelowania pasmo-pasmo lub tunelowania przez stany defektowe oraz ich dowolnych kombinacji.

Uzyskane gęstości prądu ciemnego w temperaturach 200 K, 210 K i 230 K zostały porównane z *Rule* 22 i pokazane na Rysunek 4.15. Wybrane temperatury odpowiadają temperaturom pracy detektorów z cztero-, trzy- i dwustopniowymi chłodziarkami termoelektrycznymi. W tym zakresie temperatur otrzymano krawędź absorpcji około 3,5 µm. Uzyskane wartości gęstości prądu ciemnego dla heterostruktur W2 i W3, chociaż są znacząco niższe niż z dotychczasowych heterostruktur o tym zakresie spektralnym, wciąż są wyższe niż przewidywania *Rule* 22. Wykazano, że w tym zakresie temperatur dominuje prąd dyfuzyjny, dlatego by osiągnąć niższą gęstość prądu należy zmniejszyć koncentrację nośników w absorberze – reguła *Rule* 22 została określona dla domieszkowania typu n o koncentracji elektronów < 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. Pamiętając o tym, że powzrostowe wygrzewanie homogenizujące zmniejsza koncentrację donorowego domieszkowania resztkowego, niższa doza domieszki arsenowej (akceptorowej) może pozwolić na uzyskanie mniejszej generacji termicznej w absorberze.



Rysunek 4.15. Uzyskane gęstości prądu z heterostruktur W2 i W3 porównane z Rule 22.

# Podsumowanie

Celem niniejszej pracy była poprawa jakości heterostruktur fotowoltaicznych HgCdTe o długofalowej krawędzi absorpcji wynoszącej 3,5 µm. Badania przeprowadzone metodą SIMS wykazały obecność resztkowego nierozdyfundowania warstw pośrednich otrzymywanych techniką IMP podczas wzrostu warstw HgCdTe metodą MOCVD. W odpowiedzi na ten problem opracowano proces powzrostowego wygrzewania homogenizującego, którego parametry zoptymalizowano na podstawie analiz wyników badań warstw epitaksjalnych i testowych struktur detekcyjnych. Efektem wygrzewania była poprawa jednorodności materiału oraz znaczący wzrost czasu życia nośników mniejszościowych wynikające ze zmniejszenia koncentracji donorowego domieszkowania resztkowego oraz koncentracji stanów pułapkowych.

Porównawcze badania transportu nośników, przeprowadzone na podstawie pomiarów efektu Halla, wykazały brak zmian w mechanizmach transportu, przy istotnych zmianach wartości liczbowych. Po wygrzewaniu zaobserwowano obniżenie koncentracji resztkowego domieszkowania tła oraz wzrost ruchliwości nośników. Materiał charakteryzował się znacząco wyższą rezystywnością. Badania fotoluminescencji w niskich temperaturach wykazały eliminację głębokich stanów pułapkowych, których energia przejścia była o 22 meV niższa od szerokości przerwy energetycznej.

Wygrzewanie homogenizujące zastosowano do osadzania heterostruktur N<sup>+</sup>/v/p/P<sup>+</sup>/n<sup>+</sup>. Wykazano wpływ grubości warstwy v na parametry detektora, zgodnie z przewidywaniami symulacji numerycznych. Wyznaczono optymalną grubości tej warstwy, wynoszącą około 2,5  $\mu$ m. Wykonano dwie małe serie produkcyjne fotodiod o powierzchni elektrycznej 0,1 × 0,1 mm, a uzyskane wyniki porównano z archiwalnymi danymi firmy VIGO Photonics. Otrzymane detektory charakteryzowały się znacząco wyższymi wartościami rezystancji dynamicznej przy 0 V oraz wykrywalnościami, w porównaniu do dotychczas produkowanych detektorów o krawędzi absorpcji 3,5  $\mu$ m.

Testowane heterostruktury nadają się do zastosowania w produkcji detektorów fotowoltaicznych zoptymalizowanych do detekcji promieniowania w zakresie 3,0—3,4 µm. Poniżej temperatury 210 K uzyskany prąd ciemny był niższy od fotoprądu generowanego przez promieniowanie tła przy półpełnym kącie widzenia detektora. Dominującym mechanizmem prądu ciemnego był prąd dyfuzyjny nośników generowanych w absorberze. Dalszą redukcję gęstości prądu ciemnego można osiągnąć

np. poprzez obniżenie poziomu domieszkowania absorbera. Wymaga to dalszych badań nad technologią wzrostu warstw epitaksjalnych.

# Bibliografia

1. P. C. Klipstein Y. Benny, Y. Cohen, N. Fraenkel, R. Fraenkel, S. Gliksman, A. Glozman, I. Hirsch, O. Klin, L. Langof, I. Lukomsky, I. Marderfeld, B. Milgrom, H. Nahor, M. Nitzani, D. Rakhmilevich, L. Shkedy, N. Snapi, I. Shtrichman, E. Weiss, N. Yaron. Type II superlattice detectors at SCD. *Proc. SPIE 11741*, 2021

2. Ting D.Z. i inni. Complementary Barrier Infrared Detector Architecture for Long-Wavelength Infrared InAs/InAsSb Type-II Superlattice. *Appl. Sci.* 2022, Tom 12, str. 12508.

3. A. Soibel. D.Z. Ting Sir B. Rafol, A.M. Fisher, S.A. Keo, A. Khoshakhlagh, and S.D. Gunapala, Mid-wavelength infrared InAsSb/InAs nBn detectors and FPAs with very low dark current density. *Appl. Phys. Lett.* 2019, Tom 114, str. 161103.4. Kevin Kemp Stefan Wurm. EUV lithography. *Comptes Rendus Physique*. 2006, Tom 7, 8, strony 875-886.

5. C. Bruschini H. Homulle, I. M. Antolovic, S. Burri, E. Charbon. Single-photon avalanche diode imagers in biophotonics: review and outlook. *Light Sci Appl.* 2019, Tom 8, 87.

6. Xiaoli Sun James B. Abshire, Jeffrey D. Beck, Pradip Mitra, Kirk Reiff, and Guangning Yang. HgCdTe avalanche photodiode detectors for airborne and spaceborne lidar at infrared wavelengths. *Optics Express.* 2017, Tom 25, 14, strony 16589-16602.

7. W.Sullivan. Linear mode photon counting from visible to MWIR with HgCdTe avalanche photodiode focal plane arrays. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2015, Tom 9492.

8. Majkowycz Kinga. Badanie poziomów defektowych w fotodiodach z heterostruktur HgCdTe stosowanych do detekcji promieniowania podczerwonego. *Rozprawa doktorska WAT*. 2023

9. G. L. Hansen J. L. Schmit, T. N. Casselman. Energy gap versus alloy composition and temperature in Hg1-xCdxTe. *J. Appl. Phys.* 1982, strony 7099–7100.

 Rogalski A. Quantum well photoconductors in infrared detector technology. J. Appl. Phys. 15 Kwietnia 2003, strony 4355–4391.

11. Anderson W.W. Absorption constant of PbSnTe and HgCdTe alloys. *Infrared Physics*. 1980, Tom 20, 6, strony 363-372.

Simple Approximation for Absorption Coefficient in Degenerate HgCdTe. Z. Jakšić
 Jakšić, 1995. PROC. 20th International Conference on Microelectronics (MIEL'95),
 NIŠ, SERBIA.

13. Kane Evan O. Band structure of indium antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957, Tom 1, 4, strony 249-261.

14. G. L. Hansen i J. L. Schmit. Calculation of intrinsic carrier concentration in Hg1-xCdxTe. J. Appl. Phys. 1983, 54, strony 1639–1640.

15. Scott W. Electron Mobility in Hg1-xCdxTe. J. Appl. Phys. 1972, 43, strony 1055–1062.

16. G. Tomaka J. Grendysa, M. Marchewka, P. Śliż, C.R. Becker, A. Stadler, E.M. Sheregii. Topological insulators based on the semi-metallic HgCdTe. *Opto-Electronics Review*. 2017, 25, strony 188–197.

17. Ruffenach S. i inni. HgCdTe-based heterostructures for terahertz photonics. *APL Mater*. 2017, 5, str. 035503.

18. Piotrowski J. Gawron W. Ultimate performance of infrared photodetectors and figure of merit of detector material. *Infrared Physics & Technology*. 1997, Tom 38, 2, strony 63-68.

19. A. Rogalski Z. Bielecki. *Detekcja sygnałów optycznych*. Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 2021.

20. L. O. Bubulac W. E. Tennant, S. H. Shin, C. C. Wang, M. Lanir, E. R. Gertner, E. D. Marshall. Ion Implantation Study of HgCdTe. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1980, Tom 19, 1, strony 495-500.

21. Elliott C.T. Non-equilibrium modes of operation of narrow-gap semiconductor devices. *Sernicond. Sci. Technol.* 1990, Tom 5, strony 30-37.

22. Kopytko M. i inni. Non-equilibrium LWIR HgCdTe photodiode: how the exclusion and extraction junctions work separately. *Materials*. 2024, Tom 17, 11, str. 2551.

23. W.E. Tennant Donald Lee, Majid Zandian, Eric Piquette & Michael Carmody. MBE HgCdTe Technology: A Very General Solution to IR Detection, Described by "Rule 07", a Very Convenient Heuristic. *Journal of Electronic Materials*. 2008, Tom 37, 9.

24. Zandian Majid. Rule-22: An Update to Rule-07. *Journal of Electronic Materials*. 2023, Tom 52, strony 7095–7102.

25. Lee Donald. Law 19 – the ultimate photodiode performance metric. *Proceedings Volume 11407, Infrared Technology and Applications XLVI.* 2020.

26. Herman M.A. *Epitaxy Physical Principles and Technical Implementation*. brak miejsca : Springer Berlin, Heidelberg, 2004.

27. Capper P. Liquid Phase Epitaxy of MCT. *Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications.* 2010, 5.

28. Lee D., Carmody, M., Piquette i inni. J. Electron. Mater. *High-Operating Temperature HgCdTe: A Vision for the Near Future*. 2016, Tom 45, strony 4587–4595.

29. Mitra P., Schimert, T.R., Case, F.C. i inni. Metalorganic chemical vapor deposition of HgCdTe for photodiode applications. *J. Electron. Mater.* 1995, Tom 24, strony 661–668.

30. Andre C.L. N. El-Zein, N. Tran. Bubbler for constant vapor delivery of a solid chemical. *Journal of Crystal Growth*. 2007, Tom 298, strony 168-171.

31. Gawron W. i inni. MOCVD Grown HgCdTe Heterostructures for Medium Wave Infrared Detectors. *Coatings*. 2021, Tom 11, 5, str. 611.

32. S. J. C. Irvine J. Bajaj, L. O. Bubulac, W. P. Lin, R. W. Gedridge i K. T. Higa. A New N-Type Doping Precursor for MOCVD-IMP Growth of Detector Quality MCT. *Journal of Electronic Materials.* 1993, Tom 22, 8.

33. Madejczyk P Piotrowski A., Kłos K., Gawron W., Rutkowski J, Rogalski A. Control of acceptor doping in MOCVD HgCdTe epilayers. *Opto–Electronics Review*. 2010, Tom 18, 3, strony 271–276.

34. J. C. Brice P. Capper, C.L. Jones. Phase diagram of CdTe— HgTe. *Journal of Crystal Growth*. 1986, Tom 75, strony 395—399.

35. Irvine SJC. Growth of HgCdTe by vapour phase epitaxy. w książce Capper. P, Properties of narrow gap cadmium based compounds., Electronic Materials Information Service, 1994.

36. Yu T.-C. *Phase diagrams for HgCdTe*. w książce Capper P. *Properties of Mercury Cadmium Telluride*. Londyn : Institution of Electrical Engineers, 1994, str. 58.

37. A. Piotrowski P. Madejczyk, W. Gawron, K. Kłos, J. Pawluczyk, J. Rutkowski, J. Piotrowski, A. Rogalski. Progress in MOCVD growth of HgCdTe heterostructures for uncooled infrared photodetectors. *Infrared Physics & Technology*. 2007, Tom 49, strony 173–182.

38. Bevan M. J. J. Greggi, N. J. Doyle. Structural studies of HgCdTe grown by MOCVD on lattice-matched substrates. *J. Mater. Res.* 1990, strony 1475-1479.

39. Hoke W. E. i Traczewski R. Metalorganic vapor deposition of CdTe and HgCdTe films. *Journal of Applied Physics*. 1983, Tom 54, strony 5087-5089.

40. Irvine S. J. C. i inni. A study of the structure and electrical properties of CdxHg1–xTe grown by metalorganic vapor phase epitaxy (interdiffused multilayer process). *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1989, Tom 7, strony 285–290.
41. Tunnicliffe J. A New MOVPE Technique for the Growth of Highly Uniform CMT.*J. Cryst. Growth.* 1984, Tom 68, 1, strony 245-253.

42. Kłos K. Rozprawa Doktorska. Wzrost warstw tellurku kadmowo-rtęciowego (HgCdTe) metodą MOCVD przy wykorzystaniu interdyfuzji warstw CdTe i HgTe. 2011.
43. Capper P. Mercury Cadmium Telluride Growth, Properties and Applications. : Wiley, 2010.

44. Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook. *Rep. Prog. Phys.* 2005, Tom 68, 10, str. 2267.

45. Maxey C.D., Jones, C.L., Metcalfe, N.E. i inni. Growth of fully doped Hg1–xCdxTe heterostructures using a novel iodine doping source to achieve improved device performance at elevated temperatures. *Journal of Electronic Materials*. 1996, Tom 25, strony 1276-1285.

46. Piotorwski A. Otrzymywanie metodą MOCVD heterostruktur Hg1-xCdxTe stosowanych w niechłodzonych detektorach podczerwieni. *Rozprawa Doktorska*. 2007.

47. Michałowski P.P., Anayee, M., Mathis, T.S. i inni. Oxycarbide MXenes and MAX phases identification using monoatomic layer-by-layer analysis with ultralow-energy secondary-ion mass spectrometry. *Nature Nanotechnology*. 2022, Tom 17, strony pages1192–1197.

48. Tang Mei-Fan S. i Stevenson David A. Interdiffusion behavior of HgTeCdTe junctions. : *Applied Physics Letters*. 1987, Tom 50, strony 1272-1274.

49. S. Holander-Gleixner H. G. Robinson, C. R. Helms. Simulation of HgTe/CdTe interdiffusion using fundamental point defect mechanisms. *Journal of Electronic Materials*. 1998, Tom 27, strony 672–679.

50. Sobieski J. i inni. Impact of Residual Compositional Inhomogeneities on the MCT Material Properties for IR Detectors. *Sensors*. 2024, Tom 24, str. 2837.

51. Mott N. The mobility edge since 1967. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1987, Tom 20, strony 3075-3102.

52. Beattie A. R. P. T. Landsberg. Auger effect in semiconductors. *Proc. R. Soc. Lond.*A. 1959, Tom 249, strony 16–29.

53. Jarosław Wróbel Zbigniew Adamus, Jan Sobieski, Paweł P. Michałowski, Jacek Boguski, Jarosław Pawluczyk, Barbara Wiaderek, Klaudia Rzadkowska, Witold Rzodkiewicz, Małgorzata Kopytko, Tomasz Wojtowicz, Józef Piotrowski, Jerzy Wróbel. *Multichannel HOT electronic transport of HgCdTe epilayer grown by MOCVD via IMP mode. nieopublikowany*, 2025.

54. Beck W.A. J. R. Anderson. Determination of Electrical Transport Properties Using a Novel Magnetic Field-Dependent Hall Technique. *Journal of Applied Physics*. 1987, Tom 62, 2, strony 541-554.

55. Umana-Membreno G.A. Mobility Spectrum Analysis of Carrier Transport at Insulator/Semiconductor Interfaces. *Microelectronic Engineering*. 2013, Tom 109, strony 232-235.

56. S. R. Kurtz J. Bajaj, D. D. Edwall i S. J. C. Irvine. Infrared photoluminescence characterization of long-wavelength HgCdTe detector materials. *Semiconductor Science and Technology*. 1993, Tom 8, strony 941-945.

57. Murawski K. Kopytko M., Madejczyk P., Majkowycz K., Martyniuk P. HgCdTe Energy Gap Determination from Photoluminescence and Spectral Response Measurements. *Metrol. Meas. Syst.* 2023, Tom 30, 1, strony 183–194.

58. M. Kopytko J. Sobieski, R. Xie, K. Jóźwikowski, P. Martyniuk. Impact ionization in HgCdTe avalanche photodiode optimized to 8 μm cut–off wavelength at 230 K. *Infrared Physics and Technology*. 2021, Tom 115, str. 10374.

59. Electronics Murata. https://mou.sr/3QCrICS (data dostępu 26 luty 2025)

60. Vigo Photonics. https://vigophotonics.com/products/ (data dostępu 26 luty 2025)

61. Michalczewski K Sobieski J, Kubiszyn Ł, Seredyński B, Jureńczyk J., Majkowycz K., Murawski K, Smoczyński D., Piotrowski J. Evidence of Auger suppression in reverse biased InAs/InAsSb superlattice photodiode. *W trakcie recenzji.* 2025.

## Spis ilustracji

Rysunek. W.0.1. Główne technologie dla detektorów i źródeł promieniowania 10
Rysunek W.0.2. Wybrane zastosowania detektorów produkowanych w VIGO Photonics.
Rysunek 1.1 Zestawienie szerokości przerwy energetycznej i stałej sieci krystalicznej dla
najważniejszych materiałów półprzewodnikowych wykorzystywanych w
fotodetektorach
Rysunek 1.2. Struktura pasmowa CdTe, HgTe oraz $Hg_{1-x}Cd_xTe$ dla $x = 0.16$ [8]
Rysunek 1.3. Wpływ temperatury na szerokość przerwy energetycznej dla wybranych
zawartości kadmu w Hg <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Te16
Rysunek 1.4. Współczynnik absorpcji materiałów wykorzystywanych do wytwarzania
fotodetektorów podczerwieni [7]18
Rysunek 1.5. Współczynnik absorpcji w temperaturze pokojowej dla wybranych
zawartości kadmu w Hg <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Te
Rysunek 1.6. Wpływ temperatury na współczynnik absorpcji w $Hg_{1-x}Cd_xTe$ dla $x = 0.34$ .
Rysunek 1.7. Wpływ efektu Bursteina-Mossa na krawędź absorpcji w temperaturze
pokojowej w Hg <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Te dla $x = 0.34$
Rysunek 1.8. Koncentracja samoistna w funkcji temperatury dla wybranych zawartości
kadmu w Hg <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Te, zgodnie z [11]21
Rysunek 1.9. Stosunek $\alpha/G$ dla wybranych materiałów o szerokości przerwy
energetycznej odpowiadającej 5 μm i 10 μm [19]23
Rysunek 1.10. Spektralna charakterystyka czułość prądowej fotodiody wyprodukowanej
w VIGO Photonics i jej wydajność kwantowa (linia ciągła) w odniesieniu do licznika
fotonów ze stratą 30% promieniowania na skutek odbicia (linia przerywana)25
Rysunek 1.11. Wykrywalność znormalizowana ograniczona promieniowaniem tła
o temperaturze 300 K dla detektora fotowoltaicznego o półpełnym kącie widzenia
w zakresie średniej podczerwieni
Rysunek 1.12. Charakterystyka prądowo- napięciowa oświetlonej i nieoświetlonej diody
wg. równania Schockley'a31
Rysunek 1.13. Zasada działania nierównowagowej fotodiody N+/ $\pi$ /P/P+/n+. Rysunek
ograniczono do obszarów N <sup>+</sup> / $\pi$ /P <sup>+</sup> [22]

Rysunek 1.14. Porównanie "Rule 07", "Rule 22" i "Law 19" dla detektora o długofalowej
krawędzi absorpcji 3,5 μm37
Rysunek 2.1. Schemat "bubblera" z ciekłym prekursorem metaloorganicznym
Rysunek 2.2. Schemat konstrukcji zaworu "line"
Rysunek 2.3. Schemat konstrukcji zaworu "run"
Rysunek 2.4. Schematyczny przekrój reaktora AIX200 do wzrostu HgCdTe42
Rysunek 2.5. Etapy wzrostu MOCVD
Rysunek 2.6. Diagram fazowy quasi binarnego związku HgTe-CdTe, linie likwidusa i
solidusa dla pseudobinarnego układu HgTe-CdTe45
Rysunek 2.7. Parcjalne ciśnienie rtęci wzdłuż trzyfazowej krzywej dla różnych składów
molowych kadmu x. Ciśnienie pary nasyconej rtęci oznaczone $P^{0}_{Hg}$ [36]
Rysunek 2.8 . Równowagowa koncentracja luk rtęciowych w funkcji temperatury dla
Hg0.66Cd0.34Te przy ciśnieniu nasyconej pary rtęci i jego dziesiątych części. Na wykresie
zaznaczono typowej koncentracji donorowego resztkowego domieszkowania tła
uzyskiwanego w MOCVD
Rysunek 2.9. Porównanie koncentracji hallowskiej w nieintencjonalnie
domieszkowanych warstwach wyhodowanych w orientacjach (100) i (111)B przy
zawartości kadmu około 27%53
Rysunek 3.1. Oscylacje składu w profilu wgłębnym zmierzone metodą SIMS. Znaczące
oscylacje składu widoczne jedynie dla ostatnich (przy powierzchni) par IMP55
Rysunek 3.2. Zależność współczynnika interdyfuzji HgCdTe od składu: a) obliczone
z równania (3.3), oraz b) zmierzone przez Tanga i Stevensona [3], dla temperatur od
300 °C do 600 °C
Rysunek 3.3. Zmierzona interdyfuzyjność w funkcji temperatury w warunkach nasycenia
Hg z lewej i porównanie dyfuzyjności eksperymentalnej i obliczonej według [48]
z prawej
Rysunek 3.4. Badanie jednorodności składu SIMS dla standardowych warunków wzrostu
i w wysokiej temperaturze
Rysunek 3.5. Badanie jednorodności składu SIMS dla warstw wyhodowanych przy
użyciu par IMP o grubości około 60 nm, 30 nm i 20 nm 60
Rysunek 3.6. Pomiary SIMS jednorodności składu warstw hodowanych przy różnych
temperaturach źródła Hg61

Rysunek 3.7. Pomiar SIMS jednorodności składu warstwy niewygrzewanej
i wygrzewanej62
Rysunek 3.8. Obrazowanie SEM przełomu próbki referencyjnej warstwy HgCdTe 63
Rysunek 3.9. Koncentracja i ruchliwość nośników w temperaturze od 80 K do 300 K oraz
czas życia nośników otrzymany na podstawie pomiaru czasu odpowiedzi fotorezystorów
testowych
Rysunek 3.10. Charakterystyki spektralne detektorów testowych zmierzone
w temperaturze 230 K: wartości bezwzględne oraz znormalizowane do 1 w piku 65
Rysunek 3.11. Czas życia nośników w funkcji temperatury, otrzymany na podstawie
pomiaru czasu odpowiedzi fotorezystorów testowych
Rysunek 3.12. Pomiar SIMS składu na interfejsie CdTe/HgCdTe dla próbek:
referencyjnej, wygrzewanej przez 10 min i wygrzewanej przez 30 minut w temperaturze
400 °C
Rysunek 3.13. Profil wgłębny składu molowego SIMS z lewej i skan $\Omega$ dyfrakcji
rentgenowskiej z prawej dla próbki referencyjnej i poddanej wygrzewaniu
homogenizującemu [49]
Rysunek 3.14. Koncentracja hallowska, z lewej i ruchliwość hallowska próbki poddanej
wygrzewaniu homogenizującemu i referencyjnej
Rysunek 3.15. Spektralne charakterystyki znormalizowanej czułości prądowej
fotorezystorów wykonanych z materiału poddanego wygrzewaniu homogenizującemu
i referencyjnej o zawartości molowej kadmu 37%69
Rysunek 3.16. Schemat krawędzi pasm (EC to krawędź pasma przewodnictwa, a EV to
krawędź pasma walencyjnego) i krawędzi ruchliwości w półprzewodniku, w którym
występują stany zlokalizowane
Rysunek 3.17. Czas życia nośników w funkcji temperatury dla próbki poddanej
wygrzewaniu homogenizującemu i referencyjnej o zawartości molowej kadmu 37%71
Rysunek 3.18. Zdjęcie próbek zamontowanych w uchwycie pomiarowym75
Rysunek 3.19. Wartości $R_{xx}$ i $Rxy$ w funkcji temperatury dla próbki referencyjnej o
zawartości molowej kadmu 37%76
Rysunek 3.20. Wartości $R_{xx}$ i $R_{xy}$ w funkcji temperatury dla próbki poddanej wygrzewaniu
homogenizującemu o zawartości molowej kadmu 37%76
Rysunek 3.21. Składowe tensora przewodności $\sigma_{xx}$ oraz $\sigma_{xy}$ w funkcji indukcji pola
magnetycznego zmierzone dla próbki referencyjnej i próbki poddanej wygrzewaniu
homogenizującemu

Rysunek 3.22. Widma ruchliwości zmierzone dla próbki referencyjnej i próbki poddanej
wygrzewaniu homogenizującemu78
Rysunek 3.23. Przewodność kanałów79
Rysunek 3.24. Przewodność kanałów względna 79
Rysunek 3.25. Schemat architektury fotodiody z lewej i schemat układu do pomiaru
fotoluminescencji z prawej
Rysunek 3.26. Widmo fotoluminescencji absorbera i znormalizowana spektralna czułość
prądowa fotodiod z materiału referencyjnego i poddanego wygrzewaniu
homogenizującemu
Rysunek 3.27. Widma fotoluminescencji absorbera fotodiody z materiału referencyjnego
i poddanego wygrzewaniu homogenizującemu w temperaturach od 17 K do 300 K 83
Rysunek 3.28. FWHM piku PL absorbera fotodiody z materiału referencyjnego
i poddanego wygrzewaniu homogenizującemu w temperaturach od 17 K do 300 K 83
Rysunek 3.29. Energie przejść w funkcji temperatury dla absorbera fotodiody z materiału
referencyjnego i poddanego wygrzewaniu homogenizującemu w funkcji temperatury. 84
Rysunek.4.1. Pomiar SIMS heterostruktury fotodiody $N^+/p/P/P^+/n^+$ z absorberem
zawierającym 32% kadmu, przedstawiający profil wgłębny składu molowego
i koncentracji atomów domieszek arsenu i jodu
Rysunek 4.2. Charakterystyka prądowo- napięciowa fotodiod N <sup>+</sup> /p/P/P <sup>+</sup> i N <sup>+</sup> /v/p/P/P <sup>+</sup>
o długofalowej krawędzi absorpcji przy 8 µm w temperaturze 230 K na podstawie
symulacji numerycznych [57]89
Rysunek 4.3. Obliczona struktura pasmowa fotodiody HgCdTe typu N <sup>+</sup> /v/p/P <sup>+</sup> (z lewej)
oraz N <sup>+</sup> /p/P <sup>+</sup> (z prawej). Obliczenia przeprowadzono dla temperatury 230 K bez zasilania
oraz przy zasilaniu zaporowy -0,5 V. E <sub>C</sub> oznacza krawędź pasma przewodnictwa, E <sub>V</sub>
oznacza krawędź pasma walencyjnego89
Rysunek 4.4. Profile wgłębne SIMS składu molowego i domieszkowania heterostruktur
$N^{+}/\nu/p/P/P^{+}/n^{+}$ osadzonych w orientacji (111) z lewej i (100) z prawej
Rysunek 4.5. Spektralne charakterystyki czułości prądowej w temperaturze 210 K
(z lewej) i charakterystyki prądowo-napięciowe w trzech temperaturach detektorów
testowych wykonanych z heterostruktury osadzonej w orientacji (111) (linie ciągłe)
i w orientacji (100) (linie przerywane)92
Rysunek 4.6. Spektralne charakterystyki czułości prądowej w temperaturze 195 K
(z lewej) i charakterystyki prądowo-napięciowe w czterech temperaturach detektorów
testowych wykonanych z heterostruktury W1 (poddanej wygrzewaniu

homogenizującemu) i heterostruktury referencyjnej (linia przerywana), dyskutowanej Rysunek 4.7. Spektralna charakterystyka czułości prądowej w temperaturze 195 K, z lewej i charakterystyki prądowo- napięciowe w temperaturach 300 K, 230 K, 210 K i 195 K detektorów testowych wykonanych z heterostrukutr z warstwa v o grubości 1,0 μm (W1- linia ciagła), 2,5 μm (W2- linia kropkowana) i 4,5 μm (W3- linia przerywana), Rysunek 4.8. Zdjęcie struktury detekcyjnej PV o wymiarach powierzchni elektrycznej 0,1 na 0,1 mm (z lewej) nośnika krzemowego (w środku) i fotodetektora w hermetycznej obudowie na podstawce TO8 z oknem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z warstwą antyodbiciową (z prawej)......96 Rysunek 4.9. Spektralne charakterystyki czułości prądowej wybranych detektorów o wymiarach  $0,1\times0,1$  mm serii produkcyjnej z heterostruktur W2 (z lewej) i W3 (z prawej) Rysunek 4.10. Archiwalne wyniki pomiarów spektralny charakterystyk czułości prądowej w temperaturze 200 K detektorów PV-4TE-3.4-0.1×0.1 (z lewej) i charakterystyk prądowo-napięciowcyh porówane z charakterystykami prądowo-Rysunek 4.12. Charakterystyki prądowo-napięciowe detektora z heterostruktury W2 zmierzone w zakresie temperatur od 120 do 330 K..... 101 Rysunek 4.13. Charakterystyki prądowo-napięciowe detektora z heterostruktury W3 zmierzone w zakresie temperatur od 120 do 330 K..... 101 Rysunek 4.14. Wykres Arrheniusa pradu ciemnego, przy –0,15 V w temperaturze od 120 Rysunek 4.15. Uzyskane gęstości pradu z heterostruktur W2 i W3 porównane z Rule 22. 

## Spis symboli

Symbol	Znaczenie	jednostka
Ι	Natężenie promieniowania	W/str
α	Współczynnik absorpcji	1/cm
λ	Długość fali promieniowania	μm
n <sub>i</sub>	Koncentracja samoistna	cm <sup>-3</sup>
р	Koncentracja dziur	cm <sup>-3</sup>
n	Koncentracja elektronów	cm <sup>-3</sup>
N <sub>d</sub>	Koncentracja donorów	cm <sup>-3</sup>
Na	Koncentracja akceptorów	cm <sup>-3</sup>
k <sub>B</sub>	Stała Boltzmana	J/K lub eV/K
Т	Temperatura	К
$E_g$	Szerokość przerwy energetycznej	eV
g	Współczynnik wzmocnienia fotoelektrycznego	-
G	Szybkość generacji termicznej nośników	$1/(\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{s})$
$R_i$	Czułość prądowa	A/W
е	Ładunek elementarny	С
$\Phi_p$	Strumień fotonów	fotonów/cm <sup>2</sup> s
η	Wydajność kwantowa	-
A	Pole powierzchni detektora	cm <sup>2</sup>
Р	Moc promieniowania	W
h	Stała Plancka	J·s lub eV·s
С	Prędkość światła	cm/s
$\Delta f$	Szerokość pasma	Hz
R	Rezystancja	Ω
Ι	Natężenie prądu	А
j	Gęstość natężenia prądu	A/cm <sup>2</sup>
V	Napięcie	V
$D^*$	Wykrywalność znormalizowana	(Jones)
d	Grubość półprzewodnika	cm

$N^+$	Warstwa szerokoprzerowowa z dużym	-
	domieszkowaniem donorowym	
$\mathbf{P}^+$	Warstwa szerokoprzerowowa z dużym	-
	domieszkowaniem akceptrowym	
n <sup>+</sup>	Warstwa wąskoprzerowowa z dużym	-
	domieszkowaniem donorowym	
$p^+$	Warstwa wąskoprzerowowa z dużym	-
	domieszkowaniem akceptorowym	
Ν	Warstwa szerokoprzerowowa z domieszkowaniem	-
	donorowym	
Р	Warstwa szerokoprzerowowa z domieszkowaniem	-
	donorowym	
n	Warstwa wąskoprzerowowa z domieszkowaniem	-
	donorowym	
р	Warstwa wąskoprzerowowa z domieszkowaniem	-
	akceptorowym	
ν	Warstwa o domieszkowaniu donorowym zbliżonym	-
	do koncentracji samoistnej	
π	Warstwa o domieszkowaniu akceptorowym	-
	zbliżonym do koncentracji samoistnej	
Р	Ciśnienie	mbar
F	Przepływ gazu	mln/s
K	Stała równowagi	mbar <sup>3/2</sup>
x	Zawartość molowa kadmu w Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te	-
D	Współczynnik interdyfuzji	$\mu$ m <sup>2</sup> /s
В	Indukcja pola magnetycznego	Т
$\mu_e$	Ruchliwość elektronów	$cm^2/V \cdot s$
τ	Czas życia nośników	8
L	Długość fotorezystora	cm
В	Współczynnik rekombinacji radiacyjnej	cm <sup>3</sup> /s
$m_e^*$	Masa efektywna elektronów	-
$m_{hh}^{*}$	Masa efektywna ciężkich dziur	-
€∞	Przenikalność elektryczna materiału	-

Е	Statyczna stała dielektryczna	F/m
FF	Całka przekrycia funkcji Blocha	-
$E_T$	Poziom energetyczny pułapek względem pasma	eV
	przewodnictwa lub walencyjnego	
$E_c$	Energia dna pasma przewodnictwa	eV
$E_v$	Energia wierzchołka pasma walencyjnego	eV
$N_c$	Gęstość stanów w paśmie przewodnictwa	$1/eV \cdot cm^{-3}$
$N_{v}$	Gęstość stanów w paśmie walencyjnym	$1/eV \cdot cm^{-3}$
$E_i$	Energia Fermiego materiału samoistnego	eV
σ	Przewodność	mS
$E_a$	Energia aktywacji	meV