

06

Дефектообразование в эпитаксиальных слоях твердых растворов теллуридов кадмия—ртути при сильном легировании индием

© К.Д. Мынбаев, В.И. Иванов-Омский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: mynkad@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2003 г.

Исследовано влияние сильного (в концентрациях до $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) легирования индием на поведение компонентов твердых растворов теллуридов кадмия—ртути. Показано, что при концентрациях индия в приповерхностных слоях выше 10^{21} см^{-3} происходит обеднение этих слоев ртутью и кадмием, с одновременной сегрегацией кадмия в области, лежащей под легированным поверхностным слоем. Результатом сильного легирования является образование протяженных дефектов, проявляющихся в виде характерной картины, наблюдаемой методами электронной микроскопии после химического травления. Перераспределение компонентов твердых растворов при легировании объясняется особенностями дефектообразования в теллуридах кадмия—ртути.

Благодаря своим уникальным физическим свойствам твердые растворы теллуридов кадмия—ртути $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ) на сегодняшний день продолжают оставаться основным материалом инфракрасной оптоэлектроники. Самой распространенной донорной примесью для КРТ является индий [1–3]. Преимущества этой примеси заключаются в ее высокой электрической активности в КРТ при рабочих уровнях легирования (до 10^{18} см^{-3}), известных коэффициентах сегрегации для ростового легирования и т. п. В то же время растворимость и механизмы диффузии In в КРТ продолжают оставаться предметом исследований. Считается, что In не влияет на концентрацию собственных дефектов в КРТ при концентрациях примеси $< 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [4,5]. Вместе с тем известно, что этот металл может растворяться в КРТ в концентрациях, превышающих 10^{21} см^{-3} [4,6,7], однако влияние присутствия In в таком количестве на свойства матрицы КРТ практически не исследовалось.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования поведения компонентов твердых растворов КРТ при легировании индием в диапазоне поверхностных концентраций C_{In} от $5 \cdot 10^{19}$ до $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В качестве исходного материала служили эпитаксиальные слои (ЭС) КРТ состава x от 0.20 до 0.52, выращенные методом жидкофазной эпитаксии на подложках CdTe и CdZnTe из расплава, обогащенного теллуром. Для создания равновесных условий диффузии после роста образцы подвергались термическому отжигу в насыщенных парах ртути при $T = 633 \text{ К}$ в течение 100 h. Легирование проводилось из газовой или твердой фазы. В первом случае ЭС помещались в кварцевую ампулу с навесками Hg и In, а на втором In наносился на поверхность КРТ слоем толщиной в $\sim 1 \mu\text{m}$ распылением в вакууме. Диффузия проводилась в насыщенных парах Hg при $T = 633 \text{ К}$ и временах процесса от 20 до 100 h. После диффузии образец подвергался закаливанию до комнатной температуры.

Профили распределения In и компонентов твердого раствора после диффузии снимались методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС). Метод РСМА использовался для снятия диффузионных профилей в сильнолегированных образцах, когда применение метода ВИМС, эффективного при анализе малых концентраций примесей, затруднено [8]. Использование РСМА, кроме того, позволяло анализировать распределение элементов по сколу образцов с большим шагом (от $0.5 \mu\text{m}$), что было важно при изучении ЭС с варизонной структурой. Метод ВИМС использовался для измерений C_{In} и профилей распределения In на образцах с $C_{In} < 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Был проведен анализ величины C_{In} на 30 диффузионно-легированных образцах. Измеренная величина C_{In} составила от $\sim 5 \cdot 10^{19}$ до $\sim 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что при диффузии из газовой фазы нами не было обнаружено корреляции между C_{In} и условиями эксперимента (массой навески In, взаимным положением образца и навески и т.п.). Аналогичный эффект наблюдался в работе [7] и пока не нашел объяснения. Образцы, легированные из твердой фазы, имели $C_{In} \sim 1.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 1 представлено типичное распределение In и компонентов твердого раствора в ЭС состава $x = 0.22$, легированного индием из газовой фазы. Измерения были проведены методом РСМА по сколу образца с шагом $0.5 \mu\text{m}$. Как видно из рисунка, ЭС имел

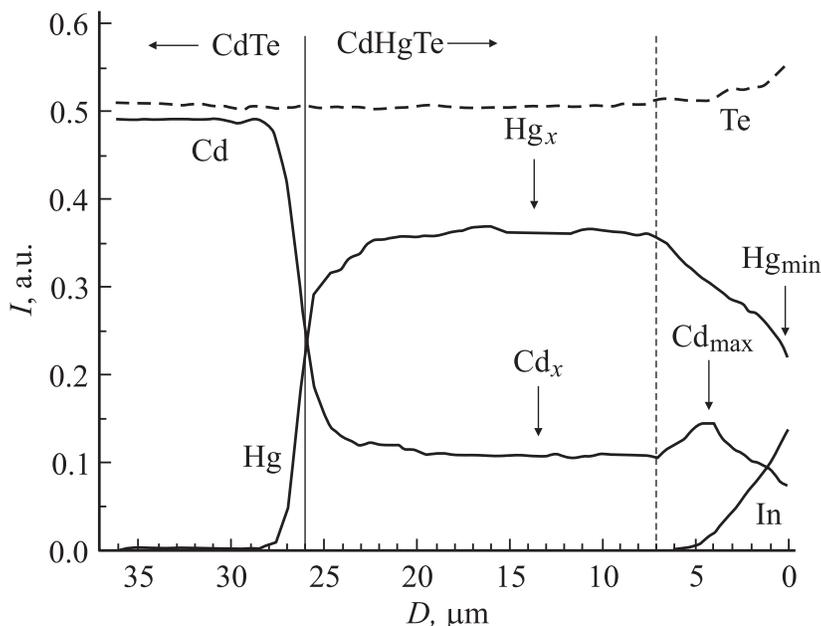


Рис. 1. Распределение In, Cd и Hg на скеле ЭС КРТ, легированного индием из ГФ. $C_{In} = 4.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Сплошная линия показывает границу раздела „подложка–ЭС“, пунктирная — границу слоя, в котором произошло перераспределение компонентов ТР. Стрелками показаны места измерения концентраций элементов, использованных при построении рис. 2. D — расстояние от поверхности.

область постоянного состава толщиной $25 \mu\text{m}$. В результате диффузии произошло сильное легирование приповерхностного слоя КРТ индием. Одновременно можно отметить сильное обеднение этого слоя ртутью и менее выраженное кадмием, а также сегрегацию Cd в слое, лежащем под слоем с максимальной концентрацией In. Все эти эффекты локализованы в той части ЭС, где концентрация In превышала $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (в данном случае приповерхностной области толщиной $\sim 7 \mu\text{m}$). Содержание Te в твердом растворе непосредственно не измерялось, а определялось разностным методом [9]. Вместе с тем поскольку анализ методом ВИМС не выявил

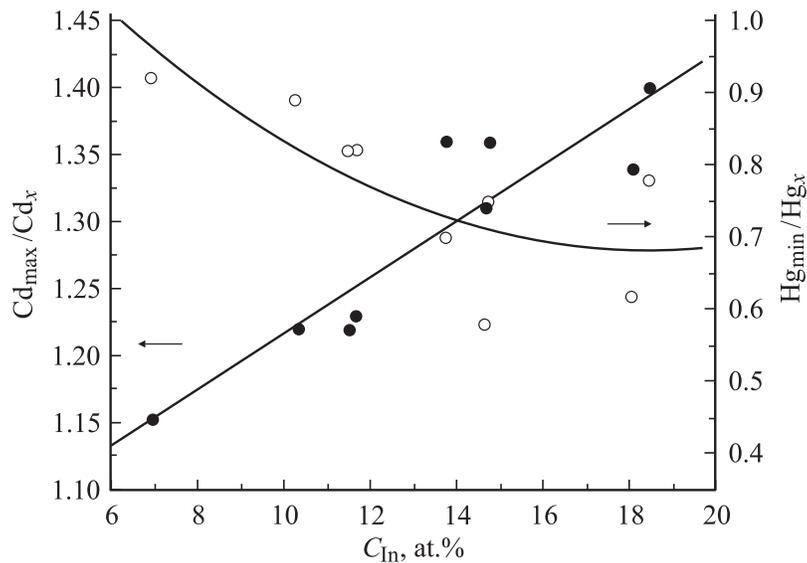


Рис. 2. Зависимости величин Cd_{max}/Cd_x и Hg_{min}/Hg_x от C_{In} для ЭС с $x = 0.24$. Время диффузии для всех образцов составило 40 h. Пояснения в тексте.

на поверхности ЭС примесей в количестве более 1 at.%, можно утверждать, что представленное на рисунке увеличение концентрации Те в приповерхностной области ЭС отражает фактическое обогащение этой области теллуром. Аналогичное представленному на рис. 1 перераспределение компонентов твердого раствора наблюдалось на всех ЭС с $C_{In} > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ независимо от источника примеси. В образцах с меньшей величиной C_{In} профиль распределения Hg, Cd и Те совпадал с профилем в исходных образцах до легирования.

На рис. 2 представлена зависимость отношения максимальной концентрации кадмия Cd_{max} в обогащенном этим элементом слое к его содержанию в области постоянного состава ЭС до легирования Cd_x от величины C_{In} , выраженной в at.%. Здесь же приведена зависимость от C_{In} отношения концентрации ртути на поверхности Hg_{min} к содержанию этого элемента в области постоянного состава ЭС Hg_x . С учетом вида

распределения Hg и Cd на рис. 1 величины Cd_{max}/Cd_x и Hg_{min}/Hg_x качественно отражают изменения содержания данных компонентов в КРТ при легировании. Видно, что с увеличением C_{In} величина Cd_{max}/Cd_x линейно возрастает, а Hg_{min}/Hg_x уменьшается. Отметим, что данные тенденции оказываются справедливыми для ЭС всех исследованных составов, т.е. Cd_{max}/Cd_x и Hg_{min}/Hg_x зависели только от C_{In} , но не от x .

Анализ распределения In в образцах как с малыми, так и с большими значениями C_{In} показал наличие в обоих случаях диффузионного профиля, который у поверхности описывается erf-функцией, а при дальнейшем углублении концентрация In резко спадает. Аналогичная форма диффузионного профиля In в ЭС КРТ была описана в работе [7]. Величина эффективного коэффициента диффузии составила $\sim 6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, что близко к значениям, наблюдавшимся нами ранее при диффузии In в ЭС КРТ в условиях умеренного легирования [10].

На рис. 3 представлена фотография поверхности ЭС с $x = 0.22$, легированного In из газовой фазы до $C_{In} = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Непосредственно после проведения диффузии поверхность ЭС оставалась зеркально-гладкой, без видимых отличий от поверхности исходного слоя. Однако травление в 10%-ном растворе $\text{Br}_2:\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (являющемся, как известно, полирующим травителем для КРТ) приводило к вскрытию дефектной картины, представленной на фотографии. Видно, что выявленные дефекты представляют собой сеть кристаллографически ориентированных линий. Аналогичная картина дефектов выявлялась на всех сильнолегированных индием ЭС. Очевидно, что в данном случае кроме полирующего имело место и селективное травление по протяженным дефектам, образовавшимся из-за присутствия In.

Полученные данные об изменении дефектной структуры КРТ при сильном легировании индием можно объяснить следующим образом. Известно, что In занимает в КРТ узлы в подрешетке катиона [2,4,6], причем принято считать, что главным образом — ртути, и при $C_{In} > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ вхождение двух атомов In в решетку сопровождается образованием одной вакансии Hg. Образовавшиеся атомы межузельной ртути Hg_i весьма подвижны и в конце концов уходят из кристалла, что объясняет обеднение поверхности ЭС ртутью. Данные настоящей работы свидетельствуют о том, что In занимает в КРТ также узлы Cd.

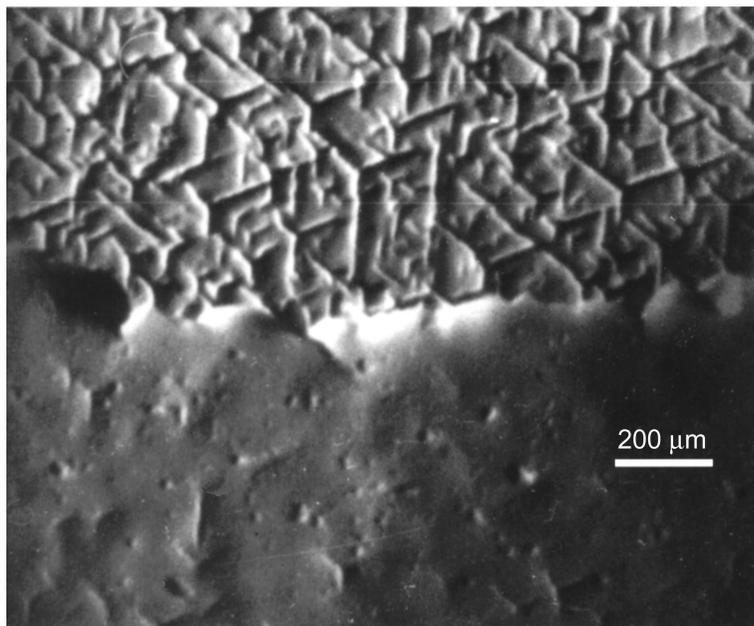


Рис. 3. Поверхность ЭС КРТ, легированного индием из ГФ до $C_{\text{In}} = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Верхняя часть — химическим травлением удален $1 \mu\text{m}$, нижняя — $5 \mu\text{m}$.

Поскольку экстраполяция зависимости $Cd_{\text{max}}/Cd_x(C_{\text{In}})$, представленной на рис. 1, дает $Cd_{\text{max}}/Cd_x = 1$ при $C_{\text{In}} = 0$, очевидно, что In начинает занимать узлы Cd уже при малых концентрациях примеси. Так как концентрация вакансий Cd в исходных ЭС мала, то этот процесс должен идти путем вытеснения атомов Cd из узлов, что говорит о нестабильности этих атомов в решетке КРТ. Данный вывод согласуется с гипотезой [7,11] о том, что при $T > 573 \text{ K}$ In диффундирует в КРТ как по диссоциативному механизму, так и по межузельному посредством вытеснения. Именно этим объясняется тот факт, что наблюдавшаяся нами при 633 K картина перераспределения компонентов твердого раствора отличалась от той, что была характерна для взаимной диффузии в системе In–КРТ при 300 K , где отмечалось обеднение поверхно-

сти ртутью и теллуром при постоянстве содержания кадмия [12]. В нашем случае In оказывается активен и в подрешетке кадмия, а образовавшиеся в результате вытеснения межузельные атомы Cd не могут диффундировать к поверхности из-за высокой концентрации In_i и Hg_i. Вследствие этого они мигрируют в глубь кристалла, образуя обогащенный кадмием слой вблизи границы распределения In. При этом внедрение In в столь больших концентрациях в подрешетки Hg и Cd приводит к возникновению механических напряжений, которые релаксируют путем образования протяженных дефектов, выявляемых химическим травлением. Заметим, что легированные ЭС имели *n*-тип проводимости с концентрацией электронов на уровне $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Этот факт не позволяет в данном случае говорить о формировании теллуридов индия в ЭС [4,13], так как, согласно [14], подтверждается и тем обстоятельством, что в нашем случае поверхность КРТ была не обеднена, а обогащена теллуром. Тем не менее очевидно, что КРТ, легированный индием до столь высоких ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) концентраций, непригоден для практических применений. Максимально достижимым уровнем эффективного легирования КРТ индием остаются концентрации $(1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, когда почти все введенные атомы примеси электрически активны [4,5,7], но еще не оказывают заметного влияния на матрицу твердого раствора.

Список литературы

- [1] *Yudyanath H.R., Aqariden F., Wijewarnasuriya P.S.* et al. // J. Electron. Mater. 1998. V. 27 (6). P. 504–506.
- [2] *Berding M.A.* // J. Electron. Mater. 2000. V. 29 (6). P. 664–668.
- [3] *Robinson H.G., Berding M.A., Hamilton W.J.* // J. Electron. Mater. 2000. V. 29 (6). P. 657–663.
- [4] *Yudyanath H.R.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128 (12). P. 2619–2625.
- [5] *Иванов-Омский В.И., Миронов К.Е., Мынбаев К.Д.* и др. // ФТП. 1991. Т. 25 (8). С. 1423–1428.
- [6] *Shaw D.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 89 (1). P. 173–183.
- [7] *Weck G., Wandel K.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12 (6). P. 3023–3032.
- [8] *Черепин В.Т.* Ионный микросондовый анализ. Киев, 1992. 343 с.
- [9] *Конников С.Г., Сидоров А.Ф.* Электронно-зондовые методы исследования полупроводниковых материалов. М., 1978. 136 с.
- [10] *Миронов К.Е., Мынбаев К.Д., Иванов-Омский В.И.* // ФТП. 1990. Т. 24 (3). С. 582–585.

- [11] *Заитов Ф.А., Исаев Ф.К., Горшков А.В.* Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах. Баку, 1984. 211 с.
- [12] *Вирт И.С., Кемпник В.И., Цюцюра Д.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1986. Т. 22 (8). С. 1402–1403.
- [13] *Rain G.N., McAllister T.* // *Semicond. Sci. Technol.* 1992. V. 7(1). P. 231–232.
- [14] *Венгель П.Ф., Томашик В.Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1990. Т. 26 (2). С. 278–280.