

УДК 539.211; 548.4

©1995

## ОБРАЗОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В CdTe, ЛЕГИРОВАННОМ ИНДИЕМ, ПОСЛЕ ОТЖИГА И ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ И ЭЛЕКТРОНАМИ

Ю.Ю.Логинов, П.Д.Браун

Красноярский государственный университет,  
660062, Красноярск, Россия  
(Поступила в Редакцию 12 октября 1994 г.  
В окончательной редакции 28 апреля 1995 г.)

Методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии, а также локального рентгеновского микроанализа исследовано образование примесных преципитатов в CdTe, легированном In, после термоотжига и облучения ионами  $I^+$  и электронами. Обнаружено, что преципитаты содержат In и представляют собой по данным анализа муарового контраста соединения  $In_2Te_3$  и  $InTe$  (или  $In_3Te_4$ ) в отожженных образцах и  $InTe$  в облученных образцах.

Актуальность изучения поведения примесей в CdTe обусловлена широким его применением в производстве электрооптических модуляторов и нелинейно-оптических приборов [1], модулей солнечных элементов [2], детекторов ионизирующих излучений, работающих при комнатной температуре [3,4], и инфракрасных приемников [1]. Кроме того, CdTe является базовым материалом для производства тройных соединений, таких как CdHgTe, CdZnTe, и слабых магнитных полупроводников, например CdMnTe [5], служит основой для выращивания многих эпитаксиальных пленок и сверхструктур [6].

Легирование индием в небольших концентрациях приводит к формированию в CdTe мелких донорных уровней, в то время как с дальнейшим повышением концентрации легирующей примеси сопротивление CdTe увеличивается, что обусловлено эффектом автокомпенсации, который зависит от структуры материала и снижает эффективность легирования [7,8]. Отжиг в атмосфере Cd вызывает образование примесных выделений (преципитатов), обогащенных In [9].

Облучение электронами и ионами низких энергий может в свою очередь влиять на перераспределение примесей и точечных дефектов в CdTe в силу низкой энергии дефекта упаковки (ЭДУ) этого материала и относительно высокой степени ионности связи (СИС) [10,11]. Последнее необходимо учитывать в процессах электронно-зондового микроанализа, литографии, ионного травления и рентгеновских исследований. В последнее время появились данные о возможности образо-

вания точечных дефектов CdTe под воздействием лазерного излучения с плотностью излучения ниже порога разрушения материала [12].

Кроме того, возможность инверсии типа проводимости под воздействием ионов низких энергий [13–15] и электронов [16] с последующим формированием *p-n*-переходов повышает интерес к изучению поведения примесей и точечных дефектов в CdTe и в полупроводниковых соединениях  $A_2B_6$  в целом.

Целью данной работы являлось детальное исследование влияния легирующей примеси (индия) на процессы дефектообразования при отжиге, травлении ионами  $I^+$  и облучении электронами, а также установление природы примесных образований в CdTe(In).

## 1. Экспериментальная часть

Кристаллы CdTe были выращены из газовой фазы в запаянной трубке [17] при температуре 1065°C. При этом на загрузку CdTe в количестве 20 г приходилось 1 мг In и 0.2 г теллура, который в качестве добавки помещался в нижнюю часть запаянной трубы, находившейся при температуре 670°C. После выращивания кристаллов из них вырезали образцы размером  $15 \times 8 \times 2$  мм, часть из которых затем утончали для электронно-микроскопических исследований, а часть отжигали в атмосфере паров Cd при 650°C в течение трех дней, после чего вновь исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Отдельные образцы после отжига в парах Cd вновь отжигали в атмосфере In при 600°C в течение трех дней, что позволяло получить CdTe *n*-типа с поверхностным сопротивлением  $\sim 10 \Omega \cdot \text{см}$ . Последние образцы были использованы в экспериментах по облучению ионами и электронами.

Утончение образцов проводили механически, затем химически в стандартном растворе брома-метанола, а затем обычным методом травления ионами  $Ag^+$  с последующим травлением ионами  $I^+$  (на конечной стадии приготовления образцов) [18]. Для полного устранения поверхностных дефектов, образующихся в результате ионного травления [18], в необходимых случаях тонкую фольгу подвергали химической полировке в течение 2–3 с в слабом растворе брома-метанола.

Облучение ионами  $I^+$  с энергией 3 keV и при токе 0.5 mA (токи пучков 5–6  $\mu A$ ) осуществляли на установке ионного травления «ION TESH» в течение 10–15 min, а облучение электронами с энергией 400 keV проводили *in situ* в колонне электронного микроскопа JEM-4000 EX II при плотности тока электронного пучка  $9.4 A/cm^2$  ( $6 \cdot 10^{19} 1/cm^2 \cdot s$ ). Ток измеряли при помощи цилиндра Фарадея. Расчет температуры нагрева образцов электронным пучком и экспериментальную оценку этого эффекта для энергий электронов 100 keV проводили ранее в работе [10], где было показано, что при данных условиях облучения нагрев является несущественным. В обоих случаях облучали тонкую фольгу, приготовленную для исследований в электронном микроскопе.

Электронно-микроскопические исследования проводили на приборах JEM-100CX и JEM-4000 EX II, локальный рентгеновский микроанализ — на приборе JEM-100CX.

## 2. Результаты и обсуждение

Сразу после выращивания или после отжига в вакууме при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение трех дней во всех кристаллах CdTe наблюдались отдельные ростовые дислокации и дефекты упаковки. Преципитатов на дислокациях, границах раздела или дефектах упаковки не было обнаружено. Последнее обстоятельство показывает, что легирующая примесь находилась полностью в твердом растворе.

После отжига в атмосфере Cd при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение трех дней все кристаллы содержали преципитаты, которые декорировали ростовые структурные дефекты (рис. 1). В нелегированных кристаллах после такого же отжига преципитатов не обнаружено. Преципитаты имеют огранку (рис. 2) и размеры от 15 до 100 нм. Плотность колоний преципитатов составляет  $4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Учитывая толщину фольги, определенную с помощью толщинных контуров на снимках, полученных в слабом пучке, размеры и плотность преципитатов в фольге, а также то, что атомный объем  $\sim a^3/8 \approx 10^{-23} \text{ см}^3$ , получим оценку числа атомов в преципитатах  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с порядком расчетной концентрации легирующей примеси (In).

Образование преципитатов в CdTe сопровождается перемещением дислокаций. Основные закономерности такого процесса полностью аналогичны хорошо изученным процессам преципитации примесей и трансформации структурных дефектов в кремнии [19-21].

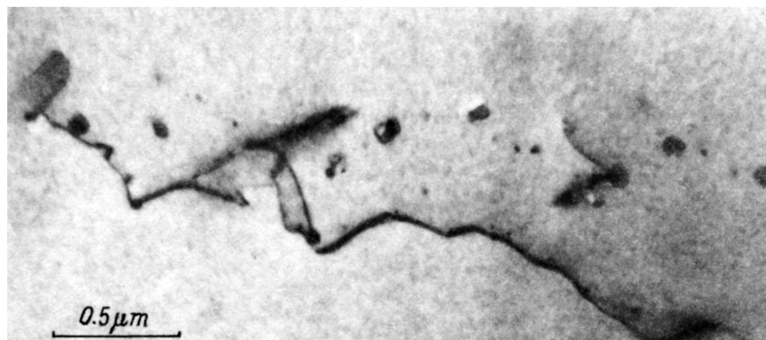


Рис. 1. Формирование колонии преципитатов на дислокациях в CdTe(In) после отжига образца в атмосфере Cd при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение трех дней,  $g = 220$ .

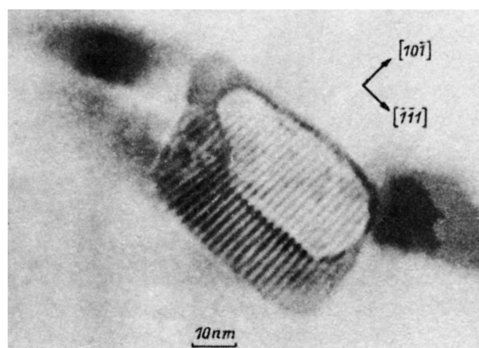


Рис. 2. Муаровый контраст на изображении преципитатов, образовавшихся в CdTe(In) после отжига в атмосфере Cd при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение трех дней.

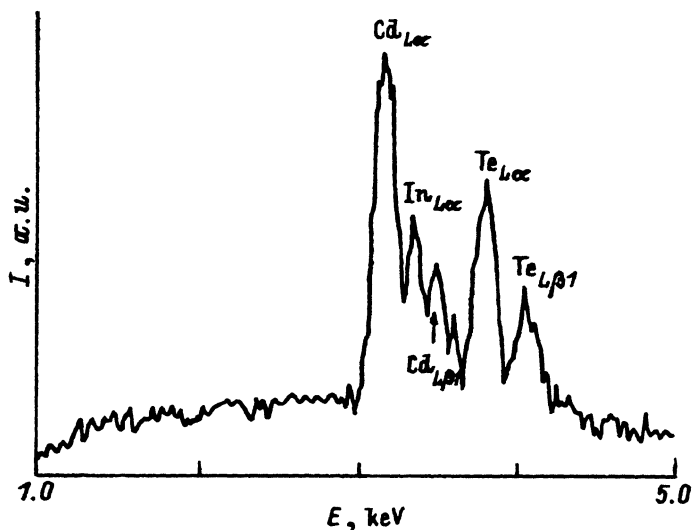


Рис. 3. Спектр рентгеновского излучения от области, содержащей преципитаты.

Электронно-зондовый микроанализ, проведенный в области преципитата и в области вне преципитата, позволяет получить дополнительную информацию о примесном составе выделений. На рис. 3 приведен спектр характеристического рентгеновского излучения области, содержащей преципитат. Видно, что имеется пик  $L$ -линии In, который отсутствует в спектре рентгеновского излучения, полученном от области вне преципитата.

Чтобы получить дополнительную информацию о структуре преципитатов, были проведены серии электронно-микроскопических наблюдений на приборе JEM-4000 EX II. На рис. 2 показан преципитат, на котором отчетливо видны линии полосчатого муарового контраста, возникающего при разориентации решеток матрицы и выделения. Период муарового контраста  $D$ , возникающий при повороте решеток с параметрами  $d_1$  и  $d_2$  на угол  $\alpha$ , может быть определен из формул [22]

$$D = d_1 d_2 / (d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \alpha)^{1/2} \quad (1)$$

или

$$D = d_1 d_2 / (d_1 - d_2), \quad \text{если } \alpha = 0. \quad (2)$$

Используя эти формулы, зная межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  CdTe для определенных плоскостей отражения, соответствующих векторам дифракции  $g_{hkl}$ , а также экспериментально измеренные периоды  $D_i$ , можно рассчитать межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  кристаллической решетки преципитата.

Из рис. 2 следует, что полосы муарового контраста параллельны плоскостям  $\{111\}$  и  $D_{111} = 1.848$  нм, а  $\alpha = 0$ . Это позволяет рассчитать  $d_x = 0.3083$  нм. Возможные варианты известных величин  $d$  [23] приведены в таблице. Видно, что расчетному значению  $d_x$  соответствуют с высоким процентом интенсивности излучения межплоскостные расстояния от InTe (кубич.) и In<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> (гексаг.).

Экспериментальные значения периода муарового контраста  $D$  и сравнение расчетных  $d_x$  и известных  $d$  величин межплоскостных расстояний

Номер рисунка	Экспериментальные значения			Известные значения [23]				
	$D, \text{nm}$	$hkl$	$d_x, \text{nm}$	$d, \text{nm}$	Соеди- нение	Тип решетки	$hkl$	$I/I_0, \%$
2	1.848	111	0.3083	0.307	InTe	Кубич.	200	100
				0.309	In <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	Гексаг.	107	100
				0.306	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Кубич.	600	50
4	1.063	110	0.32	0.314	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Гексаг.	015	100
				0.3324	InTe	Тетраг.	121	90
5	3.08	200	0.294	0.2976	InTe	Тетраг.	220	80
				0.214	InTe	Тетраг.	220	100
	2.60	220	0.212	0.2128	In <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	Гексаг.	110	70
				0.217	InTe	Кубич.	220	80
				0.2115	CdTe	Гексаг.	103	80
6	2.116	220	0.207	0.214	InTe	Тетраг.	220	100
				0.201	InTe	Тетраг.	123/330	60
	1.954	200	0.278	0.2712	InTe	Тетраг.	022	100
				0.278	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Кубич.	622	50
				0.2715	In	Тетраг.	101	100
				0.2712	CdO	Кубич.	111	100

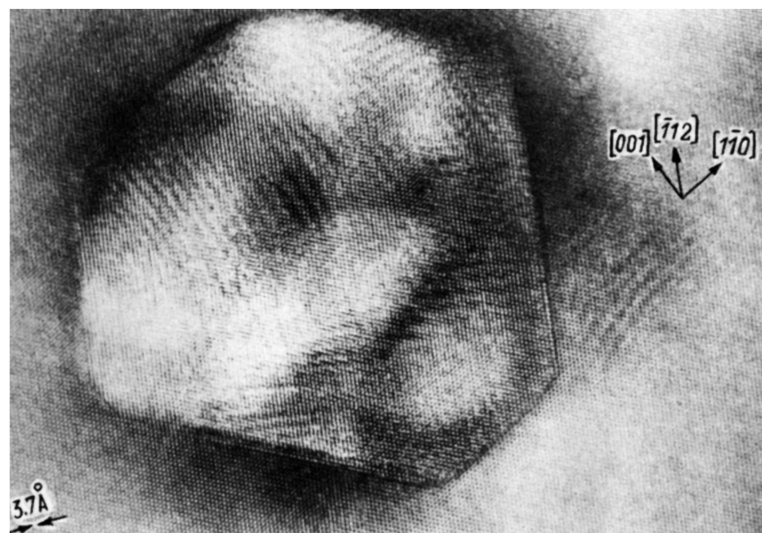


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок преципитата с высоким разрешением в проекции  $\{110\}$  для отожженного CdTe(In).

На рис. 4 показан электронно-микроскопический снимок преципитата, полученный с высоким разрешением, после выдержки тонкой фольги CdTe при комнатной температуре в течение года. Внешний вид преципитата до «старения» был аналогичен преципитатам, показанным на рис. 2. В данном случае преципитат сохранил форму, но часть вещества преципитата растворилась (испарилась). Видно, что преципитат имеет четкую кристаллографическую огранку; его грани ограничены четырьмя плоскостями  $\{111\}$  двумя плоскостями  $\{001\}$  и одной плоскостью  $\{110\}$ . В то же время контур вокруг преципитата, по-видимому, можно интерпретировать и как дислокационную петлю.

Экспериментальное значение периода муарового контраста, который наблюдается на рис. 4, равно 1.063 nm, что соответствует расчетному  $d_x = 0.32$  nm. Из таблицы следует, что параметр  $d_x$  близок к параметру  $d$  соединений  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (гексаг.) и  $\text{InTe}$  (тетраг.).

Можно полагать, что процесс преципитации протекает условно в две стадии: 1) смещение In из узловых позиций Cd в результате отжига в Cd-атмосфере с последующей миграцией атомов In на стоки, например на дислокации; 2) формирование преципитатов, обогащенных атомами In и Te, и перемещение дислокаций в результате поглощение атомов Cd и Te, избыток которых образуется в результате отжига в пересыщенной атомами Cd атмосфере. Вакансии в этом случае перераспределяются в основном в область формирования преципитатов, что необходимо для релаксации упругих напряжений. Отсутствие характерного деформационного контраста вокруг преципитатов действительно свидетельствует о незначительных упругих напряжениях вокруг преципитатов.

Поскольку процесс преципитации связан с диффузией атомов In, Cd и Te, то для дальнейшего анализа полезно оценить эффективный коэффициент диффузии In из эксперимента и сравнить его с известными значениями коэффициентов диффузии атомов In, Cd и Te.

Учитывая, что атомы In диффундируют на дислокацию длиной  $l$  в пределах диффузионной длины  $L$ , можно записать выражение для концентрации атомов индия  $n$ , выделившихся на дислокацию за время  $t$ , как  $n \approx \pi L^2 l N = \pi D t l N$ , где  $N \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  — расчетная концентрация легирующей примеси в единице объема, а  $D$  — эффективный коэффициент диффузии In. Из рис. 1 можно оценить  $n$  для дислокации длиной  $l \approx 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ , зная размеры и число преципитатов на снимке. Принимая во внимание, что атомный объем  $\text{In } a^3/8 \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ , получим среднее число атомов в преципитатах в приближении сферической формы преципитата как  $n = 5 \cdot 10^7$  at. Это соответствует при  $t = 3$  дням ( $2.6 \cdot 10^5 \text{ s}$ ) эффективному коэффициенту диффузии  $D \approx 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , что на один-два порядка меньше величины коэффициента диффузии атомов In, известной из литературных источников при температуре  $650^\circ\text{C}$  и отжиге CdTe в атмосфере пересыщенных паров Cd [24,25].

Принимая во внимание, что по данным Шоу [24] коэффициенты самодиффузии Cd и Te при отжиге CdTe в атмосфере Cd определяются выражениями  $D_{\text{Cd}} = 203 \exp(-2.61 \text{ eV}/kT)$  и  $D_{\text{Te}} = 7.4 \cdot 10^{-8} \times \exp(-1.23 \text{ eV}/kT)$ , оценим эти значения при  $650^\circ\text{C}$  как  $D_{\text{Cd}} = 1.2 \cdot 10^{-12}$  и  $D_{\text{Te}} = 1.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Сравнивая эти величины с эффективным коэффициентом диффузии, оцененным из экспериментальных результатов,

можно допустить, что процесс преципитации примесей на дислокациях лимитируется диффузией атомов Te. В то же время необходимо помнить о том, что более комплексный анализ преципитации должен учитывать также кинетику переползания дислокаций.

Формирование выделений типа InTe является важным в условиях отжига в парах Cd, поскольку в данном случае сохраняется баланс вакансий, часть из которых после выхода In из узлов решетки заполняется атомами Cd, а часть, высвободившаяся в результате расхождения атомов Te, может уходить в область преципитата, снимая тем самым упругие напряжения. На снимках с высоким разрешением, как на рис. 4, удается увидеть дислокации «несоответствия», дополнительно снимающие напряжения на границе матрица–выделение (экстраплоскость дислокации отмечена на рис. 4 короткой линией внизу преципитата).

Облучение CdTe(In) ионами  $I^+$  с энергией 3 keV при комнатной температуре в течение 10–15 min вызывает наряду с известными дефектами, такими как мелкие дислокационные петли [18], также формирование пластинчатых выделений с характерным муаровым контрастом (рис. 5). Здесь необходимо отметить два вида муарового контраста: а) от дефектов с четко выраженной формой (период  $D_{200} = 3.08$  nm); б) от дефектов, не имеющих четкой формы ( $D_{220} = 2.6$  nm). Из таблицы следует, что периоду  $D_{200}$  соответствует InTe (тетраг.), а  $D_{220}$  могут соответствовать частицы выделений InTe (тетраг.) или CdTe (гексаг.).

Аналогичные дефекты, но несколько меньших размеров наблюдаются и в CdTe(In), облученном электронами с энергией 400 eV in situ в колонне электронного микроскопа JEM-4000 EX II при комнатной температуре. Полный анализ и описание дефектов, возникающих при электронном облучении, не являются целью данной работы, поэтому на рис. 6 приведен снимок высокого разрешения, иллюстрирующий на наш взгляд, тот вид дефектов, которые коррелируют с дефектами, отраженными на рис. 4, 5. В данном случае это полупоролупреципитат. Периоды муарового контраста  $D_{220} = 2.116$  nm и  $D_{200} = 1.954$  nm. Из таблицы следует, что периоду  $D_{220}$  соответствует InTe (тетраг.), а  $D_{200}$  могут соответствовать InTe (тетраг.), In (тетраг.) или CdO (кубич.).

Необходимо отметить, что образование дефектов, показанных на рис. 5, 6, не наблюдается в нелегированном CdTe при идентичных условиях ионного и электронного облучения и является отражением влияния легирующей примеси на процессы вторичного дефектообразования в CdTe.

Поскольку энергия ионов и электронов достаточна для образования точечных дефектов в CdTe [26], это может являться основой для объяснения причин формирования скоплений точечных дефектов, в том числе и в виде выделений примесь–Te в облученном CdTe.

Таким образом, методами просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа обнаружено образование примесных преципитатов InTe (или  $In_3Te_4$ ) в отожженных и InTe в облученных ионами  $I^+$  и электронами образцах CdTe, легированных In. Образование фазы  $In_2Te_3$  в отожженных кристаллах также возможно. Установлено влияние In на процессы дефектообразования в отожженном или облученном ионами  $I^+$  и электронами CdTe.

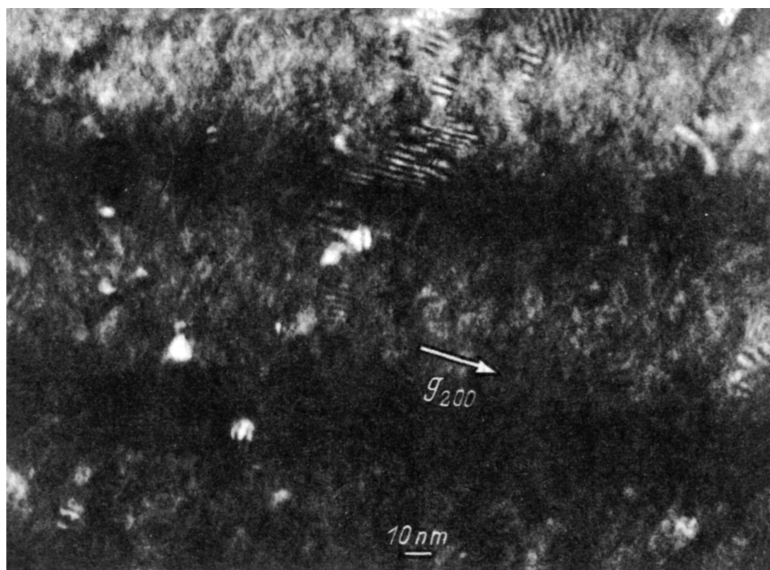


Рис. 5. Образование выделений в CdTe(In), облученном ионами  $I^+$  с энергией 3 keV в течение 15 min. Изображение получено в слабом пучке. Проекция {110}.

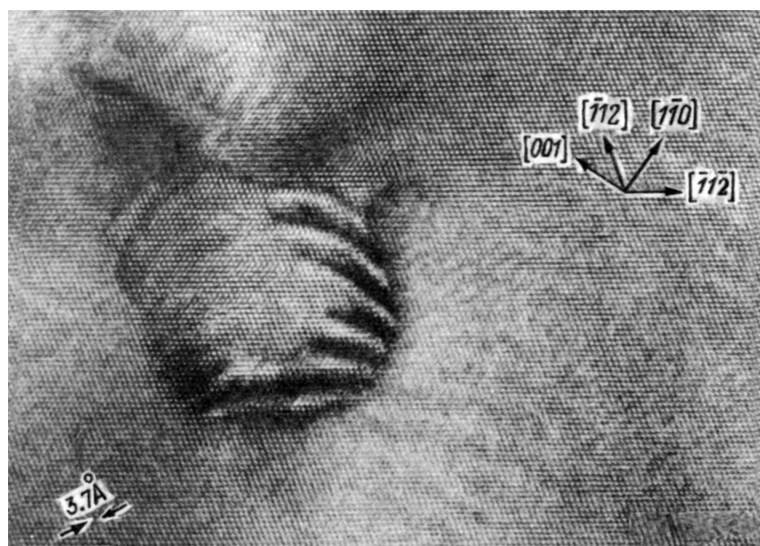


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок с высоким разрешением, иллюстрирующий формирование характерных дефектов в CdTe(In) после облучения электронами с энергией 400 keV; проекция {110}.



В заключение авторы благодарят профессора К.Хамфрейса за предоставленную возможность работать в Кавендишской лаборатории университета г. Кембридж (Великобритания), а также К.Дьюроуза и Н.Томпсона за предоставленные образцы CdTe.

### Список литературы

- [1] Wald F.V. *Rev. Phys. Appl.* **12**, 2, 277 (1977).
- [2] Morris G.C., Das S.K., Tanner P.G. *J. Cryst. Growth.* **117**, 929 (1992).
- [3] Seto S., Tanaka A., Masa Y., Kawashima M. *J. Cryst. Growth.* **117**, 271 (1992).
- [4] Иванов Ю.М., Павлова Г.С., Канунова Е.Л. *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы* **24**, 12, 1956 (1988).
- [5] Kowalczyk J.J. *Cryst. Growth.* **72**, 1-2, 389 (1985).
- [6] Brown P.D., Loginov Y.Y., Mullins J.T., Durose K., Brinkman A.W., Humphreys C.J. *J. Cryst. Growth.* **138**, 538 (1994).
- [7] *Физика и химия соединений  $A_2B_6$*  / Под ред. С.А.Медведева. М. (1970). 624 с.
- [8] Marfaing Y. *Rev. Phys. Appl.* **12**, 2, 211 (1977).
- [9] Loginov Y.Y., Brown P.D., Durose K., Thompson N., Alnajjar A.A., Brinkman A.W., Woods J. *J. Cryst. Growth.* **117**, 259 (1992).
- [10] Loginov Y.Y., Brown P.D., Thompson N. *Phys. Stat. Sol. (a)* **126**, 63 (1991).
- [11] Loginov Y.Y., Brown P.D. *Phys. Stat. Sol. (a)* **132**, 323 (1992).
- [12] Байдулаева А., Даулетмуратов Б.К., Власенко А.И., Гнатюк В.А., Мозоль П.Е. *ФТП* **27**, 1, 56 (1993).
- [13] Двуреченский А.В., Ремесник В.Г., Рязанцев И.А., Талипов Н.Х. *ФТП* **27**, 1, 168 (1993).
- [14] Belas E., Hoschl P., Grill R., Franc J., Moravec P., Lischka K., Sitter H., Toth A. *J. Cryst. Growth.* **138**, 940 (1994).
- [15] Hastings M.P., Maxey C.D., Matthews B.E., Metcalfe N.E., Capper P., Jones C.L., Gable I.G. *J. Cryst. Growth.* **138**, 917 (1994).
- [16] Barbot J.F., Kronewitz J., Schroter W. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 25, 2689 (1990).
- [17] Russel G.J., Woods J. *J. Cryst. Growth.* **47**, 647 (1979).
- [18] Cullis A.G., Chew N.G., Hutchison J.L. *Ultramicroscopy* **17**, 203 (1985).
- [19] Nes E., Washburn J. *J. Appl. Phys.* **42**, 9, 3562 (1971).
- [20] Логинов Ю.Ю., Бусыгин В.М. *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы* **18**, 5, 709 (1982).
- [21] Sorokin L.M., Mosina G.N. *Microscopy of Semicond. Materials* Bristol, Oxford (1991). N 117. P. 227-230.
- [22] Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уилан М. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. М. (1967). 574 с.
- [23] *Selected powder diffraction data for metals and alloys. Data book*. Swarthmore, Pennsylvania: JCPDS (1978). V. 1, 2. 1929 p.
- [24] Shaw D.J. *J. Cryst. Growth.* **86**, 778 (1988).
- [25] Иванов Ю.М., Павлова Г.С., Канунова Е.Л. *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы* **24**, 12, 1959 (1988).
- [26] Матербетт Дж., Бургуэн Ж. *Точечные дефекты в твердых телах*. М. (1979). С. 9-152.