

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ В $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$

© А.В.Горшков, Л.А.Бовина, В.И.Стафеев

Государственный научный центр Российской Федерации
ГП «НПО Орион»
111123 Москва, Россия
(Получена 31 мая 1995 г. Принята к печати 7 июня 1995 г.)

Методом меченых атомов изучена диффузия Na, K, Ca, C, Cr, Fe, Co, Ni в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$. Определены основные параметры процесса диффузии. Проведено обобщение экспериментальных результатов по диффузии 17 элементов в соединениях кадмий-ртуть-теллур. Установлена зависимость механизма миграции от размера атомов. Получены эмпирические уравнения для расчета энергии активации E_{act} и предэкспоненциального множителя (D_0) в выражении для коэффициента диффузии $D = D_0(-E_{\text{act}}/kT)$ по характеристикам диффузанта (энтропия плавления, масса атома) и кристалла (постоянная решетки, температура солидуса). Проведенное сравнение экспериментальных и расчетных значений параметров диффузии свидетельствует об их удовлетворительном согласии.

Введение

Цель настоящей работы — исследование диффузии щелочных (натрий, калий), щелочноземельных (кальций), переходных (хром, железо, кобальт, никель) металлов и углерода в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (кадмий-ртуть-теллур — КРТ), а также обобщение экспериментальных результатов по диффузии примесей в этом материале и поиск корреляций между параметрами диффузии, характеристиками диффундирующих элементов и КРТ. С момента опубликования в 1972 г. первой статьи по диффузии компонентов и примесей в КРТ [1] накоплен большой объем экспериментальных данных [2–9], позволяющий, на наш взгляд, установить общие закономерности диффузионного поведения примесей в КРТ. При анализе принимались во внимание только данные, полученные методом меченых атомов, ввиду их значительно большей по сравнению с другими методами достоверности.

Методика проведения диффузионного эксперимента подробно описана в [2,3]. Все образцы подвергались преддиффузионному отжигу при тех же значениях температуры (T) и давления пара ртути (P_{Hg}), что и в последующем диффузионном отжиге. Диффузия примесей исследовалась в интервале температур $300 \div 450^\circ\text{C}$ при P_{Hg} , соответствующем ртутной границе области гомогенности КРТ. Длительность диффузионного отжига для различных примесей и различных значений T составляла $10 \div 96$ ч. В работе использовались радиоактивные изотопы натрия (^{22}Na), калия (^{42}K), кальция (^{45}Ca), хрома (^{51}Cr), железа (^{55}Fe), кобальта (^{60}Co), никеля (^{63}Ni), углерода (^{14}C). Диффузионными источниками являлись: в случае хрома, железа, кобальта, никеля — напыленный на поверхность образцов тонкий металлический слой; в случае натрия, калия — осажденный из раствора на поверхность образцов слой NaCl KCl ; в случае кальция, углерода — осажденный слой CaCO_3 . Профиль распределения определялся методом последовательного снятия слоев. Однородность распределения диффузанта контролировалась послойной автордиографией.

Установлено, что для всех примесей, кроме кобальта и углерода, профиль распределения хорошо описывается стандартной функцией erfс. Для ^{14}C и ^{60}Co в узком приповерхностном слое наблюдалось несоответствие профиля распределения изотопов функции erfс. Плохая воспроизводимость результатов в этой области не позволяла точно идентифицировать вид профиля распределения. Поэтому в дальнейшем учитывался только объемный профиль ^{14}C , ^{60}Co , описываемый функцией erfс. По результатам исследования диффузии при $T = 300, 340, 380, 420, 450^\circ\text{C}$ определена температурная зависимость коэффициентов диффузии примесей (D) при максимальном давлении пара ртути и рассчитаны диффузионные параметры (энергия активации E_{act} и предэкспоненциальный множитель D_0 в $D = D_0 \exp(E_{\text{act}}/kT)$). Для углерода $E_{\text{act}} = 1.55$ эВ, для Na, K, Ca $E_{\text{act}} \simeq 0.9$ эВ, для Cr, Fe, Co, Ni $E_{\text{act}} \simeq 0.5$ эВ (табл. 1).

В [2,4,10] на основании анализа зависимости коэффициента диффузии ряда примесей (меди, серебра, золота, индия, олова, фосфора, сурьмы) от величины P_{Hg} с использованием аппарата химии точечных дефектов [11] и данных о структуре точечных дефектов в КРТ [12,13] установлено, что примеси в КРТ диффундируют или по вакансионному, или по диссоциативному механизмам. Строго говоря, различить диссоциативный и эстафетный механизмы по зависимости $D(P_{\text{Hg}})$ невозможно. Поэтому термин «диссоциативная диффузия» в данном случае употребляется для определенности. Для вакансионного механизма миграции примесей в КРТ характерна энергия активации ~ 1 эВ, для диссоциативного ~ 0.5 эВ [10]. На основании этого можно заключить, что натрий, калий, кальций, углерод мигрируют по вакансионному, а хром, железо, кобальт, никель — по диссоциативному механизму.

В [2,3] было установлено, что медь, серебро, золото, индий мигрируют в КРТ по двухпоточному механизму с быстрой и медленной составляющими. Быстрая диффузия In, медленная диффузия Cu, Ag, Au происходят по диссоциативному механизму, медленная диффузия In —

Таблица 1. Зависимость коэффициентов медленной диффузии компонентов и примесей в $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ от температуры при максимальном давлении пара ртути

№ п. п.	Элемент	Температурный интервал, °С	D_0 , $см^2 \cdot с^{-1}$	E_{act} , эВ	Источник
1	Ртуть	300 ÷ 450	$2.0 \cdot 10^{-4}$	1.1	[1]
		400 ÷ 490	0.99	1.5	[5]
		350 ÷ 500	6.07	1.7	[9]
2	Кадмий	230 ÷ 500	$2.07 \cdot 10^{-3}$	1.15	[7]
		350 ÷ 500	$6.8 \cdot 10^{-3}$	1.41	[8]
		400 ÷ 490	0.70	1.55	[5]
		350 ÷ 500	1.48	1.65	[9]
3	Натрий	300 ÷ 450	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.88	—
4	Калий	340 ÷ 450	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.85	—
5	Кальций	300 ÷ 450	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.92	—
6	Индий	300 ÷ 450	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.95	[2]
		200 ÷ 400	$6.0 \cdot 10^{-4}$	1.0	[1]
		300 ÷ 500	$8.2 \cdot 10^{-2}$	1.36	[6]
7	Углерод	300 ÷ 450	2.7	1.55	—
8	Олово	250 ÷ 500	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1.0	[3]
		200 ÷ 400	1.5	1.5	[1]
9	Медь	250 ÷ 400	$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.55	[3]
10	Серебро	200 ÷ 450	$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.45	[3]
11	Золото	200 ÷ 400	$2.5 \cdot 10^{-8}$	0.45	[3]
12	Фосфор	250 ÷ 500	$7.8 \cdot 10^{-9}$	0.51	[4]
13	Сурьма	200 ÷ 400	$1.6 \cdot 10^{-7}$	0.62	[4]
14	Хром	300 ÷ 450	$1.0 \cdot 10^{-8}$	0.59	—
15	Железо	300 ÷ 450	$1.7 \cdot 10^{-9}$	0.52	—
16	Кобальт	300 ÷ 450	$9.2 \cdot 10^{-8}$	0.49	—
17	Никель	300 ÷ 450	$1.3 \cdot 10^{-8}$	0.52	—

Таблица 2. Зависимость коэффициентов быстрой диффузии примесей в $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ от температуры при максимальном давлении пара ртути

№ п. п.	Элемент	Температурный интервал, °С	D_0 , $см^2 \cdot с^{-1}$	E_{act} , эВ	Источник
1	Медь	250 ÷ 450	$9.1 \cdot 10^{-2}$	0.70	[3]
2	Серебро	200 ÷ 450	$3.1 \cdot 10^{-1}$	0.75	[3]
3	Золото	200 ÷ 400	$1.0 \cdot 10^{-1}$	0.72	[3]
4	Индий	200 ÷ 450	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.55	[2]

по вакансионному механизму, быстрая диффузия Cu, Ag, Au происходит по достаточно специфическому механизму, особенности которого детально обсуждаются в [10]. Данные по медленной и «однопоточной» диффузии компонентов и примесей в КРТ приведены в табл. 1, данные по быстрой диффузии — в табл. 2.

Обсуждение результатов

Для обобщения результатов диффузии примесей в КРТ в работе использовались данные, приведенные в табл. 1.

1. *Статистическая обработка экспериментальных данных.* Цель статистического анализа — установление возможных связей между характеристиками диффундирующих элементов (температура, энтальпия, энтропия плавления; температура, энтальпия, энтропия сублимации; атомный объем; масса атома, первый потенциал ионизации; энергия сродства к электрону) и диффузионным поведением компонентов и примесей (механизм миграции, параметры диффузии). При обработке данных использовались стандартные методы прикладной статистики: корреляционный анализ, регрессионный анализ с пошаговым отбором переменных, кластерный анализ. Обработка данных проводилась на персональном компьютере с помощью пакета прикладных статистических программ. При этом основной задачей было построение регрессионных зависимостей с большим количеством переменных, а поиск одного наиболее информативного параметра, в максимальной степени ответственного за наблюдаемую корреляцию. В результате статистической обработки обнаружены следующие закономерности.

1. Вид механизма миграции определяется соотношением атомных объемов примесей и компонентов твердого раствора V_i/V_c (для примесей металлов таким компонентом является ртуть, для фосфора и сурьмы — теллур). Если величина $V_i/V_c \gtrsim 0.7$, то реализуется вакансионный механизм, если $V_i/V_c \lesssim 0.7$, — диссоциативный механизм (табл. 3). Исключение из правил — углерод.

2. По вакансионному механизму в КРТ диффундируют легкоплавкие, а по диссоциативному механизму преимущественно тугоплавкие элементы. Говоря точнее, по вакансионному механизму мигрируют примеси с относительно низкими значениями энтальпии плавления, а по диссоциативному — с высокими (табл. 3). Исключение из правил — углерод и фосфор.

3. Энергия активации диффузии компонентов и примесей коррелирует с величиной энтропии плавления элементов. Исключение из правил — фосфор и сурьма.

4. Для всех элементов, диффундирующих по вакансионному механизму, существует взаимосвязь между значениями D_0 и E_{act} . Подобная взаимосвязь, но другого вида, существует и для ряда примесей, диффундирующих по диссоциативному механизму (Cu, Ag, Au, Sb). Зависимость $\ln D_0 = f(E_{act})$ в КРТ наблюдалась в [8].

5. При диссоциативной диффузии ряда примесей величина предэкспоненциального множителя коррелирует с величиной массы атома примеси, в меньшей степени со значением первого потенциала ионизации примеси.

2. *Механизм миграции примесей.* Для дальнейшего анализа в работе использовались теоретические модели вакансионного и межузельного

Таблица 3. Сравнение расчетных и экспериментальных значений энергии активации и коэффициентов диффузии компонентов и примесей в $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ при 400°C

№ п. п.	Элемент	Отношение атомных объемов*	Энтальпия плавления, ** кДж/моль	Энергия активации, эВ		$D, 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (400°C)	
				экспери- мент***	расчет	экспе- римент	расчет
Вакансионный механизм							
1	Ртуть	1	2.295	1.1	1.26 ± 0.16	1.26	4.4
				1.5		5.8	
				1.7		1.1	
2	Кадмий	0.92	6.23	1.15	1.35 ± 0.17	5.07	3.7
				1.41		1.9	
				1.55		1.7	
				1.65		0.65	
3	Натрий	1.69	2.60	0.88	0.90 ± 0.12	9.0	9.6
4	Калий	3.21	2.30	0.85	0.88 ± 0.11	6.0	8.7
5	Кальций	1.86	8.4	0.92	0.97 ± 0.13	1.7	7.4
6	Индий	1.12	3.26	0.95	0.98 ± 0.13	11.6	7.5
				1.0		19.5	
				1.36		5.4	
7	Углерод	0.24	—	1.55	—		
8	Олово	1.18	7.2	1.0	1.83 ± 0.24	3.2	1.5
				1.5		8.8	
Диссоциативный механизм							
9	Медь	0.50	12.97	0.55	0.52 ± 0.07	83.8	110
10	Серебро	0.73	11.3	0.45	0.51 ± 0.07	47	28
11	Золото	0.72	12.5	0.45	0.52 ± 0.07	10.7	4.5
12	Фосфор	0.49	0.66	0.51	0.11 ± 0.02		
13	Сурьма	0.89	20.0	0.62	1.23 ± 0.16		
14	Хром	0.51	21.0	0.59	0.54 ± 0.07		
15	Железо	0.50	13.8	0.52	0.42 ± 0.06		
16	Кобальт	0.48	16.3	0.49	0.51 ± 0.07		
17	Никель	0.47	17.5	0.52	0.56 ± 0.07		

Примечание.* Значения атомных объемов приводятся по данным [16]. ** Значения энтальпий плавления приводятся по данным [17]. *** Литературные источники приведены в табл. 1.

механизмов миграции элементов в кремнии и германии. Эти модели подробно изложены в [14,15]. Элементарный акт межзерельной диффузии заключается в переходе примесного атома из одного междоузлия в соседнее. При диссоциативной диффузии в элементарном акте этот переход повторяется многократно до встречи междоузельного атома с вакансией. Поэтому считалось, что в первом приближении при анализе диссоциативной диффузии примесей в КРТ можно воспользоваться моделями междоузельного механизма.

Согласно модели Вейсера [18] энергия активации диффузии по межузельному механизму определяется двумя составляющими. Одна из них (E_1) обусловлена взаимодействием между ионом примеси и индуцированными диполями атомов кристаллической решетки. Другая (E_2) — взаимодействием заполненных электронных оболочек атомов растворителя и примеси. Величины E_1 , E_2 различным образом зависят от атомного размера диффундирующего элемента. Поэтому одним из выводов модели Вейсера является следующая связь E_{act} с размером атома: очень «большие» и очень «маленькие» атомы должны иметь высокие значения E_{act} , а атомы «средних» размеров — низкие [15,18].

В КРТ, как было показано выше, количественным критерием оценки размера атомов примеси является отношение атомных объемов примеси и компонентов (табл. 3). Для металлических элементов критерием атома «средних» размеров служит соотношение $0.47 \lesssim V_i/V_c \lesssim 0.73$. В этом случае энергетически выгодным является диссоциативный механизм с $E_{act} \simeq 0.5 \text{ эВ}$.

С увеличением ($V_i/V_c > 0.73$) или уменьшением ($V_i/V_c < 0.47$) размера атома происходит увеличение E_{act} и энергетически более выгодным становится вакансионный механизм с $E_{act} \simeq 1.0 \text{ эВ}$. Соотношению $V_i/V_c < 0.47$ помимо углерода удовлетворяют также бор ($V_i/V_c = 0.32$) и бериллий ($V_i/V_c = 0.34$). Поэтому можно ожидать, что и эти элементы диффундируют в КРТ по вакансионному механизму. Учитывая полученные соотношения, а также установленные механизмы миграции элементов различных групп таблицы Менделеева, можно заключить следующее: по вакансионному механизму в КРТ диффундируют примеси групп 1A, 2A, 3B, 4B таблицы Менделеева; по диссоциативному механизму — примеси групп 1B, 5B и переходные металлы.

3. *Энергия активации диффузии.* Теоретический расчет энергии активации встречает значительные трудности. В настоящее время удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями E_{act} наблюдается только для самодиффузии в германии и диффузии водорода, гелия, лития, меди, золота в германии и кремнии [15]. Поэтому в разное время предпринимались попытки связать E_{act} с различными характеристиками материала и примесей (энтальпия плавления ΔH_m , температура плавления T_m , энтальпия сублимации) [14,16].

Выше было показано, что значение E_{act} диффузии компонентов и примесей в КРТ коррелирует с энтропией плавления элементов ΔS_m . Поскольку в точке плавления $\Delta H_m = \Delta S_m T_m$, можно говорить также о зависимости E_{act} от $\Delta H_m/T_m$. Наблюдаемая корреляция не нарушается от замены ΔS_m на величину $\Delta S_m T_s$, где T_s — температура солидуса $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (703°C). Параметр $\Delta S_m T_m$ можно рассматривать как некую эффективную энтальпию ΔH_{eff} , зависящую от свойств диффундирующей примеси и кристалла. Несмотря на некоторую искусственность этого параметра, он имеет прямой аналог. В теоретической модели Зеегера–Свансона [19] для объяснения самодиффузии в кремнии введено понятие «растянутое междоузлие». По мнению авторов, это — локально «расплавленная» область в кристалле, содержащая несколько десятков атомов. Согласно их расчетам энергия активации самодиффузии в кремнии посредством этого дефекта должна быть на уровне $10\Delta S_m T_m$.

Таблица 4. Сравнение расчетных и экспериментальных значений энергии активации диффузии в соединениях $A^{II}B^{VI}$

Соединение	Элемент	Энергия активации, эВ		Источник	
		расчет	эксперимент		
ZnTe	Zn	2.09 ± 0.27	2.04 ± 0.22	[20]	
			2.69 ± 0.08	[21]	
CdS	Cd	2.3 ± 0.3	2.0 ± 0.2	[22]	
			2.0	[23]	
		2.42 ± 0.31	2.0	[24]	
CdTe	Cd		2.3	[25]	
			2.67	[26]	
		2.18 ± 0.28	1.8	[27]	
	Au	Cd	1.9 ± 0.25	1.71	[19]
				2.07 ± 0.08	[28]
				2.4	[29]
			1.38 ± 0.18	1.34	[30]
Au	In		1.5	[31]	
			1.6	[32]	
		1.71 ± 0.22	1.7	[33]	
		2.0	[34]		

Приведенный расчет для экспериментальных данных, представленных в табл. 1, дает следующие соотношения для вакансионного и диссоциативного механизмов миграции:

$$E_{\text{act}} = (12.75 \pm 1.65)\Delta H_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{act}} = (5.48 \pm 0.73)\Delta H_{\text{eff}}. \quad (2)$$

Сравнение расчетных и экспериментальных значений E_{act} (табл. 3) свидетельствует об их удовлетворительном соответствии. Исключения составляют неметаллические элементы — фосфор и сурьма. Полученное соотношение для вакансионного механизма (1) носит достаточно общий характер и выполняется также для соединений $A^{II}B^{VI}$. В табл. 4 для сравнения приведены расчетные и экспериментальные значения E_{act} самодиффузии и диффузии ряда примесей в ZnTe, CdS, CdTe.

4. *Зависимость предэкспоненциального множителя от энергии активации диффузии.* Вопросу взаимосвязи основных параметров диффузии D_0 и E_{act} в кремнии и германии посвящено достаточно большое количество теоретических работ, в которых эта зависимость рассматривалась с позиций теории абсолютных скоростей реакции [18], квантово-механического подхода с использованием функций Грина [35], механико-статистической теории необратимых процессов [36]. Для межузельного механизма последним методом получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных в случае диффузии лития, серебра, золота в кремнии [15].

Для анализа установленных путем статистической обработки экспериментальных данных зависимостей $D_0(E_{\text{act}})$ воспользуемся классическими уравнениями теории абсолютных скоростей реакций [14,15]. Для вакансионного механизма коэффициент диффузии описывается уравнением

$$D = d^2 \nu \exp \frac{\Delta S}{k} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (3)$$

где d — постоянная решетки, ν — частота колебания атомов в равновесном положении, равная дебаевской частоте колебаний атомов в узлах кристаллической решетки; ΔH , ΔS — энтальпия и энтропия активации при диффузии, k — постоянная Больцмана. В модели Верта–Зивера [37] считается, что энтропия активации может быть оценена по формуле

$$\Delta S = \frac{L\beta\Delta H}{T_m}, \quad (4)$$

где T_m — температура плавления кристалла, L и β — константы, характеризующие упругие свойства кристаллической решетки. Из уравнений (3), (4) следует, что

$$D_0 \sim d^2 \nu \exp \frac{L\beta\Delta H}{T_m}. \quad (5)$$

Поскольку d , ν , L , β — константы, $\ln D_0$ должен быть пропорционален величине $\Delta H/T_m$. С целью проверки этого положения для КРТ и кремния рассчитаны зависимости $\ln D_0$ от E_{act}/T_m . Для КРТ использовалось значение температуры солидуса. При расчете зависимости в КРТ использовались все экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, для кремния — данные по диффузии Si, B, In, Tl, P, As, Sb, Bi из так называемых «представительных» выборок, в которые включены наиболее достоверные по мнению авторов [15] экспериментальные результаты по диффузии в кремнии (табл. 5).

Соответствие расчетной модели экспериментальным данным оценивалось с помощью коэффициента детерминации (K_d), показывающего, какую долю разброса объясняет расчетная зависимость [48]. Чем ближе значение K_d к 1, тем лучше модельное приближение. Для кремния —

$$\ln D_0 = (0.76 \pm 0.041) \frac{E_{\text{act}}}{kT_m} - (17.50 \pm 1.19), \quad K_d = 0.97, \quad (6)$$

для КРТ —

$$\ln D_0 = (1.30 \pm 0.055) \frac{E_{\text{act}}}{kT_s} - (23.83 \pm 0.84), \quad K_d = 0.98, \quad (7)$$

(D_0 — в $\text{см}^2/\text{с}$), что свидетельствует об очень хорошем соответствии расчетной зависимости экспериментальным данным. Для кремния величина свободного члена в точности равна натуральному логарифму наименьшего расстояния между атомами в кристаллической решетке

Таблица 5. Сравнение расчетных и экспериментальных значений D_0 в кремнии

№ п. п.	Элемент	Энергия активации, эВ	$D_0, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		Источник
			расчет	эксперимент	
Вакасионный механизм					
1	Кремний	5.13	$10.5 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	[38]
		4.78	$1.7 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^3$	[39]
2	Бор	3.70	6.0	5.1	[40]
3	Индий	3.91	17.9	16.5	[41]
4	Таллий	3.90	17.0	16.5	[41]
5	Фосфор	3.69	5.7	10.5	[41]
6	Мышьяк	4.2	81.5	60	[42]
7	Сурьма	3.98	25.8	12.9	[43]
8	Висмут	4.63	773	$1.03 \cdot 10^3$	[41]
Межузельный механизм					
9	Литий	0.66	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	[44]
10	Натрий	0.72	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	[45]
11	Калий	0.76	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	[45]
12	Серебро	0.58	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	[46]
13	Золото	0.39	$2.44 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	[47]

(а), равному $2.4 \cdot 10^{-8}$ см. Поэтому уравнение (6) можно представить в виде

$$\ln D_0 = 0.76 \frac{E_{\text{act}}}{kT_m} + \ln a = 0.76 \frac{E_{\text{act}}}{kT_m} + 1.05 \ln d. \quad (8)$$

Аналогичным образом для КРТ запишем

$$\ln D_0 = 1.30 \frac{E_{\text{act}}}{kT_s} + 1.44 \ln d. \quad (9)$$

Для межузельного механизма коэффициент диффузии описывается уравнением [14,15]

$$D = zd(\Delta H/2m)^{1/2} \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta H/kT), \quad (10)$$

где z — геометрический фактор, значение которого зависит от типа междоузлия, d — постоянная решетки, m — масса диффундирующего атома, ΔH , ΔS — энтальпия и энтропия активации диффузии.

По мнению авторов [15], энтропийным фактором можно пренебречь. Поэтому $D_0 \sim (\Delta H/2m)^{1/2}$. Для примесей, диффундирующих в КРТ по диссоциативному механизму (Cu, Ag, Au, Sb), и примесей, диффундирующих в кремнии по межузельному механизму (Li, Na, K, Ag, Au), рассчитаны зависимости $\ln D_0$ от $\ln(E_{\text{act}}/2m)$. Для кремния —

$$\ln D_0 = (0.63 \pm 0.09) \ln \frac{E_{\text{act}}}{2m} - (4.03 \pm 0.44), \quad (11)$$

$$D_0 = 1.78 \cdot 10^{-2} (E_{\text{act}}/2m)^{0.62}; \quad (12)$$

$$\ln D_0 = (2.88 \pm 0.14) \ln \frac{E_{\text{act}}}{2m} + (1.95 \pm 0.084), \quad (13)$$

$$D_0 = 7.02(E_{\text{act}}/2m)^{2.88}. \quad (14)$$

Здесь E_{act} — в эВ, m — в атомных единицах массы.

Для КРТ использовались экспериментальные данные табл. 1, для кремния — табл. 5. Значения коэффициентов детерминации в обоих случаях были близки к 1 и равнялись 0.94 в случае кремния — см. (11), (12) и 0.99 в случае КРТ — см. (13), (14).

Если величины E_{act} и m выразить соответственно в эргах и грамах, то уравнение (12) можно преобразовать к виду известной формулы Вейсера [18] ($D_0 = Bd(E/m)^{1/2}$, где B — коэффициент, величина которого зависит от типа междоузлия):

$$D_0 = 1.88 \cdot 10^{-2} d(E/m)^{0.62}. \quad (15)$$

Экспериментальные и рассчитанные по (8), (11) значения D для примесей, диффундирующих в кремнии по вакансионному и междоузельному механизмам, находятся в хорошем соответствии (табл. 5). Как в случае междоузельной диффузии в кремнии, так и в случае диссоциативной диффузии в КРТ наблюдается степенная зависимость D_0 от обратной массы. Однако показатель степени в обоих случаях отличается от 1/2, для КРТ зависимость D_0 от $E_{\text{act}}/2m$ близка к кубической. При выводе зависимости (10) предполагалось, что при переходе примесного атома из одного междоузлия в соседнее потенциальная энергия атома изменяется по гармоническому закону. Следствием этого предположения является зависимость частоты перехода атома из одного равновесного положения в другое по закону $(\Delta H/2m)^{1/2}$ и аналогичная зависимость D_0 . При другом представлении потенциальной энергии и показатель степени мог быть иным. При диссоциативном механизме в течение одного элементарного акта диффузии переход через потенциальный барьер повторяется многократно. Возможно, что именно с этим связана более резкая зависимость D_0 от величины $E/2m$.

В предыдущем разделе было показано, что энергия активации диффузии может быть выражена через эффективную энтальпию. Объединив уравнения (1), (9) и (2), (13), после несложных преобразований получим эмпирические уравнения для вакансионного и диссоциативного механизмов. Эти уравнения связывают значения коэффициентов диффузии элементов с характеристиками диффузанта (энтропия плавления, масса атома) и КРТ (постоянная решетки, температура солидуса)

$$\ln D = 16.54 \frac{\Delta S_m}{k} + 1.44 \ln d - 12.75 \frac{\Delta H_{\text{eff}}}{kT}, \quad (16)$$

$$\ln D = 2.88 \ln \frac{\Delta H_{\text{eff}}}{m} - 5.48 \frac{\Delta H_{\text{eff}}}{kT} + 4.85. \quad (17)$$

Уравнение (16) справедливо для всех примесей, представленных в табл. 1, уравнение (17) — для меди, серебра, золота. Сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициентов диффузии элементов при 400°C свидетельствует об их удовлетворительном согласии (табл. 3).

Отмеченная выше корреляция между D_0 и первым потенциалом ионизации примесных атомов не поддается точному описанию, но качественно видно, что с увеличением потенциала ионизации при переходе от меди (7.72эВ) к золоту (9.22эВ) и от сурьмы (8.64эВ) к фосфору (10.48эВ) величина предэкспоненциального множителя уменьшается в десятки раз. Это согласуется с теорией диссоциативного механизма миграции примесей в кремнии и германии [15], в соответствии с которой доля межузельной компоненты примеси, ответственной за диффузионный перенос, уменьшается с ростом величины потенциала ионизации примеси. Потенциал ионизации индия достаточно мал (5.85эВ). Возможно, что именно этим обстоятельством обусловлена «двухпоточная» диффузия индия с быстрой (диссоциативный механизм) и медленной (вакансионный механизм) составляющими. Можно предположить, что алюминий и галлий, имеющие такие же низкие потенциалы ионизации, также могут мигрировать по двухпоточному механизму.

Заключение

На основании обобщения данных по диффузии 17 элементов в КРТ установлены следующие основные закономерности.

1. Механизм миграции примесей в КРТ в основном определяется размером диффундирующих атомов. Исследовательские элементы групп 1A, 2A, 3B, 4B таблицы Менделеева диффундируют по вакансионному, элементы групп 1B, 5B и переходные металлы — по диссоциативному механизму.

2. Энергия активации диффузии может быть описана с помощью эффективной энтальпии, равной произведению энтропии плавления элемента на температуру солидуса КРТ. Для вакансионного механизма $E_{\text{act}} = 12.75\Delta S_m T_s$, для диссоциативного $E_{\text{act}} = 5.48\Delta S_m T_s$. Выражение для энергии активации вакансионного механизма выполняется и в случае соединений $A^{II}B^{VI}$.

3. Величина предэкспоненциального множителя зависит от энергии активации диффузии, постоянной решетки и температуры солидуса КРТ, массы диффундирующего атома. Для элементов, диффундирующих по вакансионному механизму (Hg, Cd, Na, K, Ca, In, C, Sn), $\ln D_0 = 1.30(E_{\text{act}}/kT_s) + 1.44d$; для элементов, диффундирующих по диссоциативному механизму (Cu, Ag, Au, Sb), $D_0 = 7.02(E_{\text{act}}/2m)^{2.88}$.

Список литературы

- [1] Ф.А. Заитов, Л.А. Бовина, В.И. Стафеев. Матер. III Всес. совещ., «Проблемы физики соединений A^2B^6 » (Вильнюс, 1972) т. 1, с. 165.
- [2] А.В. Горшков, Ф.А. Заитов, Г.М. Шалапина, С.Б. Шангин. ФТТ, 25, 2662 (1983).
- [3] А.В. Горшков, Ф.А. Заитов, Г.М. Шалапина, С.Б. Шангин, И.Н. Петров, И.С. Асатурова. ФТТ, 26, 2960 (1984).

- [4] А.В. Горшков, Ф.А. Зайтов, Г.М. Шаляпина, С.Б. Шангин. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **20**, 1331 (1984).
- [5] J.S. Chen, F.A. Kröger, W.L. Ahlgren. In: *Ext. Abstr. Workshop on Physics and Chemistry of MCT* (San Diego, C. A., 1984).
- [6] D. Shaw. Phys. St. Sol. (a), **89**, 173 (1985).
- [7] D. Shaw. Phil. Mag. A, **53**, 727 (1986).
- [8] D. Shaw. J. Cryst. Growth, **86**, 778 (1988).
- [9] M.F. Sung Tang, D.A. Stevenson. J. Vac. Sci. Technol. A, **7**, 544 (1989).
- [10] А.В. Горшков, Ф.А. Зайтов, Г.М. Шаляпина, С.Б. Шангин, И.С. Асатулова. ФТТ, **26**, 3233 (1984).
- [11] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969).
- [12] Ф.А. Зайтов, Ф.К. Исаев, А.В. Горшков. *Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах* (Баку, Азербейджан, 1984).
- [13] А.В. Горшков. *Высокоочищенные вещества*, **6**, 207 (1989).
- [14] Б.И. Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1972).
- [15] *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975).
- [16] *Физическое металловедение*, под ред. Р. Кана (М., Мир, 1967).
- [17] *Химический энциклопедический словарь* (М., Сов. энциклопедия, 1983).
- [18] K. Weiser. Phys. Rev., **126**, 1427 (1962).
- [19] A. Seeger, M.L. Swanson. In: *Lattice Defects in Semiconductors*, ed. by R.R. Hasigute (University of Tokyo Press., Tokyo, 1968) p. 93.
- [20] E.A. Secco, R.S.C. Yeo. *Canad. J. Chem.*, **49**, 1953 (1971).
- [21] R.A. Reynolds, D.A. Stevenson. *J. Phys. Chem. Sol.*, **30**, 139 (1969).
- [22] O.P. Agnihotri, C.L. Chohra. *Japan. J. Appl. Phys.*, **18**, 317 (1979).
- [23] M. Aven, E.L. Kreiger. *J. Appl. Phys.*, **41**, 1930 (1970).
- [24] H.H. Woodbury. *Phys. Rev.*, **134**, A492 (1964).
- [25] E.D. Jones. *J. Phys. Chem. Sol.*, **33**, 2063 (1972).
- [26] D. Shaw. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **17**, 4759 (1984).
- [27] E. Nebauer. *Phys. St. Sol.*, **29**, 269 (1968).
- [28] R.C. Whelan, D. Shaw. In: *II-VI Semiconducting Compounds*, ed. by D.G. Thomas (Behjamen, N. Y., 1967) p. 451.
- [29] P.M. Borsenberger, D.A. Stevenson. *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 1277 (1968).
- [30] S.S. Chern, F.A. Kröger. *Phys. St. Sol.*, **25**, 215 (1974).
- [31] П.И. Фейчук, О.Э. Панчук, Л.И. Шербак. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **15**, 1762 (1979).
- [32] H. Kato, S. Takajanagi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **2**, 250 (1963).
- [33] M. Hage-Ali, I.V. Mitchell, J.J. Grob. *Thin Sol. Films*, **19**, 409 (1973).
- [34] J. Teramoto. *J. Phys. Soc. Jap.*, **17**, 1137 (1962).
- [35] P. Gosar. *Nuovo Cimento*, **31**, 781 (1964).
- [36] G.F. Nardelli, L. Reatto. *Physica*, **31**, 541 (1965).
- [37] C. Wert, C. Zener. *Phys. Rev.*, **76**, 1169 (1949).
- [38] B.J. Masters, J.M. Fairfield. *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 280 (1966).
- [39] R.F. Peart. *Phys. St. Sol.*, **15**, K 119 (1966).
- [40] M. Okamura. *J. Appl. Phys. Japan.*, **8**, 1440 (1969).
- [41] C.S. Fuller, J.A. Ditzenberger. *J. Appl. Phys.*, **27**, 544 (1956).
- [42] B.J. Masters, J.M. Fairfield. *J. Appl. Phys.*, **40**, 2390 (1969).
- [43] J.J. Rohan, N.E. Pickering, J. Kennedy. *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 705 (1959).
- [44] C.S. Fuller, J.C. Severiens. *Phys. Rev.*, **96**, 21 (1954).
- [45] L. Svob. *Sol. St. Electron.*, **10**, 991 (1967).
- [46] L.C. Luther, W.J. Moore. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1018 (1964).
- [47] W.R. Wilcox, T.J. Lachapelle. *J. Appl. Phys.*, **35**, 240 (1964).
- [48] С.А. Айвазян, И.С. Енков, Л.Д. Мешалкин. *Прикладная статистика. Исследование зависимостей* (М., Финансы и статистика, 1985).

General regularities of diffusion of impurities in $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$

A.V. Gorshkov, L.A. Bovina, V.I. Stafeev

Orion State Research and Production Enterprise, 111123 Moskow, Russia

The diffusion of Na, K, Ca, C, Cr, Fe, Co, Ni in $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (MCT) is studied by the radiotracers method. The main parameters of diffusion are determined. Experimental results on 17 elements in MCT are summerized. Empirical equations are obtained for calculation of the activation energy E_{act} and pre-exponential factor D_0 in $D = D_0(-E_{\text{act}}/kT)$ (D — a diffusion coefficient) using diffusant characteristics (melting entropy, atom's mass) and MCT characteristics (lattice parameter, solidus temperature). Experimental and calculated diffusion parameters are consistent satisfactorily.
