

Моделирование диффузионной неустойчивости распределения атомов ртути в сплаве кадмий-ртуть-теллур

© А.С. Васин, М.И. Василевский*

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Физический центр, Университет Миньо,
4710-057 Брага, Португалия

E-mail: vasin@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 22 сентября 2004 г.

В окончательной редакции 25 февраля 2005 г.)

Проведено численное исследование образования неоднородностей в сплаве $Cd_xHg_{1-x}Te$ при послеростовом охлаждении или при низкотемпературном отжиге. Механизм явления основан на диффузионной неустойчивости в системе, включающей атомы ртути в узлах и междоузлиях и катионные вакансии. Обнаружено, что для $x = 0.2$ при длительном отжиге при температуре $\sim 200^\circ C$ из небольшой флуктуации возникает неоднородное почти периодическое распределение концентрации атомов ртути в узлах и междоузлиях и вакансий при первоначальной равновесной концентрации междоузельных ртутных атомов выше некоторого порогового значения ($\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Пространственный и временной масштабы распределения определяются в основном значением равновесной концентрации вакансий и не зависят от конкретного вида флуктуации. Пространственный период распределения линейно возрастает от 0.01 до 3 μm при изменении равновесной концентрации вакансий от 10^{19} до 14^{14} cm^{-3} , причем при более низких концентрациях развитие периодической структуры происходит за значительно большее время.

PACS: 61.66.Fn, 61.72.Ji, 61.72.Ss

1. Сплав $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) является важным материалом для производства инфракрасных детекторов и уже давно и интенсивно изучается. Несмотря на достигнутый прогресс в технологии этого материала и его успешное применение остается немало открытых вопросов, касающихся физических свойств этого твердого раствора (ТР). В силу высокой подвижности компонентов и дефектов сплава главной проблемой при выращивании, обработке и использовании КРТ является его стабильность. Имеется ряд экспериментальных фактов, косвенно свидетельствующих о возникновении неоднородностей в распределении атомов ртути в пленочных полупроводниковых кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных плазмохимическим методом и подвергнутых послеростовой термообработке при $180\text{--}220^\circ C$ [1–7]. В частности, обнаружены некоторые особенности в транспортных свойствах слоев КРТ, которые могут быть объяснены неоднородным распределением междоузельных атомов ртути (являющихся донорами) и катионных вакансий (являющихся акцепторами). Давно известно о существовании дополнительной (так называемой „кластерной“) моды в спектрах длинноволновых оптических фононов этого ТР [8,9], которая естественным образом свидетельствует о наличии полуметаллических включений (с x меньшим среднего по образцу) в полупроводниковой КРТ матрице [10]. Кроме того, известно [11], что низкотемпературные процессы взаимной диффузии в КРТ существенно нелинейны, что указывает на возможность возникновения неоднородностей в распределении компонентов и дефектов в сплаве. Для объяснения

механизма образования этих неоднородностей в [12] была предложена модель, качественно объясняющая возможные эффекты диффузионной неустойчивости в рассматриваемом материале. В настоящей работе проведено численное решение диффузионных уравнений и исследованы режимы возникновения и существования неоднородностей.

2. Основные положения модели [12] сводятся к следующему.

а) Диффузия атомов ртути осуществляется двумя потоками — по узлам и междоузлиям. Потоки взаимодействуют между собой и с вакансиями по реакции



где I — междоузельный атом ртути; V — катионная вакансия; S — узловой атом ртути; k_1, k_2 — константы реакции. Предполагается, что концентрации междоузельных атомов ртути и вакансий на несколько порядков ниже концентрации атомов ртути в узлах.

б) Несмотря на то что вакансии создаются и исчезают при реакции (1), их концентрация определяется внешними условиями (температурой и средой отжига), т.е. система является открытой. Энергия активации диффузии вакансий линейно зависит от состава x .

в) Коэффициент диффузии узловых атомов ртути пропорционален локальной концентрации вакансий, коэффициент диффузии междоузельных атомов считается постоянным.

Этой модели отвечает следующая система диффузионных уравнений:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \nabla(D(S) \cdot \nabla S) - k_1 \cdot S + k_2 \cdot V \cdot I, \quad (2)$$

$$\frac{\partial I}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 I + k_1 \cdot S - k_2 \cdot V \cdot I, \quad (3)$$

где S , I , V — объемные концентрации узловых и междоузельных атомов ртути и вакансий. Параметры модели выбраны на основании данных работ [3,7,11,13] и имеют следующие значения: $D(S) = D(S_0) \cdot \exp[-0.55 \text{ eV}/kT \cdot (S - S_0)/N_0]$ — коэффициент диффузии узловых атомов ртути; S_0 — равновесная концентрация атомов ртути, соответствующая составу $x = 0.2$; $D(S_0) = 1.0 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-1.45 \text{ eV}/kT)$ — равновесный коэффициент диффузии узловой ртути; $D_i = 5.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-0.061 \text{ eV}/kT)$ — коэффициент диффузии междоузельных атомов ртути; $k_2 = 4\pi D_i a$, $k_1 = k_2 V_0 I_0 / S_0$ — константы реакции; k_2 определяется самой быстрой компонентой диффузии, k_1 выводится из равенства членов $k_1 S$ и $k_2 V I$ в равновесных условиях; V_0 , I_0 — равновесные концентрации вакансий и междоузельных атомов ртути; $V = V(S) = V_0 \exp[-0.55 \text{ eV}/kT \cdot (S - S_0)/N_0]$; N_0 — концентрация узлов катионной подрешетки; a — параметр решетки.

В работе [12] проведен анализ уравнений (2), (3) и показано, что при определенных условиях однородное распределение катионов может оказаться неустойчивым. Таким образом, возможно образование неоднородных метастабильных распределений компонентов.

3. Для исследования пространственно-неоднородных состояний ТР, возможных в рамках данной модели, проведено численное решение диффузионных уравнений (2), (3). Первоначально на фоне однородного распределения узловых атомов ртути моделировалась небольшая флуктуация (5–10%) и прослеживалось ее поведение в течение определенного диффузионного времени. Граничные условия предполагали отсутствие потоков S и I через поверхность, и при решении контролировалось сохранение общего количества атомов ртути в моделируемой области. Подгоночными параметрами задачи были концентрации I_0 , V_0 междоузельных атомов и вакансий при однородном распределении S_0 , соответствующем составу $x = 0.2$.

В процессе численного моделирования обнаружена область значений I_0 , V_0 (рис. 1), для которых исходная флуктуация не расплывается, а увеличивается в размерах и изменяет свою форму, приобретая условно периодический характер. Указанная закономерность проявлялась как при одномерном, так и при сферически симметричном распределении атомов ртути в моделируемой флуктуации.

Время развития периодической структуры существенным образом зависит от значений I_0 , V_0 , а также от температуры. При 200°C за практически обозримое время (не более 10^7 s) флуктуации не нарастают

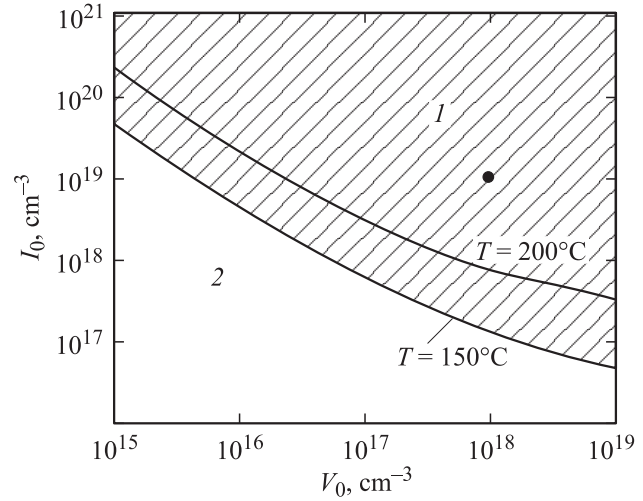


Рис. 1. Область значений параметров V_0 и I_0 , для которых диффузионная неустойчивость развивается (1) и не развивается (2) за время 10^4 s при 200°C или за время 10^5 s при 150°C .

при $I_0 < 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при любых концентрациях вакансий V_0 . При $I_0 < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ периодическая структура получается за 10^4 s для $V_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и за 10^7 s для $V_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. На рис. 1 показана область значений I_0 , V_0 , для которых исходная флуктуация развивается в периодическую структуру за 10^4 s . Изменение температуры процесса показало, что при $T > 250^\circ\text{C}$ неоднородности не развиваются даже при I_0 , V_0 , превышающих 10^{20} cm^{-3} , а при $T < 150^\circ\text{C}$ их развитие происходит (при тех же I_0 , V_0 , что и на рис. 1) только за $10^8 - 10^9 \text{ s}$ диффузионного времени, т.е. при уменьшении температуры процесс резко замедляется.

Рис. 2 иллюстрирует временную эволюцию распределения узловых и междоузельных атомов ртути, соответствующую параметрам I_0 , V_0 , помеченным на рис. 1 точкой. Видно, что со временем флуктуация распределения S величиной в 5% увеличивается, и появляются неоднородности в распределении S и I с периодом примерно $0.04 \mu\text{m}$. Характер возникающих неоднородностей мало зависит от формы флуктуации, ее амплитуды и полярности, а также не зависит от формы начальной флуктуации распределения междоузельных атомов ртути. Длина флуктуации влияет на распределение S и I вблизи середины моделируемой области, но в конечном счете не влияет на период получающейся периодической структуры.

Исследована зависимость периода полученной структуры от параметров задачи. На рис. 3 показано типичное распределение S и I за длительный промежуток времени. Оказалось, что период структуры очень слабо зависит от I_0 и почти линейно возрастает с уменьшением концентрации V_0 (от $0.01 \mu\text{m}$ при $V_0 = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ до $3 \mu\text{m}$ при $V_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Таким образом, подтверждается сделанный в [12] вывод о том, что концентрация междоузельных атомов ртути в основном определяет

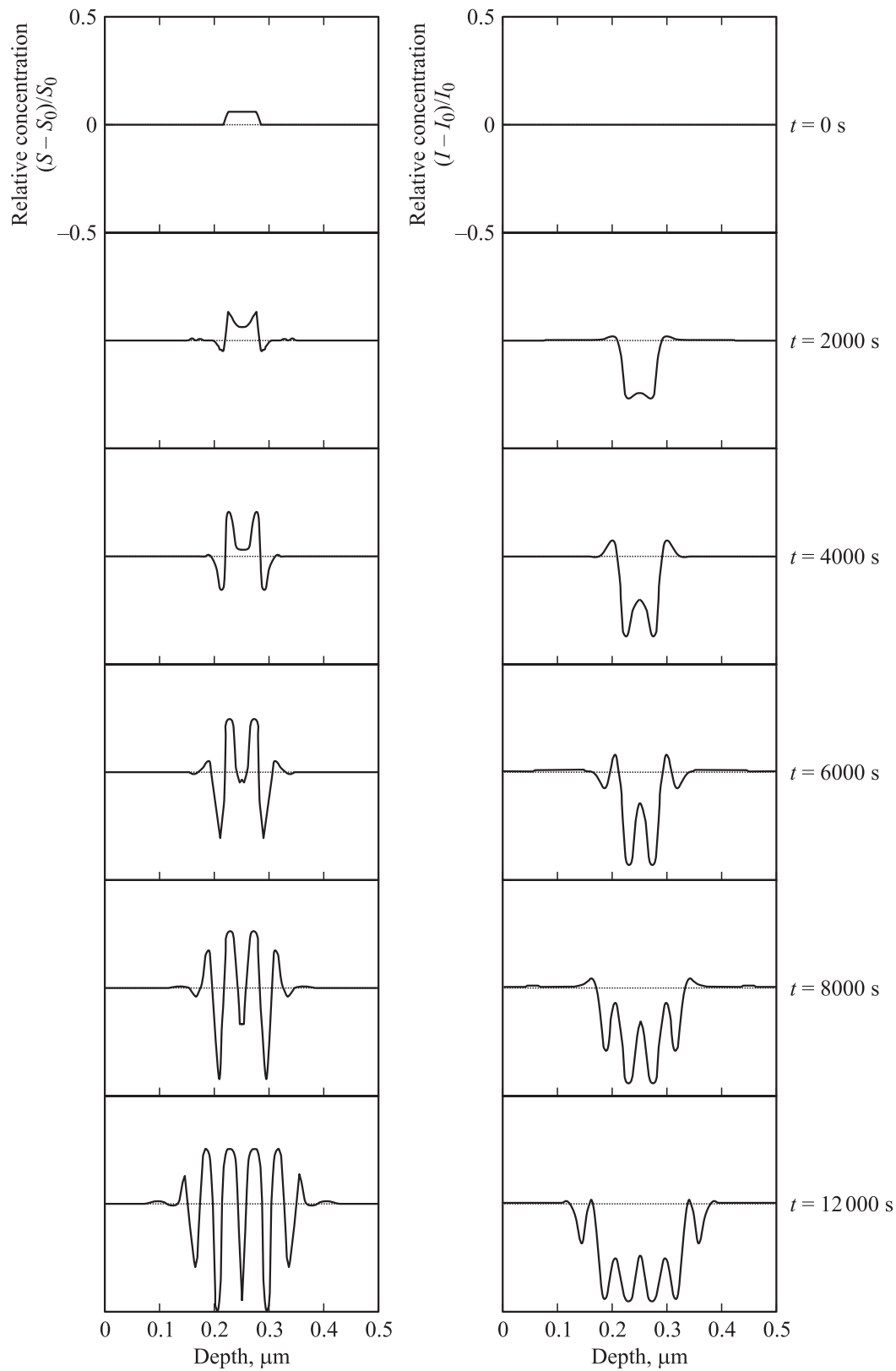


Рис. 2. Распределение относительной концентрации узловых (S) и междоузельных (I) атомов ртути по глубине за разное время диффузии. $T = 200^\circ\text{C}$, $I_0 = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $V_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. При $t = 0$ показана начальная флуктуация.

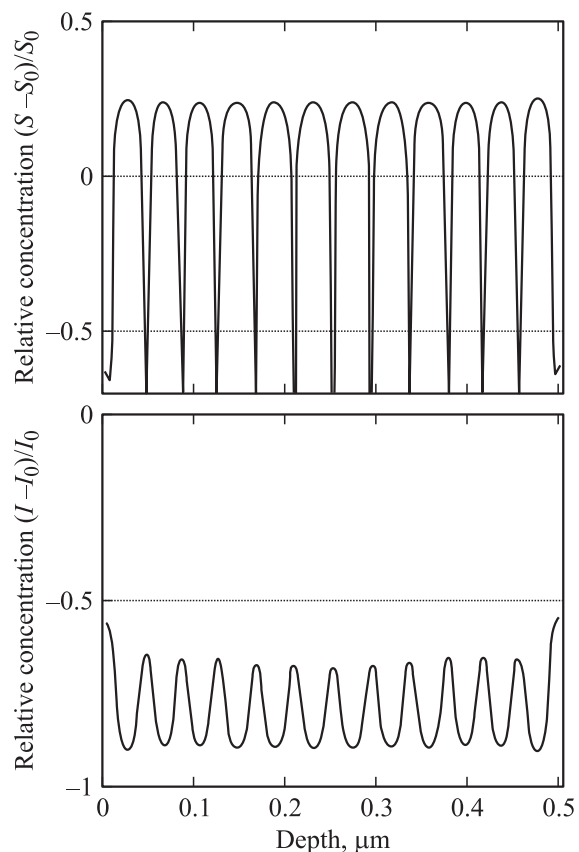


Рис. 3. Типичное распределение относительной концентрации узловых (S) и междуузельных (I) атомов ртути по глубине за время $5 \cdot 10^4$ с. $T = 200^\circ\text{C}$, $I_0 = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $V_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

порог возникновения эффекта, а концентрация вакансий определяет его пространственный и временной масштаб.

4. Анализ данных [3,7,11] показывает, что найденные значения I_0 , V_0 могут существовать в указанном интервале температур и при определенном выборе окружающей среды для отжига образцов в течение длительного времени. Обсудим возможность существования сплава с моделируемыми значениями I_0 , V_0 . Значения $I_0 \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ составляют $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ от концентрации узловых атомов ртути, что вполне соответствует реально наблюдаемой для растворов замещения доли междуузельных атомов. Концентрация вакансий $10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, конечно же, велика для равновесных условий, однако повышение концентрации вакансий вполне возможно вблизи поверхности образцов в силу большой подвижности атомов ртути в рассматриваемом сплаве. В [13], например, обнаружено возрастание концентрации вакансий до 10^{16} cm^{-3} при 150°C .

Рассмотренные здесь эффекты возникновения неустойчивости однородного состава могут быть интерпретированы и как неравновесный фазовый переход, описываемый моделью брюсселятора [14], впервые предложенной в работах Пригожина [15].

Таким образом, результаты численного моделирования свидетельствуют о возможности образования неоднородностей в распределении атомов ртути в реальных технологических процессах и подтверждают основные выводы предложенной в [12] модели. По нашему мнению, механизм диффузионной неустойчивости КРТ является достаточно универсальным (для низкотемпературных технологий) и может объяснить известные аномалии электронных и решеточных свойств этого материала.

Список литературы

- [1] R. Sporken, S. Sivanathan, J. Reno, J.P. Faurie. Phys. Rev. B **38**, 2, 1351 (1988).
- [2] M.C. Chen, S.G. Parker, D.F. Weinrauh. J. Appl. Phys. **58**, 3150 (1985).
- [3] M.F.S. Tang, D.A. Stevenson. J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 4, 2650 (1988).
- [4] Б.А. Аронзон, А.В. Копылов, Е.З. Мейлихов. ФТП **23**, 3, 471 (1989).
- [5] Б.А. Аронзон, Ю.Г. Арапов, М.Л. Зверева, М.С. Никитин, И.М. Цидильковский, Н.К. Чумаков. ФТП **24**, 4, 687 (1990).
- [6] Н.Н. Берченко, Ю.П. Костиков, К.Р. Курбанов, В.Г. Савицкий, Л.Г. Мансуров. Письма в ЖТФ **18**, 22, 76 (1992).
- [7] M.F.S. Tang, D.A. Stevenson. J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2, 544 (1989).
- [8] S.P. Kozzyrev, L.K. Vodopyanov, R. Triboulet. Sol. Stat. Comm. **45**, 383 (1983).
- [9] A. Compaan, R.S. Bowman, D.E. Cooper. Semicond. Sci. Technol. **5**, S73 (1990).
- [10] M.I. Vasilevsky, A.I. Belogorokhov, M.J.M. Gomes. J. Electron. Mater. **28**, 654 (1999).
- [11] A. Tardot, A. Hamoudi, N. Magnea, P. Gentile, J.L. Pautrat. Appl. Phys. Lett. **62**, 20, 2548 (1993).
- [12] M.I. Vasilevsky, E.V. Anda. Semicond. Sci. Technol. **10**, 157 (1995).
- [13] I. Sagiya, N. Kajihara, Y. Miyamoto. J. Electron. Mater. **26**, 6, 616 (1997).
- [14] С.П. Курдюмов, Г.Г. Малинецкий. В сб.: Компьютеры, модели, вычислительный эксперимент. Наука, М. (1988). С. 79.
- [15] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. Мир, М. (1979). 354 с.