

## РАДИАЦИОННОЕ РАСПУХАНИЕ И РАСПЫЛЕНИЕ $Cd_xHg_{1-x}Te$ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ В БОЛЬШИХ ДОЗАХ

М. И. Ибрагимова, В. Ю. Петухов, И. Б. Хайбуллин

Казанский физико-технический институт, 420029, Казань, Татарстан

(Поступила 11.09.1992. Принята к печати 18.09.1992)

Изучено влияние бомбардировки на изменение объема приповерхностного слоя и микрорельефа поверхности  $Cd_xHg_{1-x}Te$  в зависимости от режимов и условий имплантации. Эти изменения объяснены с учетом двух факторов: вакансионного радиационно-стимулированного распухания и распыления. Обнаружено, что химическая природа бомбардирующих ионов влияет на геометрические размеры и плотность неоднородностей на поверхности  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Образующиеся в процессе имплантации  $Cd_xHg_{1-x}Te$  выступы и впадины значительно увеличивают коэффициент распыления, до десятков раз.

**Введение.** Значительный прогресс в создании фотоприемных устройств ИК диапазона на основе твердых растворов кадмий—ртуть—теллур ( $Cd_xHg_{1-x}Te$ ) был достигнут при использовании радиационных методов, в том числе ионной имплантации. Так, при небольших дозах облучения  $\Phi < 10^{14}$  см<sup>-2</sup> с низкой плотностью ионного тока были получены высококачественные диодные структуры [<sup>1-4</sup>], а имплантация при высоких дозах в сочетании с последующей диффузионной разгонкой дает возможность управлять электрическими и фотоэлектрическими свойствами путем компенсации электроактивных остаточных дефектов и примесей в объеме материала [<sup>5-6</sup>]. В то же время хорошо известно, что с увеличением дозы имплантации в полупроводниках и полупроводниковых соединениях, таких как Si [<sup>7</sup>], Ge [<sup>8</sup>], C [<sup>9</sup>], InSb [<sup>10, 11</sup>], GaP [<sup>12</sup>], на поверхности и в приповерхностных слоях происходят необратимые процессы, а именно уменьшение плотности материала (распухание в результате радиационного порообразования), распыление, трансформация микрорельефа, изменение оптических свойств и фазового состава. Однако применительно к  $Cd_xHg_{1-x}Te$  указанные эффекты практически не исследовались. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния ионной имплантации на вышеуказанные физические процессы, происходящие в приповерхностных слоях  $Cd_xHg_{1-x}Te$  при дозах облучения  $\Phi > 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

### Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались пластины  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $0.18 < x < 0.35$ ) *n*- и *p*-типа проводимости. После механической обработки абразивным порошком для удаления дефектного приповерхностного слоя образцы в большинстве случаев подвергались химическому травлению в растворе брома в спирте. При исследовании эффекта распухания интерференционным методом дополнительно применялась специальная механическая полировка поверхности образцов до зеркального состояния с целью удаления микрошероховатостей, характерных для химической обработки. Ионная имплантация производилась ионами  $Ag^+$ ,  $In^+$ ,  $Ga^+$ ,  $Sb^+$ ,  $Te^+$ ,  $Xe^+$  с энергиями 30—80 кэВ в интервале доз

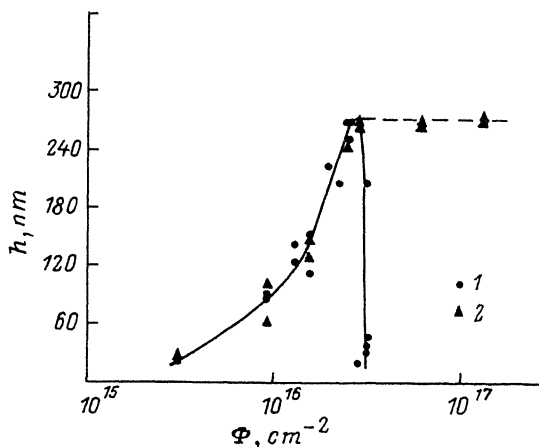


Рис. 1. Дозовые зависимости высоты ступеньки  $h$  при облучении  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ионами  $\text{Ag}^+$  (1) и  $\text{In}^+$  (2) с плотностью ионного тока 1—3 мкА/см<sup>2</sup>.  $T_s = 300$  К;  $E = 30$  кэВ.

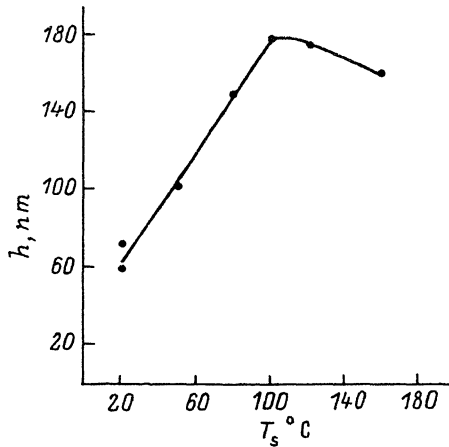


Рис. 2. Зависимость высоты ступеньки  $h$  от температуры образца  $T_s$  при облучении  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ионами  $\text{In}^+$ .  $\Phi = 9.4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>;  $j = 1.0$  мкА/см<sup>2</sup>;  $E = 30$  кэВ.

$10^{15} < \Phi < 10^{17}$  см<sup>-2</sup> и при плотности ионного тока  $j$  от 0.4 до 15 мкА/см<sup>2</sup>. Температура мишени при облучении составляла  $\sim 20$  °С. При исследованиях температурной зависимости распухания пластины в процессе имплантации могли быть нагреты до 160 °С.

Процессы радиационного распухания и распыления, приводящие к изменению плотности и объема приповерхностных слоев и соответственно к возникновению ступеньки  $h$  на границе облученной и необлученной областей, изучались интерференционным методом с помощью многолучевого микроинтерферометра МИИ-11. Изучение микрорельефа поверхности проводилось на электронном микроскопе TESLA BS-500 методом угольных реплик, оттененных платиной. Оптические свойства в ИК диапазоне исследовались на спектрометре ИКС-14А, а дозовые зависимости коэффициента отражения в видимой области получены для фиксированных длин волн с использованием гелий-неонового ( $\lambda = 632.8$  нм) и азотного ( $\lambda = 337.4$  нм) лазеров. Анализ элементного состава приповерхностных слоев проведен по оже-спектрам, полученным на спектрометре ЭСО-3-03.

### Экспериментальные результаты

При ионной имплантации в  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , так же как и в других полупроводниках, обнаружены эффекты аномально высокого распухания приповерхностных слоев, трансформации исходно-зеркальной поверхности до состояния с сильно развитым микрорельефом и уменьшение отражательной способности. В то же время установлено наличие специфических особенностей.

Исследование процессов радиационного распухания приповерхностных слоев  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  показало, что величина ступеньки  $h$  зависит от режимов и условий имплантации: дозы, плотности ионного тока, энергии облучения, температуры образца, а также от типа легирующей примеси.

Рассмотрим влияние режимов имплантации на величину ступеньки. На рис. 1 приведена дозовая зависимость высоты ступеньки  $h$  при облучении  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{In}^+$  с плотностью ионного тока до 3 мкА/см<sup>2</sup> в интервале доз  $10^{15} - 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Выбор легирующих примесей обусловлен тем, что  $^{107}\text{Ag}$  и  $^{114}\text{In}$  имеют мало различающиеся значения массы, и, следовательно, профили распределения примесей и дефектов при ионной бомбардировке должны быть доста-

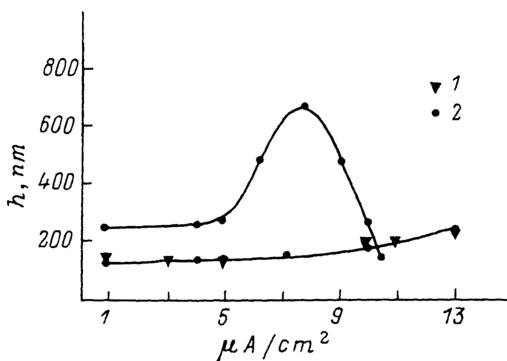


Рис. 3. Зависимость высоты ступеньки  $h$  от плотности ионного тока  $j$  при облучении  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ионами  $\text{Ag}^+$  (1) и  $\text{In}^+$  (2).  $\Phi$ ,  $\text{см}^{-2}$ : 1 —  $1.2 \cdot 10^{16}$ , 2 —  $1.2 \cdot 10^{17}$ ;  $E = 30$  кэВ.

точно близкими. Как видно из рисунка, на зависимости  $h$  ( $\Phi$ ) можно выделить три основных участка: 1)  $\Phi < 1.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , зависимость практически линейная; 2)  $1.4 \cdot 10^{16} < \Phi < 2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , существенное увеличение роста ступеньки, наклон кривой возрастает в  $\sim 2$  раза; 3)  $\Phi > 2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , характер зависимости различен для образцов, имплантированных разными ионами, а именно при бомбардировке ионами  $\text{In}^+$  зависимость  $h$  ( $\Phi$ ) выходит на плато, в то время как для образцов, облученных ионами  $\text{Ag}^+$ , происходит резкое уменьшение величины ступеньки вплоть до отрицательных значений.

Влияние температуры образца в интервале  $20 < T_s < 160^\circ \text{C}$  на величину ступеньки показано на рис. 2 на примере образцов  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , имплантирован-

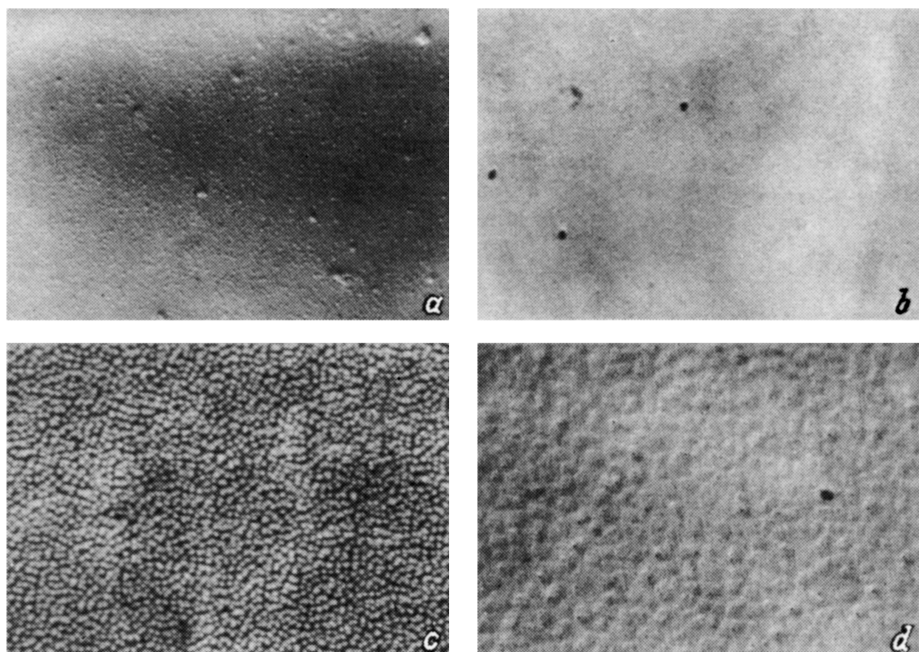


Рис. 4. Микрофотографии поверхности  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  при облучении ионами  $\text{Ag}^+$  (a, c) и  $\text{In}^+$  (b, d), увеличение 24 000.  $E = 30$  кэВ.  $\Phi$ ,  $\text{см}^{-2}$ : a, b —  $0.5 \cdot 10^{16}$ , c, d —  $2.5 \cdot 10^{16}$ .

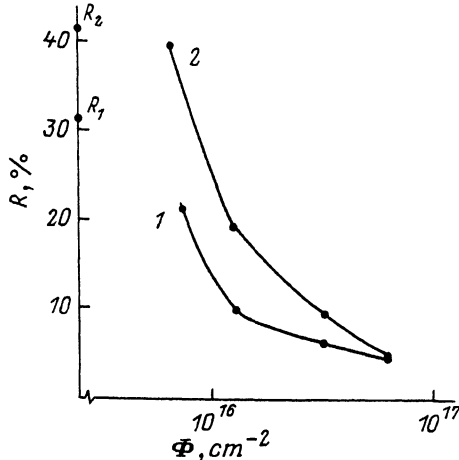


Рис. 5. Зависимость коэффициента отражения  $R$  от дозы для образцов  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  при облучении ионами  $\text{Ag}^+$ .  $E = 30$  кэВ. Длина волны  $\lambda$ , нм: 1 — 337, 2 — 630.  $R_1$ ,  $R_2$  — исходные значения коэффициента отражения соответственно для 1 и 2.

ных ионами  $\text{In}^+$  при дозе  $9.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $j \sim 0.8 \text{ мкА/см}^2$ . Как видно из рисунка, зависимость  $h(T_s)$  имеет вид кривой с максимумом при  $T_s \cong 100^\circ\text{C}$ .

Исследование величины ступеньки  $h$  от плотности ионного тока (см. рис. 3) показало, что ход кривой  $h(j)$  зависит от дозы облучения. В частности, при дозах  $\Phi < 2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  происходит монотонное увеличение  $h$  с ростом  $j$  независимо от типа исследованных бомбардирующих ионов, в то время как при высоких дозах ( $\Phi \cong 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) зависимость  $h(j)$  для  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te} \leftarrow \text{In}^+$  имеет максимум при  $j \sim 8 \text{ мкА/см}^2$ .

Установлена также зависимость величины ступеньки от энергии бомбардирующих ионов. С увеличением энергии от 30 до 80 кэВ величина ее возрастает в  $\sim 2$  раза.

Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (см. рис. 4) показали, что при дозах облучения выше  $\sim 2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  поверхность трансформируется в состояние с сильно развитым микрорельефом. При этом поперечный размер, высота и плотность кратеров и выступов зависят от вида бомбардирующих ионов. На рис. 4, *c*, *d* приведены микрофотографии поверхности образцов  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , имплантированных ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{In}^+$  при дозах выше  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . При таких дозах облучения образующиеся микропоры в процессе распыления «выходят» на поверхность и, таким образом, становятся видимыми. Как видно из рис. 4, *c*, *d*, размер (*d*) и плотность (*N*) микропор в случае бомбардировки  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{In}^+$  составляют:  $d = 200$  и  $1000 \text{ \AA}$ ,  $N = 5 \cdot 10^{10}$  и  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  соответственно.

Одновременно с трансформацией микрорельефа поверхности меняются и оптические свойства. Коэффициент отражения имплантированного  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  в видимом и ближнем ИК диапазонах уменьшается с увеличением дозы от исходных значений 30—40% до  $\sim 5\%$  (см. рис. 5).

Анализ оже-спектров имплантированного  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  показал, что внедренные ионы могут находиться в разном состоянии в зависимости от химической природы. Так, серебро находится в  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  в виде твердого раствора, в то время как индий — в составе химического соединения, на что указывает «химический сдвиг» линий от  $\text{In}$  на 2.5—3.0 эВ в сторону меньших энергий относительно табличных величин для металлического  $\text{In}$ . Такой вывод согласуется с результатами работы [13], согласно

которым внедренный In образует в  $Cd_xHg_{1-x}Te$  соединения  $In_2Te_3$ . Кроме того, профили распределения In и Ag свидетельствуют о том, что глубина проникновения ионов  $Ag^+$  приблизительно в 4 раза превышает глубину проникновения ионов  $In^+$  при идентичных условиях имплантации, и, следовательно, концентрация ионов серебра в слое значительно меньше.

### Обсуждение и выводы

Качественное объяснение характера приведенных выше зависимостей величины ступеньки на границе облученной и необлученной частей образца и, как будет видно далее, других свойств поверхности от режимов и условий имплантации может быть дано на основе модели, учитывающей два основных фактора.

Во-первых, величина ступеньки определяется в основном двумя конкурирующими процессами — радиационным вакансионным распуханием и ионным распылением, причем оба процесса сильно зависят от режимов и условий имплантации. Другие причины возникновения ступеньки (внедрение атомов, аморфизация и др.), как показывают расчеты, при исследованных дозах несущественны.

Во-вторых, было установлено, что радиационное распухание, в частности зарождение и рост микропор, происходит по-разному в зависимости от химической природы бомбардирующих ионов. Мы полагаем, что в случае бомбардировки образца ионами, хорошо растворимыми в  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , например  $Ag^+$ , зарождение и рост микропор происходит преимущественно по гомогенному механизму, в то время как при имплантации ионов, имеющих тенденцию к образованию вторичных фаз, например,  $In^+$ , механизм образования гетерогенный. Как известно [14], гомогенное порообразование происходит флуктуационным путем в результате распада пересыщенного раствора точечных дефектов (вакансий), генерируемых в образце в процессе имплантации, в то время как механизм гетерогенного зарождения более вероятен в случае наличия большого числа различных несовершенств структуры, в частности вторичных фаз, при невысокой степени пересыщения матрицы вакансиями. На самом деле, обычно в образце имеет место сочетание различных механизмов, и, как правило, трудно определить относительный вклад каждого из них. Преобладание того или иного механизма зарождения микропор в общем должно приводить к различной их плотности и размерам. В случае гомогенного порообразования плотность микропор должна быть выше, чем в случае гетерогенного на зародышах вторичных фаз, состоящих из имплантированных атомов, так как последних значительно меньше: каждый бомбардирующий ион в процессе торможения генерирует порядка  $10^3$  вакансий.

Из экспериментов по облучению  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ионами разных элементов было установлено, что характер порообразования при имплантации определяется химической активностью внедряемой примеси, и все имплантированные ионы можно разделить на две группы в соответствии с их химической активностью: к первой группе относятся элементы, хорошо растворимые и быстро диффундирующие в  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (Ag, Ga), ко второй — образующие химические соединения (In, Sb) либо выпадающие в осадок (Xe, Te).

Учет воздействия процесса распыления при имплантации на состав, структуру и микрорельеф поверхности обычно важен лишь в случае больших доз. При этом существенное влияние на микрорельеф данный эффект приобретает при дозах, когда имплантированный слой в процессе распыления «выходит» на поверхность образца, изменяя тем самым коэффициент распыления. Известно [15], что рельеф поверхности, а также выделения новой фазы и другие неоднородности поверхности оказывают сильное влияние как на локальное, так и на среднее значения коэффициента распыления. Как сказано выше, в имплантированном

слое содержатся точечные дефекты и атомы примеси, а также более сложные дефекты: микропоры и включения различных химических соединений, приводящие к трансформации рельефа. При этом, как показали наши исследования, наблюдается определенная корреляция между размерами неоднородностей и распылением: в случае неоднородностей размером  $\sim 200$  Å коэффициент распыления выше, чем в случае неоднородностей размером  $\geq 2000$  Å. Существенное различие коэффициентов распыления для поверхностей с разным размером неоднородностей может быть объяснено с привлечением кластерного механизма распыления, при котором коэффициент распыления может возрастать на несколько порядков, и который реализуется в случае неровностей с размерами, сравнимыми с размерами отдельных каскадов возбуждения [15]. В то же время нельзя однозначно связать коэффициент распыления только с размером неоднородностей — не исключено также влияние изменения химического состава поверхности.

Таким образом, если исходить из рассмотренных выше представлений, дозовая зависимость ступеньки  $h$  ( $\Phi$ ) имеет следующее объяснение. На участке 1 при малых дозах происходит в основном накопление точечных дефектов и идет зарождение крупных вакансионных комплексов. При этом вероятность аннигиляции точечных дефектов в отсутствие зародышей устойчивых комплексов велика, а зарождение происходит как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму в зависимости от типа бомбардирующего иона. Хотя центров для гетерогенного зарождения значительно меньше, но вместе с тем они более стабильны. С ростом дозы перенасыщенность вакансиями в слое существенно возрастает, размер вакансионных комплексов также растет, и они становятся устойчивыми, что приводит к увеличению эффективности порообразования (участок 2). И, наконец, на участке 3 в результате изменения микрорельефа и химического состава поверхности значительно изменяется коэффициент ионного распыления, причем в сильной зависимости от размера неоднородностей поверхности.

Изменение микрорельефа поверхности, т. е. появление выступов и впадин на поверхности  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , можно рассматривать как появление некоторого переходного слоя с плавно изменяющимся эффективным коэффициентом преломления от его значения в воздухе до величины коэффициента преломления среды ( $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ). В этом случае коэффициент отражения должен существенно уменьшаться, причем, согласно расчетам, проведенным в работе [16], уменьшение отражения может быть эффективным, если размеры неровностей в плоскости пленки порядка или меньше длины волны, а толщина переходного слоя составляет по крайней мере не менее четверти длины волны падающего света. Аналогичные эффекты уменьшения отражения (эффект «почернения») при имплантации наблюдались ранее в Si [7] и Ge [8].

Экстремальный характер зависимости  $h(T)$  объясняется соответствующей температурной зависимостью процесса набухания [10], но не распылением, так как известно [15], что коэффициент распыления при температурах, далеких от точки плавления, слабо зависит от температуры.

Полученные зависимости  $h(j)$  можно объяснить, учитывая тот факт, что и набухание и распыление [15] сильно зависят от плотности ионного тока. Следует при этом учесть, что при сравнительно невысоких  $j$  ( $\leq 13$  мкА/см<sup>2</sup>) температура полупроводника при тщательном закреплении образца повышается несущественно ( $T_s \leq 80$  °C). При малых дозах имплантации во всем исследованном диапазоне  $j$  преобладает вклад в величину  $h$  от набухания, в случае больших доз ( $\Phi > 2.5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) коэффициент распыления с ростом  $j$  вследствие изменения микрорельефа и состава поверхности возрастает более резко, и на кривой  $h(j)$  наблюдается максимум.

Изменение коэффициента распыления поверхности твердых тел при возрастании энергии бомбардирующего иона от 30 до 80 кэВ незначительно [15]. В

то же время известно, что для полупроводников распухание приповерхностного слоя в зависимости от энергии в большинстве случаев увеличивается по закону, близкому к линейному [8, 10, 11]. Поэтому зависимость  $h(E)$  для  $Cd_xHg_{1-x}Te$  объясняется увеличением степени распухания с ростом энергии.

Таким образом, в данной работе было исследовано влияние режимов и условий ионной имплантации на изменение объема приповерхностного слоя, микрорельефа поверхности и оптических свойств  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . В результате проведенных исследований установлено, что наблюдаемые изменения можно объяснить с учетом двух основных факторов: вакансионного радиационно-стимулированного распухания и распыления. Обнаружено также, что химическая природа бомбардирующих ионов существенно влияет на геометрический размер неоднородностей на поверхности  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , образующихся в результате имплантации, что в свою очередь приводит к существенному изменению коэффициента распыления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. O. Bubulac, W. E. Tennant, D. S. Lo, D. D. Edwall, J. C. Robinson, J. S. Chen, G. Bostrup. *J. Vac. Sci. Techn. A*, **5**, 3166 (1987).
- [2] L. O. Bubulac, D. S. Lo, W. E. Tennant, D. D. Edwall, J. S. Chen, J. C. Robinson, G. Bostrup. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1586 (1987).
- [3] S. E. Schacham, E. Finkman. *Semicond. Sci. Techn.*, **5**, S41 (1990).
- [4] L. O. Bubulac, D. D. Edwall, D. McConnell, R. E. Dewames, E. R. Blazejewski, E. R. Gertner. *Semicond. Sci. Techn.*, **5**, S45 (1990).
- [5] Ф. И. Ахмедова, Н. С. Барышев, М. И. Ибрагимова, И. Б. Хайбуллин. *ФТП*, **21**, 575 (1987).
- [6] М. И. Ибрагимова, Н. С. Барышев, И. Б. Хайбуллин, Ф. И. Ахмедова, А. П. Фадеева. *ФТП*, **23**, 1249 (1989).
- [7] В. Ю. Петухов, И. Б. Хайбуллин, М. М. Зарипов. *Поверхность*, вып. 2, 104 (1985).
- [8] Г. Г. Закиров, И. Б. Хайбуллин, М. М. Зарипов. *Поверхность*, вып. 10, 137 (1983).
- [9] E. W. Maby, C. W. Magee, J. H. Morewood. *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 157 (1981).
- [10] П. В. Павлов, Ю. А. Данилов, В. С. Туловчиков. *ДАН СССР*, **248**, 1111 (1979).
- [11] G. L. Destefanis, J. P. Gailliard. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 40 (1980).
- [12] C. Asheron, A. Schindler, G. Otto. *Phys. St. Sol. (a)*, **92**, 169 (1985).
- [13] H. R. Vudyanath. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2619 (1981).
- [14] Л. С. Палатник, П. Г. Черемский, М. Я. Фукс. *Поры в пленках*. М. (1982).
- [15] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой (под ред. Р. Бериш), вып. I, 336. М. (1984); вып. II, 488. М. (1986).
- [16] R. B. Stephens, G. D. Cody. *Thin Sol. Films*, **45**, 19 (1977).

Редактор Л. В. Шаронова