

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНЫХ МАКРОДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Cd_xHg_{1-x}Te$

© А.И.Власенко, А.В.Любченко, В.Г.Чалая

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина
(Получена 21 июня 1994 г. Принята к печати 11 июля 1994 г.)

Электронно-зондовыми методами исследована эволюция топологии приповерхностных ростовых и введенных механической обработкой макродефектов кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \simeq 0.2$). При длительном хранении образцов в области макродефектов наблюдалось образование включений, насыщенных ртутью или теллуром.

По скорости роста ртутных включений на этапе их формирования оценены эффективные коэффициенты самодиффузии ртути, превышающие известные из литературных источников. Обсуждаются возможные причины такого расхождения, связанные, в частности, с участием в процессе массопереноса внутренних упругих напряжений, возникающих при механической обработке поверхности, наложением различных по механизмам диффузионных потоков и др.

Фазовая диаграмма твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) характеризуется широкой областью гомогенности, допускающей существенные отклонения от стехиометрии вплоть до выпадения второй фазы в процессе охлаждения материала (см., например, [1]). Методами оптической и электронной микроскопии в сочетании с селективным травлением в КРТ состава $x \simeq 0.2$ были обнаружены преципитаты Hg, Cd и Te [1-3]. Последние, будучи окружены ртутной оболочкой, играют роль рекомбинационных стоков [4,5], существенно ограничивающих время жизни неравновесных носителей и фоточувствительность ИК фотоприемников на основе КРТ. В кристаллах, полученных закалкой после рекристаллизующего отжига, преципитаты Te образуются преимущественно в областях скопления дислокаций, по границам зерен, стенкам малоугловых границ.

Операции формообразования фотоприемных элементов (резка, шлифовка, полировка) в свою очередь приводят к возникновению механических макродефектов и нарушенных слоев глубиной до 100-200 мкм [6,7] в силу низкого порога пластичности материала [8].

Пространственно взаимосвязанные системы ростовых и механически введенных протяженных и точечных структурных дефектов, как термодинамически неравновесные, релаксируют во времени, что ведет к деградации физических параметров фотоприемных элементов в

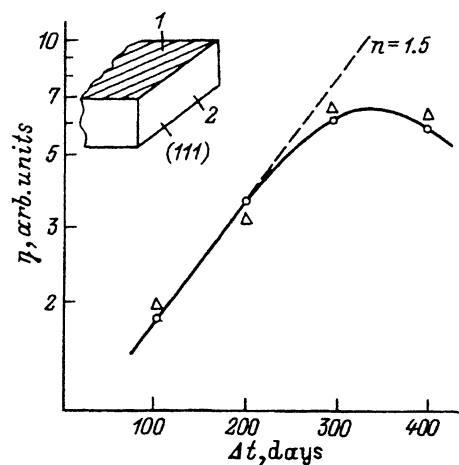


Рис. 1. Рост включений с избытком ртути со временем хранения Δt при 300 К, η — относительное изменение среднего геометрического параметра фазы. На вставке — тестовая поверхность кристалла (111)А (1 — заштрихованная торцевая поверхность подвергнута механической обработке, 2 — электронный зонд).

процессе их хранения и эксплуатации [7,9]. В силу этого практически важно проследить за временной эволюцией структурных макродефектов, изменением их геометрических параметров и химического состава.

В данной работе электронно-зондовыми методами исследована эволюция топологии приповерхностных ростовых и введенных механической обработкой макродефектов кристаллов.

Монокристаллы КРТ состава $x \approx 0.2$ были выращены из расплава по методу Бриджмена-Стокбаргера. Образцы для исследований вырезались с помощью безабразивной струнной резки из моноблочной шайбы, ориентированной в анализируемой плоскости (111). С поверхностей (111)А и (111)В кристалла по оригинальной методике химико-динамического полирования удалены приповерхностные нарушенные слои материала. Торцевая грань пластины подвергалась шлифовке и механической полировке (рис. 1, вставка). Для визуализации дислокационной структуры исследуемая поверхность (111) (под торцевой) протравливалась в селективном травителе (рис. 2,а).

С течением времени на поверхности под торцевой гранью проявляются скрытые дефекты обработки («царапины»), формируются выделения второй фазы с темным и светлым контрастом (рис. 2,б). На первых этапах перестройки дефектной структуры поверхности (до 5 месяцев) размеры темных включений увеличиваются, соответственно усиливается контраст продекорированных ими царапин. Наиболее крупные включения образуются на дислокационных стенках. Плотность дефектов возрастает по мере приближения к нарушенному слою под торцевой поверхностью образца (заштрихованная поверхность, вставка на рис. 1), являющейся также источником механических макронапряжений в матрице. Скорость образования светлых включений проследить не удалось; в течение выдержки при 300 К до 200 дней их размеры не изменяются (рис. 2,б), затем они «накрываются» темным фоном (рис. 2,а).

Анализ примесного состава образующихся крупных включений микроанализатором Camebax показал, что включения со светлым кон-

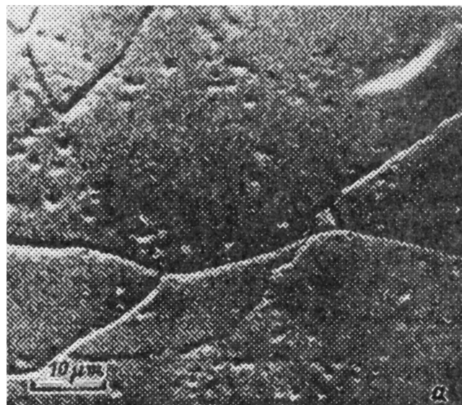


Рис. 2. Участок поверхности (111)А под торцевой гранью кристалла непосредственно после финишной обработки и травления в селективном травителе, видны дислокационная сетка на малых углах границ и отдельные дислокации со средней плотностью 10^4 см^{-2} (а). Тот же участок поверхности после 100 (b) и 400 (c) дней хранения образца в естественных условиях.

трастом содержат избыток Те, включения с темным контрастом насыщены Нг.

Таким образом, при длительном хранении образца на воздухе при комнатной температуре происходит интенсивная самодиффузия компонентов твердого раствора (в основном ртути) с образованием соответствующих включений (фаз). Обнаруженные в фазах примесные элементы С, Si, Se — объемного происхождения, где образуют неконтролируемый примесный фон.

Оценка эффективных коэффициентов диффузии D^* компонентов твердого раствора может быть проведена по скорости роста включений на этапе их формирования в соответствии с законом роста фаз в твердых металлических растворах [10]:

$$l_i \sim D^* t^{1/n}, \quad n \lesssim 2, \quad (1)$$

где l_i — средний геометрический размер i -ой фазы, t — время диффузионного роста. Величина D^* пропорциональна соответствующему коэффициенту диффузии, $D^* = CD$. Коэффициент пропорциональности C зависит от ряда факторов, в частности градиента концентрации диффундирующей компоненты, температуры, энергии активации, длительности роста фазы и др.

Для экспериментальной проверки механизма роста различных фаз и расчета из (1) получим (при $\Delta t \gg t_0$)

$$\eta - 1 = \frac{D^* \Delta t^{1/n}}{D_0^* t_0^{1/n}}, \quad \eta = \frac{l_0}{l_i}, \quad \Delta t = t - t_0, \quad D^* \Big|_{t=t_0} \simeq D_0^*. \quad (2)$$

Здесь l_{0i} — значение параметра в первой по времени точке измерения t_0 . Введение безразмерного параметра η позволяет построить кривую $\eta(\Delta t)$ для ртутных фаз в двойном логарифмическом масштабе приведены на рис. 1. Рост фазы ртути в начальный период проходит по закону, близкому к параболическому (1) с параметром $n \simeq 1.5$ (определен по наклону пунктирной прямой). При длительном хранении кристалла (> 300 дней) рост более крупных включений прекращается, частично они распадаются, либо «растекаются» по стенкам малоугловых границ (рис. 2, а).

Статистическая обработка размеров темных ртутных включений (рис. 1) на начальном этапе распада твердого раствора дает значения $D_{\text{Hg}}^* = 3 \cdot 10^{-11} - 10^{-10}$ см²/с. Величина параметра оценивалась по выражению (2) при фиксированных значениях η , t_0 и условии $n = 2$ ($D^* = D$).

Эти данные следует сопоставить с известными значениями коэффициентов самодиффузии собственных дефектов в КРТ. При низких температурах ($T < 300$ °С) преобладает вакансионный механизм диффузии ртути, который состоит из двух компонентов — быстрой диффузии однократно заряженных атомов Hg и вакансий V_{Hg} и медленной (двукратно заряженные дефекты) [1,11]. Соответствующие коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны по выражениям

$$D'_{\text{Hg}} \simeq 2.5 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{0.15}{kT}\right), \quad D''_{\text{Hg}} \simeq 10^{-8} \exp\left(-\frac{0.35}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (3)$$

Согласно (3) для $T \simeq 300$ К $D'_{\text{Hg}} \simeq 10^{-13}$ см²/с, $D''_{\text{Hg}} \simeq 2.5 \cdot 10^{-14}$ см²/с.

Экспериментальные значения D_{Hg}^* превышают эти значения по крайней мере на 3–4 порядка величины.

Подобное расхождение может быть объяснено участием в процессе массопереноса внутренних упругих напряжений в плоскости (111), возникающих при механической обработке торцевой поверхности. Макронеоднородности приповерхностного слоя, связанные как с ростовой дефектностью структуры, так и с несовершенством обработки (следы отдельных царапин и полос сохраняются в плоскости (111) несмотря на щадящую обработку ее поверхности и удаление нарушенного слоя) со временем декорируются диффузионными потоками собственных дефектов (рис. 2, б, в) таким образом, чтобы создать перераспределение внутренних напряжений (их релаксацию): межузельные атомы вытесняются в области меньших напряжений (к поверхности), вакансии — в противоположном направлении (так называемый эффект восходящей диффузии [12]). Рост второй фазы обеспечивается «подачей материала» не только в плоскости поверхности, но и из объема матрицы. По мере релаксации напряжений и истощения матрицы компонентами второй фазы рост включений прекращается. В дальнейшем возможны две

ситуации: включение остается устойчивым, его размеры не изменяются со временем, либо включение постепенно распадается, идет диссипация в матрицу либо по малоугловым границам и каналам дефектов обработки (рис. 2,с). Это зависит от баланса энергии поверхностного натяжения, упругой деформации и диффузионного расталкивания в фазе.

Для бинарных металлических сплавов рост фаз происходит с существенным отклонением от гиперболичности ($1 < n < 3$) [10]. Замедление процесса диффузии $n > 2$ может быть вызвано барьерными слоями типа окисных пленок, ускорение — наложением различных по механизмам диффузионных потоков, например по объему матрицы и размерным структурным дефектам — дислокациям, стенкам малоугловых границ.

К основным факторам, изменяющим скорость диффузии при формировании фазы, относят дрейф компонент в полях упругой деформации матрицы вокруг ростовых протяженных дефектов — зародышей роста фазы.

Таким образом, кристаллы $Cd_xHg_{1-x}Te$, несмотря на принимаемые меры для их гомогенизации, обладают высокой плотностью ростовых и вводимых механической обработкой протяженных макродефектов. Помимо механических напряжений, обусловленных искажениями кристаллической решетки, такие дефекты вызывают и пространственные макрофлуктуации концентрации заряженных точечных дефектов. Малые энергии образования, большая подвижность и электрическая активность дефектов металлической подрешетки Hg и низкий порог пластичности делают дефектную структуру кристаллов КРТ весьма чувствительной к внешним воздействиям, когда со временем из-за пространственного и химического взаимодействия различного типа дефектов структуры происходят необратимые изменения физико-механических свойств кристаллов.

Для количественного описания процесса образования включений в матрице полупроводниковых твердых растворов необходимо решение теоретических задач стимулированной диффузии с учетом конкретных факторов, действующих в физико-химической системе.

Список литературы

- [1] Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. *Узкозонные полупроводники. Получение и свойства* (Киев, 1984).
- [2] D.J. Williams. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 2184 (1986).
- [3] P.L. Anderson, H.F. Schaake, J.N. Fregilgas. *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 125 (1982).
- [4] А.И. Власенко, Ю.Н. Гаврилюк, В.З. Латута, А.В. Любченко, Е.А. Сальков. *Письма ЖТФ*, **5**, 1013 (1979).
- [5] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. *Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники* (Киев, 1984).
- [6] А.В. Любченко, Т.Г. Крыштаб, И.М. Раренко, Ю.Н. Гаврилюк. *УФЖ*, **25**, 296 (1980).
- [7] И.С. Вирт, Н.Н. Григорьев, А.В. Любченко, П.М. Панькив, Д.И. Цюцюра. *Поверхность*, вып. 4, 60 (1988).
- [8] С.Г. Гасан-заде, Е.А. Сальков, Г.А. Шепельский. *ФТП*, **17**, 1913 (1983).
- [9] И.С. Вирт, В.В. Дякин, А.В. Любченко, В.В. Коваль, Д.И. Цюцюра. *УФЖ*, **32**, 745 (1987).

- [10] В.Б. Брик. *Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах* (Киев, 1985).
[11] Л.А. Бовина, В.И. Стафеев. В кн.: *Физика соединений A^{II}B^{VI}* (М., 1986).
[12] А.М. Косевич. *Физическая механика реальных кристаллов* (Киев, 1982).

Редактор В.В. Чалдышев

Evolution of structural macrodefects in $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions

A.I. Vlasenko, A.I. Lyubchenko, V.G. Chalaya

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences,
252650 Kiev, the Ukraine
