

ДИФФУЗИЯ ИНДИЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ $Cd_xHg_{1-x}Te$

Миронов К. Е., Мынбаев К. Д., Иванов-Омский В. И.

Термическая диффузия примеси в $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) получила распространение в качестве одного из методов формирования электронно-дырочных переходов в этом материале [1, 2]. Вместе с тем в имеющейся литературе существуют значительные расхождения в численной оценке параметров диффузионных процессов и растворимости примесей в КРТ, в частности по диффузии индия — наиболее распространенного донора [3, 4]. Наиболее вероятная причина этого — различия дефектной структуры исходных материалов; в большинстве работ эта структура не рассматривается. В то же время известно, что монокристаллы КРТ, на основе которых анализировались диффузионные процессы до последнего времени характеризовались низкой степенью структурной совершенства, в частности, наличием малоугловых границ и высокой плотностью дислокаций [5]. Именно этими факторами, очевидно, можно объяснить наблюдение в ряде работ сложных диффузионных профилей и высокие скорости диффузии [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования термической диффузии индия в эпитаксиальных слоях (ЭС) КРТ состава $x=0.3 \div 0.35$. В ЭС существовали границы блоков и малоугловые границы, плотность дислокаций составляла $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Поверхность ЭС была параллельна плоскости (111). Диффузия проводилась в насыщенных парах ртути в температурном диапазоне $330\text{—}390^\circ\text{C}$, что позволяло получать электронно-дырочные переходы n - p -типа.

Коэффициент диффузии D рассчитывался на основании данных о глубине залегания p - n -перехода, которая определялась путем измерения коэффициента Холла при послойном сравнении ЭС и контролировалась методом тока, индуцированного электронным зондом.

Толщина ЭС КРТ, выращенных из стехиометрических расплавов [6], составляла $50 \div 70$ мкм. Преддиффузионным отжигом в насыщенных парах ртути в течение 25 ч и при температуре, соответствующей температуре последующей диффузии, ЭС приводились к дырочному типу проводимости с концентрацией нескомпенсированных акцепторов $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В качестве источника диффузанта использовались как газовая фаза (пары In), так и твердая фаза — халькогенидный стеклообразный полупроводник (ХСП) системы Ge_2S_3 , в который предварительно вводился индий в концентрации от $2.7 \cdot 10^{18}$ до $2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [7]. Замена традиционного источника — элементарного In — на систему ХСП: In позволила управлять граничными условиями процесса диффузии.

1. Предельная растворимость индия C_s

Для определения C_s были проведены измерения концентрации индия в приповерхностном слое КРТ методом количественного микрорентгеноспектрального анализа, который проводился на установке «Самебах». Для снижения предела измеряемых концентраций была применена методика анализа следов элементов, при этом предел обнаружения содержания индия был равен $0.01 \text{ ат}\%$ [8]. Измерения проводились с поверхности ЭС КРТ, легированных индием при 360°C в течение 100 ч из ГФ и ХСП с концентрацией $C_{\text{ХСП}}^{\text{In}} = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этих условиях градиент концентрации индия у поверхности составлял $\sim 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-4}$, что при продольной локальности метода ~ 1.5 мкм давало относительную ошибку в определении концентрации не более 8%. Оценка значения концентрации индия составила в результате $\sim 4.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это значение и было принято за величину предельной растворимости атомов In C_s при 360°C . Полученное значение хорошо согласуется с величинами $C_s \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, полученными на монокристаллах КРТ методами радиоактивных изотопов [3, 4]. В дальнейших расчетах в исследованном температурном диапазоне C_s принималось не зависящим от температуры.

Для определения K_{In} были проведены измерения в области примесной проводимости ($T=77$ К) коэффициента Холла R_H и проводимости σ при послойном стравливании ЭС с шагом 0.7 мкм. Расчет величин R_H и σ в стравливаемом слое осуществлялся по формулам работы [9]. Определенное в результате значение концентрации электронов $n = -1/eR_H$ у поверхности ЭС составило $(2.5 \div 3) \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Поскольку в приповерхностной области ЭС, где концентрация индия $C_{In} = C_s \sim 10^{18}$ см $^{-3}$, справедливо условие электронейтральности $n = [In_{Hg}] - 2[V_{Hg}']$ ($T=77$ К), при определении K_{In} необходимо учитывать сумму концентраций равновесных и неравновесных, вызванных введенным индием, двукратно заряженных вакансий ртути $[V_{Hg}'] = [V_{Hg, e}'] + [V_{Hg, n}']$. Оценка значения $[V_{Hg, n}']$ на основании решения уравнения электронейтральности при $[In_{Hg}] = C_s \approx 4.2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ дала величину $\sim 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Из сопоставления значений C_s , n и $2[V_{Hg}']$ видно, что K_{In} близок к единице. В области $p-n$ -перехода C_{In} на 2 порядка ниже, чем у поверхности. При этом $2[V_{Hg, n}'] \ll [In_{Hg}] \sim n$, а $p \sim 2[V_{Hg, e}']$. Тот факт, что n в этом случае полностью определяется величиной $[In_{Hg}]$, дает основание считать корректными значения параметров процесса диффузии, полученные методом $p-n$ -перехода.

3. Параметры диффузионных процессов

На рис. 1 представлены зависимости глубины залегания $p-n$ -перехода h от времени диффузионного отжига t при $T=360$ °С. Видно, что эффективное время диффузии как из ГФ, так и ХСП, когда выполняется закон $h \sim t^{1/2}$, меньше времени отжига. Стационарные диффузионные потоки формируются на границах твердая фаза—газовая фаза и твердых фаз КРТ—ХСП: In за время 1.2 и 10 ч (диффузия из ГФ и ХСП соответственно). Выполнение параболического закона позволяет считать условия проведения диффузии квазиравновесными и применить для определения величины D известные решения второго уравнения Фика для диффузии из источника неограниченной емкости в полубесконечный объем

$$C(h, t) = C_0 \operatorname{erfc}(h/2\sqrt{Dt}),$$

где C_0 — поверхностная концентрация, $C(h) = 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$.

Результаты исследования температурной зависимости h для времени диффузионного отжига $t=25$ ч представлены на рис. 2. Видно, что h при диффузии из ГФ всегда больше, чем из ХСП. В случае $C_{ХСП}^{In} > C_s$ $h(T)$ не зависит от $C_{ХСП}$ и справедливы граничные условия $C_0 = C_s = 4.2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Определенное из разности $h_{ГФ} - h_{ХСП}$ время, необходимое на «спекание» ХСП и КРТ (~ 10 ч), хорошо согласуется с величиной, полученной из зависимости $h(t)$.

Отметим, что при учете только эффективного времени диффузии h определяется одним значением D как при диффузии из ГФ, так и ХСП.

Расчетная зависимость $\ln h(10^3/T)$ для случая $C_{ХСП}^{In} < C_s$ при граничных условиях $C_0 = C_{ХСП} = 2.7 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ с учетом времени «спекания» показана на рис. 2 штрихами. Экспериментально определенное значение h во всем температурном диапазоне оказывается существенно меньше. Аномальное уменьшение h в этом случае связано с тем, что реальная поверхностная концентрация In в КРТ C_0 оказывается меньше, чем $C_{ХСП}$. Это обусловлено особенностями поведения металлов в ХСП — наличием «связанного» состояния и «свободного», появляющегося при избыточном «легировании» ХСП индием. Аналогичные явления наблюдались при исследовании фотостимулированной диффузии Ag в различных ХСП [10].

Линейный характер зависимостей $\ln h(10^3/T)$ (рис. 2) позволил исходя из измеренных значений h и C_0 рассчитать параметры процесса диффузии в приближении $D = D_0 \exp(-E_A/kT)$, где E_A — энергия активации. Они составили $D_0 \approx 6.2 \cdot 10^{-6}$ см 2 /с и $E_A = (1 \pm 0.1)$ эВ. Полученное значение E_A в пределах

погрешности определения совпадает с данными [3], вместе с тем величина D_0 в ~ 20 раз меньше, чем в работах по диффузии индия в монокристаллах КРТ. Различный состав образцов ($x=0.2$ в [3, 4] и $0.3 \div 0.35$ в данной работе), по-видимому, не может объяснить столь существенного расхождения, так как зависимость $D(x)$ в этой области составов не наблюдалась [3, 4]. Вместе с тем известно, что диффузия является структурно-чувствительным процессом [11].

Если принять механизм диффузии индия посредством вакансионных пар $(V_{\text{Hg}}V_{\text{Te}})^x$, как предложено в [3], то это различие может быть качественно объяснено меньшей концентрацией дефектов в ЭС по сравнению с монокристаллами.

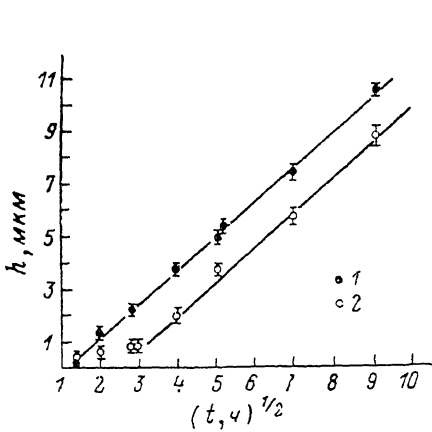


Рис. 1. Зависимость глубины залегания p - n -перехода h от времени диффузионного отжига при 360°C .

Диффузия: 1 — из ГФ, 2 — из ХСП с $C_{\text{ХСП}}^{\text{In}} = 2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

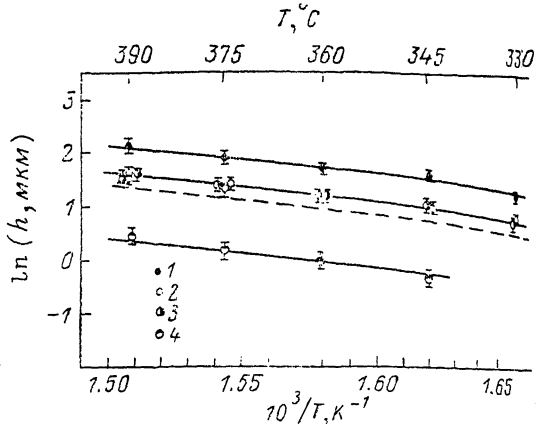


Рис. 2. Температурная зависимость h .

1 — диффузия индия из ГФ, 2—4 — диффузия из ХСП с разной концентрацией индия. $C_{\text{ХСП}}^{\text{In}}, \text{ см}^{-3}$: 2 — $2.7 \cdot 10^{21}$, 3 — $2.7 \cdot 10^{20}$, 4 — $2.7 \cdot 10^{18}$.

Действительно, при механизме миграции примеси с участием вакансий уменьшение их концентрации приводит к уменьшению D_0 из-за эффекта корреляции, учитывающего частоту обмена местами атомов примеси и вакансий (либо комплекса) [11]. Анализ литературных данных по диффузии индия в монокристаллах КРТ показывает, что значение D , экспериментально определяемое, например, при 350°C , снизилось с величины $\sim 1 \cdot 10^{-11}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ [3, 12, 13], что можно однозначно связать с прогрессом технологии получения и обработки кристаллов. Вместе с тем величина D , полученная в настоящей работе, еще на порядок ниже и близка к значениям $D_{350} \simeq 5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ в ЭС КРТ, полученных методами жидкофазной эпитаксии [14] и эпитаксии из металлоорганических соединений [12]. Это и позволяет сделать вывод о более высоком структурном совершенстве ЭС по сравнению с монокристаллами, выражающемся в меньшей концентрации собственных дефектов.

Авторы благодарны В. В. Богобоющему за полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] Spears D. L. // *Infr. Phys.* 1977. V. 17. N 1. P. 5—9.
- [2] Migliorato P., Farrow R. C., Dean A. B., Williams G. M. // *Infr. Phys.* 1982. V. 22. N 6. P. 331—336.
- [3] Заптов Ф. А., Исаев Ф. К., Горшков А. В. Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах. Баку, 1984. 212 с.
- [4] Shaw D. // *Phys. St. Sol.* (a). 1985. V. 89. N 1. P. 173—183.
- [5] Гаваленико Н. П., Горлей П. Н., Пендеровский В. А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев, 1984. 288 с.
- [6] Mironov K. E., Rozumnyi V. D., Ogorodnikov V. K., Ivanov-Omskii V. I. // *Phys. St. Sol.* (a). 1983. V. 78. N 1. P. 125—127.
- [7] Иванов-Омский В. И., Любин В. М., Миронов К. Е., Мынбаев К. Д. // Матер. Всесоюзного семинара «Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках». Павлодар, 1987. С. 117—119.
- [8] Корнякова О. В., Миронов К. Е., Мынбаев К. Д., Третьяков В. В. // Матер. II Всесоюзного семинара «Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках». Павлодар, 1989. Ч. II. С. 27—29.

- [9] Павлов Н. И. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 10. С. 1918—1921.
 [10] Костышин М. Т., Стронский А. В., Ушенин Ю. В. // Тез. докл. Всес. конф. «Структурно-образные полупроводники». Л., 1985. С. 314—315.
 [11] Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М., 1978. 248 с.
 [12] Shaw D. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 86. N 4-6. P. 778—796.
 [13] Барацова Н. В., Ванюков А. В., Томсон А. С. // Свойства легированных полупроводников. М., 1977. С. 140—143.
 [14] Destefanis G. L. // J. Vac. Sci. Techn. (A). 1985. V. 3. N 1. P. 171—175.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Получено 9.08.1989
 Принято к печати 14.11.1989

ФТП, том 24, вып. 3, 1990

КОМПЕНСАЦИЯ КРЕМНИЯ ПРИ ДРЕЙФЕ ЛИТИЯ ИЗ ОГРАНИЧЕННОГО РЕЗЕРВУАРА

Андреев В. М., Афанасьева Н. П., Еремин В. К.,
 Строкан Н. Б., Тархин Д. В.

Компенсация кремния и германия методом дрейфа ионов лития в электрическом поле широко применяется для создания высокоомных и высокооднородных полупроводниковых кристаллов [1]. Традиционно дрейф осуществляется в поле обратного смещенного $n-p$ -перехода, образованного предварительной диффузией донорной примеси лития в исходный материал p -типа проводимости. Таким образом, диффузионный литиевый резервуар играет двойную роль: он служит в качестве источника ионов, втягиваемых полем в глубь полупроводника, и одновременно представляет собой n^+ -контакт, чем обеспечивает двойную характеристику структуры в целом. При истощении резервуара лития структура теряет запорные свойства и дрейф оказывается невозможным. По-видимому, с этим связаны описанные в литературе случаи резкого повышения тока через образец при длительном дрейфе в кремнии [2].

В настоящей работе описан эксперимент, в котором впервые продемонстрирован дрейф ионов лития после истощения резервуара. Показано, что может быть осуществлен «отрыв» компенсированной области от контакта.

Суть проделанного эксперимента в следующем. Перед диффузией лития в кремниевый образец его поверхность была легирована фосфором. Тем самым был создан резкий несимметричный n^+-p -переход. Поскольку фосфор имеет коэффициент диффузии, на много порядков меньший, чем литий, можно утверждать, что его распределение не успевает заметно деформироваться за время компенсации. Следовательно, независимо от присутствия лития у контакта структура сохраняет свойства $n-p$ -перехода. Это позволяет осуществить дрейф ионов даже после истощения литиевого резервуара.

В качестве исходного материала был взят кремний с исходной концентрацией акцепторов $N_A = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Диффузия фосфора велась по стандартной технологии при температуре 1100°C в течение 3 ч. Глубина образовавшегося при этом n^+ -слоя составила 3 мкм. Затем сквозь этот слой осуществлялась диффузия лития при температуре 150°C в течение 20 с. Столь необычно низкая температура и малое время были выбраны для дозированного введения и создания достаточно малого резервуара лития у поверхности. Образец, подготовленный для дрейфа, представлял собой шайбу с поперечным сечением $S = 1.0 \text{ см}^2$ и толщиной 5.9 мм.

Дрейф осуществлялся при температуре 105°C и напряжении смещения 300 В. На рис. 1 приведены вольтфарадные характеристики структуры, снятые перед началом и в процессе дрейфа. Измерения проводились на частоте 1 кГц с помощью моста емкостей Е8-2. Отметим, что начальный этап процесса (кривые 2—4) укладывается в обычные рамки [3]. Однако кривая 5, соответствующая