

ИЗМЕНЕНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ $Cd_xHg_{1-x}Te$ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ИНДИЕМ

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

На примере индия рассмотрен вопрос об эффективности легирования твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ донорными примесями. Предложен подход, объясняющий известный эффект несоответствия концентрации электронов проводимости и атомов индия при сильном легировании явлением компенсации примесных атомов собственными дефектами. В качестве таких дефектов выступают избыточные двукратно заряженные вакансии ртути, генерируемые вследствие электрохимического взаимодействия в системе точечных дефектов и носителей заряда. На основании решения уравнения электронейтральности проведен расчет зависимости концентрации собственных дефектов и носителей от концентрации индия. Показано, что эффективность легирования с увеличением температуры снижается. Результаты расчетов подтверждаются экспериментальными данными, полученными при диффузии индия в эпитаксиальные слои $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Известно, что твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ в настоящее время являются одним из основных материалов ИК техники [1]. При создании приборных структур на их основе часто приходится решать задачу легирования донорными примесями с целью получения материала с заданными электрофизическими свойствами: например, создания n^+ -области для электронно-дырочных переходов либо получения высококачественного материала для фоторезисторов.

Наиболее часто при таком легировании используется индий, обладающий высокими значениями растворимости и коэффициента диффузии в $Cd_xHg_{1-x}Te$ [2]. При этом общеизвестен факт, что при сильном легировании концентрация электронов всегда меньше полной концентрации введенного в кристалл индия. Существует два варианта объяснения этого эффекта. В одном случае рассматривается модель, в которой часть атомов индия вступает в химическую реакцию с Te , образуя соединение типа In_2Te_3 и теряя при этом электрическую активность [3, 4]. Другой подход предполагает образование акцепторных комплексов, состоящих из атомов индия и собственных дефектов [2]. В целом вопрос о механизме «вхождения» индия в $Cd_xHg_{1-x}Te$ остается открытым [2, 5].

В настоящей работе, оставаясь в рамках подхода, при котором атомы индия занимают положение в узлах подрешетки металла и являются однозарядными донорами, мы предполагаем, что при концентрациях индия, превышающих равновесные концентрации собственных дефектов и носителей заряда в нелегированном материале, возникает эффективное электрохимическое взаимодействие в системе точечных дефектов и носителей. Это взаимодействие должно приводить к тому, что концентрации атомов примеси и дефектов окажутся взаимосвязанными. Исходя из этого, мы рассматриваем изменения концентрации собственных дефектов и носителей заряда в $Cd_xHg_{1-x}Te$ составов $x=0.22$ и 0.30 по мере возрастания концентрации индия на основании решения уравнения электронейтральности (УЭН), включающего основные виды взаимодействующих атомов и дефектов. Необходимые для этого данные были получены в экспериментах по отжигу монокристаллов указанных составов в парах ртути. Мы показываем, что для описания соотношения концентрации электронов проводимости и полной концентрации растворенного индия достаточно учесть

только одиночные точечные дефекты In_{Hg} , V_{Hg}^{\prime} , e^{\prime} и h^{\cdot} (обозначения [6]). Данные расчетов сопоставляются с экспериментальными данными, полученными при исследовании диффузии индия в эпитаксиальные слои (ЭС) $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ тех же составов.

Выберем среди всех возможных точечных дефектов в кристалле те, которые будем считать определяющими. В соответствии с установившимися воззрениями на $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ это вакансии металла (ртути) V_{Hg} , электроны e^{\prime} , дырки h^{\cdot} и, в нашем случае, растворенные в подрешетке металла атомы индия In_{Hg} . При $T \geq 573$ К, когда практически все собственные дефекты полностью ионизированы [7], УЭН будет иметь следующий вид:

$$n + 2[V_{\text{Hg}}^{\prime}] = p + [\text{In}_{\text{Hg}}] \quad (1)$$

(здесь $n \equiv [e^{\prime}]$, $p \equiv [h^{\cdot}]$, квадратные скобки обозначают концентрацию соответствующих дефектов).

Чтобы связать концентрацию двукратно ионизированных вакансий с энергией Ферми E_F , рассмотрим совокупность реакций равновесия между дефектами:

$$e^{\prime} + h^{\cdot} \rightleftharpoons 0, \quad (2)$$

$$V_{\text{Hg}}^{\prime} \rightleftharpoons V_{\text{Hg}}^{\prime\prime} + 2h^{\cdot}, \quad (3)$$

$$V_{\text{Hg}}^{\prime} + \text{Hg}(v) \rightleftharpoons \text{Hg}_{\text{Hg}}^{\prime} \quad (4)$$

(доноры при этом также считаем ионизированными полностью). В приближении разбавленного раствора, применимого для вакансий металла, химический потенциал дефектов будет иметь вид [6]

$$\mu_{V_{\text{Hg}}^{\prime}} = -W_0 + kT \ln([V_{\text{Hg}}^{\prime}]), \quad (5)$$

$$\mu_{V_{\text{Hg}}^{\prime\prime}} = -W_2 + kT \ln([V_{\text{Hg}}^{\prime\prime}]). \quad (6)$$

Химический потенциал атомов ртути в паровой фазе запишем в приближении одноатомного идеального газа:

$$\mu_{\text{Hg}(v)} = kT \ln(P_{\text{Hg}}) + W_{\text{Hg}}. \quad (7)$$

В уравнениях (5)–(7) W_0 , W_2 и W_{Hg} обозначают соответствующие аддитивные константы [6], P_{Hg} — давление паров ртути над кристаллом. В условиях равновесия реакциям (2)–(4) соответствует совокупность уравнений

$$E_{F_n} + E_{F_p} = 0, \quad (8)$$

$$\mu_{V_{\text{Hg}}^{\prime}} = \mu_{V_{\text{Hg}}^{\prime\prime}} + 2E_{F_p}, \quad (9)$$

$$\mu_{V_{\text{Hg}}^{\prime}} + \mu_{\text{Hg}(v)} = 0, \quad (10)$$

что с учетом соотношений (5)–(7) дает

$$E_{F_n} = -E_{F_p} = E_F, \quad (11)$$

$$[V_{\text{Hg}}^{\prime\prime}] = K_1 [V_{\text{Hg}}^{\prime}] \exp(2E_F/kT), \quad (12)$$

$$[V_{\text{Hg}}^{\prime}] = K_V/P_{\text{Hg}}, \quad (13)$$

где K_1 и K_V — константы. Уравнение (12) дает искомую зависимость $[V_{\text{Hg}}^{\prime\prime}]$ от величины E_F (отсчет последней в данном случае ведется от дна зоны проводимости). В случае нелегированного кристалла, для которого справедливо УЭН $p = n + 2[V_{\text{Hg}}^{\prime}]$, удобно записать

$$[V_{\text{Hg}_0}^{\prime\prime}] = K_1 [V_{\text{Hg}}^{\prime}] \exp(2E_F/kT). \quad (14)$$

Индекс «0» указывает на отсутствие легирования ($[In_{Hg}] = 0$). Разделив (12) на (14), получим

$$[V_{Hg}''] = [V_{Hg_0}''] \exp(2(E_F - E_{F_0})/kT), \quad (15)$$

и УЭН (1) теперь можно переписать в виде

$$N_c \mathcal{F}_{1/2}(E_F/kT) + 2[V_{Hg_0}''] \exp(2(E_F - E_{F_0})/kT) = N_v \mathcal{F}_{1/2}(-E_g - E_F/kT) + [In_{Hg}], \quad (16)$$

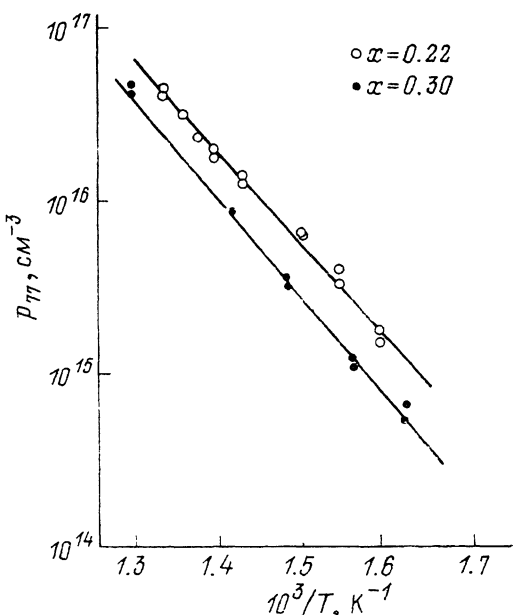
где N_c и N_v — плотности состояний в зонах проводимости и валентной соответственно, E_g — ширина запрещенной зоны, а $\mathcal{F}_{1/2}$ — функция Ферми соответствующего индекса.

Необходимые для решения УЭН значения концентрации $[V_{Hg_0}'']$ были определены в экспериментах по отжигу в насыщенных парах ртути нелегированных кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$. При этом предполагалось, что дефектная структура при закалке сохраняется, и величина $[V_{Hg_0}'']$ определялась по значению концентрации дырок, измеренному при 77 К, с поправкой на степень ионизации вакансий при низких температурах [7]. На рис. 1 показаны зависимости величины p_{77} от температуры отжига кристаллов. Эти зависимости носят экспоненциальный характер и описываются следующими соотношениями:

$$p_{77} = 1.1 \cdot 10^{24} \exp \times (-1.10 \text{ эВ}/kT_0) \text{ см}^{-3}, \quad x = 0.22, \quad (17)$$

$$p_{77} = 1.5 \cdot 10^{24} \exp \times (-1.15 \text{ эВ}/kT_0) \text{ см}^{-3}, \quad x = 0.30, \quad (18)$$

Рис. 1. Зависимости концентрации дырок p_{77} в кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$ от температуры отжига.



где T_0 — температура отжига. В частности, при $T = 633$ К (это значение соответствует температуре эксперимента по проверке расчетных соотношений, о котором будет сказано далее) эти зависимости с учетом того, что вакансии ртути при 77 К ионизированы преимущественно однократно [7], дают: $2[V_{Hg_0}''] = 2.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.22$) и $2[V_{Hg_0}''] = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.30$).

УЭН (16) решалось численно, причем для функции $\mathcal{F}_{1/2}$ использовалась аппроксимация, данная в работе [8], а E_g рассчитывалась с учетом излома зависимости $E_g(T)$ при высоких температурах [9]. Величина E_{F_0} определялась из решения того же УЭН при $[In_{Hg}] = 0$. Результаты решения УЭН (16) для состава $x = 0.22$ и $T = 633$ К приведены на рис. 2. Здесь сплошными кривыми представлены зависимости концентрации собственных дефектов и носителей, а штриховой — электронов при $T = 77$ К ($n_{77} = [In_{Hg}] - 2[V_{Hg}'']$) от концентрации индия. Как видно, вплоть до значений $[In_{Hg}] \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ концентрация вакансий в легированном кристалле имеет то же значение, что и в нелегированном. При дальнейшем увеличении концентрации индия начинается эффективная генерация новых вакансий. Тем не менее высокая эффективность легирования, когда $n \simeq [In_{Hg}]$, сохраняется до концентрации индия $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При более высоких уровнях легирования его эффективность падает: концентрация электронов изменяется слабо за счет компенсации атомов индия вакансиями ртути. Таким образом, как следует из рис. 2, с ростом концентрации

индия происходит переход от приближенного УЭН $n=p$ к $n=[\text{In}_{\text{Hg}}]$ и далее $2[V_{\text{Hg}}] = [\text{In}_{\text{Hg}}]$, а соотношение $n = [\text{In}_{\text{Hg}}]$ выполняется в достаточно узком диапазоне концентраций индия

На рис. 3 представлены расчетные зависимости степени компенсации $K = \frac{2[V_{\text{Hg}}]}{[\text{In}_{\text{Hg}}]}$ от концентрации индия для трех различных температур легирования. Зависимость построена для области концентраций индия, в которой проявляется вклад генерируемых при легировании вакансий (рис. 2). Как видно из рис. 3, с ростом концентрации индия степень компенсации быстро возрастает и при $[\text{In}_{\text{Hg}}] > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ приближается к единице. При меньших концентрациях индия экспоненциальная температурная зависимость $[V_{\text{Hg}}]$ приводит к тому, что при одной и той же величине $[\text{In}_{\text{Hg}}]$ степень компенсации тем больше,

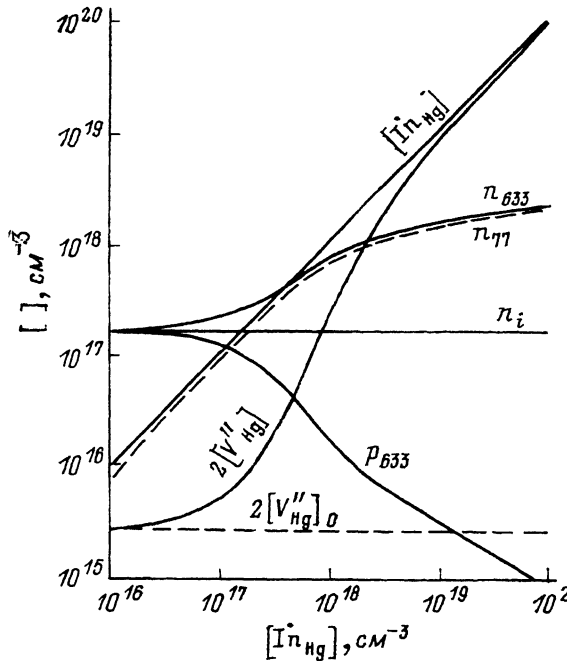


Рис. 2. Расчетные зависимости концентрации точечных дефектов и носителей заряда в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ от концентрации индия.

чем выше температура легирования. Это означает, что легирование (с последующей закалкой) тем эффективнее, чем ниже температура, при которой оно проводится.

Обратимся теперь к результатам экспериментов по диффузионному легированию $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ индием и сопоставим их с данными расчета. Исходные ЭС выращивались из обогащенных теллуром растворов и подвергались преддиффузионному отжигу при условиях, идентичных последующей диффузии индия ($T=633 \text{ К}$, $t=100 \text{ ч}$, насыщенные пары ртути). В качестве источника диффузанта использовался стеклообразный халькогенидный полупроводник системы Ge_2S_3 с концентрацией индия в нем $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, нанесенный на поверхность ЭС [10].

На рис. 4 приведены типичные профили распределения в ЭС ($x=0.22$) растворенных атомов индия и электронов проводимости n_{77} , полученные по данным масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС) и из дифференциальных холловских измерений соответственно. Видно, что концентрация индия практически неизменна в приповерхностном слое толщиной $\sim 4.5 \text{ мкм}$ и составляет величину около $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; концентрация электронов в этом слое также меняется крайне слабо, но величина ее существенно меньше — $(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Из расчетной диаграммы, представленной на рис. 2, следует, что значению кон-

центрации электрически активного индия $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответствует величина $n = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. данные эксперимента подтверждают результаты расчета. Отметим, что, как и предсказывает расчет (рис. 2), при концентрациях индия меньше 10^{17} см^{-3} профили распределения его атомов и электронов совпадают.

Аналогичные результаты получены и при диффузии индия в ЭС состава $x=0.30$. В этом случае в приповерхностном слое концентрация индия составила $4.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а концентрация электронов — $\sim 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, тогда как расчет дает значение $n_{77} = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что значение $[V''_{\text{Hg}_0}]$ для составов $x=0.30$ меньше, чем для $x=0.22$ (рис. 1), эффективность легирования поэтому в данном случае выше.

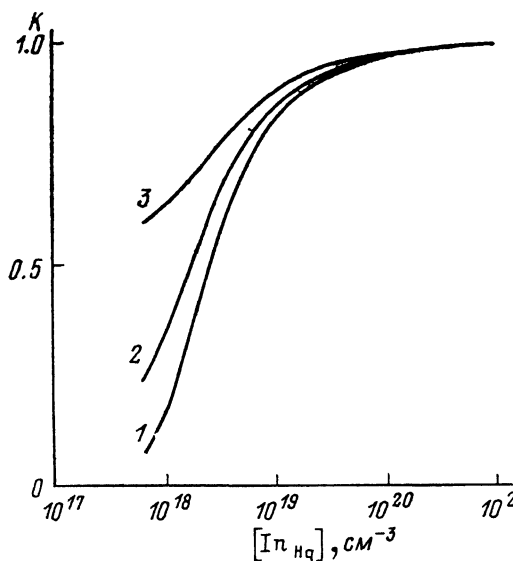


Рис. 3. Зависимость степени компенсации от концентрации индия (расчет).

Температура легирования, К: 1 — 573, 2 — 673, 3 — 773.

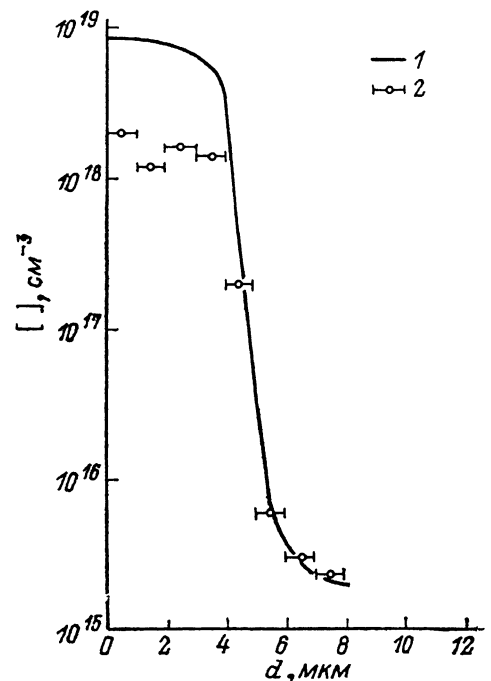


Рис. 4. Распределение атомов индия (1) и электронов n_{77} (2) по глубине образца в диффузионно-легированном $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.22$).

Как видно, результаты экспериментов с хорошей точностью описываются предложенной моделью. Таким образом, для описания соотношения концентрации электронов и полной концентрации растворенного индия в условиях насыщения Hg достаточно учитывать только простые атомные дефекты. При этом весь растворенный индий находится в электрически активном состоянии, а расхождение между концентрациями индия и электронов, наблюдаемое при высоком уровне легирования, объясняется компенсацией легирующей примеси собственными акцепторными дефектами. Данная компенсация вызвана электрохимическим взаимодействием в системе точечных дефектов, собственных носителей и вводимых атомов примеси. В образцах, подвергаемых закалке, эффективность легирования с ростом температуры снижается. Очевидно, что в кристаллах, легируемых при высокой температуре, эффективность легирования может быть повышена путем последующего низкотемпературного отжига, снижающего концентрацию компенсирующих дефектов — вакансий.

Можно ожидать, что в целом предложенный подход справедлив и в случае легирования $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ другими донорными примесями.

Список литературы

- [1] Госсорг Ж. Инфракрасная термография. М., 1988. 416 с.
- [2] Shaw D. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 89. N 1. P. 173—183.

- [3] Vidyuanath H. R. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. N 12. P. 2619—2625.
- [4] Boukerche M., Reno J., Sou I. K., Hsu C., Faurie J. P. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. N 25. P. 1733—1735.
- [5] Зайтов Ф. А., Исаев Ф. К., Горшков А. В. Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах. Баку, 1984. 212 с.
- [6] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 654 с.
- [7] Елизаров А. И., Богобоящий В. В., Берченко Н. Н. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 3. С. 446—450.
- [8] Blakemore J. S. // Sol. St. Electron. 1982. V. 25. N 11. P. 1067—1076.
- [9] Малык О. П. // УФЖ. 1990. Т. 35. В. 9. С. 1374—1375.
- [10] Миронов К. Е., Мынбаев К. Д., Иванов-Омский В. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 3. С. 582—585.

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

Получена 5.04.1991
Принята к печати 18.04.1991