

# 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  $3 \mu\text{m}$  при изменении равновесной концентрации вакансий от  $10^{19}$  до  $14^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 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  $200^\circ\text{C}$  за практически обозримое время (не более  $10^7 \text{ s}$ ) флуктуации не нарастают

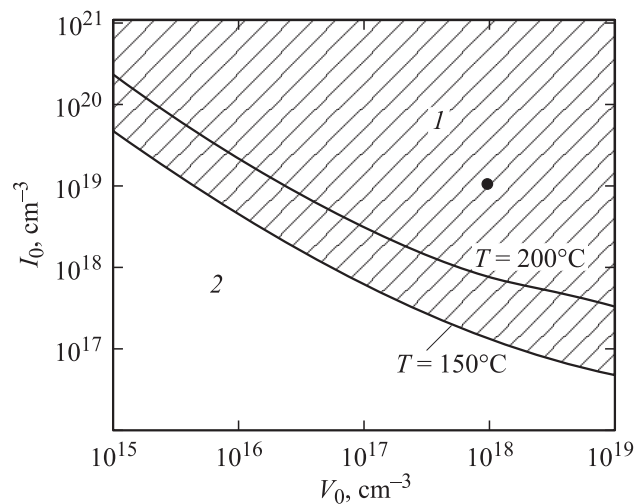
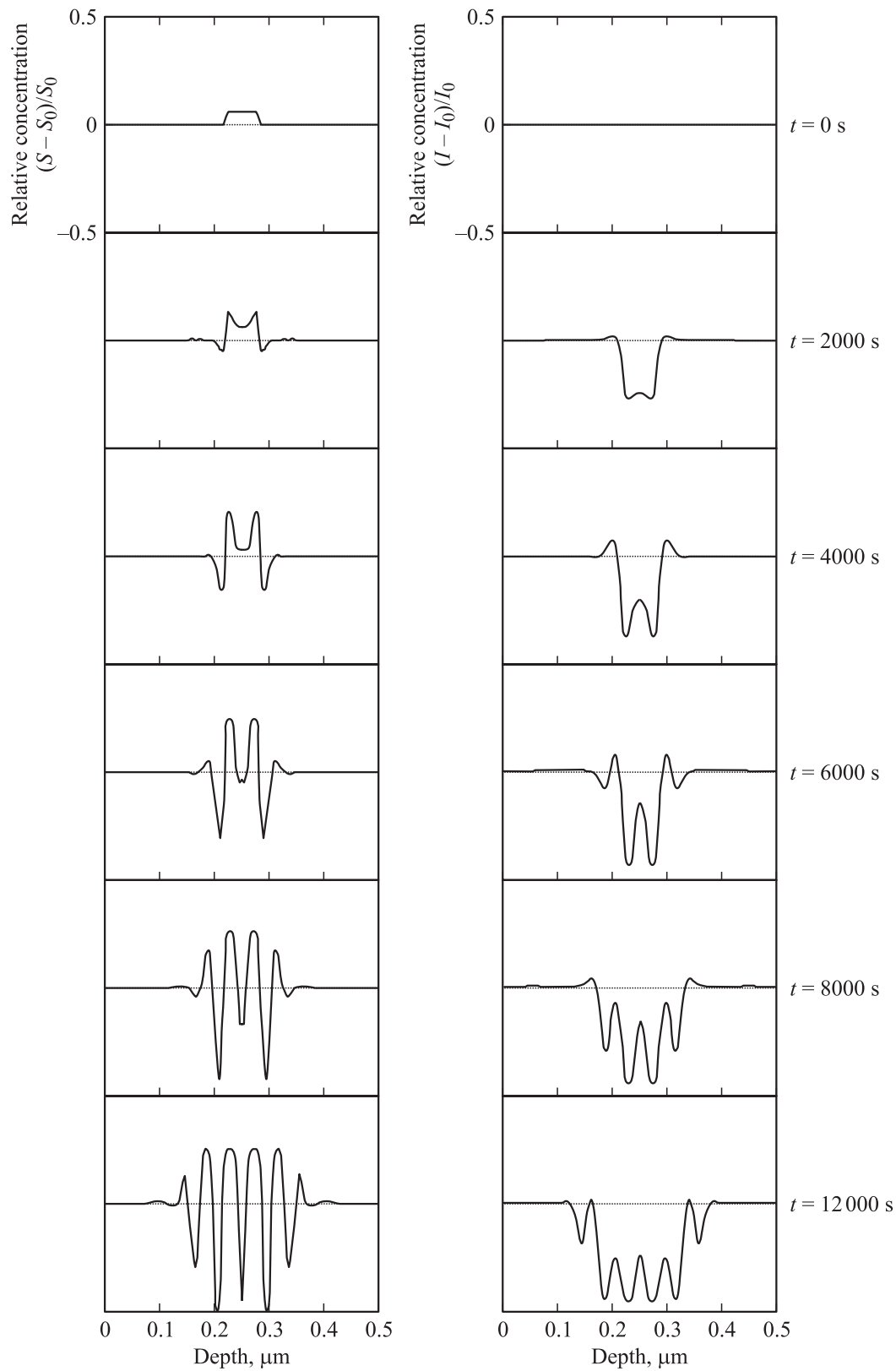


Рис. 1. Область значений параметров  $V_0$  и  $I_0$ , для которых диффузионная неустойчивость развивается (1) и не развивается (2) за время  $10^4 \text{ s}$  при  $200^\circ\text{C}$  или за время  $10^5 \text{ s}$  при  $150^\circ\text{C}$ .

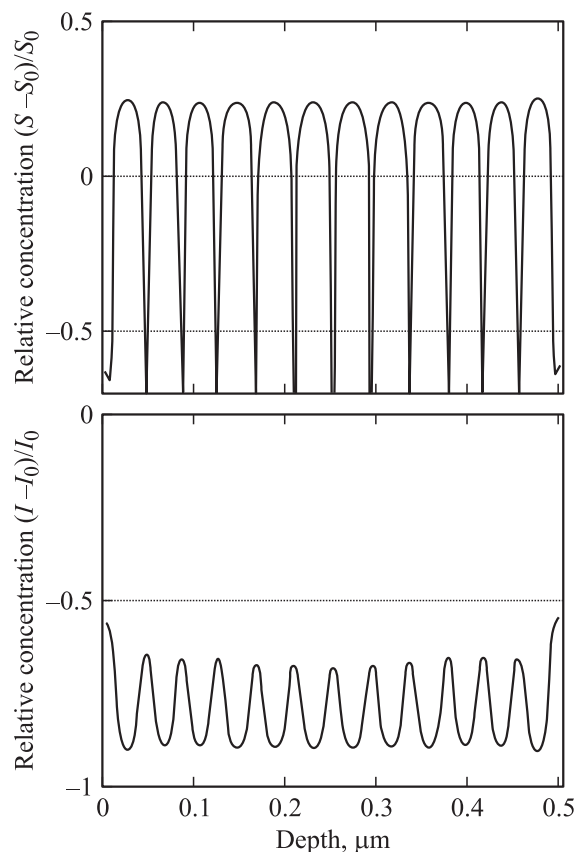
при  $I_0 < 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  при любых концентрациях вакансий  $V_0$ . При  $I_0 < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  периодическая структура получается за  $10^4 \text{ s}$  для  $V_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и за  $10^7 \text{ s}$  для  $V_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . На рис. 1 показана область значений  $I_0$ ,  $V_0$ , для которых исходная флуктуация развивается в периодическую структуру за  $10^4 \text{ s}$ . Изменение температуры процесса показало, что при  $T > 250^\circ\text{C}$  неоднородности не развиваются даже при  $I_0$ ,  $V_0$ , превышающих  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 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 междоузельных ( $I$ ) 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 междоузельных 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  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  при  $150^\circ\text{C}$ .

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. Kozыrev, 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.