

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

* Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів

**Інститут прикладних проблем механіки та математики НАН України, Львів

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ІОННОГО ЛЕГУВАННЯ As ВАРІЗОННИХ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ Cd_xHg_{1-x}Te

Проведені дослідження структурних змін у приповерхневих шарах монокристалів CdTe, спричинені імплантациєю іонів As, та визначено вплив імплантациї на високотемпературне легування і ріст варізонних епітаксійних шарів Cd_xHg_{1-x}Te. Енергія і доза іонів: $E=100$ кeV і $D=10^{15}$ см⁻². Для визначення ступеня структурної досконалості вирощених епітаксійних шарів Cd_xHg_{1-x}Te ($x=0,235$ та $x=0,252$) на підкладках CdTe з орієнтацією поверхонь (111) та (110) використано X -променеву топографію і метод двокристального спектрометра, а також метод масспектрометрії вторинних іонів.

The investigations of structural changes, which occur in the surface layers due to the ion implantation of As and its influence on the high-temperature doping and growth of the graded-band-gap epitaxial Cd_xHg_{1-x}Te layers have been performed. The ion energy and radiation dose are $E=100$ keV and $D=1\cdot10^{15}$ cm⁻², correspondingly. The X -ray topography and method of the double-crystal spectrometer as well as the mass-spectrometric technique of secondary ions were used for the determination of the degree of structural perfection of grown epitaxial layers Cd_xHg_{1-x}Te ($x=0,235$ and $x=0,252$) on the CdTe wafer with surface orientation (111) and (110).

Вступ

Інтенсивний розвиток сучасної опто- і мікроелектроніки вимагає постійного пошуку нових напівпровідників матеріалів із наперед заданими властивостями. Нові перспективи відкриваються при використанні твердих розчинів, для яких характерна можливість керовано змінювати їх основні параметри: ширину забороненої зони, період гратки, температуру плавлення і т.ін. Особливе місце серед твердих розчинів займають варізонні структури на основі телуриду ртуті, які є гетероструктурами з плавно змінною шириною забороненої зони. Тверді розчини Cd_xHg_{1-x}Te широко використовуються як матеріал для виготовлення ІЧ-фотодетекторів у спектральному діапазоні 3+5 мкм та 8+14 мкм, оптичних фільтрів, оптоспектрометричних елементів, магніто-резисторів, датчиків Холла [1-4].

Для епітаксійного росту легованих напівпровідникових твердих розчинів Cd_xHg_{1-x}Te методом випаровування–конденсація–дифузія (ВКД) із заданими електрофізичними параметрами застосовується імплантация іонів As у нелеговані підкладки CdTe [5]. На початкових стадіях епі-

таксійного росту важливий стан поверхні та реальна кристалічна структура підкладки. Від ступеня структурної досконалості підкладки та якості підготовки її поверхні значно залежать кінетика адсорбції й утворення зародків кристалічного росту, взаємодифузія основних компонент і дифузія легуючої домішки.

Оскільки CdTe сильно поглинає X -промені, то при дослідженні його традиційними методами виникають труднощі, які певною мірою можна обійти за допомогою нестандартних схем дифракції, наприклад, косонесиметричної схеми дифракції на відбивання [6-8]. За цією схемою шляхом вибору випромінювання і відповідних відбивань можна досліджувати структурні зміни в шарах товщиною від 0,01 до 10 мкм.

У даній роботі для структурної діагностики варізонних епітаксійних шарів Cd_xHg_{1-x}Te, отриманих методом ВКД, використано X -променеві методи, які є неруйнівними і володіють високою чутливістю до різного типу спотворень атомних площин, а також метод масспектрометрії вторинних іонів для визначення глибини проникнення іонів As у приповерхневі шари CdTe.

1. Методика експерименту і об'єкти досліджень

1.1. Монокристали CdTe, вирощені методом Бріджмена, кристалографічна орієнтація поверхні – (111) та (110). Для якісної підготовки поверхонь зразків проводилась неабразивна двостороння хіміко-механічна поліровка, яка дозволяє отримати паралельні поверхні підкладки з мінімальною товщиною пошкодженого приповерхневого шару [9]. Після хіміко-механічної поліровки проведено травлення в 4%-му розчині бромистого бутанолу.

У підкладки CdTe (111) проводилася імплантация іонів As з енергією $E=100$ кеВ і дозою $D=10^{15}\text{ см}^{-2}$.

1.2. Епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,235$), вирощені на підкладках (111) та (110), які попередньо імплантовані іонами As з енергією $E=100$ кеВ і дозою $D=10^{15}\text{ см}^{-2}$. Епітаксійний ріст проведено при $T=600^\circ\text{C}$ та $P_{\text{Hg}}=2-4$ атм. Товщина вирощеного шару ≈ 67 мкм.

1.3. Епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,252$) вирощені на нелегованих підкладках CdTe (111) та (110). Товщина шару ≈ 73 мкм.

В епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ проводилася імплантация іонів As з енергією $E=100$ кеВ та дозою $D=5 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Для активації процесу дифузії домішки з поверхні у термодинамічно рівноважних умовах проведено високотемпературну дифузійну розгонку домішки, суть якої полягає в застосуванні умов ВКД епітаксії у закритій системі ($T=600^\circ\text{C}$; $P_{\text{Hg}}=3,05 \cdot 10^5$ Па) протягом 10 хвилин.

Для X -променевих досліджень використано однокристальну топографічну схему зі встановленням досліджуваного кристала в асиметричній і косонесиметричній [10,11] геометрії дифракції на відбивання та метод двокристального спектрометра у бездисперсійній схемі ($n, -n$) для отримання кривих гайдання (КГ). При використанні косонесиметричної схеми дифракції X -променів можна селективно і пошарово з довільним кроком досліджувати структурні зміни, які відбуваються у приповерхневих шарах після іонної імплантациї. Для цього необхідно, щоб кути дифракції θ і розорієнтації ψ між вхідною і відбиваючою площинами неістотно відрізнялися, тобто $\psi \geq \theta$. Азимутальним поворотом кристала навколо вектора дифракції на кут ϕ забезпечується плавний перехід від дифракції Лауе до дифракції Брега [12]. Зміною кута ϕ можна реалізувати такі ситуації, коли пошкоджені іонами приповерх-

неві шари за товщиною будуть того ж порядку, що й глибина проникнення X -променів, тобто:

$$L_{ext} = \frac{\lambda}{|\chi_h|} \sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}, \quad (1)$$

$$\text{де } \gamma_{0,h} = -\cos \theta \cos \phi \sin \psi \pm \sin \theta \cos \psi, \quad (2)$$

$$\gamma_{0,h} = \sin \Phi_{0,h}, \quad (3)$$

$\Phi_{0,h}$ – кути падіння та виходу X -променів з кристала, L_{ext} – екстинкційна довжина, χ_h – коефіцієнти Фур'є-поляризованості, λ – довжина хвилі X -променя, знак "+" відповідає падаючому променю, а знак "-" – дифрагованому.

Особливо цікаві ті області зміни кута ϕ , для яких кут падіння Φ_0 близький до критичного кута повного зовнішнього відбивання, а L_{ext} набуває мінімальних значень. У цих областях відбувається розширення фронту дифрагованої хвилі, у порівнянні з фронтом падаючої, на величину $b=|\gamma_h|/\gamma_0$, що дозволяє отримувати X -променеві топограми від тонких приповерхневих шарів монокристала порівняно великої площини, не застосовуючи сканування.

Для визначення глибини проникнення іонів As у підкладки CdTe та епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,235$ та $x=0,252$) використано метод масспектрометрії вторинних іонів (BIMC).

2. Результати X -променевоструктурних досліджень

2.1. Монокристали CdTe

При іонній імплантациї іонів As у приповерхневі шари CdTe вони значно пошкоджуються. Це відповідним чином відображається на X -променевих топограмах і кривих гайдання. На рис.1 наведено найбільш характерні топограми, отримані в асиметричній та косонесиметричній схемах дифракції. На топограмах рис.1 добре розрізняються імплантована іонами (A) та не імплантована (B) частини кристала. У частині (A) топограми (рис.1а), на відміну від частини (B), добре спостерігається викривлення та розширення ліній дублета $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ рефлексів (331) і (440) на рис.1б. Це свідчить про наявність в об'ємі кристала згину атомних площин або малокутових границь.

На топограмах, отриманих у косонесиметричній схемі (рис.1в), більш чітко спостерігаються механічні пошкодження поверхні зразка (1), границя розділу між імплантованою та не імплантованою областями (2), а також включення іншої фази (3). Розміри включень знаходяться у межах 60+до 300 мкм, а їх густина становить $\approx 10^3 \text{ см}^{-2}$.

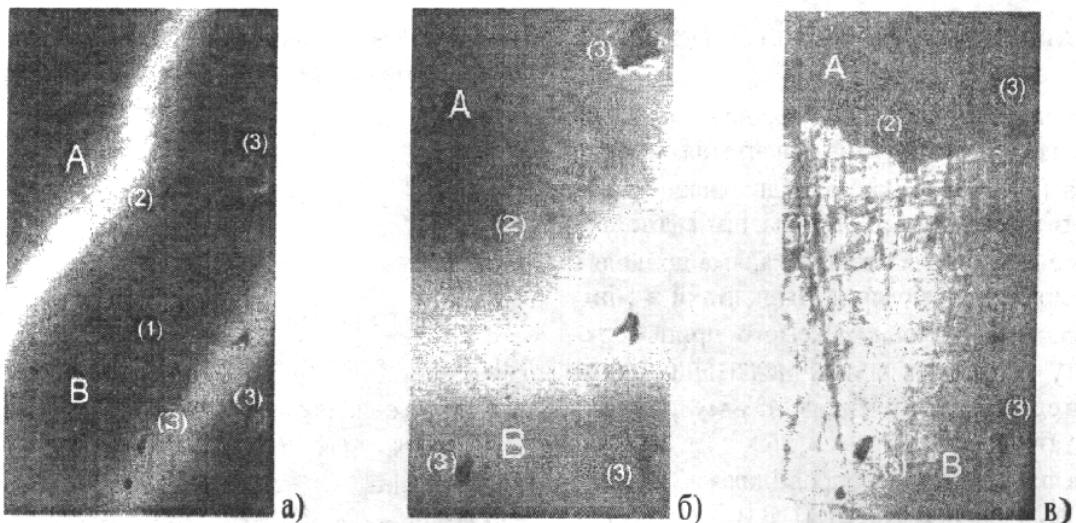


Рис. 1. X -променеві топограми монокристалу CdTe. СуКа-випромінювання, вхідна поверхня (111): асиметрична схема дифракції (331), $L_{ext}=3,1$ мкм, $\times 15$ (а), (440), $L_{ext}=2,6$ мкм, $\times 18$ (б), косонесиметрична схема дифракції (511). $L_{ext}=0,13$ мкм, $\times 18$ (в).

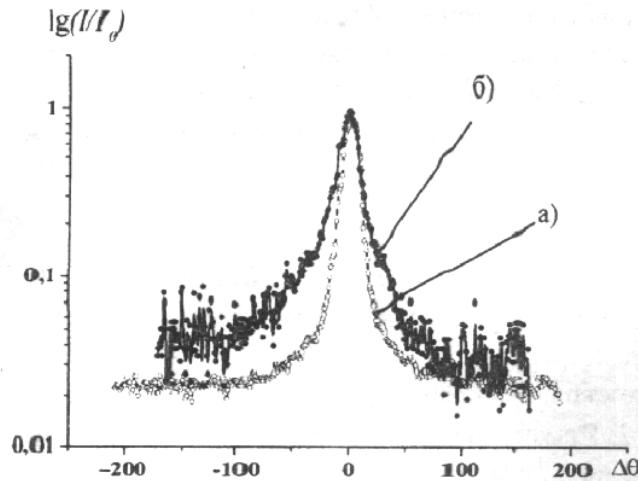


Рис. 2. Криві гойдання CdTe (відбивання (333), СуКа-випромінювання) до імплантагії (а), після імплантагії As ($E=100$ кеВ $D=1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) (б).

При куті повороту $\phi=20^\circ$, що еквівалентно $L_{ext}=0,13$ мкм, на топограмі рис. 1в від частини кристала (A) дифракція X -променів не відбувається. Така картина зумовлена значними пошкодженнями поверхні імплантованої іонами As і, можливо, утворенням аморфізованого шару товщиною $\sim 0,15$ мкм, а це призводить до виникнення значних напруг на границі розділу аморфізованій шар-кристал.

Порівняльний аналіз КГ, отриманих від неімплантованої та імплантованої іонами As частин кристала (рис. 2), показує, що для останньої характерно збільшення асиметрії форми кривої та значення її півширини (приблизно в 2–2,5 раза). Зумовлено це, в основному, наявністю в імплантованій області градієнта міжплощинної відстані вздовж нормалі до поверхні. Такі градієнтні зміни періоду гратки становлять $1,1 \cdot 10^{-4}$ – $2,3 \cdot 10^{-4}$ Å.

Із величини уширення ΔW півширини кривих

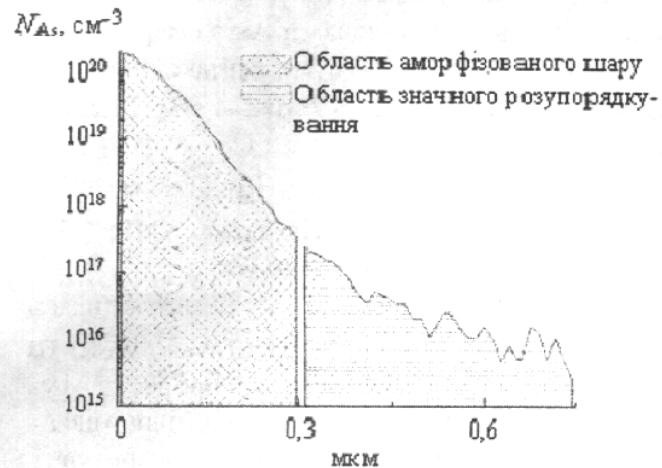


Рис. 3. SIMS профіль розподілу As імплантованої частини CdTe (111).

гойдання можна оцінити усереднені значення деформації та напруги у приповерхневому шарі, які викликані іонною імплантациєю As [13]. Якщо форма КГ описується гауссовим розподілом $\exp\{-kx^2\}$, то:

$$\Delta W_\epsilon^2 = \Delta W_{\text{експ}}^2 + \Delta W_{\text{теор}}^2, \quad (4)$$

де ΔW_ϵ – уширення КГ, спричинене недосконалостями структури зразка, $\Delta W_{\text{експ}}$ – півширина експериментальної, а $\Delta W_{\text{теор}}$ – півширина теоретичної КГ.

Співвідношення (4) дає кількісну оцінку фізичного уширення КГ внаслідок порушень кристалічної гратки кристалу, а ΔW_ϵ можна також подати так:

$$\Delta W_\epsilon^2 = \Delta W_g^2 + \Delta W_e^2, \quad (5)$$

де ΔW_g – внесок дефектної складової, яка залежить від густини дислокацій і дефектів пакування,

ΔW_e – частина дефектної складової, яка залежить від викривлень атомних площин навколо дефектів або від поля пружних деформацій. У випадку хаотичного розподілу дислокаций за розширенням КГ також можна оцінити середню густину дислокаций:

$$N_g = \frac{\Delta W_g^2}{9|\vec{b}|^2}, \quad (6)$$

де \vec{b} – вектор Бюргерса можливих дислокаций.

Уширення КГ, пов'язане з мікронапругами у кристалі, виражається співвідношенням:

$$\Delta W_e = 4\epsilon k \operatorname{tg} \theta, \quad (7)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta W_e}{4k \operatorname{tg} \theta}, \quad \sigma = \epsilon E, \quad (8)$$

де ϵ – мікродеформації в кристалі, k – константа, σ – мікронапруги, E – модуль Юнга. Проведені оцінки дають середні значення деформації, які б створювали дислокациї густиною у межах від 10^4 до 10^6 см^{-2} .

На КГ від імплантованої області поблизу основного максимуму інтенсивності спостерігаються незначні за амплітудою затухаючі осциляції. Застосовуючи числові методи моделювання КГ, на основі напівкінематичного наближення розсіяння X -променів визначена товщина порушеного шару [14, 15]. Товщина аморфізованого шару, що виникає на поверхні CdTe (111) у процесі іонної імплантації As при кімнатній температурі, складає $\sim 0,3\text{--}0,35 \mu\text{m}$. Область значного структурного розупорядкування у шарах простягається на глибину $0,6\text{--}0,7 \mu\text{m}$ від поверхні, що, як видно на ВІМС профілях розподілу на рис.3, добре корелює з максимальною глибиною проникнення іонів As у кристал CdTe (111).

2.2. Епітаксійні шари Cd_xHg_{1-x}Te ($x=0,235$), вирощені на імплантованих іонами As підкладках CdTe (111) та (110)

На топограмах від даних шарів (рис.4) спостерігається чітке розділення ліній K_{α} -дублета. Наявні включення іншої фази – це, можливо, включення телуру густиною $\approx 10^3 \text{ см}^{-2}$ та розмірами від 50 до $100 \mu\text{m}$.

Форма КГ на рис.5 має характерний гауссівський вигляд. Півширина кривих знаходиться в межах $60''\text{--}70''$ для шарів вирощених на підкладці CdTe (111) і $55''\text{--}60''$ для підкладок CdTe (110). Відносно теоретичної КГ величина уширення знаходиться в межах від $50''$ до $60''$.

Отримані значення густини дислокаций порядка $10^4\text{--}10^5 \text{ см}^{-2}$.

В загальному, шари Cd_xHg_{1-x}Te ($x=0,235$) є досить структурно досконалими. Це означає, що анігіляція радіаційних дефектів і рекристалізація аморфізованих приповерхневих шарів у кристалічній підкладці CdTe відбувається на початкових стадіях ВКД нарощування і не приводить до погіршення кристалічної структури вирощених епітаксійних шарів Cd_xHg_{1-x}Te.

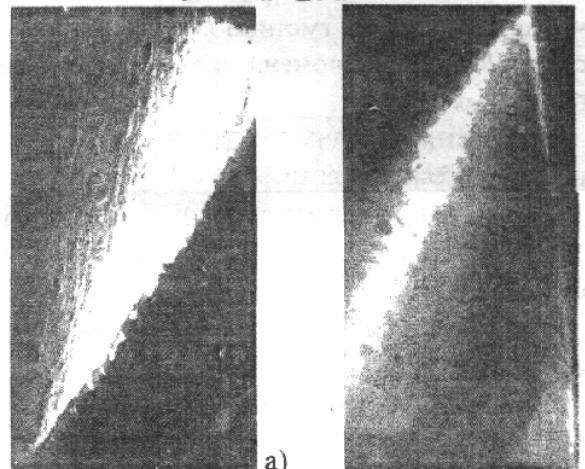


Рис. 4. X -променеві топограми епітаксійних шарів Cd_xHg_{1-x}Te ($x=0,235$). СуКо-випромінювання, асиметрична схема дифракції: вхідна площа (110), відбивання (422) (а), вхідна площа (111), відбивання (331) (б).

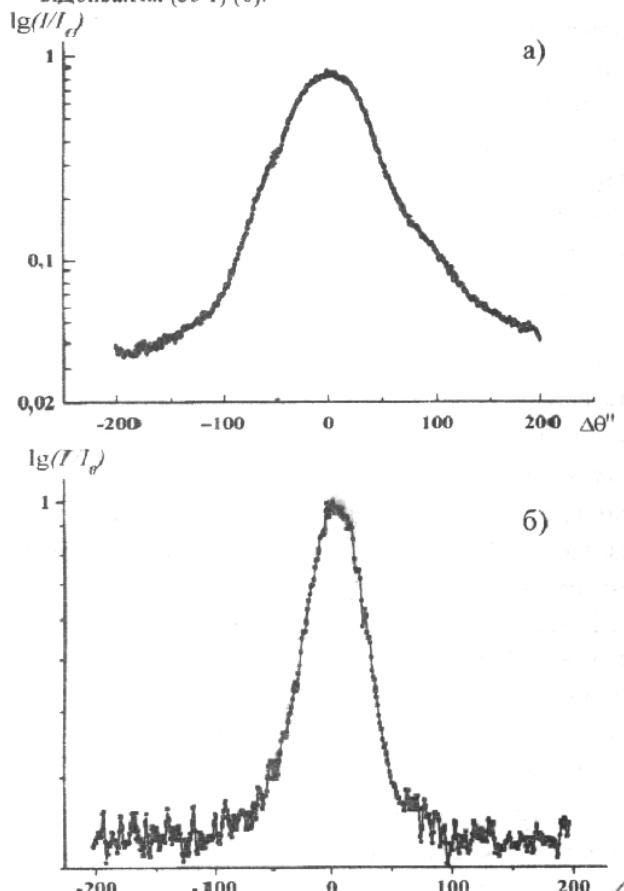


Рис. 5. Криві гойдання епітаксійного шару Cd_{0,235}Hg_{0,725}Te, СуКо-випромінювання: вхідна площа (111), відбивання (444); вхідна площа (110), відбивання (220).

2.3. Епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,252$) імплантовані іонами As, вирощені на нелегованих підкладках CdTe (111) та (110)

Криві гойдання CuKa симетричних відбивань (444) і (220) для даних шарів зображені на рис.6, а топограми – на рис.7. На топограмах спостерігається чітке розділення ліній $K\alpha$ -дублета, крім того, лінії незначно уширені. Наявні включення іншої фази, густина яких становить $\sim 10^4$ см $^{-2}$. Розміри включень знаходяться в межах 60–250 мкм.

Уширення кривих гойдання для імплантованих As епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,252$) приблизно у 1,5 раза перевищує відповідні значення для не імплантованих епітаксійних шарів з $x=0,235$.

Отримані значення густини дислокацій знаходяться в межах 10^5 – 10^6 см $^{-2}$.

Наявність структурних недосконалостей призводить до уширення кривої гойдання та появи дифузного розсіяння, що чітко відображається на хвостах кривих гойдання рис.6а, б.

Визначена з допомогою ВІМС-аналізу максимальна глибина проникнення атомів As в епітаксійні шари складає 2,2 мкм для структур з орієнтацією (110) і 1,8 мкм – з орієнтацією (111). Більша глибина проникнення As після дифузії в епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ (110) – це результат можливих процесів каналювання іонів. Наявність шарів зі зміненою міжплощинною відстанню в епітаксійних шарах приводить до збільшення асиметрії КГ, що найкраще спостерігається на рис.6а.

Аналіз отриманих результатів показує, що епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,235$), вирощені на імплантованих As підкладках (111) і (110), володіють кращою структурною досконалістю, ніж епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,252$), які імплантувалися іонами миш'яку після нарощування на нелегованих підкладках CdTe. Зумовлено це тим, що введена ѹ активована на такі глибини (2,2 мкм для структур з орієнтацією (110) і 1,8 мкм – з орієнтацією (111)) акцепторна домішка вносить напруження у кристалічну гратку легованої області епітаксійної структури.

Висновки

- Структурні зміни у приповерхневих шарах підкладок CdTe, спричинені іонною імплантациєю As, та ступінь структурної досконалості епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,235$, $x=0,252$), вирощених на підкладках CdTe (111) та (110), такі:

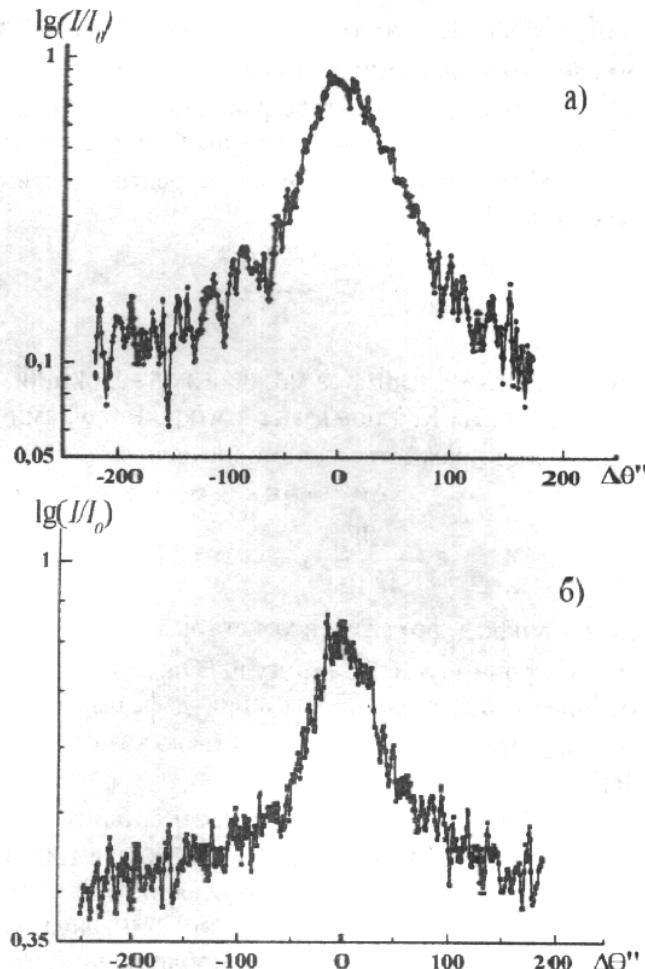


Рис. 6. Криві гойдання епітаксійного шару $Cd_{0,252}Hg_{0,748}Te$, CuKa-випромінювання: вхідна площа (111), відбивання (444); вхідна площа (110), відбивання (220).

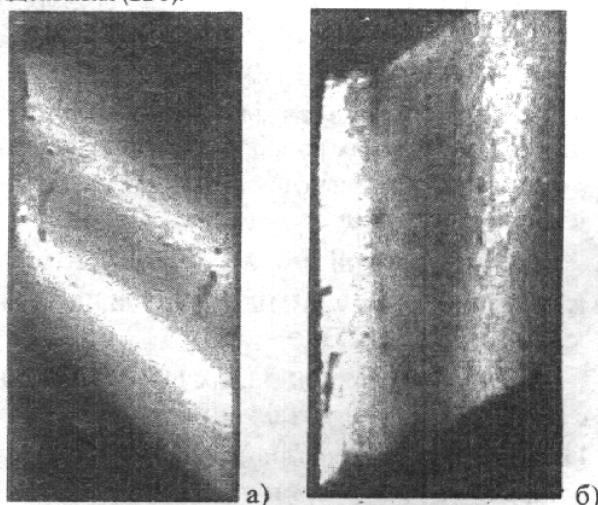


Рис. 7. X-променеві топограми епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,252$), які імплантовані As. CuKa-випромінювання, асиметрична схема дифракції: вхідна площа (110), відбивання (422) (а), вхідна площа (111), відбивання (331) (б).

- товщина аморфізованого приповерхневого шару CdTe після імплантациї іонами As знаходиться в межах 0,3–0,35 мкм;

б) протяжність області значного розупорядкування $\sim 0,6\text{--}0,7 \mu\text{мм}$;

в) густина включень іншої фази становить $\sim 10^3\text{--}10^4 \text{ см}^{-2}$. Розмір включень від $60 \mu\text{мм}$ до $300 \mu\text{мм}$;

г) середнє значення густини дислокацій знаходиться в межах від 10^4 до 10^6 см^{-2} .

2. Утворення аморфізованих шарів на поверхні підкладки не впливає на кристалічну досконалість епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$, вирощених методом ВКД.

3. Епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,235$) вирощені на підкладках орієнтації (111) (110), володіють кращою структурною досконалістю ніж епітаксійні шари $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,252$).

Включення іншої фази для епітаксійних шарів з $x=0,235$ за розмірами знаходяться в межах від 50 до 100 $\mu\text{мм}$, а їх густина $\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$, для шарів з $x=0,252$ – від 60 до 250 $\mu\text{мм}$, а їх густина $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$.

За нашими оцінками, густина дислокацій для $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,235$) становить $10^4\text{--}10^5 \text{ см}^{-2}$, а для $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x=0,252$) – $10^5\text{--}10^6 \text{ см}^{-2}$.

4. Максимальна глибина проникнення атомів As в епітаксійні шари після іонної імплантації складає 2,2 $\mu\text{мм}$ для структури з орієнтацією вхідної поверхні (110) і 1,8 $\mu\text{мм}$. – з орієнтацією (111).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mainzer N., Zolotoyabko E., Berner A., Lakin E., Bahir G., Sher A. Influence of struktural defekts on lattice parameter and measured composition of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epilayers // J. Crystal Growth. – 1999. – **197**. – P.542-46.
2. Li T., Lozykowski H.J., Reno J.L. Optical properties of $CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe$ strained-layer single quantum wells // Phys. Rev. – 1992. – **B46**. – P.6961.
3. Тальянський Э.Б., Кущинська Я.І., Слонецький А.Ф., Раренко І.М. Электрофизические свойства тонких варізонных структур $Cd_xHg_{1-x}Te$ // УФЖ. – 1978. – **23**, №5. – С.833-837.
4. Kichigin D.A., Mironov O.A., Dugarv V.K., Petrov P.P., Rareriko I.M. Talyanskiy E.B. Longitudinal magnetoresistance in zero-gap $Cd_xHg_{1-x}Te$ at low temperatures // Sol. State Commun. – 1981. – **37**, №2. – P.345-348.
5. Vlasov A., Pysarevsky V., Shevchenko A., Bonchuk A., Barcz A., Swiatek Z. Peculiarities of diffusion p-n-transition formation in $Cd_xHg_{1-x}Te$ graded-band-gap epitaxial structures // Appl. Phys. – 2003. – **36**. – P.56-61.
6. Кшевецкий С.А., Стецко Ю.П., Фодчук И.М., Мельничук И.В., Полянко В.С. Косонесимметричная рентгеновская топография приповерхностных слоев монокристаллов // УФЖ. – 1990. – **30**, №3. – С.344-348.
7. Кшевецкий С.А., Раренский А.Н., Фодчук И.М. Рентгеновская дифрактометрия приповерхностных слоев монокристаллов в косонесимметричной схеме дифракции // Металлофизика. – 1994. – **16**, №4. – С.66-70.
8. Фодчук И.М., Раренский А.Н., Евдокименко А.В. Новые возможности рентгенодифракционных методов при исследовании структурного совершенства кристаллических соединений A^3B^5 и A^2B^6 // Неорганические материалы. – 1995. – **31**, №10. – С.1669-1675.
9. Aguirre M.N., Canepa H.R. Ar-implanted epitaxially grown $HgCdTe$: evaluation of structural damage by RBS and TEM // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2001. – **B 175-177**. – P.274-279.
10. Степанов С.А., Кондрашкина Е.А., Чузо А.Н. Усовершенствованный метод интегральных характеристик для рентгенодифракционного анализа поверхности. – 1988. – №9. – С.112-118.
11. Бублик В.Т., Дубровина А.И. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. – М.: Металлургия, 1978.
12. Афанасьев Ф.М., Александров П.А., Имамов Р.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. – М.: Наука, 1989.
13. Williams B.L., Robinson H.G., Helms C.R. Mercury Interstitial Generation in Ion Implanted Merkury Cadmium Telluride // J. of Electronic Materials. 1998. – **27**, №6. – P.583-588.
14. Комаров А.Ф. Моделирование процесса двухпучковой высокодозной ионной имплантации в твердотельные мишени // ЖТФ. – 2001. – **71**, №11. – С.119.
15. Боуен Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография – Санкт-Петербург: Наука, 2002.