ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 251-255

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 251-255

PACS: 85.40.Ry

ISSN 1729-4428

А.П. Власов, В.К. Писаревський, О.П. Сторчун, О.Ю. Бончик[1], А. Барч[2], З. Свьонтек[3]

Твердофазне легування сурмою епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська 1, Львів, 79000, Україна,
[1]Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-6, Львів, 79061, Україна
[2]Інститут фізики Польської Академії наук,
вул. Ал. Льотніков, 32/46, Варшава, 02-668, Польща
[3]Інститут металургії і матеріалознавства Польської Академії наук,
вул Реймонта 25, Краків, 30-059, Польща

Представлено результати контрольованого легування сурмою епітаксійних шарів $Cd_XHg_{1-X}Te$ в процесі ізотермічного нарощування з газової фази методом випаровуванння-конденсація-дифузія (ВКД). Для здійснення процесу твердофазного легування в якості джерела дифузанта використано монокристалічні підкладки CdTe (111). В експериментах застосовано однорідно леговані до рівня $N_{Sb} \sim 10^{17}$см$^{-3}$ в процесі синтезу підкладки і нелеговані, в котрих домішка вводилась в поверхневий шар підкладок з допомогою іонної імплантації: E = 100 кеВ, D = $8\cdot10^{14}$ см$^{-2}$. Масспектрометрією вторинних іонів визначено профілі розподілу Sb, а за допомогою рентгенівського мікроаналізатора досліджено профілі розподілу складу основних компонент твердого розчину $Cd_XHg_{1-X}Te$ по товщині нарощених шарів. Визначення типу провідності і концентрації вільних носіїв здійснювалось з гальваномагнітних вимірів за стандартною методикою. Показано, що використання твердофазного джерела Sb забезпечує високу ефективнісь легування нарощених шарів $Cd_XHg_{1-X}Te$. Проведено порівняльний аналіз результатів ВІМС, оптичних і гальвано-магнітних вимірювань легованих Sb епітаксійних шарів $Cd_XHg_{1-X}Te$.

Ключові слова: легування, дифузія, CdHgTe

Стаття поступила до редакції 08.09.2003; прийнята до друку 19.05.2004.

I. Вступ

Тверді розчини $Cd_XHg_{1-X}Te$ широко використовуються в якості напівпровідникового матеріалу для створення фотоприймачів ІЧ області спектру. При виготовленні високоякісних багатоелементних фотовольтаїчних пристроїв необхідною умовою отримання стабільних p-n переходів є використання легованого матеріалу з контрольованою і відтворюваною концентрацією, як донорної, так і акцепторної домішки.

Інтенсивні пошуки методів одержання однорідно легованого матеріалу p-типу провідності в основному зосереджені на використанні миш'яку, як найбільш перспективної акцепторної домішки в $Cd_XHg_{1-X}Te$. Це обумовлено тим, що ця домішка має низький коефіцієнт дифузії і дозволяє досягти з її допомогою високих концентрацій легування $\sim10^{17} \div 10^{19}$ см$^{-3}$ [1].

Ефективність легування з твердофазного джерела As в процесі ВКД епітаксійного нарощування [2] спонукало до використання в якості домішки іншого елемента V групи періодичної таблиці, а саме сурми. Окрім цього, вибір Sb обумовлений наступною обставиною. Домішки елементів V групи (P, As) в кристалах CdTe є дрібними акцепторами [3], що забезпечують порівняно високу провідність матеріалу, а легування сурмою призводить до отримання напівізолюючого матеріалу, в якому провідність контролюється глибокими акцепторами з енергетично розподіленими рівнями [4].

Для здійснення процесу легування цією домішкою, в якості підкладок для нарощування $Cd_XHg_{1-X}Te$ методом ВКД використано:

- леговані монокристали CdTe (111), вирощені методом Бріджмена, з введеною в процесі синтезу наважкою сурми на рівні: $n_{Sb} \sim 10^{17} \div 10^{18}$ см$^{-3}$;
- нелеговані монокристали CdTe (111), на поверхню яких, після відповідної підготовки, вводилася контрольована кількість Sb за допомогою іонної імплантації.

Метою даної роботи є дослідження автолегування Sb в процесі ізотермічної епітаксії методом ВКД, тобто дифузії домішки з підкладки CdTe в нарощений шар $Cd_XHg_{1-X}Te$.

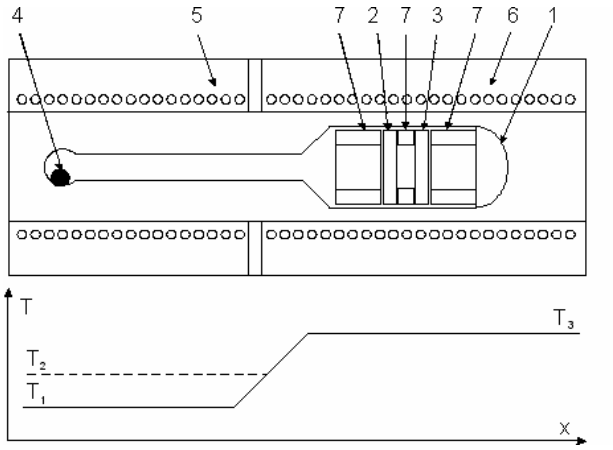


Рис. 1. Схема експериментальної ростової установки: 1 – кварцева ампула; 2 – підкладка CdTe; 3 – HgTe джерело; 4 – капля Hg; 5 – холодна зона двозонної печі; 6 – гаряча зона двозонної печі; 7 – кварцева арматура.

II. Експериментальна частина

Використання підкладок CdTe, як джерела домішки ставить високі вимоги до якості підготовки їх поверхонь. При підготовці підкладок до ВКД епітаксійного нарощування, застосовувалась безабразивна, двостороння хіміко-механічна поліровка в бром-бутанольному травнику, яка дає змогу отримати плоско-паралельні, з мінімальною глибиною порушеного шару поверхні. Безпосередньо перед завантаженням в ампули у випадку використання легованих підкладок (або в кристалотримачі для проведення іонної імплантації в нелеговані підкладки) проводилося фінішне травлення у 4% Br:BuOH травнику.

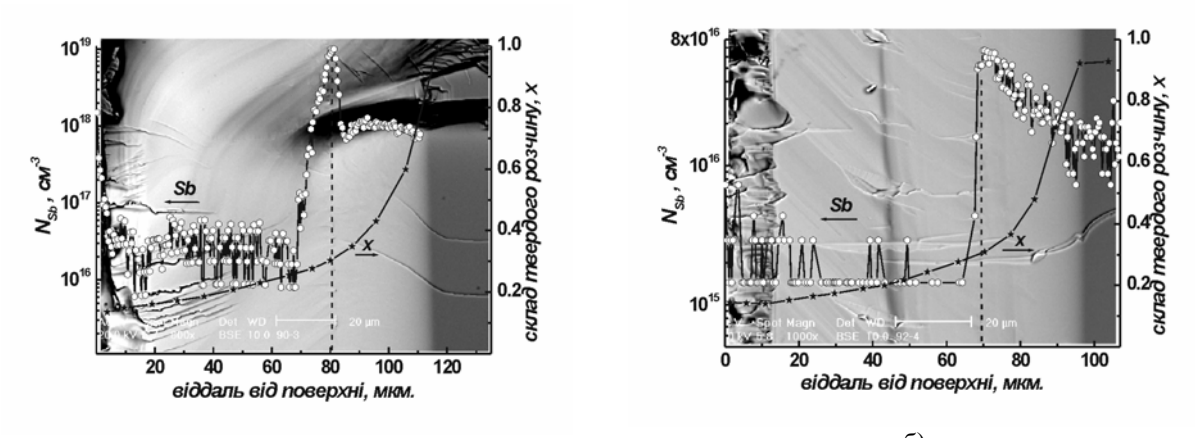
Поверхні нелегованих підкладок CdTe імплантувались іонами Sb з енергією E = 100 кеВ і дозою $D = 8\cdot10^{14}$ см$^{-2}$. Іонна імплантація здійснювалась на іонно-променевій установці MPB-202 фірми "Balzers". Після іонної імплантації, підкладки CdTe, без додаткової хімічної обробки, монтувалися в кварцеві ампули і завантажувалися в печі для проведення процесу нарощування епітаксійних шарів методом ВКД і їх післяростової термічної обробки.

Газова епітаксія в ізотермічних умовах твердих розчинів $Cd_XHg_{1-X}Te$ методом ВКД все в більшій мірі стає важливою для отримання шарів придатних для приладного застосування [5]. Ця методика має ряд переваг: простота, висока якість поверхні і достатньо високі електрофізичні властивості. На рис. 1 показано принципову схему експериментальної ростової установки. Для здійснення епітаксійного нарощування використовувались кварцові ампули (1) і арматура (7). В якості джерела застосовували синтезований HgTe, котрий після відповідної підготовки фінішно травили в 4%Br:MeOH. В підготовлену кварцеву ампулу завантажувались підкладки (2), джерела (3) та вільна ртуть (4). Форма та геометричні розміри ампул та допоміжних кварцових фіксаторів в усіх експериментах були ідентичними. Змонтована ампула вакуумувалась системою безмасляної відкачки, відпаювалась і завантажувалась в розігріту до необхідної температури двозонну піч з резистивним нагрівом. Температура зони росту (6) в усіх експериментах становила 600°C. Температура зони вільної ртуті (5) у нашому випадку одержання шарів підтримувалась на рівні, що забезпечував $P_{Hg} = (2 \div 4)\cdot10^5$ Pa. Використання двотемпературної схеми росту дозволило проводити післяростовий відпал без перевантаження зразків. Відпал здійснювався в ізотермічному режимі при температурі 320/300°C на протязі 60 годин з метою зменшення концентрації вакансій ртуті, що утворилися на завершальній стадії епітаксійного нарощування $Cd_XHg_{1-X}Te$. Охолодження ампул після відпалу здійснювалось в печі після її виключення.

Епітаксійні шари $Cd_XHg_{1-X}Te$ після виймання проходили контроль складу твердого розчину на поверхні шару по спектрах оптичного поглинання. Товщина зразків визначалась на поперечному сколі за допомогою металографічного мікроскопа. Зразки для цього попередньо обробляли в селективному травнику на основі $1H_2O:2H_2O_2:3HF$ з метою візуалізації максимального проникнення Hg в підкладку CdTe в процесі ВКД епітаксійного нарощування. Тип провідності, концентрація носіїв заряду $|N_a-N_d|$ та їх рухливість (μ) при температурі 77 К визначалися по стандартній методиці холлівських вимірювань в діапазоні магнітних полів 0,005 ÷ 1,8 Тл. Кількісне дослідження розподілу домішки ($N_{Sb(As)}$) по глибині отриманих епітаксійних шарів велося на установці Cameca IMS-6F за стандартною методикою мас-спектроскопії вторинних іонів (ВІМС), при використанні іонів Cs^{133} як первинного пучка. Профілі розподілу складу основних компонент твердого розчину $Cd_XHg_{1-X}Te$ по товщині нарощених шарів досліджувалися на поперечних сколах відповідних зразків за допомогою скануючого електронного мікроскопа-мікроаналізатора JEOL JXA-50A. Ця методика була застосована для спостереження змін складу твердого розчину при взаємодифузії основних компонент, а також одночасної дифузії домішки, в процесі епітаксійного нарощування $Cd_XHg_{1-X}Te$.

III. Результати експериментів

При ВКД епітаксії, незважаючи на те, що процес є ізотермічним, між джерелом HgTe і підкладкою CdTe існує градієнт хімічного потенціалу, який обумовлений різницею рівноважних парціальних тисків пари Te_2 над цими сполуками. На протязі нарощування пара Te_2 понижує цей градієнт парціальних тисків, в результаті чого над поверхнею підкладки утворюється пересичена пара і відбувається осадження HgTe. Одночасно з



а) б)

Рис. 2. Результати досліджень легованих Sb епітаксійних шарів $Cd_XHg_{1-X}Te$: СЕМ фотографії сколів з відповідними профілями ВІМС розподілу домішки і складу по товщині шарів, отриманими за допомогою рентгенівського мікроаналізу. Джерело домішки: а) зразок 90-3 – однорідно легована підкладка CdTe (111) на рівні $N_{Sb} \sim 10^{18}$ см$^{-3}$; б) зразок 92-4 – нелегована підкладка CdTe (111) з імплантованою Sb поверхнею (E = 100 кеВ; D = $8 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$).

конденсацією відбувається процес взаємодифузії основних компонент твердого розчину $Cd_XHg_{1-X}Te$, тобто дифузія Hg з нарощуваного епітаксійного шару в підкладку CdTe і дифузія Cd в протилежному напрямку. За рахунок останнього процесу відбувається формування кінцевого поверхневого складу ВКД епітаксійного шару $Cd_XHg_{1-X}Te$. Використання легованої підкладки, як джерела домішки додає до вище описаного процес автолегування епітаксійних шарів під час ВКД нарощування.

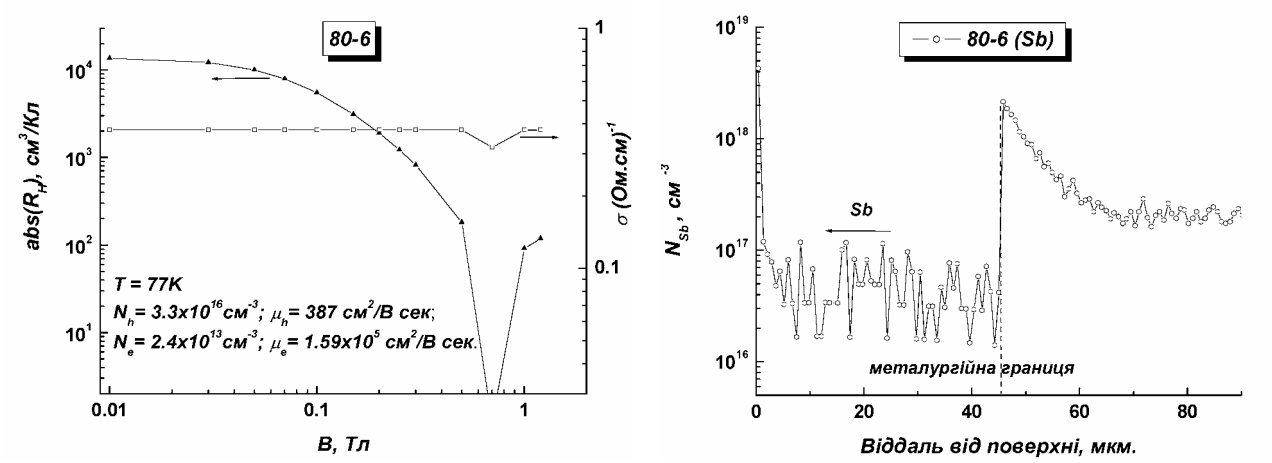
Зразки 90-3 і 92-4 отримані в результаті ВКД епітаксійного нарощування $Cd_XHg_{1-X}Te$ при $P_{Hg} = 2{,}25 \cdot 10^5$ Па на протязі 20 год. В епітаксійному шарі зразка 90-3 джерелом домішки була однорідно легована Sb ($n_{Sb} \sim 10^{18}$ см$^{-3}$) підкладка CdTe, а в епітаксійному шарі зразка 92-4 імплантована іонами Sb поверхня нелегованої підкладки. Мікрофотографії поперечних сколів зразків 90-3 і 92-4, отриманих з допомогою скануючого електронного мікроскопа, показані на рис. 2а, б. На цих фотографіях чітко видно границю максимального проникнення Hg в підкладку CdTe, яка співпадає зі значенням товщини епітаксійного шару, визначеною на поперечних сколах за допомогою металургійного мікроскопа. За даними Х-променевого мікроаналізу розраховані профілі розподілу складу по глибині епітаксійних шарів. Результуюча форма експериментальних профілів розподілу складу в легованих епітаксійних шарах $Cd_XHg_{1-X}Te$ не відрізняється від типових профілів, отриманих при ВКД епітаксії з відповідними режимами на нелегованих підкладках [6].

Як видно з представлених ВІМС профілів розподілу домішки по товщині епітаксійних шарів, в обох випадках відбувається однорідне легування Sb нарощеного варізонного шару $Cd_XHg_{1-X}Te$. У лівій частині профілів спостерігається гетерування домішки вільною поверхнею нарощеного шару, де концентрація сурми різко зростає. У випадку використання однорідно легованої підкладки, (рис. 2b), за час епітаксії не проходить вирівнювання рівнів легування підкладки і нарощеного шару, тоді як на металургійній границі спостерігається суттєва сегрегація домішки (в максимумі $n_{Sb} \sim 10^{19}$см$^{-3}$). У зразку 92-4, де джерелом дифузанта служила імплантована іонами Sb поверхня нелегованого CdTe, значна частина домішки дифундує в глибину підкладки.

Для вище описаних легованих епітаксійних шарів $Cd_XHg_{1-X}Te$, вибрані умови нарощування призводять до отримання безщілинних твердих розчинів (X = 0,15) $Cd_XHg_{1-X}Te$. Це не дало змоги оцінити рівень активації домішки за допомогою гальваномагнітних вимірювань, результати яких характерні для матеріалу p-типу провідності.

ВКД епітаксійні шари $Cd_XHg_{1-X}Te$ зразків 80-5 і 80-6 отримані при $P_{Hg} = 2{,}65 \cdot 10^5$ Па на протязі 20 год. Для нарощування використано однорідно леговані Sb ($n_{Sb} \sim 10^{17}$ см$^{-3}$) підкладки CdTe. Питома провідність матеріалу підкладок при кімнатній температурі складала $\sigma_K = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Це підтверджує висновки зроблені авторами роботи [7], які показали, що при високих концентраціях Sb в однорідно легованому CdTe, більша частина домішки перебуває у нейтральних комплексах.

Результати електрофізичних вимірювань отримані на зразках 80-5 і 80-6 по завершенні процесу епітаксії представлені в таблиці. Необхідно відмітити, що при використанні нелегованих підкладок CdTe в ідентичних умовах проведення росту і післяростової термічної обробки одержуються епітаксійні шари n-типу провідності. В таблиці для порівняння представлені результати, отримані на зразках V-23, 73-2 з епітаксійними шарами $Cd_XHg_{1-X}Te$, нарощеними відповідно на нелегованій і однорідно легованій As ($n_{As} = 1 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$) підкладках CdTe.



а) б)

Рис. 3. Результати гальваномагнітних вимірювань a), та ВІМС аналізу b) зразка з епітаксійним шаром $Cd_XHg_{1-X}Te$, нарощеним на однорідно леговану ($N_{Sb} \sim 2\cdot10^{17}$ см$^{-3}$) підкладку CdTe (111).

Таблиця

Електрофізичні властивості ВКД епітаксійних шарів $Cd_XHg_{1-X}Te$

№ n/n	Номер зразка	Джерело дифузанта	x	d , мкм	μ , см²/В·с		R , см⁻³/Кл		$\|N_a - N_d\|$, см⁻³	$N_{Sb(As)}$, см⁻³
					273 К	77 К	273 К	77 К	77 К	(ВІМС)
1	V-23	Нелеговане	0,23	64	7740	20050	610	1480	$4{,}2\cdot10^{15}$	–
2	73-2(As)	Підкладка	0,213	57	3741	150	293	+464	$1{,}35\cdot10^{16}$	$2\cdot10^{16}$
3	80-5(Sb)	Підкладка	0,19	70	10370	245	200	+198	$3{,}17\cdot10^{16}$	$4\cdot10^{16}$
4	80-6(Sb)	Підкладка	0,24	80	11780	387	268	+160	$3{,}3\cdot10^{16}$	$4{,}5\cdot10^{16}$

Типові магітопольові залежності $R_{77} = f(B)$ і $\sigma_{77} = f(B)$ на прикладі зразка 80-6, які характерні для матеріалу p-типу провідності, показано на рис. 3a. Концентрації носіїв заряду і їх рухливості в епітаксійному шарі зразка 80-6, визначені на основі двозонної моделі. На рис. 3b показано кількісний ВІМС розподіл концентрації домішки по товщині цього ж зразка. Як видно, концентрація носіїв заряду, визначена з допомогою гальваномагнітних вимірювань корелює з визначеною за допомогою ВІМС аналізу концентрацією Sb в нарощеному епітаксійному шарі $Cd_XHg_{1-X}Te$. Це свідчить про те, що Sb при епітаксії $Cd_XHg_{1-X}Te$ методом ВКД вбудовується в підгратку хальгену і перебуває в електрично активному стані.

Таким чином з проведених експериментів можна зробити висновок, що суттєвим є вплив процесів взаємодифузії основних компонент твердого розчину на дифузію елементів V групи в нарощуваний шар, за рахунок чого і відбувається його однорідне легування. Подібно до легованих As [2] в легованих Sb епітаксійних шарах $Cd_XHg_{1-X}Te$ домішка має високий рівень електричної активації і може використовуватися, як ефективний акцептор при епітаксії цього матеріалу методом ВКД.

[1] S.N. Shin, J.M. Arias, M. Zandian, J.G. Pasko, L.O. Bubulac, R.E. De Wames. Annealing effect on the p-type carrier concentration in low-temperature processed arsenic-doped HgCdTe // *Journal of Electronic Materials*, **22**(8), pp. 1039-1047 (1993).

[2] A. Vlasov, V. Pysarevsky, O. Storchun, A. Shevchenko, A. Bonchyk, H. Pokhmurska, A. Barcz, Z. Swiatek. Controlled arsenic diffusion in epitaxial $Cd_XHg_{1-X}Te$ layers in the evaporation-condensation-diffusion process // *Thin Solid Films,* **403-404,** pp. 144-147 (2002).

[3] E. Molva, Le Si Dang. Magneto-optical studies of exitons bound to Ag and Cu in p-type CdTe // *Phys. Rev. B*., **27**(10), pp. 6222-6226 (1983).
[4] Y. Iwamura, S. Yamamori, H. Negishi, M. Moriyama. Deep levels of high resistivity Sb dopes CdTe // *Jap. J. Appl. Phys*., **24**(3), pp. 361-362 (1985).
[5] Ю.Г. Сидоров, В.Г. Ремесник, С.И. Чикичев, И.Е. Нис. Приготовление пленок $Cd_XHg_{1-X}Te$ методом парофазной эпитаксии HgTe на подложках CdTe последующей взаимной диффузией // *ФТП*, **28**(4), сс. 577-583 (1994).
[6] V.G. Savitsky, O.P. Storchun. Preparation of $Cd_XHg_{1-X}Te$ ($0.1 \leq X \leq 0.5$) epitaxial layers by two-stage evaporation-codensation-diffusion method // *Thin Solid Films*, **317**, pp. 105-107 (1998).
[7] Е.С. Никонюк, З.И. Захарук, В.Л. Шляховый, П.М. Фочук, А.И. Раренко. Механизмы вхождения примеси сурьмы в кристаллы теллурида кадмия // *ФТП,* **35**(4), сс. 417-420 (2001).

A. Vlasov, V. Pysarevsky, O. Storchun, O. Bonchyk[1], A. Barcz[2], Z. Swiatek[3]

Solid Phase Doping of CdHgTe Epitaxial Layers with Sb

Lviv National University, 1 Universitetska Str., Lviv, 79000, Ukraine,
[1]Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics of NASU, 3-b Naukova Str., Lviv, 79061, Ukraine
[2]Institute of Physics of Polish Academy of Sciences, 32/46 Al. Lotnikow Str., Warsaw, 02-668, Poland
[3]Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences, 25 Reymonta Str., Cracow,30-059, Poland

Results of controlled doping of $Cd_XHg_{1-X}Te$ epitaxial layers with Sb are presented. The investigated layers have been obtained by evaporation-condensation-diffusion (ECD) method in the process of the isothermal growth. The CdTe single crystal substrates (111) were used as a diffusant source for the solid phase doping. Two types of substrates, uniformly doped up to $N_{Sb} \sim 10^{17} cm^{-3}$ in the process of synthesis and undoped ones with ion implanted surface layer ($E = 100$ KeV, $D = 8 \cdot 10^{14} cm^{-2}$), have been used in the experiments. A profile of Sb distribution was determined by Mass-spectrometry of secondary ions, and profiles of the main component composition of the $Cd_XHg_{1-X}Te$ solid solutions along thickness of grown layers grown were studied by the X-ray microanalyser. Determination of the type of conductivity type and of the free carrier concentration were carried out by the use of galvanomagnetic measurements according to the standard procedure. The comparative analysis of the obtained results was accomplished. It was shown that the Sb solid phase source ensures high efficiency of the $Cd_XHg_{1-X}Te$ layers doping during the vapour phase epitaxy by the ECD method.