

Академия наук Украины  
Институт полупроводников

На правах рукописи

ШУПТАР Дионизий Дмитриевич

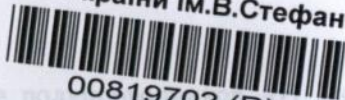
УДК 621.315.592

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕСОВЕРШЕНСТВ  
И ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ CdHgTe**

01.04.10 — физика полупроводников и диэлектриков

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Киев 1992



Работа выполнена в Институте полупроводников АН Украины и в Дрогобычском государственном университете им. И. Франко.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор САЛЬКОВ Е. А., кандидат физико-математических наук ЦЮЦЮРА Д. И.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор СИЗОВ Ф. Ф., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник СТЕПКИН В. И.

Ведущая организация: Черновицкий государственный университет.

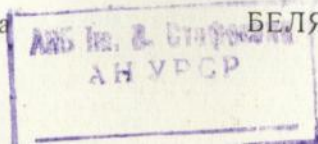
Защита состоится 16 октября 1992 г. в 14ч. 15 мин. часов на заседании специализированного совета К 016.25.01 при Институте полупроводников АН Украины по адресу: 252650 Киев 28, проспект Науки, 45.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан 14 сентября 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

БЕЛЯЕВ А. Е.



48-25, 707

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Узкозонный полупроводниковый твердый раствор  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КТ) является в настоящее время основным материалом для создания приемников инфракрасного излучения для средней и ближней ИК-области. Это обусловлено рядом уникальных свойств этого материала, и в первую очередь возможностью управления шириной запрещенной зоны путем изменения состава  $x$ . Благодаря этому откупается возможность создавать на основе единой технологии ИК-фотоприемные устройства для широкого круга задач: приборов тепловидения и оптической локации, волоконно-оптических линий связи (1,5 мкм), приемников излучения для аналитических приборов, солнечных элементов и ряда других применений, в том числе и оборонного назначения. Возможность формирования диодных структур на этом материале и использования достижений современной технологии микроэлектроники открывает перспективы создания приборов с развитыми функциональными возможностями.

Развитие приборов на основе  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , повышение требований к их эксплуатационным параметрам и увеличение сложности выдвигает на первый план проблемы повышения качества этого материала. Есть с тем их решение наталкивается на серьезные трудности, связанные с особенностями физико-химических свойств этого полупроводника. В частности, относительно слабая связь  $Hg - Te$  ( $\Delta G$  образования  $HgTe$  из элементов составляет всего 10 ккал/моль) приводит к легкости возникновения различных дефектов.

Типы дефектов в  $Cd_xHg_{1-x}Te$  весьма разнообразны и зависят от условий получения материала и способов его обработки. Для метода Бриджмена-Стокбаргена типичны включения второй фазы, связанные с условиями мезо- и теплопереноса в расплаве вблизи фронта кристаллизации, а также малоугловые границы, возникновение которых объясняют механическими напряжениями в материале при остывании, что обусловлено несоответствием коэффициентов термического расширения полупроводника и материала ампулы и неравномерностью температуры кристалла. Метод твердотельной рекристаллизации тоже приводит к возникновению высокой плотности МГ. Весьма перспективными в настоящее время считаются эпитаксиальные слои  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Для получения приборов на основе эпитаксиальных слоев резко снижается расход исходных материалов, упрощается ряд технологических операций при изготовлении прибора, имеются перспективы улучшения параметров

материала по сравнению с объемными монокристаллами. Однако, для эпитаксиальных слоев характерны дефекты, обусловленные несовершенством поверхности и рассогласованием ее кристаллографических параметров с параметрами решетки  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . В настоящее время эпитаксиальная технология получения этого материала находится на стадии разработки и развития.

Следующим фактором, влияющим на дефектную структуру КРТ, являются технологические процессы, используемые при изготовлении прибора, особенно связанные с процессом формообразования. С точки зрения механических свойств этот материал является весьма нетехнологичным. Вследствие низкой микротвердости ( $H = (38+40) \cdot 10^5$  Па) в нем при резке и полировании пластин легко образуются дислокации, поэтому эти операции требуют разработки специальных методов, исключающих или сводящих к минимуму механическое воздействие на материал. Таким образом, для материала  $Cd_xHg_{1-x}Te$  характерна склонность к образованию дефектов различной природы, оказывающих существенное влияние на его электрофизические, фотоэлектрические и технологические свойства. Кроме этого, данный полупроводник проявляет нестабильность физико-химических и электрофизических свойств во времени, что проявляется как деградация параметров приборов в процессе эксплуатации и хранения. Поэтому исследование природы, механизма возникновения дефектов, их влияние на электрофизические и фотоэлектрические параметры, разработка технологических процессов обработки, сводящих к минимуму или вообще исключающих возникновение дефектов, а также поиск путей повышения стабильности этого материала является актуальной задачей как в научном, так и в прикладном отношении.

К началу выполнения настоящей работы природа и происхождение целого ряда макроскопических дефектов в  $Cd_xHg_{1-x}Te$  находились в стадии исследования. Это касается, в частности, включений второй фазы. Ряд вопросов, связанных с возникновением протяженных дефектов и нарушенного слоя в процессе обработки, был предметом дискуссий. Находились на стадии разработки различные методы щадящей или бездефектной обработки и формообразования. Отсутствовали обоснованные предложения повышения стабильности твердых растворов на основе теллуридов кадмия-ртути. Отсюда вытекают следующие задачи и цели настоящей работы.

Цель работы. В работе была поставлена цель разработать методы и провести исследования структурных несовершенств в КРТ, изу-

чить их влияние на критические с точки зрения применений параметры этого материала, разработать методы ненарушающей обработки поверхности и, по возможности, выработать подходы к поиску путей повышения его стабильности. Для решения этой задачи необходимо:

1. Разработать методики выявления дефектов различных типов на  $Cd_xHg_{1-x}Te$  и провести исследование дефектной структуры этого материала и процессов дефектообразования в нем при различных воздействиях.

2. Провести исследование эволюции дефектов во времени.

3. Исследовать влияние дефектов различной природы на электрофизические параметры материала.

4. На основании анализа полученных результатов обосновать выбор и опробовать методы повышения стабильности материала и снижения уровня воздействия дефектообразующих факторов в технологических процессах, необходимых при создании приборов.

Объекты исследования. В качестве основных объектов исследования использовались образцы  $Cd_xHg_{1-x}Te$  n- и p-типов проводимости, электрофизические параметры которых соответствовали типичным значениям, необходимым для создания фоторезистивных и фотовольтаических приборов. Использовались также эпитаксиальные слои, выращенные на подложечном материале  $CdTe$ . Исследовалось влияние внедрения атомов цинка на повышение стабильности кристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ .

Научная новизна определяется следующими результатами:

1. Обнаружен стимулированный распад твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$  под влиянием механических напряжений, в том числе обусловленных механической обработкой. Показано, что технологические воздействия могут приводить к образованию скрытых дефектов, приводящих к деградации материала в процессе хранения.

2. Обнаружено возникновение флуктуаций ширины запрещенной зоны в материале КРТ в результате пластической деформации.

3. Исследованы механизмы рекомбинации в компенсированных кристаллах слабого p-типа  $Cd_{0,3}Hg_{0,7}Te$  для случая большой концентрации ( $N_a > \rho_0$ ) акцепторных уровней собственных дефектов решетки.

4. Обнаружено изменение электрофизических и фотоэлектрических параметров поверхности  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , пассивированной комбинированным покрытием собственный анодный окисе  $-ZnS$  в результате межфазного взаимодействия между слоями пассивирующего покрытия.

5. Исследовано влияние частичного замещения атомов металли-

ческой подрешетки атомами  $Zn$  не физико-механические, электрофизические и фотоэлектрические свойства КРТ.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

1. Получена методика повышения стабильности материала  $Cd_xHg_{1-x}Te$  путем введения цинка в состав твердого раствора и разработан способ получения твердого раствора  $Cd_xZn_yHg_{1-x-y}Te$  на основе  $Cd_xHg_{1-x}Te$  путем диффузии цинка из паровой фазы.

2. Разработаны методы и составы травителей для бездефектного химико-динамического полирования пластин  $Cd_xHg_{1-x}Te$ .

Основные защищаемые положения

1. Установлено, что упругие поля механических напряжений в твердом растворе  $Cd_xHg_{1-x}Te$  приводят к его распаду, сопровождаемому изменением элементного состава в пределах, существенно превышающих ширину области гомогенности этого материала и соответствующими изменениями электрофизических и оптических параметров.

2. В кристаллах  $p-Cd_xHg_{1-x}Te$  с электронным типом неравновесной проводимости время жизни ограничено глубокими акцепторными уровнями с  $E_a = (60 - 70)$  мэВ и  $N_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

3. Включение цинка в состав твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$  повышает стабильность его электрических и физико-химических параметров и улучшает технологические свойства, в частности, увеличивает микротвердость, снижая тем самым склонность к возникновению дефектов при операциях формообразования.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научных семинарах в Институте полупроводников АН Украины, кафедре общей физики Дрогобычского государственного пединститута, на VI Всесоюзном симпозиуме "Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы" (Львов, 1983 г.), II Всесоюзной конференции по физике и технологии тонких пленок (Ивано-Франковск, 1984 г.), VIII Совещании "Физика поверхностных явлений в полупроводниках" (Киев, 1984 г.), Второй всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников" (Черновцы, 1986 г.), Всесоюзной конференции "Диагностика поверхности" (Каунас, 1986 г.), семинаре "Новые материалы, методы их обработки и инструмент в технологии приборостроения" (Москва, 1986 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введе-

ния, пяти глав и заключения. В работе 198 страниц машинописного текста, 73 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 90 наименований.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы: обоснована актуальность темы и цель работы, ее научная новизна и практическая ценность, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена разработке физико-химических процессов для получения морфологически и структурно совершенной поверхности монокристаллов КРТ. Приведен краткий обзор физико-механических свойств монокристаллического  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , рассмотрены его характерные структурные дефекты и их связь с фотоэлектрическими, электрофизическими свойствами материала. Показано, что для этого полупроводника характерна повышенная склонность к дефектообразованию, обусловленная малой энергией связи Hg-Te.

Рассмотрены основные принципы физико-химических процессов, лежащих в основе технологических методов получения морфологически и структурно совершенных поверхностей полупроводниковых материалов.

Изложены оригинальные результаты исследования процессов химико-динамического, химико-механического и электрохимического полирования  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . В случае химико-динамического полирования наилучшие результаты получены при использовании травителя, содержащего в качестве растворителя диметилсульфоксид. Исследование методом РФЭС химического состояния поверхности подложки, обработанной в таком травителе, показало обогащение теллуром, значительно более сильное, чем после обработки в стандартных травителях. Сделан вывод о том, что получению высокого морфологического совершенства подложки способствует образование на поверхности слоя Te, который, по-видимому, оказывает действие, аналогичное истощенному слою травителя, т.е. усиливает эффект диффузионного контроля процесса растворения.

Исследовано влияние химической природы сред, используемых для промывки обработанной поверхности, на ее химическое состояние. Исследования проводились с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и эллипсометрии. Установлено, что поверхность после обработки в бромсодержащих травителях и промытая в неводных

органических растворителях содержит сверхстехиометрическое количество теллура, а также бром. Найдены оптимальные составы травителей и режимы обработки, позволяющие получать практически не нарушенную поверхность  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , имеющую плоскостность, достаточную для большинства практических применений.

Исследован процесс электрохимического полирования кристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Установлено, что в отличие от других полупроводниковых материалов, например антимионида индия, эффект полирования достигается не вследствие физико-химических условий на границе электролит-полупроводник (более интенсивное растворение материала на микровыступах), а вследствие образования рыхлой промежуточной фазы, состоящей преимущественно из  $TeO_2$  и, вероятно, частично гидратированного. Полирование обеспечивается благодаря химико-механическому съему этой фазы, причем механическое воздействие является определяющим.

На основании результатов исследований выбран метод обработки поверхности, обеспечивающий степень структурного совершенства поверхности, практически соответствующей совершенству объема, с удовлетворительной плоскостностью, который далее использовался при изготовлении образцов для дальнейших исследований. Разработана установка для обработки  $Cd_xHg_{1-x}Te$  таким методом, основной конструктивный узел которой защищен авторским свидетельством.

Во второй главе содержатся результаты исследования дефектной структуры, физико-механических свойств и связанной с ними временной нестабильности монокристаллов КРТ. Описаны применяемые в процессе исследования методы для определения и идентификации как ростовых, так и внесенных технологической обработкой различных структурных дефектов.

Показано, что высокая плотность ростовых и введенных механической обработкой точечных и протяженных дефектов (распределенные дислокации, включения второй фазы ( $Hg$ ,  $Te$ ), микрокристаллы со случайной кристаллографической ориентацией, сетка малоугловых границ, масштабные флуктуации состава и др.) делают дефектную структуру решетки неустойчивой, когда со временем из-за пространственного и химического взаимодействия различного типа дефектов происходит перестройка дефектной структуры и необратимые изменения физико-механических свойств кристалла.

Результаты РЭМ и микроанализа убедительно показывают, что

при хранении образца на воздухе даже при комнатной температуре происходит интенсивная самодиффузия компонентов твердого раствора (Te, Hg); включения Te и Hg объемные; обнаруженные в них дефектные элементы распределены в матрице кристалла, образуя его примесный фон. Проведенная по скорости роста включений оценка коэффициентов диффузии Hg и Te показала, что экспериментальные  $D_{Hg}$  и  $D_{Te}$  превышают известные значения коэффициентов самодиффузии этих элементов на 3-4 порядка величины. Расхождение может быть объяснено участием в процессе массопереноса внутренних напряжений, возникающих при механической обработке поверхности, неоднородной по своим физико-механическим свойствам. Планарная неоднородность поверхности, связанная как с ростовой дефектностью структуры, так и с несовершенством обработки (царапины, полосы), со временем декорируется диффузионными потоками примесей и собственных дефектов таким образом, чтобы создать релаксацию внутренних напряжений, что в конечном итоге по мере истощения матрицы компонентами второй фазы приводит к прекращению роста включений.

Повторное дислокационное травление поверхности образца после хранения в течение длительного времени (6 мес., 1 год) показало наличие в дислокационной структуре образца значительного количества дислокационных розеток в местах, где в течение определенного времени сформировались преципитаты Te значительной величины. Релаксация механических напряжений, возникающих из-за вклинивания преципитатов Te в розетку КРТ, происходит путем введения дислокаций, которые вследствие пластического скольжения в соответствующих плоскостях образовали дислокационные розетки, аналогичные образующимся при индентировании.

Проведен цикл исследований микротвердости и пластичности КРТ методами индентирования и склерометрии, в определенной степени моделирующих процессы, происходящие в дефектной структуре материала при формообразовании и других технологических процессах, используемых при изготовлении прибора, а также в течение времени его эксплуатации и длительного хранения. РЭМ - исследования показали, что при нагрузках свыше  $6 \cdot 10^{-2}$  Н в области отпечатка возникает микротрещины различной природы (трещины разрыва, трещины спайности), не обнаруживаемые в оптическом микроскопе. Это обстоятельство может дать простое объяснение известному факту снижения микротвердости при увеличении размера отпечатка. По расположению и количес-

тву микротрещин материал КРТ состава  $x=0,2$  относится к кристаллам третьего класса хрупкости и характеризуется как слабо хрупкий по принятой в минералогии классификации.

Склерометрический метод выявил слабую анизотропию микротвердости в плоскости (III)A для двух направлений  $\langle I\bar{1}0 \rangle$  и  $\langle I\bar{1}2 \rangle$ . При этом вокруг царапины возникает обширная область разрушения структуры, имеющая характерный вид для каждого из направлений.

Исследование элементного состава участков с изменившимся после длительного хранения контрастом при помощи рентгеновского микроанализатора показало, что непосредственно в области отпечатка происходит обогащение  $SbHgTe$  ртутью, в области, прилегающей к отпечатку - сверхстехиометрическим теллуrom. Эти результаты интерпретируются как стимулированный распад твердого раствора под действием полей упругих напряжений, возникающих вследствие деформации материала в результате воздействия индентора.

В третьей главе рассмотрено влияние дефектной структуры КРТ на его электрофизические свойства. Проанализированы литературные данные о типах ростовых и образующихся при механических воздействиях дефектов в КРТ, их электрической активности и влиянии на гальваномангнитные и фотоэлектрические свойства этого материала. Показано, что это влияние сводится преимущественно к снижению холловской подвижности, т.е. электрически активные дефекты кристаллической структуры, их концентрации оказывают непосредственное влияние на механизмы рассеяния подвижных носителей.

Другим параметром, важным с точки зрения использования КРТ для изготовления фотоэлектрических приборов, является время жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ), который определяется механизмами рекомбинации. Приводятся результаты исследования механизмов объемной рекомбинации в ранее малоизученных компенсированных образцах слабого p-типа ( $x=0,3$ ), для которых эффект Холла и электропроводность в силу большого отношения подвижностей  $\beta = \mu_n / \mu_p \gg 1$  определяются электронной компонентой. Для этого изучались спектральное распределение стационарной фотопроводимости при 77 К и 300 К, температурные и люксаметрические зависимости фототока, температурные зависимости релаксации нестационарной фотопроводимости при импульсном лазерном возбуждении в области фундаментального ( $\lambda = 3,39$  мкм) и примесного ( $\lambda = 10,6$  мкм) поглощения. Результаты сопоставляются с данными гальваномангнитных измерений.

Для описания полученных экспериментальных данных использовалась статистика рекомбинации через акцепторы  $A$ -уровни ( $E_a \approx 70$  мэВ) в случае большой их концентрации ( $N_a > \rho_0$ ). На основании проведенных исследований установлено, что в кристаллах  $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ( $x=0,3$ ) с электронным типом неравновесной проводимости эффективное время жизни  $\tau_0$  аничено глубокими акцепторными уровнями собственных точечных дефектов решетки с энергией залегания  $E_a = (60-70)$  мэВ и концентрацией  $N_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Их компенсация должна приводить к увеличению электронного времени жизни и очувствлению материала.

Приводятся результаты исследования влияния дефектов, возникающих в пластически деформированных образцах  $p$ - и  $r$ -ти. в проводимости, на гальваномагнитные, фотоэлектрические и шумовые характеристики  $\text{CdHgTe}$  ( $x=0,1; 0,23$ ). Установлено, что в результате одноосного сжатия образца произвольной кристаллографической ориентации под нагрузкой 0,4 кбар при комнатной температуре в течение 50 часов вводятся дополнительные дислокации плотностью  $\sim 7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . По изменению температурных и полевых зависимостей гальваномагнитных параметров образцов до и после деформации делается вывод о донорной природе вводимых дефектов, что находится в согласии с литературными данными, полученными для низкотемпературной деформации. Согласно фотоэлектрическим измерениям, в электронных образцах ( $x=0,21$ ) время жизни ННЗ после деформации уменьшилось почти на порядок. В дырочных образцах ( $x=0,23$ ) с преобладающим механизмом шокли-ридовской рекомбинации  $\tau_{nr}$  возрастает и становится характерным для образцов с преобладающим механизмом Оже-рекомбинации.

Из спектральной зависимости шумового тока в области примесной проводимости определялась энергия и концентрация рекомбинационного уровня для состава  $x=0,21$ . Установлено, что после деформации концентрация центров рекомбинации возросла в 4 раза, при этом энергия уровня существенно не меняется. Соответственно частота толуспада ГР-шума после деформации образца электронного типа проводимости смещается в область низких частот и интенсивность избыточного шума (шум типа I  $1/f$ ) уменьшается, а для дырочного образца частота среза ГР-шума смещается в высокочастотную область спектра и интенсивность I  $1/f$  -шума возрастает. Поведение избыточного шума согласуется с моделью Хооге, связывающую интенсивность низкочастотного шума с концентрацией носителей тока.

Обнаружено возникновение крупномасштабных флуктуаций ширины запрещенной зоны при одноосной деформации, которые интерпретируются как результат локального изменения состава материала вследствие процессов распада твердого раствора.

Исследовались также фотоэлектрические и шумовые свойства  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$  ( $x=0,2$ ) с различной плотностью малоугловых границ блоков (МУГ). Приводятся сравнительные данные гальваномагнитных, фотоэлектрических и шумовых характеристик для двух партий образцов с  $N_{\text{МУГ}} = 0 \text{ см}^{-2}$  и  $N_{\text{МУГ}} = 100 \text{ см}^{-2}$ . На основании экспериментальных данных показано, что наличие МУГ приводит к увеличению степени компенсации матрицы кристалла  $p$ -типа проводимости, так как с ростом концентрации МУГ в исследуемых образцах наблюдается более заметное уменьшение концентрации доноров, нежели акцепторов, что проявляется в преобладающем шокли-ридовском механизме рекомбинации. Это подтверждается большими значениями  $\tau_p$  при 77 К, а также смещением точки температуры перехода от рекомбинации через уровень к зона-зонной рекомбинации на кривой  $\tau_p(T)$  в область высоких температур. Предполагается, что малоугловые границы блоков служат стоками для различного рода примесей, в большей степени ответственных за  $p$ -тип проводимости кристаллов КРТ. Указывается также на то, что температурные воздействия (низкотемпературный отжиг при  $T=350 \text{ К}$ , термоциклирование в диапазоне температур  $77 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ ) приводят к необратимым изменениям параметров образцов, особенно с большими плотностями МУГ, которые являются центрами зарождения и распространения дефектов в кристаллах КРТ при температурных воздействиях.

Четвертая глава содержит экспериментальные результаты исследования дефектов подложки на совершенство защитных покрытий КРТ и физико-химических механизмов их деградации. Представлены результаты исследования морфологии поверхности и дефектной структуры защитных покрытий, применяемых для пассивации поверхности кристаллов КРТ: собственного анодного окисла (СаО),  $\text{ZnS}$ , полученного термическим испарением или молекулярным наплавлением и комбинации СаО- $\text{ZnS}$ . Установлено, что морфологическая неоднородность пассивирующих пленок в большинстве случаев не является следствием особенностей технологии их получения, а обусловлена дефектностью материала КРТ со всем разнообразием и множеством структурных нарушений.

Типичные дефекты поверхности СаО: выделение второй фазы с развитой дефектной структурой вокруг них, следы скопления дисло-

каций, зарождение и развитие дислокационных петель, геликоидальных дислокаций - следствие декорирования дефектов поверхности из-за изменений условий окисления и различных скоростей роста SAO на дефектных участках KPT.

В процессе роста пленок  $ZnS$  также декорируются структурные дефекты и дефекты обработки поверхности KPT. РЭМ - исследования показывают области с развитым рельефом поверхности вокруг включений второй фазы в KPT, не залечивающихся ростом пленки  $ZnS$ , группирующиеся на границах блоков, продекорировавшиеся МУГ, макродефекты, образующиеся при зарастании царапин. Реплики с поверхности  $ZnS$  (просвечивающая электронная микроскопия) также показывает морфологическую неоднородность поверхности: границы, следы выделений второй фазы, продекорированные границы между разориентированными блоками. Пленка SAO на поверхности KPT не меняет существенно морфологии осажденной на нее пленки  $ZnS$ .

Исследовано двухслойное пассивирующее покрытие  $ZnS$  - SAO - KPT, формирование которого производилось следующим образом. Перед нанесением анодного окисного слоя пластины KPT полировались химико-механическим методом в бром-метанольном травителе, а затем подвергались свободному травлению в 4-6% растворе брома в метаноле в течение 10-20 с. Анодное окисление проводилось в электролите состава 0,1M KOH в смеси 90% этиленгликоля и 10% дистиллированной воды при плотности тока  $0,3 \text{ mA/cm}^2$ . Толщина выращенной пленки SAO составляла 50-70 нм. На поверхности SAO затем формировался слой сульфида цинка путем термического испарения в вакууме. С помощью оже-спектроскопии в сочетании с ионным травлением получен профиль распределения элементов исследуемой системы, который имеет сложную форму и отражает, с одной стороны, межфазное взаимодействие, имеющее место в исследуемой системе, а с другой - эффекты, присущие методу и проявляющиеся при наличии межфазовых границ. Показано, что наличие переходного слоя, возникающего вследствие межфазного взаимодействия между слоями  $ZnS$  и SAO, находит свое подтверждение при эллипсометрических измерениях. Обсуждается вопрос о возможном твердофазном механизме химического взаимодействия между слоями, который осуществляется путем взаимодиффузии компонентов комбинированного покрытия с участием собственных дефектов. В этом случае собственные дефекты должны быть достаточно подвижны, по крайней мере при температуре нанесения покрытия и присутствовать в значитель-

ном количестве. Отмечается, что диффузия собственных дефектов, создающих энергетические уровни в запрещенной зоне окисла, должна приводить к изменению электрофизических свойств пассивирующего покрытия.

Исследованы электрофизические свойства и физико-химические процессы деградации системы КРТ - защитные покрытия. Для этого проводилось комплексное исследование гальваномагнитных, фотоэлектрических и шумовых характеристик кристаллов  $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$  до и после нанесения защитных покрытий из  $ZnS$  и  $CaO-ZnS$ . Показано, что пассивация поверхности образцов в обоих случаях приводит к уменьшению уровня шумов и скорости поверхностной рекомбинации и увеличению поверхностного и объемного времени жизни. Некоторое увеличение подвижности носителей тока в образце с пленкой  $ZnS$  на поверхности объясняется возможным образованием шунтирующего слоя металлической проводимости на поверхности кристалла вследствие различной летучести компонентов сульфида цинка, что подтверждается морфологией строения пленки  $ZnS$  на поверхности КРТ.

Установлено, что низкотемпературный отжиг ( $T \approx 360$  К) в течение 250 часов в обоих случаях приводит к существенному ухудшению параметров материала, особенно с защитной пленкой  $ZnS$  на поверхности. Делается вывод о том, что применяемые защитные покрытия улучшают параметры кристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , но не препятствуют их временной деградации.

В пятой главе исследуются возможности повышения стабильности кристаллической решетки и, следовательно, электрофизических параметров КРТ при частичном замещении атомов металлической подрешетки атомами цинка. Проанализированы причины повышенного дефектообразования, больших коэффициентов диффузии ртути, низких механических характеристик и временной нестабильности параметров кристаллов КРТ. На основании литературных данных показано, что все эти явления обусловлены слабостью химической связи атомов Hg в сплаве  $(CdTe)_x - (HgTe)_{1-x}$ , которая определяется дестабилизирующим влиянием атомов кадмия.

Исследованы результаты частичного замещения Cd атомами Zn в процессе выращивания монокристаллов КРТ методом Бриджмена-Стокбаргера. Показана неэффективность этого метода вследствие высокой сегрегации компонентов.

Разработана оригинальная технология замещения путем диффузии

цинка из паровой фазы. Обсуждается механизм внедрения атомов  $Zn$  в решетку КРТ. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в процессе замещения существенную роль играют вакансии ртути. Перспективность разработанной методики по сравнению с выращиванием методом Бриджмена определяется более высоким качеством получаемых монокристаллов и лучшей эффективностью использования исходного материала.

Исследовано влияние частичного замещения атомов металлической подрешетки КРТ атомами  $Zn$  на физико-механические свойства монокристаллов и стабильность их электрофизических и фотоэлектрических параметров при температурных воздействиях. Показано, в частности, что введение 0,09% атомов  $Zn$  в кристаллическую решетку КРТ приводит к увеличению микротвердости в 1,5 раза. Изменение приведенного значения fotocувствительности ( $K_0 = \Delta \sigma_0 / \sigma_0$ ,  $\Delta \bar{J}_0$  и  $\bar{\sigma}_0$  - фотопроводимость и темновая проводимость соответственно) после ускоренной деградации (прогрева при температуре  $90^\circ C$  в течение 300 часов) составляет 1:0,23 для замещенного и 1:0,16 для незамещенного.

Комплекс проведенных исследований показывает, что, несмотря на развитую дефектную структуру, - как ростовую, так и формирующуюся на разных технологических этапах создания прибора, - и ее тенденцию к перестройке даже при минимальных внешних воздействиях, пути предотвращения быстрой деградации материала, а, следовательно, стабилизации параметров приборов, имеются. Один из таких перспективных способов предложен в настоящей работе.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые непосредственно наблюдался распад твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , стимулированный релаксацией механических упругих напряжений матрицы кристалла и сопровождающийся макровыделениями  $Te$  и  $Hg$  в местах наибольших структурных искажений как этого происхождения, так и внесенных механической обработкой и другими технологическими воздействиями.

Распад может иметь место в области скрытых дефектов (например, следы механических воздействий, удаленных химической полировкой и не проявляющиеся при дислокационном травлении). Скорость распада твердого раствора характеризуется временами от нескольких недель до полугода и более. Этот процесс может играть опреде-

ляющую роль в деградации фотоэлектрических и электрофизических приборов на основе КРТ.

2. Установлено, что структурные дефекты  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (включения второй фазы, дислокации, МУГ и др.) приводят к образованию макродефектов различных пассивирующих покрытий (собственного анодного окисла, слоя  $ZnS$  и их комбинаций) на этом материале.

Кроме того, происходит деградация самих комбинированных пассивирующих покрытий вследствие взаимодиффузии компонентов различных слоев, преимущественно диффузии  $Zn$  через слой анодного окисла. Это приводит к изменению электрофизических параметров приповерхностной области КРТ.

3. Структурные дефекты, возникающие при механических обработках и пластических деформациях, имеют в основном донорную природу и приводят к понижению холловской подвижности носителей тока.

Установлено, что протяженные ростовые дефекты (дислокации, МУГ) выступают в роли стоков различных примесей и в первую очередь ответственных за  $p$ -тип проводимости.

4. Для кристаллов  $p$ - $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x=0,3$ ) с электронным типом неравновесной проводимости (слабый  $p$ -тип) установлено, что эффективное время жизни ограничено глубокими акцепторными уровнями собственных точечных дефектов решетки с энергией залегания  $E_a \approx 60-70$  мэВ и концентрацией  $N_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Их компенсация приводит к увеличению электронного времени жизни и очувствлению материала.

5. Факт снижения микротвердости  $Cd_xHg_{1-x}Te$  при увеличении нагрузки объясняется возникновением микротрещин спайности и разрыва в области отпечатка индентора при нагрузках свыше  $6 \cdot 10^{-7} \text{ Н}$ , которые не диагностируются стандартными оптическими методами.

6. Частичное замещение кадмия атомами цинка в решетке твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$  улучшает его физико-механические свойства, понижает склонность к дефектообразованию и увеличивает стабильность относительно деградации под влиянием температурных воздействий.

Перспективным методом частичного замещения  $Cd$  в матрице  $Cd_xHg_{1-x}Te$  является диффузия  $Zn$  из паровой фазы. Возможность улучшения физико-механических свойств КРТ путем частичного замещения кадмия атомами цинка создает предпосылки для сохранения в обозримом будущем за  $Cd_xHg_{1-x}Te$  поли основного материала для

создания приборов ИК-техники ближнего и среднего диапазона, предназначенных для работы в условиях высокой фоновой освещенности, которое он занимает в настоящее время благодаря комплексу уникальных фотоэлектрических и физико-химических свойств.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В  
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Бекетов Г.В., Шуптар Д.Д., Давидовская Н.О. Эллипсометрическое исследование состояния поверхности материала  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  // Материалы VI Всесоюз. симп. "Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы", 15-17 окт. 1983г. - Львов, 1983 - С.86-87.
2. Бекетов Г.В., Латыпов С.И., Шуптар Д.Д. Исследование механизма пассивации  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // II Всесоюз. конф. по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск, 14-19 мая 1984 г. - Ивано-Франковск, 1984 . - С.376.
3. Химическое строение и электрофизические свойства границы раздела  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  - анодный окисел по данным РФЭС. / В.В.Немошкаленко, Г.В.Бекетов, С.И.Латыпов, ..., Д.Д.Шуптар // Тез. докл. VIII совещ. "Физика поверхностных явлений в полупроводниках". - Киев: Наукова думка, 1984 г. - Ч. II. - С.54.
4. Исследование состояния поверхности и стабильности дефектной структуры монокристаллов  $\text{Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  методами растровой электронной микроскопии / Ю.Л.Лукинский, А.В.Любченко, А.П.Острица, ..., Д.Д.Шуптар // Диагностика поверхности: Материалы Всесоюз. конф, Каунас, 1986 г. - Черногоровка, 1986 . - С.103.
5. Установка для суперфинишной обработки полупроводниковых пластин. / Г.В.Бекетов, Е.А.Сальков, А.В.Фомин, Д.Д.Шуптар // Тез. докл. - Москва: ЦНИИ и ТЭИ, 1986 . - С.15.
6. Время жизни в компенсированных кристаллах  $p\text{-Co}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  ( $x=0,3$ ) с глубокими акцепторами. / Г.Гарягдыев, А.В.Любченко, С.Султанмуратов, Д.Д.Шуптар // Изв. вузов. Физика. - 1988 . - 31, №2 - С.42.
7. Распад твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , вызванный локальными механическими нарушениями структуры // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1988 . - 24, №8. - С. 1394 - 1396.

Аннотация  
АН УРС

8. Механизм распада твердых растворов  $Cd_{1-x}Hg_xTe$ , стимулированный упругой деформацией /А.В.Любченко, Е.А.Сальков, В.Г.Чалая, Д.Д.Шуптар //Электрон. техника. Сер.6.-1989 .-№3-С.56-63.
9. Фотоэлектрические и шумовые свойства пластически деформированных монокристаллов  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  / М.Г.Андрухив, И.С.Вирт, Д.И.Цюцюра, Д.Д.Шуптар и др. //ФТТ. - 1989 .- 23, вып.7. - С.1263-1266.
10. Вирт И.С., Цюцюра Д.И., Шуптар Д.Д. Получение и физические свойства кристаллов твердых растворов  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1990 .- 26, №10- С.2219-2220.
11. Вирт И.С., Цюцюра Д.И., Шуптар Д.Д. Время жизни неравновесных носителей заряда в компенсированных монокристаллах  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  при объемном и поверхностном возбуждениях //Физическая электроника: Республ. межвед. науч.-техн. сб. - 1990 .-Вып.41.-С.97-100.
12. А.С.1449329 СССР, МКИ<sup>4</sup> В 24 В 37/04. Приспособление для обработки плоских поверхностей /Г.В.Бекетов, Н.О Чавидовская, Е.А.Сальков, Д.Д.Шуптар. -№ 4162869/31-08; Заявл. 15.12.86; Опубл. 07.01.89 //Изобрет. Открытия.- 1989 .- №1. -С.66

Подп. в печ. 09.09.92. Формат 60×84/16. Бум. кн.-журн. Офс. печ. Усл. печ. л. 0,93. Усл. кр.-от. 1,05. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 1239.

---

Редакционно-издательский отдел с полиграфическим участком  
Института кибернетики имени В. М. Глушкова АН Украины  
252207 Киев 207, проспект Академика Глушкова, 40

467726

Бесплатно

АВ 25.707