

УДК 548.52,541.123,537.311.33
PACS number(s): 81.15.-z

КІНЕТИКА РІДКОФАЗОВОЇ ЕПІТАКСІЇ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Cd_xHg_{1-x}Te$ ДЛЯ АКТИВНИХ ШАРІВ ФОТОПРИЙМАЧІВ ІЧ ВИПРОМІНЮВАННЯ

В. Ходаківський

*Житомирський державний технологічний університет
Черняхівського 103, 10005 Житомир, Україна
e-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua*

З метою оптимальної роботи приладів, основою яких є елементи $Cd_xHg_{1-x}Te$, потрібно досліджувати їхні властивості. Експериментальні дослідження потребують значних часових та матеріальних затрат. Тому в статті розроблено кінетичну модель кристалізації твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ із рідкої фази. Розраховано температурно-часові параметри росту плівки і зіставлено їх з відповідними експериментальними даними. Висока точність у відповідності розрахунків до експериментів дає підстави вважати розроблену модель застосовною для прогнозування умов отримання матеріалу із заданими властивостями.

Ключові слова: рідкофазова епітаксія (РФЕ), кінетична модель, $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Епітаксійні шари твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ завтовшки у декілька мікрон широко використовують на сьогодні як активні середовища приймачів ІЧ випромінювання. Ефективне керування параметрами шарів у процесі їхньої кристалізації припускає наявність кількісних даних щодо фізичних процесів, що відбуваються при рідкофазовій епітаксії (РФЕ) матеріалу. Сьогодні у більшості випадків вибирають умови кристалізації твердого розчину на основі даних про фазові рівноваги у системі. В [1] у рамках моделі поліасоційованих розчинів проаналізовано фазові рівноваги в системі $Cd-Hg-Te$ і в рівноважному наближенні отримано дані щодо умови проведення кристалізаційного процесу. У статті розроблено кінетичну модель кристалізації шарів, що, якщо розглядати процес осадження шарів у часі, дає змогу з високою імовірністю прогнозувати умови отримання матеріалу із заданими властивостями.

Основою моделі є припущення, що процес кристалізації матеріалу лімітований дифузійним підведенням речовини до міжфазової межі, тоді як на межі поділу фаз наявна термодинамічна рівновага. За такої ситуації процеси масопереносу компонентів матеріалу до міжфазової межі описуються диференціальними рівняннями дифузії, записаними для кожного компонента. Під час формування крайової задачі передбачено, що на межі розподілу підкладка-

розплав концентрації компонентів у контактуючих фазах підлягають рівнянням фазових рівноваг і умові збереження речовини у фазовому переході. Тоді крайова задача кінетики кристалізації твердого розчину за моделлю дифузійно-обмеженої кристалізації має вигляд:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + \frac{C_s}{C} V \frac{\partial x_i}{\partial z};$$

$$\frac{C_s}{C} V (x_{s,i}^0 - x_i^0) = D_i \frac{\partial x_i(0,t)}{\partial z}$$

де $x_{s,i}^0, x_i^0$ – концентрації компонентів на міжфазовій межі з боку твердої і рідкої фаз, $D_i \frac{\partial x_i}{\partial z}$ – потоки компонентів в околі межі розподілу до фронту кристалізації;

$V(t)$ – швидкість росту; $\frac{C_s}{C}$ – відношення мольних густин твердої і рідкої фаз; $i = Cd, Hg$ – під час кристалізації твердого розчину з рідкої фази, збагаченої телуром, z – координата, спрямована в об'єм розплаву.

На початковій стадії епітаксійної кристалізації рідку фазу можна розглядати як напівбезмежне середовище відносно концентрацій компонентів на межі розподілу фаз. Тоді для ізотермічної кристалізації концентрації компонентів на межі росту залишаються величинами постійними [2]. Використовуючи відомі розв'язки дифузійних рівнянь для випадку масопереносу в напівбезмежне середовище з джерела з постійною концентрацією, рівняння збереження речовини перетворюються у такий взаємозв'язок між концентраціями компонентів на міжфазовій межі, в об'ємі розплаву і швидкістю росту [2]:

$$x_{s,i}^0 - x_i^0 = \frac{x_i^\infty - x_i^0}{\sqrt{\pi}(\lambda / \Delta_i^{1/2}) \cdot \exp(\lambda^2 / \Delta_i) \cdot \operatorname{erfc}(\lambda / \Delta_i^{1/2})}$$

$$\lambda = \frac{C_s}{C} \cdot \left(\frac{t}{D_{Hg}}\right)^{1/2} \cdot V(t)$$

$$h = \int_0^t V(t) dt; \Delta_i = D_i / D_{Hg}; i = Cd, Hg$$

де x_i^∞ – концентрації компонентів у вихідному розплаві; h – товщина вирощеного шару; $D_i, \lambda = \text{const}$ – коефіцієнт дифузії компонента i і параметр швидкості росту.

Концентрації компонентів на межі розділу фаз, так само як параметр швидкості росту залишаються постійними величинами доти, поки рідку фазу можна розглядати як напівбезмежне середовище відносно межі розподілу. Таке наближення доцільне для інтервалу часу $t < 0.2 \cdot L^2 / D_{Hg}$.

Для типових розмірів розплаву і величин дифузійних коефіцієнтів часовий інтервал застосовності наближення становить більше 30 хв, що цілком прийнятно для практичних розрахунків.

Представлені вирази, разом з рівняннями фазових рівноваг для визначення концентрації компонентів на границі розділу фаз [1], утворюють нонваріантну систему трансцендентних рівнянь, що описує кінетику процесу кристалізації трикомпонентного твердого розчину.

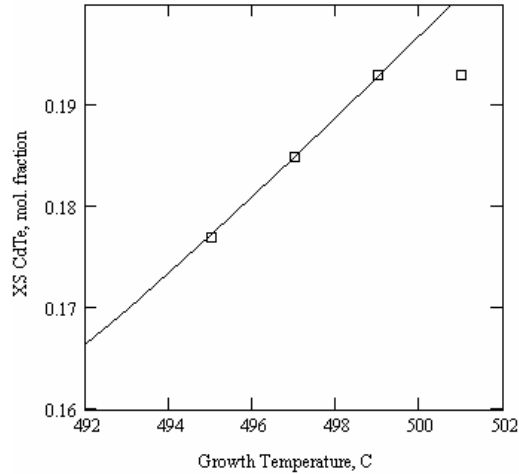


Рис. 1. Результати моделювання залежності складу шару, що осаджується, від температури

Необхідні для пошуку рівноважних концентрацій компонентів термодинамічні функції в описі діаграми стану системи запозичені з дослідження [1]. Досвід інетичних розрахунків кристалізації твердих розчинів системи A^3B^5 засвідчив, що склад зростаючої твердої фази слабо залежить лише від відношення величин дифузійних коефіцієнтів (параметр Δ_{Cd}). Водночас швидкість росту матеріалу є сильною функцією розглянутих параметрів. У наукових джерелах є експериментальні дані щодо температурної залежності коефіцієнта дифузії ртуті у розплаві телуру [3]. Ці дані були прийняті як перше наближення у виконуваному аналізі.

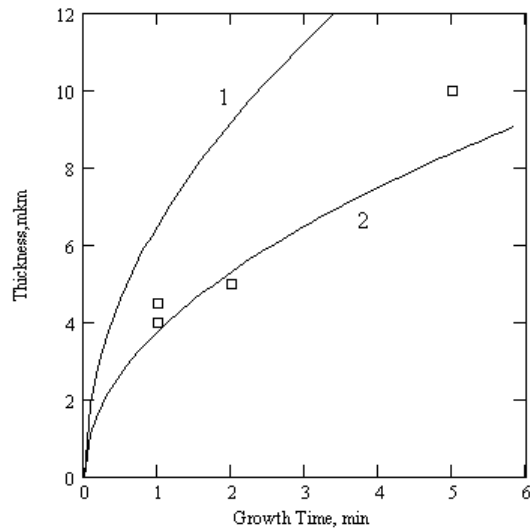


Рис. 2. Розраховані залежності товщини вирощеного шару від температури і часу проведення ізотермічного епітаксійного процесу

Даних щодо парціального коефіцієнта дифузії кадмію для типових умов проведення епітаксійного процесу в літературі немає. Тому, керуючись розумінням слабого впливу його абсолютного значення на сполуку шарів, цей параметр дорівнював коефіцієнту дифузії для ртуті. Загалом ці величини у статті розглянені як підгінні, і їхнє точне значення визначали за найкращою відповідністю до розрахунків РФЕ експериментів із шарів твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$. Система трансцендентних рівнянь масопереносу разом з рівняннями фазових рівноваг, що визначають концентрації компонентів на поверхні росту, зважували за допомогою чисельних методів. Розроблені обчислювальні програми дали змогу відшукувати як склад твердого розчину, вирощеного в заданих умовах, так і шукати температурно-часові умови епітаксійного процесу, у якому повинні кристалізуватися шари заданого складу.

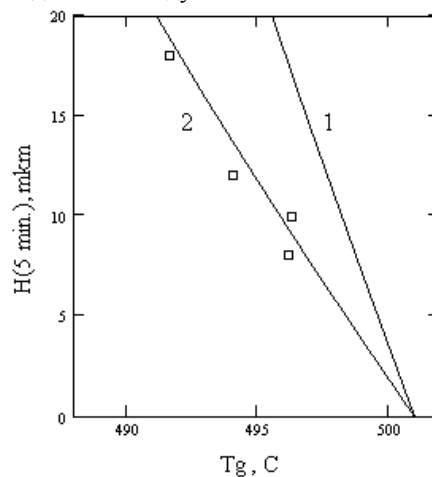


Рис. 3. Експериментальні залежності товщини вирощеного шару від температури і часу проведення ізотермічного епітаксійного процесу

Головні результати розрахунків разом з експериментальними даними показано на рис. 1–4.

На рис. 1 подано результати моделювання залежності складу шару, що осаджується, від температури росту під час його осадження з розплаву заданого складу. Як бачимо на рис. 1, простежено розрахунки, які відповідають експериментальним даним дослідження [4].

На рис. 2, 3 подано розрахункові й експериментальні залежності товщини вирощеного шару від температури і часу проведення ізотермічного епітаксійного процесу в системі. Розрахунки виконано для двох значень дифузійних коефіцієнтів компонентів системи у рідкій фазі. Дані 1 отримані з використанням температурної залежності за D_{Hg} з роботи [3], тоді як лінії 2 отримані з коректуванням значень дифузійних коефіцієнтів. Як і варто було очікувати, саме цей параметр моделі визначає швидкість росту шарів, тоді як його абсолютне значення не позначається на розрахунковому складі шару, що осаджується. У розрахунках лінії 2 було взято для коефіцієнтів дифузії компонентів таке значення:

$$D_{Hg} = D_{Cd} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

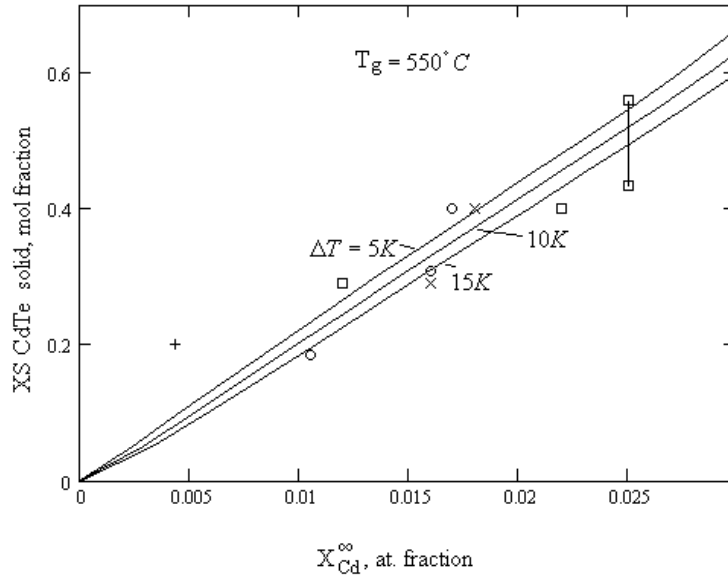


Рис. 4. Результати розрахунків складів зростаючих шарів при фіксованій температурі росту з різними початковими переохолодженнями вихідного розплаву

Таке значення кінетичного параметра не суперечить величинам таких самих параметрів для родинних систем у типовому температурному інтервалі їхнього вирощування. Водночас розрахунки, виконані з застосуванням даних праці [3], дають трохи завищені результати порівняно з експериментальними даними [4]. Причиною такої невідповідності слугує той факт, що експерименти по осадженню шарів у [4] здійснювалися на підкладки з кристалографічною орієнтацією (111). Відомо [2], що процес кристалізації шарів у такій ситуації органічний не лише з огляду на дифузійне підведення речовини до межі росту, але і на швидкість протікання кінетики поверхневих реакцій.

На рис. 4 подані результати розрахунків складів зростаючих шарів при фіксованій температурі росту з різними початковими переохолодженнями вихідного розплаву. Там же наведені експериментальні дані для різних температур росту і переохоложень розплаву, що їх повідомляють різні автори. З рис. 4 робимо висновок, що варіація вихідного переохолодження розплаву в інтервалі 5–15 К покриває діапазон розбіжності експериментальних даних, отриманих різними авторами за температур росту, що відрізняються на 20–50 К. Цей факт варто розглядати як підтвердження істотного впливу нерівноважних ефектів на склад зростаючої плівки. Загалом і за цим параметром вирощеного шару відповідність розрахунків експерименту можна визнати задовільною.

Отож, результати даної роботи підтверджують застосовність дифузійної моделі кристалізації з відповідним математичним забезпеченням до описання процесу РФЕ твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ та використовувати її основні висновки у виборі температурно-часових режимів росту шарів з заданими параметрами.

1. *Moskvin P.P., Rashkovets'kyi L.V., Stronski O.V.* Polyassociative thermodynamical model of A2B6 semiconductor melt & phase equilibrium in Cd-Hg-Te system: 3. Optimization of the thermodynamical functions of the model & quasi-binary structural diagram of Cd-Hg-Te system // *Semicond. Phys., Quantum. Electron. & Optoelectronics*. 2005. Vol. 8. N 2. P. 81–85.
2. *Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С.* Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: *Металлургия*, 1991. 174 с.
3. *Мовланов Ш., Кулиев А.А.* Исследование диффузии селена и ртути в твердом и жидком теллуре // *Физика тв. тела*. 1962. № 2. 87 с.
4. *Wood R.A., Hager R.J.* Horizontal slider LPE of (Hg,Cd)Te // *J. Vac. Sci. and Technol.* 1983. A1(3). P. 1806–1810.

**THE KINETIC OF LIQUID-PHASE EPITAXY
OF $Cd_xHg_{1-x}Te$ SOLID SOLUTION
FOR ACTIVE LAYERS OF IR PHOTODETECTORS**

V. Khodakivskyi

*Gytomyr State Technology University
103 Tcherniakhovskogo str., 10005 Gytomyr, Ukraine
e-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua*

The kinetic model of $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solution crystallization was developed. The time-temperature parameters of thin films growth was calculated and compared with experimental data. Good agreement of calculated and experimental data allows to apply the developed model to prediction of synthesis conditions of new materials.

Key words: liquid-phase epitaxy, kinetic model, $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008