ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 468-473

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 468-473

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

З.І. Захарук, Ю.П. Стецько, І.М. Раренко, М.Л. Ковальчук, О.В. Галочкін, Є.В. Рибак

Вирощування, кристалічна і композиційна структура варізонних епітаксій них шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ та $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. М. Коцюбинського 2, м. Чернівці, Україна, E-mail: microel@chnu.cv.ua

В даній роботі описана технологія, дослідження структурної досконалості та розподілу елементного складу в варізонних структурах (ВЗС) $Cd_xHg_{1-x}Te$ та $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$, вирощених, відповідно, на підкладках CdTe і $Cd_{1-y}Mn_yTe$. Вміст Mn в варізонних структурах $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$ залежить від складу підкладок $Cd_{1-y}Mn_yTe$, а атоми ртуті під час дифузії в підкладку в основному заміщують Cd. Використання підкладок $Cd_{1-y}Mn_yTe$ дає можливість одержувати структурно досконалі ВЗС з меншою концентрацією точкових і лінійних дефектів ніж у ВЗС на підкладках *з CdTe*.

Ключові слова: варізонні структури, тверді розчини, підкладки $Cd_{1-x}Mn_xTe$, композиційний профіль ВЗС, епітаксійний шар, структурна досконалість.

Стаття поступила до редакції 25.11.2005; прийнята до друку 15.05.2006

Вступ

Підвищення стабільності і однорідності широко застосовуваних кристалів і шарів CdHgTe можна досягнути введенням в цей твердий розчин елементів з меншими, ніж у Cd і Hg іонними радіусами, що приводить до стабілізації кристалічної гратки та покращення їх електрофізичних властивостей [1, 2]. Таким елементом, зокрема, є марганець, іонний радіус якого (1,39 Å) менший ніж у кадмію (1,56 Å). Для розробки технології одержання кристалів для підкладок CdTe і $Cd_{1-y}Mn_yTe$ та, відповідно, варізонних структур $Cd_xHg_{1-x}Te$ і $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$ на них, потрібні комплексні дослідження залежності концентрації точкових і лінійних дефектів, електричних і оптичних властивостей від технологічних умов їх вирощування.

I. Виготовлення кристалів для підкладок та вирощування варізонних структур $Cd_xHg_{1-x}Te$ і $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$.

Для синтезу твердих розчинів були використані Cd, Te і Hg класу чистоти B_5 та Mn класу чистоти B_3. Після синтезу сполук HgTe, CdTe і $Cd_{1-y}Mn_yTe$, вирощувались їх монокристали в кварцових ампулах, покритих піролітичним графітом. Вирощування підкладкового матеріалу проводилось методом зонної плавки. Зонний нагрівач рухався із швидкістю 3 мм/год. Одночасно ампула оберталась навколо своєї вісі, розташованої під кутом 45° до горизонту. Це забезпечувало перемішування розплаву, вирівнювання фронту кристалізації і зменшення товщини дифузійного шару на границі рідкої та твердої фаз. По такій методиці були одержані структурно досконалі, однорідні монокристали CdTe і $Cd_{1-y}Mn_yTe$. З них виготовлялися підкладки для ВЗС, фінішна обробка яких проводилась хіміко-механічним поліруванням за методикою [3].

Структурна досконалість одержаних кристалів-підкладок вивчалась металографічним та рентгенівськими методами. Рентген-топографічні дослідження по методу Берг-Барета і Ланга [4] підтвердили структурну досконалість вирощених монокристалів. Визначена густина дислокацій N_d в підкладках CdTe знаходилась в межах $10^4 \le N_d \le 10^5$ см$^{-2}$, а в підкладках $Cd_{1-y}Mn_yTe$ – $10^3 \le N_d \le 10^4$см$^{-2}$ (рис.1 а, б, в, г).

Часто з одних і тих же вихідних матеріалів одержувались монокристали як CdTe так і $Cd_{1-y}Mn_yTe$ з різними величинами коефіцієнта пропускання ІЧ-випромінювання за краєм власного поглинання T та крутизни спектральної характеристики k_p. Покращення цих параметрів вдалося досягти завдяки попередній термообробці кристалів для підкладок при T=500 °C на протязі 50 годин в рівноважних парах кадмію. В термооброблених підкладках k_p=0,9 а коефіцієнт пропускання *T* в області пропускання ІЧ-випромінювання досягав 64 %.

Проведені комплексні дослідження структури,

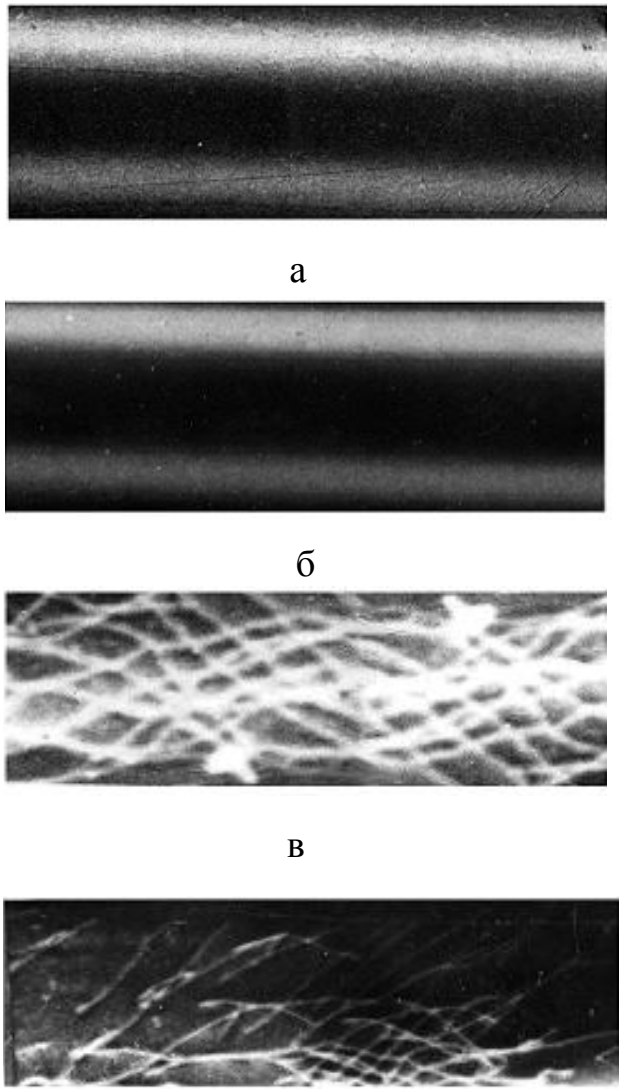


Рис. 1. а), б) - рентгенівські топограми зняті по методу Берга-Баррета в $CuK\alpha_{1,2}$-випромінюванні, відбивання від (333) підкладок CdTe і $Cd_{1-y}Mn_yTe$, відповідно. ×16; в) ,г) - рентгенівські топограми зняті по методу Ланга на проходження в $MoK\alpha_{1,2}$-випромінюванні підкладок CdTe і $Cd_{1-y}Mn_yTe$, відповідно, товщина 60 мкм, вхідна поверхня (110), відбивання (002). ×16

електрофізичних і оптичних властивостей дозволяють зробити висновок, що підкладки $Cd_{1-y}Mn_yTe$ ($0,05<x<0,15$), в порівнянні з підкладками CdTe, кращі для вирощування на них варізонних структур A^2B^6.

Вирощування ВЗС проводилось методом ВКД (випаровування-конденсація-дифузія). Суть методу ВКД полягає в тому, що в замкнутій системі (зазвичай в вакуумованій і запаяній кварцовій ампулі), що містить джерело і підкладку, в ізотермічному режимі відбувається перенесення речовини джерела до підкладки через парову фазу, конденсація цієї речовини на поверхні підкладки і взаємодифузія атомів підкладки та конденсату. В результаті утворюється неперервно зростаючий по товщині шар квазібінарного твердого розчину змінного складу – варізонної структури.

Для вирощування ВЗС в центральну частину ампули вкладали спеціальний контейнер з підкладками CdTe чи $Cd_{1-y}Mn_yTe$. По обидва боки підкладок розташовували диски блочного джерела HgTe. На краю ампули у відділеному капіляром відсіку знаходилась пластинка титану і, при необхідності, в другому такому ж відсіку з іншого кінця ампули розміщалась ртуть. З метою покращення вакууму при вирощуванні ВЗС, створювалась титанова адсорбуюча (гетерна) плівка шляхом розпилення лазером пластинки титану [5]. Після розпилення титану та прогріву загрузки при 200°C частину ампули з гетером відпаювали.

Варізонні структури вирощувались із застосуванням кількох модифікацій методу ВКД: а) в ізотермічних умовах при температурі T=550-600 °C при відстані 3÷5 см від джерела HgTe до підкладок; б) при контрольованій зміні тиску парів ртуті; в) при різних температурах джерела і підкладки; г) при використанні в якості джерела випаровування ВЗС певного складу. Це приводило до формування ВЗС з різними композиційним профілем, елементним складом поверхні та товщиною (табл. 1).

Зміну співвідношення вмісту Cd і Mn в ВЗС досягали також за рахунок вибору складу підкладки $Cd_{1-y}Mn_yTe$. Для вирівнювання температурних профілей вздовж всієї ампули або в окремих її частинах використовувались теплові труби.

Таблиця 1

Умови вирощування, товщина *l* та склад ВЗС $Cd_xHg_{1-x}Te$.

№	Склад поверхні, *x*	Товщина ВЗС, l_0 (мкм)	Метод вирощування	Композиційний профіль ВЗС
1	0,35	10	Ізотермічний ВКД (джерело – ВЗС з іншим значенням $x(l)$)	майже лінійний
2	0,32	22	ВКД (температура підкладки більша ніж температура плівки)	експоненційний
3	0,30	25	ВКД при керуванні тиском ртуті	Лінійний
4	0,29	32	Ізотермічне ВКД	експоненційний
5	0,28	65	ВКД при керуванні тиском ртуті	Лінійний

II. Дослідження складу і кристалічної структури ВЗС.

Для порівняння процесу формування ВЗС на різних кристалографічних площинах в одних і тих же термічних умовах використовували блочні підкладки. Дослідження ВЗС, вирощених на таких підкладках з різною орієнтацією поверхні блоків, показали, що їх орієнтація не впливала на товщину і структурну досконалість епітаксійних шарів при порівняно

тривалому (більше 3 годин) часі вирощування. Однак, на початковій стадії росту (до 1 години) виявлено різний час початку утворення зародків, різну їх густину і розміри на поверхнях з різною кристалографічною орієнтацією та пріоритетний ріст зародків в місцях виходу на поверхню підкладки границь блоків і площин двійникування. Це видно на мікрофотографії одержаній на металографічному мікроскопі (рис. 2). Взаємна кристалографічна розорієнтація зародків приводила в подальшому до макророзорієнтації в окремих ділянках осаджуваного епітаксійного шару.

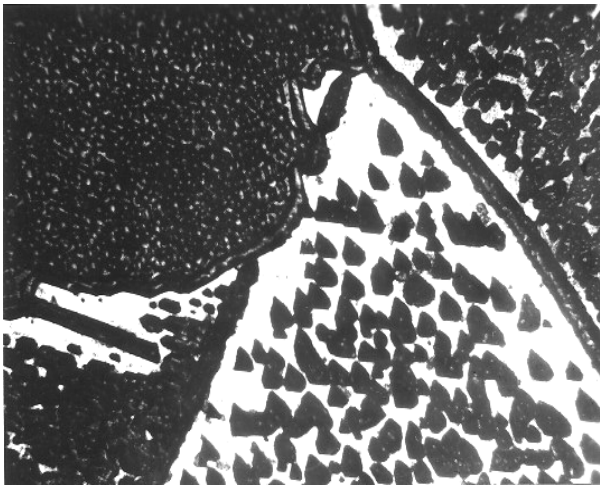
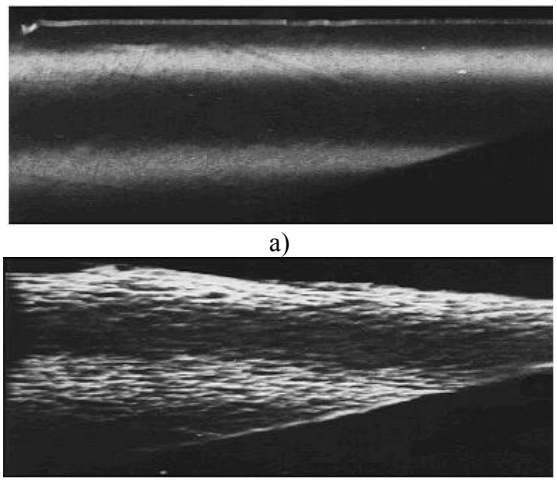


Рис. 2. Мікрофотографія зародків ВЗС на підкладці з блоками різної орієнтації; ×400.

В якості основного методу досліджень структурної досконалості як підкладок, так і ВЗС був обраний метод рентгенівської топографії в варіанті Берга-Баррета. Цей метод дозволяє виявити як області з локальною деформацією решітки в околі преципітатів, так і блочну структуру. Оцінку середньої величини кута між макро- і мікроблоками та двійниками проводили за кривими відбивання на двокристальному спектрометрі в геометрії Берга ((n_1-m)-положення). Типові топограми по Берг-Баррету монокристалічної підкладки $Cd_{1-y}Mn_yTe$ після фінішної поліровки на пасті АПМ 1/0 та вирощеній на ній ВЗС $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$ представлені на рис. 3. Густина дислокацій у ВЗС в середньому у 10 разів більша густини у вихідних підкладках.

При зйомці топограм по методу Берга-Баррета можна виділити дві основні причини виникнення контрасту: порушення гладкості поверхні і відхилення структури від ідеальної. Останні можуть викликати: а) варіювання величини відбивання через наявність локальної деформації решітки, пор, включень; б) зміну напряму відбитого променя, як за рахунок ділянок з іншою величиною постійної ґратки, так і через розорієнтацію субзерен.

На ряді топограм поверхні ВЗС спостерігались темні ділянки, оточені зоною світлого контрасту (недифрагуючі області). Конфігурація і рівень контрасту вказаних областей не мінялись при різноманітних варіантах положення зразків відносно



а)

б)

Рис. 3. Рентгенівські топограми, зняті по методу Берг-Баррета, площина відбивання (111), ділянки поверхні зразка П63-24-5М: а) підкладка, б) ВЗС; ×16.

рентгенівського променя. Контраст же блоків і границь між ними на топограмах змінювався в залежності від азимутального положення зразка і положення "робочої точки" на кривій відбивання. З допомогою вибіркового травлення було визначено, що зображенням недифрагуючих ділянок на топограмах відповідають області в кристалі з високою густиною дислокацій. Використовуючи растровий електронний мікроскоп РЕММА-2М, вдалось підрахувати густину дислокацій N_D поблизу центра недифрагуючої області (N_D~10^7 см$^{-2}$). Одержане значення N_D узгоджується також по порядку величини з густиною дислокацій в околі виділень телуру. Це значення N_D приблизно на два-три порядки перевищує середнє значення густини дислокацій за межами недифрагуючих ділянок.

Обговоримо імовірні причини контрасту, що спостерігається на топограмах в околі недифрагуючих ділянок. Якщо допустити, що основна поверхня блоку, що розглядається, розсіює рентгенівські промені по законах динамічної теорії, то при рості густини дислокацій N_D в якихось ділянках зразка до деякого значення (N_D~10^5-10^6 см$^{-2}$), інтенсивність відбитих променів буде зростати за рахунок кінематичного розсіювання у вказаних спотворених ділянках. Згідно кінематичної теорії розсіювання Кривоглаза подальше підвищення густини дислокацій повинне привести до зменшення інтенсивності відбитих променів і збільшення дифузного фону. З такої точки зору можна пояснити недифрагуючі ділянки, де $N_D \geq 10^7$ см$^{-2}$, а також зони світлого контрасту з перехідним значенням N_D. Якщо в центрі вказаних областей, де не проявляються ямки травлення, існує ще і преципітат, то це не приведе до зміни обговорюваного характеру контрасту, пов'язаного тільки з високою густиною дислокацій. Можна уявити собі два найбільш імовірні механізми утворення локальних недифрагуючих областей в кристалі. Перший з них оснований на уявленні про

ділянки з високим рівнем пластичної деформації, які можуть виникнути навколо преципітатів різного походження, питомий об'єм яких відрізняється від об'єму матриці. Згідно іншого механізму, ділянки можуть з'явитись і внаслідок механічної обробки кристалу абразивними матеріалами (локальний мікронаклеп). В цьому випадку в центрі зони сильної деформації друга фаза відсутня.

Визначення вказаних механізмів виникнення недифрагуючих областей неможливе при використанні тільки методів рентгенівської топографії. Для інтерпретації зображень дефектів структури, одержаних на топограмах, використовувались також вибіркове травлення, растрова мікроскопія і електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз. Для визначення природи виявлених на топограмах неоднорідностей, зразки піддавались рентгеноспектральному мікроаналізу на приладах "Камека" і "Стереоскан". В результаті досліджень було встановлено, що в окремих областях підкладок, які відповідали недифрагуючим ділянкам рентгенівських променів, спостерігаються відхилення від стехіометрії кристалу в бік збільшення концентрації Te і утворення його преципітатів збагачених елементами Te, Si, Fe, C, Al, K, Na та ін.

Досліджувані ВЗС піддавались якісному фазовому аналізу на установці РЕММА-2М, де в одній або кількох точках проводився кількісний аналіз. Зміна концентрації Cd, Mn, Hg, Te в різних точках поверхні ВЗС не перевищувала 0,5-1 ат. % і узгоджувалась з результатами рентгенівських вимірювань параметра ґратки. Крім включень Te, спостерігаються включення, що містять елементи C, O, Si, K, Na, Al, Cl, Mg. Подібні включення такого ж складу спостерігались і в підкладках. Тому можна зробити висновок, що ці області є перехідні з підкладок у тій частині ВЗС, яка утворюється не в області конденсату, а в області де Hg дифундує у підкладку. Результати досліджень однієї із ВЗС $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$ (зразок П63-24-5М) представлені на рисунку 4 і в таблиці 2. На рисунку 4 видно темні області включень другої фази з чіткими границями. Атомний склад включень різної форми і розміру в матриці в точках T1 і T2 представлені в таблиці 2. В області включення спостерігається наявність великої кількості легких елементів C і O (табл.2). Площа областей включень не перевищувала 10^{-2} % загальної площі ВЗС.

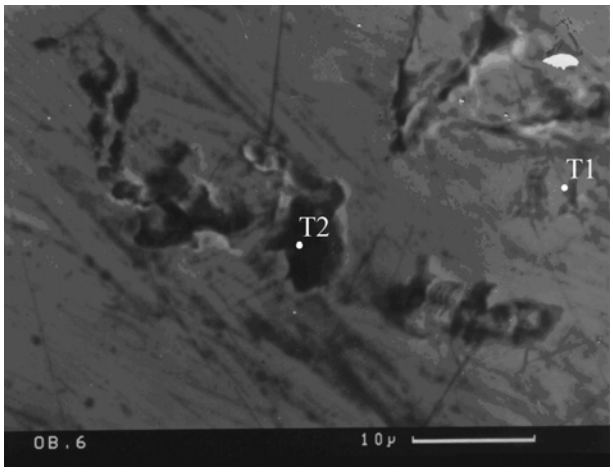


Рис. 4. Зображення ділянки поверхні зразка П63-24-5М одержане на РЕМ в топографічному контрасті (аналіз елементного складу точок T1 і T2 див. в табл. 2).

Структура та розподіл по глибині елементного складу ВЗС (вирощених в однакових умовах) досліджували на косому шліфі, створеному під кутом до поверхні або на сколі перпендикулярному до поверхні ВЗС, де послідовно виступали всі хімічні склади плівки. Був проведений аналіз композиційного профілю варізонних структур. На рис. 5а представлена мікрофотографія сколотої поверхні ВЗС $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$, вирощеної в умовах ізотермічного ВКД, а на рис. 5б - результати дослідження на мікроаналізаторі РЕММА–2М зміни складу по глибині того ж зразка. Порівняльний аналіз мікрофотографій такої поверхні та діаграми зміни її елементного складу дозволяє зробити висновки, що область 3 є областю підкладки в якій не відбулося ніяких помітних змін складу на протязі епітаксії

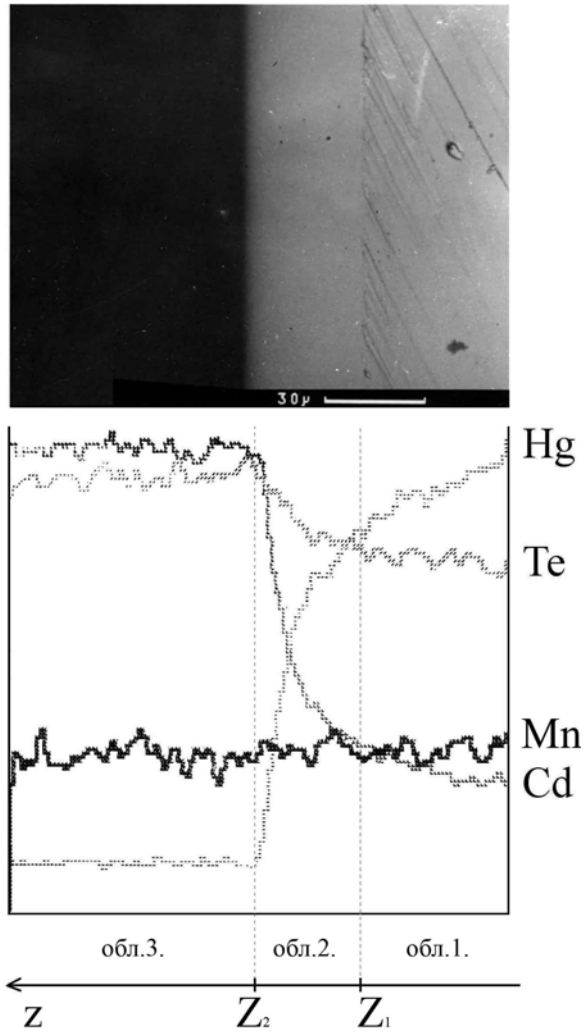


Рис. 5. Профіль ВЗС $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$: а) – РЕММА-мікрофотографія розрізу ВЗС в площині (110); б) – розподіл компонент в підкладці і ВЗС.

Таблиця 2

Елементний склад ВЗС П63-24-5М: (Т1) і (Т2) – різнотипні преципітати.

Елемент	Атом. %	
	Т1	Т2
Cd	10,117	6,121
Mn	4,361	2,436
Hg	28,923	17,841
Te	43,991	27,494
O,C	9,697	35,617
Si	–	2,242
K	0,774	0,310
Fe	–	0,310
Al	0,286	1,733
Mg	1,673	0,666
Cl	0,189	2,155
Na	–	2,729

(ртуть відсутня). Область 2 – це перехідний шар ВЗС, частина підкладки, в якій мала місце змішана вихідна дифузія атомів Cd і Mn, які ввійшли в шар конденсату і вхідна атомів Hg на їх заміну. В області 1 ВЗС, утвореної конденсатом HgTe, в яку продифундували Cd і Mn, спостерігається згладжений максимум концентрації Hg біля поверхні ВЗС. Аналіз зміни вмісту компонент по глибині епітаксійних структур показує, що вони представляють собою монокристалічні плівки неперервних твердих розчинів бінарних сполук CdTe і HgTe чи твердого розчину $Cd_{1-y}Mn_yTe$ і HgTe зі структурою цинкової обманки, молярний склад яких змінюється вздовж нормалі до поверхні кристалу. Досліди показують, що незалежно від товщини епітаксійної структури атоми ртуті в більшості випадків заміщують атоми кадмію, а не атоми Mn. Величина відношення вмісту Cd до вмісту Mn (x/y) у дифузійному шарі менша ніж у підкладці. Дифузія Mn з підкладки у варізонний шар спостерігається аж до поверхні зразка, забезпечуючи його майже однакову концентрацію по всій товщині ВЗС.

В залежності від технологічних умов вирощування композиційний профіль мав експоненційний або близький до лінійного характер. В таблиці 1 представлена ця залежність для ВЗС $Cd_xHg_{1-x}Te$. Лінійності композиційного профілю можна досягнути змінюючи тиск парів ртуті в процесі росту ВЗС [6]. В принципі, способи керування композиційними профілями ВЗС і $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$ суттєво не відрізняються.

Необхідно відмітити, що фотоелектронні прилади, виготовлені на базі ВЗС, вирощених на підкладках $Cd_{1-y}Mn_yTe$, мали вищу стабільність у часі і при термоциклюванні від -190 до +60 °С. Отже, використання цих підкладок дає можливість одержати більш досконалі варізонні структури $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$, які мають кращу ніж ВЗС $Cd_xHg_{1-x}Te$ перспективу широкого застосування в ІЧ-оптоелектронному приладобудуванні.

Захарук З.І. – ст.н.с., роб. каф. фізики напівпровідників і наноструктур;
Стецько Ю.П. – к.ф.-м.н., ст.н.с., роб. каф. фізики напівпровідників і наноструктур;
Раренко І.М. – д.ф.-м.н., проф. каф. фізики напівпровідників і наноструктур;
Ковальчук М.Л. – асп. каф. фізики напівпровідників і наноструктур;
Галочкін О.В. – асп. каф. фізики напівпровідників і наноструктур;
Рибак Є.В. – наук. співроб. кафедри фізики напівпровідників і наноструктур.

[1] В.Н. Годованюк, Ю.Г. Добровольский, С.Э. Остапов, И.М. Раренко, В.Д. Фотий. Состояние и перспективы микрофотоэлектронного комплекса в Черновицком регионе Украины // *Прикладная физика*, (3), сс. 72-83 (2003).

[2] С.Э. Остапов, О.А. Боднарук, И.М. Раренко. Ширина забороненої зони та концентрація власних носів заряду у HgCdMnTe // *Український фізичний журнал*, **43**(4), сс. 463-466 (1998).

[3] З.І. Захарук, І.М. Раренко, О.М. Крилюк, С.Г. Дремлюженко, Ю.П. Стецько. Стан поверхні телуриду кадмію після різних способів обробки // *Укр. Хім. Журн.*, **66**(12), сс. 97-99 (2000).

[4] A.R. Lang, *Acta crystallogr.*, **12**, 249 p. (1959).

[5] Б.Н. Грицюк, С.В. Ничий. Получение пленок лазерным испарением в условиях статического вакуума // *Приборы и техника эксперимента*, (2), сс. 144-145 (1997).

[6] V.S. Antonov, O.N. Janikay, A.I. Rarenko, S.L. Koroluk, E.D. Talyanskiy, Z.I. Zakharuk. Dependence of compositional profile and structural perfection of $Cd_xHg_{1-x}Te$ films // *SPIE*, **3890**, pp. 523-527 (1999).

Z.I. Zakharuk, Yu.P. Stest'ko, I.M. Rarenko, M.L. Koval'chuk, O.V. Galochkin, Ye.V. Rybak

Growth, Crystal and Compositional Structure of $Cd_XHg_{1-X}Te$ and $Cd_XMn_YHg_{1-X-Y}Te$ Graded Band-gap Epitaxial Layers

'Yuriy Fed'kovich' Chernivtsi national university, Chernivtsi, Ukraine, E-mail: microel@chnu.cv.ua

The present paper deals with the technology and investigation of structural perfection and distribution of element composition in $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$ graded band-gap structures (GBS) grown on the CdTe and $Cd_{1-y}Mn_yTe$ substrates. Mn content in $Cd_xMn_yHg_{1-x-y}Te$ GBS depends on $Cd_{1-y}Mn_yTe$ substrate composition and mercury atoms chiefly substitute cadmium during diffusion into substrate. $Cd_{1-y}Mn_yTe$ substrate use gives the possibility to obtain structurally perfect GBS with