

О структурных особенностях гетерокомпозиций теллурида кадмия – ртути, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией

С. Н. Якунин¹⁾, Н. Н. Дремова

Федеральное государственное унитарное предприятие “НПО “Орион”, 111123 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 января 2008 г.

После переработки 24 марта 2008 г.

Проведены исследования структурных и композиционных характеристик твердых растворов теллурида кадмия – ртути, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Обнаружено, что содержание кадмия в твердом растворе, определенное методами рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионного микроанализа, различается более чем на 10%. Наблюдаемое различие объясняется эффектом сжатия кристаллической решетки за счет высокой концентрации точечных дефектов – вакансий ртути.

PACS: 61.10.Nz, 61.72.Ji, 81.05.Dz

Введение. Полупроводниковые твердые растворы теллуридов кадмия и ртути (КРТ) являются основным материалом для изготовления детекторов инфракрасного излучения в диапазоне длин волн 1–20 мкм [1]. Лидирующим методом получения пленок КРТ большой площади в настоящее время является метод молекулярно-лучевой эпитаксии, позволяющий использовать различные подложки, в том числе Si, Ge, GaAs. При этом существенные различия параметров решеток в сопрягаемых материалах и слабая химическая связь Hg-Te обуславливают наличие большой концентрации дефектов различного вида (вакансий ртути, антиструктурного теллура и так называемых V-образных дефектов) в выращиваемых гетероэпитаксиальных структурах, существенно влияющих на их свойства. Вместе с тем, высокая плотность дефектов и низкий энергетический порог их генерации традиционно используются для управления электрофизическими свойствами КРТ без введения примесей [2, 3]. В настоящей работе проведено исследование структурных, морфологических и композиционных характеристик твердых растворов кадмий-ртуть теллура, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

Объекты и методы. В качестве объектов исследования были использованы многослойные эпитаксиальные структуры $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, выращенные в ИФП СОРАН методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs ориентации (013). В процессе эпитаксии сначала на подложках выращивался буферный слой CdTe толщиной 5–7 мкм, затем пленка КРТ, состоящая из рабочего слоя ($x = 0.22$) толщиной 8–

10 мкм и тонкого варизонного слоя на верхней границе пленки с увеличением x до 0.34. Профиль состава по толщине эпитаксиальной структуры контролировался в процессе роста автоматическим эллисометром, а распределение состава рабочего слоя по площади гетероэпитаксиальной структуры измерялось с помощью ИК фурье-спектрометра. Выращенные структуры имели проводимость электронного типа, а для получения дырочного типа проводимости проводился последующий отжиг [4–6].

Измерение кривых дифракционного отражения проводилось на трехкристальном рентгеновском спектрометре с использованием монохроматизированного излучения $\text{CuK}\alpha_1$ и системы узких коллиматорных щелей. Экспериментальные кривые качания регистрировались в режиме $\omega - 2\theta$ -сканирования с угловым шагом 1° , что обеспечивало точность в определении положения дифракционных максимумов не хуже 4° . Используемая экспериментальная схема позволяла фиксировать относительное изменение параметра кристаллической решетки с точностью до $\Delta a/a = 10^{-5}$ [7]. Такое инструментальное разрешение обеспечивает определение стехиометрии x в системе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с точностью $\Delta x = 0.025$ [8]. Морфология поверхности исследовалась в растровом электронном микроскопе (РЭМ) при увеличении до 80000 с энергией электронного пучка 20 кэВ. Состав приповерхностных слоев исследовался методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа в РЭМ. Для получения количественной информации использовалась стандартная процедура ZAF коррекции с анализом характеристических линий Cd – L_α , Te – L_α и Hg – M_α . Точность определения стехиометрии твердого раствора таким методом составляет $\Delta x = 0.01$.

¹⁾e-mail: sny@ns.crys.ras.ru

Результаты и обсуждение. Измеренные кривые дифракционного отражения (026) от гетеро-структуры содержат три дифракционных максимума (рис.1), относящихся к буферному слою CdTe,

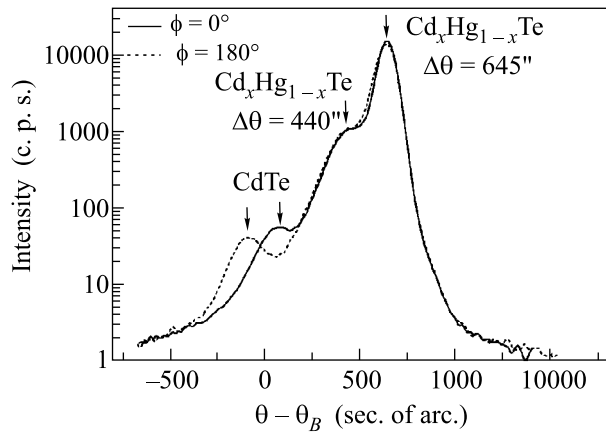


Рис.1. Кривые дифракционного отражения (026) от эпитаксиальной структуры CdTe/Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te (9 мкм)/Cd_{0.34}Hg_{0.66}Te на подложке GaAs (две кривые для образца в азимутальных положениях 0 и 180°)

варизонному слою на поверхности структуры и рабочему слою CdHgTe. Изменение углового расстояния между пиками CdTe и CdHgTe при азимутальном развороте образца на 180° указывает на наличие разориентации эпитаксиальных слоев. Подобная разориентация появляется при росте эпитаксиальных пленок с большим рассогласованием по параметру кристаллической решетки на vicинальных гранях, таких как (013) GaAs. Для уменьшения ошибки определения положений дифракционных максимумов проводились дополнительные измерения парных кривых дифракционного отражения для различных азимутальных положений. Определение концентрации Cd в твердом растворе КРТ проводилось в соответствии с законом Вегарда. Параметр кристаллической решетки в твердом растворе КРТ определялся по отношению к известному для соединения CdTe. Исследуемая эпитаксиальная структура толщиной порядка 10 мкм рассматривалась как объемный кристалл без учета тетрагональных искажений. Параметр кристаллической решетки в рабочем слое КРТ составил $a_{\text{CdHgTe}} = 6.46451 \text{ \AA}$, что соответствует содержанию кадмия $x_{\text{Cd}} = 0.1108$. В то же время, концентрация кадмия в рабочем слое по данным методов энергодисперсионного анализа и ИК фурье-спектрометрии составляет $x_{\text{Cd}} = 0.21$ и полностью согласуется с заданной в технологии роста. Наблюдаемые различия в концентрациях кадмия превышают суммарную по-

грешность применяемых экспериментальных методов.

Необходимо отметить, что рентгеновская дифрактометрия является непрямой методом измерения концентрации элементов в твердом растворе, а результаты измерения могут изменяться под действием целого ряда факторов, влияющих на параметр кристаллической решетки. В системах Hg_{1-x}Cd_xTe такими факторами могут быть основные точечные дефекты – антиструктурный теллур и вакансии ртути, концентрация которых может достигать до 10^{17} – 10^{18} см^{-3} [9, 10]. При столь высокой концентрации точечные дефекты могут в значительной степени влиять на параметр кристаллической решетки Hg_{1-x}Cd_xTe [11]. Аналогичное воздействие точечных дефектов на параметр кристаллической решетки твердых растворов SiGe было показано в работе [12]. Таким образом, отличие концентрации кадмия, определенное по данным рентгеновской дифрактометрии, может быть объяснено уменьшением параметра кристаллической решетки на $\Delta a = \Delta a_m - \Delta a_{x=0.22} = -0.00221 \text{ \AA}$, вызванным высокой концентрацией (10^{18} см^{-3}) точечных дефектов, представляющих собой вакантные узлы в подрешетке ртути. Высокая концентрация вакансий ртути ведет к изменению объема элементарной ячейки за счет релаксации решетки вокруг каждой вакансии, что, в конечном итоге, приводит к сжатию решетки и, как следствие, к сдвигу дифракционного максимума слоя КРТ в сторону больших углов.

Дополнительно были проведены исследования эпитаксиальной структуры КРТ меньшей толщины ($\approx 4 \text{ мкм}$) без варизонного слоя на поверхности (рис.2). Концентрация кадмия, полученная энер-

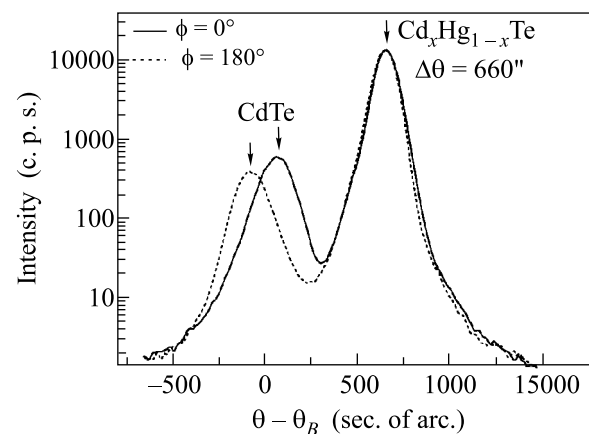


Рис.2. Кривые дифракционного отражения (026) от эпитаксиальной структуры CdTe/Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te (4 мкм) без варизонного слоя на поверхности (две кривые для образца в азимутальных положениях 0 и 180°)

годисперсионным анализом, осталась на уровне $x_{\text{Cd}} = 0.22$. Параметр решетки для такого слоя КРТ уменьшился до $a_{\text{CdHgTe}} = 6.46409 \text{ \AA}$, что соответствовало бы содержанию кадмия в твердом растворе $x_{\text{Cd}} = 0.0902$. Такое уменьшение параметра кристаллической решетки ($\Delta a = -0.00262 \text{ \AA}$) соответствует увеличению концентрации вакансий ртути в слое КРТ по направлению к нижней границе.

На электронно-микроскопическом изображении поверхности эпитаксиальной структуры без варизонного слоя (рис.3) были обнаружены светлые области

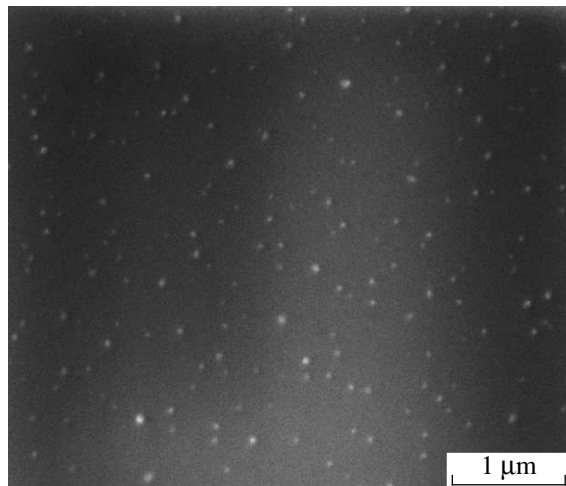


Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности $\text{Cd}_{0.22}\text{Hg}_{0.78}\text{Te}$

размером 15–40 нм. Энергодисперсионный анализ состава обнаруженных областей практически невозможен, поскольку размеры области генерации флуоресцентного излучения значительно превышают размеры отдельных светлых кластеров. Наблюдаемые светлые области на электронно-микроскопических изображениях, вероятно, обусловлены z -контрастом материала с высоким коэффициентом вторичной эмиссии. Таким образом, эти светлые области могут быть интерпретированы как приповерхностные кластеры, обогащенные ртутью. Наличие обогащенных ртутью областей инициировано диффузией ртути к поверхности структуры, в результате чего решетка твердого раствора насыщается вакансиями ртути до уровня $> 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что и обуславливает эффект сжатия решетки. По всей видимости, эффект сжатия решетки появляется при изменении типа проводимости пленок КРТ с n -типа, обусловленного остаточными примесями и антиструктурным теллуrom, на p -тип при термическом отжиге, когда

происходит интенсивное испарение ртути с поверхности образца и генерация вакансий ртути, диффундирующих в глубь структуры.

Состав поверхностного варизонного слоя КРТ, определенный энергодисперсионным анализом, соответствует заданному в технологии роста и составляет $x_{\text{Cd}} = 0.43$. Параметр решетки твердого раствора больше ожидаемого и соответствует эквивалентному содержанию кадмия $x_{\text{Cd}} = 0.392$. Увеличение параметра решетки в варизонном слое может быть связано с преобладанием антиструктурного теллура, наличие которого приводит к дилатации кристаллической решетки и сдвигу дифракционного максимума в сторону меньших углов.

Исследование морфологии поверхности варизонного слоя в РЭМ не выявило наличие каких-либо неоднородностей и дефектов нанометрового масштаба. Отсутствие на поверхности варизонного слоя обогащенных ртутью нанометровых кластеров косвенно свидетельствует об уменьшении доли дефектов типа вакансий ртути. В то же время на поверхности структуры присутствуют традиционные для данного материала V -образные дефекты с характерными размерами 10–15 мкм (рис.4). Энергодисперсионный

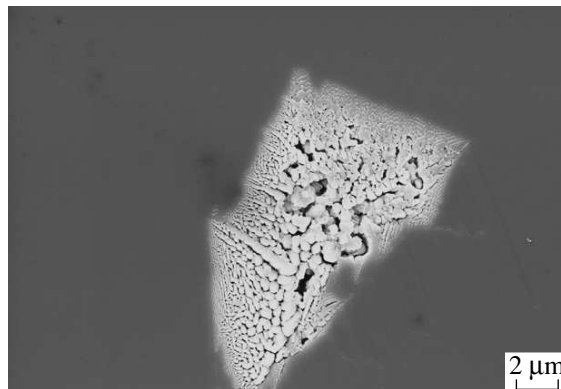


Рис.4. Электронно-микроскопическое изображение V -образного дефекта на поверхности варизонного слоя КРТ

микроанализ показал повышенное содержание теллура $\approx 3\%$ в области V -дефекта по сравнению с регулярной поверхностью КРТ. Наличие таких макродефектов не влияет на изменение параметра решетки объемного материала и, следовательно, не может являться причиной наблюдаемого различия в концентрации кадмия, измеренной методами рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионного микроанализа. По-видимому, основной причиной формирования прорастающих дефектов являются неоптималь-

ные условия роста, стимулирующие коалесценцию кластеров сверхстехиометричного теллура и его соединений в макродефекты [13–15]. Таким образом, при достаточно большой концентрации сверхстехиометричного теллура он может как участвовать в формировании V-дефектов, так и присутствовать в виде кластеров точечных дефектов, приводящих к увеличению параметра кристаллической решетки.

Заключение. Обнаруженное несоответствие концентраций кадмия, полученное при анализе гетероэпитаксиальных слоев КРТ методом рентгеновской дифрактометрии и методом энергодисперсионного микроанализа, может быть объяснено эффектом сжатия решетки, обусловленным высокой концентрацией ($\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) точечных дефектов, представляющих собой вакантные узлы в подрешетке ртути. Если данное предположение справедливо, то индуцированное точечными дефектами искажение кристаллической решетки (подобно кристаллу, подвергнутому сжатию) должно сказаться на зонной структуре материала, что, в свою очередь, отразится на спектральных свойствах оптикоэлектронных приборов на основе КРТ. В свете полученных результатов представляется актуальным проведение исследований структуры гетероэпитаксиальных слоев КРТ на различных технологических этапах производства фотоприемных устройств, на которых возможна эволюция комплекса точечных дефектов: термического отжига, нанесения пассивирующих покрытий, инверсии типа проводимости под действием низкоэнергетичной ионной обработки.

Авторы выражают благодарность А.Ю. Селякову за полезные обсуждения при выполнении данной работы.

1. В. И. Стафеев, К. О. Болтарь, И. Д. Бурлаков и др., ФТП **39**, 1257 (2005).
2. H. R. Vydyanath, J. Electron. Mater. **24**, 1275 (1995).
3. К. Д. Мынбаев, В. И. Иванов-Омский, ФТП **37**, 1153 (2003).
4. Ю. Г. Сидоров, С. А. Дворецкий, В. С. Варавин и др., ФТП **35**, 1092 (2001).
5. V. S. Varavin, V. V. Vasiliev, S. A. Dvoretzky et al., Opto-Electronics Rev. **11**, 99 (2003).
6. K. N. Svitashv, S. A. Dvoretzky, Yu. G. Sidorov et al., Cryst. Res. Technol. **29**, 931 (1994).
7. А. М. Афанасьев, П. А. Александров, Р. М. Имамов, Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов, М.: Наука, 1986.
8. N. Mainzer, E. Zolotoyabko, and A. Berner, J. Crystal Growth **197**, 542 (1999).
9. M. A. Berding, M. van Schilfhaarde, A. Sher et al., J. Vac. Sci. Technol. **10**, 1471 (1992).
10. D. T. Cheung, J. Vac. Sci. Technol. **3**, 128 (1985).
11. N. Mainzer, E. Lakin, G. Bahir et al., J. Electronic Materials **28**, 850 (1999).
12. M. Lyakas, D. Parnis, W. D. Kaplan et al., Appl. Phys. Lett. **70**, 1287 (1997).
13. I. V. Sabinina, A. K. Gutakovsky, Yu. G. Sidorov et al., J. Crystal Growth **274**, 339 (2005).
14. P. Capper, C. D. Maxey, P. A. C. Wiin et al., J. Crystal Growth **96**, 519 (1989).
15. G. Cinader, A. Raizman, A. Sher et al., J. Vac. Sci. Technol. **9**, 1634 (1991).