

© Щербак Л.П., Захарук З.І., Копач О.В., Фочук П.М., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ДЕФЕКТИ СТРУКТУРИ В КРИСТАЛАХ Cd(Zn)Te, ВИРОЩЕНИХ ІЗ РОЗПЛАВУ

Розглянено хімічні аспекти впровадження мікрофаз матеріалу кварцових і графітових контейнерів під час синтезу та вирощування монокристалів CdTe і Cd_{1-x}Zn_xTe та продуктів їх взаємодії із компонентами напівпровідників. Показано, що у процесі гомогенізації розплаву та охолодженні отриманих матеріалів може відбуватися кілька паралельних процесів, які мають хімічну та динамічну складові.

Ключові слова: кадмій телурид, дефекти структури, мікрорентгеноспектральний аналіз, селективне травлення.

1. Вступ

Монокристали сполук типу A²B⁶ належать до найбільш популярних матеріалів напівпровідникової техніки. Телуриди кадмію і цинку та тверді розчини на їх основі використовуються як робочі матеріали ІЧ-приладів, детекторів іонізуючого випромінювання, електро-оптичних модуляторів, лазерних вікон і ін. [1]. Однією із вимог до якості таких кристалів є структурна досконалість як одна із умов стабільності фізичних параметрів. Упродовж десятків років у багатьох лабораторіях проводилися пошуки методів вирощування, які забезпечували б ці вимоги, серед яких найбільш відомі вирощування із розплаву, з парової фази, із розчину-розплаву. Оскільки специфікою вказаних об'єктів є високі тиски пари компонентів за температур синтезу, то необхідним у всіх перерахованих випадках залишається процес капсулювання вихідних матеріалів. До цих пір найчастіше як матеріал ампул для вирощування кристалів Cd(Zn)Te залишається кварц, хоча через різницю у коефіцієнтах термічного розширення при охолодженні закристалізованого матеріалу виникають термічні напруження, які генерують так звані ростові дислокації. У багатьох роботах альтернативним матеріалом контейнерів для синтезу чи вирощування кристалів Cd(Zn)Te використано графіт [2], склографіт [3] чи бор нітрид [4].

Метою даної роботи є аналіз природи дефектів структури (ДС) кристалів Cd(Zn)Te, зумовлених контактом розплаву чи кристалу із матеріалом кварцового та графітового контейнера та можливою хімічною взаємодією під час вирощування кристалів методом Бріджмена (спрямованою кристалізацією розплаву).

2. Експериментальна частина

Синтез матеріалів проводився із високочистих компонентів (6N) у графітованій чи без графітового покриття кварцовій ампулі. Вирощування кристалів із розплаву здійснювалось як без перевантаження після синтезу, так і з перевантаженням синтезованого матеріалу у контейнери, виготовлені із графіту. Швидкість вирощування кристалів задавалась у межах 2-3 мм/год.

Вилучення порушеного при механічній обробці (різка вольфрамовою струною, шліфування) приповерхневого шару проводили поліруючим травником Е Іну [5] (4г K₂Cr₂O₇ + 20 мл HNO₃ + 40 мл H₂O) на глибину не менше 100 мкм. Для виявлення ДС на поверхні незорієнтованих зразків використовували травники EAg1 [5] або EAg2 [5] (10 мл розчину Е та 5 або 10 мг AgNO₃, відповідно). Зорієнтовані у площині (111) поверхні зразків для дослідження обробляли додатково селективним травником Інденбаум [6] (суміш розчинів HF та 50% CrO₃ у співвідношенні 2:3) для виявлення виходів дислокацій, вкраплень телуру та інших об'ємних ДС.

Після поліруючого та селективного травлення дефекти поверхні досліджували в металографічному мікроскопі ММР-4. Плоскопаралельні зразки товщиною 2-3 мм досліджували в інфрачервоному випромінюванні за допомогою мікроскопа МИК-4 для виявлення непрозорих вкраплень в об'ємі зразка.

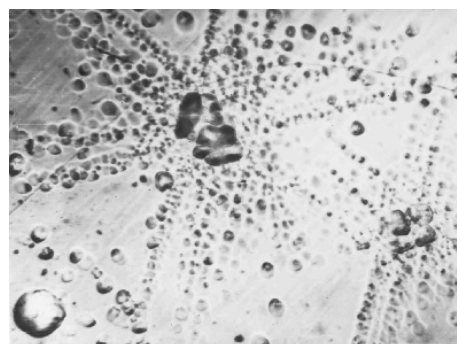
Морфологію поверхні і елементний склад вкраплень досліджували на растровому електронному мікроскопі з мікроаналізатором CAMSKAN-4DV. Для визначення елементного складу застосовували методику мікрорентгеноструктурного аналізу (МРСА) за програмою ZAF-4/FLS, використовуючи еталони відомого складу. Структуру фігур травлення ДС досліджували також за допомогою Оже-мікроскопії.

3. Результати і обговорення

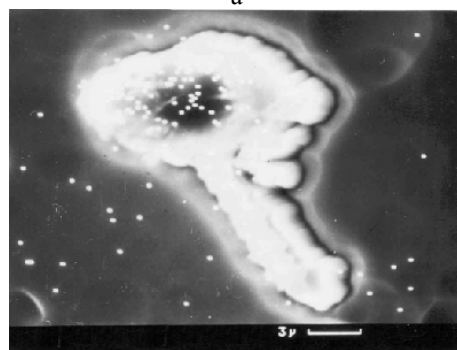
3.1. Дослідження впливу матеріалу кварцового контейнера на природу ДС кристалів Cd(Zn)Te.

Безальтернативною перевагою кварцу (SiO_2) у процесах синтезу та вирощування монокристалів CdTe з розплавів є достатньо висока температура його розм'якшення (1673К). Це дозволяє перегрівати розплав CdTe для гомогенізації до 50 К (температура плавлення CdTe 1365 К). Крім того, кварц – це єдиний матеріал, що придатний для подальшої термічної обробки з метою капсулювання і герметизації вихідних компонентів. Однак у місці виготовлення капіляру, необхідного для процесу евакуювання компонентів перед синтезом, усередині ампули з'являється шар дрібнодисперсного білого нальоту. Ця операція проводиться в полум'ї киснево-газової горілки при температурах, близьких до температури плавлення кварцу. При цьому в області нагріву відбувається термічне випаровування SiO_2 , який осідає на стінках ампули і, частково, на матеріалі шихти у вигляді так званої «білої сажі» [7]. Враховуючи можливість її потрапляння у розплав та згодом у кристал, нами проведено експеримент по масивному ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) введенні такого стороннього компонента у розплав CdTe. Наважка дрібнодисперсного SiO_2 , отриманого шляхом термообробки очищеної за стандартною методикою кварцової ампули оптичної градації, попередньо була введена в нижню частину графітованої ампули з елементарними компонентами.

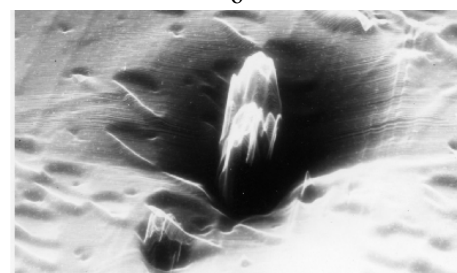
Мікроструктурні дослідження виявили збільшення вмісту ДС у верхній частині злитка, що проявлялось як на незорієнтованій хімічно полірованій поверхні зразка, так і після дії селективного травника Інденбаум на поверхні (111) Cd. Рис. 1, а ілюструє формування б-променевих розеток дислокацій (дрібні ямки) навколо аморфних вкраплень на основі SiO_2 . Генерування дислокацій в околі більших за розміром вкраплень свідчить про наявність механічних напруг внаслідок як некогерентності ґраток матриці і вкраплення, так і через різницю їх коефіцієнтів термічного розширення. Дослідження також привели до висновку, що існує певний критичний розмір цих вкраплень, перевищення якого викликає витискання дислокаційних петель у формі розеток.



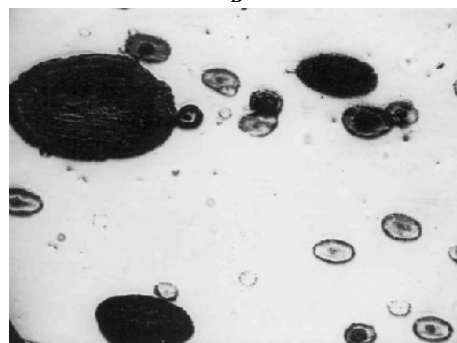
а



б



в



г

Рис. 1. (а) – Виявлені травником Інденбаум [6] на поверхні (111Cd) розетки дислокацій навколо аморфних вкраплень на основі SiO_2 ; (б) – цифрова карта розподілу Силіцію (маркування білим кольором) в околі аморфного вкраплення, виявленого на поверхні зразка після іонної очистки на CAMSKAN-4DV; (в) – 3-вимірне зображення сторонньої фази у ядрі дислокаційної ямки травлення травником Іну [5] поверхні (110); (г) – декоровані адсорбованим сріблом електрично неоднорідні ділянки навколо вкраплень сторонньої фази у кристалі CdTe (поверхня незорієнтована).

Електронно-мікроскопічні дослідження на SAMSKAN-4DV дозволили оцінити розміри мікрофаз на основі SiO_2 , розпорощених у кристалі. На Рис.1, б показано розподіл Силіцій-умісної фази в полі сканування поверхні кристалу у характеристичному випромінюванні Силіцію (маркування білим кольором). Електронно-зондове сканування поверхні зразка дозволило зафіксувати дрібні фази розміром близько 0,1 - 0,3 мкм та їх масивне скупчення неправильної форми. За даними МРСА, оболонка великого вкраплення, крім Силіцію, збагачена неконтрольованою домішкою Алюмінію та значним надвишком телуру у порівнянні з кадмієм. Механізм утворення цієї мікрофази можна уявити так. Після захоплення фронтом кристалізації масивного скупчення порошків SiO_2 у процесі подальшого охолодження воно стало центром осадження атомів телуру, які з'являлись внаслідок ретроградної природи розчинності цього компонента кристала. Упродовж тривалого в часі процесу охолодження локалізований на SiO_2 -вмісному вкрапленні телур перебував у рідкій фазі, виконуючи при цьому роль гетера для мігруючих неконтрольованих домішок. Очевидно, захоплений вкрапленням алюміній хімічно провзаємодіяв із SiO_2 з утворенням більш стійкого оксиду та утворюючи «шкірку» із Al_2O_3 .

Поодинокі мікрофази SiO_2 можуть стати стопорами для дислокацій, що ілюструє рис. 1, в. На ньому наведено растрове зображення в Оже-електронних променях виходу дислокації на площину (110).

У центрі сочевицеподібної дислокаційної ямки травлення (після дії селективного травника Іну [5]) виявлено Силіцій-умісне аморфне вкраплення з низькою електропровідністю.

У роботі розроблено метод декорування вкраплень на основі SiO_2 шляхом витримки контрольного зразка у водному розчині AgNO_3 , у якому вміст іонів срібла тотожний вмісту у травнику EAg_2 . Рис. 1, г показує результат адсорбції іонів срібла та їх відновлення в околі таких гетерогенних вкраплень, у центрі яких помітне некогерентне ядро. Зображення ілюструє різномасштабність областей просторової електричної неоднорідності кристалу залежно від розмірів сторонньої фази. Очевидно, присутність вкраплень такої природи може створювати бар'єри та пастки для носіїв струму і

викликати нестабільність електричних параметрів.

Достатньо об'ємні скупчення вкраплень SiO_2 з розмірами, що перевищують критичні, можуть спричиняти формування порожнистих об'ємних дефектів – тетраедричних пустот або пор – під час росту кристала. На рис. 2, а показано електронно-растрове зображення двох сусідніх пор у кристалі CdZnTe, виявлені після іонної очистки поверхні зразка. Стрілкою вказано положення захопленої всередині пори мікрофази, домінуючим елементом якої є Силіцій. Зображення структури цієї мікрофази – сферичні утворення – в більшому масштабі (рис.2, б) дає чіткі підстави ідентифікувати її як скупчення SiO_2 .

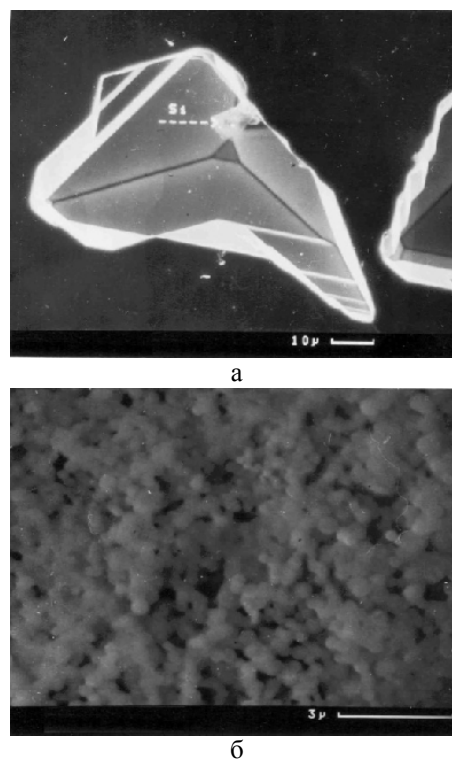


Рис.2. Скупчення мікрофаз SiO_2 у порі, виявлене після іонного травлення кристала CdZnTe.

3.2. Вкраплення вуглецю у кристалах Cd(Zn)Te

Важливим недоліком кварцу як матеріалу контейнера для вирощування Cd(Zn)Te із розплаву залишається його хімічна природа, оскільки оксид кислотного характеру SiO_2 активно реагує з оксидами кадмію та цинку основної й амфотерної природи, відповідно, які частково присутні на поверхні вихідних матеріалів. Тому з метою уникнення контакту розплаву напівпровідника зі стінками кварцової ампули, як правило, на внутрішню поверхню останньої наносять плівку

піролітично осадженого вуглецю. Роль цієї плівки також хімічна – вуглець виступає відновником по відношенню до оксидів кадмію та цинку. Проте у цьому випадку створюються умови для неконтрольованого контакту вуглецю та оксидів металу з утворенням газоподібних продуктів окиснення CO чи CO₂, які теж можуть захоплюватись фронтом кристалізації (рис. 3). Залежно від умов охолодження таке газове вкраплення може бути центром осадження надлишкового телуру, що часом виявляється при спостереженні зразка у інфрачервоному випромінюванні.

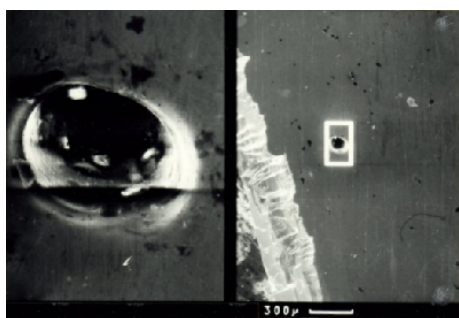


Рис. 3. Газове вкраплення CO або CO₂ (пора) у кристали CdTe.

У разі низької адгезії піролітичного графіту до стінок кварцової ампули пластівці графіту можуть відлущуватися, потрапляти у кристал і створювати часом значні за розмірами характерні ДС неправильної геометричної форми. Напруження, що виникають в околі вкраплень вуглецю внаслідок неузгодженості параметра ґратки з параметрами матриці, можуть релаксувати шляхом утворення дислокаційної петлі (рис. 4). У результаті непрозорий у інфрачервоному діапазоні при скануванні в інфрачервоному мікроскопі такий дефект має форму шестикутника зі згладженими вершинами.

Елементний аналіз гексагонального дефекту в точці 1 (на рис. 4 позначено Т1) дав наступні значення вмісту компонентів: Cd - 12,58; Te - 61,61; S - 0,15; P - 0,47; K - 0,92; Cl - 0,46; Zn - 0,51; Si - 2,06; Al - 0,59; Na - 1,43; C - 19,16 ат. %. Очевидно, гетерогенне включення стало центром преципітації мігруючого по кристалу надлишкового телуру з утворенням мікрофази на його основі. Рідкофазний телур виконував функцію гетера по відношенню до інших фонових домішок аж до температури його тверднення в околі 680 К.



а



б

Рис. 4. Дислокаційна петля на ділянці кристалу із плівками піролітичного вуглецю та включенням на основі кремнію: (а) - топограма поверхні у відбитих та (б) - поглинених електронах.

Для усунення контакту розплаву кадмій телуриду зі кварцом у роботі вирошено кілька кристалів CdTe та CdZnTe у графітових контейнерах, виготовлених зі спектрально чистого графіту й очищеного хімічним способом за стандартною для кварцових ампул методикою. Мікроструктурні й електронно-зондові дослідження ДС таких кристалів привели до висновку, що заміна кварцового контейнера на графітовий не усуває проблему потрапляння сторонньої фази в кристал, а змінюється лише природа гетерогенних вкраплень. Очевидно, розплав кадмій телуриду здатний вилучати з поверхні графіту дрібні часточки матеріалу, що стає причиною неконтрольованого легування ними кристала.

На рис. 5 зображено тетраедричний дефект пакування, утворений шляхом відтиснення дрібно-дисперсних вкраплень вуглецю (чорні шматочки матеріалу графітового контейнера) площинами кристала CdTe, що ростуть у напрямку <111>. Домінуючим матеріалом цього тетраедричного дефекту виявився телур, який, мігруючи при охолодженні кристалу внаслідок ретроградного розпаду його твердого розчину, осідає на

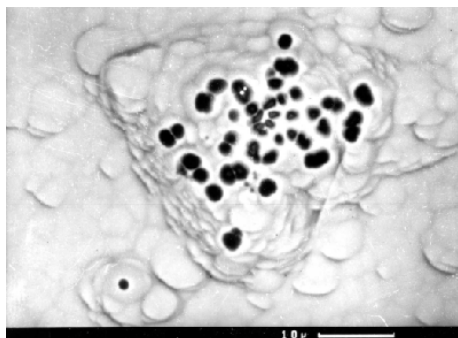
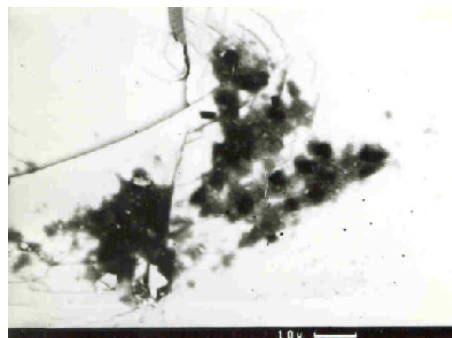


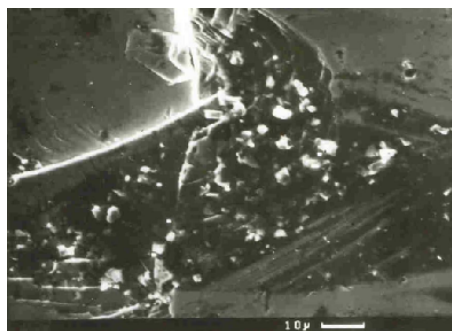
Рис. 5. Вкраплення вуглецю у тетраедричному дефекті пакування в кристалі CdTe (топограма поверхні, отримана у відбитих електронах після іонного травлення зразка).

таких дефектах структури. Лускоподібна форма телуридових вкраплень свідчить про спонтанний характер кристалізації цього рідкофазного аж до ~ 670 К „наповнювача” такої деформованої частини кристалу.

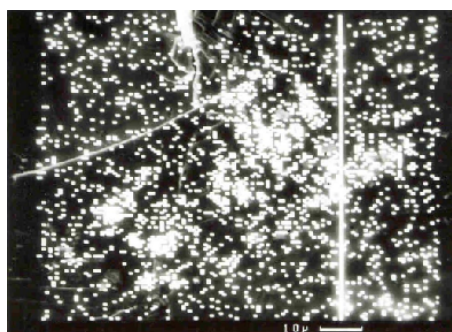
Отримані дані приводять до висновку про негативну роль (погіршення структурної досконалості кристалу) неконтрольованих технологічних домішок як вуглецю, так і диоксиду кремнію. Проте варто вказати і на позитивну – гетеруючу – роль графіту по відношенню до можливих фонових домішок у ростовій ампулі. Так, на рис. 6 зображено скол із верхньої частини злитка, вирощеного у графітовому контейнері, в розплаві якого містилась легуюча домішка Титану. При дослідженні елементного складу поверхні сколу методом МРСА крім титану (рис. 6, а) виявлено скупчення неконтрольованої домішки вуглецю (рис. 6, б). Указані зображення отримано в характеристичному випромінюванні титану і вуглецю, відповідно. Використання методики електронно-зондових досліджень “digimap” або „цифрова карта” показало як неоднорідність розподілу титану, так і концентрування його в місцях скупчень мікрофаз графіту (рис. 6, в). Аналіз елементного складу проводився з кроком від 1 до 5 мкм. Як видно з рис. 6, місця найбільшої концентрації титану (білі ділянки на карті розподілу титану) відповідають саме ділянкам, збагаченим вуглецем. Така неоднорідність розподілу титану в зразку ілюструє відому для графіту здатність адсорбувати d-елементи на своїй високорозвиненій поверхні. За методикою МРСА на поверхні графіту встановлена також присутність фонових домішок Mg, Si, Cl.



а



б



в

Рис. 6. Топограми розподілу легуючої домішки титану (а) та неконтрольованої домішки графіту (б) в кристалі CdTe, вирощеному у графітовому контейнері, за даними електронно-зондового аналізу (при скануванні поверхні зразка в характеристичному випромінюванні титану та вуглецю); цифрова карта розподілу титану (в).

4. Висновки

Проведений мікроструктурний та електронно-зондовий аналіз показав, що у випадку контакту розплаву телуридів кадмію і цинку з кварцом чи графітом може відбуватися кілька паралельних процесів, що мають хімічну (окислення-відновлення) та динамічну (переміщення атомів в просторі) складову. Захоплені фронтом кристалізації мікрофаз силіцій оксиду з кварцової ампули чи вуглецю з графітового контейнера або піролітичного покриття виступають концентраторами напруг у кристалі, пастками для руху дислокацій та центрами осадження мігруючого по кристалу

телуру, який може виконувати роль гетера фонових чи легуючих домішок.

Перелік літератури

1. Kulkarni Gururaj Anand. Defects in cadmium zinc telluride (CdZnTe) – A Review. I.J.E.M.S., Vol.4 (2) 2013: 113-120.
2. Arun Kumar Garg, Meenakshi Srivastava, R.C. Narula, R.K. Bagai, Vikram Kumar. Improvement in crystalline quality of Cd_{1-x}Zn_xTe (x = 4%) crystals grown in graphite crucible / J. of Crys. Growth, 260 (2004) 148–158.
3. Katty, P. Dusserre, R. Triboulet, T. Duffar. Surface tension of II–VI compounds and contact angle on glassy carbon. J. Cryst. Growth. Volume 118, Issues 3–4, 1 April 1992, Pages 470–472.
4. CdTe and Related Compounds: Physics, Defects, Hetero- and Nano-structure, Crystal Growth, Surfaces and Applications. Book. (Editors – R. Triboulet, P. Siffert). 2010.
5. M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi. Etch Pits and Polarity in CdTe Crystals // J. Appl. Phys. 34 (1962) 2578-2582.
6. Инденбаум Г.В., Бароненкова Р.П., Бойных Н.М. Травление дислокаций в монокристаллах CdTe // Физ. хим. обраб. материал. 1971. № 2. С. 91-96.
7. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия – 1982 - 312 с.

Summary

Shcherbak L.P., Zaharuk Z.I., Kopach O.V, Fochuk P.M.

DEFECTS IN Cd(Zn)Te CRYSTALS, GROWN FROM THE MELT

The chemical aspects of microphases implementation of quartz and graphite containers' material during synthesis and growth of CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe and products of their interaction with semiconductors' components are described. It is shown that in the melt homogenization and cooling processes of the obtained materials can be several parallel processes that have chemical and dynamic constituents.

Keywords: cadmium telluride, structure defects, microanalysis, selective etching.