

УДК 539.383 : 548.24

І.О. Рудий, І.В. Курило*, І.Є. Лопатинський, І.С. Вірт, М.С. Фружинський**

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра загальної фізики,

*кафедра напівпровідникової електроніки,

**Дрогобицький державний педагогічний університет ім. І.Я. Франка,

кафедра експериментальної фізики

ДВІЙНИКУВАННЯ У ПЛІВКАХ CdHgTe

© Рудий І.О., Курило І.В., Лопатинський І.Є., Вірт І.С., Фружинський М.С., 2002

I.O. Rudyj, I.V. Kurilo, I.Ye. Lopatynskii, I.S. Virt, M.S. Frugynskii

TWINNING IN FILMS CdHgTe

© Rudyj I.O., Kurilo I.V., Lopatynskii I.Ye., Virt I.S., Frugynskii M.S., 2002

Методом імпульсного лазерного осадження отримано плівки CdHgTe на різних підкладках. Методами електроннографії та трансмісійної електронної мікроскопії досліджували початкові стадії росту плівок. Проаналізовані можливі причини двійникування в плівках та запропоновані методи уникнення двійникування на початкових стадіях формування плівок.

The films of CdHgTe on alternative substrates were grown by a pulsed laser deposition technique. Study of initial stages of CdHgTe films by electron-diffraction investigation and transmission electron microscopy was carried out. It is analysed the causes of the twinning effect in thin films CdHgTe. The methods of reducing the defect densities of initial stages of nucleation films were developed.

Вступ. Неабиякий інтерес на цей час викликає отримання епітаксійних плівок на основі сполук II–VI з невеликою кількістю структурних дефектів, зокрема двійників. Двійники, як відомо, впливають на різні фізичні властивості матеріалів, наприклад на час життя неосновних носіїв заряду, розсіювання носіїв заряду.

Відомо, що до двійникування дуже схильні об'ємні кристали бінарної сполуки – CdTe. Це прямо зв'язано з низьким значенням енергії дефекту пакування γ . Згідно з [1] γ (CdTe) ≈ 10 мДж/м², що майже в десять разів менше відповідного значення в ковалентних напівпровідниках (Si, Ge). Мікродвійники, дефекти пакування та дислокаційні сітки є типовими дефектами структури в плівках CdTe (111), вирощених на підкладках GaAs (001) і CdTe (111). Густота двійників у плівкових конденсатах у 10⁵ разів більша, ніж в об'ємних кристалах [2, 3].

Механізм інтенсивного двійникування в плівках CdTe досліджували в багатьох роботах [4–9], але до цього часу він до кінця не вияснений. Для оцінки ймовірності двійникування в епітаксійних плівках напівпровідникових матеріалів зі структурою сфалериту Деверітц розрахував енергії утворення зародка в нормальній і двійниковій орієнтаціях. Установлено, що ймовірність двійникування зростає в такій послідовності: ZnS–ZnSe; CdS–CdSe–ZnTe–CdTe ([10]).

Дослідженнями методом трансмісійної електронної мікроскопії плівок CdTe (111), отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) на підкладках GaAs (001), автори [2, 3] виявили кореляцію між густотами розподілу двійників та дислокацій. Густота дислокацій зростає зі зростанням густоти мікродвійників. Установлено, що густота дефектів у плівках збільшується зі зниженням температури епітаксії. Слід зазначити, що аналогічні явища автори спостерігали і в гомоепітаксійних плівках CdTe. Це свідчить про те, що утворення дислокацій не є наслідком напружень гетероструктур, які виникають між плівкою та підкладкою, а зв'язано з процесами двійникування на поверхні підкладки. Очевидно, що на сингулярній поверхні GaAs (001) на стадії зародження плівки CdTe (111) відбувається інтенсивне двійникування внаслідок однакової ймовірності утворення зародків, які повернені один відносно іншого на 180° навколо осі, перпендикулярної до поверхні росту [2]. Якщо в умовах епітаксії створити на поверхні підкладки регулярну систему еквіенергетичних центрів зародкування, які виключають неоднозначність орієнтації зародкування, то можна уникнути інтенсивного двійникування в плівках CdTe (111). Розорієнтація поверхні росту від сингулярної приводить до зменшення відстані між сходинками, а отже, і до зменшення кількості мікродвійників у плівці. Досліджуючи ріст плівок CdTe на підкладках GaAs (001) методомМПЕ, автори [3] пропонують використовувати віцинальні поверхні, наприклад GaAs (013). У роботі [11], в якій досліджується гомоепітаксія CdTe методом сублімації на підкладках CdTe (111), теж виявлена можливість зменшення густоти двійників у плівках, якщо використовувати віцинальні поверхні.

На цей час існує досить обмежена інформація про двійникування в плівках HgTe та CdHgTe, отриманих різними епітаксійними методами. Тому метою цієї роботи було з'ясування причини двійникування в плівках CdHgTe, отриманих методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО) на різноманітних підкладках. Такі дослідження допоможуть зрозуміти механізми двійникування в плівках CdHgTe та запропонувати способи уникнення цього явища на початкових стадіях зародкування плівок.

Експеримент. Тонкі плівки CdHgTe отримували методом ІЛО [12–14]. Для розпалення мішеней використовували імпульсні лазери: YAG : Nd³⁺ ($\lambda = 1,06$ мкм, тривалість імпульсу $\Delta t = 40$ нс, частота повторення імпульсу $f = 0,25$ с⁻¹); ексимерний лазер XeCl ($\lambda = 0,308$ мкм, $\Delta t = 20$ нс, $f = 5$ с⁻¹). Густина потужності лазерного випромінювання q на мішенях становила $1 \times 10^6 \dots 1 \times 10^7$ і $1 \times 10^6 \dots 1 \times 10^8$ Вт/см² для YAG : Nd³⁺ та XeCl – лазерів. Мішенями були монокристалні пластини Cd_xHg_{1-x}Te ($x = 0,1 \dots 0,4$) *p*- та *n*-типів провідності. Як підкладки використовували монокристалні Al₂O₃ (0001), GaAs (111), свіжі сколи лужно-галоїдних кристалів KCl та NaCl (001), а також підкладки з монокристалних CdTe (110) та CdTe (111). Структуру плівок досліджували за допомогою методу дифракції електронів високих енергій на проходження та на відбиття. Електронограми отримували на електронографі ЕГ–100А, прискорююча напруга в межах 80–100 кВ. Для отримання інформації про дефекти кристалічної ґратки в тонких плівках застосовували метод трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (мікроскоп ЭМВ–100 АК).

Результати та обговорення. Електронографічними дослідженнями встановлено, що в конденсованих шарах CdHgTe є велика кількість мікродвійників та дефектів пакування, які утворюються вже на початкових стадіях росту конденсатів. Двійникування може бути спричинене одночасною присутністю на поверхні підкладки зародків із чотирма різними

азимутальними орієнтаціями [7, 8]. На електронограмі (рис. 1), крім основних рефлексів від кубічної фази, спостерігали додаткові рефлекси, які розміщені на дебаєвих кільцях (111) та (220). Вони займають закономірні позиції щодо основних рефлексів і це може свідчити про наявність інших орієнтацій кубічної фази кристалітів. Аналіз електронно-мікроскопічних фотографій плівок CdHgTe (рис. 2), знятих від тих самих ділянок плівки, що й електронограми, свідчить, що джерелом цих додаткових рефлексів можуть бути кристаліти шестикутної форми. Такі кристаліти можна розглядати як мультикристали, які є зростками послідовно здвійникованих кристалітів кубічної модифікації тетраедричної форми. Наявність множинного двійниковання найвірогідніше пов'язана з високими швидкостями конденсації, властивими методу ЛЮ і порівняно низькими температурами підкладки, внаслідок чого зародки не є достатньо рухливими і не здатні переорієнтуватися до стадії суцільної плівки. Природу багаторазово здвійникованих кристалітів пов'язують з умовами зародкування конденсованої фази, а саме зі слабким міжфазним зв'язком на межі конденсат/підкладка. За незначної міжфазної взаємодії зародки-кристаліти повинні проявляти такі самі властивості, як у разі конденсації у вільному просторі. Найбільш оптимальною є форма, близька до сферичної з ограненими поверхнями низької енергії, тобто поверхнями $\{111\}$ у випадку гранецентрованої ґратки. Цю умову якраз і задовольняють багаторазово здвійниковані кристаліти у випадку низької енергії двійникових меж [15]. В умовах термічного випаровування утворюються молекули Te_2 , які потрапляють на поверхню підкладки та які можуть брати участь у одному з двох процесів: дисоціації молекул і кристалізації досконалої плівки CdHgTe або кристалізації телуру у вигляді самостійної фази, коли дисоціація не встигає відбутися. В останньому разі утворення фази телуру на поверхні порушує ріст плівки і спричиняє лавинне розмноження дефектів. Одним із надійних способів полегшення дисоціації молекул телуру є використання підкладок із несингулярними орієнтаціями. Автори [3] експериментально підтвердили, що зі збільшенням концентрації надстехіометричного телуру збільшується густина дефектів у плівках HgTe та CdHgTe.

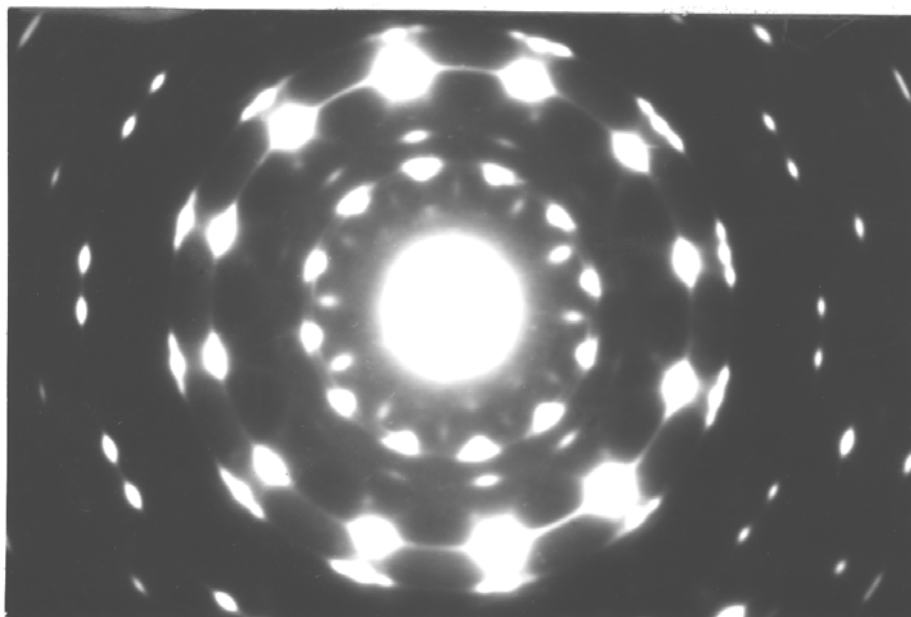


Рис. 1. Електронограма плівки $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$, осадженої методом ІЛО на підкладці KCl

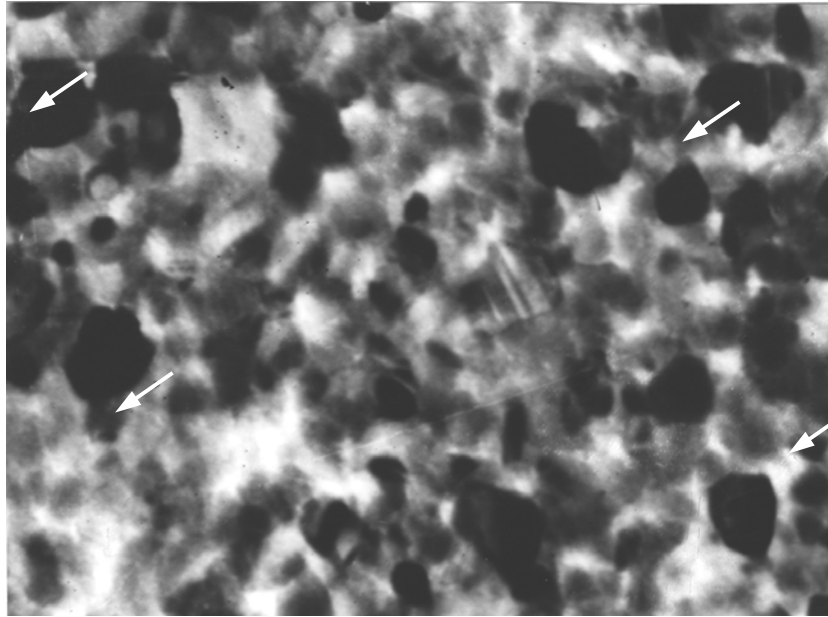


Рис. 2. Електронно-мікроскопічна фотографія плівки $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ (стрілками позначені кристаліти шестикутної форми, $\times 156\,000$)

У роботі [16] наведені результати мас-спектрометричного дослідження випаровування CdTe, HgTe та $Cd_{0.3}Hg_{0.7}Te$ за дії лазерного опромінення. Отримані результати порівнювали з результатами досліджень процесу випаровування в умовах нагрівання. В умовах термічного випаровування утворюються молекули Te_2 та атоми Cd (Hg). У разі випаровування HgTe та CdHgTe спостерігали не конгруентний процес. Процес випаровування в умовах дії лазера відбувається конгруентно і при цьому утворюються атоми Hg, Cd та Te. Отримані результати дають змогу розглядати цей процес як перспективний для осадження тонких плівок.

У випадку ІЛО CdHgTe дисоціація молекул Te_2 не відбувається, але дефекти в плівках виникають. На нашу думку, одночасно з кристалохімічними реакціями утворення сполук II–VI на поверхні росту може відбуватися ревіпаровування одного з компонентів. Наявність надстехіометричного елементарного телуру на поверхні підкладки може бути однією з імовірних причин утворення мікродвійників та дефектів пакування. При дослідженні початкових стадій зародження плівок HgTe на підкладках CdTe, які вирощували методом (ІЗО ПФЕ), методом Оже-спектроскопії ми виявили відхилення від стехіометрії на поверхні підкладки – збіднення за кадмієм у межах 2,5–3,5 %. Ці результати підтверджують факт порушення стехіометрії на межі поділу підкладка/плівка. Проведені експерименти з дослідження можливого відхилення від стехіометрії на початкових стадіях росту плівок CdHgTe на підкладках Si (100) при застосуванні методу ІЛО [17]. На поверхні підкладок, підготовлених для росту за звичайною методикою (хіміко-механічне полірування, прогрівання та іонна очистка поверхні), за допомогою рентгенівського мікроаналізу таке відхилення також було виявлено. Для уникнення такого відхилення пропонуємо наносити на підкладку тонкі шари кадмію, які би компенсували нестехіометрію на початкових фазах росту плівок CdHgTe і запобігали б утворенню на поверхні підкладки непрореагованого елементарного телуру. Можна очікувати, що нанесення надтонких шарів Cd, яке можливе в умовах ІЛО,

буде компенсувати нестехіометрію на початкових стадіях росту, запобігати утворенню на поверхні непрореагованого телуру та покращувати азимутальну орієнтацію кристалітів, що і буде темою окремого дослідження. Слід зазначити, що саме метод ЛЮ дає змогу отримувати надтонкі шари випаровуваного матеріалу. Наприклад, використання неодимового лазера YAG : Nd³⁺ забезпечує отримання плівок завтовшки 3 нм за один імпульс, а за допомогою лазера ХеСІ – 0,3 нм за один імпульс. Відомо, що нанесення надтонких шарів металів завтовшки 1–3 нм на орієнтуючих та неорієнтуючих підкладках стимулює ріст плівок на початкових та наступних стадіях росту плівок II–VI [18]. Стимулювання полягає в зниженні температур епітаксії, покращенні структури, умов коалесценції, азимутальної орієнтації кристалітів 2D та 3D та швидкого переходу від тривимірного острівкового до двовимірного пошарового росту. Враховуючи здатність до двійникування сполук II–VI у послідовності, наведеній у [10], пропонуємо для створення буферних шарів на альтернативні підкладки GaAs, Si, Al₂O₃ та інші наносити шари, із меншою схильністю до двійникування, наприклад ZnTe, а потім шар CdTe, і вже насамкінець – власне плівки CdHgTe. Використовуючи, наприклад, підкладковий матеріал GaAs для нарощування буферного шару, потрібно брати поверхню, відхилену на кут коло 19° від площини GaAs (001), тобто площину (013). Таким способом можна отримати буферні шари з мінімальною густиною дефектів морфології та придатних у подальшому для осадження плівок CdHgTe з незначною кількістю двійників.

Явище інтенсивного двійникування спостерігали і в гомоепітаксійних плівках CdTe [11]. Це свідчить про те, що двійникування не є наслідком напружень, які виникають між плівкою та підкладкою, як це вважали донедавна, а зв'язане з процесами на поверхні підкладки на початкових стадіях росту плівки.

Висновки. Механізм утворення двійників на початковій фазі зародження та подальшого росту плівок CdHgTe є досить складним і до кінця не вивченим. Методами електронографії та трансмісійної електронної мікроскопії встановлено деякі з причин двійникування в плівках CdHgTe, отриманих методом ЛЮ. Виявлено, що механізм утворення двійників подібний до механізму утворення двійників у плівках CdTe. Незважаючи на конгруентне випаровування в умовах лазерної дії на мішень CdHgTe, на підкладці або в безпосередній близькості коло неї може проявлятися відхилення від стехіометрії. Це відхилення може бути однією з причин утворення при рості плівки двійників та дефектів пакування.

Запропоновано методіку попереднього нанесення кадмію для компенсації нестехіометрії на початкових фазах росту плівок. Ця методіка дозволила зменшити густину двійників в умовах осадження плівок на різних підкладках. Також пропонуємо при епітаксії плівок CdHgTe наносити буферні шари з матеріалу на основі сполук II–VI, які менш схильні до двійникування ніж CdTe, наприклад ZnTe або ZnSe.

Для повного розуміння процесів, які відбуваються на поверхні підкладок в умовах ЛЮ, CdHgTe, необхідно провести дослідження росту плівок HgTe та залучити метод Оже-спектроскопії для дослідження елементного складу плівки на початковій стадії росту.

1. Кокейн Д., Лу Г., Сикорский А. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1987. – 51. – С. 722–727.

2. Дворецкий С.А., Бударных В.Н., Гутаковский А.К. и др. // Докл. АН СССР. – 1989. – 304. – С. 604–606.

3. Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Варавин В.С. и др. // *Физ. и техн. полупроводников.* – 2000. – **35**. – С. 1092–1101.
4. Руми М.А., Новик Ф.Т., Зимкина Т.М. // *Кристаллография.* – 1962. – **7**. – С. 873–877.
5. Семилетов С.А. // *Кристаллография.* – 1956. – **1**. – С. 306–310.
6. Палатник Л.С., Бойко Б.Т., Сорокин В.К., Виноградов В.Е. // *Изв. АН ССС. Неорган. материалы.* – 1971. – **7**. – С. 1132–1135.
7. Палатник Л.С., Бойко Б.Т., Сорокин В.К. и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1971. – **7**. – С. 1960–1965.
8. Потыкевич И.В., Завалин И.В., Филиппова А.Н. и др. // *Физ. электроника.* – 1974. – **8**. – С. 50–52.
9. Панчеха П.А., Алавердова О.Г., Гнидаш В.И. // *Укр. физ. журн.* 2000. **45**. С. 75–80
10. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. *Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$.* – Л., 1978.
11. Yasushi Yoshioka, Kazuhiro Shimizu, Katsuhiko Takagaki, Masanobu Kasuga // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – **217**. – P. 102–108.
12. Virt I., Kuzma M., Wisz G., Rudyj I., Fruginskii M., Kurilo I., Lopatynskii I. // *Mol. Phys. Reports.* – 1999. – **23**. – P. 206–209.
13. Rudyi I.O., Kurilo I.V., Frugynskij M.S., Kuzma M., Zawislak J., Virt I.S. // *Appl. Surface Sci.* – 2000. – **154–155**. – P. 206–210.
14. Virt I.S., Bester M., Dumanski L., Kuzma M., Rudyi I.O., Frugynskiy M.S., Kurilo I.V. // *Appl. Surface Sci.* – 2001. – **177**. – P. 201–206.
15. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. *Структурные превращения в ионных пленках.* – М., 1988.
16. Cheung J.T. // *Laser-controlled Chem. Process. Surfaces. Symp., Boston, Mass, 14–16 Nov., 1983. NewYork e.a.* – P. 301–309.
17. Kuzma M., Sheregii E., Wisz G., Gorbach T.Ya., Smertenko P.S., Ciach R., Rakowska A. // *Mol. Phys. Rep.* – 1999. – **23**. – P. 157–161.
18. Бертулис К.П., Ясунис В.В. // *Литовский физ. сб.* – 1981. – **XXI**. – С. 81.