

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПЛІВОК II–VI, ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

І.О. Рудий^а, І.Є. Лопатинський^а, М.С. Фружинський^а, І.В. Курило^а, Р.Я. Юречко^а,
І.С. Вірт^б

^а Національний університет “Львівська політехніка”

вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

^б Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

вул. І. Франка 24, 82100, Дрогобич, Україна

(Отримано 23 грудня 2009 р.)

Методом електронографії досліджено початкові стадії нарощування плівок HgCdTe на підкладках Al₂O₃, GaAs, CdTe та KCl. Плівки отримували методами імпульсного лазерного осадження та ізоПФЕ. На початкових стадіях росту спостерігали перехід від аморфної структури до текстурованої полікристалічної, аж до появи структури мозаїчного монокристалу. Розраховано критичні розміри кристалічних зерен напівпровідникових сполук II–VI, подальше зменшення яких приводить до переходу з кристалічного стану в аморфний. Значення критичних розмірів зерен узгоджуються з розмірами зерен неупорядкованої (аморфної) фази, яка виникає на початковій стадії росту епітаксійних плівок HgCdTe на різних підкладках.

Ключові слова: структура, дислокації невідповідності, дисперсність, аморфний стан

PACS: 68.55.Jk; 61.14.Hg; 81.15.Fg; 81.15.Kk

УДК: 548.51

Вступ

Відомо, що основні чинники, які впливають на структуру та морфологію плівок II–VI – стан поверхні підкладок перед нарощуванням та умови зародкування і росту перших моношарів. Експериментальні дослідження процесів росту плівок CdTe на підкладках GaAs [1] показали, що за низьких температур підкладки (нижчих 297 °С) ріст починається з появи на картині дифракції електронів сильного дифузного фону. При цьому рефлекси та лінії Кікучі від підкладки зникають. Відповідно до існуючих уявлень, на початковій стадії епітаксії наростаючий суцільний шар псевдоморфний. Розрахунки [2], показали, що на початковій стадії гетероепітаксії систем із великим параметром невідповідності кристалічних решіток (10 % і більше) утворення неупорядкованої фази може виявитися енергетично вигіднішим ніж ріст кристалічної фази.

Енергія пружних спотворень квадратично залежить від параметра невідповідності спряжуваних кристалічних решіток і у разі збільшення цього параметра значно зростає. Тоді стає правомірним запитання: чи можливий для систем із порівняно великим параметром невідповідності такий стан шару, який росте, енергія якого менша, ніж енергія псевдоморфного, або частково пластично релаксованого шару. Автори [2] визначили умови, за яких замість очікуваної епітаксії можливе утворення енергетично вигіднішої аморфної фази. Із розгляду була вилучена ситуація, коли аморфна фаза утворюється внаслідок кінетичних обмежень руху частинок, які формують

плівку (наприклад, низькі температури росту) [3]. У цьому відношенні мало досліджено плівки твердих розчинів Hg_{1-x}Cd_xTe.

Мета цієї праці – дослідження початкових стадій росту та формування структури плівок HgCdTe, отриманих методом імпульсного лазерного осадження та парофазної епітаксії в ізотермічних умовах.

І. Експеримент

Епітаксійні плівки (ЕП) HgCdTe змінного складу x вирощували методом ізотермічної парофазної епітаксії (ізоПФЕ). Як підкладки використовували пластини високоомного p –CdTe орієнтації $\{111\}$ і $\{110\}$. Джерелом слугували кристали HgTe або HgCdTe у вигляді подрібненого порошку або пластинок. ЕП вирощували за температури $T = 550 - 600$ °С.

Тонкі плівки HgCdTe отримували також методом ІЛО [4]. Для розпилення мішеней використовували імпульсні лазери: YAG: Nd³⁺ ($\lambda = 1,06$ мкм, тривалість імпульсу $\Delta t = 40$ нс, частота повторення імпульсу $f = 0,25$ с⁻¹); ексімерний лазер XeCl ($\lambda = 0,308$ мкм, $\Delta t = 20$ нс, $f = 5$ с⁻¹). Мішенями були монокристалічні пластини HgCdTe ($x = 0, 1 - 0, 4$) p - та n -типів провідності, а також монокристалічний HgTe. Як підкладки використовували монокристалічні Al₂O₃ (0001), GaAs (111), CdTe (110) та CdTe (111), свіжі відколи кристалів KCl та NaCl (001).

Структуру ЕП на початкових стадіях росту досліджували за допомогою методу дифракції електронів високих енергій на проходження (ДЕВЕ) та на від-

биття (ДЕВЕВ). Електронограми отримували з використанням електронографа ЕГ–100А в інтервалі присквидшувальних напруг 80–100 кВ.

II. Результати та обговорення

Досліджено початкові стадії росту ЕП HgCdTe, вирощені методом ІЛО на підкладках KCl, GaAs та Al₂O₃ за температури підкладки 200 °С [4]. Виявлено, що структура плівок на початковій стадії росту невпорядкована (аморфна), розміри кристалітів 2–3 нм. Середній розмір кристалітів, які формують плівку на початкових стадіях росту, розраховували на основі розширення дифракційних максимумів.

Зі збільшенням товщини конденсату невпорядкована структура зникає і з'являється полікристалічна фаза з невеликими залишками аморфної (рис. 1). Подальше збільшення товщини спричиняє появу текстурованої полікристалічної фази, а згодом появу структури мозаїчного монокристала. Остаточні розміри кристалітів ЕП становлять 100–300 нм.

На відміну від ЕП, отриманих методом ІЛО, ЕП HgCdTe, отримані методом ізоПФЕ на підкладках CdTe за $T_n = 600$ °С, на початкових етапах росту мають полікристалічну структуру (рис. 2). Аналіз електронограм від полікристала (рис. 2, а) показав, що експериментальні міжплощинні віддалі та інтенсив-

ності близькі до табличних для фази Cd-Hg. Тобто, на найбільш ранніх стадіях росту на поверхні підкладки утворюється проміжна метастабільна фаза Cd-Hg. Через короткий проміжок часу вона зникає і далі ріст відбувається у вигляді дрібнодисперсної полікристалічної фази HgTe, яка і формує перехідний шар. У цьому методі вирощування ЕП як джерело можна використовувати монокристалічний HgTe або HgCdTe. Варто зазначити, що для сполук II–VI характерним є інкогруентне випаровування під час термічного нагрівання.

Розраховано значення напружень, спричинених невідповідністю параметрів решіток, а також термічних коефіцієнтів лінійного розширення компонентів структур HgCdTe/Si (1), HgCdTe/GaAs (2), HgCdTe ($x = 0$)/CdTe (3) та HgCdTe/KCl (4).

Параметр невідповідності гетеропар становить 20,02 (1), 13,48 (2), 0,32 (3) та 2,7 % (4). Оцінені нами значення критичних товщин епітаксійних плівок, нижче від яких відбувається їх псевдоморфне наростання, становлять 1,40 (1), 1,98 (2), 3600 (3) та 20,0 Å (4). Тобто для перших двох гетеропар дислокації невідповідності починаються практично відразу біля підкладки. Такі дислокації створюють високу щільність обірваних (ненасичених) зв'язків. Обчислена поверхнева щільність таких зв'язків $\Delta N_s = N_{s1} - N_{s2}$, де N_{s1} і N_{s2} – поверхневі щільності зв'язків контактуючих матеріалів:

$$\Delta N_s(100) = 4,00 \times 10^{14}, \Delta N_s(110) = 2,82 \times 10^{14}, \Delta N_s(111) = 2,31 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} (1);$$

$$\Delta N_s(100) = 2,96 \times 10^{14}, \Delta N_s(110) = 2,09 \times 10^{14}, \Delta N_s(111) = 1,71 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} (2);$$

$$\Delta N_s(100) = 6,20 \times 10^{12}, \Delta N_s(110) = 4,39 \times 10^{12}, \Delta N_s(111) = 3,58 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} (3);$$

$$\Delta N_s(100) = 5,40 \times 10^{13}, \Delta N_s(110) = 3,82 \times 10^{13}, \Delta N_s(111) = 3,12 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} (4).$$

Методика та результати розрахунку названих та деяких інших параметрів гетероструктур, зв'язаних з напруженнями, для гетеропари (3) подані в [5]. Потрібно зазначити, що в значення енергії невпорядкованої фази, розрахованої в праці [2] для гетеропари

CdTe/GaAs, входить додаткова енергія, зумовлена відсутністю повного насичення зв'язків на межі підкладка – аморфний шар. Для обчислення цієї додаткової енергії потрібно знати щільність ненасичених зв'язків на гетеромежі.

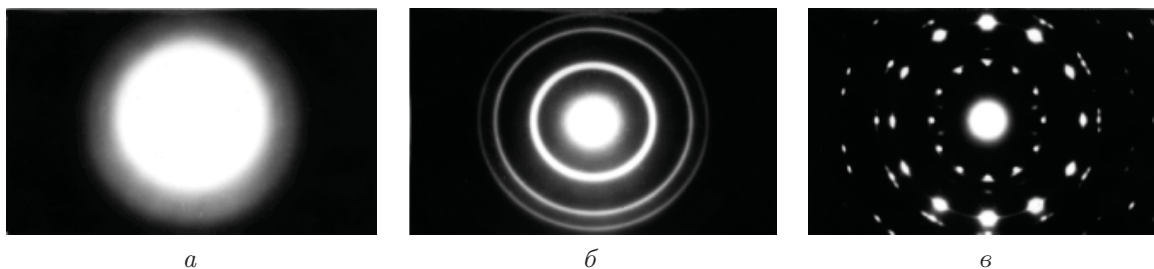


Рис. 1. Електронограми від плівок HgCdTe на початкових стадіях росту, отриманих методом ІЛО за різної кількості імпульсів: $T_{\text{підкл}} = 200$ °С: 20 (а), 40 (б) та 100 імп. (в)

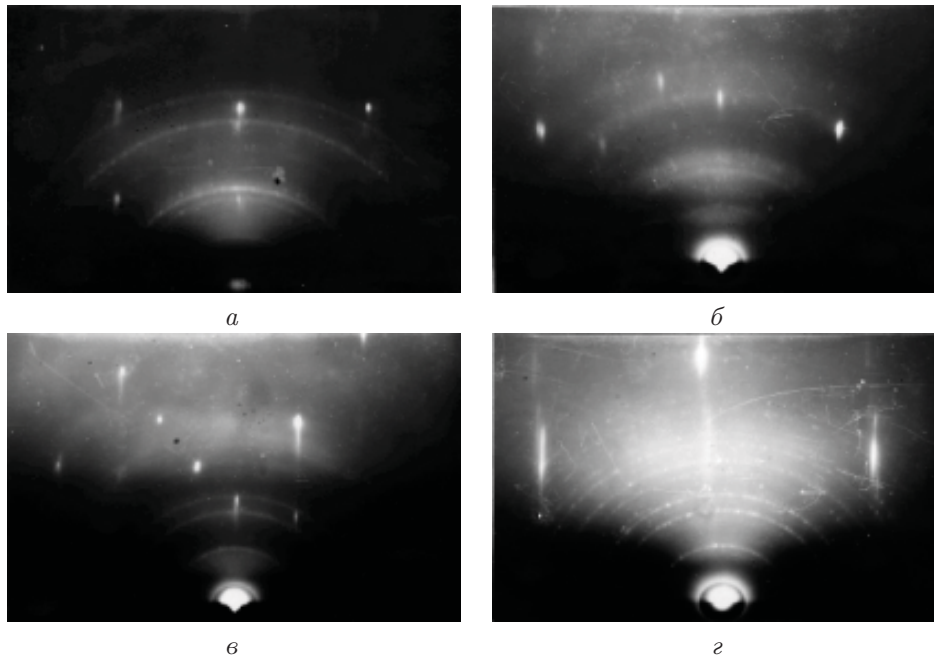


Рис. 2. Електронограми від плівок HgCdTe, отриманих методом ізоПФЕ ($T_{\text{росту}} = 600^\circ \text{C}$) за різних тривалостей початкових стадій нарощування: 10 хв. (а), 15 хв. (б), 60 хв. (в), 90 хв. (г)

Перетворення кристалічних речовин в аморфні можна здійснювати різними способами: випромінюванням, нагріванням до температури плавлення, механічним (зокрема ударно-хвильовим) подрібненням. У цьому разі природно виникає запитання про межу подрібнення, тобто про такий ступінь диспергування, починаючи з якого кристал переходить в аморфний стан. У [6] запропоновано універсальний метод емпіричної оцінки межі подрібнення різних кристалічних тіл і визначено критичний розмір зерен деяких металів та лужногалоїдних кристалів. Цей метод застосовано для визначення межі подрібнення кристалів сполук II–VI.

Плавлення твердих тіл починається з моменту досягнення ними вмісту теплоти Q , яка визначається за формулою

$$Q = \int_0^{T_m} C_p dT, \quad (1)$$

де C_p – теплоємність кристала; T_m – температура плавлення. Цю величину вважають енергетичним критерієм переходу кристала в аморфну фазу незалежно від способу її передавання твердому тілу. У разі подрібнення враховуємо, що механічна енергія реалізується у збільшенні сумарної поверхневої енергії кристала σ під час його подрібнення. Вважають, що момент аморфізації настає, якщо $\sigma = Q$.

Нехай, подрібнення кристала полягає в утворенні окремих зерен кубічної форми. Повна поверхнева енергія одного зерна

$$E = l^2 \sum_{i=1}^6 \sigma_i, \quad (2)$$

де l – лінійний розмір грані кристала; σ_i – питома поверхнева енергія i -ї грані. Для кристалів з кубічною симетрією, як і для досліджуваних матеріалів, вираз набуде вигляду

$$E = 6l^2 \sigma_{hkl}, \quad (3)$$

де σ_{hkl} – питома поверхнева енергія грані (hkl) кристала.

Вираз, який характеризує перехід кристалічної фази в аморфну за довільної температури T , має вигляд

$$\int_0^{T_m} C_p dT = kl^2 \sum_{i=1}^6 \sigma_i, \quad (4)$$

де k – мольний коефіцієнт, що дорівнює кількості зерен у молі речовини ($k = V/l^3$), тут V – мольний об'єм, ($V = \rho/M$, ρ – густина, M – маса моля). Звідси можна визначити мінімальний розмір кристалічного зерна кубічної форми при $T < T_m$, подальше зменшення якого спричиняє утворення аморфної фази.

Необхідні для обчислень значення питомої поверхневої енергії оцінювали на основі методик Б.Ф. Ормонта та С.Н. Задумкіна, а також експериментальних досліджень крихкої міцності з використанням критерію Гріффітса [7]. Розрахований критичний розмір зерна для CdTe становить 2,8 нм, а для HgTe – 4,2 нм (293 К). Необхідні для розрахунків величини і обчислені значення критичних розмірів зерен при кімнатній температурі (293 К) і при 0 К наведено в таблиці.

Вихідні дані та результати обчислень критичного розміру зерна кристалів II–VI

Матеріал	M , кг/кмоль	T_m , К [8]	$\rho \times 10^3$ кг/м ³ [8]	σ_{111} , Дж/м ²		ΔE , eV	l , 10 ⁻³ мкм (нм)	
				[9]	[10]		293 К	0 К
ZnSe	144,34	1799	5,42	1,0	0,71	2,67	1,9	1,6
ZnTe	192,99	1568	6,34	0,83	0,59	2,25	1,9	1,6
CdSe	191,36	1512	5,81	0,85	0,55	1,705	2,5	2,0
CdTe	240,00	1356	6,20	0,71	–	1,49	2,8	2,2
HgTe	328,19	943	8,12	0,63	–	0,117	4,2	3,0

Примітка. У графі σ_{111} подано значення параметра за даними різних авторів

Бачимо, що критичний розмір зерна кристала зростає зі зменшенням ширини забороненої зони кристала. Це стосується як кристалів II – VI, так і III – V (тут не наведено цих даних), тобто виявлена закономірність має загальний характер [7].

Електроннографічними дослідженнями встановлено, що початковій стадії росту структура плівок CdTe та HgCdTe, отриманих методом ІЛО на різних підкладках за порівняно низьких температур, неупорядкована. Середній розмір кристалітів, які формують плівку на початкових стадіях росту, розрахований на основі розширення дифракційних максимумів, становить близько 2 нм. Критичні розміри зерен CdTe та HgTe становлять 2,8 та 4,2 нм. Отже, можна стверджувати, що електроннографічні дослідження підтверджують результати розрахунків критичних розмірів зерен.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених процесам аморфізації, дотепер немає ясності у розумінні конкретного механізму переходу в аморфний стан (див., наприклад [11,12]). Показано, що багато частинок малих розмірів (2–15 нм) стають упорядкованішими з чітко визначеними параметрами решітки. Установлено, що в малих частинках немає поверхневих та внутрішніх напружень. Це підтверджується практичною сталістю параметрів решітки ма-

лих металевих частинок при зменшенні їх розмірів до 4–6 нм. Такі нанокластери, які вміщують декілька тисяч атомів, не схильні до аморфізації, хоча їх структура може істотно відрізнятися від структури масивного кристала. Отже, питання про аморфізацію є доволі складним.

Висновки

Факт утворення неупорядкованого (аморфного) шару замість псевдоморфного на початкових стадіях росту гетероструктур з великим неузгодженням параметрів решітки істотно доповнює відомі моделі формування епітаксійних плівок сполук II–VI, отриманих різними методами.

Експериментальні дані щодо визначення середніх розмірів кристалітів, одержані за допомогою електроннографічного методу, добре узгоджуються з даними розрахунку критичних розмірів зерен сполук II–VI.

На основі досліджень початкових стадій росту епітаксійних плівок HgCdTe методом ізоПФЕ отримано підтвердження припущення про утворення проміжних метастабільних фаз на межі підкладки та епітаксійного шару.

Література

- [1] Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Варавин В.С., Михайлов Н.Н., Якушев М.В., Сабина І.В. Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий-ртуть-теллур на «альтернативных» подложках // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 16. – № 9. – С.1092–1101.
- [2] Сидоров Ю.Г., Труханов Е.М. О возможности образования аморфной фазы при формировании гетероструктур с большим несоответствием параметров решеток // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1992. – № 6. – С.106–111.
- [3] Александров Л.Н. Кинетика образования и структуры твердых слоев. – Новосибирск: Наука. – 1972. – 224 с.
- [4] Rudyj I.O., Kurilo I.V., Fruginskyj M.S. et al. Electron-Diffraction Investigation of HgCdTe Laser Deposited Films // Appl. Surf. Sci. – 2000. – № 154–155. – P.206–210.
- [5] Курило І.В., Рудий І.О., Власенко О.І. Пружні властивості і дефекти гетероструктур HgCdTe/CdTe // Укр. фіз. журн. – 1998. – 43 (2). – С.207–212.
- [6] Бацанов С.С., Бокарев В.П. О пределе дробления кристаллов неорганических веществ // Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16, № 9. – С.1650–1652.
- [7] Курило І.В., Рудий І.А., Губа С.К. Оценочные расчеты предела диспергирования кристаллов АПВІ и АПВV // Неорган. материалы. – 2009. – Т. 45. – № 12. – С.1422–1435.
- [8] Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника: Справочник. – К.: Наук. думка. – 1975. – 704 с.

- [9] Кулиш У.М. Энтальпия образования точечных дефектов в соединениях АІВVI // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 29. – № 14. – С.563–566.
- [10] Сергеева Л.А. Поверхностная энергия и критические зародыши некоторых полупроводников АNB8-N // Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников. Новосибирск. – 1981. – С.33–39.
- [11] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука. – 1986. – 369 с.
- [12] Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размеры и структурные эффекты. – М.: Атомиздат. – 1979. – 246 с.

FORMATION OF STRUCTURE THE FILMS II–VI OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

I.O. Rudyi^a, I.Ye. Lopatynskiy^a, M.S. Fruginskiy^a, I.V. Kurilo^a, R.Ya. Yurechko^a, I.S. Virt^b

^a National University “Lvivska Politechnika”
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine

^b Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University
24 I. Franko Str., 82100, Drohobych, Ukraine

By electron diffraction were investigated the initial stages of growth HgCdTe films on substrates Al₂O₃, GaAs, CdTe and KCl. The films were grown by a pulsed laser deposition and ISO VPE. Observed transition from amorphous structure up to textured polycrystalline and before occurrence of structure of a mosaic monocrystal. Estimative calculation in carried out for the critical sizes of crystalline grains of some semiconductor II–VI compounds, a futher decrease in which leads to a crystalline-amorphous transition. Values of critical grain sizes are in agreement with sizes of the disordered (amorphous) phase appearing at the initial stage of growth of epitaxial HgCdTe films on different substrates.

Keywords: structure, misfit dislocation, disperse, amorphous condition

PACS: 68.55.Jk; 61.14.Hg; 81.15.Fg; 81.15.Kk

УДК: 548.51