

УДК 621.315.592

Особенности дефектной структуры текстурированных слитков нелегированного CdTe, выращенных свободным ростом из газодинамического потока паров

© Ю.В. Клевков[¶], В.П. Мартовицкий, С.А. Медведев

Отделение физики твердого тела Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

(Получена 7 мая 2002 г. Принята к печати 17 июня 2002 г.)

Методом селективного травления и рентгенодифрактометрии изучены особенности строения нелегированных слитков CdTe, выращенных в газодинамическом потоке при 620°C. Установлено, что вплоть до скорости осаждения 500 мкм/ч образцы состоят из независимо растущих стержней $\langle 111 \rangle$ обеих полярностей, что свидетельствует в пользу стехиометричности состава паров в зоне роста. Оба типа стержней имеют поперечную штриховку из-за присутствия в них в основном двойников вращения, при этом в зернах с направлением роста $[111] A$ двойниковые границы являются также и малоугловыми границами с дополнительной разориентацией двойниковых индивидов на $0.2\text{--}0.3^\circ$.

1. Введение

Исследование структурных дефектов и их взаимодействия с точечными дефектами в полупроводниковом соединении CdTe представляет большой интерес с точки зрения получения кристаллов и пленок с воспроизводимыми свойствами. Это связано с тем, что механизм взаимодействия протяженных дефектов (дислокации, дефекты упаковки, двойниковые границы и границы зерен) и точечных дефектов носит сложный характер с образованием различного рода комплексов, ответственных за появление в запрещенной зоне глубоких электронных состояний. В результате этого электрические и оптические свойства материала могут резко изменяться. Это особенно важно в случае CdTe, поскольку выращенные при высоких температурах ($\approx 1000^\circ\text{C}$) монокристаллы содержат вакансии кадмия и включения телура по границам зерен [1,2]. Согласно сечению P - x диаграммы состояния CdTe, минимально возможные отклонения от стехиометрии объемных кристаллов в условиях конгруэнтной сублимации должны наблюдаться при температуре роста около 620°C . В настоящей работе исследованы особенности дефектной структуры текстурированных образцов теллурида кадмия, выращенных свободным ростом в газодинамическом потоке при этой температуре.

2. Экспериментальная часть

Слитки CdTe диаметром до 70 мм выращивались на графитовых стержнях при температуре $T \approx 620^\circ\text{C}$ из газодинамического потока паров. Скорость массопереноса в динамическом вакууме изменялась в пределах 4–20 г/ч. Скорость осаждения паров на стержне с учетом коэффициента конденсации составляла 250–750 мкм/ч соответственно. В качестве исходной шихты использовался очищенный поликристаллический CdTe, приведенный

к составу с минимально возможными отклонениями от стехиометрии. Некоторые оптические и электрические свойства выращенных нами текстурированных образцов p -CdTe приведены в работах [3,4].

Исследовались обработанные в полирующем бромметаноловом травителе три серии образцов CdTe (A — скорость роста 250 мкм/ч, B — 500 мкм/ч и C — 750 мкм/ч). Образцы вырезались вдоль направления роста в виде параллелепипедов со сторонами 3–8 мм. Полярность отдельных монокристаллических зерен образцов и их дефектная структура выявлялись с помощью селективного травителя E -Ag-1 [1].

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с графитовым монохроматором в геометрии на отражение. Поскольку в каждом образце присутствует сразу несколько кристаллических зерен, кристаллографические направления $[111]$ которых разориентированы друг относительно друга вплоть до 15° со случайными азимутальными углами закручивания вокруг нормали к ростовой поверхности, то главной проблемой при изучении таких образцов становится проблема соотнесения наблюдаемого рефлекса к тому или иному зерну. Для ее решения нами были рассчитаны все возможные рефлексы кубической фазы CdTe, которые могут наблюдаться в геометрии на отражение от поверхности (111) при использовании медного излучения. В этой геометрии при исследовании сильно поглощающих рентгеновские лучи материалов, к каким относится CdTe, могут наблюдаться только такие асимметричные рефлексы, для которых брэгговский угол отражения Θ_B больше угла наклона отражающей плоскости φ_{hkl} к исследуемой поверхности. Нами были рассчитаны углы с направлением $[111]$, образуемыми нормальными ко всем возможным отражающим плоскостям. Все нормали к отражающим плоскостям, удовлетворяющим критерию $\Theta_B > \varphi_{hkl}$, были нанесены на гномостереографическую проекцию в виде полярной сетки Болдырева, которая используется при построении полюсных фигур текстури-

[¶] E-mail: martov@okb.lpi.troitsk.ru

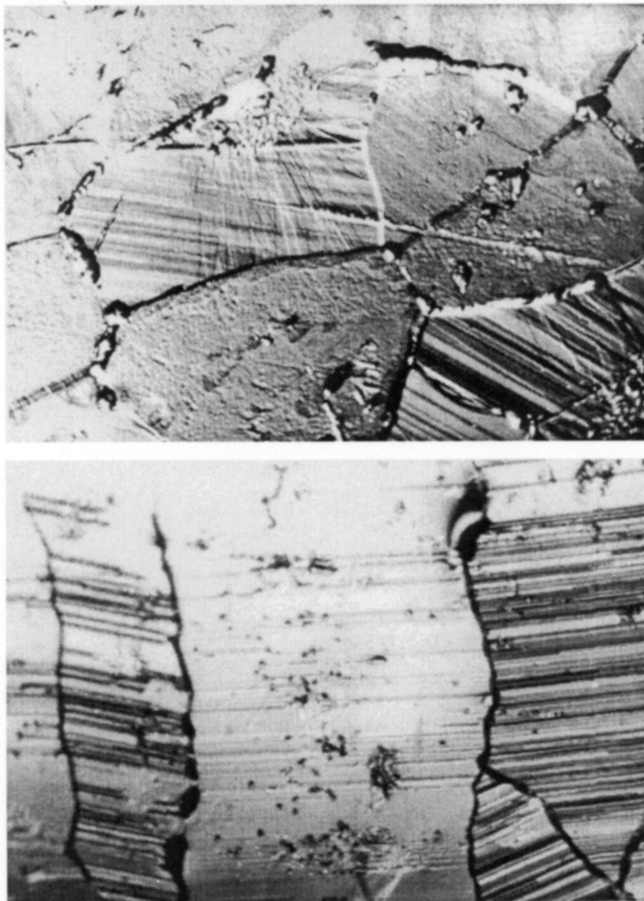


Рис. 2. Картины травления в селективном травителе перпендикулярно (вверху) и параллельно направлению роста (внизу).

боте [9]. Исследование кривых качания различных зерен образца **B** в расходящемся рентгеновском пучке без дополнительной щели показало, что их можно разделить на две группы: относительные разориентации в пределах одной группы составляют 0.4–0.5°, тогда как для других зерен величина разориентации не превышает 0.15°. Тщательное сравнение расположения отдельных зерен на картине травления образца с кривыми качания зерен для одного и того же участка позволило сделать вывод о большей степени дефектности зерен, растущих вдоль направления [111]_A по сравнению с зернами [111]_B. Поскольку каждая группа зерен имеет случайный азимутальный угол закручивания вокруг нормали к ростовой поверхности, нам удалось, используя описанный в экспериментальной части алгоритм работы, отдельно проанализировать асимметричные рефлексы, принадлежащие к зернам, выросшим как в направлении [111]_A, так и в направлении [111]_B.

Симметричные рефлексы (333) и (444) для обеих групп зерен образца **B** очень узкие с хорошо разделенными линиями $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ (на рис. 3 приведены кривые для зерна, растущего в направлении [111]_A). Параметр решетки, вычисленный по положению максимума ре-

флекса (444) ($2\theta = 110.80^\circ$), равен 6.4835 Å. Асимметричные рефлексы при больших углах поворота образца ($\Theta_B + \varphi_{hkl}$) также очень узкие и всегда наблюдаются в виде двух пар: если обнаружены рефлексы (331) (440) для одного монокристаллического зерна, то обязательно присутствует и пара рефлексов (422) и (533) от другого монокристаллического зерна. В монокристалле для перехода от одной пары рефлексов к другой необходимо повернуть образец на 60° вокруг [111] (рис. 1). Раз обе пары присутствуют одновременно, то каждое исследованное зерно представляет собой двойник с общей осью [111], ближайшей к направлению роста зерна. Отметим, что в образце **B** интенсивности асимметричных рефлексов для двух двойниковых индивидов примерно одинаковы с учетом разницы в структурных факторах этих рефлексов. Из-за того что в дифракционной картине всегда добавляется центр симметрии (закон Фриделя) [10], невозможно отличить двойник вращения (поворот на 60° вокруг общей тройной оси без изменения полярности в направлении роста) от двойника отражения (отражение в плоскости (111) с изменением полярности растущих зерен), но картины селективного травления показывают присутствие в основном двойников вращения. Двойники отражения также наблюдались, но существенно реже двойников вращения, что может свидетельствовать о небольших локальных колебаниях стехиометрии состава паров.

Большеугловые рефлексы (440) одного двойникового индивида и (533) другого — узкие, с хорошо разделенными дублетами $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Следовательно, можно утверждать, что отсутствует заметное уширение рефлексов из-за малости областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей или присутствия микронапряжений. Рефлексов от гексагональной фазы не наблюдается. Из полученных данных можно оценить нижний предел толщины каждой из двойникованных прослоек не менее чем в 1000 Å, поскольку при меньших значениях рефлексы уширяются обратно пропорционально размерам ОКР [15].

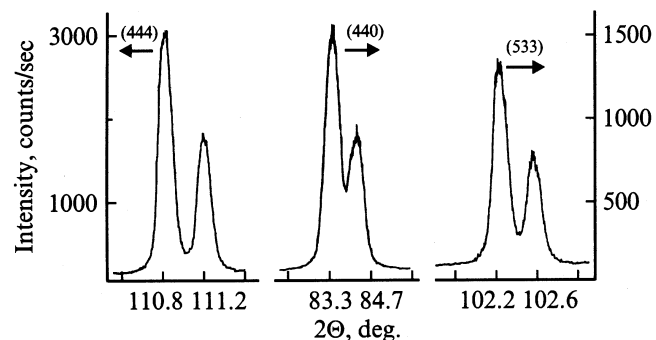


Рис. 3. Дифракционные профили общего для двойников симметричного рефлекса (444) и асимметричных рефлексов (440) одного индивида и (533) другого индивида. Левые угловые значения на шкале каждого рефлекса примерно отвечают значениям максимумов рефлексов.

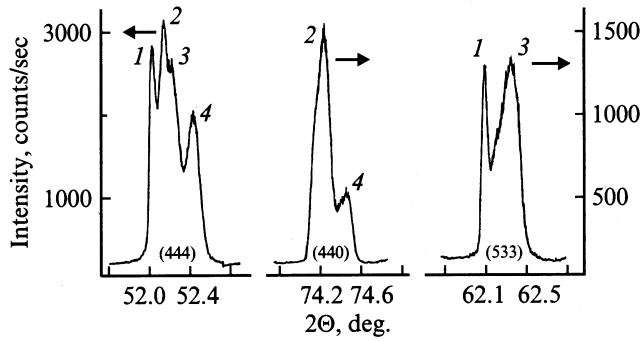


Рис. 4. Кривые качания общего для двойников симметричного рефлекса (444) и асимметричных рефлексов (440) одного индивида и (533) другого индивида.

Кривая качания симметричного рефлекса (444) зерна, выросшего вдоль направления $\{111\}_A$, состоит из четырех индивидуальных пиков, пронумерованных цифрами от 1 до 4 на рис. 4. Кривые качания асимметричных рефлексов (440) одного двойника и (533) другого состоят из двух пиков. Сравнение угловых положений максимумов и формы пиков на этих кривых качания позволило установить, какие из этих пиков на кривой качания (444) относятся к одному двойниковому индивиду, а какие два — к другому. При этом интенсивность пика 4 на рефлексе (440) примерно вдвое ниже, чем на рефлексе (444). Это может быть объяснено различной глубиной проникновения рентгеновских лучей в образец. Используя значения массовых коэффициентов поглощения кадмия и теллура для $\text{CuK}\alpha$ -излучения для $(\mu/\rho)_{\text{Cd}} = 231 \text{ см}^2$ и $(\mu/\rho)_{\text{Te}} = 282 \text{ см}^2/\text{г}$ [11] и рентгеновскую плотность теллурида кадмия $5.85 \text{ г}/\text{см}^3$, по полученному значению линейного коэффициента поглощения $\mu = 1500 \text{ см}^{-1}$ можно рассчитать полную глубину проникновения X волны в образец для симметричного рефлекса (444) и асимметричного рефлекса (440) с углом наклона φ (35.26°) к отражающей поверхности [12,13]:

$$X_{444} = \frac{\sin(\Theta_{444})}{2\mu},$$

$$X_{440} = \frac{\sin(\Theta_{440} + \varphi) \cdot \sin(\Theta_{440} - \varphi)}{\mu[\sin(\Theta_{440} + \varphi) + \sin(\Theta_{440} - \varphi)]}.$$

Поскольку эти формулы используются только для приблизительной оценки глубины проникновения рентгеновских лучей в образец, нами не учитывался небольшой угол отклонения нормали $[111]$ от исследуемой поверхности ($3\text{--}5^\circ$).

Для симметричного рефлекса (444) глубина проникновения рентгеновских лучей составляет примерно 2.75 мкм , тогда как для асимметричного рефлекса (440) она равна всего 0.75 мкм . Таким образом, уменьшение интенсивности пика 4 на кривой качания рефлекса (440) может быть вызвано большей глубиной залегания двойниковой прослойки относительно поверхности образца

и почти четырехкратным уменьшением глубины проникновения рентгеновских лучей на этом рефлексе. Заметим, что на кривой качания рефлекса (533) не наблюдается такого же заметного изменения интенсивностей пиков по сравнению с интенсивностью тех же пиков на рефлексе (444) из-за сравнимых значений глубин проникновения рентгеновских лучей для этих рефлексов ($X_{533} = 2.41 \text{ мкм}$), поскольку угол наклона отражающей плоскости (533) составляет всего 14.42° .

Нами были прописаны кривые качания асимметричных рефлексов (335) и (044) со стороны малых углов ($\Theta_B - \varphi_{hkl}$). В этом случае ослабление интенсивности наблюдалось уже для пика 3. Из полученных данных можно сделать вывод, что прослойки 3 и 4 находятся на большей глубине относительно поверхности по сравнению с прослойками 1 и 2. Эти данные позволяют оценить верхний предел толщины двойниковых прослоек, который не может быть более нескольких десятых микрон для того, чтобы могла быть зарегистрированной самая глубоко залегающая двойниковая прослойка на рефлексе (440). Полученные значения хорошо согласуются с толщиной прослоек, выявленных на поперечном срезе образца путем селективного травления.

Хотя граница (111) между двойниками является когерентной, наличие небольших разориентаций между отдельными индивидами предполагает присутствие на них зернограничных дислокаций [14], что подтверждается обнаружением ямок травления на следах выхода двойниковых границ на поперечном срезе образца.

Уменьшение пересыщения при получении образца А не меняет принципиально картины строения образца: также наблюдается (только в меньшем количестве) несколько групп зерен, каждое из которых состоит из сдвойникованных прослоек, границы которых расположены перпендикулярно к $[111]$, ближайшему к направлению роста. Однако величина разориентации нормали к ростовой поверхности относительно общего для двух двойников направления $[111]$ может достигать 15° , а оценочная толщина прослоек — несколько микрон. Это следует из увеличения расстояния между двойниковыми полосами на картине травления поперечного среза и из возрастания отношения интенсивностей рефлексов от двойников с увеличением угла асимметрии отражающей плоскости (т.е. с уменьшением глубины проникновения рентгеновских лучей в образец) и с полным исчезновением пиков одного из двойников на рефлексе (440).

Увеличение пересыщения выше определенного предела приводит к появлению зерен с ориентацией примерно $[110]$ и $[331]$ вдоль нормали к ростовой поверхности (образец С). При этом зерна с ориентацией $[111]$ также присутствуют. Такое изменение направления роста при больших пересыщениях может быть вызвано либо двойникованием по трем другим эквивалентным плоскостям $\{111\}$, либо сменой слоевого механизма роста нормальным (волокнистым) механизмом [15]. Кристаллиты становятся настолько мелкими, а их общее число настолько велико, что в результате невозможно отнести

наблюдаемые асимметричные рефлексы к какому-либо определенному зерну. Присутствие двойников в процессе слоевого роста кристаллов может облегчать процесс зарождения новых слоев во входящем угле двойника [15]. Хотя присутствие двойниковых границ, заканчивающихся внутри зерен, указывает скорее на деформационную природу их образования.

Таким образом, в настоящей работе было установлено, что образцы теллурида кадмия, полученные в газодинамическом потоке при 620°C вплоть до скорости осаждения 500 мкм/ч, состоят из стержней с направлениями $\langle 111 \rangle$ обеих полярностей примерно вдоль направления роста. Это свидетельствует в пользу близкого к стехиометрии состава пара над растущими кристаллитами. Оба типа зерен состоят из чередующихся перпендикулярно оси роста двойников вращения и существенно реже двойников отражения, при этом для зерен с ориентацией $[111]A$ вдоль направления роста характерно присутствие малоугловых границ с разориентацией в несколько десятых градуса на двойниковых границах.

Настоящая работа была выполнена в рамках грантов РФФИ № 01-02-16500, № 02-02-17392, № 00-02-17335 и гранта „Ведущие научные школы РФ“ № 00-15-96568. Авторы благодарят В.С. Багаева за интерес к работе.

Список литературы

- [1] K. Durose, G.J. Russel, J. Woods. *J. Cryst. Growth*, **72**, 85 (1985).
- [2] K. Durose, G.J. Russel. *J. Cryst. Growth*, **86**, 471 (1988).
- [3] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, Е.Е. Онищенко, М.Л. Скориков, В.А. Цветков. *ФТТ*, **43**, 1779 (2001).
- [4] Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников. *ФТП*, **35**, 1192 (2001).
- [5] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (М., Металлургия, 1970).
- [6] Д.М. Хейкер. *Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов* (Л., Машиностроение, 1973).
- [7] Y.-C. Lu, C.M. Stahle, R.S. Feigelson, J. Morimoto. *J. Appl. Phys.*, **62**, 4453 (1987).
- [8] H. Iwanaga, T. Yoshiie, T. Yamaguchi, N. Shibata. *J. Cryst. Growth*, **47**, 703 (1979).
- [9] P.D. Brown, K. Durose, G.J. Russel, J. Woods. *J. Cryst. Growth*, **101**, 211 (1990).
- [10] М.А. Порай-Кошиц. *Практический курс рентгеноструктурного анализа* (М., Изд-во МГУ. 1960).
- [11] *International Tables for X-Ray Crystallography* (Kynoch Press, Birmingham, 1983) v. III.
- [12] А.И. Китайгородский. *Рентгеноструктурный анализ* (М.; Л., 1950).
- [13] B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd edn. (Assison-Wesley, 1978).
- [14] *Атомная структура межзеренных границ*, ред. А.Н. Орлов (М., Мир, 1978).
- [15] *Процессы реального кристаллообразования*, ред. Н.В. Белов (М., Наука, 1977).

Редактор Л.В. Беляков

Defect structure peculiarities of undoped textured aggregates CdTe grown by a free growth in gasodynamic vapour flow

J.V. Klevkov, V.P. Martovitskii, S.A. Medvedev

Department of solid state physics P.N. Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract Defect structure peculiarities of undoped CdTe aggregates grown in gasodynamic flow at 620°C were investigated using selective etching and X-ray diffractometry. It was established that up to the depositing rate of 500 $\mu\text{m/h}$ the samples contain of independently growing columns with approximately both the $[111]A$ and the $[111]B$ directions. This indicates that the vapour composition in growth area is close to the stoichiometric. Both kinds of columns reveal a transverse striations because of twins. The twin boundaries in columns growing along the direction $[111]A$ are low-angle boundaries with misorientation value of 0.2–0.3° as well.