

05;07;11;12

©1995 г.

## ВЫЯВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ НА ОСНОВЕ CdTe-МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ

*И.Л.Шульпина, Т.С.Аргунова, В.В.Ратников*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступило в Редакцию 18 апреля 1994 г.)

Проанализированы изображения структурных дефектов в монокристаллах и эпитаксиальных слоях на основе CdTe, а также условия выявления дефектов методами рентгеновской дифракционной топографии. Экспериментально найденные оптимальные условия выявления дефектов обсуждаются на основе известных выводов динамической теории дифракции рентгеновских лучей. Показано, что в условиях большого поглощения рентгеновских лучей, реализуемых для CdTe в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении, контраст дефектов является преимущественно ориентационным. Расшифрованы специфические изображения включений, выдавливающих дислокационные петли.

### Введение

Монокристаллы CdTe и эпитаксиальные слои на их основе находят широкое применение в современной оптоэлектронике. Поскольку структурные дефекты кристаллов оказывают заметное влияние на характеристики фотоэлектронных приборов [1], то их исследование является актуальной и важной задачей.

Реальная структура монокристаллов успешно исследуется методами рентгеновской дифракционной топографии [2]. Однако применение этих методов к кристаллам CdTe имеет особенности, обусловленные главным образом большим поглощением рентгеновских лучей. Для обычно используемых длин волн применение трансмиссионных методов топографии требует приготовления очень тонких образцов. Поэтому чаще используют методы отражения. Но и применение методов отражения встречает трудности. Так, в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении практически не выявляются единичные дислокации. В  $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучении дислокационную структуру кристаллов можно выявить, но в нем плохо фиксируются включения и выделения примесей. Наблюдаются аномалии контраста. Выявление дислокационной структуры в эпитаксиальных слоях на основе CdTe также имеет особенности [3].

Целью данной работы является объяснение особенностей рентгено-топографического выявления дефектов в CdTe на основе динамической теории дифракции рентгеновских лучей и анализ дефектов.

## Методика исследования

Изучались кристаллы CdTe, выращенные методом Бриджмена в кварцевых ампулах и лодочках без графитизации стенок. Образцы имели в основном ориентацию поверхности (111), эпитаксиальные слои выращивались на  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Te поверхности. Использовался однокристалльный метод топографии на отражение Берга-Баретта-Ньюкирка, а также двухкристалльные методы в схемах  $n, \pm n, n, \pm m$  [2]. В качестве монокроматоров применялись совершенные кристаллы германия и антимида индия.

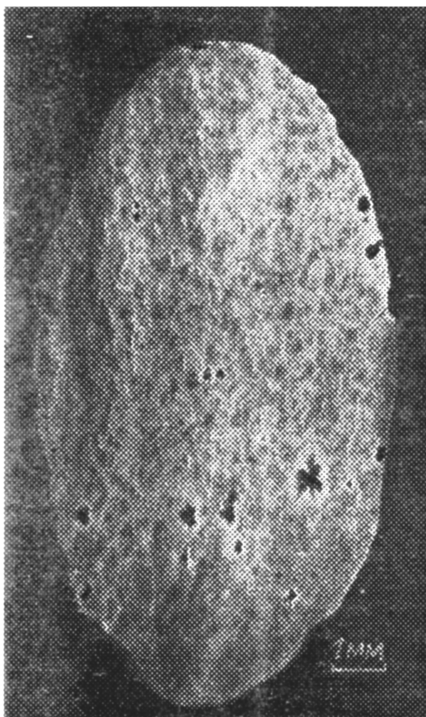
Кристаллы, а также эпитаксиальные слои (в основном  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ ) снимались как в симметричных отражениях разных порядков, так и несимметричных с использованием  $\text{Cu } K_{\alpha}$ - и  $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучений. Параллельно с топографическими съемками проводились избирательное травление образцов в травителях 3 и 4 [4], а также последовательное удаление поверхностного слоя полирующим травителем E [5].

## Экспериментальные результаты

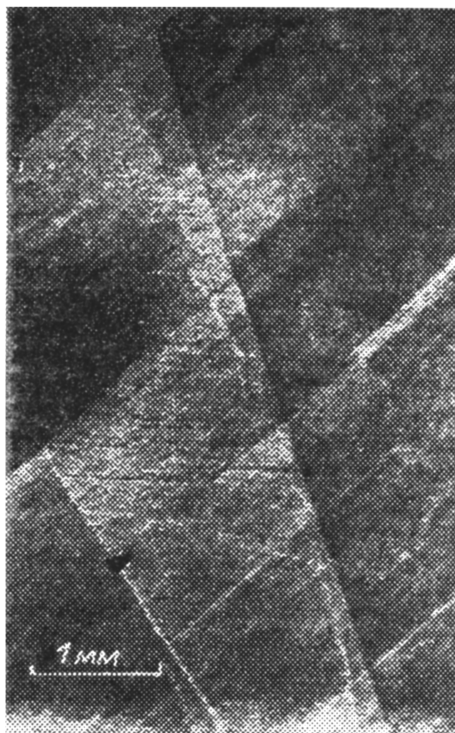
Большинство исследованных кристаллов имело ячеистую дислокационную структуру с плотностью дислокаций  $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  (рис. 1). Часто встречались полосы скольжения и малоугловые границы. Ориентация отдельных областей не превышала 2-3 десятков угл.с. Характерно присутствие включений и выделений, которые можно разделить на две группы: аморфные, округлой формы, без окружающих дислокаций или с дислокациями, сосредоточенными в узкой прилегающей области, и кристаллические включения с развитой дислокационной структурой вокруг наиболее крупных из них. Как показывают исследования других авторов [6-8], аморфные включения в CdTe чаще всего связаны с выделениями теллура, в которых методом рентгеновского микроанализа определяется также присутствие многих химических элементов (C, O, Na, Mg, Al, Si и др.). Кристаллические включения могут быть обязаны частицам углерода или кварца, попадающим в расплав при выращивании кристаллов со стенок ампул.

Монокристаллические эпитаксиальные слои на основе CdTe в зависимости от величины рассогласования параметров решетки обладали либо ячеистой дислокационной структурой, либо сеткой дислокаций несоответствия [9].

Проведенные исследования показали, что выявить единичные дислокации в кристаллах CdTe в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении практически не удается: они имеют очень слабый контраст. При этом большую роль играет обработка поверхности кристалла: недостаточное удаление нарушенного поверхностного слоя и присутствие окислов значительно ухудшают выявляемость дислокаций. Освежение поверхности полирующим травителем увеличивает шансы выявления дислокаций, однако контраст единичных дислокаций остается слабым. Несравнимо больший шанс выявления имеется у ячеистой дислокационной структуры, особенно в условиях использования двухкристалльных методов топографии.



**Рис. 1.** Типичная ячеистая дислокационная структура и крупные включения монокристалла CdTe. Однокристалльная топограмма, 444-отражение, Mo  $K_{\alpha}$ -излучение.



**Рис. 2.** Дислокационная структура монокристалла CdTe, выявленная в Cu  $K_{\alpha}$ -излучении в условиях присутствия макронапряжений. Двухкристалльная топограмма: асимметричное 111-отражение от кристалла Ge плюс симметричное 444-отражение от CdTe.

На выявление дислокационной структуры оказывает влияние присутствие в кристаллах макронапряжений. Оно может быть как положительным, так и отрицательным. Небольшие напряжения способствуют выявлению ячеистой дислокационной структуры (рис. 2). Однако использование двухкристалльных малодисперсионных методов макронапряжения приводит к локальному выходу отдельных областей кристалла из отражения [10]. Для того чтобы осуществить отражение от всего кристалла, приходится увеличивать расходимость падающего пучка путем увеличения дисперсии схемы. Для надежного выявления дислокаций целесообразно использовать Mo  $K_{\alpha}$ -излучение. Однако из-за малых углов дифракции разрешение изображений оказывается низким. Наилучшие условия съемки монокристаллов CdTe в Mo  $K_{\alpha}$ -излучении реализуются в симметричном отражении 444 и асимметричном 533. В последнем случае можно выиграть в увеличении площади снимка.

На топограммах CdTe в Mo  $K_{\alpha}$  на фоне изображения дислокаций недостаточно видны нарушения поверхности, а также выделения и включения. Эти дефекты хорошо выявляются в Cu  $K_{\alpha}$ -излучении. В целом достаточно полное представление о реальной структуре кристаллов CdTe можно получить, используя два излучения. При этом контраст дислокаций черный (увеличенная интенсивность относительно фона),

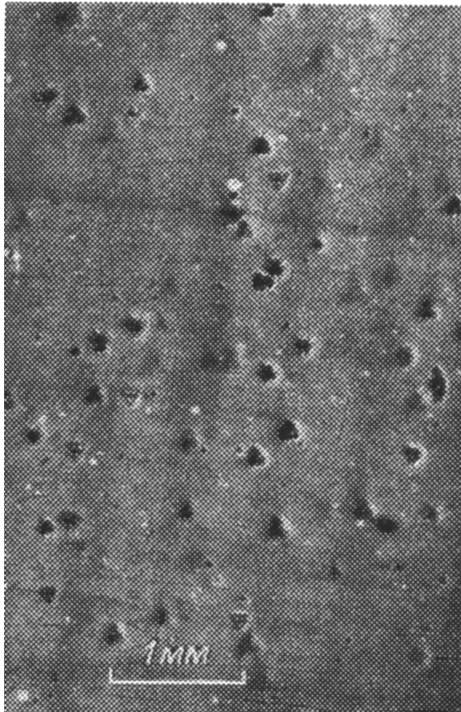


Рис. 3. Крупные включения с дислокационной структурой вокруг них. Однокристалльная топограмма,  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, отражение 444.

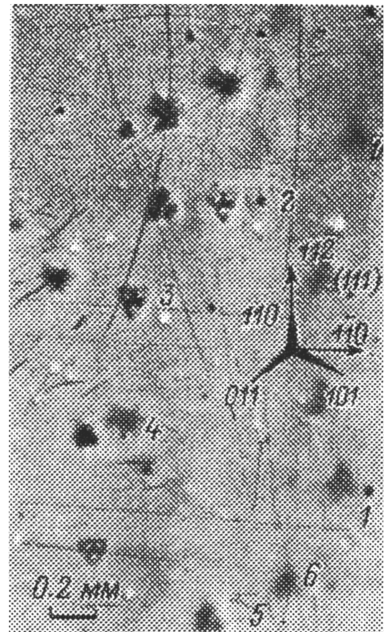


Рис. 4. Различные типы изображений крупных включений, выдавливающих призматические петли дислокаций вдоль (110), и соответствующая ориентация образца CdTe.

Фрагмент рис. 3, типы изображений 1-7 пронумерованы в порядке удаления от поверхности кристалла.

а различных нарушений поверхности и включений белый или смешанный.<sup>1</sup>

Вышеописанные трудности в выявлении дислокаций не относятся к сеткам дислокаций несоответствия, часто наблюдаемым на границе подложка-слой при выращивании эпитаксиальных композиций. Эти сетки хорошо выявляются в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении даже в том случае, когда залегают достаточно глубоко, гораздо ниже глубины проникновения рентгеновских лучей [3].

Микронеоднородность кристаллов CdTe выявляется в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в виде точек, пятен и фигур треугольной формы (рис. 3). Для изучения этих дефектов был отобран образец, содержащий наибольшее число крупных включений. Он был забракован на стадии приготовления подложек для выращивания эпитаксиальных слоев. В исследовательских целях на нем был выращен толстый слой состава  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ . Полуширина кривых отражения 333 в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении для этого образца составляла 12 угл.с., в то время как рассчитанная по динамической теории дифракции рентгеновских лучей — 6 с. Форма

<sup>1</sup> Все приведенные топограммы даны в позитивном, т.е. противоположном, контрасте.

кривых качания не всегда была симметричной и менялась при сканировании пучка лучей по образцу.

Включения имеют в основном белый (ниже фона) контраст. При этом треугольные фигуры имеют характерные детали строения и контраста, которые изменяются при последовательном удалении поверхностного слоя. Это связано с глубиной залегания дефектов и особенностями их изображений. Можно выделить 7 характерных типов изображения этих дефектов. На рис. 4 они пронумерованы в порядке удаления от поверхности. Ориентация образца показана рядом.

При не очень хорошем разрешении в большинстве случаев дефекты этого типа видны в виде одинаково ориентированных треугольников разной силы и резкости контраста. Типы 1-4 отвечают положению, когда центр дефекта близок к поверхности, а типы 5-7, когда он значительно удален. Типы 2 и 3 повернуты относительно 5-7 на  $180^\circ$ . В редкой ситуации, когда центр дефекта точно лежит на поверхности образца, он виден в виде звездочки 4.

В экспериментах по последовательному удалению поверхностного слоя было выяснено, что отдельные дефекты данного типа видны при глубине залегания 90-100 мкм при том, что глубина проникновения лучей  $\sim 10$  мкм. Лучшие условия выявления этих дефектов отвечают симметричному 444 отражению в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Использование 333 отражения дает близкие результаты.

Сопоставление топограмм с картинками избирательного травления показало, что большинству рентгеновских изображений не отвечают никакие фигуры травления, поскольку дефекты не выходят на поверхность. В тех случаях, когда имеется корреляция, рентгеновским изображениям отвечают скопления дислокационных ямок травления. Скопления имеют форму, приближающуюся к треугольной.

### Обсуждение результатов

Согласно современным представлениям, черный (выше фона) контраст дислокаций обусловлен локальным уменьшением первичной экстинкции и носит название экстинкционного. При большом поглощении рентгеновских лучей роль экстинкции в формировании изображений дефектов уменьшается и контраст дислокаций ослабевает. Изображения других дефектов, в том числе мощных дислокационных скоплений, приобретают черты ориентационного контраста. Это связано с тем, что при большом поглощении ( $\mu \gtrsim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\mu$  — линейный коэффициент фотоэлектрического поглощения) динамический характер дифракции в сравнении с кинематическим выражен слабо [11,12].

На основе анализа выявляемости дислокаций в ряде кристаллов с большим поглощением рентгеновских лучей в [3] была определена граница удовлетворительного выявления дислокаций. Она отвечает значениям:  $Ru^k/Ru^d > 2$  и  $g < 0.2$ , где  $Ru^k$  и  $Ru^d$  — кинематический и динамический интегральные коэффициенты отражения соответственно, а  $g$  — параметр перехода от динамического к кинематическому характеру дифракции. Последний выражается через отношение глубины экстинкции к глубине проникновения рентгеновских лучей, выраженных в одном масштабе  $g = l_a/t_\mu$ . Для  $\text{CdTe}$  и 444 отражения в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с учетом температуры (300 К)  $Ru^k/Ru^d = 1.5$  и

$g = 0.33$ , а в  $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучении  $Ru^k/Ru^d = 3.8$  и  $g = 0.1$ . Следовательно, в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении условия выявления дислокаций в  $\text{CdTe}$  неудовлетворительные.

Легкость выявления сеток дислокаций несоответствия в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении связана с эффектом дальнего действия упругого поля смещений вокруг групп дислокаций [13]. Как правило, такие сетки имеют неравномерное строение: близко расположенные параллельные однотипные дислокации образуют группы. С этими группами связаны мощные поля смещений, которые в результате релаксации приводят к локальному искривлению поверхности кристалла над ними. Это микроскопическое искривление поверхности является основой формирования ориентационного контраста. В условиях  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения сетки дислокаций несоответствия выявляются с очень большой глубины и даже лучше, чем в  $\text{Mo } K_{\alpha}$ -излучении за счет лучшего разрешения изображений [3].

Искажения решетки кристалла, связанные с дефектами, могут быть деформационной и ориентационной природы. Из дифрактометрических исследований известно [14], что с сетками дислокаций несоответствия связана преимущественно разориентация — поворот атомных плоскостей, выражающийся в расширении угловой области отражения в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки  $\mathbf{H}$ , а с ячеистой дислокационной структурой — как деформация (дилатация и сдвиг), так и разориентация (расширение области отражения вдоль и нормально  $\mathbf{H}$ ). Возможно, для ячеистой дислокационной структуры разориентация оказывается меньшей, чем для сеток дислокаций несоответствия (по-видимому, она должна зависеть от конкретного строения дислокационных ансамблей, в частности от размера ячеек и структуры их границ). Поэтому выявление ячеистой дислокационной структуры в условиях ориентационного контраста хуже, чем сеток.

Механизм, ответственный за влияние макронапряжений на выявляемость дислокаций пока не вполне ясен.

Для ориентационного типа контраста наиболее характерен белый (ниже фона) контраст дефектов, обусловленный локальным выходом кристалла из отражения, но может наблюдаться смешанный и даже черный. Это связано с эффектом фокусировки отраженных лучей и зависит от знака кривизны поверхности над дефектом [3].

По нашему мнению, выявление дефектов в виде треугольников в кристаллах  $\text{CdTe}$  осуществляется на основе ориентационного контраста. Объяснить характерные детали изображений этих дефектов можно, исходя из следующих предпосылок.

1. Сильный контраст дефектов связан с локальным искривлением поверхности кристалла над ними, обусловленным мощными полями смещений от упорядоченных скоплений дислокаций в их структуре.

2. Единичные дислокации и петли в условиях ориентационного контраста не видны.

3. Знак и сила (интенсивность) контраста дефектов отражают знак кривизны и величину деформации поверхности над дефектами. При этом максимальная чувствительность к деформации в симметричных брэгговских отражениях проявляется в направлении нормали к поверхности, а минимальная — в направлениях, параллельных поверхности.

Таким образом, будем исходить в анализе изображений дефектов из модели их структуры [15] и особенностей формирования ориентационного контраста. Известно, что инородная частица в кристалле “выдавливает” ряды призматических дислокационных петель вследствие релаксации напряжений, вызванных разницей в коэффициентах линейного расширения или упругих свойств ее и матрицы. Такой дефект в объеме кристалла представляет собой “еж” с плотным телом в центре, состоящим из частицы и клубка дислокаций, а также рядов дислокационных петель вдоль  $\langle 110 \rangle$ . До некоторой степени он похож на дислокационную розетку, образующуюся при индентировании поверхности и наблюдающуюся при избирательном травлении. Из-за специфики ориентации плоскостей  $\{111\}$ , вдоль которых происходит скольжение дислокаций вследствие релаксации напряжений от укола индентором, дислокационная розетка под уколом выглядит как скопление ямок травления треугольной формы со сторонами  $\langle 110 \rangle$  [16]. При удалении некоторого поверхностного слоя и повторном травлении треугольник из ямок травления поворачивается на  $180^\circ$  и, уменьшаясь с глубиной в размерах, превращается в точку. Это связано с тем, что в проекции на поверхность  $\{111\}$  три наклонные плоскости  $\{111\}$  “смотрят” вверх и наружу, а другие три — вниз и внутрь.

Поскольку дислокационное скопление в центре розетки образуют в основном дислокации с большой винтовой компонентой вектора Бюргера [17], то суммарное поле смещений от него оказывается большим. На топограмме ему отвечает фигура треугольной формы очень сильного контраста. Эта фигура поворачивается на  $180^\circ$  при удалении некоторого поверхностного слоя кристалла, и в этом плане рентгеновские изображения очень похожи на картины травления.

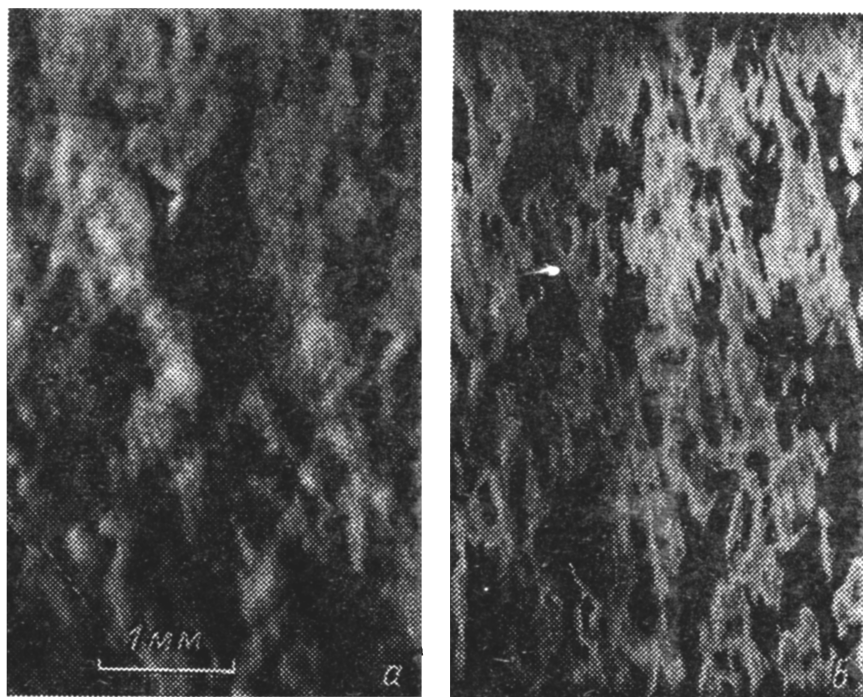
Включение, выдавливающее дислокационные петли в объеме кристалла, имеет безусловно ограниченное сходство с дислокационной розеткой вокруг укола индентором. Главной особенностью его структуры являются ряды призматических петель. С точки зрения формирования изображений таких дефектов на топограммах отражения преимущественное значение будут иметь наклонные к поверхности ряды петель, поскольку для них общий вектор сдвиговых напряжений составляет меньший угол с дифракционным вектором. При этом ряды петель, направленные вверх и вниз относительно поверхности, должны изображаться с контрастом разного знака.

Такая ситуация действительно реализуется, когда поверхность кристалла пересекает ряды, направленные вверх недалеко от центра дефекта (положение 3 на рис. 4). Они изображаются тремя точками с сильным черным контрастом, а нижние ряды — размытыми белыми пятнами, повернутыми относительно точек на  $180^\circ$ . При еще более близком положении центра дефекта к поверхности остаются лишь белые изображения нижних рядов (2 на рис. 4). Большинство изображений дефектов данного типа имеет черные изображения в виде более или менее размытых пятен, которые, сливаясь, выглядят как треугольные фигуры. Что касается рядов петель, параллельных поверхности, то в связи с тем, что вектор сдвига в них перпендикулярен дифракционному вектору, их изображение возможно лишь в случае, когда они расположены в непосредственной близости к поверхности, за счет релаксации напряжений около нее. Этим условиям отвечают изображения дефектов в виде звездочек (4 на рис. 4).

В ориентационном контрасте изображения данных дефектов образуются постольку, поскольку дислокационные скопления в их структуре создают значительные поля смещений. Такие поля чаще всего бывают связаны с упорядоченными дислокационными скоплениями (рядами призматических петель, группами однотипных параллельных дислокаций) и по мощности значительно превышают поля не только отдельных дислокаций, но и “рыхлых” скоплений типа ячеистой структуры. Поэтому в условиях ориентационного контраста изображаются преимущественно грубые дефекты (царапины поверхности [12], включения, выделения) и не изображаются отдельные дислокации.

Наличие в кристаллах CdTe дефектов выдавливания — достаточно общее явление, однако в значительном количестве и сравнительно больших размеров они встречаются нечасто (рис. 1). Тем не менее эти дефекты оказывают большое влияние на реальную структуру эпитаксиальных слоев. Благодаря большому разбегу дислокационных петель от центра включений поверхность пересекает большое число опасных с точки зрения идеальной эпитаксии мест. Так как разбег дислокаций от наиболее крупных включений может достигать 100 мкм, то следует считать опасным нахождение включений в поверхностном слое кристалла толщиной  $\sim 80$  мкм ( $t = l \cos \alpha$ ,  $l$  — разбег,  $\alpha$  — угол между наклонными рядами и нормалью к поверхности).

Особенно опасно пересечение поверхностью наклонных рядов петель. Эти места могут быть началом образования сетки дислокаций



**Рис. 5.** Структура сетки дислокаций несоответствия в толстом (80 мкм) эпитаксиальном слое  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$  на  $\text{CdTe}$  (111).

В качестве подложки использован кристалл с крупными включениями, показанный на рис. 3 и 4; *a* — однокристалльная топограмма,  $\text{Cu } K_{\alpha}$ , 444; *b* — двухкристалльная топограмма (333,  $-333$ ),  $\text{Cu } K_{\alpha}$ . Полуширина кривой качания от слоя 30–40 углс.



несоответствия даже тогда, когда рассогласование параметров решетки не достигает критического значения с точки зрения генерации дислокаций, поскольку вектор Бюргера петель составляет угол  $\sim 35^\circ$  с нормалью к поверхности. Такие дислокации будут прорастать в слой. Сетки дислокаций несоответствия в эпитаксиальных структурах, выращенных на подложках с включениями данного типа, должны быть очень неравномерными. Топограммы, представленные на рис. 5, действительно демонстрируют этот эффект, хотя он и сглажен большой толщиной слоя. Можно видеть, как далеко распространяется влияние подложки с включениями рассмотренного типа на структуру слоя.

Таким образом, найденные экспериментально оптимальные условия выявления реальной структуры кристаллов и эпитаксиальных слоев на основе CdTe подтверждаются с точки зрения общих представлений о контрасте дефектов на топограммах отражения. Эти условия оказываются зависящими не только от соотношения глубин экстинкции и проникновения рентгеновских лучей, но и от типа дислокационной структуры.

Авторы выражают благодарность К.Е.Миронову и О.А.Матвееву за предоставление образцов для исследования.

Данная работа была частично поддержана грантом фонда Джорджа Сороса, присужденным Американским физическим обществом.

### Список литературы

- [1] Мильвудский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в кристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
- [2] Ланг А.Р. // Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении. М.: Металлургия, 1984. С. 364–446.
- [3] Шульпина И.Л. // Кристаллография. 1994. В печати.
- [4] Инденбаум Г.В., Бароненкова Р.П., Войных Н.М. // ФХОМ. 1971. Т. 2. С. 91–96.
- [5] Inoue M., Teramoto J., Takayanagi S. // Appl. Phys. 1962. Vol. 33. N 18. P. 246–250.
- [6] Шербак Л.П., Фодчук И.М., Тихонова О.М. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 6. С. 1521–1526.
- [7] Крапухин В.В., Перепелкин И.В., Кульчицкая Т.В. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 4. С. 1032–1035.
- [8] Jayathirtha H.N., Henderson D.O., Burger A., Volz M.P. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N 6. P. 573–575.
- [9] Ratnikov V.V., Argunova T.S., Mironov K.E., Sorokin L.M. // Sol. St. Phenomena. 1991. Vol. 19. L20. P. 461–466.
- [10] Trukhanov E., Vasilev I., Botev P. et al. // Cryst. Res. Techn. 1989. Vol. 24. N 12. P. 1253–1258.
- [11] Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 368 с.
- [12] Никольский И.А., Петрашень П.В., Чернов М.А. // ФТТ. 1986. Т. 28. Вып. 9. С. 2870–2872.
- [13] Аргунова Т.С., Кусов А.А., Петрашень П.В., Шульпина И.Л. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 6. С. 1114–1120.
- [14] Кютт Р.Н., Шольц Р., Рувинов С.С. и др. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 3. С. 724–735.
- [15] Wada M., Suzuki J. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27. N 6. L972.
- [16] Patel A.R., Singh R.P. // Japan. J. Appl. Phys. 1968. Vol. 7. N 10. P. 1167–1170.
- [17] Braun C., Helberg H.W., George A. // Phil. Mag. A. 1986. Vol. 53. N 2. P. 277–284.