

УДК 621.315.592:548.4:537.533.35

Исследование структурного совершенства CdZnTe методами просвечивающей электронной микроскопии

И. А. Денисов, Н. А. Смирнова, Ю. Б. Андрусов,
В. Я. Резник, М. В. Меженный

Методами ПЭМ проведены исследования особенностей дефектообразования в пластинах КЦТ до и после термообработки. Установлено, что в процессе проведения отжига пластин, соответствующих режимам получения эпитаксиальных структур, не наблюдается заметного изменения как плотности, так и средних размеров "ростовых" преципитатов, которые можно разбить на три размерные группы. Показано, что мелкие преципитаты (1,5—3,0 нм) представляют собой области, когерентно сопряженные с матрицей КЦТ и сохраняющие последовательность атомных плоскостей решетки. Такие образования представляют собой области с повышенным содержанием атомов Te, являющиеся начальной стадией образования наноразмерных преципитатов теллура.

PACS: 68.37.Lp, 81.05.Dz

Ключевые слова: CdZnTe, просвечивающая электронная микроскопия, нанопреципитат, эпитаксиальная структура.

Введение

Соединения $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($y = 0,03—0,06$) и CdTe (КЦТ и КТ) являются наиболее распространенными материалами подложек для эпитаксиального выращивания слоев твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0,2—0,3$) (КРТ), являющихся основой современных фотоприемников в спектральных диапазонах 3—5 и 8—12 мкм.

Использование КЦТ и КТ сопряжено с целым рядом трудностей, связанных как с получением кристаллов высокого структурного совершенства, так и с изготовлением на их основе качественных подложек. Основные проблемы при этом обусловлены особенностями получения кристаллов, физико-химическими и механическими свойствами самих КЦТ и КТ, а также высокой плотностью и морфологическим разнообразием в них структурных дефектов. Одним из наиболее информативных методов непосредственного наблюдения дефектов нанометровых размеров является просвечивающая

электронная микроскопия (ПЭМ), в том числе с использованием "прямого" разрешения [1]. Использование этого метода позволяет определять тип, морфологию и состав дефектов, образующихся в процессе получения кристаллов КЦТ и КТ.

Целью работы является изучение дефектной структуры и механизмов дефектообразования с использованием методов оптической и электронной микроскопии в кристаллах КЦТ и КТ для получения высококачественных подложек.

Эксперимент

Типичным способом подготовки образцов из кристаллов КЦТ для исследований методами ПЭМ является химико-динамическая полировка фрагментов пластин данного материала (диаметр 3 мм, толщина 50 мкм) в травильном растворе $Br_2:HBr$:этиленгликоль в соотношении 0,1:1,0:1,5 (по объему) до перфорации их центральной части.

При выполнении данной работы для подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований была модифицирована методика получения тонких фольг с помощью ионного травления.

Подбор основных параметров процесса ионного травления кристаллических образцов КЦТ позволил обеспечить сохранение тонкими фольгами с участками толщиной ~ 100 нм исходных свойств массивных кристаллических образцов.

Результаты сравнительных электронно-микроскопических исследований показали, что в образцах, приготовленных с использованием модифи-

Денисов Игорь Андреевич, заведующий лабораторией.
Смирнова Наталья Анатольевна, старший научный сотрудник.
Андрусов Юрий Борисович, научный сотрудник.
Резник Владимир Яковлевич, старший научный сотрудник.
Меженный Михаил Валерьевич, заведующий лабораторией.
ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "Гиредмет"».
Россия, 119017, Москва, Б. Толмачевский пер., 5, стр. 1.
Тел. +7 (495) 981-30-10. E-mail: labr7@giredmet.ru

Статья поступила в редакцию 20 января 2011 г.

© Денисов И. А., Смирнова Н. А., Андрусов Ю. Б., Резник В. Я., Меженный М. В., 2011

цированной методики, не происходило перераспределения внутренних напряжений, которое приводило бы к трансформации исходных структурных дефектов, особенно нежелательной для кристаллов соединений A^2B^6 , для которых облегчено протекание процессов пластической деформации.

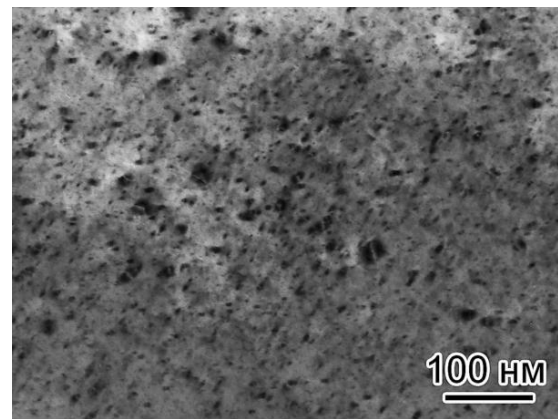
Применение модифицированной методики также позволило избежать нежелательных нарушений кристаллической решетки образцов, в результате чего снижались локальные напряжения, вызывающие сдвиговую деформацию вблизи перфорированных областей тонких фольг, и сохранялись от разрушения их наиболее тонкие участки.

Тонкие фольги исследовали с помощью электронных микроскопов JEM 200-CX и Zeiss "Libra" 200FE при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для интерпретации дифракционного контраста на дефектах кристаллической решетки использовали стандартные приемы анализа электронно-микроскопических изображений, полученных в условиях, отличающихся значениями величины векторов дифракции \mathbf{g} (типичные значения $\langle 220 \rangle$, $\langle 400 \rangle$, $\langle 113 \rangle$) и параметра отклонения \mathbf{s} соответствующих кристаллографических плоскостей от точного брегговского положения.

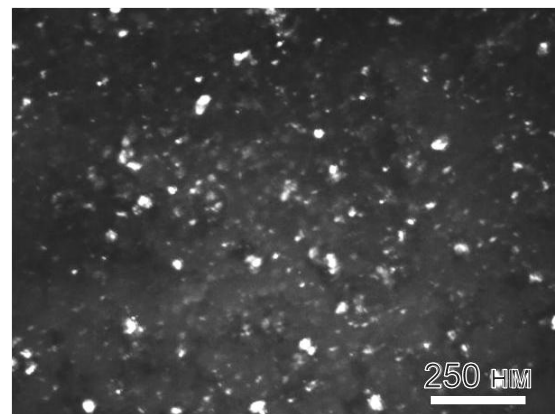
Исследованные образцы ориентации (111) были вырезаны из кристаллов КЦТ, выращенных методом вертикальной направленной кристаллизации в условиях минимального свободного объема [2]. Часть образцов подвергали термическому отжигу, моделирующему условия получения эпитаксиальных структур КЦТ/КРТ методом жидкофазной эпитаксии из раствор-расплавов на основе теллура [3].

Результаты и их обсуждение

Типичное электронно-микроскопическое изображение участка образца КЦТ приведено на рис. 1. Характерный контраст в виде светлых областей неправильной формы соответствует мелким преципитатам, равномерно распределенным в кристаллической матрице. Анализ дифракционного контраста на отдельных преципитатах показал, что в данном случае мы имеем дело с контрастом Эшби—Брауна (Э—Б), вызванным полем искажения, возникающим в матрице за счет присутствия частиц второй фазы и/или областей, имеющих отличающийся от матрицы период решетки [4]. Матричный контраст такого типа возникает вблизи равноосных частиц, вызывающих радиальные смещения областей кристаллической решетки матрицы, и при действии одного сильного отражения (в данном случае $\mathbf{g} = \langle 220 \rangle$) имеет характерный "двухлепестковый" вид с линией отсутствия контраста между ними.



а



б

Рис. 1. Изображения дефектов:

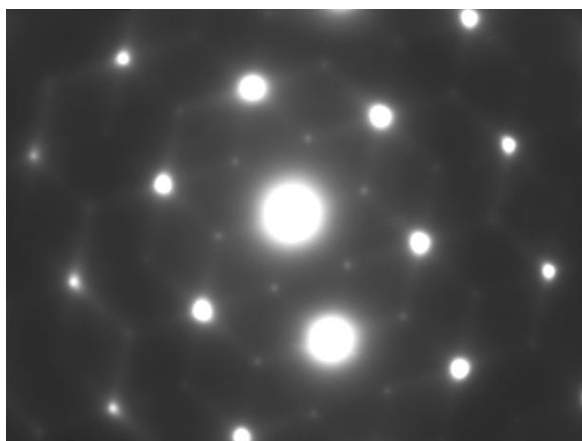
а — полученные в режиме светлого поля ($\mathbf{g} = 220$, $\mathbf{s} < 0$);
б — в режиме темнопольного слабого пучка ($\mathbf{g} = 3\mathbf{g}$, $\mathbf{s} > 0$)

Линия отсутствия контраста всегда была перпендикулярна вектору дифракции \mathbf{g} , что соответствует критерию погасания контраста при $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$, где \mathbf{R} — вектор смещения в решетке матрицы, направленный по радиусам равноосной частицы.

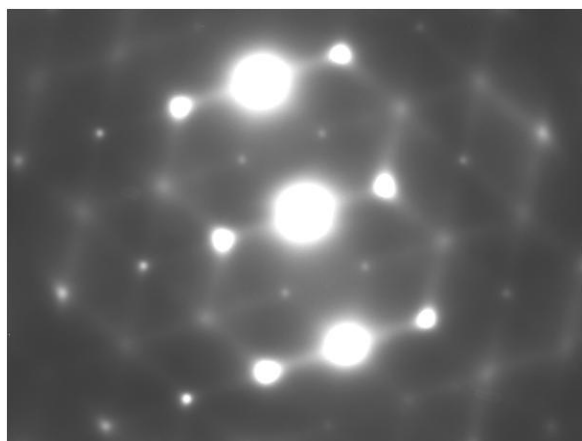
В ситуации, когда в формировании контраста участвуют области кристалла, искаженные присутствием расположенной поблизости частицы, выражение для радиального смещения матрицы вне когерентного (или частично когерентного) преципитата имеет вид $R_r = \varepsilon r_0^3 / r^2$, где r_0 — радиус частицы и ε — параметр, описывающий "вынужденную" упругую деформацию решетки. Качественно ширина и детали контраста зависят от величин r_0 , ε и порядка отражения, что с ростом этих параметров приводит к увеличению протяженности поля деформации.

На электронограммах (рис. 2) отчетливо наблюдались рефлексы матрицы, соответствующие кристаллической решетке КЦТ, а также менее интенсивные экстра-рефлексы, образующие решетки, ячейкам которых соответствуют дробные индексы основной решетки. Помимо экстра-рефлексов, на дифракционных картинах наблюдались тяжи, расположенные по обе стороны основных рефлексов. Наличие тяжей может быть

вызвано эффектами диффузного рассеяния, связанными с изменением формы узлов обратной решетки из-за особенностей ориентации габитусной плоскости наноразмерных преципитатов относительно падающего электронного пучка. Так, в случае, если пластинчатые преципитаты расположены параллельно первичному электронному пучку, то от каждого рефлекса в направлении, перпендикулярном плоскости преципитата, в обратном пространстве возникают тяжи.



а



б

Рис. 2. Электронограммы областей кристалла, соответствующих рис. 1, вблизи кристаллографических зон [111] (а) и [112] (б)

С использованием полученных электронограмм была определена кристаллографическая структура преципитатов, вызывающих появление соответ-

ствующих рефлексов, и их взаимная ориентация. Результаты анализа подтвердили фазовый состав матрицы КЦТ (с точностью до третьего знака), что по имеющимся сеткам экстра-рефлексов должно было гарантировать аналогичную точность определения фазового состава нанопреципитатов.

Фазовый анализ в предположении, что наблюдаемые частицы являются преципитатами гексагональной фазы теллура, показал несовпадение расчетных (период кристаллической решетки $a = b = 0,445$ нм и соотношением $c/a = 1,33$) и измеренных значений межплоскостных расстояний, достигающее 2,2 %.

Результаты кристаллографического анализа показали хорошее совпадение кристаллических решеток КЦТ и наблюдаемой гексагональной фазы в предположении, что для них соблюдается ориентационное соотношение $\{220\}[111]_{\text{CdZnTe}} \parallel \{1010\}[0001]_{\text{X}}$, аналогичное таковому для решеток КЦТ и гексагональной фазы теллура. Это позволяет объяснить утверждение ряда авторов, отмечавших, что образование преципитатов теллура характерно для посткристаллизационного состояния CdTe [5].

Полученные расхождения значений периодов решетки нанопреципитатов со значениями периода решетки гексагональной фазы теллура можно объяснить упругими искажениями кристаллической решетки образующихся теллурических преципитатов, а также их примесным составом. Исходя из положений данной модели, можно предположить, что различия параметров элементарной ячейки атомной решетки, образующей наноразмерные преципитаты такого рода, и параметров решетки гексагональной фазы теллура могут составлять величину ~2 %.

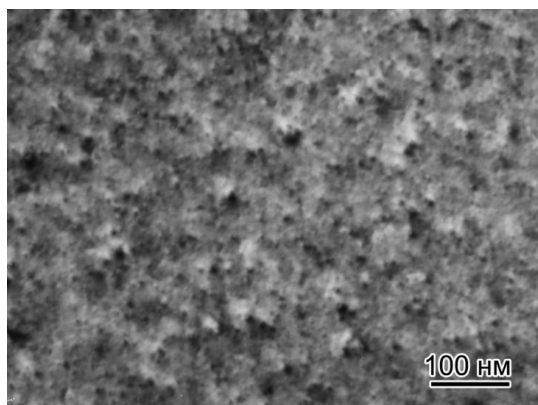
На рис. 3 приведены типичные электронно-микроскопические изображения образцов КЦТ, изготовленных путем химико-динамической полировки до и после термообработок. При этой подготовке образцов наблюдали частицы размерами не менее 6—12 нм. Идентификация более мелких частиц была невозможна.

Обобщенные данные проделанных экспериментов отражены в табл. 1.

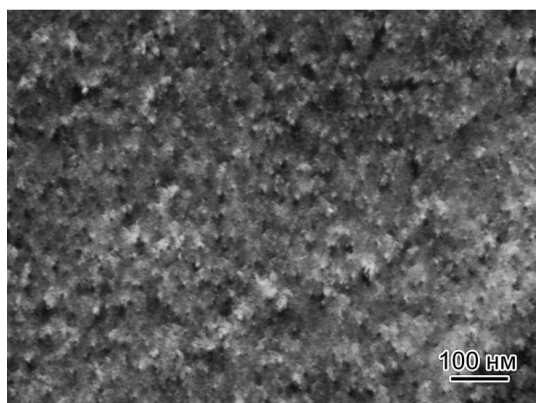
Таблица 1

Плотность и средние размеры наноразмерных преципитатов, наблюдаемых в серии образцов кристаллов КЦТ, изготовленных путем химико-динамической полировки

Номер образца	До термообработки		После термообработки	
	Плотность преципитатов, см ⁻³	Средние размеры преципитатов, нм	Плотность преципитатов, см ⁻³	Средние размеры преципитатов, нм
1	$1,1 \cdot 10^{16}$	9	$1,8 \cdot 10^{16}$	10
2	$9,3 \cdot 10^{15}$	7	$1,3 \cdot 10^{16}$	12
3	$7,3 \cdot 10^{15}$	6	$1,5 \cdot 10^{16}$	9
4	$1,0 \cdot 10^{16}$	9	$1,6 \cdot 10^{16}$	12



а



б

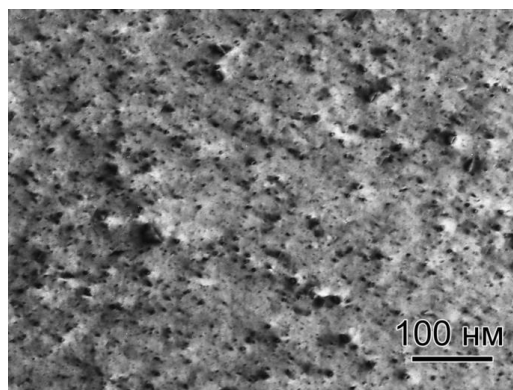
Рис. 3. Типичные изображения наноразмерных дефектов, наблюдаемых в фольгах, изготовленных по стандартной методике подготовки:

а — образец 1 до термообработки;
б — образец 1 после термообработки

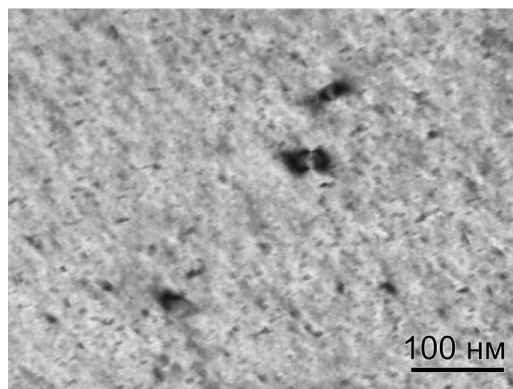
Сравнение полученных данных показывает, что термообработка пластин оказывает незначительное влияние на объемную плотность и средний размер наноразмерных преципитатов.

На рис. 4 приведены результаты электронно-микроскопических исследований образцов после термической обработки, изготовленных по модифицированной методике с помощью ионного травления. Можно видеть, что, в отличие от фотографий на рис. 3, наноразмерные дефекты, наблюдаемые в этих образцах, помимо наиболее крупных (размерами ~ 20 нм) и средних (размерами ~ 7 нм) частиц, содержат значительное количество хорошо различимых мелких частиц (размерами от 1,5 до 3 нм).

На рис. 5 приведено изображение образца 5, полученное в режиме прямого наблюдения кристаллической решетки, на котором заметны области с темным контрастом размерами 1,5—3,0 нм. Видно, что в этих областях сохраняется последовательность атомных плоскостей кристаллической решетки КЦТ. Можно предположить, что подобные образования представляют собой области с повышенным содержанием атомов Те, являющихся начальной стадией образования наноразмерных преципитатов теллура.



а



б

Рис. 4. Типичные картины наноразмерных дефектов, наблюдаемых в образцах после термообработки, для которых окончательное утонение тонких фольг было выполнено по модифицированной методике подготовки:

а — образец 5; б — образец 7

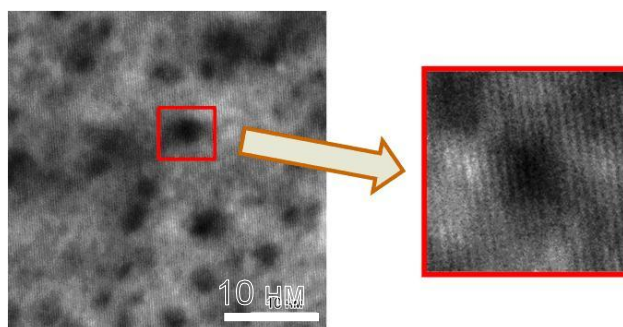


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение дефектных областей в кристаллической решетке КЦТ (режим ПЭМВР)

Анализ электронно-микроскопических изображений образцов, полученных в серии, изготовленной с использованием модифицированной методики подготовки тонких фольг, показал, что наноразмерные преципитаты, наблюдаемые в кристаллической матрице таких образцов, можно разделить на три хорошо различимые размерные группы (табл. 2). Это группа мелких дефектов с размерами в диапазоне 1,5—3,0 нм, затем группа промежуточных по размерам дефектов, содержащая частицы размерами 6—8 нм и, наконец, группа наиболее крупных дефектов — частицы размерами 16—25 нм.

Для образцов данной серии, помимо оценки суммарной плотности дефектов, были получены значения плотности дефектов, соответствующие каждой из трех размерных групп. Кроме того, в строках табл. 2, соответствующих группе мелких дефектов, в скобках приведено значение процентного содержания дефектов данной размерной группы по отношению к значению суммарной плотности дефектов в образце.

Таблица 2

Плотность и средние размеры наноразмерных преципитатов, наблюдаемых в серии образцов КЦТ после термообработки, изготовленных по модифицированной методике подготовки тонких фольг

Номер образца	Плотность преципитатов, см ⁻³	Средние размеры преципитатов, нм
5	4,1·10 ¹⁶ (69,8 %) 1,8·10 ¹⁶ 4,0·10 ¹⁴ $N_{\Sigma} \sim 5,9 \cdot 10^{16}$	1,5—2,0 6,0—8,0 20—22
6	1,1·10 ¹⁶ (73,3 %) 3,6·10 ¹⁵ 1,5·10 ¹⁴ $N_{\Sigma} \sim 1,5 \cdot 10^{16}$	2,0—2,5 7,0—8,0 23—25
7	3,9·10 ¹⁶ (95,1 %) 2,1·10 ¹⁵ 8,7·10 ¹³ $N_{\Sigma} \sim 4,1 \cdot 10^{16}$	2,0—2,5 6,0—7,0 20—22
8	3,1·10 ¹⁶ (91,2 %) 3,3·10 ¹⁵ 8,1·10 ¹³ $N_{\Sigma} \sim 3,4 \cdot 10^{16}$	2,5—3,0 6,0—8,0 16—18

Сравнение полученных результатов с данными табл. 1 показало, что наблюдаемая плотность дефектов в образцах, приготовленных по модифицированной методике подготовки тонких фольг, выше, чем в образцах, приготовленных по традиционной методике. Полученный результат представляется разумным, если учесть, что значения суммарной плотности из табл. 1 практически не содержат данных по плотности дефектов, соответствующих группе с мелкими частицами, процентное содержание которых составляет от 70 до 95 % плотности дефектов в образцах.

Заключение

Методами ПЭМ проведены исследования особенностей дефектообразования в пластинах КЦТ до и после термообработки. Модифицирована ме-

тодика подготовки тонких фольг из кристаллов КЦТ для ПЭМ. Использование подобного метода утонения тонких фольг позволяет исключить присутствие "сил изображения" в приповерхностных слоях образцов, которые в значительной степени влияют на условия формирования дифракционного контраста на наноразмерных дефектах. Установлено, что в процессе проведения отжига пластины, соответствующих режимам получения эпитаксиальных структур, не наблюдается заметного изменения как плотности, так и средних размеров "ростовых" преципитатов.

Наблюдаемые дефекты в пластинах КЦТ образуют три размерные группы:

- мелкие дефекты с размерами 1,5—3,0 нм;
- промежуточные дефекты с размерами частиц 6—8 нм;
- крупные дефекты с размерами частиц 16—25 нм.

Основной вклад (от ~70 до ~95 %) в значения суммарной плотности дефектов вносят дефекты первой группы. Преципитаты второй и третьей групп представляют собой частицы, имеющие гексагональную структуру, для которой наблюдается ориентационное соотношение с кристаллической решеткой КЦТ $\{1010\}[0001]_X \parallel \{220\}[111]_{CdZnTe}$. С помощью метода электронной микроскопии в режиме прямого наблюдения кристаллической решетки было показано, что мелкие преципитаты (1,5—3,0 нм) представляют собой области, когерентно сопряженные с матрицей КЦТ и сохраняющие последовательность атомных плоскостей решетки. По-видимому, такие образования представляют собой области с повышенным содержанием атомов Те, являющихся начальной стадией образования наноразмерных преципитатов теллура.

Л и т е р а т у р а

1. Li G., Shih S.-J., Huang Y., Wang T., Jie W. // Journal of Crystal Growth. 2008. V. 311. P. 85.
2. Шматов Н. И., Смирнова Н. А., Белов А. Г., Оранский В. А., Шленский А. А. // Материалы электронной техники. 2006. № 3. С. 28.
3. Denisov I. A., Lakeenkov V. M., Mazhorova O. S., Smirnova N. A. // Proceeding of SPIE. 2000. V. 4340. P. 223.
4. Эшби М., Браун Л. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. — М.: Мир, 1965.
5. Rai R. S., Mahajan S. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 1. No. 3. P. 1892.

Investigation of the CdZnTe structural perfection by the transmission electron microscopy

I. A. Denisov, N. A. Smirnova, Yu. B. Andrusov, V. Ya. Resnik, M. V. Mezhenyi
JSC Giredmet, the Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry,
5, Build. 1, B. Tolmachevski per., Moscow, 119017, Russia
E-mail: labr7@giredmet.ru

Features of defect generation in CZT wafers before and after heat treatment were analyzed using methods of transmission electron microscopy. It was shown that during wafers annealing corresponding to epitaxial structure production conditions there were not marked changes in density and average dimension of as grown precipitates which can be divided into three dimensional groups. Small nanoprecipitates (1.5—3.0 nm) correspond to areas which coherent conjugate with CZT matrix and save sequence of lattice atomic planes. Such formations are the areas with heightened Te atoms concentration which represent first stage of nanosize Te precipitates generation.

PACS: 68.37.Lp, 81.05.Dz

Keywords: CZT, transmission electron microscopy, nanoprecipitates, epitaxial structure.

Bibliography — 5 references.

Received January 20, 2011