

УДК 621.315.592

Исследование условий выращивания монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x \leq 0,04$) методом вертикальной направленной кристаллизации по Бриджмену

М. Б. Гришечкин, И. А. Денисов, А. А. Силина, Н. А. Смирнова, Н. И. Шматов

Исследованы условия выращивания монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x \leq 0,04$) методом вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) по Бриджмену с использованием затравки, ориентированной в направлениях [111] или [211]. Подобраны условия проведения процесса затравления. Оптические и структурные свойства выращенных кристаллов удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалу подложек для жидкофазной эпитаксии гетероструктур $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Показана возможность выращивания слитков с объемной долей монокристалла до 99 %.

PACS: 81.05.Dz, 81.10.Fq, 81.10.St

Ключевые слова: монокристалл, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, вертикальный метод Бриджмена, кристаллизация, затравка, подложка, структура.

Введение

В настоящее время твердые растворы $CdZnTe$ являются одним из основных материалов для изготовления подложек при наращивании эпитаксиальных слоев $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Объемные кристаллы $CdZnTe$ получают преимущественно различными вариантами направленной кристаллизации, среди которых наиболее распространенным является вертикальный метод Бриджмена и его модификации [1—3]. В отличие от метода горизонтальной направленной кристаллизации, использование затравки в вертикальном методе Бриджмена затруднено вследствие отсутствия визуального контроля затравления и дальнейшего разраствивания слитка. Поэтому процесс выращивания обычно проводят в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы.

Кристаллы, выращенные таким способом, содержат, как правило, несколько зерен различного размера, имеющих случайную ориентацию, двойники и другие дефекты структуры, обуслов-

ленные высокой скоростью роста в начальный период кристаллизации расплава [4]. Пластины, вырезанные из таких кристаллов, как правило, под углом к направлению роста, имеют значительную степень неоднородности распределения концентрации теллурида цинка по площади. Реализация процесса выращивания с использованием затравки позволит получать ориентированные монокристаллы, выделять из них пластины перпендикулярно направлению роста с более совершенной структурой и меньшей неоднородностью по составу и, соответственно, увеличить выход годного материала.

Таким образом, целью работы являлось исследование возможности выращивания ориентированных монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x \leq 0,04$) и $CdTe$ диаметром 45—65 мм вертикальным методом Бриджмена и оптимизация технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход годного материала.

Методика проведения исследований

Выращивание кристаллов $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ и $CdTe$ проводили вертикальным методом Бриджмена в герметичном кварцевом контейнере с внутренним диаметром 50—70 мм и высотой 120—130 мм в условиях регулирования состава расплава созданием давления ненасыщенного пара кадмия. В контейнер устанавливали не смачиваемую расплавом трубку из стеклоуглерода высотой 90—100 мм и внутренним диаметром 45—65 мм. Внутри стеклоуглеродной трубки помещали затравку $CdZnTe$ или $CdTe$ в виде цилиндра, диа-

Гришечкин Михаил Борисович, научный сотрудник.
Денисов Игорь Андреевич, зав. лабораторией.
Смирнова Наталья Анатольевна, вед. научный сотрудник.
Шматов Николай Иванович, вед. научный сотрудник.
ОАО «Гиредмет».
Россия, 119017, Москва, Б. Толмачевский пер., 5.
E-mail: bagira@giredmet.ru
Силина Александра Андреевна, аспирант.
МИТХТ им. М. В. Ломоносова.
Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86.

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2014 г.

© Гришечкин М. Б., Денисов И. А., Силина А. А., Смирнова Н. А., Шматов Н. И., 2014

метр которого равен или несколько меньше внутреннего диаметра трубки из стеклоглерода, и высотой 3—15 мм с ориентацией основного зерна [111] или [211]. Далее приваривали крышку высотой 20—30 мм. В контейнер загружали предварительно синтезированный прямым сплавлением элементов чистотой не хуже 6N поликристалл CdZnTe или CdTe. Отклонение состава загрузки от стехиометрического в сторону избытка теллура не превышало $(2-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Масса загрузок составляла 800—900 г для кристаллов диаметром 45 мм и 1400—1500 г для кристаллов диаметром 65 мм. Давление ненасыщенного пара кадмия создавали посредством добавления рассчитанной навески кадмия, компенсирующей его испарение в свободный объем контейнера.

Загруженный контейнер вакуумировали, герметизировали и помещали в установку для процессов ВНК. Заданный температурный профиль установки обеспечивался четырьмя резистивными нагревателями. К дну и верхнему торцу контейнера подводили контрольные термопары, показания которых непрерывно регистрировались. Перегрев верхнего торца контейнера относительно температуры кристаллизации составлял 10—20 °С, температура дна контейнера превышала температуру ликвидуса на 1—5 °С. Контейнер выдерживали не более 1—3 часов, после чего его охлаждали с темпом 0,3—0,6 °С/час регулированием мощности нагревателей и последующим перемещением в холодную зону со скоростью в интервале 0,5—1,5 мм/ч. Величину осевого градиента температуры в области фронта кристаллизации варьировали в пределах 2—10 °С/см. При температурах дна 1007—1025 °С и верхнего торца 1100—1090 °С перемещение контейнера останавливали и проводили посткристаллизационный отжиг в течение 6—24 часов. Далее установку охлаждали со скоростью 60—80 °С/ч.

Для исследования структуры и выявления характера пространственного распределения электрофизических и оптических свойств из выращенных слитков вырезали в поперечном направлении пластины толщиной 1,5 мм, поверхность которых в дальнейшем подвергали химико-механической обработке для удаления нарушенного слоя. Измерения оптического пропускания проводили при комнатной температуре в центре и по двум взаимно-перпендикулярным направлениям контрольных шайб-пластин. Оптические спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре IFS-113v в диапазоне волновых чисел 4000—500 см^{-1} со спектральным разрешением во всем диапазоне 0,5 см^{-1} . Для контроля распределения теллурида цинка использовали разработанную ранее методику, осно-

ванную на измерении спектров пропускания в области собственных переходов при комнатной температуре [5]. Измерения электрофизических параметров осуществляли по методу Ван-дер-Пау.

При изучении структурного совершенства применяли метод селективного травления. Для выявления дислокаций, малоугловых границ и микродвойниковых ламелей использовали селективные травители на основе водного раствора оксида хрома, плавиковой и соляной кислот [6].

Результаты и обсуждение

При проведении процессов выращивания были оптимизированы интервалы значений толщины затравок, температуры дна контейнера: 1098—1101 °С для затравок CdZnTe и 1090—1093 °С для затравок CdTe и времени выдержки (не более 1—3 часов). Толщина затравки зависит от содержания теллурида цинка в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и составляет 10 мм и 15 мм для $x \sim 0,05$ и $x \sim 0,03$ мольных долей, соответственно. Время выдержки увеличивается с ростом концентрации теллурида цинка.

Влияние тепловых условий процесса может проявляться в образовании дефектных областей. При меньших значениях температуры дна контейнера в слитках возможно появление механических включений вследствие неполного расплавления исходного поликристаллического материала. При быстром охлаждении контейнера (более 50 °С/ч) в торцевой части слитков образуются малоугловые границы, микродвойники, вплоть до микротрещин, которые наблюдаются уже при резке.

Структура выращенных слитков зависит от исходного состояния затравки. Области с двойниками на поверхности затравки, как правило, прорастают в направлении выращивания с выходом на боковую поверхность, в отдельных случаях на верхний торец слитка. Расстояние выхода двойниковой границы на боковой поверхности слитка зависит от ее положения в затравке и ориентации относительно направления выращивания.

При наличии зерен с размерами, соизмеримыми с диаметром затравки, выращенный слиток также состоит из нескольких зерен. Однако объемная доля монокристалла увеличивается к верхнему торцу слитка на 20—30 %. В случае расположения основного зерна в центре затравки и зерен с размерами не более 5—7 мм по периферии, вырастает слиток с объемной долей монокристалла до 95 %. При использовании затравки с двумя тремя боковыми зернами размером не более 5 мм возможно выращивание слитка с объемной долей монокристалла до 99 % (рис. 1).

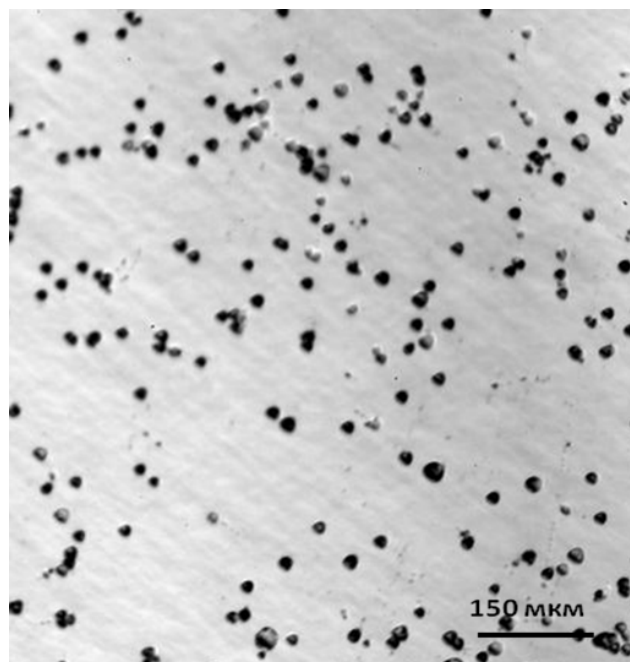


Рис. 1. Монокристалл $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ диаметром 65 мм, выращенный на затравку

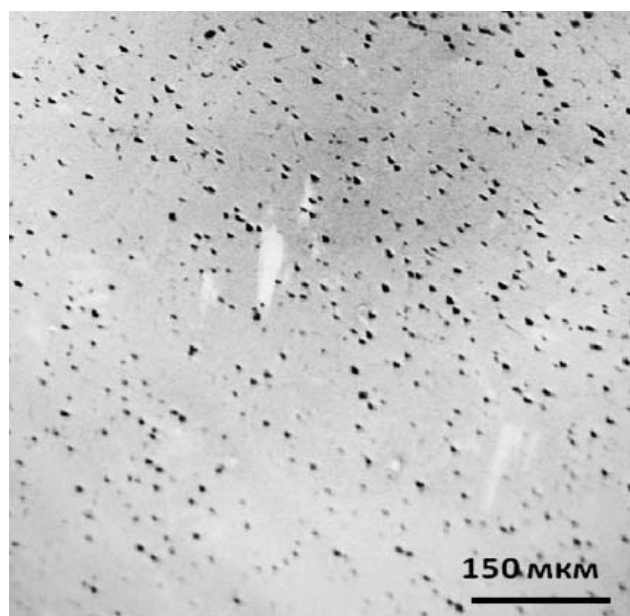
Характер спектров пропускания образцов $CdZnTe$ и величина удельного электрического сопротивления образцов зависели от отклонения состава расплава от стехиометрического соотношения. Минимальное отклонение состава слитка от стехиометрии задавалось на этапе послеростового отжига при температурах дна контейнера 1015—1024 °С и давлениях пара кадмия в свободном объеме 0,6—0,7 атм. Пластины, вырезанные из выращенных слитков, имеют величину коэффициента оптического пропускания 55—60 % в спектральном диапазоне 3—20 мкм, то есть удовлетворяют требованиям прозрачности, предъявляемым к подложечному материалу. Определение концентрации теллурида цинка показало, что по длине кристаллов наблюдается ее монотонное уменьшение в диапазоне значений 0,055—0,025 мол. долей, а в радиальном направлении разброс значений не превышает $\pm 0,0025$ мольных долей. В конечной части слитка концентрация теллурида цинка к периферии не увеличивается, что свидетельствует о поддержании близкой к плоской форме фронта кристаллизации на протяжении всего процесса кристаллизации.

Тип электропроводности и характер ее изменения по объему кристаллов зависят от режимов посткристаллизационной термообработки. Слитки, отоженные по окончании кристаллизации расплава при температурах дна 1015—1024 °С и верхнего торца контейнера при 1095—1100 °С на протяжении 24 часов и более, обладают p -типом электропроводности. Величина удельного электрического сопротивления по сечению и высоте монотонно изменяется в пределах значений 10^3 — 10^5 Ом·см

Типичные картины селективного травления пластин $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x \sim 0,04$) с кристаллографической ориентацией (111) и (211) представлены на рис. 2, а и 2, б, соответственно.



а



б

Рис. 2. Картины травления ориентированных пластин КЦТ: а — с ориентацией (111); б — с ориентацией (211)

По поверхности пластин наблюдается равномерное распределение дислокационных ямок травления с плотностью $(5-9) \cdot 10^4$ см⁻², двойниковые границы и микродвойники отсутствуют. Указанный уровень дефектности характерен для кристаллов $CdZnTe$, выращенных в тиглях из стеклоглерода. При просмотре поверхности пластин $CdTe$ обнаруживаются двойниковые границы и микродвойники, а плотность дислокационных ямок травления достигает уровня $(1-5) \cdot 10^5$ см⁻², что может быть связано с менее благоприятными физико-механическими свойствами $CdTe$.

Заключение

Исследованы условия выращивания и разработана методика получения ориентированных монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \leq 0,04$) вертикальной направленной кристаллизацией по Бриджмену на затравку. Получены кристаллы с объемной долей монокристалла до 99 %. Выращивание ориентированных монокристаллов позволяет получать пластины с более высокой степенью однородности распределения теллурида цинка, а также увеличить выход годного материала. Электрофизические, оптические, структурные свойства пластин, вырезанных из ориентированных монокристаллов, полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к подложечному материалу. Другим достоинством методики является принципиальная возможность воспроизводимого выращивания монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \leq 0,04$) большого диаметра (до 100 мм и более).

нокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \leq 0,04$) большого диаметра (до 100 мм и более).

Литература

1. Choi B. W., Wadley H. N. G. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 208. No. 1—4. P. 219.
2. Иванов Ю. М. // Неорг. Матер. 1998. Т. 34. № 9. С. 1062.
3. Rudolph P., Mühlberg M. // Mater. Sci. Eng. 1993. V. 16. No. 1—3. P. 8.
4. Гришечкин М. Б., Смирнова Н. А., Шматов Н. И. // Тезисы докладов Конференции стран СНГ по росту кристаллов. Москва. 2010. Т. 1. С. 288.
5. Белов А. Г., Каневский В. Е., Пашкова Н. В. и др. // Изв. Вузов, Матер. Электр. Тех. 2008. № 1. С. 26.
6. Яковенко А. Г., Силина А. А., Смирнова Н. А. и др. // Тезисы докладов Конференции стран СНГ по росту кристаллов. Украина, Харьков. 2012. С. 163.

Investigation of growing conditions of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ single crystals ($x \leq 0,04$) by the vertical directed crystallization (Bridgman) method

M. B. Grishechkin¹, I. A. Denisov¹, A. A. Silina², N. A. Smirnova¹, and N. I. Shmatov¹

¹State Scientific-Research and Design Institute of Rare-Metal Industry “Giredmet”
5 B. Tolmachevsky al., Moscow, 119017, Russia
E-mail: bagira@giredmet.ru

²M.V. Lomonosov MITKhT
286 Vernadsky av., Moscow, 119571, Russia

Received September 28, 2014

Growing conditions of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \leq 0,04$) single crystals by seeded vertical directed crystallization (Bridgeman) method with seed orientation [111] or [211] are investigated. Conditions of seeding process are developed. Optical and structural properties of as-grown crystals are satisfying to requirements to substrates for liquid phase epitaxy of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Possibility of 99 vol. % single crystal boules growing is shown.

PACS: 81.05.Dz, 81.10.Fq, 81.10.St

Keywords: single crystal, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, vertical Bridgeman method, crystallization, seed, substrate, structure.

References

1. B. W. Choi and H.N.G., J. Cryst. Growth. **208**, 219 (2000).
2. Yu. M. Ivanov, Neorg. Mater. **34**, 1062 (1998).
3. P. Rudolph and M. Mühlberg, Mater. Sci. Eng. **16** (1-3), 8 (1993).
4. M. B. Grishechkin, N. A. Smirnova, and N. N. Shmatov, in Proc. Conf. CIS Crystal Growth, Vol. 1 (Moscow, 2010), p. 288.
5. A. G. Belov, V. E. Kanevsky, N. V. Pashkova, et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Mater. Elektr. Tekh., No. 1, 26 (2008).
6. A. G. Yakovenko, A. A. Silina, N. A. Smirnova, et al., in Proc. Conf. CIS Crystal Growth, (Kharkov, Ukraine, 2012), p. 163.