

УДК 621.383.4/5:621.315.59

Структурные свойства подложек кадмий-цинк-теллур для выращивания твердых растворов кадмий-ртуть-теллур

Е. В. Пряникова, А. Е. Мирофьянченко, Н. А. Смирнова, А. А. Силина,
И. Д. Бурлаков, М. Б. Гришечкин, И. А. Денисов, Н. И. Шматов

В работе представлены экспериментальные результаты исследования и анализа структурных свойств подложек кадмий-цинк-теллур (КЦТ), предназначенных для эпитаксии кадмий-ртуть-теллур (КРТ), методами рентгеновской дифрактометрии, селективного травления, инфракрасной микроскопии. Показана взаимосвязь формы и полной ширины на полувысоте кривой качания со структурными дефектами, присутствующими в материале. Преципитаты и включения второй фазы, присутствующие в материале подложки в количестве 10^2 — 10^4 см⁻², не оказывают влияния на значения полной ширины на полувысоте кривой качания. Уширение кривой качания вызвано повышенной плотностью дислокаций ($>8 \cdot 10^5$), либо их ячеистым характером распределения. Построены карты распределения значений полной ширины на полувысоте кривой качания для определения структурного совершенства по всей площади образцов, позволяющие проводить оценку пригодности пластин для дальнейшего технологического процесса.

PACS: 07.07.Df, 07.57. -с, 81.05.Ea, 81.65.Rv

Ключевые слова: КЦТ, рентгеновская дифрактометрия, КРТ, МФПУ, структурные дефекты, кривая качания.

Введение

Матричные фотоприёмные устройства (МФПУ) находят широкое применение в качестве приемников инфракрасного (ИК) излучения, обеспечивая мониторинг промышленных процессов, защиту окружающей среды и национальную безопасность [1, 2].

Наибольшая чувствительность МФПУ в дальнем ИК-диапазоне спектра 8—12 мкм достигнута для фотодиодных матриц на основе твердых растворов кадмий-ртуть-теллур (КРТ) [3]. Основными способами получения таких структур являются эпитаксиальные методы выращивания, которые предъявляют высокие требования к качеству используемого подложечного материала. Подложка должна быть максимально согласованна по параметру решетки, иметь необходимое качество подготовки поверхности и обладать высоким структурным совершенством [4—7]. Несмотря на высокую стоимость, наиболее предпочтительным подложечным материалом для КРТ являются согласованные по параметру решетки твердые растворы кадмий-цинк-теллур (КЦТ).

В данной работе представлены результаты исследования структурных характеристик подложек методами рентгеновской дифрактометрии, селективного травления и инфракрасной микроскопии в интересах формирования объективной оценки пригодности материала для выращивания структур КРТ.

Пряникова Екатерина Васильевна, инженер 2 кат.¹
Мирофьянченко Андрей Евгеньевич, инженер-технолог 1 кат.¹
Смирнова Наталья Анатольевна, вед. научный сотрудник².
Силина Александра Андреевна, научный сотрудник².
Бурлаков Игорь Дмитриевич, зам. ген. директора по инновациям и науке¹.
Гришечкин Михаил Борисович, научный сотрудник².
Денисов Игорь Андреевич, заведующий лабораторией².
Шматов Николай Иванович, вед. научный сотрудник².

¹ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

Тел. 8 (499) 374-82-51. E-mail: rpyanikova@gmail.com

² АО «ГИРЕДМЕТ».

Россия, 119017, Москва, Б. Толмачевский пер., 5, стр. 1.

Тел. 8 (499) 981-30-10 (271). E-mail: lab27@giredmet.ru

Статья поступила в редакцию 30 марта 2016 г.

© Пряникова Е. В., Мирофьянченко А. Е., Смирнова Н. А., Силина А. А., Бурлаков И. Д., Гришечкин М. Б., Денисов И. А., Шматов Н. И., 2016

Эксперимент

Исследовались подложки КЦТ, ориентированные в направлениях (111) и (112). Подложки вырезаны из объемных кристаллов, выращенных методом вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) в АО «Гиредмет». Метод ВНК подробно описан в работе [8].

Все исследования проводились на образцах, поверхность которых была подвергнута химико-механической полировке для полного удаления нарушенного слоя. Структурные характеристики образцов исследовались методом рентгеновской дифракции высокого разрешения на многоцелевом двухкристальном рентгеновском дифрактометре Bruker Discover D8 в геометрии $\theta/2\theta$ (использовалось излучение из Cu линии K_α с длиной волны $1,54 \text{ \AA}$).

Схема дифрактометра представлена на рис. 1. Диаметр рентгеновского пучка составлял 1 мм. Для выделения в спектре рентгеновской трубки квазимонохроматического излучения использовался 4-кратный кристалл-монокроматор Ge 022. Измерение кривой дифракционного отражения (КДО) в двухкристальной схеме происходит в режиме ω -сканирования, при котором детектор [9] устанавливается в положение угла, близкое к углу ($2 \theta_{\text{бр}}$) брэгговского отражения от известного семейства плоскостей, а образец сканируется вблизи угла $\theta_{\text{бр}}$ в небольшом интервале углов. КДО, полученные данным методом, называются кривыми качания (КК).

Методом ИК-микроскопии проводились исследования преципитатов и включений второй фазы с помощью микроскопа Olympus BX51, работающего в проходящем свете в диапазоне длин волн от 0,75 до 1,2 мкм.

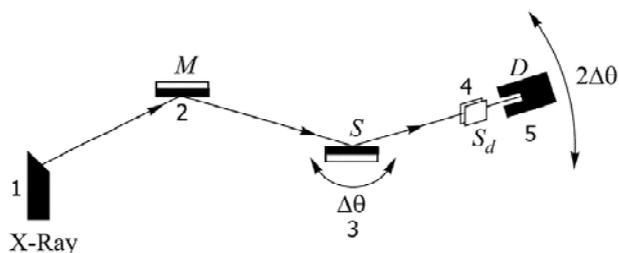


Рис. 1. Схема двухкристального рентгеновского дифрактометра: 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — блок монокроматора, 3 — образец, 4 — щель перед детектором, 5 — детектор.

Селективное травление образцов проводили с помощью водного раствора CrO_3 и HF [10] с дальнейшим изучением формы и распределения полученных фигур травления в оптическом микроскопе ЛОМО ВИДИ-САМ МЕТ. Данный комплекс мер позволяет исследовать структурные свойства образцов КЦТ.

Результаты и их обсуждение

Оценка структурного совершенства методом рентгеновской дифракции высокого разрешения проводилась по значениям полной ширины на полувысоте (ПШПВ) и форме кривых качания. Наиболее полную информацию о структурном совершенстве приповерхностных слоев по всей площади образца можно получить, построив карты распределения значений ПШПВ. Исследования проводились для образцов ориентации (112). Проведено картирование всей площади образцов (размеры 20×20 мм), причем с шагом 1 мм по осям X, Y на отражении (224). Соответствующие данные представлены на рис. 2 и 3 для разных образцов.

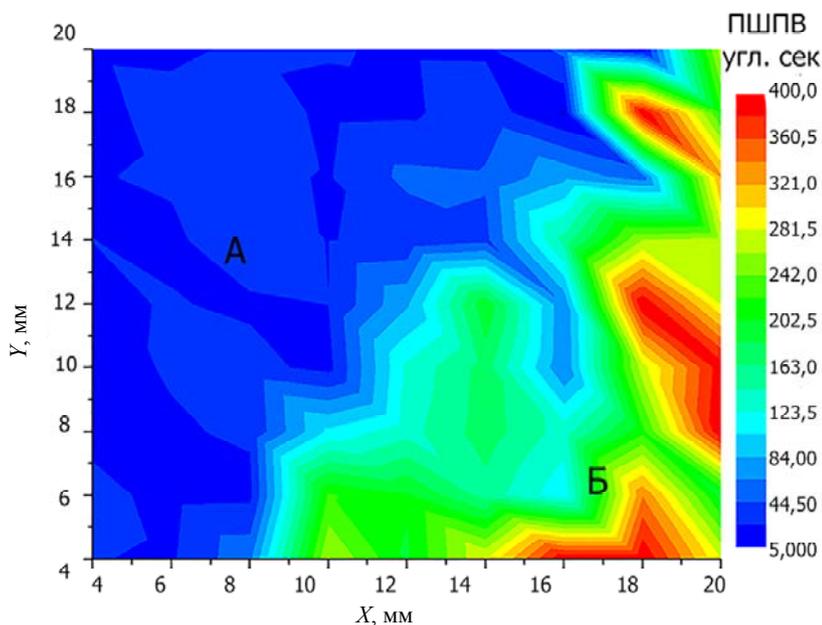


Рис. 2. Карты распределения значений ПШПВ для образца № 1.

Для образца № 1, карта распределения ПШПВ которого представлена на рис. 2, характерны две четко различимые области значений ПШПВ по пластине. В верхнем левом углу (область А) — достаточно однородное распределение значений ПШПВ в пределах от 10 до 40 угловых секунд при среднем значении в 25 угловых секунд, что согласуется с литературными данными [11, 12]. Для этой области характерны узкие высокие пики (см. далее рис. 4, а), что говорит о высоком структурном совершенстве материала на этом участке

[13]. Для нижней правой области (область Б) среднее значение ПШПВ составляет 108,5 угловых секунд, что свидетельствует о дефектно-напряженном состоянии этого участка. При изучении КК в этой области были обнаружены пики с заметным уширением (см. далее рис. 4, б) и небольшое количество раздвоенных пиков (рис. 4, в). Согласно литературным данным [14], уширение кривых качаний возникает при наличии структурных дефектов, а раздвоение пика — при наличии малоугловой границы.

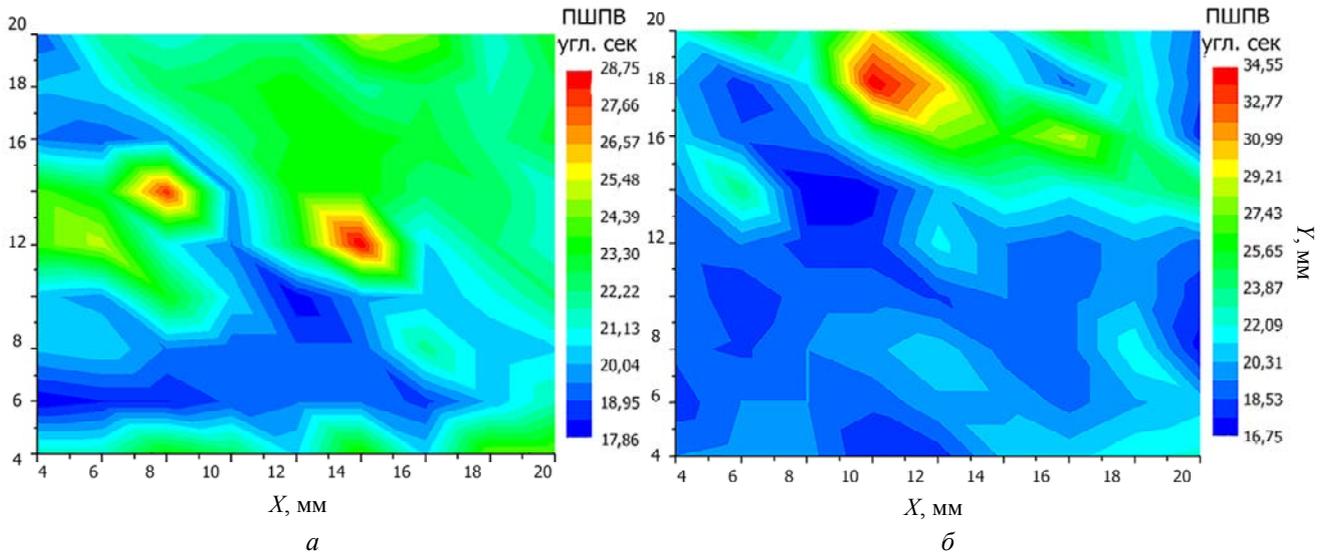


Рис. 3. Карты распределения значений ПШПВ для образцов № 2 (а) и № 3 (б).

Карты образцов № 2 и № 3 показали достаточно однородное распределение значений ПШПВ по поверхности пластины со средними значениями ПШПВ 22 угловых секунды (рис. 3, а, б), что так-

же соответствует кривой на рис. 4, а. Однако на краях образцов заметны области распределения ПШПВ, в которых значения находятся в пределах от 28 до 35 угловых секунд.

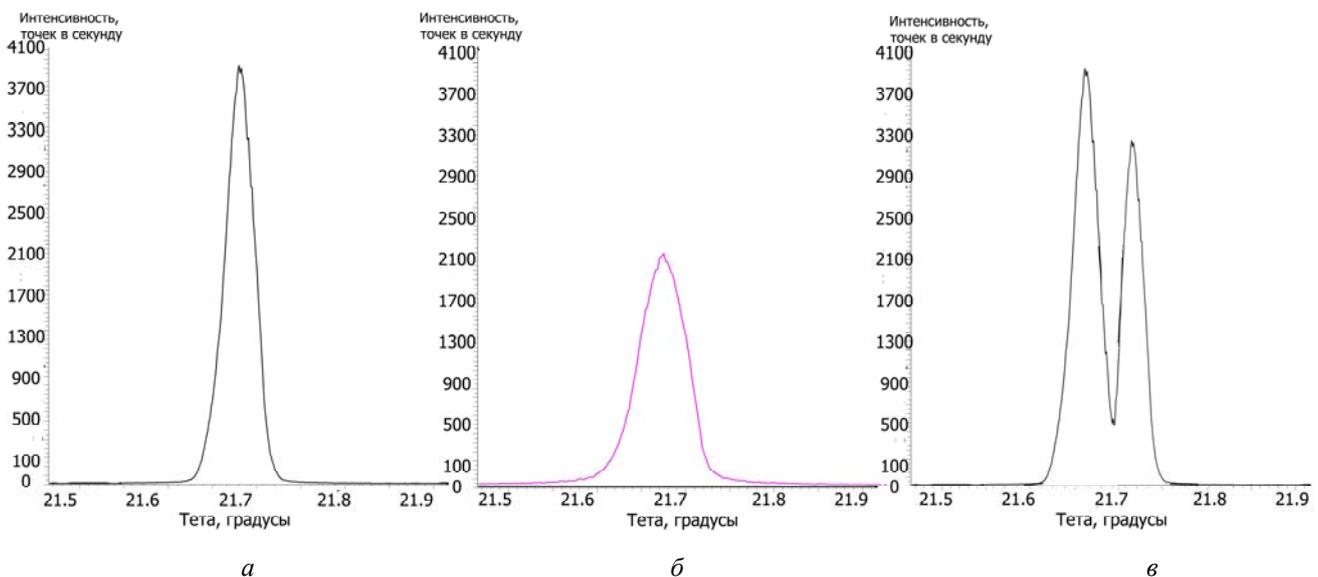


Рис. 4. Соотношение кристаллического совершенства и формы кривой качания: а — область с высоким кристаллическим совершенством, б — повышенная дефектная область, в — малоугловая граница.

Для определения влияния precipитатов и включений второй фазы на КК, были исследованы образцы с помощью ИК-микроскопа. Как известно, дефектные области материала и структурно совершенные области различно поглощают ИК-излучение. Получающийся в результате контраст в виде темных пятен связан с присутствием в объеме материала включений второй фазы и precipитатов [10]. Это видно по фотографиям на рис. 5, а, б, в для образцов № 1, 2, 3 соответственно.

Для образца № 3, имевшего наибольшую плотность precipитатов и включений второй фазы (10^4 см^{-2}), среднее значение ПШПВ составляет 22 угловых секунды. Образцы № 1 и № 2 имели плотность precipитатов $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ и 10^2 см^{-2} соответственно. При этом среднее значение ПШПВ для образца № 1 равнялось 25 угловым секундам (область А на рис. 2) и 22 угловым секундам для образца № 2. Таким образом, наличие precipитатов и включений второй фазы в диапазоне 10^2 — 10^4 см^{-2} не оказывает заметного влияния на ширину КК.

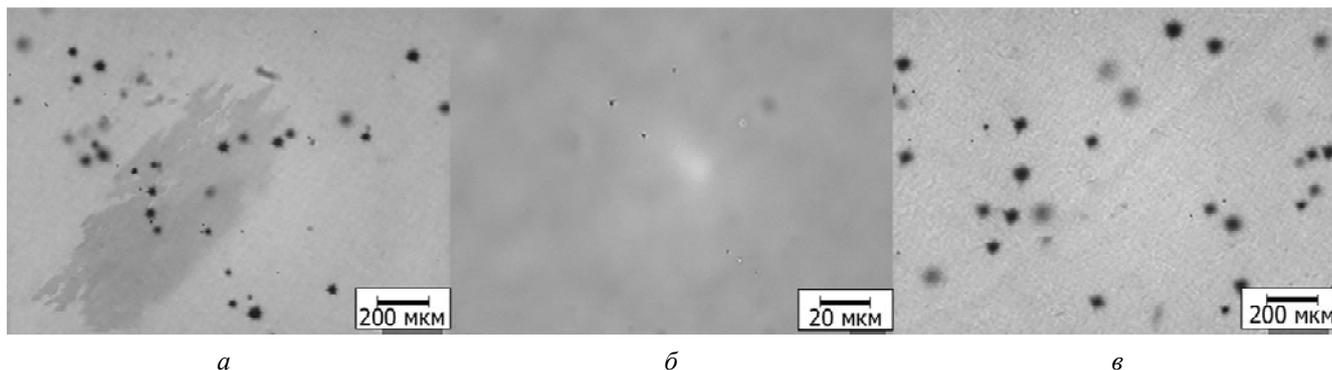


Рис. 5. Изображения в ИК-микроскопе образцов № 1 (а), 2 (б), 3 (в).

Структурные свойства данных образцов исследовались также методом селективного травления. Плотность дислокационных ямок травления для всех образцов составляла $(3-5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Для области А образца № 1 наблюдалось однородное распределение дислокационных ямок травления (см. рис. 6, а), характерное также для образцов № 2 и № 3, в то время как для области Б образца № 1 распределение ямок травления имело ячеистый характер (см. рис. 6, б).

ного травления позволяет сделать вывод о том, что значительное влияние на уширение КК оказывает ячеистый характер распределения. Это может быть связано с небольшим углом разориентировки между соседними ячейками. Также в этой области наблюдалось несколько кривых качания, имеющих раздвоенные пики, что свидетельствует о большей разориентации между ячейками в этих участках образца.

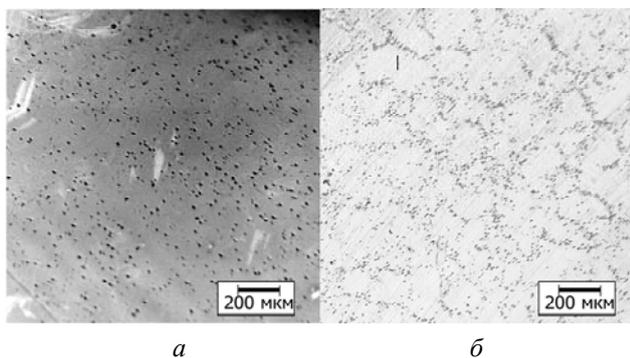


Рис. 6. Картины селективного травления образцов 1: а — область А, б — область Б.

Таким образом, сопоставление карт распределения значений ПШПВ с картинками селектив-

Для более подробного изучения влияния структурных несовершенств на КК был исследован образец № 4 ориентации (111). В результате травления были выявлены три хорошо различимых дефектные области, которые представлены на рис. 7. Область «1» содержит наибольшую плотность дислокаций с присутствием малоугловых границ и двойников. В этой области наибольшее среднее значение ПШПВ, которое составляет 147,6 угловых секунды. Область «2» содержит большое количество выхода двойников. Среднее значение ПШПВ составляет 64,1 угловых секунды. В области «3» выявлена повышенная плотность дислокаций ($N_d > 8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$). Значение ПШПВ для данной области составляет 101,5 угловых секунды.

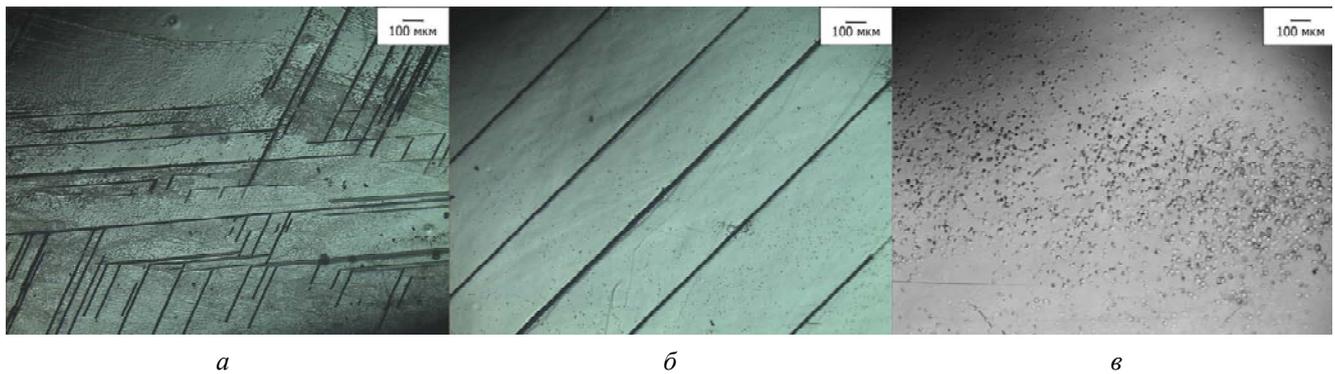


Рис. 7. Результаты селективного травления для областей 1 (а), 2 (б), 3 (в) образца № 4.

Анализируя представленные данные, можно сделать вывод о том, что образование двойников в КЦТ снимает локальное напряжение, возникающее в материале во время выращивания кристаллов и, соответственно, приводит к меньшим значениям ПШПВ (см. рис. 7, б). В то же время видно, что повышенная плотность дислокаций оказывает большее влияние на уширение КК (см. рис. 7, в).

Заключение

В работе представлены результаты исследования структурного совершенства монокристаллических пластин кадмий-цинк-теллур методами рентгеновской дифрактометрии, селективного травления, инфракрасной микроскопии. Показана взаимосвязь формы и полной ширины на полувысоте кривой качания со структурными дефектами, присутствующими в материале. Значительное влияние на ПШПВ оказывают повышенная плотность дислокаций ($>8 \cdot 10^5$) либо их ячеистый характер распределения. Преципитаты и включения второй фазы, присутствующие в материале подложки в количестве 10^2 — 10^4 см⁻², не оказывают заметного влияния на значения полной ширины на полувысоте кривой качания.

Таким образом, методы рентгеновский дифрактометрии, оптической и инфракрасной микроскопии, использованные в совокупности для контроля подложек КЦТ, позволяют проводить оценку пригодности материала для выращивания структур КРТ.

Работа выполнена по гранту Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ НШ-2787.2014.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурлаков И. Д., Дирочка А. И., Корнеева М. Д., Пономаренко В. П., Филачев А. М. // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. № 5. С. 509.
2. Пономаренко В. П., Филачев А. М. Инфракрасная техника и электронная оптика. Становление научных направлений (1946—2006). — М.: Физматкнига, 2006.
3. Корнеева М. Д., Пономаренко В. П., Филачев А. М. // Прикладная физика. 2011. № 2. С. 47.
4. Tribolet P., Chatard J.-P., Costa P., Paltrier S. // J. Electronic Materials. 2001. Vol. 30. P. 574.
5. Schlesinger T. E., Toney J. E., Yoon H., Lee E. Y., Brunnett B. A., Franks L., James R. B. // J. Material Science and Engineering. 2001. Vol. 32. P. 103.
6. Anand K. G. // I.J.E.M.S. 2013. Vol. 4. No 2. P. 113.
7. Сизов А. Л., Мирофьянченко А. Е., Ляликов А. В., Яковлева Н. И. // Прикладная физика. 2014. № 6. С. 70.
8. Шматов Н. И., Смирнова Н. А., Белов А. Г., Оранский В. А., Шленский А. А. // Материалы электронной техники. 2006. № 3. С. 28.
9. Афанасьев А. М., Чуев М. А., Имамов Р. М., Пашаев Э. М., Якунин С. Н., Хорват Дж. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. № 10. С. 560.
10. Гришечкин М. Б., Денисов И. А., Силина А. А., Смирнова Н. А., Шматов Н. И., Яковенко А. Г. // Прикладная физика. 2014. № 6. С. 9.
11. Васильев А. Г., Енишерлова К. Л., Лютцау А. В., Темпер Э. М., Русак Т. Ф. // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. 2010. Т. 225. С. 13.
12. Goorsky M. S., Yoon H., Ohler M., Liss K. // SPIE. 1999. Vol. 3768. P. 108.
13. Carini G. A., Samarda G. S., Zhong Z., Siddons D. P., Bolotnikov A. E., Wright G. W., Barber B., Arnone C., James R. B. // J. Electronic Materials. 2005. Vol. 34. No. 6. P. 804.
14. Carini G. A., Arnone C., Bolotnikov A. E., Samarda G. S., Wames R. DE, Dinan J. H., Markunas J. K., Raghothamachar B., Sivananthan S., Smith R., Zhao J., Zhong Z., James R.B. // J. Electronic Materials. 2006. Vol. 35. No. 6. P. 1495.

Investigation of structural properties of the cadmium zinc telluride substrates for mercury-cadmium-telluride epitaxy

*E. V. Pryanikova*¹, *A. E. Mirofyanchenko*¹, *N. A. Smirnova*², *A. A. Silina*², *I. D. Burlakov*¹,
*M. B. Grishechkin*², *I. A. Denisov*², and *N. I. Shmatov*²

¹Orion R&P Association, Inc.
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia
E-mail: pryanikova@gmail.com

²GIREDMET Inc.
Bld 1, 5 Bol'shoi Tolmachevsky al., Moscow, 119017, Russia
E-mail: lab27@giredmet.ru

Received March 30, 2016

Consideration is given to experimental results and analysis of structural properties of cadmium zinc telluride (CZT) substrates for mercury-cadmium-telluride epitaxy. These substrates have been investigated using X-ray diffraction, selective etching and infrared microscopy. A relation between rocking curve shape and full width half maximum (FWHM) with structural imperfections was demonstrated. The concentration of the at Te precipitates at level of $3 \cdot 10^3$ — $1 \cdot 10^4$ cm⁻² don't impact on FWHM. X-ray line broadening is caused by the high dislocations density ($>8 \cdot 10^5$ cm⁻²) or cellular dislocation structure. The FWHM maps for inspection of CZT substrates were made.

PACS: 07.07.Df, 07.57. -c, 81.05.Ea, 81.65.Rv

Keywords: CZT, X-ray diffraction, MCT, FPA, structural imperfections, rocking curve.

REFERENCES

1. I. D. Burlakov, A. I. Dirochka, M. D. Korneeva, V. P. Ponomarenko, and A. M. Filachev, *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **2**, 509 (2014).
2. V. P. Ponomarenko and A. M. Filachev, *Infrared Techniques and Electro-Optics in Russia: A History 1946—2006* (SPIE Press, USA, 2007; Fizmatkniga, Moscow, 2006).
3. M. D. Korneeva, V. P. Ponomarenko, and A. M. Filachev, *Prikladnaya Fizika*, No. 2, 47 (2011).
4. P. Tribolet, J.-P. Chatard, P. Costa, and S. Paltrier, *J. Electronic Materials* **30**, 574 (2001).
5. T. E. Schlesinger, J. E. Toney, H. Yoon, E. Y. Lee, B. A. Brunett, L. Franks, and R. B. James, *J. Material Science and Engineering* **32**, 103 (2001).
6. K. G. Anand, *I.J.E.M.S.* **4** (2), 113 (2013).
7. A. L. Sizov, A. E. Mirofyanchenko, A. V. Lyalikov, and N. I. Iakovleva, *Prikladnaya Fizika*, No. 6, 70 (2014).
8. N. I. Shmatov, N. A. Smirnova, A. G. Belov, V. A. Oranskii, and A. A. Shlenskii, *Mater Elektron. Tekhn.*, No. 3, 28 (2006).
9. A. M. Afanas'ev, M. A. Chuev, R. M. Imamov, E. M. Pashaev, S. N. Yakunin, and J. Khorvat, *JETP Lett.* **74**, 560 (2001).
10. M. B. Grishechkin, I. A. Denisov, A. A. Silina, N. A. Smirnova, N. I. Shmatov, and A. G. Yakovenko, *Prikladnaya Fizika*, No. 6, 9 (2014).
11. A. G. Vasil'ev, K. L. Enisherlova, A. V. Lyuttsau, E. M. Temper, and T. F. Rusak, *Elektron. Tekhn. Ser. 2. Poluprovodn. Pri-bory* **225**, 13 (2010).
12. M. S. Goorsky, H. Yoon, M. Ohler, and K. Liss, *SPIE*. **3768**, 108 (1999).
13. G. A. Carini, G. S. Samarda, Z. Zhong, D. P. Siddons, A. E. Bolotnikov, G. W. Wright, B. Barber, C. Arnone, and R. B. James, *J. Electronic Materials* **34**, 804 (2005).
14. G. A. Carini, C. Arnone, A. E. Bolotnikov, G. S. Samarda, R. DE Wames, J. H. Dinan, J. K. Markunas, B. Raghothamachar, S. Sivananthan, R. Smith, J. Zhao, Z. Zhong, R. B. James, *J. Electronic Materials* **35**, 1495 (2006).