

УДК 621.373

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПЛЕНОК $PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ И ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИМПУЛЬСНОЙ ЭПИТАКСИИ

А.Г.АЛЕКСАНИЯН, А.М. ХАЧАТРЯН

Институт радиофизики и электроники НАН Армении

(Поступила в редакцию 22 января 1996 г.)

Исследованы физические основы лазерной технологии получения монокристаллических полупроводниковых слоев (тонких и сверхтонких) $PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ из элементарных источников Pb , Te , Sn – от высокостехиометричных, обладающих собственной проводимостью в температурном интервале $T \geq 78$ К, до сильнолегированных (собственные дефекты) n, p -типов. Установлена связь структурного качества и состава $PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ слоев, а также концентрации свободных носителей с технологическими режимами их получения. Определен режим получения многослойной структуры $PbTe-Pb^a-PbTe-Pb^a$ с размерно-квантованными слоями $PbTe$ и аморфным Pb^a .

1. Соединения As_2B_6 обычно кристаллизуются со значительными отклонениями от стехиометрии [1,2]. Относительно малая величина энтальпии образования вакансий (0.3-0.8 эВ) и высокая температура подложки ($T \geq 500$ °C) приводят к неизбежной генерации собственных дефектов (преимущественно вакансий), которые электрически активны. Уровни вакансий не попадают в запрещенную зону и поэтому свободные носители в зонах разрешенных энергий могут находиться при сколь угодно низких температурах.

Равновесные концентрации вакансий в подрешетке свинца (акцепторов) и в подрешетке халькогена (доноров) обычно имеют порядок $10^{18}-10^{19}$ см⁻³. Лишь специальными технологическими приемами удается снизить концентрации свободных носителей до уровня $10^{16}-10^{17}$ см⁻³ [2,3].

Большие концентрации свободных носителей предопределяют возможности исследования таких фундаментальных характеристик как

энергетический спектр, плотность состояний, спектральная зависимость фотопроводимости, механизм рассеяния, порог генерации лазеров, возможность продвижения в длинноволновую область при приеме и генерации электромагнитного излучения [4], а также проведение сильнополевых экспериментов, где должны проявить себя дополнительные зоны.

Целью данной работы является разработка физических основ технологии получения высокостехиометричных монокристаллических слоев PbTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с контролируемой концентрацией свободных носителей (от собственных значений концентрации до сильнолегированных) и многослойных структур на их основе на подложках типа поликор и слюда. При этом не исключается применение традиционных для этих материалов подложек.

2. С помощью установки лазерно-импульсной эпитаксии собственной конструкции нами разработана технология получения тонких монокристаллических слоев PbTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и слоистых структур на их основе [5]. Процесс напыления происходит в вакуумной камере. На вращающемся держателе расположены источники компонент осаждаемого вещества, которые вращением поочередно могут быть подведены под испаряющий луч лазера. Полученные при этом потоки частиц электронов, ионов, атомов обладают спектром энергии, задаваемым интенсивностью излучения лазера для каждого вещества.

Быстрые частицы воздействуют на каждый предыдущий осажденный слой, вызывая и усиливая поверхностную миграцию хемосорбированных атомов и ускоряя десорбцию физически адсорбированных частиц. Толщина слоя (количество каждого вещества) контролируется числом импульсов осаждения данного вещества. Исходя из того, что толщина осажденного монослоя для некоторого энергетического интервала технологического лазера практически не зависит от энергии облучения, а энергетическое состояние эрозионной плазмы зависит от энергии облучения, напыление производилось в этом энергетическом интервале технологического лазера. Ниже излагаются технологические принципы, которые позволяют данным методом получить сверхчистые пленки PbTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

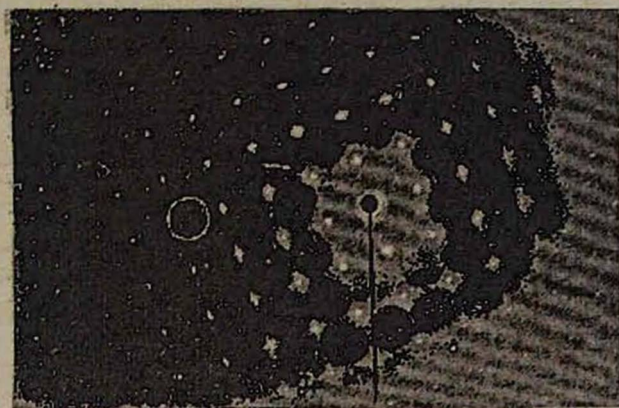
При осаждении вещества на подложке происходит химическая эндотермическая реакция с образованием молекул $PbTe$ или $SnTe$. Такие атомы, которые образуют молекулы, называются хемосорбированными атомами. Как известно, энергия их связи достигает нескольких электрон-вольт. Кроме хемосорбированных атомов, на поверхности подложки могут накопиться физически адсорбированные атомы, энергия которых составляет несколько сотых электрон-вольта. Поскольку при выращивании монокристаллических пленок халькогенидов свинца и олова традиционными методами необходима высокая температура подложки ($\geq 500^\circ C$), то соответствующая этой температуре теплота оказывается достаточной для генерации точечных дефектов. Долговременный отжиг [2,3] тоже не эффективен для уменьшения концентрации точечных дефектов, так что получить концентрацию точечных дефектов меньше чем 10^{16} см^{-3} такими традиционными методами практически невозможно.

В нашем случае, исходя из высоких скоростей эпитаксии и, следовательно, меньшей температуры эпитаксии ($2000^\circ C$), есть возможность исключить дефектообразование за счет высокой температуры подложки. Кроме того, избыточные атомы, которые являются физически адсорбированными, можно удалять с поверхности, меняя энергетическое состояние эрозионной плазмы. Данным методом были выращены пленки $PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, концентрация свободных носителей в которых определяется собственной концентрацией и составляет величину порядка 10^{12} см^{-3} .

Условия, в которых выращивается бездефектная пленка, можно представить в следующем виде: $\epsilon_{фа} < \epsilon < \epsilon_{ха}$, $\epsilon < \epsilon_{та}$, где $\epsilon_{фа}$ — энергия десорбции физически адсорбированных атомов, $\epsilon_{ха}$ — энергия десорбции хемосорбированных атомов, $\epsilon_{та}$ — энергия образования тепловых дефектов, $\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_{хр} + \epsilon_{эп}$ — приведенная энергия подложки, ϵ_t — тепловая энергия подложки, $\epsilon_{хр}$ — энергия, выделяемая при химической реакции, $\epsilon_{эп}$ — энергия, отдаваемая подложке эрозионной плазмой. Итак, приведенная энергия подложки ϵ состоит из трех компонентов, величинами которых (кроме $\epsilon_{хр}$) можно варьировать, исходя из

требований к выращиваемой пленке (чистота, диффузия, граница раздела и т.д.).

3. Выращенные пленки подвергались структурным, электрофизическим и фотоэлектрическим исследованиям. Из электронографических исследований следует, что предложенный в настоящей работе метод позволяет получать многокомпонентные полупроводниковые пленки, структурные свойства которых можно варьировать в широком интервале (см. рис.1).



а)



б)

Рис.1. Электронограммы а) $PbTe$, б) $PbTe-Pb^{II}-PbTe...$

На рис.1а. показана электронограмма пленки $PbTe$, выращенной на подложке KBr . Как следует из электронограммы, пленка — однофазная, монокристаллическая. Электронограмма пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ также однофазная, монокристаллическая. На рис.1б приведена электронограмма многослойной структуры $PbTe-Pb^a$. На электронограмме видны аморфная фаза Pb^a и текстура $PbTe$.

Установлено, что в зависимости от температуры подложки, интенсивности излучения технологического лазера, расстояния мишень-подложка и уровня вакуума, выращенные пленки имеют разное структурное совершенство и состав. Совершенные пленки получаются при температуре подложки $T_{\text{п}}=200-250^\circ\text{C}$ и интенсивности технологического лазера $0.5-0.8 \text{ Дж/см}^2$. Для $T \geq 250^\circ\text{C}$ стехиометрия растущей пленки не сохраняется, пленки получаются богатыми свинцом. При $T_{\text{п}} < 200^\circ\text{C}$ пленки получаются поликристаллическими или в виде текстуры. При больших интенсивностях излучения технологического лазера пленки растут с точечными дефектами, которые имеют акцепторный характер. При низких интенсивностях излучения технологического лазера пленки получаются нестехиометричными.

Пленки $PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ были получены на подложках KCl , слюде мусковит, а также на полированном поликоре. На подложках KCl , которые скалывались перпендикулярно кристаллографической оси $[001]$, выращенные пленки имели ориентацию $[001]$.

На рис.2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления выращенных пленок. Из них также следует, что метод лазерно-импульсной эпитаксии позволяет выращивать пленки $PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ как с собственной проводимостью (рис.2(2)(3)), так и с большой концентрацией свободных носителей (рис.2(4)).

Здесь приведена и температурная зависимость удельного сопротивления многослойной структуры кристаллический $PbTe$ — аморфный Pb^a (рис.2(1)). В предположении, что основным механизмом рассеяния в чистых образцах является рассеяние на акустических и полярных оптических фононах, а температурная зависимость ширины

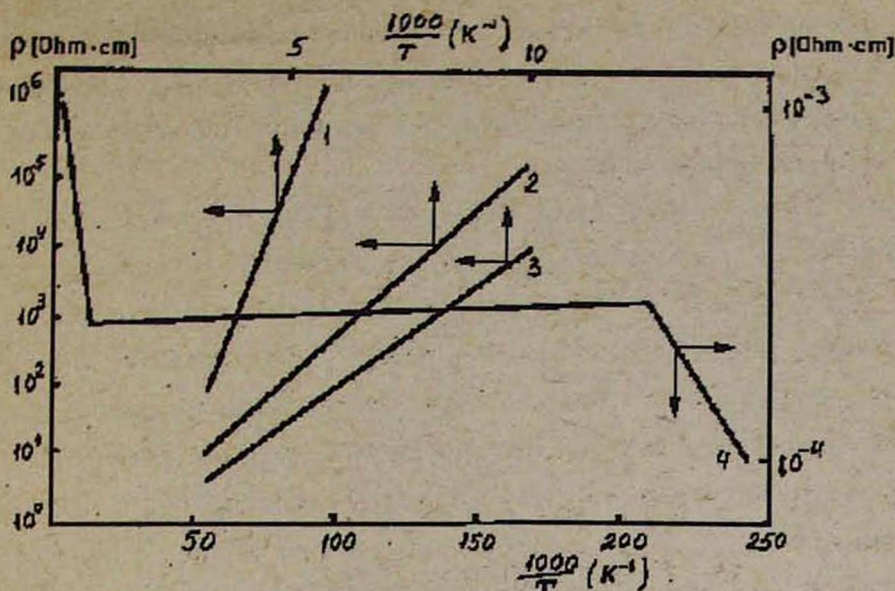


Рис.2. Температурная зависимость удельного сопротивления.
 1. PbTe-Pb^a-PbTe- 2. Сверхчистый PbTe; 3. Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te;
 4. Сильнолегированный PbTe.

запрещенной зоны имеет вид $E_g(T) = E_g(0) + \alpha T$, где $E_g(T)$ аппроксимированная к нулевой температуре ширина запрещенной зоны, α – температурный коэффициент запрещенной зоны ($\alpha = 4.0 \cdot 10^{-4}$ эВ/град), были определены величины энергии запрещенной зоны для пленок PbTe (рис.2(2)), Pb_{1-x}Sn_xTe (рис.2(3)) и многослойной структуры PbTe-Pb^a (рис.2(1)), которые равны, соответственно, 0.23 эВ, 0.16 эВ и 0.47 эВ при температуре 100 К.

На рис. 2(1) приведена зависимость $\rho(T)$ для сильнолегированной ($n \sim 10^{19}$ см⁻³) пленки PbTe. Такая зависимость при температурах $T \geq 100$ К определяется рассеянием на полярных оптических и акустических фононах, а при $T < 100$ К – рассеянием на заряженных примесях.

Найденные из холловских измерений концентрация свободных носителей и подвижность при $T = 300$ К для пленок PbTe, Pb_{1-x}Sn_xTe соответственно равны $p = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $\mu = 300$ см²/В·с и $p = 7 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $\mu = 360$ см²/В·с.

Измерить коэффициент Холла при низких температурах ($T = 100$ К) не удалось. По-видимому, это связано с тем, что полученные

пленки практически обладают собственной проводимостью с равными подвижностями электронов и дырок (т.е. $b=\mu_e/\mu_h=1$), что требует проведения измерений другими методами (например, методом импульсной инжекции).

При высоких же температурах $T > 100$ К эти измерения удалось провести, поскольку при высоких температурах разница между энергиями боковой L и центральной W валентных зон становится $\sim kT$ и меньше, и переходы из W-зоны в L-зону становятся более заметными, что вводит асимметрию ($b \neq 1$). Для оценки концентрации свободных носителей при низкой температуре $T=100$ К будем исходить из того, что $\ln p$ линейно зависит от T^{-2} в интервале температур (100+300) К и изменяется в $3 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^3$ раза, соответственно, для PbTe и $Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te$; тогда при температуре $T=100$ К $p=10^{12}$ см $^{-3}$ и 10^{13} см $^{-3}$, соответственно.

Полученные численные значения подвижности при $T=300$ К меньше, чем известные из литературы для объемных образцов. На наш взгляд, это связано с классическим размерным эффектом. Действительно, толщина исследуемых пленок $d=2000$ Å, а длина свободного пробега при рассеянии на акустических фононах при $T=300$ К равна 5.4 мкм. Учет рассеяния носителей тока на границах подложка-пленка, пленка-воздух приводит к поправочному коэффициенту 3 [6].

На рис.3 приведены спектральные зависимости фотопроводимости у края поглощения для различных образцов при $T=100$ К. Из рис.3(3) следует, что край фундаментального появления фотопроводимости PbTe лежит в области 5.2 мкм.

Край появления фотопроводимости периодической структуры PbTe-Pb II -PbTe... рис. 3(1) (кристаллический PbTe ($d=70$ Å) - аморфный Pb II ($d=50$ Å), 20 периодов по 120 Å) сдвинут в сторону коротких волн (1,5 мкм или 0,83 эВ), что соответствует сдвигу края поглощения из-за размерного квантования в пленке PbTe с $d=70$ Å и имеет величину $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1^c + \varepsilon_1^v = 0.6$ эВ, где $\varepsilon_1^{c,v} = \pi^2 \hbar^2 / 2m_{c,v}^\perp d^2$ ($m_{c,v}^\perp = 0.02m_0$).

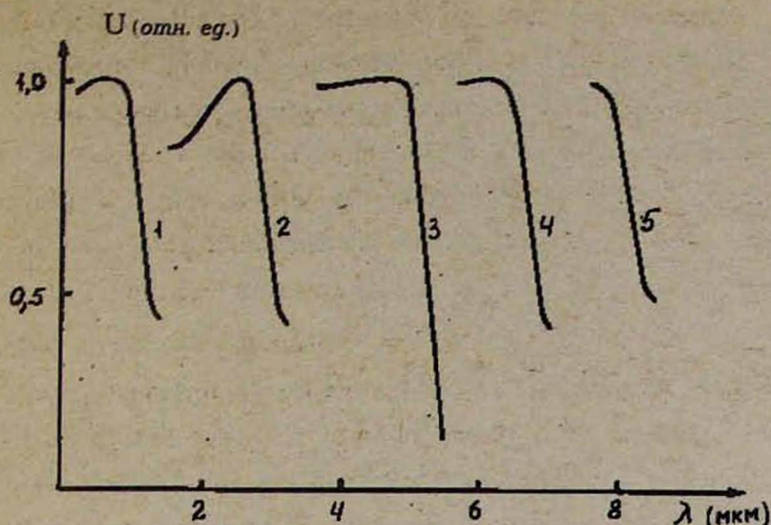


Рис.3. Спектральная зависимость фотопроводимости у край поглощения при $T=100$ К. 1. PbTe ($d=70 \text{ \AA}$) - Pb^{a} ($50 \text{ \AA}$)... (20 периодов), 2. PbTe n -типа ($n=10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T=77$ К), 3. PbTe сверхчистый (высокостехиометричный), 4. $\text{Pb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$, 5. $\text{Pb}_{0.82}\text{Sn}_{0.18}\text{Te}$.

Край фундаментального поглощения для образца PbTe n -типа с большой концентрацией свободных носителей (рис. 3(2)) ($n=10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T=77$ К) из-за эффекта Мосса-Бурштейна сдвинут в сторону коротких волн ($\lambda=3.36 \text{ мкм}$), что хорошо согласуется с оценкой, проведенной согласно выражению для уровня Ферми сильнолегированного полупроводника:

$$\mu = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_c^*} \left(1 + \frac{m_c^*}{m_v^*} \right) \left(\frac{3n}{2\pi M} \right)^{2/3}$$

При $M=4$, $\hbar\omega = \varepsilon_g + \mu$, $m_c^* = m_v^* = 0.2m_0$, $\mu = 0.139 \text{ эВ}$. Кривые (4,5) на рис.3 соответствуют образцам $\text{Pb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$ и $\text{Pb}_{0.82}\text{Sn}_{0.18}\text{Te}$ соответственно. Край фундаментального поглощения первого находится на 7.75 мкм , а второго — на 9.2 мкм . Сравнивая с результатами, полученными из температурной зависимости удельного сопротивления, отметим, что имеется удовлетворительное согласие.

Следует отметить, что в периодической структуре $\text{PbTe-Pb}^{\text{a}}$... соотношение сопротивлений $R(78 \text{ К})/R(300 \text{ К}) > 10^3$, тогда как в пленках

PbTe с толщиной $d=1$ мкм, полученных в том же технологическом режиме, что и для PbTe в периодической структуре, это отношение порядка 10. Такое сильное различие, по-видимому, связано с размерным квантованием в периодической структуре, которое приводит к сдвигу дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. В результате примесные уровни оказываются в запрещенной зоне с энергией ионизации значительно большей, чем $kT=6.5 \cdot 10^{-3}$ эВ при $T=78$ К. Так что энергия активации $\varepsilon=0.47$ эВ, найденная из температурной зависимости $\rho(T)$ (см. рис.2(1)) является энергией активации примесного уровня. Поэтому заряженные носители тока оказываются замороженными на примесном уровне и не дают вклада в проводимость. Попытки обнаружить эффект замораживания примесных уровней в квантующем магнитном поле [3] были безуспешными, и впервые этот эффект наблюдали авторы настоящей работы [7].

Таким образом, впервые разработана технология получения монокристаллических полупроводниковых пленок PbTe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и периодической структуры PbTe-Pbⁿ из элементарных источников PbTe, Pb, Sn, Te (являющаяся, по сути, аналогом молекулярно-пучковой эпитаксии). Полученные образцы обладают собственной проводимостью в температурной области (78–300) К, причем проводимость изменяется в 10^4 – 10^3 раз, тогда как в лучших известных образцах это изменение составляет величину 10 [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Jakobus and J. Horning. Journal of Crystal Growth, 45, 224 (1978).
2. F.F. Sizov and S.V. Plyatsko. Journal of Crystal Growth, 192, 571 (1980).
3. А. Кроткус, З. Добровольскис. Электроны в полупроводниках. Электропроводность узкощелевых полупроводников. Вильнюс, "Мокслас", 1988.
4. И.И. Засавицкий. Зарубежная радиоэлектроника, 10, 74 (1974).
5. A.G. Alexanian and A.M. Khachatryan. Proc. Materials Research Society, F6-19, 44 (1992).
6. Н.Л. Чопра. Электрические явления в тонких пленках. М., Мир, 1972.
7. А.Г. Алексанян, А.М. Хачатрян. Тез. докл. V Всесоюзной конференции по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Калуга, 1990, с.5-6.

ԼԱՁԵՐԱ-ԻՄՊՈՒՆԱՅԻՆ ԷՊԻՏԱԶՍԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ
ԲԱՐՁՐ ՍՏԵԽՈՍԵՏՐԱԿԱՆ PbTe ԵՒ $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ԹԱՎԱՆԹՆԵՐԻ
ԵՒ ՊԱՐԲԵՐԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ
ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ա.Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Մ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Հետազոտված են Pb, Te, Sn տարրական աղբյուրներից միաբյուրեղական կիսահաղորդչային PbTe և $Pb_{1-x}Sn_xTe$ քարակ և գերքարակ շերտերի ստացման տեխնոլոգիայի ֆիզիկական հիմունքները: Հաստատված է, որ PbTe և $Pb_{1-x}Sn_xTe$ շերտերի կառուցվածքային որակի, քաղաղորդչային, ինչպես նաև՝ ազատ կրողների կոնցենտրացիայի ու այդ շերտերի ստացման տեխնոլոգիական ռեժիմների միջև կա կապ: Որոշված է չափաքվանտացված PbTe շերտերով և ամորֆ Pb^a -ով քաղմաշերտ PbTe- Pb^a - $PbTe-Pb^a$... կառուցվածքի ստացման ռեժիմը:

ON THE POSSIBILITY OF OBTAINING HIGHLY STOICHIOMETRIC
PbTe AND $Pb_{1-x}Sn_xTe$ FILMS AND PERIODIC STRUCTURES
BY A LASER-PULSE EPITAXY METHOD

A.G. ALEXANIAN and A.M. KHACHATRIAN

Physical principles of laser technology designed to obtain thin and super-thin PbTe and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ semiconductor layers out of Pb, Te, and Sn elementary sources are discussed. Samples varied from highly stoichiometric layers which possessed intrinsic conductivity in the temperature range $T \geq 78^\circ K$, up to highly doped (by inner defects) n- and p-type layers. Structural quality and composition of PbTe and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ layers, as well as the free-carrier concentration, are related with technological parameters. Technological mode has been selected to obtain PbTe- Pb^a -PbTe- Pb^a ... multi-layer structures including PbTe quantum-well layers and amorphous Pb^a element.