

РАЗДЕЛ ХИМИЯ

УДК 546.815 24+546.62

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛЕГИРОВАННЫХ Ga ПЛЕНOK PbTe НА Si ПОДЛОЖКАХ

© 2001 г. Я.А. Угай, А.М. Самойлов

Воронежский государственный университет

В настоящей работе представлен анализ результатов легирования галлием тонких пленок теллурида свинца на кремниевых подложках. Для формирования легированных Ga пленок PbTe на Si подложках были разработаны две оригинальные методики. Сущность первой из них заключается в легировании Ga выращенных модифицированным методом “горячей стенки” пленок PbTe/Si, при помощи двухтемпературного отжига в насыщенном паре над гетерогенной смесью GaTe^S + L₁ системы галлий – теллур. В дополнение был разработан второй метод синтеза с одновременным легированием Ga пленок PbTe непосредственно в процессе их формирования на Si подложках из независимых источников паров теллура и паров металлов, находящихся в расплаве Pb_{1-x}Ga_x, при помощи модернизированного метода «горячей стенки». Исследование зависимости параметра кристаллической решетки от содержания галлия в выращенных слоях Pb_{1-y}Ga_yTe позволило обнаружить ее немонотонный характер, что можно расценивать как признак различного механизма вхождения примесных атомов в исходную кристаллическую матрицу. Изучение температурных зависимостей электрофизических параметров показало, что при содержании примеси 0,0025 < y_{Ga} < 0,005 выращенные пленки Pb_{1-y}Ga_yTe характеризуются сравнительно низкими концентрациями носителей заряда и достаточно высокими значениями подвижности, что свидетельствует о перспективности их применения в ИК - оптоэлектронике.

ВВЕДЕНИЕ

Узкозонные полупроводники A^{IV}B^{VI} и твердые растворы на их основе уже свыше 40 лет являются предметом пристального изучения учеными-материаловедами многих стран мира [1]. Повышенный интерес к соединениям A^{IV}B^{VI} обусловлен их способностью детектировать инфракрасное (ИК) излучение в широком интервале длин волн, что объясняет их практическое применение в различных приборах оптоэлектронной техники [2–4]. Достичь высокой эффективности сенсорных материалов очень часто можно в результате исследования трех- и четырехкомпонентных систем на основе хорошо известных полупроводниковых материалов с микросодержанием легирующих элементов [5].

Многочисленные исследования показали, что для применения в приборах оптоэлектронной техники в ИК – диапазоне наиболее перспективными следует считать легированные полупроводниковые соединения A^{IV}B^{VI} и их твердые растворы [6, 7]. При этом, в частности, пленки и монокристаллы PbTe и PbTe–SnTe, легированные металлами III A группы Периодической системы Д.И. Менделеева, обладают уникальными электрофизическими свойствами, поскольку в них наблюдается стабилизация уровня Ферми E_F внутри запрещенной зоны. В ряду легированных соединений A^{IV}B^{VI} PbTe(Ga)

занимает особое место, так как стабилизация E_F приводит к понижению концентрации носителей заряда до значений, близких к собственным [7].

Несмотря на то, что число публикаций, посвященных описанию результатов изучения электрофизических свойств легированных галлием объемных и тонкопленочных образцов PbTe и Pb_{1-x}Sn_xTe, достаточно велико, до настоящего времени не существует однозначного мнения о причинах и механизмах изменения энергетического спектра теллуридов свинца и олова под воздействием примесных атомов галлия.

Главные усилия при проведении исследований, результаты которых представлены в данной статье, были направлены на выяснение физико-химических особенностей поведения примесных атомов галлия в исходной кристаллической структуре теллурида свинца с использованием различных подходов к проблеме выращивания легированных пленок PbTe. Полученные в процессе этих исследований данные позволили разработать научно-обоснованный метод направленного синтеза легированных Ga пленок PbTe, характеризующийся высокой степенью надежности и воспроизводимости, а главное, возможностью строгого контроля за содержанием примесных атомов в тонкопленочных гетероструктурах PbTe(Ga)/Si и PbTe(Ga)/SiO₂/Si. Задавая различные соотношения парциальных давлений паров свинца и теллура, можно получать пленки PbTe

различного состава внутри области гомогенности с проводимостью как n -, так и p -типа [8]. В то же время, контроль за соотношением парциальных давлений паров свинца и галлия позволяет достичь нужного уровня легирования. Поэтому основным содержанием настоящей работы является обобщение результатов изучения кристаллической структуры, электрофизических параметров и чувствительности к ИК – излучению полученных различными способами легированных Ga пленок PbTe, формирование которых осуществляли при помощи модифицированного метода “горячей стенки”.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе для получения легированных Ga тонкопленочных гетероструктур PbTe/Si и PbTe/SiO₂/Si (рис. 1) применяли модифицированный метод «горячей стенки» с использованием термического испарения элементов из независимых источников в графитовой реакционной камере [9, 10]. Данная методика позволяет выращивать пленки PbTe с зеркальной поверхностью и достаточно высокой степенью структурного совершенства, при этом их толщина варьировалась в пределах 0,5 – 7 мкм [11, 12].

Как известно из литературы, существенным преимуществом графитовой реакционной камеры является восстановительный характер остаточной атмосферы, выгодно отличающий ее от испарительных систем, выполненных из других материалов (кварц, алунд и т. п.) [13]. Масс-спектрометрический анализ показал [13], что после десорбционного прогрева остаточная атмосфера в испарительной камере содержит преимущественно молекулы N₂, CO и C₂H₄. Давление паров воды и кислорода составляет менее 10⁻⁶ Па, тогда как под колоколом вакуумной установки их содержалось соответственно 9,3×10⁻⁵ и 4×10⁻⁵ Па соответственно. Предварительный прогрев с последующим охлаждением камеры значительно понижает давление остаточных газов в реакционном объеме, поскольку сорбция молекул остаточных газов

усиливается и, ввиду малого объема камеры, приводит к увеличению степени разрежения на 1 – 2 порядка по сравнению с внешним вакуумом. При этом роль геттера выполняют не испаряемые вещества, а стенки самой графитовой камеры [13, 14]. Таким образом, анализ процессов, которые протекают в реакционной камере, используемой в методе «горячей стенки», показал, что парциальное давление остаточных газов в режиме процесса испарения вещества практически в 1000 раз меньше величины давления этих газов во внешнем вакуумируемом объеме [13, 14]. Дополнительное уменьшение давления остаточных газов (примерно еще на порядок) происходит за счет их вытеснения из реакционного объема формирующимися молекулярными потоками в процессе испарения исходных веществ [14].

Таким образом, в режиме испарения вещества в реакционных камерах установок может создаваться давление остаточных газов на уровне 5×10⁻⁷ Па. Вследствие такого незначительного давления остаточных газов для устранения пленки естественного оксида SiO₂ с поверхности кремниевых пластин марок КДБ-200 и КЭФ-200 использовали метод, основанный на выдержке поверхности подложки в парах чистого теллура в течение 20 – 30 минут непосредственно перед конденсацией бинарного полупроводника. С другой стороны, пленки теллурида свинца выращивали на Si подложках с использованием заранее выращенного термическим окислением в сухом кислороде переходного слоя SiO₂ толщиной 300 ± 30 нм.

Для определения количественного химического состава всех выращенных пленок применяли метод локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСА) с использованием спектрометров с волновой и энергетической дисперсией (микроанализатор JEOL-JCA-840). Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного CuK_α – излучения с длиной волны λ = 0,154051 нм при условии постоянства температуры в пределах 295 ± 2 К. При этом в качестве внутреннего эталона применяли монокристаллические пластины Si с ориентацией (100) и (111). Дифракционные профили рентгеновских рефлексов строили по точкам при движении счетчика ступенями с шагом 0,01 градуса. Прецизионное определение периода кристаллической решетки тонких пленок PbTe проводили путем экстраполяции угла дифракции κ с κ = 90 градусов. Для этого подбирали экстраполяционную функцию так, чтобы зависимость $a = f(\kappa)$ была наиболее близка к прямой. В настоящей работе лучшие результаты были получены при помощи экстраполяционной функции Нельсона-Райли [15].

Измерения удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H проводили по методу Ван-дер-Пау

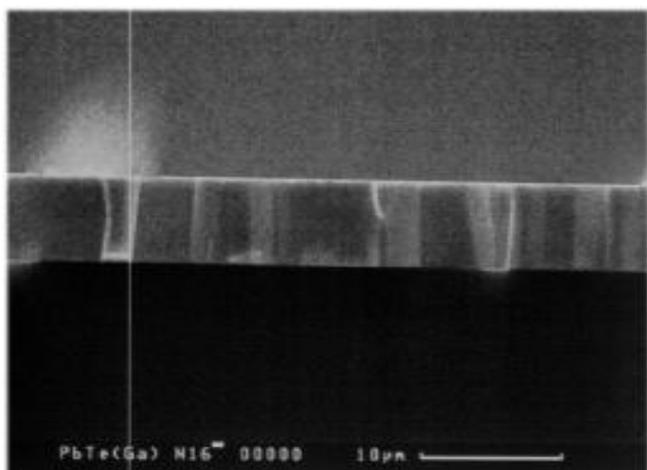


Рис. 1. Микрофотография скола пленки PbTe(Ga)/Si

с учетом поправочных коэффициентов, зависящих от конкретной геометрии образца. Для изучения температурных зависимостей $r = f(T)$ и $R_H = f(T)$ образцы вместе с держателем помещали в криостат специальной конструкции, достоинством которой являлось отсутствие прямого контакта исследуемого образца с жидким азотом. Глубокое охлаждение образцов (вплоть до 77 К) достигали путем непрерывной подачи газообразного N_2 из объема криостата к поверхности пленки. При этом образец в течение всего цикла измерений находился в защитной атмосфере, что предохраняло его поверхность от вымораживания паров воды. Последнее обстоятельство особенно важно при необходимости проведения повторных измерений на одном и том же объекте. Повышение температуры в измерительной камере происходило со средней скоростью 2 К в минуту практически для всего изучаемого температурного интервала. При необходимости рост температуры можно замедлять, увеличивая интенсивность испарения жидкого азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Легирование Ga объемных монокристаллов теллурида свинца обычно осуществляют по методике, сущность которой заключается в отжиге образцов PbTe в насыщенном паре над расплавом Ga [16–17]. В настоящей работе были проведены эксперименты по отжигу PbTe/Si и PbTe/SiO₂/Si в атмосфере насыщенного пара над жидким Ga. Двухтемпературный отжиг пленок PbTe проводили в вакуумированных кварцевых ампулах, помещенных в двухсекционные печи резистивного нагрева. Температуру в «холодной» зоне печи, где содержался образец PbTe, устанавливали в интервале 873 – 1023 К. При этом в «горячей» зоне печи, где в специальном контейнере находился расплав Ga, температура была на 350 – 400 К выше. Такой градиент температур обусловлен слишком большим различием в величинах давлений насыщенного пара для равновесий Ga^I-V и PbTe^S-V [8, 18, 19]. Длительность отжига в изотермических условиях составляла 6 – 8 часов.

Однако при помощи рентгеноструктурного анализа было установлено, что практически все отожженные тонкопленочные образцы теллурида свинца оказались гетерогенными: было обнаружено присутствие фазы металлического галлия. Данные рентгенографического анализа были подтверждены результатами детального исследования поверхности этих образцов при помощи оптического микроскопа МИМ-8 при увеличении в 1200 раз, а также при помощи электронно-растровой микроскопии при более высоком разрешении. На поверхности отожженных образцов PbTe были зафиксированы включения металлического Ga в виде закристаллизовавшихся мелких капель округлой или овальной формы. Таким образом, поверхность

отожженных в атмосфере насыщенного пара над жидким Ga пленок PbTe оказалась загрязнена микроскопическими включениями посторонней фазы. Конденсация Ga на поверхности образцов PbTe/Si происходила, по всей видимости, на завершающей стадии эксперимента и была вызвана неравномерностью в скоростях охлаждения пленки и источника насыщенного пара Ga. При легировании объемных монокристаллов отмеченное явление не представляет собой серьезной проблемы, поскольку при достаточно больших размерах образцов можно производить травление поверхностных слоев, загрязненных включениями фазы металлического галлия. Процедура травления загрязненного слоя неприемлема в случае тонкопленочных образцов, поскольку практически во всех случаях приводила к разрушению пленки. На основании вышесказанного становится очевидным тот факт, что метод легирования Ga объемных монокристаллов PbTe [16–17] не вполне пригоден в случае тонкопленочных объектов исследования.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что поиск оптимальных методов формирования легированных Ga тонких пленок PbTe/Si и PbTe/SiO₂/Si с контролируемым содержанием примесных атомов, по-прежнему, остается весьма актуальной проблемой не только в плане решения прикладных задач, но и с точки зрения фундаментальных исследований полупроводникового материаловедения.

В настоящей работе для формирования легированных Ga пленок PbTe на Si подложках были разработаны две оригинальные альтернативные методики. Сущность первой из них, впервые предложенной в работах [20, 21], заключается в парофазном легировании Ga заранее сформированных пленок PbTe/Si посредством двухтемпературного отжига не в насыщенном паре над жидким галлием, а в насыщенном паре над гетерогенной смесью GaTe^S + L₁ системы галлий – теллур [8].

Как видно при анализе p–T–x диаграммы состояния системы Ga–Te [8], в насыщенном паре для равновесия GaTe^S + L₁ + V возможно присутствие нескольких молекулярных форм: Te₂, Ga₂Te, GaTe, GaTe₂ и Ga₂Te₂. При этом максимальные значения парциального давления Ga создаются в насыщенном паре для равновесия GaTe^S + L₁ + V в области составов, лежащих слева от области существования монотеллурида галлия. По имеющимся в литературе данным [8] для данного равновесия были вычислены значения парциальных давлений всех молекулярных форм в широком интервале температур (рис. 2).

Как видно на рис. 2, в насыщенном паре над гетерогенной смесью GaTe^S + L₁ преобладающей молекулярной формой является Ga₂Te. При помощи термодинамических расчетов для насыщенного пара

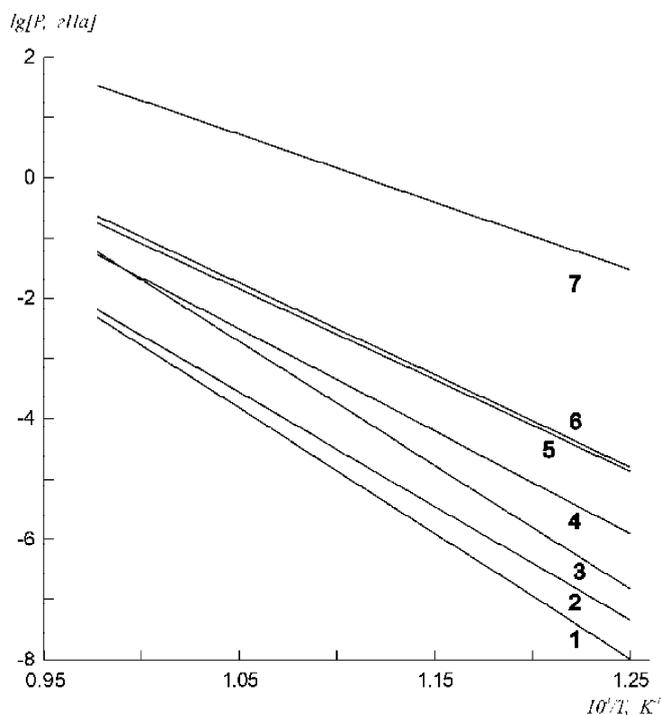


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных давлений всех молекулярных форм в насыщенном паре для равновесия $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$: 1 – Ga_2Te_2 ; 2 – GaTe_2 ; 3 – Te_2 ; 4 – GaTe ; 5 – Ga_2Te ; 6 – интегральное давление насыщенного пара для равновесия $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$; 7 – интегральное давление насыщенного пара для равновесия $\text{PbTe}^{\text{S}} + \text{V}$

гетерогенного равновесия $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$ были определены величины условных парциальных давлений Ga и Te, а по их значениям – аналитический вид их температурных зависимостей. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 1 и на рис. 3.

При анализе рис. 3 видно, что процесс сублимации PbTe при фиксированной температуре характеризуется более высокими значениями давления насыщенного пара по сравнению с гетерогенной смесью $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1$. Однако можно отыскать достаточно широкий интервал температур (рис. 3), характеризующийся равенством давлений насыщенного пара для двух равновесий $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$ и $\text{PbTe}^{\text{S}} + \text{V}$ одновременно.

Данные, которые были получены на основании расчетов по аналитическим зависимостям, приведенным в таблице 1, подтвердили, что насыщенный пар над гетерогенной смесью $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1$ в значительной степени обогащен галлием, особенно при низких температурах (в интервале температур 833 – 1043 К), причем его содержание при $T = 833$ К практически достигает 70 ат. %. Выравнивание насыщенного пара по составу происходит только при $T = 1073$ К. При этой температуре $x_{\text{Ga}} = x_{\text{Te}} = 0,5$ мольн. д. Все вышесказанное подтверждает возможность легирования Ga тонких пленок PbTe при помощи отжига в среде насыщенного пара указанного состава над гетерогенной смесью $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1$ [22].

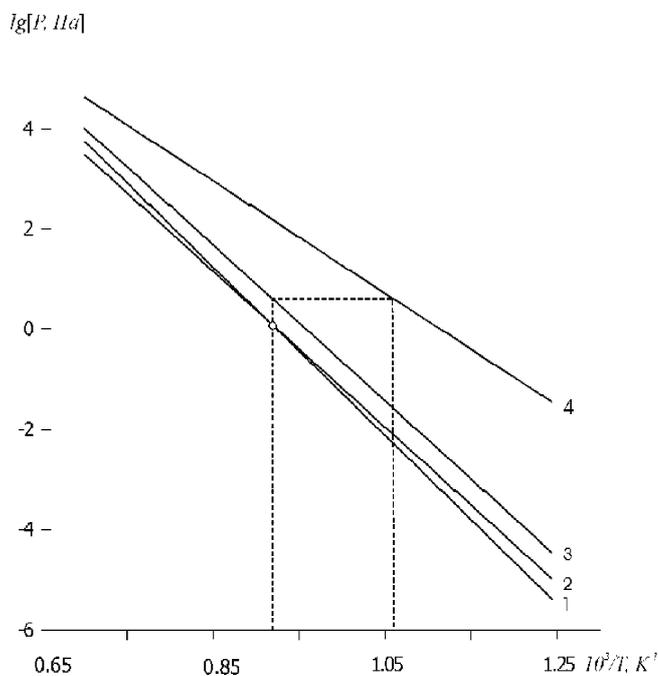


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов в насыщенном паре для гетерогенного равновесия $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$: 1 – парциальное давление теллура; 2 – парциальное давление галлия; 3 – интегральное давление насыщенного пара для равновесия $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$; 4 – интегральное давление насыщенного пара для равновесия $\text{PbTe}^{\text{S}} + \text{V}$

Таблица 1

Коэффициенты уравнения $\lg P (\text{Па}) = -(A \pm \Delta A)/T + (B \pm \Delta B)$ для величин условных парциальных давлений галлия и теллура в насыщенном паре для гетерогенного равновесия $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$

Интервал температур T, К	Зависимость	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$
913–1033	$\lg P_{\text{итт.}} (\text{Па})$	16064 ± 200	$15,14 \pm 0,22$
	$\lg P_{\text{Ga}} (\text{Па})$	15554 ± 149	$14,378 \pm 0,45$
	$\lg P_{\text{Te}} (\text{Па})$	16789 ± 289	$15,508 \pm 0,29$

Однако при выборе конкретных режимов отжига пленок теллурида свинца необходимо учитывать тот факт, что при фиксированной температуре PbTe имеет более высокое давление насыщенного пара, нежели гетерогенная смесь $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1$ (рис. 3). В связи с этим целесообразно задавать такие значения давления насыщенного пара для равновесия $\text{GaTe}^{\text{S}} + \text{L}_1 + \text{V}$, которые превышали бы величину давления над твердым PbTe и, в значительной мере, затрудняли процесс его сублимации [23].

Как известно из литературных данных [8], внутри области гомогенности PbTe парциальное давление теллура может изменяться весьма существенно. При этом левее кривой $\text{PbTe}^{\text{S}} = \text{V}$ реализуется область с n-типом проводимости, правее – существуют образцы теллурида свинца с дырочной проводимостью. Поэтому необходим более строгий подход

Возможные режимы двухтемпературного отжига тонких пленок PbTe в атмосфере насыщенного пара гетерогенного равновесия GaTe^S + L₁ + V системы Ga–Te

Температура пленки PbTe T _{PbTe} , К	Интегральное давление насыщенного пара P _{PbTe} , Па	Температура шихты Ga _{1-x} Te _x T _{ш.} , К	Давление насыщенного пара шихты P _{ш.} , Па	Отношение K = P _{ш.} / P _{PbTe}
773	9,83×10 ⁻³	943	1,27×10 ⁻²	1,292
773	9,83×10 ⁻³	953	1,92×10 ⁻²	1,968
773	9,83×10 ⁻³	983	6,28×10 ⁻²	6,435
773	9,83×10 ⁻³	1003	1,33×10 ⁻¹	13,627
793	2,26×10 ⁻²	993	9,18×10 ⁻²	4,062
793	2,26×10 ⁻²	1003	1,33×10 ⁻¹	5,885
793	2,26×10 ⁻²	1023	2,74×10 ⁻¹	12,124
803	3,39×10 ⁻²	983	6,28×10 ⁻²	1,853
803	3,39×10 ⁻²	1003	1,33×10 ⁻¹	3,923
803	3,39×10 ⁻²	1023	2,74×10 ⁻¹	8,083
823	7,39×10 ⁻²	1003	1,33×10 ⁻¹	1,790
823	7,39×10 ⁻²	1013	1,92×10 ⁻¹	2,588
823	7,39×10 ⁻²	1023	2,74×10 ⁻¹	3,697
823	7,39×10 ⁻²	1033	3,88×10 ⁻¹	5,249
833	1,08×10 ⁻¹	1023	2,74×10 ⁻¹	2,539
833	1,08×10 ⁻¹	1033	3,88×10 ⁻¹	3,604
833	1,08×10 ⁻¹	1043	5,47×10 ⁻¹	5,068
850	1,99×10 ⁻¹	1023	2,74×10 ⁻¹	1,368
850	1,99×10 ⁻¹	1033	3,88×10 ⁻¹	1,942
873	4,45×10 ⁻¹	1073	1,475	3,315
873	4,45×10 ⁻¹	1093	2,772	6,229

к выбору конкретных режимов отжига пленок PbTe при их парафазном легировании атомами Ga.

Были проведены расчеты температурной зависимости значений парциального давления Te₂, которые слева и справа ограничивают область гомогенности PbTe с дырочной проводимостью. Эти расчеты необходимы для предотвращения условий, когда при создании избыточного давления насыщенного пара над гетерогенной смесью GaTe^S + L₁, препятствующего процессу сублимации PbTe при легировании, могут реализоваться такие значения парциального давления теллура, которые будут соответствовать гетерогенным равновесиям PbTe^S + Te^S + V или PbTe^S + Te^L + V. В этих условиях отжиг тонкой пленки теллурида свинца неизбежно должен привести к образованию гетерогенного образца с избытком теллура. Как показали результаты проведенных расчетов, при фиксированной температуре величины парциального давления теллура для левой и правой границ области с дырочным типом проводимости может отличаться на несколько порядков. Например, при T = 909 К парциальное давление Te для правой границы превосходит значение аналогичного параметра для левой границы в 2,45×10⁴ раз.

Анализ конкретных режимов парафазного легирования, представленных в таблице 2, убедительно пока-

зывает, что создание интегральных давлений насыщенного пара над гетерогенной смесью GaTe^S + L₁, величины которых будут превышать давление квазиконгруэнтной сублимации теллурида свинца в 2–10 раз при составе пара x_{Ga} = 0,65 мольн. д. лишь незначительно превысят парциальное давление теллура над PbTe, что естественно не приведет к выходу за пределы области нестехиометрии и к образованию гетерогенного образца с избытком теллура.

Далее была осуществлена попытка определения временных границ процессов легирования Ga тонких пленок PbTe на Si подложках посредством решения уравнения диффузии применительно к конкретной краевой задаче. Рассматриваемый нами процесс в первом приближении можно расценивать как одномерную задачу введения примеси в полубесконечное твердое тело [24, 25]. При этом выполняются наиболее важные условия: постоянство концентрации Ga на поверхности пленки PbTe и постоянство температуры на протяжении всего процесса легирования. При этом возможно использование уравнения для второго закона Фика [24]:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{d^2x} \quad (1)$$

Решение этого уравнения можно представить в виде:

$$C = C_0 [1 - \operatorname{erf}(Z)] \quad (2)$$

где C_0 – концентрация галлия у поверхности пленки; $erf(Z)$ – гауссов интеграл ошибок;

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}}, \quad (3)$$

в котором D – коэффициент диффузии; τ – время; x – расстояние от нулевой плоскости.

При решении уравнения (2) необходимы данные о величине коэффициента диффузии галлия в теллуриде свинца, однако таких данных в имеющейся научной периодической литературе отыскать не удалось. Поэтому в качестве нулевого приближения были использованы коэффициент диффузии Sn в теллуриде свинца, равный $1,8 \times 10^{-21}$ м²/с при 300 К [26] и коэффициент самодиффузии Te в PbTe $D_0 = 1,61 \times 10^{-10}$ м²/с [27]. При решении нашей задачи учитывали зависимость коэффициентов диффузии галлия и теллура от температуры. Концентрацию галлия определяли через сумму парциальных давлений галлия для всех молекулярных форм над гетерогенной смесью GaTe^s + L₁ в виде:

$$C_0(\text{Ga}) = [2P(\text{Ga}_2\text{Te}) + P(\text{GaTe}) + P(\text{GaTe}_2) + 2P(\text{Ga}_2\text{Te}_2)]/RT \quad (4)$$

Как показал анализ расчетных данных, для различных условий протекания процесса легирования: температур источников примеси $T_{\text{ш.}} = 943$ К и 1023 К; температур легируемой пленки $T_{\text{PbTe}} = 773$ К и 883 К, реально выбранное время легирования пленки (2 часа и 8 часов) в рамках предложенной нами математической модели явно недостаточно для достижения относительно равномерного характера распределения примеси по толщине пленки, если коэффициент диффузии близок к значениям, представленным в [26]. Напротив, если принять значения коэффициента диффузии из [27], процесс легирования длительностью 8 часов при $T_{\text{ш.}} = 1023$ К и $T_{\text{PbTe}} = 883$ К может обеспечить достаточно равномерное распределение атомов примеси при толщине пленки до 4 мкм.

Несмотря на то, что полученные нами результаты носят предварительный характер, они послужили определенным ориентиром в выборе конкретных режимов парофазного легирования пленок теллурида свинца атомами галлия

В качестве шихты при двухтемпературном отжиге пленок PbTe/Si и PbTe/SiO₂/Si в атмосфере насыщенного пара для равновесия GaTe^s + L₁ + V использовали гетерофазные образцы валового состава Ga_{0,6}Te_{0,4}, которые были получены в вакуумированных кварцевых ампулах методом двухтемпературного синтеза с контролируемым давлением насыщенного пара теллура (вертикальный вариант).

Нагревание и охлаждение гетероструктур PbTe/Si, находящихся в «холодной» зоне установки, проводили с особой осторожностью со средней скоростью ~ 1,5 градуса в минуту в целях предотвращения отслаивания конденсата от подложки вследствие значительной разницы коэффициентов термического расширения материалов пленки и подложки. Исходя из результатов ориентировочных расчетов процесса легирования, длительность отжига пленок PbTe/Si в изотермических условиях варьировали в пределах 120 – 600 минут.

Отожженные в атмосфере насыщенного пара над гетерогенной смесью GaTe^s + L₁ тонкие пленки PbTe/Si подвергали комплексному исследованию при помощи целого ряда методов. При изучении с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 и электронного микроскопа CAMSCAN-4 было установлено, что поверхность пленок PbTe в процессе отжига не претерпела каких-либо значительных изменений. Поскольку на поверхности отожженных образцов не удалось обнаружить трещин, кратеров и изъязвлений, можно сказать, что процесс сублимации пленок PbTe в процессе парофазного легирования удалось предотвратить. Также на поверхности пленок не удалось обнаружить каких-либо заметных вкраплений, которые можно рассматривать как признаки осаждения посторонней фазы.

В дополнение было проведено рентгенографическое исследование поверхности отожженных пленок PbTe. Характер полученных дифрактограмм свидетельствовал об отсутствии каких-либо посторонних рефлексов, за исключением линий (h00) PbTe и линии (400) от Si подложки. Таким образом, не без основания можно говорить, что после двухтемпературного

Таблица 3

Изменение параметра кристаллической решетки пленок PbTe в зависимости от режимов двух температурного отжига в насыщенном паре над гетерогенной смесью GaTe^s + L₁

Серия ¹ 18 T _{PbTe} = 823 К; T _{ш.} = 1043 К; K = P _{ш.} /P _{PbTe} = 7,362					
Длительность отжига, мин.	0	120	240	300	480
Параметр решетки <i>a</i> , нм	0,64612 ± 0,00006	0,64648 ± 0,00006	0,64672 ± 0,00006	0,64687 ± 0,00006	0,64703 ± 0,00006
Серия № 23 T _{PbTe} = 873 К; T _{ш.} = 1093 К; K = P _{ш.} /P _{PbTe} = 6,229					
Длительность отжига, мин.	0	120	240	300	480
Параметр решетки <i>a</i> , нм	0,64617 ± 0,00006	0,64654 ± 0,00006	0,64681 ± 0,00006	—	0,64709 ± 0,00006

Результаты исследования состава пленок PbTe до и после двухтемпературного отжига в насыщенном паре над гетерогенной смесью $GaTe^S + L_1 + V$ по данным ЛРСА

Образец	Содержание элементов, мольн. д.			
	Pb	Te	Si	Ga
PbTe/Si N 36	$0,4025 \pm 0,0005$	$0,4035 \pm 0,0005$	$0,1945 \pm 0,0015$	-----
PbTe/Si N 36 ^A	$0,4135 \pm 0,0005$	$0,4155 \pm 0,0005$	$0,1690 \pm 0,0015$	$0,001 \pm 0,0005$
PbTe/Si N 36 ^B	$0,4110 \pm 0,0005$	$0,4150 \pm 0,0005$	$0,1730 \pm 0,0015$	$0,001 \pm 0,0005$
PbTe/Si N 36 ^D	$0,4120 \pm 0,0005$	$0,4140 \pm 0,0005$	$0,1740 \pm 0,0015$	$0,002 \pm 0,001$
PbTe/Si N 36 ^E	$0,4090 \pm 0,0005$	$0,4120 \pm 0,0005$	$0,1760 \pm 0,0015$	$0,003 \pm 0,001$

отжига в паре над гетерогенной смесью $GaTe^S + L_1$ пленки PbTe оставались однофазными. При этом небезынтересно отметить некоторое смещение дифракционных максимумов пленок PbTe в сторону меньших углов, в то время как значения углов дифракции и межплоскостных расстояния присутствующего в качестве внутреннего эталона Si оставались неизменными. Анализ полученных данных (таблица 3) позволяет обнаружить увеличение параметра элементарной ячейки пленок PbTe/Si после отжига в атмосфере насыщенного пара для гетерогенного равновесия $GaTe^S + L_1 + V$, которое существенно превышает погрешность эксперимента и может служить доказательством встраивания атомов Ga в кристаллическую решетку теллурида свинца. Результаты исследования химического состава отожженных пленок PbTe при помощи ЛРСА однозначно свидетельствуют о присутствии атомов галлия в этих образцах (таблица 4). На основании полученных данных можно с уверенностью констатировать, что содержание примесных атомов Ga в пленке увеличилось со временем термообработки.

К сожалению, изменение содержания примесных атомов Ga в легированных пленках трудно описать плавной кривой. При этом необходимо отметить, что существует достаточно значительный разброс значений концентрации Ga в различных местах поверхности отожженной пленки. Причины отмеченной особенности, по всей видимости, вызваны двумя явлениями. Во-первых, распределение примесных атомов по толщине пленки не является постоянным и, кроме того, не носит линейного характера. Во-вторых, в процессе длительного отжига возможна сегрегация примесных атомов на границах кристаллитов, а также в местах скопления различных дефектов (в том числе, и дислокаций) кристаллической структуры исходной пленки теллурида свинца. Принимая к сведению факт существования промежуточного переходного слоя между пленкой PbTe и Si подложкой [12], можно вполне допустить, что примесные атомы скапливаются преимущественно в этом слое.

Подводя итог вышесказанному, можно с уверенностью утверждать, что выбранная экспериментальная методика обеспечивает легирование предвари-

тельно выращенных пленок теллурида свинца атомами галлия. При этом содержание примеси в зависимости от конкретных режимов двухтемпературного отжига в атмосфере насыщенного пара над гетерогенной смесью $GaTe^S + L_1$ может изменяться в пределах от $0,001 \pm 0,0005$ до $0,015 \pm 0,004$ мольн. д.

Таким образом, процесс парофазного легирования галлием тонких пленок теллурида свинца посредством отжига в паровой фазе над гетерогенной смесью $GaTe^S + L_1$ является двухстадийным, а самое главное, распределение примесных атомов в полученных образцах оказывается недостаточно равномерным не только по всей толщине пленки, но иногда и ее поверхности. Все сказанное вынуждает искать дополнительные способы повышения технологичности процесса синтеза легированных галлием тонких пленок PbTe на Si подложках, а также способы более свободного управления их составом и свойствами.

Принимая во внимание недостатки метода парофазного легирования, был разработан второй метод синтеза с одновременным легированием Ga пленок PbTe непосредственно в процессе их формирования на Si подложках из независимых источников паров теллура и паров металлов, находящихся в расплаве $Pb_{1-x}Ga_x$, при помощи модернизированного метода «горячей стенки». Первоначально была апробирована методика получения легированных Ga пленок PbTe, которая основывалась на использовании расплава металлического Ga в качестве третьего независимого источника пара в дополнение к источникам пара свинца и теллура. Однако на пути решения этой экспериментальной задачи имеется существенная трудность, вызванная слишком большим различием в величинах давлений насыщенных паров над расплавами чистого свинца и галлия [18, 19]. Значения давлений насыщенного пара над жидким Ga при фиксированной температуре в интересующем нас рабочем интервале температур 900 – 1300 К практически в 1000 раз ниже аналогичных характеристик для жидкого Pb.

Поэтому для успешного решения главной задачи особую значимость приобретает целенаправленный поиск температурных режимов каждого из источни-

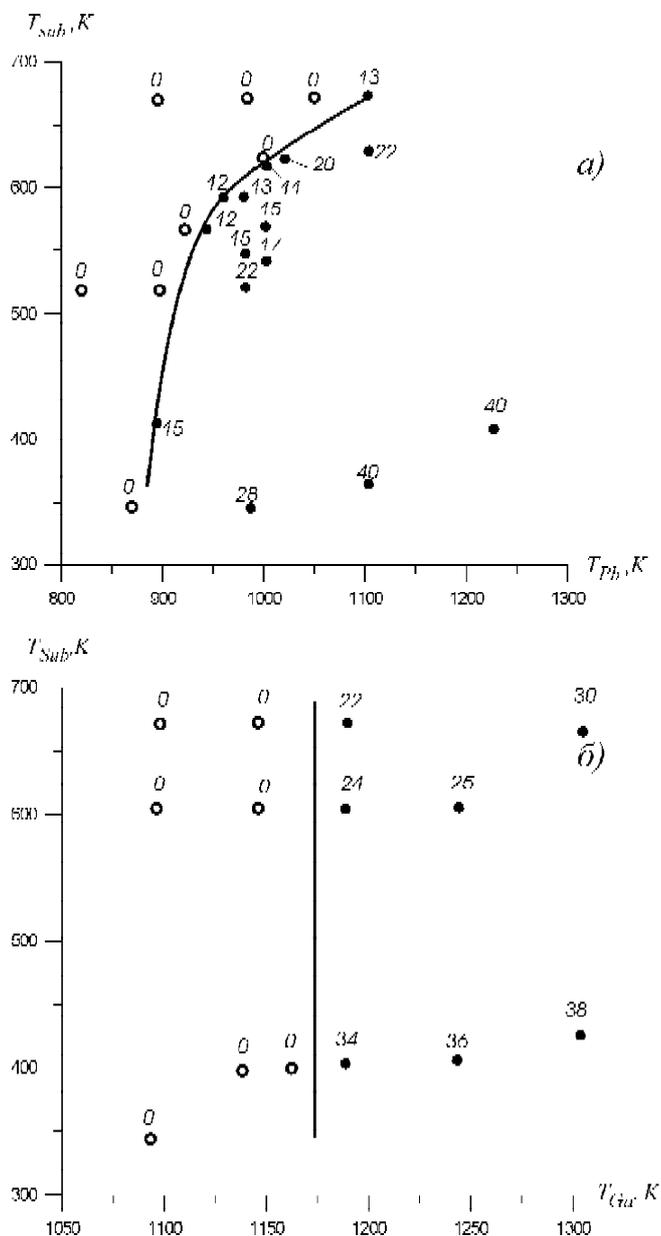


Рис. 4. Диаграмма условий осаждения пленок металлического свинца (а) и галлия (б) в зависимости от температуры источника пара и температуры подложки T_{sub} . (цифрами указан диаметр осажденных пленок)

ков паров летучих компонентов, а также подложки, при которых можно провести осаждение пленок, характеризующихся заданным составом и свойствами.

На первом этапе были изучены условия конденсации каждого из металлических компонентов – свинца и галлия, в отдельности. При проведении этой работы придерживались следующей последовательности. Сначала определяли минимальную температуру источников паров Pb и Ga, при которой происходила конденсация металлических фаз на поверхности Si подложки, также характеризующейся минимальной из возможных температур. Нахождение минимальной температуры источника паров свинца служит отправной точкой для дальнейших поисков технологических режимов синте-

за пленок PbTe, легированных галлием. После нахождения этой температуры изучали возможность конденсации паров металлических компонентов в зависимости от температуры их источников (T_{Pb} и T_{Ga}) и температуры подложки T_{sub} . Было установлено, что при отсутствии специального подогрева подложки при помощи нагревателей резистивного типа, в процессе конденсации паров свинца ее температура достигала 420 ± 3 K. В этих условиях минимальная температура источника паров Pb, при которой происходило воспроизводимое формирование пленки этого металла, оказалась равной $T_{Pb} = 893 \pm 2$ K. Аналогичная температура расплава галлия, при которой наблюдали конденсацию Ga на поверхности Si пластины, составляла $T_{Ga} = 1189 \pm 3$ K. Очевидно, что для осаждения слоя Ga на поверхности Si подложки при неизменных значениях других режимов реакционной камеры требуются более высокие температуры, нежели для формирования конденсата Pb.

Продолжение изучения условий осаждения паров свинца позволило обнаружить, что нагревание подложки в значительной мере влияет на конденсацию металлической фазы. Установлено, что при постоянной температуре T_{Pb} повышение T_{sub} влечет за собой сужение диаметра пленки Pb вплоть до полного ее реиспарения. Таким образом, граничные условия, соответствующие осаждению конденсата свинца на Si подложке, можно представить в виде кривой (рис. 4а) [28]. Конкретные размеры областей конденсации зависят от геометрии используемой камеры, однако они могут иллюстрировать условия конденсации при различных температурах источника пара и подложки.

В отличие от пленок свинца нагревание подложки практически не влияет на конденсацию металлического Ga. При анализе рис. 4б видно, что нагревание Si подложки лишь незначительно уменьшает диаметр осажденной пленки Ga [28]. Таким образом, для галлия граничные условия появления пленки на поверхности Si подложки могут быть интерпретированы в виде практически прямой линии.

В ходе проведенных исследований было установлено, что потоки паров свинца и галлия имеют молекулярно-пучковый характер. Такое заключение основано на результатах расчета длины свободного пробега молекул в паровой фазе [29]:

$$l = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d_m^2} \quad (5)$$

где d_m – эффективный диаметр молекулы; n – концентрация молекул.

Расчет длины свободного пробега атомов Pb и Ga при относительно низких температурах, выполненный по формуле (5), дает величины, сопоставимые с геометрическими размерами реакционной камеры. Например, при 893 K длина свободного пробега атомов Pb составляет 93,4 см. При более высоких температурах (1023 – 1153 K) величина длины свободного пробега

резко уменьшается и становится равной 4,25 – 0,4 см соответственно. Расчет диаметра области конденсации паров металлов на Si подложке, выполненный в соответствии с законами геометрической оптики неплохо коррелирует с экспериментально наблюдаемыми диаметрами пленок от 28 до 40 мм.

Однако использование для этой цели отдельных источников паров Pb и Ga оказалось неприемлемым вследствие двух причин. Как показали результаты изучения реальной кристаллической структуры пленок PbTe/Si и PbTe/SiO₂/Si интервал значений температур Si подложек, при которых осажденные модифицированным методом «горячей стенки» слои PbTe имеют достаточно высокую степень структурного совершенства, не так уж и велик: $573 \text{ K} < T_{\text{sub.}} < 673 \text{ K}$. Так для формирования пленок PbTe (100) со структурой мозаичного монокристалла и диаметром более 40 мм нужно поддерживать значения температур Si подложек в интервале $T_{\text{sub.}} = 573 \pm 3 - 643 \pm 3 \text{ K}$. Как видно на рис. 4б, рост пленок Ga диаметром более 40 мм при $T_{\text{sub.}} = 573 \pm 3 \text{ K}$ возможен лишь при очень высоких температурах расплава галлия, т.е. выше 1400 К. Для используемых в настоящей работе конструкций реакционных камер такие значения температур источника паров Ga являются критическими. Для стабильной и безотказной работы установок модифицированного метода «горячей стенки» необходимы такие температуры нагревателей источников паров летучих компонентов, которые не превышали бы 1300 К.

Во-вторых, определенные проблемы могут возникнуть вследствие затруднения пространственного совмещения потоков атомов Pb и Ga в силу их молекулярнопучкового характера. Испарение из отдельных источников в используемой камере приводило бы к неравномерному распределению этих элементов на подложке Si. В связи с этим особую актуальность приобретает изучение условий и результатов совместной конденсации паров Pb и Ga на Si подложках в процессе испарения расплавов Pb_{1-x}Ga_x. Таким образом, применение расплавов Pb_{1-x}Ga_x в качестве источника паров двух элементов одновременно позволяет решить обе обозначенные проблемы. С одной стороны, возникает возможность существенно снизить температуры нагревателей источников пара, с другой – добиться равномерного распределения металлических компонентов во всем объеме выращиваемой пленки. При этом необходимо найти воспроизводимые условия формирования металлических слоев на поверхности Si подложек, соотношение компонентов в которых будет обеспечивать заданный уровень легирования PbTe примесными атомами Ga.

Все последующие исследования были проведены на основании анализа работ, посвященных термодинамическим исследованиям состава паровой фазы в

бинарных системах, в которых исходные компоненты весьма существенно различаются по их летучести [30–31]. В результате было сделано предположение, что присутствие свинца в расплавах Pb_{1-x}Ga_x может стимулировать увеличение значений парциального давления паров галлия. Анализ научных периодических источников показал, что экспериментальные данные о составе пара над расплавами системы Pb – Ga практически отсутствуют. Дальнейшие исследования были проведены после анализа диаграммы состояния системы свинец – галлий, представленной в работах [32, 33]. Эти металлы характеризуются полным отсутствием химического взаимодействия в твердом состоянии. На фазовой диаграмме этой системы выше 586 К существует только ограниченная растворимость в жидком состоянии [32, 33]. В системе обнаружен асимметричный купол с максимумом при $T = 882 \text{ K}$ и содержании Ga = 0,60 ± 0,05 мольн. д., соответствующий области расслоения жидкостей L₁ + L₂.

В настоящей работе изложены результаты исследования характера испарения расплавов Pb_{1-x}Ga_x при температурах, лежащих выше двухфазной области L₁ + L₂. Для определения условий и результатов совместной конденсации паров Pb и Ga из одного источника, были изучены температурные зависимости фазового и количественного элементного состава слоев на поверхности Si подложек, полученных в процессе конденсации пара над расплавами Pb_{1-x}Ga_x различного состава (0,15 ≤ x ≤ 0,95). Поскольку Pb и Ga не образуют твердых растворов, нет необходимости в предварительном приготовлении сплавов. Поэтому образцы готовили непосредственно перед напылением в рабочей камере путем двухчасового сплавления компонентов при температурах выше купола расслаивания (882 К) [33], при этом для предотвращения протекания неконтролируемого процесса конденсации, температуру подложки устанавливали выше границы осаждения чистых компонентов (рис. 4а, б).

Конденсацию пара над расплавами Pb_{1-x}Ga_x проводили при различных температурах источника T_{ист.}, которые устанавливали выше максимальной температуры расслаивания в системе Pb–Ga. При этом температура подложки Si изменялась в пределах 420 – 430 К.

Результаты исследований химического состава конденсата паров над расплавами системы Pb–Ga представлены на рис. 5. Наиболее интересным представляется тот факт, что присутствие Ga в конденсате на поверхности Si подложек обнаружено при таких температурах расплавов Pb_{1-x}Ga_x, которые намного ниже минимальной температуры осаждения чистого Ga (983 и 1189 К соответственно). Это свидетельствует о повышении летучести галлия в присутствии свинца. Было проверено предположение о том, что обнаружение Ga в конденсате паров расплавов Pb_{1-x}Ga_x при низ-

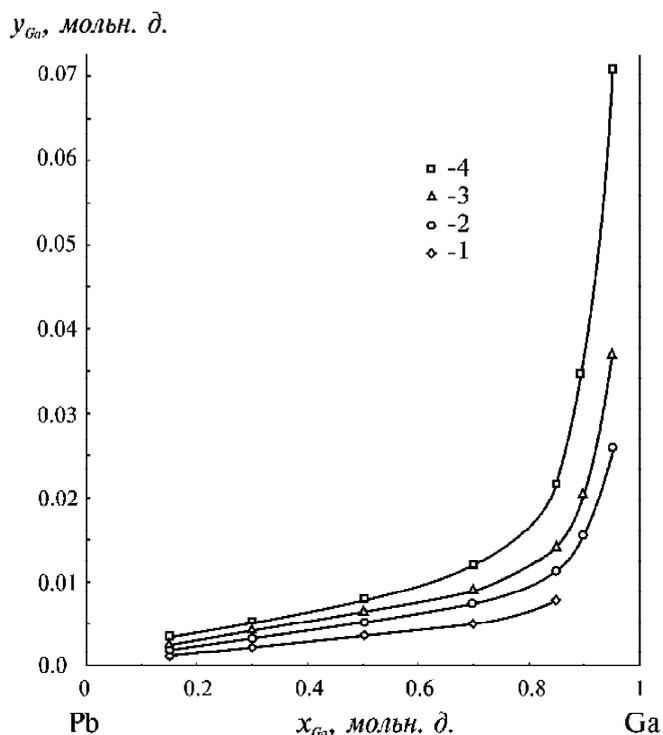


Рис. 5. Зависимость содержания галлия y_{Ga} в конденсате $Pb_{1-y}Ga_y$ от состава исходного расплава $Pb_{1-x}Ga_x$ и температуры: 1 – $T = 1023$ К; 2 – $T = 1103$ К; 3 – $T = 1153$ К

ких температурах источника связано не с повышением его летучести, а с увеличением адсорбционной способности атомов Ga на поверхности пленки металлического Pb по сравнению с адсорбцией на поверхности Si пластины. С этой целью был проведен процесс осаждения паров над расплавом $Pb_{1-x}Ga_x$ на свежеприготовленную пленку Pb/Si при температуре источника пара 1169 К, что на 20 К ниже минимальной температуры осаждения чистого Ga. Проведенный затем анализ химического состава пленки методом ЛРСА показал отсутствие линий Ga в рентгеновском спектре. Отсюда можно сделать вывод, что именно совместное испарение галлия и свинца из расплава $Pb_{1-x}Ga_x$ приводит к увеличению летучести галлия. Как показано на рис. 5, для всех изученных расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$ концентрация атомов Ga в осажденных пленках увеличивается с ростом температуры источника пара при фиксированном составе расплава, а также с ростом содержания Ga в расплаве при фиксированной температуре. Например, увеличение температуры от $T_{ист.} = 1023 \pm 3$ К до $T_{ист.} = 1153 \pm 3$ К для расплава $Pb_{0,5}Ga_{0,5}$ влечет за собой рост содержания Ga в пленках от $0,0035 \pm 0,0002$ до $0,0065 \pm 0,0002$ мольн. д.

Наиболее резкий рост содержания атомов Ga с температурой наблюдается для расплавов, обогащенных этим металлом (рис. 5). Как можно увидеть на этом рисунке, концентрация атомов Ga в полученных слоях изменяется в пределах от 0,001 до 0,07 мольн. долей. Такой диапазон содержания особенно интересен,

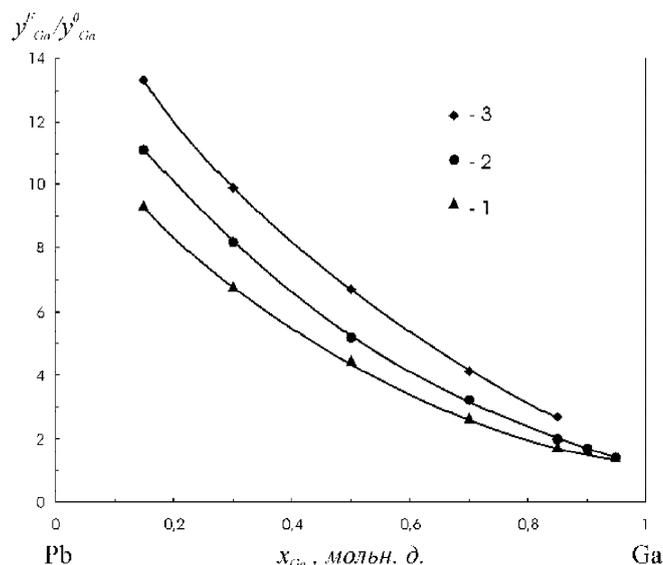


Рис. 6. Величина положительных отклонений от идеальности для галлия в зависимости от температуры и состава исходного расплава $Pb_{1-x}Ga_x$: 1 – $T = 1023$ К; 2 – $T = 1103$ К; 3 – $T = 1153$ К

поскольку он соответствует интервалу концентраций примесных атомов в легированных пленках PbTe с наиболее интересными электрофизическими параметрами. Также весьма важно отметить и тот факт, что концентрацию Ga в конденсате можно плавно регулировать не только посредством изменения состава расплава $Pb_{1-x}Ga_x$, но и с уменьшением или увеличением температуры. Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 5, показывает, что несмотря на заметное присутствие Ga в полученных слоях, его содержание в осажденных пленках намного ниже, чем в исходных расплавах $Pb_{1-x}Ga_x$. Поэтому величины коэффициента переноса Ga из расплава в пленку K_{Ga} , рассчитанные по уравнению:

$$K_{Ga} = y_{Ga}^F / x_{Ga}^L \quad (6)$$

где y_{Ga}^F – содержание Ga в осажденной пленке, x_{Ga}^L – содержание Ga в исходном расплаве всегда меньше 1. С другой стороны, величины коэффициента переноса свинца из расплава в пленку K_{Pb} :

$$K_{Pb} = y_{Pb}^F / x_{Pb}^L \quad (7)$$

где y_{Pb}^F – содержание свинца в осажденной пленке, x_{Pb}^L – содержание свинца в исходном расплаве для всех изученных условий эксперимента оказываются больше 1. При этом небезынтересно отметить тот факт, что максимальные значения коэффициента переноса Pb реализуются для расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$ с минимальным содержанием этого металла, и наоборот, по мере увеличения концентрации Pb в расплаве K_{Pb} снижается практически до 1. Температурные зависимости коэффициентов переноса свинца и галлия имеют взаимно противоположный характер: для всего изученного интервала составов K_{Ga} с ростом температуры увеличивается, а K_{Pb} , наоборот, падает.

В дополнение к изучению состава выращенных пленок Pb–Ga были проведены расчеты состава паровой фазы в приближении модели идеальных растворов по имеющимся литературным данным о температурных зависимостях давления насыщенного пара над расплавами чистых свинца и галлия [18, 19].

$$y_{Ga}^0 = P_{Ga}^0 \times x_{Ga} / [P_{Ga}^0 \times x_{Ga} + P_{Pb}^0 \times (1 - x_{Ga})], \quad (8)$$

где P_{Ga}^0 и P_{Pb}^0 – давление насыщенного пара Ga и Pb над чистыми компонентами соответственно; x_{Ga} – мольн. доля галлия в расплаве Pb–Ga.

Результаты расчетов показали, что поведение Ga в паровой фазе характеризуется положительным отклонением от закона Рауля. На рис. 6 представлена зависимость отношения содержания Ga в конденсате к его содержанию в насыщенном паре, рассчитанному по формуле (8) в приближении модели идеальных растворов для тех же температур и составов.

Как видно из этого рисунка, концентрация Ga в конденсате может более, чем в 10 раз превосходить его содержание в паровой фазе, рассчитанное по модели идеальных растворов, что характеризует сильное положительное отклонение от идеальности. В то же время с ростом его содержания в расплавах $Pb_{1-x}Ga_x$ и повышении температуры источника пара отношение y_{Ga}^F / y_{Ga}^0 стремится к единице, и отклонение от идеальности уменьшается. Таким образом, расплавы $Pb_{1-x}Ga_x$ с небольшим содержанием Pb при высоких температурах ведут себя подобно идеальным растворам, в то время как расплавы с большим содержанием Pb при относительно низких температурах характеризуются наибольшим отклонением от идеальности.

Следует сделать уточнение, что для однозначной характеристики отклонения от идеальности в системе Pb–Ga и нахождения коэффициентов активности необходимо измерить величину давления над расплавами $Pb_{1-x}Ga_x$, однако вследствие малой летучести свинца и в особенности галлия, практически осуществить это очень трудно.

Необходимо отметить, что содержание Ga в пленке y_{Ga}^F может несколько отличаться от состава насыщенного пара над расплавом $Pb_{1-x}Ga_x$, потому что, во-первых, условия испарения в камере не строго равновесные, и пар не является насыщенным, а представляет собой газодинамический или молекулярно-пучковый поток; во-вторых, состав конденсата может несколько отличаться от состава пара вследствие возможного избирательного процесса конденсации и реиспарения Pb и Ga на поверхности Si подложки. Однако из-за большого различия температур $T_{ист.}$ и $T_{sub.}$ конденсат можно рассматривать как закаленный пар, в котором отсутствует процесс реиспарения, что приводит к равенству составов пара и конденсата.

Результаты изучения кристаллической структуры полученных слоев $Pb_{1-y}Ga_y$ на поверхности Si подложек свидетельствуют о том, что по своей фа-

зовой природе они представляют механическую смесь металлического Pb и металлического Ga.

Весь объем экспериментальных данных, полученный при изучении процесса испарения расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$, затем был использован при синтезе легированных Ga пленок PbTe/Si и PbTe/SiO₂/Si при помощи модифицированного метода «горячей стенки». Для создания оптимальных условий синтеза расплавы $Pb_{1-x}Ga_x$ применяли в качестве источников паров Pb и Ga одновременно. Для получения пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$ необходимо подобрать такие условия синтеза, при которых осуществлялся бы рост пленки с высокой степенью совершенства кристаллической структуры, с заданным уровнем легирования и с приемлемой скоростью. Были найдены следующие температурные режимы для выращивания пленок:

- температура расплава $Pb_{1-x}Ga_x$ составляла: $1023 \text{ K} < T_{ист.} < 1153 \text{ K}$;
- температура источника паров Te: $T_{Te} = 594 \text{ K}$;
- температура Si подложки: $T_{sub.} = 623 \text{ K}$.

Температура расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$ ограничена снизу понижением скорости роста пленок, а сверху – быстрым изменением состава расплава за счет преимущественного испарения свинца. T_{Te} ограничена снизу переходом конденсата в гетерогенную область с избытком Pb, а сверху эффектом «паровой пробки», что приводит к прекращению образования пленки $Pb_{1-y}Ga_yTe$. Значения $T_{sub.}$ задавали, исходя из условий осаждения металлов из их расплавов (рис. 4а, б).

В этих условиях были получены пленки $Pb_{1-y}Ga_yTe$ на Si подложках с ориентацией (100), как с наличием промежуточного слоя SiO₂ (толщиной 0,3 мкм), так и без него. Толщина пленок варьировалась от 0,5 до 7,0 мкм. Скорость роста пленок существенно увеличивалась с ростом температуры и изменялась от 0,08 до 1,11 нм/с. Анализ фазового состава пленок показал, что все синтезированные образцы являются однофазными – PbTe с текстурой роста (100). Для образцов с повышенным содержанием Ga, кроме рефлексов ($h00$) наблюдались рефлексы ($h20$), что свидетельствует о нарушении текстуры роста сильно легированных пленок из-за большого количества точечных дефектов.

Содержание галлия, по данным ЛРСА, в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ в зависимости от состава расплава $Pb_{1-x}Ga_x$ и температуры (при фиксированных прочих условиях) представлены на рис. 7. При сопоставлении рис. 7 и рис. 5 видно, что содержание Ga в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ и $Pb_{1-y}Ga_y$, выращенных при одних и тех же составах и температурах расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$, практически одинаково, что указывает на отсутствие влияния паров теллура и нагрева подложки на содержание галлия в легированных пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$.

Исследование влияния концентрации примесных атомов на параметр кристаллической решетки позволяет оценить характер образования твердого раствора

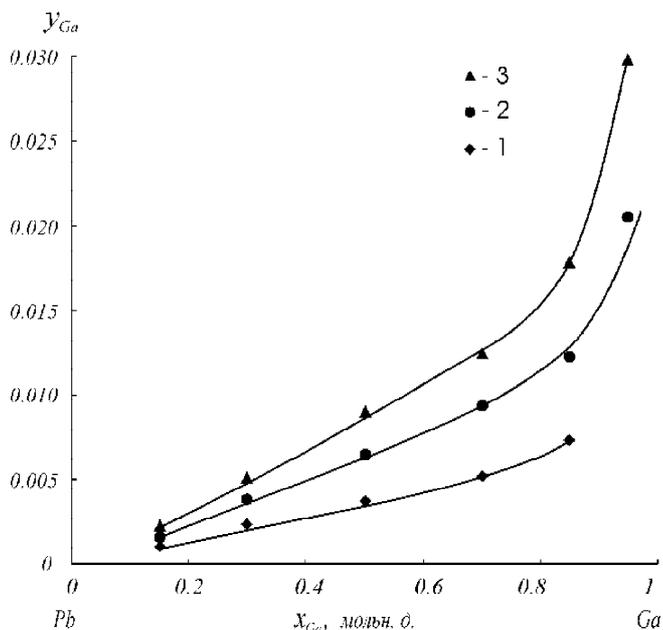


Рис. 7. Содержание галлия y_{Ga} в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ в зависимости от состава исходного расплава $Pb_{1-x}Ga_x$ и температуры: 1 – $T = 1023$ К; 2 – $T = 1103$ К; 3 – $T = 1153$ К

и пределы растворимости примеси. Поскольку содержание примесных атомов галлия в полученных пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ не превышает величину $y = 0,03$, то ожидалось, что его влияние на изменение параметра решетки не должно быть слишком большим. Поэтому для повышения точности определения параметра решетки был использован метод графической экстраполяции. Полученные результаты позволили установить вид зависимости периода идентичности пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$ от содержания примесных атомов в образцах, которая представлена на рис. 8.

Как видно на рис. 8, эта зависимость имеет немонотонный характер. Ее можно разбить на три участка. Ее условно можно разбить на три участка. Первый из них при величине $y_{Ga} = 0 - 0,0037$ соответствует монотонному уменьшению параметра решетки с точкой минимума при $y_{Ga} = 0,0037$. На втором участке при $y_{Ga} = 0,0037 - 0,01$ наблюдается увеличение параметра идентичности. На третьем участке при $y_{Ga} = 0,01 - 0,03$ параметр решетки практически не меняется.

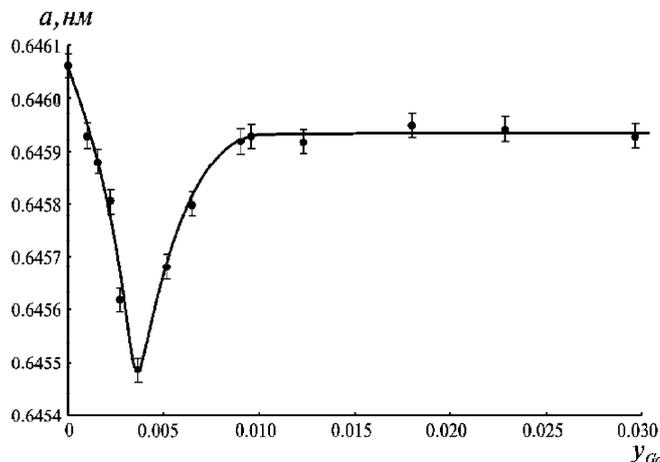


Рис. 8. Зависимость параметра кристаллической решетки пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$ от содержания галлия y_{Ga}

При анализе полученных данных необходимо учитывать тот факт, что выращивание и легирование пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$, в данном случае, представляют собой единый процесс, поскольку в паровом потоке, формируемом при испарении расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$, содержатся одновременно и атомы свинца, и атомы галлия. Поэтому подобный характер изменения периода идентичности пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$ можно объяснить, принимая во внимание известные из литературы данные о существенно меньших размерах атомов и катионов Ga по сравнению со Pb (таблица 5) [18, 34 – 35].

1. Если содержание атомов галлия в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ не превышает $y_{Ga} = 0,0037$, то образуется раствор замещения атомов Pb атомами Ga, что вследствие меньших размеров последнего, приводит к уменьшению параметра решетки;

2. В интервале составов пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$ $y_{Ga} = 0,0037 - 0,01$, часть атомов Ga размещается в местах регулярных узлов свинца, а другая часть располагается в междоузлиях. В настоящей работе проведен расчет возможных значений размеров тетраэдрических пустот (ТП), исходя из предположения о ковалентно-ионном характере связи в теллуриде свинца. Считается [34, 35], что для тетраэдрической координации размеры этой пустоты изменяются в пределах $0,22 R_A < R_{tet} < 0,41 R_A$, где R_A – радиус аниона. Поскольку радиус аниона прак-

Таблица 5

Значения атомных и кристаллохимических радиусов Pb, Te и Ga [18, 34-35]

Элемент	“Металлический” атомный радиус, нм	Орбитальный атомный радиус, нм	Кристаллохимические ионные радиусы, нм			
			2 –	1 +	2 +	3 +
Pb	0,175	0,1215	---	---	0,126 0,125	---
Ga	0,139	0,1254	---	0,097	---	0,062 0,067
Te	0,17	0,1111	0,211	---	---	---

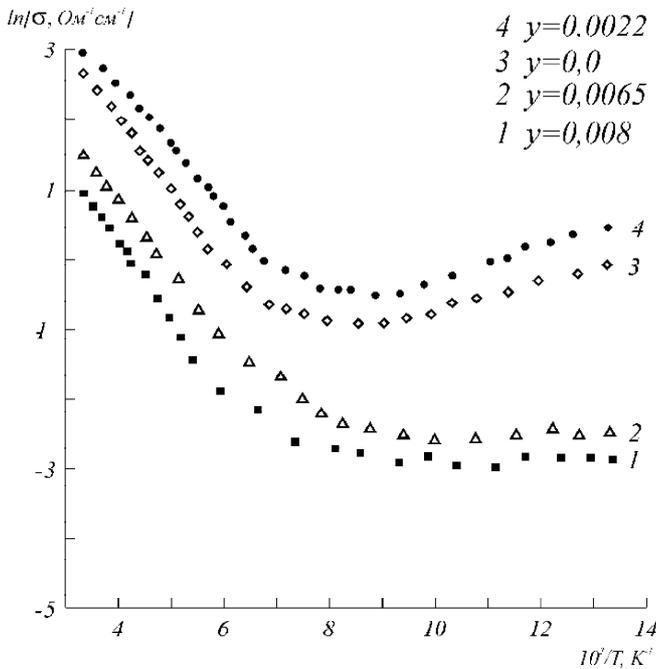


Рис. 9. Температурная зависимость удельной электропроводности при различном содержании галлия y_{Ga} в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$: 1 – $y_{Ga} = 0,008$; 2 – $y_{Ga} = 0,0065$; 3 – нелегированный $PbTe$; 4 – $y_{Ga} = 0,0022$

тически всегда больше радиуса катиона, именно он определяет размеры тетраэдрической пустоты. Принимая во внимание данные таблицы 5, можно считать, что размеры ТП могут изменяться в пределах: $0,0465 < R_{tetr.} < 0,0865$ нм, при среднем значении $R_{tetr.} = 0,0665$ нм, которая вполне коррелирует по величине с радиусом иона Ga^{3+} . Так как размеры ТП в решетке $PbTe$ могут быть несколько меньше катионных радиусов галлия, то преимущественное встраивание трехкратно заряженных катионов Ga^{3+} , имеющих ионный радиус $\sim 0,067$ нм [34] или $0,062$ нм [35], в сопоставимые по размерам ТП кристаллической решетки теллурида свинца приводит к увеличению периода идентичности. Таким образом, внутри данного интервала составов может реализоваться смешанный тип твердых растворов замещения – внедрения.

3. При увеличении содержания галлия в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ свыше $y_{Ga} = 0,01$, параметр решетки не меняется, что может косвенно свидетельствовать о наступлении предела растворимости Ga в $PbTe$.

Результаты измерения температурных зависимостей удельной электропроводности σ и коэффициента Холла R_H позволили определить тип проводимости и концентрацию носителей заряда в выращенных пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ в интервале температур 77 – 300 К (рис. 9, 10). Было установлено, что в основном, нелегированные пленки $PbTe/Si$ и $PbTe/SiO_2/Si$ имеют p – тип проводимости, причем концентрация дырок меняется в интервале $10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 77 К или при 298 К в интервале $5 \cdot 10^{15} - 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (таблица 6). При этом

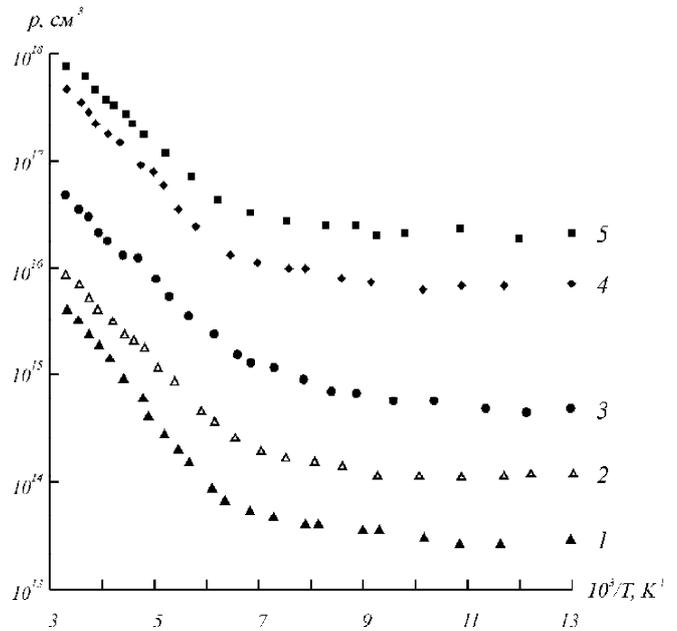


Рис. 10. Температурная зависимость концентрации дырок при различном содержании галлия y_{Ga} в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$: 1 – $y_{Ga} = 0,008$; 2 – $y_{Ga} = 0,0065$; 3 – нелегированный $PbTe$; 4 – $y_{Ga} = 0,001$; 5 – $y_{Ga} = 0,0022$

значения подвижности носителей заряда варьировались в пределах $6 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4 \text{ В/см}^2 \cdot \text{Гс}$ при 77 К. Пленки $PbTe$, легированные непосредственно в процессе синтеза, имеют немонотонный характер зависимости изменения удельной электропроводности и концентрации носителей заряда от в зависимости от содержания атомов Ga в них (рис. 9, 10). При рассмотрении данных, представленных на рис. 9, 10 и в таблице 6, можно отметить, что для некоторого начального интервала содержания примесных атомов Ga наблюдается небольшое возрастание концентрации дырок. Также небезынтересно отметить, что интервал составов пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$, для которого отмечен рост концентраций носителей заряда, примерно соответствует области уменьшения параметра кристаллической решетки пленок на рис. 8. Область составов пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$, для которой обнаружено падение концентрации дырок приблизительно совпадает с участком, для которого наблюдается увеличение параметра решетки (рис. 8).

При синтезе пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$ из паров над расплавами $Pb_{1-x}Ga_x$ увеличение концентрации дырок (рис. 10) при небольшом содержании примесных атомов Ga ($y_{Ga} < 0,005$), сопровождающееся уменьшением параметра решетки (рис. 8), можно объяснить преимущественным размещением примеси в узлах катионной подрешетки свинца с позиций теории спонтанной диссоциации нейтральных примесных центров [35]. При этом он, как элемент III группы, может проявлять акцепторные свойства, на что указывает возрастание концентрации дырок [35]. Характер его поведения связывают со спонтанной диссоциацией ней-

Электрофизические свойства пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$, легированных галлием в процессе синтеза на Si подложках, в зависимости от содержания галлия и температуры

Содержание галлия y_{Ga}	$\rho, n, \text{см}^{-3}$		$\rho, \text{Ом}\times\text{см}$		$\mu, \text{см}^2/(\text{В}\times\text{с})$	
	77 К	298 К	77 К	298 К	77 К	298 К
0,00	$0,65\times 10^{15}$	$0,70\times 10^{16}$	1,11	0,067	8700	1320
0,001	$0,95\times 10^{16}$	$0,75\times 10^{17}$	0,75	0,060	2490	870
0,0022	$4,00\times 10^{16}$	$8,08\times 10^{17}$	0,21	0,018	750	450
0,0031	$2,51\times 10^{16}$	$4,71\times 10^{17}$	0,36	0,034	860	490
0,0065	$0,10\times 10^{15}$	$0,90\times 10^{16}$	11,02	0,223	7050	3110
0,008	$0,40\times 10^{14}$	$0,55\times 10^{16}$	16,44	0,396	9500	3090
0,0087*	$6,50\times 10^{15}*$	$4,80\times 10^{17}*$	0,087*	0,006*	11000*	2100*

трального примесного центра [35]:

$$2 Ga_{Pb}^{\times} = Ga_{Pb}^{\cdot} + Ga_{Pb}^{\cdot} \quad (9)$$

и далее

$$Ga_{Pb}^{\cdot} = Ga_{Pb}^{\times} + e' \quad (10)$$

$$Ga_{Pb}^{\cdot} = Ga_{Pb}^{\times} + h \quad (11)$$

Согласно [35], что стабилизация уровня Ферми как раз должна происходить, когда концентрация основной нейтральной примеси $N_d \gg n, p, n_a$ и n_d , где n_a и n_d – концентрации дополнительных акцепторных и донорных центров, создаваемых примесными атомами.

Энергию Хаббарда, соответствующая процессу (9), можно выразить [35]:

$$U = I_3 - I_2 - e^2 / \{ R \} \times (1 - 1/\epsilon_0), \quad (12)$$

где I_3, I_2 – энергии ионизации 3-го и 2-го порядка, ϵ_0 – поляризуемость решетки $\{ R \}$ – усредненный радиус Ga_{Pb}^{\cdot} и Ga_{Pb}^{\cdot}

Амфотерное поведение атомов галлия в теллуриде свинца вполне логично объяснить различным валентным состоянием его атомов [36]. В одновалентной конфигурации $4s^2 4p^1$ атом Ga, замещающий атом Pb, находящийся в двухвалентном состоянии $6s^2 6p^2$, является однозарядным акцептором; в двухвалентной конфигурации $4s^1 4p^2$ будет нейтральным и парамагнитным; в трехвалентной конфигурации $4s^0 4p^3$ атом Ga может стать однозарядным донором [36]. Сопоставление содержания примесных атомов Ga с величиной максимально возможной концентрации носителей заряда для PbTe в пределах областей гомогенности показывает, что основным состоянием атомов Ga в этом случае является двухвалентная нейтральная конфигурация $4s^1 4p^2$. Например, при условии, что каждый атом галлия ионизирован однократно, его содержание $\sim 0,0025$ мольн. д. должно соответствовать концентрации носителей заряда $\sim 3,6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Из экспериментальных данных видно, что в результате легирования непосредственно в процессе роста мы не смогли получить пленки $Pb_{1-y}Ga_yTe$, обладающие такими значениями концентраций носителей заряда.

Дальнейшее увеличение содержания примесных атомов галлия в пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ ($y_{Ga} > 0,005$), леги-

рованных непосредственно в процессе синтеза, приводит к изменению механизма их встраивания в кристаллическую решетку теллурида свинца. В этом интервале составов он, по всей видимости, начинает занимать преимущественно положения в тетраэдрических пустотах и проявлять донорные свойства согласно уравнению (13):



Изучение температурных зависимостей электрофизических свойств для пленок PbTe/Si и PbTe/SiO₂/Si, легированных галлием непосредственно в процессе синтеза, определены значения энергий активации. Энергии активации составили соответственно $E_a = 0,106 \pm 0,005$ эВ для образцов, состав которых лежит до точки минимума на рис. 8, а также $E_a = 0,106 \pm 0,005$ и $E_a = 0,16 \pm 0,005$ эВ для пленок $Pb_{1-y}Ga_yTe$ ($y_{Ga} > 0,005$). Вопрос об энергиях активаций собственных и примесных дефектов до сих пор находится в стадии обсуждения.

Данные, во многом сходные с полученными в настоящей работе значениями энергий активаций, обнаружены авторами [37]. Для некоторых изученных в этой работе объемных и тонкопленочных образцов были обнаружены уровни, которые очень близки по энергиям: $E_{a1} = 0,20$ эВ и $E_{a2} = 0,07$ эВ.

ВЫВОДЫ

1. Данные о характере процессов испарения расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$ ($0,15 \leq x \leq 0,95$) позволили разработать оригинальную методику синтеза тонких пленок PbTe, легированных Ga из паровой фазы непосредственно в процессе их выращивания на Si подложках.

2. Представленная методика позволяет синтезировать пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ с заранее заданным составом и достаточно гибко регулировать содержание примесных атомов Ga посредством изменения состава и температуры расплавов $Pb_{1-x}Ga_x$ ($0,15 \leq x \leq 0,95$).

3. Исследование зависимости параметра кристаллической решетки от содержания галлия в выращенных слоях $Pb_{1-y}Ga_yTe$ обнаруживает ее немонотонный характер, что можно расценивать как признак

различного механизма вхождения примесных атомов в исходную кристаллическую матрицу.

4. Изучение температурных зависимостей электрофизических параметров показывает, что при содержании примеси в выращенных пленках $Pb_{1-y}Ga_yTe$ характеризуются сравнительно низкими концентрациями носителей заряда и достаточно высокими значениями подвижности, что свидетельствует о перспективности их применения в ИК – оптоэлектронике.

5. В зависимости от механизма вхождения в кристаллическую решетку атомы Ga в PbTe могут проявлять амфотерные (донорные и акцепторные) свойства. При размещении в узлах подрешетки свинца атомы галлия проявляют преимущественно акцепторные свойства, а в случае размещения в тетраэдрических междоузлиях – донорные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Munoz V., Lasbley A., Klotz S. et al.* Synthesis and Growth of PbTe Crystals at Low Temperature and Their Characterization. // *Journ. Cryst. Growth.* 1999. V. 196. P. 71-76.

2. *Медведев Ю.В.* Многоцветные ИК – приемники. // *Зарубежная электронная техника.* 1983. N 10. С. 40-53.

3. *Берченко Н.Н., Войцеховский А.В., Ижнин И.И. и др.* Сверхрешетки и структуры с квантовыми ямами на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. // *Зарубежная электронная техника.* 1987. N 11. С. 58-93.

4. *Антипина Н.Р., Берченко Н.Н., Войцеховский А.В. и др.* Сверхрешетки $HgTe-CdTe$ – новый материал для оптоэлектронной техники. // *Зарубежная электронная техника.* 1987. N 11. С. 3-46.

5. *Miotrowska S., Dynowska E., Miotrowski I. et al.* The Lattice Constant of Ternary and Quaternary Alloys in the PbTe – SnTe – MnTe System. // *Journ. Cryst. Growth.* 1999. V. 200. P. 483-489.

6. *Akimov B.A., Dmitriev A.V., Khokhlov D.R., Ryabova L.I.* Carrier Transport and Non-Equilibrium Phenomena in Doped PbTe and Related Materials // *Phys. Stat. Sol.* 1993. V.137. N8. P.9-55.

7. *Скитетров Е.П., Некрасова А.Н., Пелехов Д.В. и др.* Электрофизические и фотоэлектрические свойства $PbTe(Ga)$, облученного электронами. // *Физика и техн. полупроводников.* 1994. Т. 23, N 9. С. 1626-1635.

8. *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* P – T – x диаграммы состояния систем металл – халькоген. М.: Наука., 1987. 208 с.

9. *Угай Я.А., Самойлов А.М., Сыноров Ю.В. и др.* Получение тонких пленок теллурида свинца на кремниевых подложках. // *Неорган. материалы.* 1994. Т.30. № 7. С.898 – 902.

10. *Угай Я.А., Самойлов А.М., Аганов Б. А., Долгополова Э. А. и др.* Кристаллическая структура тонких пленок теллурида свинца на кремниевых подложках. // *Неорган. материалы.* 1998. Т. 36. № 9. С. 1048-1054.

11. *Ugai Ya.A., Samoylov A.M., Sharov M.K., Tadeev A.V.* Crystal Microstructure of PbTe/Si and PbTe/SiO₂/Si Thin Films // *Thin Solid Films.* 1998. V.336. P. 196 – 200.

12. *Угай Я.А., Самойлов А.М., Сыноров Ю.В., Яценко О.Б.* Электрофизические свойства тонких пленок PbTe, выращенных на Si-подложках. // *Неорган. материалы.* 2000. Т.36. № 5. С.550-555.

13. *Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А.* Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Советское радио. 1975. 160 с.

14. *Ласка В.Л., Кондратьев А.В., Потанин А.А.* Эффективность геттерирования при массопередаче в вакууме. // *Инж.- физ. журнал.* 1984. Т.46. N6. С.949 – 952.

15. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 368 с.

16. *Бакин А.С., Дедегкаев Т.Т., Иванов Д.И.* Исследование диффузии индия в кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ методом рентгеноспектрального микроанализа // *ФТТ.* 1983. Т.25. № 5. С. 1515 – 1516.

17. *Глушков Е.А., Яценко О.Б., Зломанов В.П.* Влияние In, Ga и Al на электрофизические свойства твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1978. Т. 14, № 3. С. 843-848.

18. Свойства неорганических соединений. Справочник / *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др.* // Л.: Химия. 1983. 392 с.

19. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергтоиздат. 1991. 1232 с.

20. *Ugai Ya., Samoylov A., Synorov Yu. et al.* Electrical Properties and Infrared Sensitivity of Doped with Ga Lead Telluride Thin Films on Si Substrates. // *MSU – HTSC IV International Workshop. Moscow. Russia. October 7 – 12, 1995. Book of Abstracts.* P.81.

21. *Ugai Ya.A., Samoylov A.M., Synorov Yu.A., Yatsenko O.B., Akimov B.A.* Infrared Sensitivity of Doped with Ga PbTe Thin Films on Si Substrates. // *VI International Conference «Physics and Technology of Thin Films».* Ivano-Frankivsk, 1997. Part I. P. 146.

22. *Угай Я.А., Самойлов А.М., Шаров М.К. и др.* Электрофизические свойства легированных галлием тонких пленок теллурида свинца. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 1999. Т. 1. № 2. С. 132-138.

23. *Ugai Ya.A., Samoylov A.M., Synorov Yu. V., Sharov M.K.* Doping with Ga Lead Telluride Thin Films on Si Substrates by Different Techniques. // *VII International Conference «Physics and Technology of Thin Films».* Ivano-Frankivsk, October, 4-8 1999. Part I., P. 24.

24. *Ормонд Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1973. 655 с.

25. *Колобов Н.А., Самохвалов М.М.* Диффузия и окисление полупроводников. М.: Металлургия. 1975. 456 с.

26. *Ishida A., Aoki M., Fujiyasu H.* Sn diffusion Effects on X-ray Diffraction Patterns of $Pb_{1-x}Sn_xTe-PbSe_yTe_{1-y}$ Superlattices // *Journ. Appl. Phys.* 1985. V.58, № 2. P.797-801.
27. *Fedorov A.G., Shneiderman I.A., Sipatov A.Yu., et al.* X-ray Diffraction Investigation of Diffusion in PbTe-PbSe Superlattices. // *Journ. Cryst. Growth.* 1999. V. 198/199. P. 1211-1215.
28. *Dolgopolova E.A., Samoylov A.M., Sharov M.K., Ugai Ya.A.* Preparation of Doped with Ga PbTe Thin Films on Silicon Substrates by Modified «Hot Wall» technique». // *Proc. Of the Third International Conference «Single Cristal Growth, Strength Problems, and Heat Mass Transfer» Obninsk, 1999.* P. 93- 102.
29. *Кухлинг Х.* Справочник по физике. М.: Мир, 1982. 519 с.
30. *Угай Я.А., Самойлов А.М., Семенова Г.В. и др.* Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе сурьма – мышьяк. // *Журн. физич. химии.* 1986. Т. 60. № 1. С. 25 – 28.
31. *Угай Я.А., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Лазарев В.Б.* Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. М.: Наука. 1989. 239 с.
32. *Конonenko В.И., Сухман А.Л., Кузнецов А.Н. и др.* Влияние расслоения на термодинамические и кинетические свойства сплавов. // *Журнал физической химии.* 1975. Т. 49. № 10. С. 2570-2573. С. 897-904.
33. *Глазов В.М., Ким С.Г.* Акустические исследования расслаивания и закритических явлений в электронных расплавах. // *Доклады АН СССР. Сер. Физическая химия.* 1986. Т. 290. № 4. С. 873-876.
34. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука. 1971. 400 с.
35. *Драбкин И.А., Мойжес Б.Я.* Спонтанная диссоциация нейтральных состояний примесей на положительно и отрицательно заряженные состояния. // *Физика и техн. полупроводников.* 1981. Т. 15. № 4. С. 625-648.
36. *Волков Б.А., Ручайский О.М.* Внутрицентровые кулоновские корреляции, зарядовые состояния и спектр примесей III группы в узкощелевых полупроводниках A^4V^6 . // *Письма в ЖЭТФ.* 1995. Т. 62.
37. *Акимов Б.А., Албул А.В., Ильин В.Ю., Некрасов М.Ю. и др.* Спектры фотопроводимости и проблема примесных состояний в PbTe(Ga). // *Физика и техн. полупроводников.* 1995. Т. 29. № 11. С. 2015-2223.