

Модулированная лазерным излучением эпитаксия теллурида свинца

© С.В. Пляцко

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252028 Киев, Украина

(Получена 7 февраля 1997 г. Принята к печати 14 июля 1997 г.)

Исследованы зависимости концентрации свободных носителей тока и их подвижности в слоях РbТе/КCl(KBr), выращенных методом модулированной лазерным инфракрасным излучением эпитаксии, от плотности мощности W лазерного излучения на мишени и температуры T_s подложки. Показано, что, изменяя W и T_s , можно в широких пределах управлять концентрацией свободных носителей как в электронной, так и в дырочной области проводимости ($10^{16} < N, P < 10^{19} \text{ см}^{-3}$) с подвижностью при 77 К, соответствующей наиболее совершенным кристаллам.

Возможность использования лазерного излучения для испарения различных материалов, в том числе и РbТе, с последующей конденсацией в виде тонких пленок была показана еще в середине 60-х годов [1–3]. Начиная с 70-х годов [4–8] эти исследования становятся целенаправленными и приобретают комплексный характер как с точки зрения изучения процессов взаимодействия лазерного излучения с твердым телом, так и механизмов роста тонких пленок из пароплазменных потоков. Это привело к рождению двух самостоятельных направлений в технологии — лазерностимулированная трансформация свойств твердого тела, а также лазерная эпитаксия (такое название является устоявшимся, но практически не отражает физической сути метода).

По сравнению с традиционными термическими методами эпитаксиального выращивания полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$ модулированная лазерным излучением эпитаксия (МЛИЭ) является более мобильной. В методе МЛИЭ заложена возможность изменения целого ряда параметров (плотность мощности лазерного излучения, длительность и частота повторения импульса, температура подложки, расстояние мишень–подложка), в пределах которых можно получать структурно совершенные слои с заданными электрофизическими свойствами.

В термических методах выращивания существуют строго определенные температурные режимы, за пределами которых слои не являются монокристаллическими, а концентрацией носителей можно управлять только с помощью дополнительных источников компонент, в основном халькогена.

Используемое для распыления полупроводниковых источников лазерное излучение можно разделить по спектральной области применения на 2 диапазона: а) энергия кванта лазерного излучения ($\hbar\omega$) больше ширины запрещенной зоны E_g ; б) энергия кванта лазерного излучения меньше ширины запрещенной зоны ($\hbar\omega < E_g$). Основная часть работ, посвященная этой проблеме, выполнена при условии $\hbar\omega > E_g$. Наиболее существенные результаты по лазерной эпитаксии полупроводниковых соединений были достигнуты при эпитаксии CdMnTe [13], CdHgTe [9,10], PbCdSe, PbSe [11,12]. Правда, при эпитаксии узкощелевых соединений CdHgTe совместно

с лазерной использовалась молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ).

В отношении других полупроводников результаты по лазерной эпитаксии выглядят более скромно. В областях тонкопленочной технологии, где МЛЭ и МОС-гидридный метод испытывают затруднения, это, как правило, стимулирует развитие новых нетрадиционных методов получения эпитаксиальных слоев. В полной мере это относится к сверхпроводящим материалам, где, особенно в последнее время, началось широкое применение для распыления материала–источника лазерного излучения [14].

В этой работе представлены исследования зависимости электрофизических параметров пленок РbТе от плотности мощности лазерного излучения на мишени ($\hbar\omega < E_g^{\text{РbTe}}$) и температуры подложки. Распыление источника–мишени производилось модулированным инфракрасным (ИК) лазерным излучением ($\hbar\omega = 0.118 \text{ эВ}$), которое вводилось через фокусирующую оптическую систему в вакуумную камеру с остаточным давлением паров $P = 10^{-6}$ Торр.

Структурное совершенство пленок исследовалось методами электронной просвечивающей микроскопии и рентгеновского дифракционного отражения. Полуширина пика дифракционного отражения зависела от толщины слоя h . Для наиболее тонких слоев ($h \simeq 30 \text{ \AA}$) $\Delta\theta = 40 \text{ с}$, а для наиболее толстых пленок ($h = 7 \text{ мкм}$) величина $\Delta\theta$ не превышала 2 мин.

На рис. 1 представлена зависимость концентрации носителей тока и их подвижности ($T = 77 \text{ К}$) от плотности мощности W лазерного излучения на монокристаллической мишени РbТе. В процессе эпитаксии температура подложек КCl, КBr с ориентацией (100) составляла $T_s = 150^\circ\text{C}$. В области низких значений плотности мощности ($10^4 < W < 3 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$) пленки обладают проводимостью p -типа. В этом интервале значений W концентрация дырок P уменьшается на 3 порядка в пленках на подложках КBr и на 2 порядка в пленках на подложках КCl, что может быть обусловлено меньшим значением свободной поверхностной энергии σ плоскости (001) у КBr, чем соответствующей плоскости у КCl ($\sigma^{\text{КBr}} < \sigma^{\text{КCl}}$ [19]). При плотности мощности $W = (3–3.5) \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$ происходит инверсия ти-

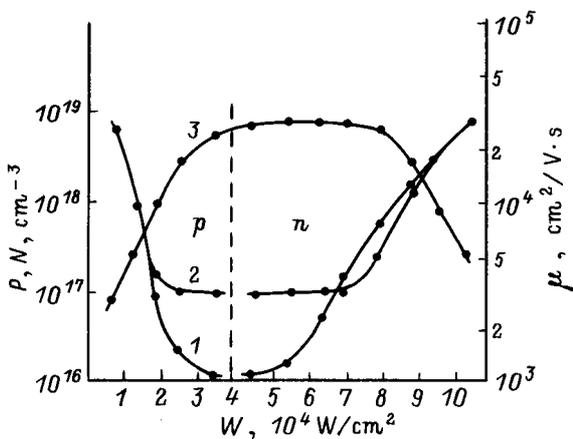


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей тока (1, 2) и их подвижности μ (3) при $T = 77$ К от плотности мощности лазерного излучения на мишени-источнике для образцов: 1 — PbTe/KBr, 2 — PbTe/KCl.

па проводимости с последующим ростом концентрации электронов N при увеличении W . Из рис. 1 видно, что зависимости $P(W)$, $N(W)$ имеют четко выраженное плато в минимуме, в пределах которого можно воспроизводимо получать слои с низкой концентрацией носителей тока как дырочной, так и электронной проводимости. Подвижность носителей при $T = 77$ К в довольно широкой области W соответствует наиболее совершенным монокристаллам и пленкам ($\mu_{77} > 10^4$ см²/В·с). Наиболее высокое значение подвижности, полученное для n -PbTe/KCl(KBr), составляло $\mu_{77} = 4.5 \cdot 10^4$ см²/В·с и наблюдалось в пленках, выращенных на структурно совершенных подложках с микрорельефом поверхности $\delta < 1000$ Å.

Уменьшение концентрации дырок с увеличением плотности мощности ($T = \text{const}$) свидетельствует об уменьшении концентрации акцепторных центров. Ими не могут непосредственно являться тепловые вакансии Pb, поскольку их концентрация при таких температурах эпитаксии должна быть значительно ниже [15]. К тому же трудно предположить, чтобы с ростом W число тепловых вакансий уменьшалось. С другой стороны, в нелегированных кристаллах не установлено существование акцепторов иной природы. Поэтому поведение $P(W)$ (рис. 1) можно объяснить, учитывая особенности технологии выращивания, возникающие при лазерном распылении материала-источника.

Из-за сильных внутримолекулярных связей, вследствие эффекта "инертной пары электронов", соединения $A^{IV}B^{VI}$ испаряются в основном в виде молекул. Но все же в небольшом количестве наблюдаются также и неосновные составляющие разложения паров M , X , X_2 , MX_2 , M_2X_2 . Исследование масс-спектров модулированного пучка, образованного кнудсеновским испарением PbTe, показало, что составляющие в пучке распределяются

следующим образом [20]:

$$\begin{aligned} \text{PbTe} : \text{Pb} : \text{Te}_2 : \text{PbTe}_2 : \text{Pb}_2\text{Te}_2 \\ = 100 : 13 : 1.0 : 0.14 : (< 0.03). \end{aligned}$$

Энергии диссоциации молекул PbTe и Te₂ достаточно велики ($E^{\text{PbTe}} = 246$ кДж/моль [20], $E^{\text{Te}_2} = 219$ кДж/моль [21]). Поэтому основным источником халькогена при напылении или при термическом отжиге, по-видимому, является халькоген, который находится в кристалле в виде X_2 и не образует со свинцом прочных внутримолекулярных связей. Как показано в работах [23,24], таких образований в узкощелевых $A^{IV}B^{VI}$ более чем достаточно.

При лазерном распылении материала испарение происходит только из зоны действия излучения без образования жидкой фазы и, как следствие, без возникновения эффекта разбрызгивания. В этих условиях состав парового потока будет неизменным в процессе напыления (источник в процессе напыления совершает вращательно-поступательное движение) и смещен в сторону обогащения его халькогеном не только вблизи источника, но и на подложке. Это происходит из-за высокой температуры материала в зоне воздействия лазерного излучения ($T^{\text{PbTe}} \simeq 2500$ К), при которой давление паров основного материала, а также металла и халькогена выше 10^3 Торр. Содержание халькогена в пленке, однако, не будет определяться только температурой источника, а в равной степени и температурой подложки, или, если быть более точным, соотношением халькогена, поступившего на подложку и переиспарившегося с нее. Именно этот механизм лежит в основе управления электрофизическими свойствами эпитаксиальных структур халькогенидов свинца [22].

Однако при использовании для распыления полупроводниковых источников лазерного излучения нельзя не учитывать, что выращивание происходит в условиях далеких от равновесных, а это может привести к образованию новых, различной природы дефектов, в том числе и межузельных. Их концентрация и расположение будут определяться многими внешними факторами и в первую очередь плотностью мощности лазерного излучения и температурой эпитаксии. К сожалению, четко разделить эти вклады, особенно при низких температурах эпитаксии, затруднительно, поскольку, кроме стационарной температуры подложки T_s , существует добавка ΔT_{pul} , которая при высоких W может быть сравнима с T_s . Добавка ΔT_{pul} возникает за счет обмена энергией продуктов распыления с подложкой и будет зависеть как от W , так и от длительности импульса лазерного излучения τ_{pul} .

В нашем случае $\tau_{\text{pul}} = \text{const}$, поэтому, учитывая, что используемые значения W значительно ниже тех, при которых происходит "сухое травление" и имплантация, возрастание плотности мощности W вызовет только увеличение температуры подложки в импульсе. Это приведет к понижению коэффициента прилипания теллура ($k_{\text{Te}} < k_{\text{Pb}}, k_{\text{PbTe}}$). В зависимостях $P, N(W)$

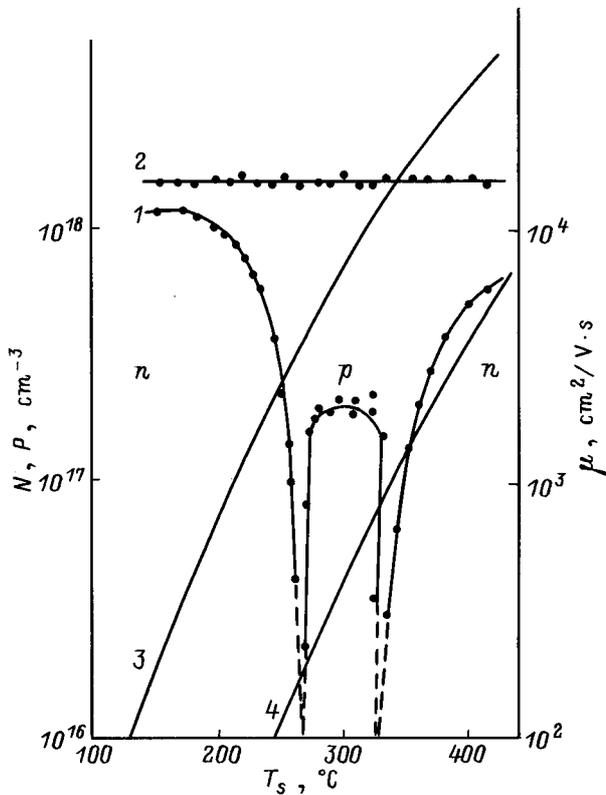


Рис. 2. Концентрация носителей тока (1) и их подвижность (2) при $T = 77\text{ К}$ в зависимости от температуры подложки КС1 T_s при постоянной плотности мощности лазерного излучения $W = 8.5 \cdot 10^4\text{ Вт/см}^2$ на мишени. 3, 4 — зависимости концентрации дырок и электронов, которые обусловлены вакансиями Pb и Te, от температуры T_s [15] соответственно.

это проявляется в уменьшении концентрации дырок, последующей инверсии типа проводимости и увеличении концентрации электронов. Такой характер поведения $P, N(W)$ свидетельствует о конкурирующих донорных и акцепторных механизмах дефектообразования в пленках при использовании для распыления материала-источника лазерного ИК излучения при $T_s = 150^\circ\text{C}$. Из исследований температурной зависимости постоянной Холла в области электронной проводимости следует, что в роли доноров может выступать межузельный Pb.

С другой стороны, повышение температуры эпитаксии ($W, \Delta T = \text{const}$), исходя из вышесказанного, также должно приводить к изменению концентрации носителей тока в пленке, уже из-за различия коэффициентов прилипания Pb и Te и энтальпий образования тепловых вакансий собственных компонент.

На рис. 2 приведена зависимость концентрации и подвижности носителей тока от температуры подложки КС1 при постоянной плотности мощности лазерного излучения на мишени $W = 8.5 \cdot 10^4\text{ Вт/см}^2$ и длительности импульса $\tau_{\text{pul}} = 3 \cdot 10^{-3}\text{ с}$.

Такие условия напыления соответствовали эффективной скорости роста $V_{\text{eff}} = 160\text{ \AA/с}$. В качестве мишени-

источника, как и в первом случае, использовались монокристаллы $p\text{-PbTe}$ стехиометрического состава, полученные методом Чохральского с концентрацией дырок при $T = 77\text{ К}$ $P_{77} = 2.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_{77} = 1.2 \cdot 10^4\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Мишень в процессе напыления совершала вращательно-поступательное движение.

До температуры осаждения $T_s = 180^\circ\text{C}$ концентрация электронов в пленке $N = 1.1 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ практически не изменяется (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры подложки ($180 < T_s < 280^\circ\text{C}$) приводит к довольно резкому уменьшению концентрации электронов с последующей инверсией типа проводимости ($280 < T_s < 330^\circ\text{C}$), а затем к обратной инверсии типа проводимости при температуре эпитаксии $T_s \approx 330^\circ\text{C}$. Подвижность носителей в этой области температур выращивания практически от температуры не зависит (рис. 2, кривая 2).

Известно, что коэффициент прилипания атомов Pb уменьшается в повышении температуры и стремится к нулю при $T_s \approx 310^\circ\text{C}$ [16]. На рис. 2 видно, что, действительно, вблизи $T_s \approx 300^\circ\text{C}$ концентрация электронов быстро уменьшается, достигая области инверсии типа проводимости. В этой области температур $280 < T_s < 330^\circ\text{C}$ пленки PbTe обладают устойчивым дырочным типом проводимости ($P_{77} = (10^{16} - 10^{17})\text{ см}^{-3}$). Наличие повторной инверсии при повышении температуры эпитаксии T_s говорит о том, что концентрация дырок в этой области температур будет определяться результирующей концентрацией акцепторов, убывающей с температурой, и генерацией новых донорных центров. Концентрация этих центров близка к концентрации тепловых вакансий Te, но все же не соответствует ей и имеет тенденцию к насыщению, в то время как концентрация вакансий экспоненциально растет с температурой (рис. 2, кривая 4). Кроме того, полученная экспериментально зависимость $P, N(T_s)$ при $W, \Delta T = \text{const}$, показывает, что область дырочного типа проводимости не связана с вакансиями Pb, концентрация которых, так же как и вакансий Te, должна расти с температурой и преобладать во всей области температуры эпитаксии T_s (рис. 2, кривая 3).

Полученные результаты, с учетом того что состав паровой фазы в процессе напыления остается постоянным ($W = \text{const}$), дают основание предположить, что в пленках PbTe, выращенных МЛИЭ, механизм образования электроактивных дефектов имеет сложный характер и зависит от технологических условий получения. Роль акцепторов в данном случае, по-видимому, можно связать с обогащением теллуридом сформированного лазерным излучением парового потока. В роли доноров скорее всего выступают тепловые вакансии Te и межузельный Pb. Последнее предположение подтверждается также исследованием электронного парамагнитного резонанса пленок $n\text{-PbTe}:\text{Mn}$, выращенных при $W = (7 - 10) \cdot 10^4\text{ Вт/см}^2$ и $T_s = 150^\circ\text{C}$, в которых наблюдалась только сверхтонкая структура ионов Mn^{+2} , соответствующая положению ионов Mn в междоузлиях.

| Примесь и тип проводимости источника | Концентрация примеси в источнике мишени, 10^{18} см^{-3} | Плотность мощности лазерного излучения, 10^4 Вт/см^2 | Тип проводимости и концентрация носителей в пленке, 10^{18} см^{-3} | Материал подложки |
|--------------------------------------|--|--|---|-------------------|
| Tl, <i>p</i> | 4.8 | 4.5 | <i>p</i> , 3.42 | KBr |
| Tl, <i>p</i> | 4.8 | 5.1 | <i>p</i> , 1.42 | KCl |
| Tl, <i>p</i> | 9.6 | 8.8 | <i>p</i> , 11.7 | KCl |
| Tl, <i>p</i> | 9.6 | 8.8 | <i>p</i> , 13.6 | KBr |
| Tl, <i>p</i> | 4.8 | 9.1 | <i>n</i> , 1.55 | KBr |
| Na, <i>p</i> | 15.0 | 9.1 | <i>p</i> , 11.8 | KBr |
| Na, <i>p</i> | 15.0 | 4.3 | <i>p</i> , 15.2 | KCl |
| In, <i>p</i> | 8.6 | 9.2 | <i>n</i> , 13.4 | KCl |
| In, <i>p</i> | 8.6 | 2.1 | <i>n</i> , 7.15 | KBr |
| Cr, <i>n</i> | 6.0 | 1.2 | <i>n</i> , 4.45 | KCl |

Что касается получения легированных слоев PbTe с однородным распределением примеси по узлам металлической подрешетки, то ранее была показана возможность выращивания PbTe из источников, легированных примесями Mn, Eu, давление паров которых значительно ниже, чем у основного материала [18]. Но Mn и Eu в случае замещения металлической компоненты являются псевдодонорными примесями и поэтому в электрических свойствах пленок себя не проявляют [18]. Известно также, что примеси I и III групп Периодической системы проявляют свои электроактивные свойства при концентрациях, превышающих $(1-3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, поскольку имеют тенденцию к кластерообразованию [17], благодаря чему концентрация введенной примеси практически всегда значительно превышает концентрацию носителей тока. При реализации конгруэнтного испарения это различие должно быть устранено и концентрация носителей тока должна соответствовать концентрации введенной примеси. Результаты по использованию в качестве источников монокристаллов, легированных примесями In, Tl, Na и Cr, приведены в таблице.

Таким образом, применение модулированного ИК лазерного излучения для распыления мишени-источника PbTe с последующей конденсацией парового потока на диэлектрических подложках показало возможность получения структурно совершенных слоев PbTe в широкой области плотностей мощности лазерного излучения на мишени и температуры подложек T_s . Электрофизические свойства PbTe *p*- и *n*-типа определяются собственными точечными дефектами, концентрация которых зависит от технологических условий выращивания. Пленки, полученные из легированных источников, характеризуются типом проводимости и концентрацией носителей тока, определяемой природой примеси и ее концентрацией в источнике, соответственно.

Список литературы

- [1] H.M. Smith, A.F. Turner. Appl. Optics, **4**, 147 (1965).
- [2] P.D. Zavitsanos, W.E. Saver. J. Electrochem. Soc., **115**, 109 (1968).
- [3] H. Schwarz, H.A. Tourtellotte. J. Vac. Sci. Tech., **6**, 373 (1969).
- [4] V.S. Ban, D.A. Krumer. J. Mater. Sci., **5**, 978 (1970).

- [5] З.П. Бекетова, С.В. Гапонов, Б.С. Каверин, Б.А. Нестерова, Н.Н. Салашенко. Изв. вузов. Радиофизика, № 6, 908 (1975).
- [6] О.К. Филатов, Н.Н. Салашенко, М.М. Кочнев. ФТТ, **7**, 2105 (1975).
- [7] С.В. Гапонов, Б.М. Лускин, Н.Н. Салашенко. Письма ЖТФ, **9**, 516 (1979).
- [8] J.K. Klimer. J. Appl. Phys., **44**, 490 (1973).
- [9] J.T. Cheung, J.-S. Chen. Appl. Phys. Lett., **55**, 2191 (1988).
- [10] J.T. Cheung, H. Sankur. CRC Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci., **15**, 63 (1988).
- [11] M. Baleva, E. Meteeva. J. Phys.: Condens. Mater., **5**, 7959 (1993).
- [12] M. Baleva, E. Meteeva. J. Phys.: Condens. Mater., **5**, 7971 (1993).
- [13] J.M. Wrobel, J.J. Dubovski. Appl. Phys. Lett., **55**, 469 (1989).
- [14] H. Tabata, T. Kawai, S. Kawai. Appl. Phys. Lett., **58**, 1443 (1991).
- [15] F.F. Sizov, S.V. Plyatsko. J. Cryst. Growth, **92**, 571 (1988).
- [16] А.Г. Миколайчук, Д.М. Фрейк, В.М. Шперун. Физико-технологические основы синтеза полупроводниковых пленок (Львов, Наук. думка, 1978).
- [17] Yu.S. Gromovoj, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. Mater. Lett., **8**, 495 (1989).
- [18] С.В. Пляцко, Ю.С. Громовой, Г.Е. Костюнин. ФТП, **25**, 427 (1991).
- [19] Таблицы физических величин. Справочник, под ред. И.К. Кикоина (М., Атомиздат, 1976).
- [20] Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры (М., Мир, 1989).
- [21] E. Rutner, P. Goldfinger, J.P. Hirth. Condensation and Solids (N.Y., Gordon and Breach Sci. Publ., 1964).
- [22] Б.Э. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. Пленочные термоэлементы: физика и применение (М., Наука, 1985).
- [23] R. Breschi, A. Camanzi, V. Fano. J. Cryst. Growth, **58**, 399 (1982).
- [24] V. Fano. Prog. Cryst. Growth Charact., **3**, 287 (1981).

Редактор Т.А. Полянская

Lead telluride epitaxi modulated by laser radiation

S.V. Plyatsko

Institute of Physics of Semiconductors,
National Academy of Sciences of the Ukraine,
252028 Kiev, the Ukraine