

Влияние упругих напряжений на термоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$

© В.Н. Водопьянов, А.П. Бахтинов, Е.И. Слынько, М.В. Радченко, В.И. Сичковский,
Г.В. Лашкарев, W. Dobrowolski*, R. Yakiela*

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

* Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
02-668 Warsaw, Poland

E-mail: radch@isp.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 3 июня 2005 г.

В окончательной редакции 18 октября 2005 г.)

Измерена температурная зависимость термоэдс эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.01-0.05$) на подложках $\text{BaF}_2(111)$. Установлено несовпадение температуры фазового перехода ферроэлектрического типа с полученной для объемных монокристаллов такого же состава. Это несоответствие объяснено влиянием упругих напряжений кристаллической решетки $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, которые возникают при охлаждении слоев от температуры выращивания до температуры измерений вследствие различия коэффициентов термического расширения пленки и подложки.

PACS: 73.50.Lw, 73.61.Le

1. Введение

Полупроводники $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ представляют большой научный и практический интерес в связи с возможностью их использования в области ИК-техники, а также в качестве термоэлектрических преобразователей. Они используются для изготовления некоторых типов детекторов ИК-излучения, которые удобны с технологической точки зрения и достаточно стабильны во времени по сравнению с полупроводниками $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1].

Ион германия, у которого ионный радиус меньше, чем у свинца, индуцирует (как нецентральная примесь) фазовый переход (ФП) ферроэлектрического типа, который наблюдали ранее в объемных кристаллах [2] и эпитаксиальных слоях $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [3–7]. Смещение ионов Ge^{2+} с малым ионным радиусом ($r = 0.73 \text{ \AA}$) из позиции металла Pb^{2+} ($r = 1.2 \text{ \AA}$) при температуре $T > T_C$ в одном из восьми эквивалентных $\langle 111 \rangle$ -направлений формирует электрические диполи, которые взаимодействуют между собой. Упорядочение дипольных моментов при понижении температуры вследствие электрон-фононного взаимодействия вызывает ферроэлектрический ФП типа смещения, что при $T = T_C$ приводит к превращению кубической решетки (типа NaCl) в ромбоэдрическую, а также к изменению электронного спектра. В эпитаксиальных слоях $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ фазовый переход изучался с помощью температурных исследований их магнитооптических [3,6,7], оптических [4,6] свойств и дифференциальной емкости барьеров Шоттки [5,6].

Цель настоящей работы — исследование термоэлектрических свойств эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ для получения информации об особенностях ФП в пленочном материале и влиянии подложки на характер его проявления.

2. Экспериментальная часть

Тонкие слои $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ выращивались методом горячей стенки в вакуумной камере при остаточном давлении не более 10^{-5} mm Hg . В качестве подложек использовались сколы BaF_2 в плоскости (111). Осаждение слоев осуществлялось с помощью системы, которая состояла из цилиндрической полости (горячей стенки), источника для испарения исходного материала и группы стабилизированных источников питания для обеспечения необходимого температурного режима. Точность поддержания температуры была не хуже 0.1°C . Температура испарения материала T_v составляла $700-800 \text{ K}$, а температура подложки, или температура конденсации, T_s изменялась в пределах $670-770 \text{ K}$. В отличие от [8], где выращивание слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ происходило из отдельных источников PbTe и GeTe при $T_s = 520-620 \text{ K}$, мы испаряли предварительно синтезированную шихту $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.12-0.16$).

Известно, что вследствие большого различия давлений паров PbTe и GeTe состав пара испаряемого вещества существенно отличается от T_s [8,9]. На рис. 1 приведена зависимость состава полученных нами слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ от температуры конденсации.

Состав x слоев определялся при помощи рентгеновского флуоресцентного микроанализа (XRFM), который дает интегральное по площади содержание компонентов. Точность измерения величины x находилась в пределах $\pm 0.1 \text{ at.}\%$. В то же время исследования элементного состава методами рентгеновского зонда (EDS) и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) по данным пяти измерений дают несколько меньшее содержание германия, чем метод XRFM.

Сильное реиспарение GeTe с поверхности подложки в процессе выращивания эпитаксиального слоя [9] при-

Характеристики эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Ge_xTe$

Номер образца	T_s , К	Толщина, μm	Концентрация электронов n_{77} , $10^{-18} cm^{-3}$	Холловская подвижность μ_{77} , $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	x , at. %	T_C , К	
						по данным термоэдс	по данным [15]
9n	725	34.6	1	3800	5.0 ± 0.1	245	140
10n	750	20	3.2	10 000	2.0 ± 0.1	230	66
11n	770	6.2	6.63	12 000	1.0 ± 0.1	218	31

водит к тому, что при более высоких, чем в [8,9], температурах ($T_s > 623$ К) состав слоев слабо зависит от содержания Ge в шихте (в интервале $0.12 \leq x \leq 0.16$) и определяется температурой подложки. Коэффициент диффузии Ge в PbTe достаточно высок [9] для того, чтобы обеспечить однородное распределение Ge по толщине слоев, что подтверждается результатами исследования методом SIMS. Характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

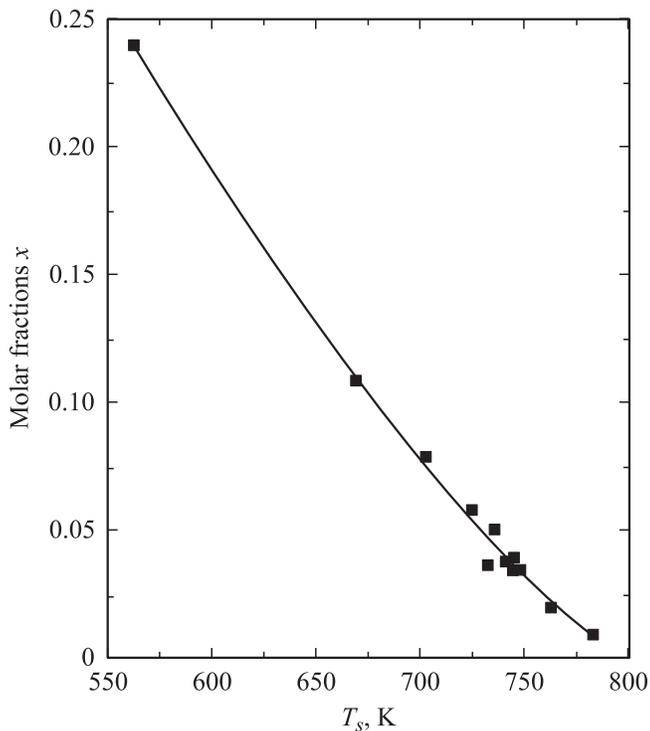


Рис. 1. Зависимость состава x эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Ge_xTe$ от температуры конденсации T_s при составе исходной шихты $x = 0.14$.

Температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Ge_xTe$, полученных при различных температурах подложки T_s , показаны на рис. 2. Из этого рисунка видно, что $\alpha(T)$ имеет особенность в форме перегиба.

В наших работах [10–12] установлено, что температурная зависимость термоэдс монокристаллов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ имеет особенность в точке ФП T_C . Ниже точки ФП происходит увеличение ширины запрещенной

зоны E_g , которая нарастает по мере понижения температуры в области ромбоэдрической фазы. Этот рост E_g вызывает увеличение эффективной массы носителей тока, что характерно для полупроводников. Вследствие этого для вырожденного электронного газа температурная зависимость термоэдс испытывает излом в точке T_C [11–14], что подтверждается выполненными расчетами. В случае невырожденного газа зависимость $\alpha(T)$ характеризуется особенностью в виде перегиба с максимумом и минимумом вблизи T_C . Максимум $\alpha(T)$ для монокристаллов [11] близок к величине T_C , определенной из фазовой диаграммы T_C [15], и к минимуму магнитной восприимчивости. Поэтому мы использовали это наблюдение для определения точки ФП T_C в эпитаксиальных слоях. Температура максимума $\alpha(T)$ отождествлялась нами со значением T_C .

В исследованных образцах при температуре $T > 100$ К электронный газ невырожден. Поэтому особенность на температурных зависимостях термоэдс в точке ФП имеет форму перегиба (рис. 2). Величины T_C , соответствующие максимуму термоэдс, приведены в предпоследнем столбце таблицы. Значения T_C существенно (на ~ 140 К) превышают значения T_C для соответствующих составов объемного материала $Pb_{1-x}Ge_xTe$ [15]. Такое большое расхождение является удивительным.

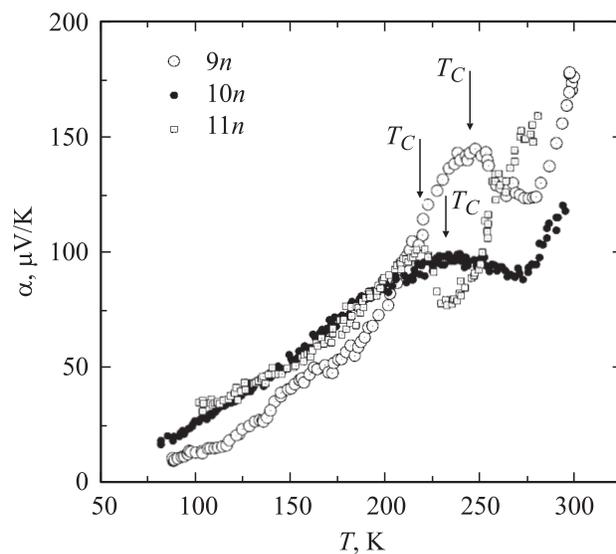


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Параметры образцов указаны в таблице.

3. Обсуждение результатов

При исследовании эпитаксиальных слоев полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ необходимо учитывать упругие напряжения, возникающие в них в процессе выращивания и последующего охлаждения до комнатной температуры. Эти напряжения зависят от величины рассогласования периодов кристаллических решеток подложки и слоя, различия коэффициентов термического расширения этих материалов, технологических параметров выращивания (температура подложки T_s , режим охлаждения) и температуры измерений.

Для эпитаксиальных слоев $A^{IV}B^{VI}$ толщиной $d < 30 \mu\text{m}$, выращенных на сколах $(111)\text{BaF}_2$, величина напряжений может достигать значений $\sim 10^8 \text{ N/m}^2$ при температуре измерения $\sim 4 \text{ K}$ [16], что приводит к ромбоэдрическому искажению их кристаллической решетки.

В процессе роста слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ на рассогласованной по периоду решетки подложке $\text{BaF}_2(111)$ после достижения критической толщины пленки $h_{cr} = 100\text{--}150 \text{ \AA}$ напряжения частично релаксируют путем образования дислокаций несоответствия на гетерогранице слой-подложка.

С увеличением содержания германия в слоях $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ различие коэффициентов термического расширения слоя $\alpha_1(T)$ и подложки $\alpha_2(T)$ увеличивается [4], и слои, выращенные при высоких температурах ($T_s > 673 \text{ K}$), будут сильно растянуты в плоскости (111) при понижении температуры до температуры измерений $\sim 300 \text{ K}$ [7].

Ромбоэдрическая упругая деформация решетки, возникающая при этом, имеет вид [17]

$$\varepsilon_r = (1 + A) \int_{T_0}^{T_s} \Delta\alpha(T) dT, \quad (1)$$

где $\Delta\alpha(T) = \alpha_1(T) - \alpha_2(T)$, $A = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = 2(c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}) / (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})$ для (111) -ориентации, ε_{\perp} — деформация слоя в направлении $\langle 111 \rangle$, ε_{\parallel} — деформация слоя в плоскости (111) .

Используя значения упругих постоянных монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($0.03 < x < 0.1$) для температур $T > T_C$ [18]: $c_{11} = 110 \text{ GPa}$, $c_{12} = 0.2 \text{ GPa}$, $c_{44} = 13.25 \text{ GPa}$, получим $A \sim 1.01$. Таким образом, деформации, возникающие в плоскости (111) и в направлении, перпендикулярном ей, практически одинаковы по величине

$$|\varepsilon_{\perp}| \sim |\varepsilon_{\parallel}| \sim \frac{\varepsilon_r}{2}.$$

Расчеты по формуле (1) с учетом значений коэффициентов термического расширения BaF_2 и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x < 0.075$) [4], экстраполированных в область высоких температур ($T > 300 \text{ K}$), дают значения $\varepsilon_r \sim (5\text{--}10) \cdot 10^{-3}$. В области упругих напряжений, вызывающих ромбоэдрическое искажение решетки $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, деформация вдоль одного из

$\langle 111 \rangle$ -направлений ($\varepsilon_{\perp} > 10^{-3}$) может приводить к изменению диполь-дипольного взаимодействия и, следовательно, к изменению T_C .

Поскольку ФП из кубической в ромбоэдрическую фазу связан с деформацией кристаллической решетки вдоль пространственной диагонали $\langle 111 \rangle$, естественно, что такая деформация, возникающая при уменьшении температуры образца от температуры осаждения $\sim 770 \text{ K}$ до температуры измерений $77\text{--}200 \text{ K}$, облегчает перестройку системы диагоналей, приводящую к ФП, в результате чего эта перестройка происходит при более высокой температуре, чем ФП в свободном кристалле. Это означает, что энергия диполь-дипольного взаимодействия возрастает, что позволяет их системе противодействовать тепловому движению, разрушающему дипольный порядок.

Значения T_C , полученные ранее [19] из измерений электропроводности эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.6, 1.0$) на $\text{BaF}_2(111)$, превышали значения T_C для объемных монокристаллов этого соединения на десятки градусов. Авторы [19] не имели данных о напряжениях в слоях $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, выращенных при более низких, чем в нашем случае, температурах подложки ($T_s = 573\text{--}593 \text{ K}$). Однако, несмотря на незначительную разность коэффициентов термического расширения этих слоев и подложки, был сделан вывод о том, что возникновение сдвиговых деформаций $\varepsilon \sim 10^{-3}$ в направлении $\langle 111 \rangle$ может приводить к увеличению T_C для растянутых при охлаждении слоев более чем на 20 K .

Уменьшение T_C в эпитаксиальных слоях $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x = 0.025$) на $\text{BaF}_2(111)$ после изотермического отжига наблюдалось в [6] и объяснялось влиянием точечных дефектов.

Известно, что соединения $A^{IV}B^{VI}$ характеризуются сильной анизотропией упругих свойств, что способствует латеральному и вертикальному упорядочению квантовых точек в сверхрешетках на их основе [20]. Коэффициент анизотропии для кубической фазы (c) этих материалов равен

$$K = \frac{2c_{44}^c}{c_{11}^c - c_{12}^c}. \quad (2)$$

Он, фактически, определяет соотношение между значениями модуля Юнга E вдоль направления $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Это означает, что для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, где (в отличие от других полупроводников) $K < 1$, направление $\langle 111 \rangle$ является „мягким“, а $\langle 001 \rangle$ — „жестким“ [20]. Поэтому деформация в кристаллической решетке для этих полупроводников происходит легче в направлении $\langle 111 \rangle$, чем в направлении $\langle 001 \rangle$.

Для $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ расчет по формуле (2) с учетом данных [18] для $0.03 < x < 0.1$ дает значение $K = 0.24$. Для SnTe $K = 0.18$ [20], для PbTe $K = 0.27$ [20]. Следовательно, соединения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ обладают большей анизотропией упругих свойств, чем PbTe , что приводит к их более легкой деформации в направлении

$\langle 111 \rangle$ (нормаль к поверхности). Этим можно объяснить сильное влияние внутренних напряжений на T_C слоев $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с большим содержанием олова [19], а следовательно, и слоев $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Влияние температурного отжига на T_C слоев $Pb_{1-x}Ge_xTe$ [6] может быть связано с релаксацией внутренних напряжений вследствие движения краевых дислокаций вдоль плоскостей (100) , которые являются плоскостями скольжения в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ [17].

4. Заключение

Таким образом, установлено, что экспериментально определенные по температурным зависимостям термоэдс значения температуры ФП T_C для напряженных эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Ge_xTe$ на $BaF_2(111)$ существенно (на 100–200 К) превышают значения T_C для объемных монокристаллов аналогичного состава. Такое различие объясняется деформацией решетки $Pb_{1-x}Ge_xTe$ в направлении $\langle 111 \rangle$ под действием механических напряжений, возникающих в слоях при их выращивании при высокой температуре и последующем охлаждении до температуры измерений.

Список литературы

- [1] A. Rogalski, R. Ciupa. *Optoelectron. Rev.* **4**, 21 (1997).
- [2] S. Katayama, K. Murase. *Solid State Commun.* **36**, 875 (1980).
- [3] E. Bangert, G. Bauer, E.J. Fantner, H. Pascher. *Phys. Rev. B* **31**, 12, 7958 (1985).
- [4] W. Jantsch, G. Bauer, A. Krost, A. Lopez-Otero. *Ferroelectrics* **38**, 906 (1981).
- [5] W. Jantsch, H. Mitter, A. Lopez-Otero. *Z. Phys. B* **41**, 287 (1981).
- [6] W. Jantsch, G. Bauer, A. Lopez-Otero. *Proc. 14th Int. Conf. Physics of Semicond. Edinburgh (1978)*. P. 445.
- [7] A.V. Lewis, R.J. Nicholas, J.C. Ramage, G. Bauer, R.A. Stradling, A. Lopez-Otero. *J. Phys. C* **13**, 4, 561 (1980).
- [8] H. Clemens, P. Ofner, H. Krenn, G. Bauer. *J. Cryst. Growth* **84**, 571 (1987).
- [9] D.L. Partin. *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 1, 1 (1982).
- [10] G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko. *Int. Workshop on Semimagnetic Semiconductors. Abstracts. Linz, Austria (1994)*. P. 207.
- [11] Г.В. Лашкарев, А.В. Бродовой, С.Д. Летюченко, М.В. Радченко, Е.И. Слынько, В.П. Федорченко. *ФТП* **21**, 10, 1921 (1987).
- [12] G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko. *Quant. Electron. Optoelectron.* **3**, 3, 295 (2000).
- [13] G. Bauer, H. Clemens. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 12, 125 (1990).
- [14] Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, П.М. Старик, Е.И. Слынько, В.В. Орлецкий, *ФТП* **14**, 3, 490 (1980).
- [15] S. Takaoka, K. Murase. *Phys. Rev. B* **20**, 7, 2823 (1979).
- [16] E.J. Fantner, G. Bauer, W. RaHS, B. Ortner, H. Pascher, A. Lopez-Otero. *Thin Solid Films* **89**, 149 (1982).

- [17] H. Zogg, S. Blunier, A. Fach, C. Maissen, P. Muller, S. Teodoropol, V. Meyer, G. Kistorz, A. Dommann, T. Richmond. *Phys. Rev. B* **50**, 15, 10801 (1994).
- [18] S. Sugai, K. Murase, T. Tsuchihira, H. Kawamura. *J. Phys. Soc. Jap.* **79**, 2, 539 (1979).
- [19] K. Murase, S. Nishi. *Phys. Narrow Cap Semicond.* **152**, 261 (1982).
- [20] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bauer. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2, 356 (1999).