

Влияние избытка компонентов на электрические свойства пленок антимонида индия

© А.М. Гуляев, А.С. Шнитников[¶]

Национальный исследовательский университет „МЭИ“,
111250 Москва, Россия

(Получена 10 июня 2014 г. Принята к печати 25 июня 2014 г.)

Исследованы причины аномального поведения холловской подвижности носителей заряда при уменьшении температуры измерения от 300 К в пленках антимонида индия, полученных методом трех температур. Экспериментально показано, что существуют провалы „допустимых“ температур испарителей компонентов и подложки, в пределах которых получают сплошные проводящие пленки. Определены оптимальные режимы изготовления образцов, для которых значения подвижности остаются практически неизменными в интервале температур 150–350 К. На основе сопоставления со спектрами оптического пропускания сделан вывод о наличии в пленках высокой концентрации дефектов, связанных с отклонением состава от стехиометрии и выполняющих роль донорных и акцепторных центров. Наличие таких дефектов позволяет объяснить снижение подвижности в пленках при уменьшении температуры.

Антимонид индия входит в группу полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$, на которую обратила внимание еще в 1950 году Н.А. Горюнова, опубликовавшая одну из первых монографий по ним в 1963 году [1]. Монокристаллы этого соединения обладают наивысшими значениями подвижности электронов, составляющими при температуре 300 К $78 \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а при 78 К превышающими $10^6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [1]. Точно также и пленки этого соединения имеют экстремально высокие для пленок значения подвижности при 300 К.

Пленки получались напылением в вакууме методом Векшенского, методом испарения соединения, методом трех температур, методом микродозировки, методом взрывного испарения с последующим отжигом или перекристаллизацией через расплав, а в последние годы также методами молекулярно-лучевого нанесения и осаждения из паров металлоорганических соединений. Общее число публикаций, посвященных их технологии и физическим свойствам, превышает несколько сотен. Тем не менее целый ряд вопросов, связанных с температурной зависимостью холловской подвижности носителей заряда и влиянием избытка компонентов в их структуре на эту зависимость, продолжают вызывать интерес [2].

В большинстве успешных исследований максимальные значения холловской подвижности достигали для поликристаллических пленок толщиной порядка 5 мкм при 500 К $(20-25) \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а для перекристаллизованных образцов — $50 \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, но при понижении температуры, в отличие от монокристаллов, подвижность электронов не увеличивалась, а сохранялась или резко уменьшалась.

Несмотря на весьма большое число работ, посвященных пленкам и их применению, открытым остается вопрос о причинах аномального уменьшения подвижности с понижением температуры.

Цель данной статьи заключается в попытке объяснения этого эффекта на основе анализа влияния избытка компонентов на электрические свойства пленок,

полученных методами трех температур, основываясь на ранее полученных нами экспериментальных результатах [3].

Пленки получались методом трех температур. Индий и сурьма испарялись из кварцевых цилиндрических тиглей с контролем температуры термопарами хромель–алюмель, вмонтированными в дно испарителей. Напыление проводилось через трафареты с окнами 4×12 мм на подложки из предметного стекла, нагретые до определенной температуры. Затем через специальные трафареты наносились термическим напылением в вакууме два токовых и три холловских серебряных контакта. Последующие измерения температурной зависимости проводимости и эффекта Холла проводились на специальной установке с переменным током через образец и в переменном магнитном поле с регистрацией на электронном потенциометре.

На рис. 1 представлены зависимости холловской подвижности для серии пленок, полученных при постоянной температуре испарителя индия (940°C), от температуры испарителя сурьмы T_{Sb} при различных температурах подложки. Приведенные данные получены из результатов нескольких серий напыления, интервалы значений подвижности носителей заряда отражены вертикальными отрезками на графиках. Вне пределов приведенных на рисунке значений получают пленки из неконтактирующих кристаллитов, что дает основание говорить о наличии „допустимого интервала температур“ подложки, который зависит, как это будет показано, от температур испарителей сурьмы и индия.

Исследование структуры пленок с помощью микроскопа и дифрактомера показали, что с повышением температуры подложки возрастают размеры крупных кристаллитов от долей до десятков микрометров. При этом дифрактограммы показывают четко выраженную текстуру пленок по плоскости (111) и наличие большого числа разориентированных мелких кристаллитов между крупными кристаллами.

Исследование влияния соотношения паров индия и сурьмы и скорости нанесения пленок проводилось на

[¶] E-mail: shnitnikovas@mpei.ru

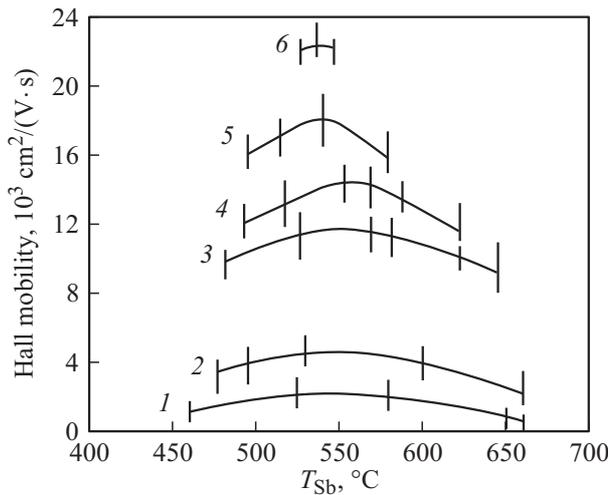


Рис. 1. Зависимость холловской подвижности носителей заряда от температуры испарителя сурьмы в пленках, полученных при постоянной температуре испарителя индия (940°C) и температурах подложки: 1 — 350, 2 — 375, 3 — 400, 4 — 425, 5 — 450, 6 — 475°C .

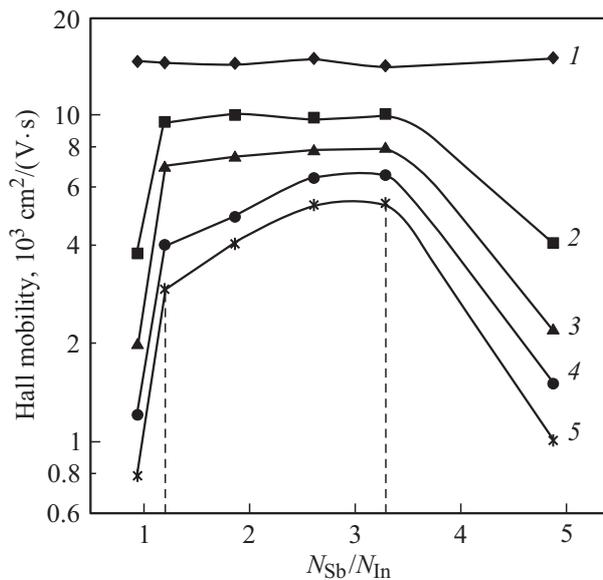


Рис. 2. Зависимости холловской подвижности носителей заряда от соотношения потоков падающих на подложку атомов сурьмы и индия для серии образцов, полученных при температуре испарителя индия 900°C и температуре подогрева подложки 450°C . Температуры измерения: 1 — 350, 2 — 200, 3 — 150, 4 — 100, 5 — 78 К.

основе результатов определения электропроводности и эффекта Холла для серий пленок, полученных при фиксированной температуре испарителя индия, которая определяет скорость нанесения пленок, и при вариации температуры испарителя сурьмы.

На рис. 2 приведены зависимости холловской подвижности носителей заряда при различных температурах измерения от соотношения потоков компонентов при

температуре испарителя индия 900°C , что соответствовало скорости напыления пленок $70 \text{ \AA}/\text{c}$ и варьированию температуры испарителя сурьмы в пределах $500\text{--}550^\circ\text{C}$. Соотношения потоков сурьмы и индия $N_{\text{Sb}}/N_{\text{In}}$ вычислялись на основе табличных значений давления паров компонентов от температуры [14].

Как и в случае зависимости свойств пленок от температуры подогрева подложки в процессе напыления, в данном случае имеется интервал „допустимых“ соотношений потоков и соответственно температур испарителей ($\sim 1\text{--}5$), в котором получаются сплошные проводящие пленки. Но в данном случае можно выделить и интервал „оптимальных“ соотношений потоков атомов сурьмы и индия. В этом интервале (приблизительно от одного до трех) подвижность практически постоянно при высоких температурах измерения и слабее изменяется с температурой в интервале 78–100 К. При температуре измерения 350°C значения подвижности достигают $15 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$.

На рис. 3 приведены аналогичные зависимости для пленок, полученных при температуре испарителя индия 960°C , что соответствует скорости осаждения пленок $\sim 150 \text{ \AA}/\text{c}$. Диапазон варьирования температуры испарителя сурьмы составляет $540\text{--}600^\circ\text{C}$.

Как следует из рисунка, при увеличении скорости напыления интервал допустимых температур значительно расширился, а интервал оптимальных соотношений температур испарителей уменьшился. При этом максимальные значения подвижности при 350 К увеличились до $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$.

Полученные результаты позволяют создать определенную качественную картину закономерностей при

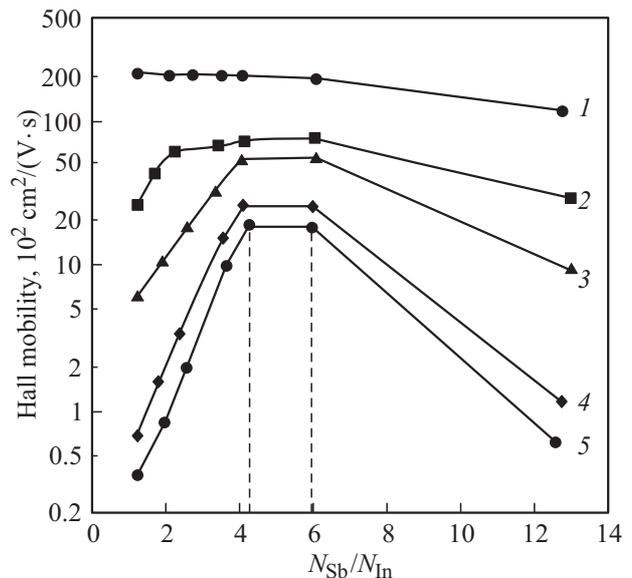


Рис. 3. Зависимости холловской подвижности носителей заряда от соотношения потоков падающих на подложку атомов сурьмы и индия для серии образцов, полученных при температуре испарителя индия 940°C и температуре подогрева подложки 450°C . Температуры измерения: 1 — 350, 2 — 200, 3 — 150, 4 — 100, 5 — 78 К.

осаждении пленок. При температурах нагрева подложки в интервале температур 375–400°C выполняются условия, близкие к условиям формирования пленок методом Векшинского, при котором предполагается полное осаждение потоков и состав пленок не зависит от температуры осаждения. Но при этом образуются мелкокристаллические пленки с малой подвижностью и возможно отклонение от стехиометрии в силу неравномерного распределения плотности потоков компонентов по подложке. С повышением температуры подложки начинает работать метод трех температур, предложенный Хенлейном и Гюнтером [5], при котором осаждение сурьмы зависит от наличия на подложке атомов индия и имеет место реиспарение избыточной сурьмы. При этом получаются крупнокристаллические пленки с высотой подвижностью при высоких температурах измерения. Однако состав пленок может также, но в меньшей степени, варьироваться в некоторых пределах, что приводит к образованию дефектов, определяющих свойства пленок.

При рассмотрении вопроса о влиянии избытка компонентов на свойства пленок антимионид индия возникают два аспекта, один из которых связан с формой и величиной кристаллитов, и второй — непосредственно с составом пленок и наличием избытка одного из компонентов.

Постановка вопроса о нестехиометрии в соединениях $A^{III}B^V$ принадлежит Ормонту и Горюновой [6]. Анализ этого вопроса в антимиониде индия посвящено достаточно большое число работ, основанных как на экспериментах по выращиванию монокристаллов из растворов нестехиометрического состава [7], так и на основе расчетов [8], которые показали преобладающую роль антиструктурных дефектов In_{Sb}^{2-} и Sb_{In}^{2+} . В то же время подчеркивалась значительная неопределенность при расчетах в конкретных значениях вследствие недостаточности экспериментальных данных при определении значений энтальпии и энтропии реакций образования соединения. В нескольких работах рассматривалась вероятность образования дивакансий, которые при повышении их концентрации взаимно притягиваются.

Как и в случае других соединений $A^{III}B^V$, на сравнении расчетов с экспериментальными данными было показано, что концентрация дефектов значительно выше реальной концентрации носителей заряда. Наконец, было установлено на основе сравнения расчетов с экспериментальными данными по выращиванию монокристаллов и последующему отжигу, что концентрация дефектов в монокристаллах, основными из которых считали вакансии индия и сурьмы, превышает 10^{19} см^{-3} [19]. Несколько позже были вычислены зависимости концентрации вакансий и области гомогенности состава от температуры. Максимальная температура плавления соответствует кристаллам с избытком $1.3 \cdot 10^{18}$ атомов индия. Границы области гомогенности имеют ретроградный характер и расположены асимметрично по отношению к стехиометрическому составу. Максимальная растворимость индия достигает $5.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 420°C, а растворимость сурьмы — $3.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 512°C [10].

№ образца	1	2	3
$n, \text{ см}^{-3}$	$1 \cdot 10^{16}$	$9.8 \cdot 10^{16}$	$8.5 \cdot 10^{17}$
$\mu_x, \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$1.2 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
knp	3.8–4.0	3.3–3.9	3.2–3.4

В случае пленок вопрос избытка компонентов затрагивается в большинстве работ при выборе температур испарителя (испарителей) и подложки. Однако только в одной из найденных нами работ приводятся данные по сопоставлению свойств пленок с соотношением температур испарителей индия и сурьмы [11]. При этом необходимо учитывать, что поток сурьмы включает в основном молекулы Sb_2 , а также Sb_4 и Sb_8 , что дополнительно осложняет анализ.

Теоретическое рассмотрение процесса образования пленок, связанного с реализацией метода трех температур, сделано Гюнтером, который показал, что существует область образования соединения, ограниченная критическими значениями потоков отдельных компонентов. Размер этой области зависит от температуры подложки и растет с ее повышением [12].

Значительно позднее аналогичный вопрос теоретически рассматривался для случая молекулярно-лучевой эпитаксии [13].

На основе термодинамического расчета были установлены условия роста пленок стехиометрического состава в случае выдерживания потоков индия $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ и сурьмы до $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Такие потоки обеспечивают скорость роста около 1 мкм/ч. При этом даже небольшие флуктуации температуры испарителя сурьмы в интервале $470 \pm 20^\circ\text{C}$, по утверждению автора, должны приводить к отступлению от стехиометрии.

Необходимо подчеркнуть, что для большинства работ в пленках, полученных даже на ориентирующих подложках, подвижность не увеличивается с понижением температуры измерения в отличие от монокристаллов.

О дефектности структуры и составе пленок в определенной мере можно судить по результатам анализа их оптического пропускания. С этой целью мы исследовали спектры пропускания пленок толщиной около 10 мкм, полученных методом трех температур на подложках из слюды. После измерения их электрических параметров температурным циклированием (нагревание и опускание в жидкий азот) удалось отделить участки пленок от подложки. Измерение оптического пропускания проводилось на двухлучевом спектрометре UR-20. На рис. 4 приводятся спектры пропускания для трех образцов с концентрацией электронов и соответственно значениями холловской подвижности μ_x , приведенными в таблице. Интерференционные картины позволили с использованием методики расчета, описанной в [14], рассчитать зависимости коэффициента поглощения и коэффициента преломления от длины волны. Вычисленные интервалы значений коэффициента преломления knp для указанных образцов также приведены в таблице.

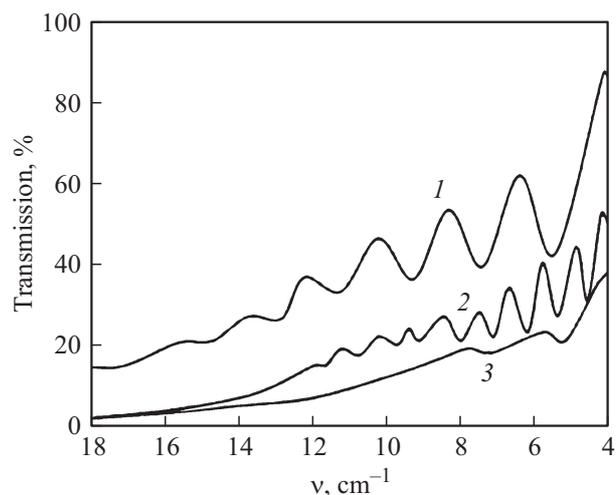


Рис. 4. Спектр пропускания пленок антимонида индия толщиной 10 мкм.

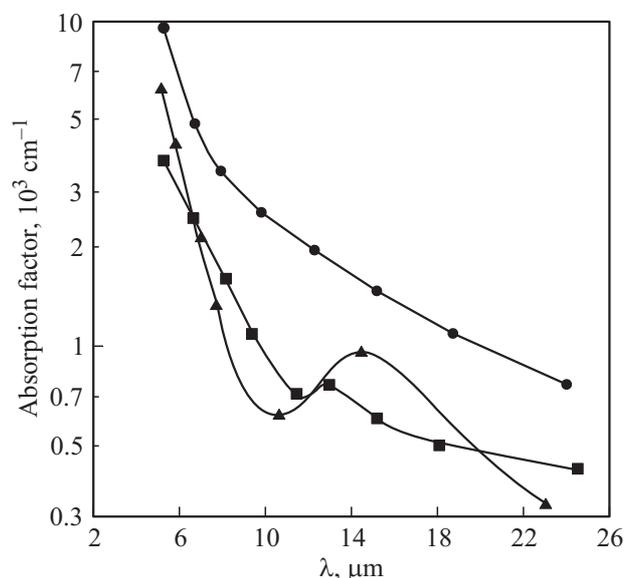


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения для трех образцов пленок антимонида индия от длины волны в соответствии с рис. 4.

Образец 1 характеризуется наименьшей концентрацией носителей заряда и наибольшей холловской подвижностью, что свидетельствует о его наименьшей дефектности. Это подтверждают и данные по исследованию оптических характеристик. Согласно рис. 4, образец 1 демонстрирует наивысшее пропускание, а его коэффициент преломления близок к значениям для монокристаллического материала [15].

Спектр поглощения для указанных образцов, построенный по вычисленным на основе интерференционной картины точкам, представлен на рис. 5. Как следует из рисунка, образец 1 имеет четкую границу собственного поглощения, положение которой хорошо согласуется с данными для монокристаллов [15].

Как следует из рисунка, для образцов 1 и 2 характерным является наличие повышенного поглощения в интервале 12–18 мкм, что соответствует энергии 0.1–0.07 эВ, т.е. в районе середины запрещенной зоны. О наличии поглощения в этой области сообщалось и в работе [16]. Можно полагать, что указанное поглощение связано с наличием высокой концентрации акцепторных центров вакансий в структуре пленок. Это дает основание считать, что пленки обладают смешанной проводимостью и при низких температурах. При этом даже преобладание дырок, имеющих малые значения подвижности по сравнению с электронами, не может изменить знак коэффициента Холла. В ряде случаев для „крайних“ режимов соотношения температур испарителей индия и сурьмы мы действительно наблюдали положительный знак термоэдс при отрицательном знаке коэффициента Холла в ряде образцов.

По результатам комплексного исследования характеристик тонкопленочных образцов антимонида индия, изготовленных методом трех температур в различных технологических режимах, можно сделать следующие основные выводы.

Экспериментально показано определяющее влияние избытка компонентов на структуру и электрические характеристики пленок. Для формирования совершенных сплошных слоев с высокой холловской подвижностью требуется соблюдение определенного соотношения давлений паров индия и сурьмы при обязательных высоких значениях температуры подложки.

Из исследованных оптических параметров сделан вывод о наличии в образцах значительной концентрации дефектов, связанных с образованием акцепторных центров, уровни которых располагаются вблизи середины запрещенной зоны. Наличие таких дефектов дает объяснение возможной причине существенного снижения подвижности носителей заряда при низких температурах по сравнению с этим параметром для совершенных монокристаллов.

Приведенные результаты по влиянию соотношения компонентов в процессе получения представляют интерес в случае нанесения пленок различными методами, включая их перекристаллизацию, как это было показано в [17], а также и при использовании методов молекулярно-лучевой эпитаксии и парофазной эпитаксии.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность К. Рогге и В.Л. Тарасову, принимавшим участие в создании экспериментальной установки и в проведении измерений на этапе экспериментальных исследований.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Изд-во Ленингр. ун-та, 1963).
- [2] Ю.В. Гуляев, А.А. Веселов, А.Г. Веселов. *ЖТФ*, **74** (8), 113 (2004).

- [3] К.В. Шалимова, А.М. Гуляев, В.Л. Тарасов, А.С. Шнитников. Электрон. техн. Полупроводн. матер., **14** (2), 77 (1969).
- [4] А.А. Несмеянов. *Давление пара химических элементов* (М., Изд-во АН СССР, 1961).
- [5] W. Hanlein, K.G. Gunther. I International Congress fur Vakuumtechnik (1956).
- [6] Б.Ф. Ормонт, Н.А. Горюнова, И.Н. Агеева, Н.Н. Федорова. Изв. АН СССР. Сер. физ., **21** (1), 133 (1957).
- [7] В.Т. Бублик, Б.Н. Кеварков, Б. Босвенский. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **20** (3), 364 (1984).
- [8] Ф.А. Зайтов, А.Я. Поляков, О.В. Горшкова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **17** (5), 778 (1981).
- [9] В.Д. Вернер, Д.К. Пичуговский. ФТП, **7** (10), 1012 (1973).
- [10] Т.В. Абаева, В.Т. Бублик, А.Н. Морозов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **24** (1), 15 (1988).
- [11] M. Oswfildovski. Thin Sol. Films, **56**, 331 (1970).
- [12] K.G. Gunter. Naturwissenschaften, **45** (17), 415 (1958).
- [13] J.Y. Tsao. J. Cryst. Growth, **110**, 595 (1991).
- [14] Е.В. Загорянская, П.С. Киреев. Изв. вузов. Физика, **4**, 124 (1961).
- [15] Е.М. Воронкова, Б.Н. Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров. *Оптические материалы для инфракрасной техники* (Справочное издание) (Наука, 1965) с. 255.
- [16] Ida Sh. J. Appl. Phys., **65** (2), 636 (1989).
- [17] С.В. Варганов, А.М. Гуляев. Электрон. техн. Материалы, вып. 5, 4 (1979).

Редактор Т.А. Полянская

Electric properties InSb

Abstract The cause of Hall mobility anomalous behavior with temperature decrease from 350 K for indium antimonide thin films is studied. The films have been prepared using the three-temperature technique. The existence of „permissible“ ranges for the temperatures of the evaporators and the substrate, as well as their optimal intervals is shown experimentally. Continuous conducting thin films are grown within the „permissible“ ranges, while samples with almost constant hall mobility for the temperatures of 150–350 K are obtained under optimal regimes. Basing on correlation of electric characteristics with the results of optical transmission measurement, the role of surplus components in the film is investigated. They are shown to generate high concentration of donor and acceptor centers responsible for the decrease of hall mobility at low temperatures.