

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА
ЛАЗЕРНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ

ТОЛБАЕВА Гулмира Кадыркуловна,

Старший преподаватель кафедры естественно-научных дисциплин Международного
университета Кыргызстана, rusaaid@mail.ru

ПЛЯЦКО Сергей Владимирович,

Старший научный сотрудник, Института физики полупроводников, НАН Украина, г. Киев,
090353psv@i.ua,

КУЛУМБЕТОВ, Жаныбек Эшенкулович,

Менеджер по развитию, Юнисон групп, jkulumbetov64@gmail.com

ОСМОНАЛИЕВА Айнагуль Абдрахмановна,

Старший преподаватель кафедры физики Кыргызского национального университета
им.Ж.Баласагына, osmonalieva080265@gmail.com

OPERATION PROPERTY OF PbTe BY LASER EPITAXY

S.V.Plyatzko, J.E.Kulumbetov,

A.A.Osmonalieva, G.K.Tolbaeva

PbTe КОШУЛМАСЫНЫН КАСИЕТТЕРИН ЛАЗЕРДИК
ЭПИТАКСИЯ МЕНЕН БАШКАРУУ

С. В. ПЛЯЦКО, Ж. Э. КУЛУМБЕТОВ,

А. А.ОСМОНАЛИЕВА, ТОЛБАЕВА Г.К.

Аннотациясы: Бул жерде модулданган ИК лазердик нурдануунун мишендеги W кубат-
ттулугунун тыгыздыгынан жана подложканын температурасынан T_s эпитаксиясы
жолу менен өстүрүлгөн PbTe, PbSe/KCl (KBr) эпитаксиялык тилкесиндеги бош ток алып
жүрүүчүлөрдүн концентрациясынын көз карандылыгы изилденген. W жана T_s өзгөртүү
менен m_{77} кыймылдуулугун бош ток алып жүрүүчүлөрдүн концентрациясын ($10^{16} < n$,
 $p < 10^{19} \text{ см}^{-3}$) чегинде же жогорку кристалдарга тиешелүү деңгээлде өзгөртүүгө болору
көрсөтүлгөн

Негизги сөздөр. модулданган лазердик нурдануу, бош ток алып жүрүүчүлөрдүн концентраци-
ясы, кубаттуулуктун тыгыздыгы, кыймылдуулук, жука тилкелер, подложканын температурасы

Аннотация: Исследованы зависимости концентрации свободных носителей тока и их
подвижности в эпитаксиальных слоях PbTe, PbSe/KCl (KBr), выращенных методом мо-
дулированной лазерным ИК излучением эпитаксией от плотности мощности лазерного
излучения на мишени W и температуры подложки T_s . Показано, что изменяя W и T_s , можно
в широких пределах управлять концентрацией свободных носителей тока ($10^{16} < n$, $p < 10^{19}$
 см^{-3}) с подвижностью m_{77} , соответствующей наиболее совершенным кристаллам.

Ключевые слова: эпитаксия модулированным лазерным излучением, концентрация сво-
бодных носителей тока, подвижность, тонкопленочные слои, плотность мощности,
температура подложки.

Abstract. It is investigated the dependences carrier concentration and their mobility of PbTe,
PbSe/KCl (KBr) layers, grown by modulated of laser IR irradiation of epitaxy, on temperature

substrate T_s and power density W laser of irrigation are investigated. It is shown, that thereregion of W and T_s where layers p –and n -type conductivity with good electric characteristics can be controllably manufactured.

Key words: *modulated of laser IR irrigation of epitaxy, carrier concentration, thin solid films, power density, temperature substrate.*

Возможность использования лазерного излучения (ЛИ) для испарения различных материалов, в том числе и PbTe, с последующей конденсацией в виде тонких пленок была показана еще в середине 60-х годов [1-3]. Начиная с 70-х [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^4B^6 , модулированная лазерным излучением эпитаксия (МЛИЭ) является более мобильной. В 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 же методах выращивания существует строго определенные температурные режимы за пределами которых слои не являются монокристаллическими, а концентрацией носителей можно управлять только дополнительными источниками компонент, в основном халькогена.

Используемое для распыления полупроводниковых источников лазерное излучение можно разделить по спектральной области применения на два диапазона: а) энергия кванта ($h\nu$) лазерного излучения больше ширины запрещенной зоны (E_g); б) энергия кванта ЛИ меньше ширины запрещенной зоны ($h\nu$

< E_g). Основная часть работ, посвященная этой проблеме, выполнена при условии $h\nu < E_g$. 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.

В отношении других полупроводников результаты по лазерной эпитаксии выглядят более скромно. В областях тонкопленочной технологии где МЛИЭ и РГФ МОС испытывает 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 ЛИ [14].

В представленной работе проведены исследования зависимости электрофизических параметров пленок теллурида свинца от плотности мощности ЛИ на мишени ($h\nu < E_g$) и температуры подложки.

Распыление источника-мишени производилось модулированным ИК-излучением ($h\nu = 0.118$ эВ), которое вводилось через фокусирующую оптическую систему в вакуумную камеру с остаточным давлением паров $P=1 \cdot 10^{-6}$ Торр.

Структурное совершенство пленок исследовались методами электронной просвечивающей микроскопии и рентгеновского дифракционного отражения. Исследования показали, что полуширина пика дифракционного отражения зависела от толщины слоя. Для наиболее тонких слоев $h \approx 30 \text{ \AA}$, $\Delta\nu = 40$ сек) и для наиболее толстых пленок ($h = 7$ мкм) не превышала 2 минут.

На рис. 1 представлена зависимость концентрации носителей тока и их подвижности ($T = 77\text{K}$) от плотности мощности W ЛИ на монокристаллической мишени PbTe. Темпера-

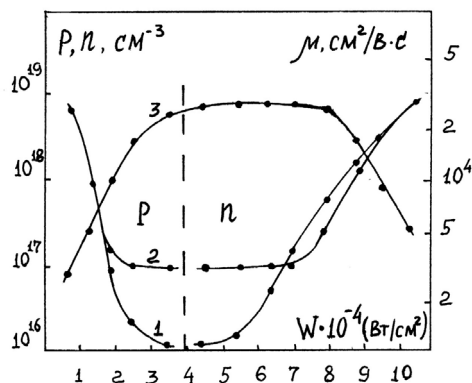


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей тока и их подвижности (T = 77K) от плотности мощности лазерного излучения на мишени-источнике. 1 – PbTe/KBr; 2 – PbTe/KCl; 3 – подвижность

тура подложек KCl, KBr(100) составляла $T_s = 150^\circ\text{C}$. В области низких значений плотности мощности ($1 \cdot 10^4 < W < 3 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$) пленки обладают p – типом проводимости. В этом интервале W концентрация дырок уменьшается на 3 порядка в пленках на подложках KBr и на 2 порядка в пленках на подложках KCl, что может быть обусловлено меньшим значением свободной поверхностной энергии плоскости (001) KBr чем соответствующей плоскости KCl ($\delta^{\text{KBr}} < \delta^{\text{KCl}}$) [19]. При плотности мощности $W = (3 - 3.5) \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$ происходит инверсия типа проводимости с последующим ростом концентрации электронов при увеличении W. Из рис. 1 видно, что зависимость P, N(W) имеет четко выраженное плато в минимуме P, N(W), в пределах которого можно воспроизводимо получать слои с низкой концентрацией носителей тока как дырочной, так и электронной проводимости. Подвижность носителей в довольно широкой области W соответствует наиболее совершенным монокристаллам и пленкам ($\mu_{77} > 1 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). наиболее высокое значение подвижности полученное для n – PbTe/KCl(KBr) составляло $\mu_{77} = 4.5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и наблюдалось в пленках выращенных на структурно совершенных подложках с микрорельефом поверхности $\delta < 1000 \text{ \AA}$.

Уменьшение концентрации дырок с увеличением плотности мощности

(T = const.) свидетельствует об уменьшении концентрации акцепторных центров. Ими не могут непосредственно являться тепловые вакансии свинца, 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^4B^6 испаряются в основном в виде молекул. Но все же в небольшом количестве наблюдаются также и не основные 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: $\text{PbTe}:\text{Pb}:\text{Te}_2:\text{PbTe}_2:\text{Pb}_2\text{Te}_2 = 100:13:1.0:0.14: < 0.03$ [20]. Энергии диссоциации молекул PbTe и Te_2 достаточно велики ($E^{\text{PbTe}} = 246 \text{ кДж/моль}$ [20],

$E^{\text{Te}_2} = 219 \text{ кДж/моль}$ [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^4B^6 более чем достаточно.

При лазерном распылении материала испарение происходит только из зоны действия излучения без образования жидкой фазы и,

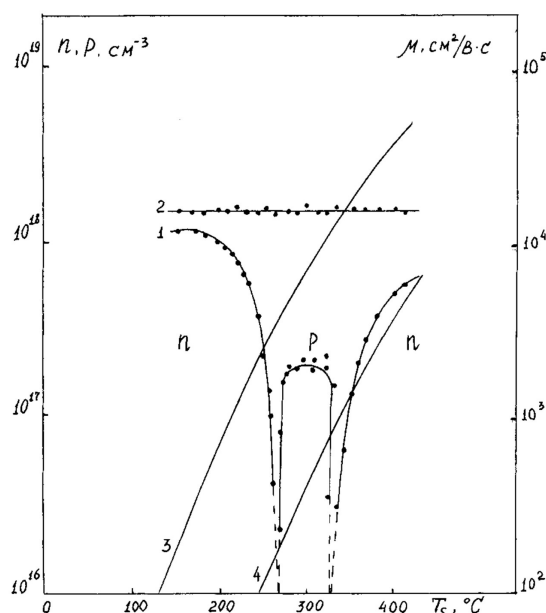


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока (кривая 1, $T = 77\text{K}$) и их подвижности (кривая 2, $T = 77\text{K}$) от температуры подложки КСl при постоянной плотности мощности ($W = 8.5 \cdot 10^4 \text{Вт/см}^2$) на мишени. Кривые 3, 4 – зависимость концентрации дырок и электронов, которая обусловлена вакансиями свинца и теллура, соответственно, от температуры [15].

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 ($T^{\text{PbTe}} \approx 2500\text{K}$) при которой давление паров основного материала, а также металла и халькогена выше 10^3 Тор . Содержание халькогена в пленке, однако, не будет определяться только температурой источника, а в равной степени и температурой подложки или, если быть более точным, то соотношением халькогена поступившего на подложку и реиспарившегося с нее. Именно этот механизм лежит в основе управления электрофизическими свойствами эпитаксиальных структур халькогендов свинца [22].

Однако, при использовании для распыления полупроводниковых источников ЛИ, 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 междоузельных. Их концентрация и расположение будет

определяться многими внешними факторами и в первую очередь плотностью мощности ЛИ и температурой эпитаксии. К сожалению, четко разделить эти вклады, особенно при низких температурах эпитаксии, затруднительно, поскольку, кроме стационарной температуры подложки T_s , существует добавка $\Delta T_{\text{имп}}$, которая при высоких W может быть сравнима с T_s . Добавка $\Delta T_{\text{имп}}$ возникает за счет обмена энергией продуктов распыления с подложкой и будет зависеть как от W , так и от длительности импульса лазерного излучения $\tau_{\text{имп}}$.

В нашем случае $\tau_{\text{имп}} = \text{const}$ 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 зависимости $P, N(W)$ 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

№	Примесь источника	Тип проводимости источника	Концентрация примеси в источнике-мишени, см	Плотность мощности лазерного излучения Вт/см	Концентрация носителей в пленке, см	Материал подложки
1	Тl	Р	$4.8 \cdot 10^{18}$	$4.5 \cdot 10^4$	Р, $3.42 \cdot 10^{18}$	KBr
2	Тl	Р	$4.8 \cdot 10^{18}$	$5.1 \cdot 10^4$	Р, $1.42 \cdot 10^{18}$	KCl
3	Тl	Р	$9.6 \cdot 10^{18}$	$8.8 \cdot 10^4$	Р, $1.17 \cdot 10^{19}$	KCl
4	Тl	Р	$9.6 \cdot 10^{18}$	$8.8 \cdot 10^4$	Р, $1.36 \cdot 10^{19}$	KBr
5	Тl	Р	$4.8 \cdot 10^{18}$	$9.1 \cdot 10^4$	Н, $1.55 \cdot 10^{18}$	KBr
6	Na	Р	$1.5 \cdot 10^{19}$	$9.1 \cdot 10^4$	Р, $1.18 \cdot 10^{19}$	KBr
7	Na	Р	$1.5 \cdot 10^{19}$	$4.3 \cdot 10^4$	Р, $1.52 \cdot 10^{19}$	KCl
8	In	Р	$8.6 \cdot 10^{18}$	$9.2 \cdot 10^4$	Н, $1.34 \cdot 10^{19}$	KCl
9	In	Р	$8.6 \cdot 10^{18}$	$2.1 \cdot 10^4$	Н, $7.15 \cdot 10^{18}$	KBr
10	Cr	Н	$6.0 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^4$	Н, $4.45 \cdot 10^{18}$	KCl

при $T_s = 150^\circ\text{C}$. Из исследований температурной зависимости постоянной Холла в области электронной проводимости следует, что в роли доноров может выступать междоузельный свинец.

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 энтальпией образования тепловых вакансий собственных компонент.

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

Такие условия напыления соответствовали эффективной скорости роста $V_{\text{эфф}} = 160 \text{ \AA/сек}$. В качестве мишени-источника, как и в первом случае, использовались монокристаллы р – PbTe стехиометрического состава, полученные методом Чохральского с концентрацией дырок $P_{77} = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_{77} = 1.2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Мишень в процессе напыления совершала вращательно-поступательное движение.

До температуры осаждения $T_s = 1800\text{C}$ концентрация электронов в пленке практически не изменяется (рис. 2) ($N = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Дальнейшее повышение температуры подложки ($180 < T_s < 280^\circ\text{C}$) приводит инверсии 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 носите-

лей в этой области температур выращивания практически от температуры не зависит (рис. 2, кривая 2).

Известно, что коэффициент прилипания атомов свинца уменьшается с повышением 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 убывающих с температурой акцепторов и генерацией новых донорных центров. Концентрация этих центров близка к концентрации тепловых вакансий теллура (рис.2), но все же не соответствует ей и имеет тенденцию к насыщению, в то время как концентрация вакансий экспоненциально растет с температурой. 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, также как и вакансий Te, должна расти с температурой и преобладать во всей области температуры эпитаксии T_s (рис.2).

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 сформированного лазерным излучением парового потока теллуrom. В роли доноров, скорее всего, выступают тепловые вакансии теллура и междоузельный свинец. Последнее предположение подтверждается также исследованием электронного парамагнитного резонанса пленок n – PbTe:Mn, выращенных при

$W = (7 - 10)10^4 \text{Вт/см}^2$ и $T_s = 150^\circ\text{C}$, в которых наблюдалась только сверхтонкая структура ионов Mn^{+2} , соответствующая положению ионов марганца в междоузлии.

Что касается получения легированных слоев PbTe с однородным распределением примеси по узлам металлической подрешетки, то ранее была показана возможность выращивания PbTe из легированных источников, причем примесями (Mn, Eu) с давлением паров значительно ниже, чем у основного материала [18]. Но марганец и европий, 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 $(1-3)10^{19} \text{см}^{-3}$, 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, показала возможность получения структурно совершенных слоев

PbTe в широкой области плотностей мощности ЛИ на мишени и температуры подложек. Электрофизические свойства p – и n – PbTe 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.

Литература

1. H. M. Smith and A. F. Turner. Applied Optics, 4,147 (1965)
2. P. D. Zavitsanos and W. E. Saver. J. Electrochemical Society, 115, 109 (1968)
3. H. Schwarz and H. A. Tourtellotte. J. Vacuum Sci. Tech., 6, 373 (1969)
4. V. S. Ban and D. A. Krumer. J. Vacuum Sci., 5, 978 (1970)
5. З. П. Бекетова, С. В. Гапонов, Б. С. Каверин, Б. А. Нестерова, Н. Н. Салащенко «Изв. ВУЗов» сер. «Радиофизика», 6, 908 (1975)
6. О. К. Филатов, Н. Н. Салащенко, М. М. Качнев. ФТТ, 7, 2105 (1975)
7. С. В. Гапонов, Б. М. Лускин, Н. Н. Салащенко. Письма ЖТФ, 9, 516 (1979)
8. J. K. Klimer. J. Appl. Phys., 44, 490, (1973)
9. T. Jeffrey. Cheung and John-Sea Chen. Appl. Phys. Lett., 55, 2191 (1988)
10. T. Jeffrey. Cheung and Haluk Sankur. CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 15, 63, (1988)
11. M. Baleva, E. Meteva. J. Phys.: Condens Matter, 5, 7959 (1993)
12. M. Baleva, E. Meteva. J. Phys.: Condens Matter, 5, 7971 (1993)
13. J. M. Wrobel, J. J. Dubovski. Appl. Phys. Lett., 55, 469 (1989)
14. H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett., 58, 1443 (1991)
15. F. F. Sizov and S. V. Plyatsko. J. Crystal Growth, 92, 571 (1988)
16. А. Г. Миколайчук, Д. М. Фрейк, В. М. Шперун. Физико-технологические основы синтеза полупроводниковых пленок. Львов., 111, (1978)
17. Yu. S. Gromovoj, S. V. Plyatsko, F. F. Sizov

- Mater. Let., 8, 11 –12, 495 (1989)
18. С. В. Пляцко, Ю. С. Громовой, Г. Е. Костюнин. ФТП, 25, 427 (1991)
19. Таблицы физических величин. (Справочник под редакцией И. К. Кикоина), М.: Мир, 584, (1989)
20. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. (Пер. с англ., Под редакцией Л. Ченга и К. Плога), М.: Мир, 584, (1989)
21. E. Rutner, P. Goldfinger, J. P. Hirth Condensation and Solids. Gordon and Breach Science Publishers. New York., 700, (1964)
22. Б. Э. Голцман, З. М. Дашевский, В. И. Кайданов, Н. В. Колмоец., Пленочные термоэлементы: физика и применение., М.: Наука, 232, (1982)
23. R. Breschi, A. Camanzi, V. Fano., Journal of Crystal Growth, 58, 399 (1982)
24. V. Fano., Prog. Crystal Growth Charact. 3, 287 (1981)
-
-