

УДК 621.794

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Sn_xTe$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МЛЭ НА ПОДЛОЖКАХ BaF_2

В. М. Астахов, О. И. Васин

Рассматриваются особенности строения пленок $PbSnTe$, выращенных в вакууме до 10^{-9} Торр методом молекулярно-лучевой эпитаксии на химически полированных подложках (100) и (111) BaF_2 . Подложки перед ростом отжигались в вакууме при T до ~ 1000 К. Химический состав подложек контролировался Оже-спектроскопией. Методами электронной микроскопии устанавливаются зависимость плотности дефектов и их распределение по объему в зависимости от особенностей роста. Проведены оценки напряжений в границах блоков.

Эпитаксия соединений свинец—олово—теллур (СОТ) на подложках BaF_2 представляет интерес благодаря удачному сочетанию физических свойств пленки и подложки. Основные из них — хорошее согласование параметров решетки (6.20 Å для BaF_2 и 6.43 Å для $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$) и коэффициентов теплового расширения в широком интервале температур. Кроме того, использование диэлектрической и прозрачной для видимого и инфракрасного света подложки позволяет проделать широкий комплекс исследований оптоэлектронных свойств пленок $PbSnTe$.

подавляющее большинство исследований по молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) СОТ выполнено на сколах (111) BaF_2 . Однако шероховатость сколотых поверхностей затрудняет воспроизводимое получение пленок на них с одинаковыми свойствами. По данным разных авторов [1, 2], электрофизические свойства таких пленок отличаются более чем на порядок при одинаковых условиях роста.

Целью данной работы явилось изучение особенностей структуры пленок СОТ, полученных методом МЛЭ на полированных подложках BaF_2 .

1. Экспериментальные условия

Рост пленок осуществлялся из молекулярного пучка в вакууме 5×10^{-6} и $5 \cdot 10^{-9}$ Торр. Источником для испарения служил пбликристаллический сплав $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Исследовались пленки со значением x от 0.20 до 0.25. Химико-механически полированные подложки BaF_2 после помещения в камеру роста обрабатывались в вакууме прогревом до ~ 1000 К. Подложки имели ориентацию (100) и (111). Структура поверхности подложки и пленки в процессе роста контролировалась электронографией на отражение. Химический состав поверхности подложки анализировался с помощью Оже-спектроскопии. Структура подложек и выращенных пленок исследовалась в электронных микроскопах JEM-150 и JEM-1000.

Для исследования структуры слоев методом электронной микроскопии была разработана методика двухступенчатого химического уточнения. Вначале подтравливался BaF_2 подогретым до 30—40 °С 10%-ным раствором HCl. Травление проходило при постоянном перемешивании травителя магнитной мешалкой. После протравливания в середине подложки лунки

до вскрытия пленки образцы в течение 0.5—10 мин подтравливались в 1.5%-ном растворе Br_2 в HBr до появления в пленке отверстия. При необходимости исследования распределения дефектов по толщине образцы подтравливались со стороны пленки в растворе брома на необходимую глубину перед вытравливанием лунки в подложке. Для исследования в данной работе были получены пленки толщиной от 0.5 до 10.0 мкм.

2. Структура и химический состав пленок

С помощью встроенного в ростовую установку Оже-спектрометра типа AES-400 определили оптимальный режим предэпитаксиальной обработки подложек. Прогрев при 700 К в течение 30 мин в вакууме 10^{-9} Торр приводит к полной десорбции основных примесей, остающихся на поверхности после химико-механической обработки. Такая обработка позволяет полу-

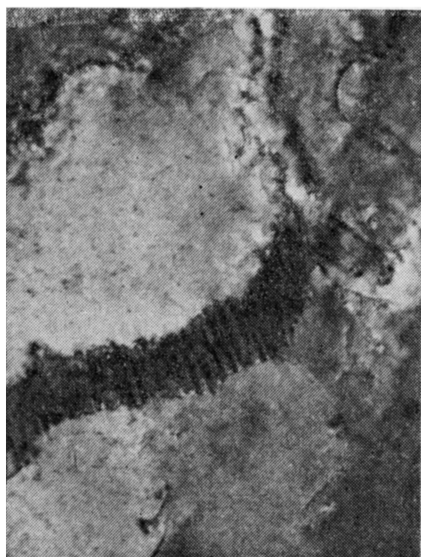


Рис. 1. Дислокационная стенка, сформированная на границе раздела блоков.
 $\times 40\ 000$.

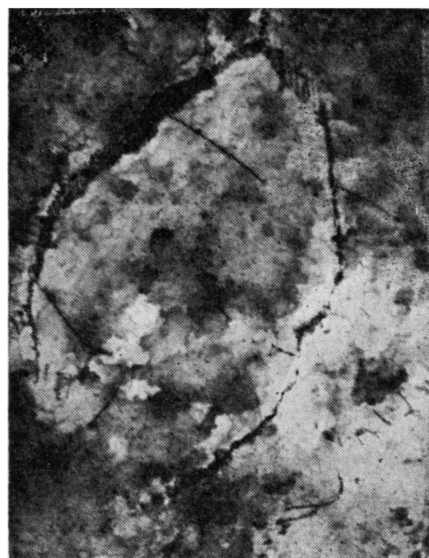


Рис. 2. Дислокационные петли в блоках. Комплексы точечных дефектов в процессе роста или стекают на границы блоков, образуя у границ блоков относительно бездефектные области, или формируют вдали от границы дислокационные петли.

чить полированную поверхность подложки, приближающуюся по чистоте к поверхности скола (111) BaF_2 [1], шероховатостью поверхности не более $4 \cdot 10^{-3}$ мкм [2].

По данным рентгеновской дифрактометрии, используемые подложки имели блочную структуру с разориентацией в пределах $0.5\text{--}3.0^\circ$ [3].

Электроннография на отражение в процессе роста показала, что на начальных стадиях механизм роста имеет характер, близкий к островковому, причем улучшение химической чистоты поверхности подложки приводило к уменьшению шероховатости пленок.

Пленки становились более гладкими при толщинах ~ 300 Å. Это сопровождалось появлением тяжей на электронограммах.

В результате электронно-микроскопических исследований установлено, что подавляющее большинство пленок имело блочную структуру. Блоки имели размеры от нескольких мкм до нескольких мм, причем наблюдалось соответствие со степенью блочности подложки. На подлож-

ках, в которых блоки превышали миллиметровые размеры, пленки вырастали почти безоблачными. Кроме того, на степень блочности оказывает влияние ориентация подложки. Так, пленки, выращенные на подложках (111), имели размеры блоков на 2—3 порядка выше, чем размеры блоков в пленках с ориентацией (100).

Основным типом дефектов в пленках являлись дислокации. Вблизи границы раздела пленка—подложка их плотность достигала 10^8 — 10^9 см⁻². Но с увеличением толщины пленки ≥ 3 мкм плотность дислокаций падала до 10^7 см⁻². Кроме того, отмечается, что отклонение ориентации подложки от точной (111) в сторону (112) на несколько градусов приводило к возрастанию плотности дислокаций и появлению дефектов упаковки с концентрацией $\sim 10^5$ см⁻².

Исследование границ блоков проводилось с использованием темнопольной методики и с помощью слабого пучка. Точечный контраст на изоб-

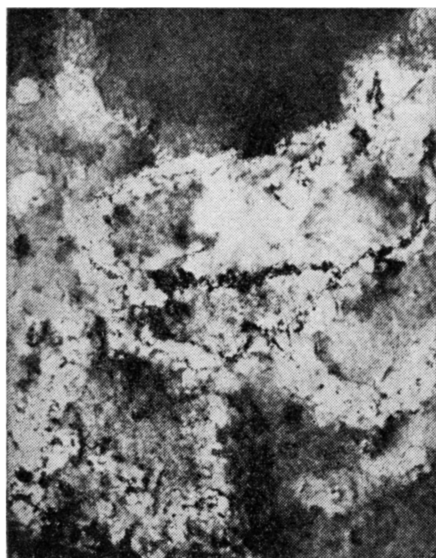


Рис. 3. Усиленное вытравливание межблочных границ при химическом приготовлении образцов. $\times 20\ 000$.

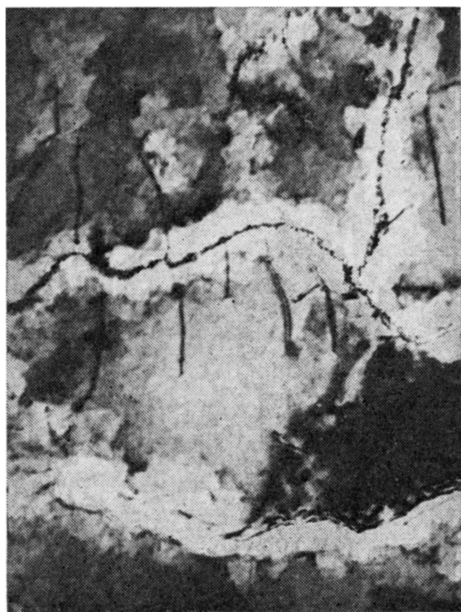


Рис. 4. Генерация ортогональных дислокаций у границ блоков. $\times 30\ 000$.

ражении блоков позволяет утверждать, что границы блоков являются активными стоками для комплексов точечных дефектов. Сток точечных дефектов на границу блоков приводит к формированию дислокационных стенок (рис. 1). Часть точечных дефектов осаждается в виде петель, которые распределены равномерно по объему блока; плотность их достигала внутри блока 10^8 см⁻² (рис. 2).

Изменение концентрации точечных дефектов и появление избыточных напряжений на границах зерен косвенно обнаруживаются по усилению вытравливания области вблизи границ (рис. 3). Кроме того, на микроэлектроннограммах отмечено изменение параметра решетки твердого раствора вблизи границы блоков. Изменение межплоскостного расстояния, замеченное на микродифракции от такой области, дает различие в несколько процентов. Если предположить, что вблизи границ блоков происходит распад твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на компоненты $SnTe$ с $a = 6.31$ Å и $PbTe$ с $a = 6.46$ Å, то даже в этой оценке получаем разницу межплоскостных расстояний $\Delta a/a = 2.4$ %. Следует отметить, что в кристаллах $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ наблюдалось выделение теллура с помощью Оже-микрос-

зонда [4]. Напряжения, возникающие на границах блоков, можно оценить исходя из расстояния l между дислокациями в стенке [5]

$$\sigma = Gb/4l.$$

Данных по модулям упругости для тройных полупроводниковых соединений пока не существует, но если принять, как в РbТе или как в большинстве полупроводников кубической сингонии, $Gb=8 \text{ Н/м}^2$, а из рис. 1 $l \approx 0.1 \text{ мкм} \approx 10^{-7} \text{ м}$, то получим $\sigma = 8/4 \cdot 10^{-7} \approx 2 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$.

Сток одной из компонент соединения на границу блоков приводит также к возникновению градиента концентрации в твердом растворе $\delta (dC_s/dx)$ по направлению из объема к границе. Напряжения, возникающие при этом вблизи границы, могут приводить к фазовому распаду твердого раствора [6]. Эти напряжения могут быть компенсированы введением ортогональных систем краевых дислокаций с плоскостями скольжения, перпендикулярными направлению градиента (рис. 4). Плотность введенных дислокаций связывается с изменением градиента концентрации твердого раствора

$$\rho = \frac{1}{a^2} \frac{da}{dC_s} \delta \left(\frac{dC_s}{dx} \right),$$

где $a=6.42 \text{ \AA}$ — постоянная решетки. Для большинства кубических кристаллов коэффициент $(1/a^2) (da/dC_s)$ составляет 10^8 м^{-1} , тогда $\delta (dC_s/dx) = \rho/10^8$. Если $\rho=1/l^2$, а из микрофотографий (рис. 4) имеем $l=0.3 \text{ мкм} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, то получим $\delta (dC_s/dx) = 1/10^8 l^2 \approx 0.11 \text{ мкм}$, т. е. на расстоянии 1 мкм градиент концентрации изменяется на несколько процентов, что является достаточным для образования и генерации релаксирующих дислокаций от границ блоков [6].

Увеличение концентрации носителей связывается нами с избыточным содержанием одной из компонент соединения РbТе, которая активно диффундирует из объема микроблока к границе раздела блоков и осаждается в виде комплексов. Такие образцы имели концентрацию носителей заряда $(3 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (p -тип) и $(3 \div 8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (n -тип). Граница блоков при этом, видимо, некогерентна — область сопряжения двух блоков достигает толщины в несколько сотен ангстрем. Так называемый «слой Билби» [5] представляет собой или новый твердый раствор с отличным по сравнению с матрицей соотношением основных компонент, или полностью аморфизованный слой, как его определил Билби.

Основные результаты данной работы заключаются в следующем.

1. Пленки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, выращенные методом МЛЭ на подложках BaF_2 , имеют блочную структуру. Границы блоков подложки прорастают в пленку.

2. На подложках (111) BaF_2 размеры блоков в пленках определяются размерами блоков в подложке. Отклонение ориентации подложки от (111) приводит к уменьшению размеров блоков и возникновению дефектов упаковки.

3. В соответствии с результатами структурного анализа установлено, что границы блоков являются стоками для компонент соединения. Напряжения на границе блоков являются причиной генерации дислокаций в объеме блока для релаксации градиента концентрации твердого раствора вблизи границы, равного 10^{-1} мкм^{-1} . Напряжение внутри границы блоков составляет $1 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность В. А. Ермишкину — руководителю группы высоковольтной электронной микроскопии ИМЕТ АН СССР за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Список литературы

[1] Васин О. И., Климов А. Э., Неизвестный И. Г., Свешникова Л. Л., Шумский В. Н. // Поверхность. 1988. Т. 12. С. 55—60.

- [2] Васин О. И., Климов А. Э., Неизвестный И. Г., Шумский В. Н. // Поверхность. 1985. Т. 7. С. 66—72.
- [3] Bis R. F., Farabauch E. N., Muth E. P. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 2. P. 736—738.
- [4] Гаськов А. М., Аленберг В. Б., Лисина Н. Г., Дрозд И. А., Зломанов В. П., Новоселова А. В. // ДАН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1139—1142.
- [5] Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. С. 242.
- [6] Zur A., McGill T. C. // J. Vac. Sci. and Technol. 1985. V. B3. N 4. P. 1055—1060.

Новосибирский
электротехнический институт связи
им. Н. Д. Псурцева

Поступило в Редакцию
24 ноября 1989 г.
В окончательной редакции
1 июня 1990 г.

