

# 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  $\text{Ge}^{2+}$  с малым ионным радиусом ( $r = 0.73 \text{ \AA}$ ) из позиции металла  $\text{Pb}^{2+}$  ( $r = 1.2 \text{ \AA}$ ) 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  $\text{NaCl}$ ) 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  $10^{-5} \text{ mm Hg}$ . В качестве подложек использовались сколы  $\text{BaF}_2$  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  $0.1^\circ\text{C}$ . 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  $\text{PbTe}$  и  $\text{GeTe}$  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  $\text{PbTe}$  и  $\text{GeTe}$  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  $\text{GeTe}$  с поверхности подложки в процессе выращивания эпитаксиального слоя [9] при-

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

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

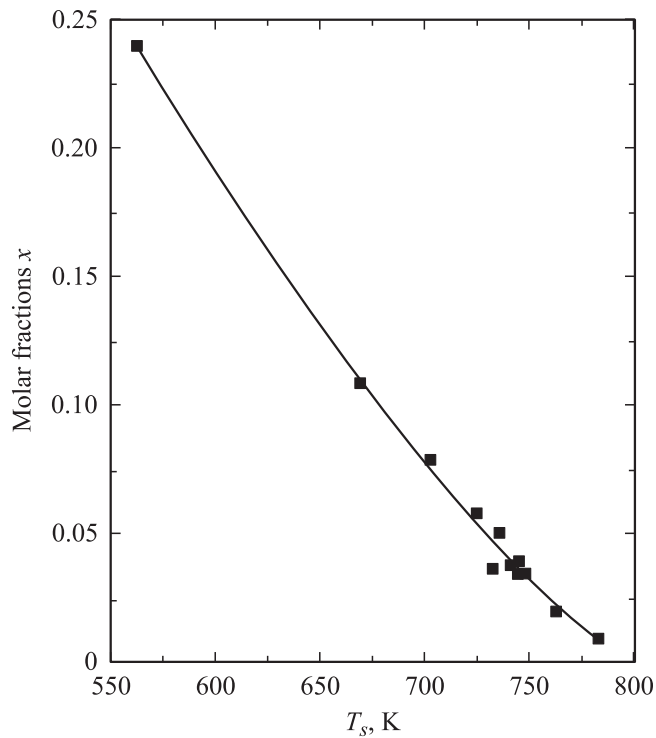


Рис. 1. Зависимость состава  $x$  эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  от температуры конденсации  $T_s$  при составе исходной шихты  $x = 0.14$ .

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  $\sim 140$  К) превышают значения  $T_C$  для соответствующих составов объемного материала  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  [15]. Такое большое расхождение является удивительным.

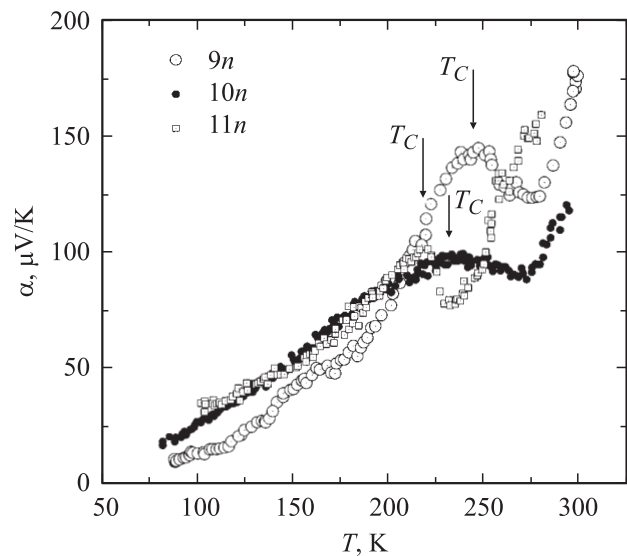


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ . Параметры образцов указаны в таблице.

### 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  $h_{\text{cr}} = 100\text{--}150 \text{ \AA}$  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,  $\varepsilon_{\perp}$  — деформация слоя в направлении  $\langle 111 \rangle$ ,  $\varepsilon_{\parallel}$  — 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  $\text{BaF}_2$  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  $20 \text{ K}$ .

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  $\text{SnTe}$   $K = 0.18$  [20], для  $\text{PbTe}$   $K = 0.27$  [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  $\text{PbTe}$ , 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).