

А.М. Яцура

## Реальна структура епітаксійних плівок селеніду свинцю

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, кафедра фізики і хімії твердого тіла,  
вул. Галицька 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Приведено результати дослідження структури епітаксійних плівок PbSe, вирощених з парової фази методом гарячих стінок на сколах слюди, фтористого барію і лужно-галоїдних кристалів при різних температурах осадження.

**Ключові слова:** плівки, селенід свинцю, кристалічна структура, епітаксія.

*Стаття поступила до редакції: 21.08.2004. Прийнята до друку: 05.10.2004.*

### Вступ

Халькогеніди свинцю є базовими матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектра [1].

Селенід свинцю кристалізується в структурі тупи NaCl із змішаним іонно-ковалентно-металічним хімічним зв'язком і існує як з надлишком металу відносно стехіометричного складу, так і з надлишком халькогену, що обумовлює електронну і діркову провідність відповідно. Область гомогенності PbSe при 1170 К пролягає від 49,96 до 50,08 ат.% Se [2].

Добра технологічність епітаксійних плівок PbSe парофазними методами слугує основою ефективного їх використання у багатоелементних приладових структурах [1]. Успішне розв'язання практичних задач тісно пов'язане із вивченням проблем парового епітаксійного вирощування плівок. Не дивлячись на багаточисельні дослідження, процеси кристалізації, закономірності росту і формування плівок залишаються до кінця не вивченими і зараз. При цьому, слід звернути увагу на дві сторони питання. По-перше, оскільки гетероепітаксійні шари на різних підкладках осідали в неідентичних технологічних умовах, важко співставляти структурні характеристики. По-друге, і, це головне, відсутні систематичні дані по дослідженню плівок, синтезованих в умовах квазізамкнутого об'єму. Ці обставини і визначили мету цього дослідження – вивчення впливу роду підкладок, технологічних параметрів синтезу на характер орієнтації, морфологічні особливості і субструктуру епітаксійних плівок селеніду свинцю.

### I. Методика експериментів

Плівки для дослідження вирощували із парової фази методом гарячої стінки на сколах (0001) слюдмусковіт марки СТ., (111) монокристалів фтористого барію та (100) лужно-галоїдних кристалів [3]. Необхідна товщина плівок ( $d = 0,7-24$  мкм) визначалася часом осадження. Температура підкладок варіювалася у межах  $T_{\text{п}} = (400-650)$  К. Структурну завершеність плівок контролювали методами рентгенівської дифракційної двокристалльної топографії і спектрометрії та вимірюванням мікротвердості [4].

Рентгенівські дифракційні спектри від епітаксійних плівок PbSe знімали на двокристалльному спектрометрі, який був змонтований на базі апарату ДРОН-2 використовували монохроматичне відбивання (111) від досконалого кристалу кремнію характеристичного  $K\alpha_1$  – випромінювання мідного аноду рентгенівської трубки БСВ-22.

Структурні параметри плівок (розміри областей когерентного розсіювання (ОКР)  $L_1$  і  $L_2$  в напрямку дифракційного вектору і по нормалі до нього, неоднорідність  $\varepsilon = \langle \Delta d/d \rangle$  міжплощинних відстаней, кутова розорієнтація  $\alpha$ ) визначали аналізом дифракційного розширення двох порядків кривих рентгенівського відображення ((111) і (222) для плівок на  $\text{BaF}_2$ ), отриманих на докристалльному спектрометрі із схемою (n,m) при зніманні  $\omega$  – кривих (поворот зразка навколо осі гоніометра при нерухомому лічильнику) і  $\theta-2\theta$  (нерухомий зразок і обертання лічильника) скануванні [4].

$$L_1 = \frac{2\lambda(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1)}{v_1^{n-2n} \cos \alpha_1 \sin\alpha_2 - v^{n-2n} \cos \alpha_2 \sin\alpha_1}, \quad (1)$$

$$L_2 = \frac{2\lambda(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1)}{(v_1^m - v_2^m)(\sin\alpha_1 - \sin\alpha_2)}, \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{v_1^{\text{III}} \sin i_1 - v_2^{\text{III}} \sin i_2}{2(\sin i_1 - \sin i_2)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{v_1^{n-2n} \cos i_1 - v_2^{n-2n} \cos i_2}{2(\sin i_1 - \sin i_2)}, \quad (4)$$

де  $\lambda$  і  $\theta_1, \theta_2$  – довжина хвилі і бреггівські кути для двох порядків відбивання;  $\beta_1^{0-2\theta}, \beta_2^{0-2\theta}, \beta_1^0, \beta_2^0$  – фізичне розширення дифракційних кривих при реєстрації двох порядків відбивання для  $\theta-2\theta$ - і  $\omega$ -скануванні відповідно.

Метод двокристалльної мікрорентгенотопографії був реалізований на установці ДРОН-3. Використовувалося монохроматичне випромінювання рентгенівської трубки 2.5БСВ27-Cu (із мідним антикатодом), отримане відбиванням (111) від високосконалого монокристалу кремнію. Досліджуваний зразок розміщали в приставці ГП-14, розташованій на осі рентгенівського гоніометра ГУР-8. Фотопластинку типу МК із товщиною емульсійного шару (10...15) мкм. розташовували паралельно поверхні зразка на відстані 15 мм. Застосування лінійного сканування досліджуваного зразка і фотопластинки дозволило одержувати рентгенівські топограми з площиною  $\approx 1 \text{ см}^2$ . Крім цього топограми плівок знімалися на рентгенотопографічній установці УРТ-1 у режимі двокристалльного спектрометра з використанням рентгенівської трубки 2.5БСВ29-Cu.

Морфологія поверхні плівок досліджувалася на електронному мікроскопі багатоцільового призначення ЕМВ-100Л методом вугільних реплік із самовідтінюванням, а також на металографічному мікроскопі ММР-4Р, який мав можливість вивчення об'єкта як у світлому полі при прямому і косому освітленні, так і у темному полі та в поляризованому світлі.

Мікротвердість плівок визначалася на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 5 Г.

Електричні параметри плівок визначалися компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях.

## II. Вплив роду підкладок на структуру плівок

Розшифровку і ідентифікацію рентгенівських дифрактограм, одержаних від підкладок і конденсату, встановлено, що "паралельні" орієнтації (hkl) і [UVW] PbSe || (hkl) [UVW] підкладок реалізуються для кристалів NaCl, KBr, KCl, PbTe, PbSe, BaF<sub>2</sub>. Для гетероепітаксійних шарів, осаджених на сколи слюди-мусковіт, спостерігається "квазіпаралельна" орієнтація: (111) [110] PbSe || (0001) [1120] слюди.



Рис. 1. Типова морфологія поверхні епітаксійних плівок PbSe на підкладках (0001) слюди (а), (111) BaF<sub>2</sub> (б) та (001) NaCl (в)

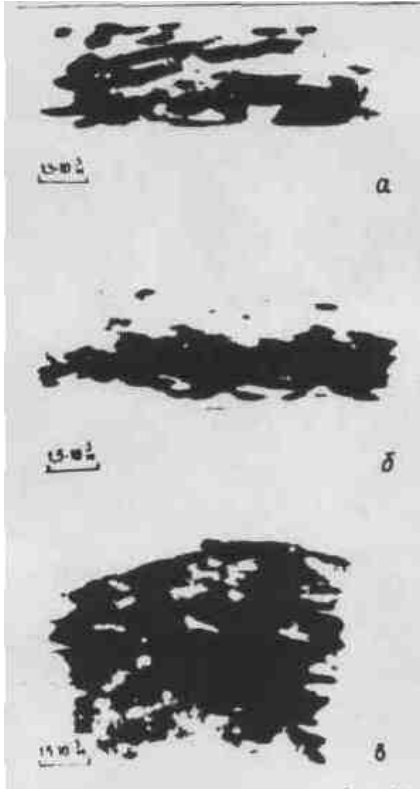
Мікроскопічними дослідженнями встановлено, що морфологічні особливості поверхні епітаксійних плівок у значній мірі визначаються родом підкладок при фіксованих інших технологічних параметрах вирощування. Морфологія поверхні епітаксійних плівок найбільш багата при осадженні на сколах (0001) слюди-мусковіт (рис. 1, а). На поверхні таких плівок чітко розрізняються геометричні фігури з характерним регулярним обмеженням – тетраедри, розміри яких сягали 0,1 мкм. З огляду на те, що площини (0001) слюди-мусковіт мають три симетричних, еквівалентних між собою напрямів <1120>, розташовані під кутом 120°, то рівноймовірними є зародження і ріст кристалів в цих трьох позиціях. При зрощенні частинок однієї або різних орієнтацій утворюються фігури в різних геометричних конструкціях. У ряду випадків кристаліти представлені системою зрощених "в ялиночку" тетраедрів однією і тією ж орієнтацією. Слід зазначити, що окрім фігур трикутної форми і їх

комбінацій, спостерігається обмеження фігур, схоже з огрануванням кристалів, що вільно вирости, а їх зростання відбувається терасами за рахунок розвитку східців на гранях (111). Поряд із здвійникованими по нормалі до підкладки тетраедрами, іноді спостерігаються складніші фігури зрощування. При зрощенні таких частинок утворюються різного типу дефекти кристалічної структури. Головними з них є дефекти упаковки, двійникові границі типу {112}. Особливість двійникових границь полягає у тому, що вони можуть створювати замкнуті фігури, контури яких обкреслюються ламаними лініями, що йдуть по напрямках <110> конденсату.

На сколах (111) кристалів BaF<sub>2</sub> фігури росту епітаксійних плівок представлені тетраедрами з паралельною до підкладки орієнтацією (рис. 1, б). На сколах (001) лужно-галоїдних кристалів фігури росту плівок мають форму прямокутних кристалітів, огранених площинами {001} (рис. 1, в).

Згідно рентгенотопографічних даних (рис. 2)

кращою структурною досконалістю володіють епітаксійні плівки, отримані за оптимальних технологічних умов на підкладках фтористого барію. Так, на топограмах від таких зразків, одержаних методом скануючої двокристалльної мікрорентгенотопографії (рис. 2, а), фіксуються субзерна першого порядку величини (розміри 30 – 100 мкм), відокремлені один від одного малокутовими границями, які зображаються широкими лініями з контрастом, відмінним від контрасту основної матриці.



**Рис. 2.** Топограми гетероепітаксійних плівок селеніду свинцю, вирощеного на підкладках (111) ВаF<sub>2</sub> (а), (0001) слюди (б) та (001) КВr (в) методом гарячої стінки при оптимальних технологічних умовах (методом двокристалльної мікрорентгенографії зі скануванням)

Для інших кристалів–підкладок (слюда, КВr), не

дивлячись на незначні кристалографічні невідповідності гетероепітаксійної системи «підкладка–осаджена плівка» в площині їх зрощення, спостерігається погіршення структурної досконалісті плівок (рис. 2, б, в). У цих зразках найкрупніші субструктурні складові мають незначні розміри, в порівнянні з такими ж в плівках на підкладках ВаF<sub>2</sub>. Так, на підкладках слюди структура епітаксійних плівок селеніду свинцю представлена кристалітами розмірами 10<sup>2</sup> мкм (рис. 2), які можна класифікувати як субструктуру другого порядку величини. Аналогічну структуру мають плівки на підкладках лужно–галоїдних кристалів (рис. 2, в).

Рентгенотопографічні дані підтверджуються результатами досліджень, що проводили на двокристалльному спектрометрі. Найкращі параметри тонкої кристалічної структури мають епітаксійні плівки на свіжих сколах (111) кристалів ВаF<sub>2</sub>. Такі зразки характеризуються максимальними розмірами областей когерентного розсіювання, мінімальними значеннями розорієнтації  $\alpha$  субструктурних елементів і незначними градієнтами міжплощинної відстані  $\epsilon$  (табл. 1).

Порівняння розмірів ОКР у напрямі дифракційного вектора  $L_1$  (перпендикулярно поверхні плівки) і в напрямі, перпендикулярному до дифракційного вектора  $L_2$  (у площині зразка), епітаксійних плівок селеніду свинцю на сколах (111) фтористого барію (табл. 1), вказує, що плівки мають шарувату будову. Для епітаксійних плівок на слюді величини ОКР  $L_1$  і  $L_2$  співрозмірні (табл. 1).

### III. Вплив температури осадження на структуру і електричні властивості плівок

Важливою складовою технологічного процесу вирощування епітаксійних плівок з парової фази є температура підкладки під час осадження на неї конденсату. Вона багато в чому визначає не тільки структурну якість плівок, але й ступінь відхилення від стехіометрії плівкового матеріалу і, таким чином, тип та концентрацію власних дефектів – їх електричні властивості.

При отриманні селеніду свинцю використовували синтезовані кристали. Підкладками служили свіжі сколи по (111) кристалів ВаF<sub>2</sub>.

**Таблиця 1**

Субструктура епітаксійних плівок селеніду свинцю на підкладках фтористого барію та слюди, отриманих методом гарячої стінки ( $T_{II} = 570$  К,  $T_B = 820$  К,  $T_C = 850$  К).

Підкладки	Півширини кривих качання				$L_2$ , мкм	$L_1$ , мкм	$\alpha$ , хв	$\epsilon \cdot 10^4$
	$\beta_{(222)}^\omega$ , хв	$\beta_{(444)}^\omega$ , хв	$\beta_{(222)}^{\theta-2\theta}$ , хв	$\beta_{(444)}^{\theta-2\theta}$ , хв				
(111) ВаF <sub>2</sub>	1,88	1,80	1,27	1,77	5,23	0,26	1,70	2,95
(0001) слюда	7,60	5,35	3,06	5,23	0,12	0,10	5,35	3,41

Загальною закономірністю плівок селеніду свинцю є те, що при  $T_{\text{п}} = 373 - 620 \text{ K}$  на свіжих сколах по (111) кристалів  $\text{BaF}_2$  осідає матеріал тільки з електронною провідністю. Це можна пояснити особливостями Р-Т-Х-діаграми системи  $\text{Pb-Se}$ . Так, при використовуваній температурі джерела



**Рис. 3.** Топограми епітаксійних плівок селеніду свинцю, вирощених методом гарячої стінки на (111)  $\text{BaF}_2$  при температурі підкладок  $T_{\text{п}}$ , К: 470 (б), 520 (а), 570 (в) (температура випаровування  $T_{\text{в}} = 820 \text{ K}$ ; температура стінок камери  $T_{\text{с}} = 853 \text{ K}$ ). Відбивання площини (222) (метод двокристалльної спектрометрії)

$T_{\text{в}} = 820 \text{ K}$  (температура стінки  $T_{\text{с}} = 850 \text{ K}$ ) пара міститиме надлишок металу, близький до межі розчинності, тобто біля  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Це призводить до утворення матеріалу поза областю гомогенності з надлишком металу і осадженню плівок електронної провідності. Підвищення температури підкладок обумовлює зменшення концентрації електронів. Останнє пов'язане із значним зменшенням коефіцієнта конденсації свинцю.

Характерною особливістю осаджених плівок є початковий ріст рухливості електронів з підвищенням температури осадження. Останнє обумовлене одночасною дією двох чинників: зменшенням концентрації носіїв заряду і підвищенням структурної досконалості конденсату. Так, при  $T_{\text{п}} \leq 490 \text{ K}$  плівки  $\text{PbSe}$  мають дефектну структуру із значними кутовими розорієнтаціями (табл. 2, рис. 3, а). В області  $T_{\text{п}} = 520-570 \text{ K}$  епітаксійні плівки є мозаїчним кристалом з величиною монокристалічних фрагментів  $(0,5-1,0) \cdot 10^{-2} \text{ м}$  і малокутовими межами  $0,9-1,5'$  (табл. 2, рис. 3, б, в). Цим умовам осадження відповідають високі значення електричних параметрів плівок (концентрація  $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , рухливість  $\mu = 3,4-10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при  $77 \text{ K}$ ), які порівнянні з відповідними величинами для монокристалів.

## Висновки

1. Досліджено вплив роду підкладок і технологічних факторів у методі гарячих стінок на структуру і морфологію росту епітаксійних плівок селеніду свинцю.
  2. Встановлено, що епітаксійні плівки  $\text{PbSe}$  на сколах (0001) слюди, (111)  $\text{BaF}_2$  і (001) лужно-галоїдних кристалів характеризуються розвинутою морфологічною поверхнею.
  3. Визначено величину областей когерентного розсіювання, мозаїчності, неоднорідної деформації плівок  $\text{PbSe}$  при різних температурах осадження.
- Автор висловлює вдячність науковому керівнику професору Фреїку Д.М. за сприяння при проведенні експериментів та обговорення результатів.

**Яцура А.М.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

**Таблиця 2**

Залежність електричних і субструктурних параметрів епітаксійних шарів  $\text{PbSe}$  при  $77 \text{ K}$  від температури осадження (підкладки – (111)  $\text{BaF}_2$ ,  $T_{\text{и}} = 823 \text{ K}$ ,  $T_{\text{с}} = 853 \text{ K}$ ).

$T_{\text{п}}, \text{K}$	$h, \text{мкм}$	$n \cdot 10^{17}, \text{см}^{-3}$	$\mu \cdot 10^{-4}, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$	$v \cdot 10^2, \text{м}$	$L_2, \text{мкм}$	$L_1, \text{мкм}$	$\epsilon \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4, \text{хв}$
473	15	1,8	1,2	190	0,01	0,2	0,1	6,42	5,1
523	12	1,5	3,4	104	1,0	3,6	0,5	1,9	0,9
573	10	0,90	3,2	83	0,8	2,4	0,3	4,6	1,5
623	6	0,58	2,3	150	0,07	0,4	0,1	8,1	3,2

А.М.Яцура

- [1] I.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // *I. Luminescence*. 7, pp.524-541(1973).
- [2] Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>*. Наука.М.194с.(1975).
- [3] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Фізика и технологія полупроводникових плінок*. Вища школа. Львов.152с.(1988).
- [4] И.Ф. Михайлов, О.Г. Алавердов, М.Я. Фукс. Методика изучения структурного совершенства монокристаллов путем анализа уширения рентгенодифракционных кривых. // *Заводская лаборатория*. 46(1),с.с.27-31(1980).

A.M. Yatsura

## **Real Structure of Epitaxy Films of Lead Selenide**

*Department of physics and solid chemistry Precarpathian national university of name of Vasiliy Stefanyk  
201, Galitska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Results are led of research of structure of the epitaxy films PbSe, reared from the steam phase by method of hot walls on split mica, fluorine to the barium and alkaline-galoide crystals at the different temperatures of besieging.