

УДК 621.315.592: 546.81'23'24

ЛЕГУВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ

Ю. Г. Ковальов, О. М. Царенко

Кіровоградський державний педагогічний університет імені В. Винниченка
вул. Шевченка, 1, 25006, м. Кіровоград, Україна.

Методом рідинної епітаксії вирошені епітаксійні шари $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, леговані перехідними елементами (V, Cr і Mn). Дослідженні властивості епітаксійних шарів і сформованих на їх основі гетеропереходів. Доведена можливість зміни параметрів і перебудови робочих характеристик сформованих структур.

Ключові слова: PE, $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, легування, перехідні метали, гетероперехід

DOPING OF THE SOLID SOLUTIONS $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ BY TRANSITION METALS

Yu. G. Kovalyov, O. N. Tsarenko

Kirovograd State Pedagogical University named after V. Vynnychenko
vul. Shevchenko 1, 25006, Kirovograd, Ukraine.

The epitaxial layers of $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$:<Me> doped by transition elements (V, Cr or Mn) were grown by the LPE method. Properties of epitaxial layers and heterojunctions based on them were investigated.

Key words: LPE, $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, doping, transition metals, heterojunction.

ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Ю. Г. Ковалев, О. Н. Царенко

Кіровоградський державний педагогічний університет імені В. Винниченка
ул. Шевченко, 1, 25006, г. Кіровоград, Україна.

Методом жидкофазної епітаксії вирощені епітаксиальні шари $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, легированні перехідними елементами (V, Cr або Mn). Исследовані властивості епітаксиальних шарів і гетеропереходів, сформованих на їх основі. Доказана можливість зміни параметрів і перестройки робочих характеристик сформованих структур.

Ключевые слова: ЖФЭ, $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, легирование, переходные металлы, гетеропереход.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Использование многокомпонентных твердых растворов (МТР) $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ дает возможность плавного изменения ширины запрещенной зоны (E_g) и параметра кристаллической решетки (a) с изменением химического состава, что является перспективным при получении изопериодных эпитаксиальных слоев (ЭС) с заданным значением E_g в рабочем слое для оптоэлектроники ИК-диапазона [1].

Легирование узкозонных полупроводников переходными металлами существенно изменяет их электрические и магнитные свойства [2–4]. В тоже время в литературе нет сведений о возможности легирования твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ переходными металлами при их получении методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ).

Цель работы – исследование возможности получения на монокристаллических подложках (100) КСІ методом ЖФЭ МТР $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, легированных переходными элементами (V, Cr и Mn). Изучить зависимость качества ЭС от технологических параметров процесса роста путем проведения комплекса микроструктурных исследований. Исследовать распределение легирующих элементов по толщине выращенного слоя, их влияние на состав основных компонентов и на электрофизические свойства полученных ЭС. Изготовить диодные структуры и исследовать их вольтамперные (ВАХ) и вольтфарадные (ВФХ) характеристики.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. В настоящей работе методом ЖФЭ при программном охлаждении в диапазоне температур 853–823 К из ограниченного объема растворов-

расплавов $((Pb_{1-y}Sn_y)_{1-w}(Te_{1-u}Se_u)_w)_{1-z}<Me>_z$ ($0,305 \leq y \leq 0,534$ (ат. д.), $0,116 \leq u \leq 0,148$ (ат. д.) и $0,01 \leq w \leq 0,04$ (ат. д.)) выращены ЭС $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$:<Me> как нелегированные, так и содержащие в составе легирующие компоненты (V, Cr или Mn). Содержание последних в жидкой фазе было в пределах $0,005 \leq z \leq 0,02$ (ат. д.). Подложками служили свежие сколы монокристаллов (100) КСІ [3].

Для приготовления растворов-расплавов использовали свинец марки С–0000, олово – ОВЧ–000, теллур – экстра, селен – ОСЧ–99,99 и легирующие компоненты с соответствующим уровнем содержания основных элементов: хром (99,98%), марганец (99,90%), ванадий (99,96%). Все материалы проходили предэпитаксиальную обработку, согласно общепринятым методикам.

Эпитаксиальное выращивание слоев проводили в кварцевом реакторе вертикального типа. Основой установки была печь резистивного нагрева с тремя автономно-регулируемыми зонами, что позволяло получать заданный профиль температурного поля печи с зоной равной температуры 100–140 мм.

Программное управление, контроль и поддержание температурно-временного режима в зоне наращивания, а также регистрация температуры осуществлялись с помощью высокоточного регулятора на базе персонального компьютера. В программе учитывались инерционные характеристики нагревателей и реактора, проводилась цифровая фильтрация входного сигнала, поступающего от термопар. Вывод температурных характеристик осуществлялся в режиме реального времени с возможностью перехода на ручной режим управления через интерфейс программы.

Процессы эпитаксиального роста проводили со скоростью охлаждения 0,04–0,8 К/мин в диапазоне понижения температуры до 12 К при исходном переохлаждении раствора-расплава на 0–3 К.

Состав твердой фазы ЭС выбирался исходя из условия обеспечения изопериодности выращиваемого слоя и подложки вдоль линии $a_{Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y} = a_{KCl}(573\text{ K}) = 6,37\text{ \AA}$. При этом, учитывались результаты работ по эпитаксиальному росту твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ на подложках (100) KCl [1] и легирования $Pb_{1-x}Sn_xTe$ переходными элементами [3].

Содержание основных компонентов состава ЭС $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$: $\langle Me \rangle$ находилось в следующем диапазоне $0,16 \leq x \leq 0,26$ (ат. д.) и $0,17 \leq y \leq 0,21$ (ат. д.), а содержание легирующего компонента в твердой фазе изменялось от 0,2 до 1 ат. %. Толщина эпитаксиальных слоев – 5–10 мкм.

Для изучения микрорельефа поверхности и массовой части элементов в твердой фазе использовали электронный растровый микроскоп РЭМ–106И с системой энергодисперсионного микроанализа. При этом погрешность измерения линейных размеров была не хуже $\pm 4\%$.

Распределение легирующих компонентов по толщине ЭС исследовали вдоль косо́го шлифа. Разрешающая способность рентгеновского энергетического спектрометра на линии $Mn K\alpha$ – около 143 эВ.

Эффект Холла исследовали методом Ван-дер-Пау в постоянном магнитном поле 0,5 Тл при токах через образец не более 80 мА. Максимальная погрешность измерения на образцах произвольной формы составляла $\pm 15\%$.

Структурное совершенство ЭС. Морфология поверхности выращенных как легированных, так и нелегированных ЭС, зависела в большей степени от скорости программного охлаждения и от первоначального переохлаждения. Так, легированные образцы ЭС были зеркально-гладкими или имели легкую террасную структуру, что обычно связывается с незначительной разориентацией подложек, при скорости охлаждения до 0,2 К/мин и начальном переохлаждении 1–3 К. Выход таких слоев с удовлетворительной морфологией составлял $\sim 85\%$. При увеличении скорости охлаждения морфология значительно ухудшалась с появлением на поверхности и в объеме включений второй фазы. При больших значениях первоначального охлаждения ЭС являли собой поликристаллические структуры.

Распределение компонентов в легированных эпитаксиальных слоях. Рентгеноспектральным анализом установлено, что V и Cr распределяются по толщине ЭС неравномерно, уменьшаясь к поверхности, что можно объяснить обеднением раствора-расплава вследствие большого коэффициента распределения (рис. 1). Наиболее равномерное распределение по толщине ЭС имеет Mn, особенно при низких уровнях легирования.

Расхождения по составу основных компонентов в твердой фазе в сравнении с [5, 6] незначительны.

Особенности эффекта Холла. Для выявления характера влияния примесей на электрофизические свойства ЭС проводились исследования эффекта Холла для образцов $Pb_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$ с одним и

тем же содержанием основных элементов. Все исследованные образцы с примесью V и Mn имели *n*-тип проводимости с концентрацией носителей $(1-7) \times 10^{18}\text{ см}^{-3}$ при 80 К. Концентрация дырок в ЭС $Pb_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$, легированных хромом, составляла $(5-7) \times 10^{18}\text{ см}^{-3}$ при той же температуре. Отметим, что нелегированные слои $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ данного состава имели устойчивый *p*-тип проводимости при концентрации основных носителей тока $\sim 7 \times 10^{17}\text{ см}^{-3}$.

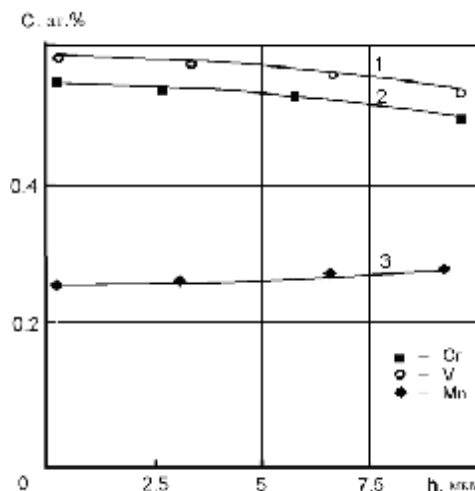


Рисунок 1 – Распределение примесей в ЭС $Pb_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$, легированных переходными элементами V (1), Cr (2) и Mn (3), при их содержании в жидкой фазе $z=0,005$ (ат. д.)

Для слоев, легированных V и Cr, при понижении температуры от 300 до 220 К коэффициент Холла резко увеличивался в 2,5–3 раза, а при дальнейшем понижении температуры зависимость $R_x = f(1/T)$ была слабо выраженной (рис. 2). Увеличение коэффициента Холла практически пропорционально концентрации легирующего компонента. При исследовании коэффициента Холла в образцах, легированных марганцем, при $T \sim 240\text{ K}$ обнаружена ярко выраженная аномалия в виде максимума (рис. 3).

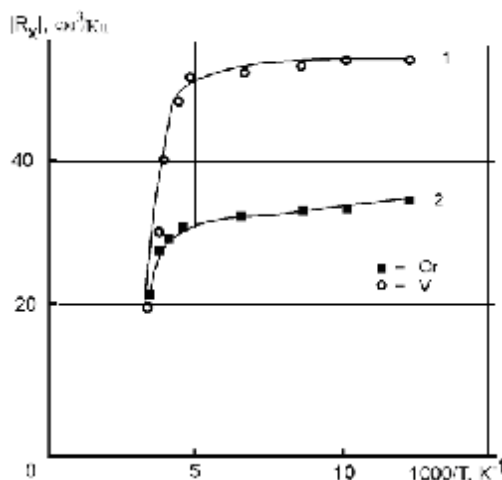


Рисунок 2 – Температурные зависимости R_x для ЭС $Pb_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$, легированных переходными элементами V (1), Cr (2)

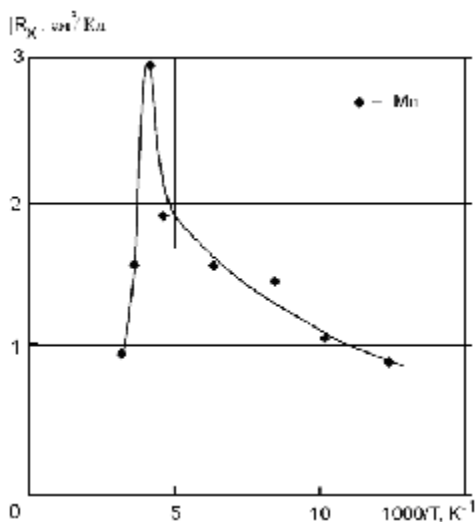


Рисунок 3 – Температурная зависимость R_x для ЭС $Pb_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$, легированных Mn

Резкий рост коэффициента Холла с увеличением температуры чаще всего объясняется влиянием Холл-фактора. Такое возрастание R_x связывают обычно с проявлением примесного уровня Mn, расположенного в зоне проводимости [7].

Свойства гетероструктур с легированными ЭС МТР $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$. Учитывая, что примеси V и Mn изменяют тип проводимости ЭС $Pb_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$, существует возможность создавать *p-n*-гетеропереходы, вырастив на них как на подложках нелегированные ЭС того же состава. При этом, в сформированных структурах при охлаждении от температуры роста до рабочей температуры не должно возникать значительных механических напряжений, связанных с различными коэффициентами термического расширения. В связи с высокими коэффициентами диффузии этих примесей в твердой фазе, выращивать нелегированный ЭС *p-Pb* $_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$ следует при как можно более низких температурах.

При формировании гетероструктур в едином технологическом цикле на первом этапе выращивали на подложках (100) KCl ЭС *n-Pb* $_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$, легированные V или Mn при начальной температуре процесса роста 833 К. При этом содержание примеси в жидкой фазе составляло $z=0,5$ (ат. %). После выращивания слоя толщиной 5–10 мкм, раствор-расплав удалялся путем центрифугирования и температура в реакторе снижалась до 778 К. При этой температуре выращивали нелегированные ЭС *p-Pb* $_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$ толщиной 5–10 мкм.

Учитывая, что концентрация электронов в легированных ЭС *n-Pb* $_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$: $\langle Me \rangle$, согласно полученным результатам ожидаемо выше концентрации примесей в нелегированных ЭС *p-Pb* $_{0,84}Sn_{0,16}Te_{0,80}Se_{0,20}$, *p-n*-переход должен смещаться в полупроводник *p*-типа. Поскольку, согласно [7] добавление Mn в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ приводит к быстрому увеличению ширины запрещенной зоны, выпрямляющий переход будет смещаться в область полу-

проводника с меньшей шириной запрещенной зоны, что не должно ухудшать спектральные обнаруживающие или излучательные способности в более далекой ИК-области.

При этом не следует ожидать значительных механических напряжений связанных с диффузией компонентов через границу раздела слоев по двум причинам. Во-первых – концентрации основных элементов по обе стороны от границы раздела практически равны (флуктуация состава, связанная с техническими возможностями мала), а во-вторых – диффузия примеси из легированного слоя на незначительную глубину должна улучшить механические свойства в области границы раздела эпитаксиальных слоев [2].

Такой способ формирования ГС обеспечивает отсутствие толстых переходных слоев, связанных с начальным взаимодействием раствора-расплава с легированным ЭС, который будет выполнять роль подложки, поскольку составы жидкой и твердой фазы будут практически равновесными, а потому используя незначительное переохлаждение можно предотвратить подрастворение предыдущего ЭС.

На полученных ГС формировались диодные структуры. Для этого на всю поверхность нелегированного ЭС наносился омический контакт и монтировалась медная пластина, по методике, аналогичной [8], после чего диэлектрическая подложка удалялась путем растворения в дистиллированной воде, а в легированном ЭС формировались мезаструктуры.

ВАХ и ВФХ исследовались при температуре 80 К. Их типичный вид приведен на рис. 4, 5, где номер ГС соответствует нумерации ГС в табл. 1.

Так, при прямом приложенном напряжении $3 \cdot k \cdot T \leq U \leq 0,1$ В сила тока в мезадиодах хорошо аппроксимировалась зависимостью типа (1):

$$I = I_s \cdot \exp[(q \cdot U) / (\beta \cdot k \cdot T)] \quad [A], \quad (1)$$

где обозначения параметров – стандартные, и их типичные значения в данных ГС приведены в табл. 1. Значение коэффициента β в пределах 1,3–1,7 для напряжений $3 \cdot k \cdot T \leq U \leq 0,1$ В давало возможность предположить одинаковый вклад в общий ток рекомбинационной и диффузионной составляющей. При больших напряжениях $U \geq 0,1$ В на вид ВАХ влияло последовательное сопротивление, которое включало в себя сопротивление проводников, контактов и т.д.

Обратный ток при смещении $|U| \leq 0,1$ В хорошо аппроксимировался зависимостью типа

$$I = K \cdot (\varphi^0 + |U|)^b, \quad (2)$$

что при данных значениях b свидетельствует о решающей роли генерационной составляющей.

При более высоких значениях обратного напряжения вид ВАХ дает возможность предположить об определяющей роли туннельного механизма протекания тока. В окрестности напряжения $U \approx U_t$, наблюдалось предпробойное состояние и значение постоянной b увеличивалось до 1.

Достаточно хорошая аппроксимация ВФХ зависимостью

$$C^2 = B \cdot (\varphi^0 - U) \quad [\Phi^2], \quad (3)$$

Таблица 1 – Электрофизические свойства исследуемых ГС $p\text{-Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Te}_{0,80}\text{Se}_{0,20} / n\text{-Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Te}_{0,80}\text{Se}_{0,20}$: $\langle \text{Mn} \rangle$ (ГС №1) и $p\text{-Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Te}_{0,80}\text{Se}_{0,20} / n\text{-Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Te}_{0,80}\text{Se}_{0,20} : \langle \text{V} \rangle$ (ГС №2).

№ ГС	I_s , мкА	β	φ^0 , мВ	U_i , В	b , $\times 10^{-1}$	$R_0 A$, Ом·см ²
1	55÷62	1,5÷1,7	120÷125	~0,8	5,1÷5,5	1,4÷1,7
2	75÷83	1,3÷1,4	100÷110	~0,7	5,0÷5,3	0,8÷0,9

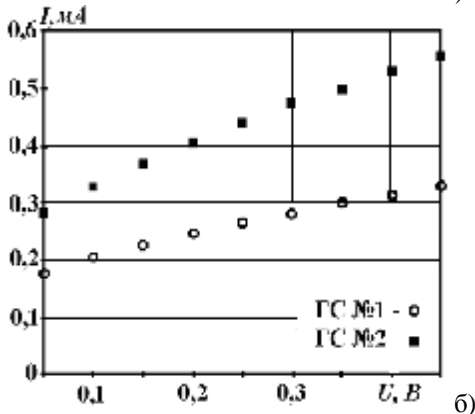
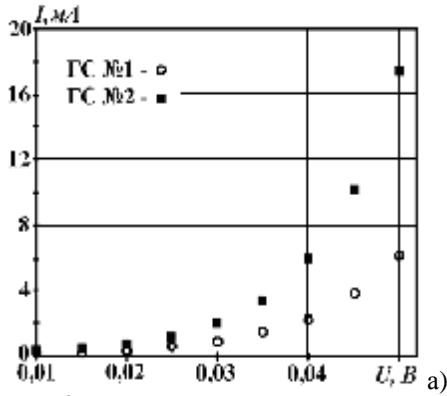


Рисунок 4 – ВАХ ГС (а – прямая; б – обратная): номер ГС соответствует номеру в табл. 1.

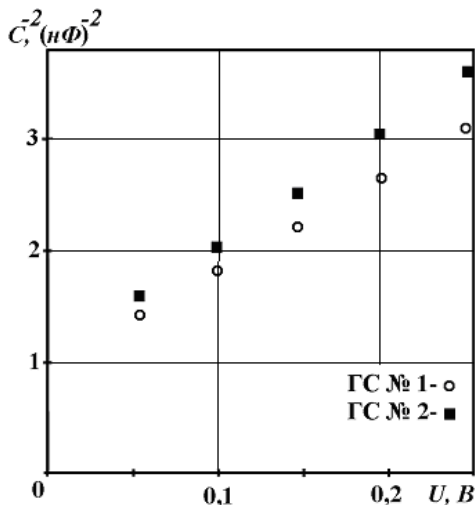


Рисунок 5 – ВФХ ГС (а – прямая; б – обратная): номер ГС соответствует номеру ГС в табл. 1

с соответствующими параметрами, приведенными в табл. 1, позволяет предположить резкий концентрационный профиль в сформированных p - n -переходах.

Полученные значения диффузионного потенциала $\varphi^0 = 100\text{--}125$ мВ близки к отношению ширины запрещенной зоны в $\text{Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Te}_{0,80}\text{Se}_{0,20}$ к элементарному заряду (0,1 В). Низкие значения обратных токов и качественные выпрямляющие свойства, высокие значения $R_0 A$ и вид ВАХ, близкие к ВАХ идеальных резких гетеропереходов, свидетельствуют о достаточно высоком качестве образованных мезодиодов. Узкий диапазон колебания измеренных параметров диодов, сформированных на одной подложке в пределах $\pm 7\%$, позволяет говорить о высокой однородности ЭС.

Заметим, что согласно [4] на электрофизические свойства и энергетический спектр полупроводников типа A^4B^6 , легированных магнитными примесями с изменяющимися свойствами, можно существенно влиять путем изменения внешних факторов, таких как магнитное поле, давление и т.д. Таким образом, существует возможность изменять параметры и перестраивать рабочие характеристики уже сформированных структур, что значительно расширяет функциональные возможности их использования и является достаточно перспективным. Об этом свидетельствует рост за последнее время количества исследований в этом направлении.

Работа выполнена в лаборатории полупроводникового материаловедения Кировоградского государственного педагогического университета имени Владимира Винниченко и являлась составной частью научно-исследовательской темы, финансируемой средствами государственного бюджета Министерством образования и науки Украины (№ГР 0106U004070).

ВЫВОДЫ. Таким образом, методом ЖФЭ на диэлектрических подложках (100) КС1 были выращены ЭС $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, легированные переходными металлами (V, Cr или Mn). Образцы с удовлетворительной морфологией были получены при скорости охлаждения до 0,2 К/мин и первоначальном охлаждении в диапазоне 1–3 К. При этом концентрации Cr или V в ЭС уменьшались по мере роста слоя и были минимальными на поверхности. Распределение Mn более равномерно, особенно при низком уровне легирования. Исследование зависимости коэффициента Холла от температуры подтверждает наличие максимума для ЭС, легированных Mn.

ВАХ и ВФХ мезодиодов, сформированных на их основе, свидетельствуют о высоком качестве границ гетеропереходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Царенко О.Н., Рябец С.И. Свойства гетероструктур на основе твёрдых растворов халькогенидов свинца–олова // Петербургский журнал электроники. – 1997. – № 2(15). – С. 20–23.
2. Исследование внутреннего трения в полупроводниках IV–VI / О.И. Даварашвили, М.Ю. Енукашвили, М.И. Енукашвили и др. // Международная Конференция «Fizika-2005», 7–9 июня 2005. – Баку, 2005. – С. 97–101.
3. Легирование $Pb_{1-x}Sn_xTe$ переходными металлами / Г.И. Жовнир, С.И. Рябец, Б.А. Трейгер и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 899–901.
4. Переход металл–диэлектрик в сплавах $Pb_{1-x}Ge_xTe$, легированных хромом / Е.П. Скипетров, Ф.А. Пакпур, Н.А. Пичугин и др. // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 9. – С. 1053–1058.
5. Домбругов М. Р., Жовнир Г. И. Расчёт фазовых равновесий в системе Pb-Sn-Te-Se // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 2. – С. 336–338.
6. Домбругов М.Р., Жовнир Г.И., Царенко О.Н. Когерентная диаграмма состояния системы Pb-Sn-Te-Se // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 1331–1333.
7. Магнито- и электроактивные состояния марганца в узкощелевом полупроводнике $Pb_{1-x}Sn_xTe$ / Г.В. Лашкарев, Р.О. Кикодзе, М.В. Радченко и др. // Физика и техника полупроводников. – 1979. – Т. 13, № 8. – С. 1548–1556.
8. Получение поверхностно-барьерных структур на основе четырёхкомпонентных твёрдых растворов A^4B^6 / А.И. Ткачук, О.Н. Царенко, С.И. Рябец и др. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007. – № 1(67). – С. 42–44.

REFERENCES

1. Tsarenko O.N., Ryabets S.I. Properties of heterostructures based on chalcogenide solid solutions of lead-tin // St. Petersburg journal of electronics. – 1997. – № 2(15). – P. 20–23 [in Russian].
2. The study of internal friction in semiconductors IV-VI / O.I. Davarashvili, M.Yu. Enuakashvili, M.I. Enuakashvili, etc. // International Conference «Fizika-2005», June 7-9, 2005. – Baku, 2005. – P. 97–101 [in Russian].
3. Doping of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ by transition metals / G.I. Zhovnir, S.I. Ryabets, B.A. Treyger, etc. // Izv. Akad. USSR. Inorganic materials. – 1992. – V. 28, № 4. – P. 899–901 [in Russian].
4. Metal-insulator transition in alloys $Pb_{1-x}Ge_xTe$, doped with chromium / E.P. Skipetrov, F.A. Pakpur, N.A. Pichugin, etc. // Physics and Technology of semiconductors. – 2007. – V. 41, № 9. – P. 1053–1058 [in Russian].
5. Dombrugov M.R., Zhovnir G.I. Calculation of phase equilibria in the Pb-Sn-Te-Se // Izv. Akad. USSR. Inorganic materials. – 1988. – V. 24, № 2. – P. 336–338 [in Russian].
6. Dombrugov M.R., Zhovnir G.I., Tsarenko O.N. Coherent phase diagram of the Pb-Sn-Te-Se // Izv. Akad. USSR. Inorganic materials. – 1990. – V. 26, № 6. – P. 1331–1333 [in Russian].
7. Magneto- and electroactive state of manganese in the narrow-gap semiconductors $Pb_{1-x}Sn_xTe$ / G.V. Lashkarev, P.O. Kikodze, M.V. Radchenko etc. // Semiconductors. – 1979. – V. 13, № 8. – P. 1548–1556 [in Russian].
8. Getting the surface-barrier structures based on quaternary solid solutions of A^4B^6 / A.I. Tkachuk, O.N. Tsarenko, S.I. Ryabets etc. // Technology and design of electronic equipment. – 2007. – № 1(67). – P. 42–44 [in Russian].

Стаття надійшла 17.06.2011.

Рекомендована до друку
д.т.н., проф. Оксаничем А.П.