
**ПОВЕРХНОСТЬ,
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ**

УДК 546.05.23.24.817.659+548.24.25

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Sm_xX$ (ГДЕ $X=Se, Te; x = 0.01-0.04$)
НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ**

© 2011 г. Г. Г. Гусейнов, Г. А. Гасанов

Институт физики НАН Азербайджана, Баку
E-mail: hummat.hasanov@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2010 г.

Получена и исследована структура пленок $Pb_{1-x}Sm_xX$ (где $X=Se, Te; x = 0.01-0.04$). Подробно описан метод получения буферного пористого слоя кремния. Установлено, что для всех образцов, за исключением случая с аморфной пленкой на поверхности пористого кремния, реальная структура пленок состоит из блоков размерами 10–50 мкм и не зависит от морфологии пористого слоя.

ВВЕДЕНИЕ

Способ формирования буферных слоев на основе пористого кремния (ПК) является низкотемпературным и совместимым с технологическими процессами микроэлектроники. Кроме того, применение ПК позволяет варьировать величину удельного сопротивления в широких пределах. Пленки халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе применяются как базовые элементы для создания инфракрасных полупроводниковых лазеров, работающих при комнатной температуре, высокоэффективных термоэлектрических преобразователей, работающих в области средних температур, а также высокочувствительных приемников излучения, работающих в дальнем инфракрасном и субмиллиметровом диапазонах. Поэтому изучение процесса эпитаксиального роста пленок полупроводников, сформированных на основе халькогенидов свинца с участием лантаноидов, в частности самария – элемента, 4f-уровень которого способен серьезно повлиять на процессы переноса носителей заряда, представляется актуальным.

В данной работе приводятся экспериментальные данные, полученные при росте пленок $Pb_{1-x}Sm_xSe$ и $Pb_{1-x}Sm_xTe$ различными методами на поверхности ПК.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ
ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Для синтеза твердых растворов $Pb_{1-x}Sm_xTe$ использовали материалы с чистотой не менее 99.99–99.90%. Для получения более чистых веществ с содержанием малых примесей элементы подвергали дополнительной очистке путем зонного плавления. Синтез сплавов системы $Pb_{1-x}Sm_xTe$ проводили в запаенных кварцевых ампулах. Перед использованием ампулы тщательно очищали от пыли жира и других загрязнений.

Ампулу, загруженную шихтой соответствующего состава, откачивали до давления $10^{-3}-10^{-4}$ мм

рт. ст. и запаивали. Запаиваемую ампулу помещали в печь и нагревали до температуры, превышающей температуру плавления синтезируемого сплава приблизительно на 40–50°C. При более сильном перегреве качество слитка ухудшается.

После достижения температуры плавления ампулу выдерживали в печи в течение 30 мин при периодическом перемешивании расплава. Для уменьшения ликваций и получения более однородных сплавов проводили быстрое охлаждение ампулы. Синтез проводили по предварительно снятой термограмме синтеза. На всех этапах синтеза сплавов системы $Pb_{1-x}Sm_xTe$ тщательно защищали расплав от проникновения кислорода. Присутствие кислорода приводит к загрязнению образцов и созданию устойчивой проводимости p -типа. Результаты проведенных рентгенографического, дифференциально-термического, микроструктурного анализов подтвердили получение твердых растворов системы $Pb_{1-x}Sm_xTe$.

Данные, показывающие вид ПК, способ выращивания, условия роста и характеристику полученных слоев, приведены в табл. 1. В качестве исходных подложек использовались пластины кремния с ориентациями (111) и (100). Толщина буферного пористого слоя составляла 5–30 мкм. Величина пористости не превышала 35%. На серии образцов проводилась операция плазмохимического травления для удаления поверхностной аморфизированной пленки. Для нанесения пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sm_xX$ на основе халькогенидов свинца применялись методы термовакуумного осаждения, горячей стенки и молекулярно-лучевой эпитаксии. Температура подложки ($t_{пл}$) варьировалась в пределах 50–400°C. Толщина выращенных пленок $Pb_{1-x}Sm_xX$ (где $X=Se, Te; x = 0.01-0.04$) составила 0.3–1.3 мкм. Структурное совершенство пленок исследовалось методом рентгеновской дифрактометрии. Как следует из таблицы, буферный слой ПК при

Таблица 1. Методы получения и свойства пленок $(PbX)_{1-x}(Sm_2X_3)_x$ на пористом кремнии

Кристаллическая ориентация исходной подложки	Буферный пористый слой	Пленка	Метод и условия роста	Структурные параметры
(111)	Макропористый	$Pb_{0.99}Sm_{0.01}Te$	термовакuumное осаждение, $t_{пл} = 400^\circ C$	(100)-аксиально текстурированный, размеры блоков 30–80 мкм
(100)	»	$Pb_{0.98}Sm_{0.02}Te$		
(100)	»	$Pb_{0.97}Sm_{0.03}Te$		
(111)	»	$Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$		
(111)	Макропористый + аморфный слой	$Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$	термовакuumное осаждение, $t_{пл} = 400^\circ C$	поликристаллическая, ориентация (111), (100)
(111)	Макропористый	$Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$	горячая стенка, $t_{пл} = 50^\circ C$	поликристаллическая, ориентация (100), (110), (210) (100)
	Макропористый	$Pb_{0.99}Sm_{0.01}Se$	термовакuumное осаждение, $t_{пл} = 150^\circ C$	поликристаллическая, ориентация (100), (110), (311), (211)
(100)	Макропористый	$Pb_{0.99}Sm_{0.01}Se$	ТВО, $t_{пл} = 400^\circ C$	поликристаллическая, плохая адгезия
(100)	Макропористый + электронное облучение	$Pb_{0.99}Sm_{0.01}Se$	термовакuumное осаждение, $t_{пл} = 150^\circ C$	(100)-аксиально текстурированный
(100)	Макропористый	$Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$	молекулярнолучевая эпитаксия, $t_{пл} = 250^\circ C$	(100)-аксиально текстурированный

Таблица 2. Технологические условия формирования слоев ПК

Исходный кремний	Режимы анодирования	Толщина ПК, мкм	Пористость, %	Аморфная пленка на поверхности
(111)	46%-ный водный раствор HF, 10 мА/см ² , 20–40 мин	25–30	15–20	Нет
(100)	46%-ный водный раствор HF + изопропанол (1 : 1), 30 мА/см ² , 5–15 мин	2–5	25–28	Нет
(100)	46%-ный водный раствор HF, 10 мА/см ² , 10–25 мин	10–15	5–9	Нет
(111)	46%-ный водный раствор HF, 5 мА/см ² , 20–55 мин	4–20	16–20	Есть

определенных условиях способен приводить к формированию качественных аксиально текстурированных пленок $Pb_{1-x}Sm_xX$ с высокой адгезией к подложке. Полученные пленки не содержали пор, микротрещин и выдерживали многократное термоциклирование 350–80–350 К.

Подробно остановимся только на одном из перечисленных случаев – на выращивании аксиально текстурированных пленок $Pb_{1-x}Sm_xTe$ методом термовакuumного осаждения.

Исследования проводились на кремниевых подложках ориентации (111) и (100). Информация о применяемых подложках и параметрах буферного слоя представлена в табл. 2. Слои ПК были сформированы методом Унно–Имаи [1] при подсветке 320 лк. После анодного электрохимического травления образцы промывались в потоке дистиллированной воды в течение 20 мин и высушивались при температуре 75°C в течение 40 мин. Пористость буферного слоя составляла менее 20% для обеспечения механической прочности кристаллической матрицы. Для удаления

поверхностной аморфизированной пленки проводилась операция плазмохимического травления. Дополнительной химической обработки перед эпитаксией не проводилось. Рост пленок $Pb_{1-x}Sm_xTe$ толщиной 0.50–0.85 мкм проводился в вакууме 10^{-6} торр при температуре подложки 400°C. Выбранная температура подложки, с одной стороны, соответствует условиям роста качественных пленок $Pb_{1-x}Sm_xTe$ на поверхности пористого кремния, с другой стороны, не превышает значения температур для ПК, при которых происходит резкое изменение удельного сопротивления.

Выращенные пленки твердых растворов $Pb_{1-x}Sm_xTe$ на основе теллурида свинца имели зеркально гладкую поверхность и хорошую адгезию к ПК. Процессов отслаивания или появления трещин в многослойной структуре $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te/ПК/Si$ не наблюдалось даже при многократных циклах “охлаждение–нагревание” (350–80–350 К). Изучение химического состава и профиля распределения атомов свинца, самария

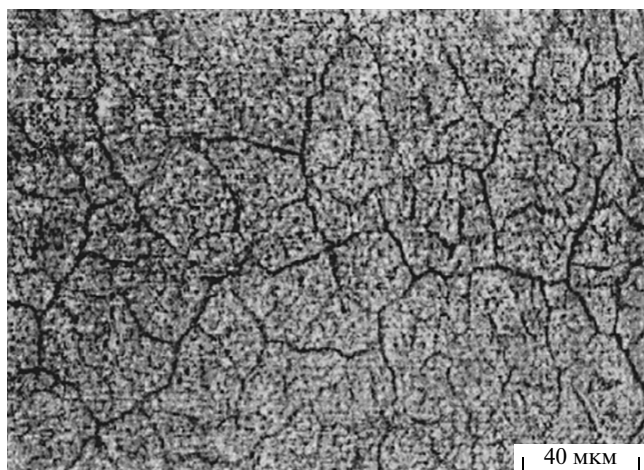


Рис. 1. Блочная структура пленок $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$, выявленная при помощи селективного химического травления.

и теллура в объеме пленки $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$, выполненное при помощи Оже-спектрометра PHI-660, показало однородное распределение Pb, Sm и Te как по толщине пленки, так и по поверхности, параллельной подложке. Исследование морфологии поверхности было осуществлено на электронном сканирующем микроскопе TESLA и акустическом микроскопе ELSAM. Изучаемые пленки были сплошными и не содержали трещин, пустот, пор, включений металлов или халькогена. Поры в объеме пленки отсутствовали даже в случае макропористого буферного слоя с диаметром пор около 1 мкм. Это объясняется как заполнением устья пор продуктами электрохимических реакций, так и “нависанием” растущей пленки над порами [2, 4]. Для выявления границ зерен был использован селективный травитель, состоящий из 18 мл 50%-ного гидроксида калия, 4.5 мл глицерина и 2.5 мл перекиси водорода [5]. Для всех образцов, за исключением случая с аморфной пленкой на поверхности ПК, пленка состояла из блоков (рис. 1) размерами 10–50 мкм и ее структура не зависела от морфологии пористого слоя.

Строение пленок было исследовано при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН1-УМ с использованием кобальтового источника с излучением 1.7889 \AA ($K_{\alpha 1}$) и 1.7928 \AA ($K_{\alpha 2}$). Типичные дифрактограммы пленок $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$, полученных на ПК без аморфной пленки, показаны на рис. 2а. В этом случае на рентгеновских дифрактограммах проявлялись только рефлексы, относящиеся к теллуриду свинца ориентации (100) и характеризующиеся большой интенсивностью. Полуширина линий не превышала аппаратной ширины, свидетельствуя о том, что области когерентного рассеяния превышают 1000 \AA . Рефлекс (600) $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$ четко разделяется на $K_{\alpha 1}$ - и

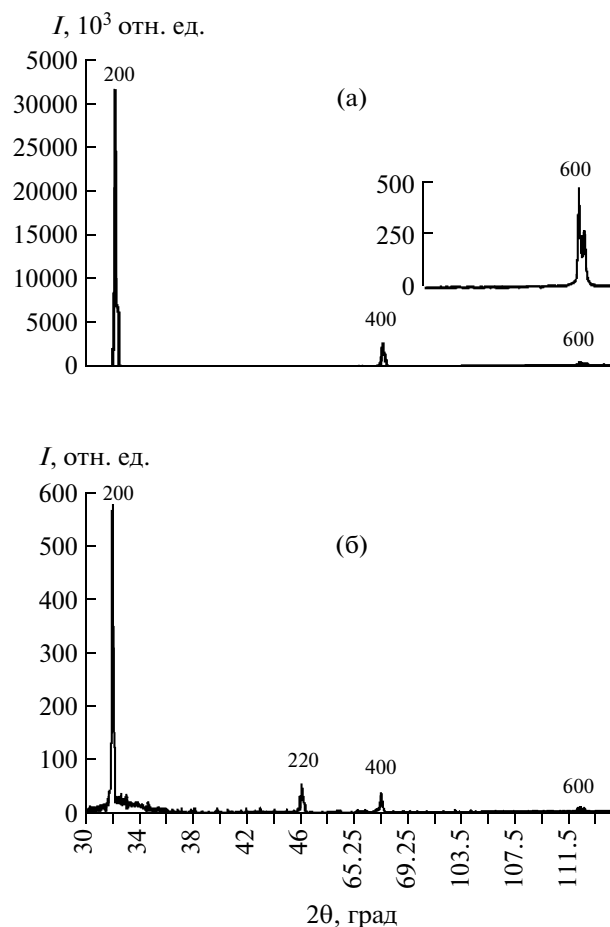


Рис. 2. Типичные рентгеновские дифрактограммы пленок $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$, полученные от образцов, выращенных на поверхности ПК без аморфизированной пленки (а) и с аморфизированной пленкой (б).

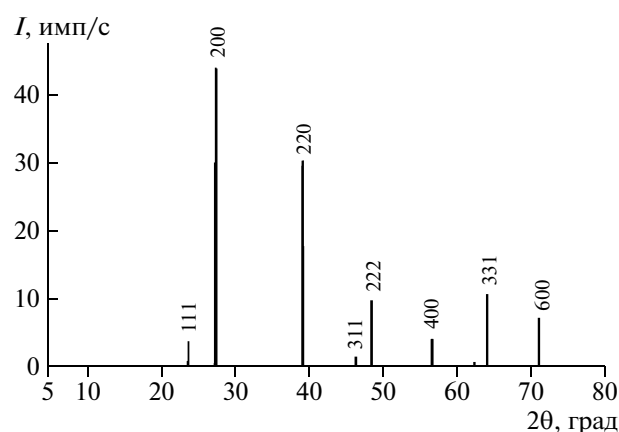


Рис. 3. Штрих-диаграмма рентгеновской дифрактограммы $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$.

$K_{\alpha 2}$ -линии (вставка, рис. 2а), показывая высокое структурное совершенство исследуемых пленок.

В том случае, когда на поверхности ПК присутствовала аморфная пленка, на рентгеновских дифрактограммах наряду с рефлексами

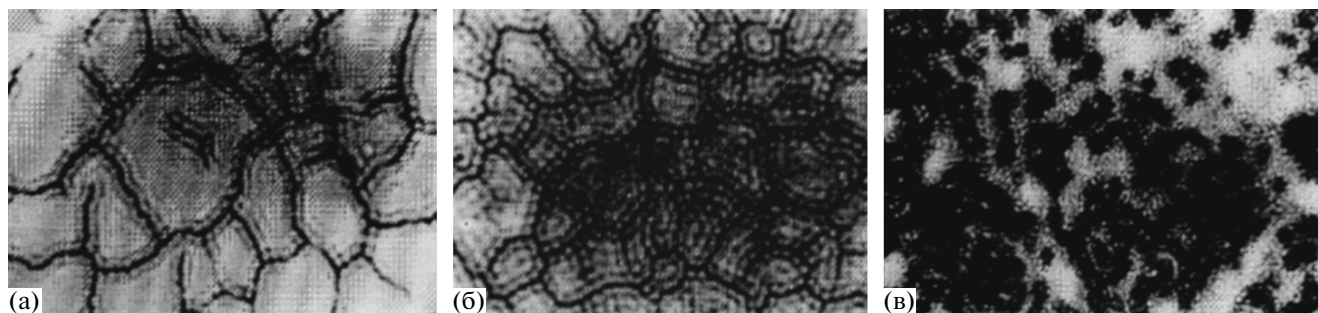


Рис. 4. Акустические изображения границ зерен в пленках $Pb_{1-x}Sm_xTe$ (а, б) и пленок, полученных на ПК с аморфизированной пленкой (в). Масштабная метка — 40 мкм.

($h00$) $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$ наблюдались рефлексы (220) $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$ и аморфное “гало”. Это свидетельствует о поликристаллическом состоянии пленок с ориентацией кристаллитов в направлении (100) и (110) вдоль линии роста (рис. 2б). Интенсивность рефлексов при этом значительно меньше, чем при отсутствии аморфной пленки.

Рост (100)-пленок $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$ на подложках с различной кристаллографической ориентацией (табл. 1) можно объяснить следующим образом. Известно, что направление (100) теллурида свинца соответствует минимуму суммарной свободной энергии и именно вдоль этого направления растут пленки при использовании неориентированных подложек [3].

Рентгенографические результаты, полученные для выращенных пленок, сравнивались с данными от синтезированного нами поликристалла $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$. Дифрактограммы данного поликристалла, снятые на автодифрактометре D8-Advance при CuK_{α} -излучении, приведены на рис. 3. Из сравнения рис. 2 и 3 следует соответствие данных диаграмм.

Структура пленок исследована также на акустическом микроскопе ELSAM в режиме формирова-

ния акустического контраста на частоте 400 МГц. Акустические изображения пленок $Pb_{1-x}Sm_xTe$ показаны на рис. 4а–4в. Для всех образцов, выращенных без аморфной пленки, наблюдалась мозаичная структура (рис. 4а, 4б), полностью повторяющая картину после селективного травления.

Таким образом, метод акустической микроскопии позволяет выявлять границы зерен. Акустическое изображение пленки $Pb_{1-x}Sm_xTe$, полученной на ПК с аморфной пленкой, содержит светлые и темные области (рис. 4в). Локальные исследования скорости рэлеевских поверхностных волн ($V(z)$) показали, что светлые области по своим механическим свойствам (рис. 5) аналогичны пленкам $Pb_{1-x}Sm_xTe$ с ориентацией (100). Учитывая поликристаллическое строение пленок, можно предположить, что темные области связаны с зернами, имеющими ориентацию (110).

Формирование (100)-аксиально текстурированных пленок $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Se$ на пористой поверхности продемонстрировано также для случая низкотемпературного роста на поверхности макропористого кремния, подвергнутой облучению высокоэнергетичными электронами с энергией 2.2 МэВ флюенсом $1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что на поверхности ПК с различной морфологией пор могут быть выращены пленки $Pb_{1-x}Sm_xX$ (где X — Se, Te) высокого структурного совершенства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imai K., Unno H. // IEEE Trans. Electron. Devices. 1984. V. ED-31. P. 297.
2. Новиков П.Л., Александров Л.Н., Двуреченский А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 67. С. 512.
3. Egerton R.F., Crocker A.J. // Surf. Sci. 1971. V. 27. P. 117.
4. Murquzov M.I., Hasanov H.A. // Semicond. Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics. 2008. V. 11. № 4. P. 156.
5. Zimin S.P., Kuznetsov V.S., Prokashnikov A.V. // Abstracts the Eleventh Intern. Conf. on Crystal Growth. The Hague, 1995. P. 330.

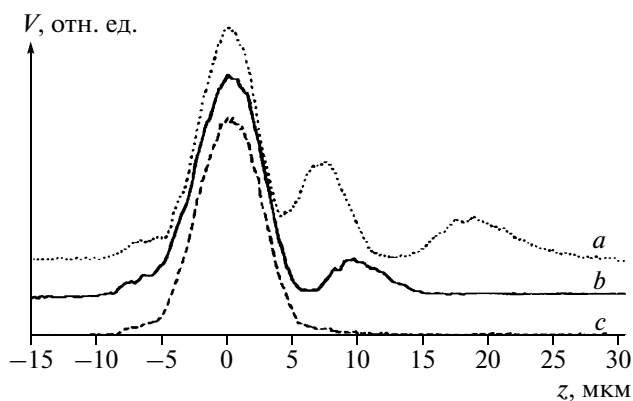


Рис. 5. Локальные $V(z)$ — кривые для (100)-пленки $Pb_{0.96}Sm_{0.04}Te$ (а), для светлой области (рис. 4в) пленки, выращенной на ПК с толстым аморфизированным слоем (б).