УДК 621.315.592

Дослідження деформаційних ефектів в епітаксійних шарах А^{IV}В^{VI} на BaF₂: вплив на зонну структуру

В.С. Яковина

Державний університет "Львівська Політехніка", вул. Бандери 12, 79013 Львів, Україна, тел. (0322) 39-86-27, yakovyna@polynet.lviv.ua

На прикладі сполук PbTe та $Pb_{0.787}Sn_{0.213}Te$ на підкладках BaF_2 обговорюється можливість визначення напружень невідповідності та відповідних змін зонної структури в багатодолинних напівпровідниках за допомогою вимірювань магнетоопору в слабкому полі. Досліджено значення напружень та їх релаксацію після багатьох термоциклів між 77 К та кімнатною температурою для епітаксійних шарів PbTe та $Pb_{0.787}Sn_{0.213}Te$ n- та ртипу на BaF_2 .

Ключові слова: епітаксійні шари, телурид свинцю, зонна структура.

Стаття поступила до редакції 24.03.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

I. Вступ

Відомо, шо одновісна деформація понижує кубічну симетрію кристалу, причому ефект суттєво залежить від напрямку деформації. В багатодолинних напівпровідниках, внаслідок того, що різні еліпсоїди по-різному орієнтовані відносно цього напрямку, зміщення екстремумів в деформованому кристалі в загальному не країв зон однакове. Зміна положення відносно одне одного викликає перерозподіл носіїв між екстремумами, і вклади еліпсоїдів в електропровідність виявляються різними. При цьому, залежності віл В типу деформації (розтяг стиск), ЧИ напівпровідник ста€ однодолинним чи двохдолинним відповідно [1, 2].

Серед великої кількості методів визначення напружень в епітаксійних шарах (різного типу методи рентгеноструктурного аналізу; метод комбінаційного розсіювання; метод осциляцій Шубнікова – де Гааза) для багатодолинних напівпровідників слід виділити вивчення явищ переносу, а саме – орієнтаційних залежностей магнетоопору. Цей метод був запропонований Олгаєром і був використаний ним для визначення напружень в епітаксійних шарах п-PbTe/BaF₂ [3-6].

В даній роботі цей метод застосовано для вивчення напружень в n- та p- Pb₁₋ _XSn_XTe/BaF₂, в тому числі захищених шаром BaF₂ та анодним оксидом.

II. Методика експерименту

Вимірювання проводились В трьох стандартних конфігураціях: A. B. С (поздовжня, повністю поперечна та поздовжньо-поперечна відповідно), які відрізняються взаємною орієнтацією напрямків струму та магнітного поля. Зовнішній обертання вигляд площини магнітного поля відносно площини зразка та кутів відліку напрямку поля та струму для всіх трьох конфігурацій зображено на рис. 1 Точність вимірювання кута повороту становить ±2.5°.



Рис 1. Конфігурації, що використовувались для вимірювання магнетоопору: (a) – поздовжня, (б) – повністю поперечна, (в) – поздовжньо-поперечна.

В даній роботі дослідження проводились на зразках РbTe та Pb_{0.213}Sn_{0.787}Te n- та pтипу, орієнтації (111), товщиною від 1.9 до 3.33 мкм, стандартної 6-зондової Холлівської конфігурації, отриманих випаровування методом миттєвого на свіжосколотих підкладках BaF₂. i3 Використовувались також зразки захисним шаром BaF₂ та покриті плівкою анодного окислу. На отримані зразки методом плазмового напилення було нанесено золоті контактні плошалки.

III. Магнетоопір у випадку порушення кубічної симетрії

В даному випадку припускаємо, що напруження призводить до утворення

однорідного тригонального спотворення, з тригональною віссю, нормальною ДО плівки Ha площини [3-6]. кристалографічному рівні. вісім € коефіцієнтів незалежних магнетоопору стосовно до тригональної симетрії. Але, завдяки обмеженню напрямків струму тими, що лежать в площині (111), виміряти можна тільки чотири.

Чотирикоефіцієнтне узагальнення магнетоопору в трьох експериментальних конфігураціях A, B i C наступне [3]:

$$M_{\phi}^{\theta_{A}} = b + \frac{1}{2} \cdot c + \frac{1}{3} \cdot d + \left(\frac{1}{2} \cdot c + \frac{1}{6} \cdot d\right) \cdot \cos(2 \cdot \theta_{A}), \qquad (1)$$

$$M_{\phi}^{\theta_{B}} = b + \frac{1}{4} \cdot d - \frac{1}{12} \cdot d \cdot \cos(2 \cdot \theta_{B}) + \frac{1}{6} \cdot \sqrt{2} \cdot d' \cdot \cos(3 \cdot \phi) \cdot \sin(2 \cdot \theta_{B}), \qquad (2)$$

та

$$M_{\phi}^{\theta_{C}} = b + \frac{1}{2} \cdot c + \frac{5}{12} \cdot d + \left(\frac{1}{2} \cdot c + \frac{1}{12} \cdot d\right) \cdot \cos(2 \cdot \theta_{C}) + \frac{1}{6} \cdot \sqrt{2} \cdot d' \cdot \sin(3 \cdot \phi) \cdot \sin(2 \cdot \theta_{C}), \qquad (3)$$

де b, c, d, та d' – узагальнені коефіцієнти Зейтца, а ф та $\theta_{A.B.C}$ визначають напрямки струму і магнітного поля, відповідно. Ці рівняння показують, що в планарній конфігурації немає спотворення А i величина магнетоопору не залежить від ф. Спотворення виникає в конфігураціях В та С завдяки наявності членів, що містять d в кожній з цих конфігурацій. Існує залежність від φ з періодом в 120°, але не для одного й того ж значення ф в обох конфігураціях. Отже не існує такого напрямку струму, який би не дозволяв визначити всі чотири коефіцієнти магнетоопору в планарній конфігурації А і в одній з інших двох.

Чотири узагальнені коефіцієнти магнетоопору було визначено так, що для кубічної симетрії d'=d і b, c, та dвідповідають їх оригінальним визначенням в випадку. Р-ня даному (1)-(3)також передбачають третій клас кристалографічної симетрії – гексагональну; в цьому випадку d=0 без жодних напружень на d чи інші коефіцієнти. Слід зауважити, шо напружений кубічний кристал не може стати кристалографічно гексагональним, але індуковане напруженнями спрощення

зонної структури може приводити до електронно гексагонального транспортного оточення [3]. Також зауважимо, що спотворення щезає в гексагональному випадку (для всіх φ), але не для випадку кубічної симетрії.

Щоб отримати подальшу інформацію з чотирьох коефіцієнтів магнетоопору необхідно перейти з кристалографічного на електронний рівень. Так, для випадку простої тригональної моделі необхідно лише один додатковий параметр: фактор переносу носіїв

$$F = \frac{n_1}{n_3},\tag{4}$$

де n_1 та n_3 - концентрація носіїв в долині, нормальній до площини плівки, і в *кожній* з інших трьох. Вирази, що пов'язують *b*, *c*, *d* і *d'* з цією простою моделлю з трьома параметрами (F-K-G) наступні [3]:

$$b = 2 \cdot X - Y, \tag{5}$$

$$c = X - 2 \cdot Y + Z, \tag{6}$$

$$d = -6 \cdot X + 6 \cdot Y, \tag{7}$$

$$d' = 2 \cdot Z \,, \tag{8}$$

де

$$\begin{split} X &= \frac{3 \cdot G \cdot \left[\frac{28}{27} \cdot (K-1)^2 + (F+3) \cdot K\right] \cdot \left[(3 \cdot F+5) \cdot K+4\right]}{K \cdot \left[(3 \cdot F+1) \cdot K+8\right]^2} - \frac{\left[4 \cdot K + (3 \cdot F+5)\right]^2 \cdot \left[(3 \cdot F+5) \cdot K+4\right]}{\left[(3 \cdot F+1) \cdot K+8\right]^2 \cdot \left[8 \cdot K + (3 \cdot F+1)\right]} \\ Y &= \frac{3 \cdot G \cdot \left[\frac{32}{27} \cdot (K-1)^2 + (F-1) \cdot K^2 + 4 \cdot K\right] \cdot \left[(3 \cdot F+5) \cdot K+4\right]}{K \cdot \left[(3 \cdot F+1) \cdot K+8\right]^2} - 1, \\ X &= \frac{G \cdot \left[\frac{4}{3} \cdot (K-1)^2\right] \cdot \left[(3 \cdot F+5) \cdot K+4\right]}{K \cdot \left[(3 \cdot F+1) \cdot K+8\right]^2}. \end{split}$$

Для даного випадку існує проста і компактна умова симетрії, що пов'язує чотири коефіцієнти магнетоопору, а саме:

$$b + c = \frac{1}{2} \cdot (d' - d)$$
. (9)

Що вироджується, як це і повинно бути, у випадку кубічної симетрії на b+c=0 при d'=d. При дуже малих напруженнях в зразку обидві частини р-ня (9) стають дуже малими. Більш доцільним для перевірки

відповідності застосування F-K-G моделі є використання параметру симетрії *у*, що визначається як

$$y = \frac{(b+c)}{(d'-d)}$$
. (10)

Цей параметр дорівнює 1/2 коли модель має добру відповідність.

F-K-G модель передбачає, що обидві сторони р-ня (9) стають від'ємними (d' < d) коли F>1. Такий перенос носіїв в одну долину, нормальну до площини плівки відповідає тригональному спотворенню типу антивісмуту, тобто розтягу плівки в її площині [3,6].

IV. Обговорення результатів

Основні результати наведено в таблицях 1 та 2. В цій же таблиці наведені результати роботи [3] по дослідженню епітаксійних шарів n-PbTe/BaF₂. Так як в нашій роботі використовувалась модель, розроблена цим автором, то в першу чергу порівняємо його результати з результатами зразка, який найбільше близький по параметрам до зразків, що використовувались в роботі [3]. Таким зразком є ПТ-314.

На рис. 2 зображено типову польову, а на рис. 3 – кутову залежність магнетоопору. Як

Таблиця 1

Електрофіян іні параметри досліджуваних зразків								
Зразок	Тип	Товщина, мкм	Т, К	n, cm ⁻³	μ , см ² /В·с	σ ,Om ⁻¹ ·cm ⁻¹		
$P22^*$	n	4.3	300	$9.6 \cdot 10^{16}$	1190	18.3		
ПТ-314	n	2.5	300	$7.6 \cdot 10^{16}$	1141	13.9		
ПСТ-631	n	1.9	300	$3.8 \cdot 10^{17}$	837	50.4		
ПСТ-631	n	1.9	77	$2 \cdot 10^{17}$	8633	277.3		
ПСТ-631	n	1.9	300	$3.8 \cdot 10^{17}$	834	50.3		
$+BaF_2$								
ПСТ-631 +BaF ₂	n	1.9	77	$2 \cdot 10^{17}$	8629	265.6		
ПСТ- 10612	р	3.33	300	$4.9 \cdot 10^{17}$	751	59.1		
ПСТ- 10612	р	3.33	77	$4.3 \cdot 10^{17}$	12570	858.2		
ПСТ- 10612	р	3.33	300**	$5.1 \cdot 10^{17}$	732	59.3		

Електрофізичні параметри досліджуваних зразків

* - зразок з роботи [3]

** - дослід після одного циклу між 300 і 77 К

Таблиця 2

Основні па	раметри,	які ха	арактер	изують	виміряні	зразки	в рамках
	чотирьо	хкоеф	ріцієнті	ної та F-	-К-С мод	елей	

Зразок	Т, К	μ _H ·B/c	d'/d	у	F	K	G	ΔE_{C} ,	$\epsilon_{11} \cdot 10^3$	E*, %
								меВ		
P22**	300	0.09	0.592	0.65	1.24	5.29	1.18	5.59	0.73	5.5
ПТ-314	300	0.159	0.195	0.456	3.054	9.286	1.207	28.9	3.76	0.8
ПСТ-631	300	0.126	0.127	0.492	3.923	4.703	1.299	35.3	4.6	0.5
ПСТ-631	77	0.129	0.005	0.496	53.906	7.535	1.462	37.18	4.8	0.3
ПСТ-631+BaF ₂	300	0.084	0.042	0.435	7.209	3.282	1.375	51.1	6.7	0.8
ПСТ-631+ВаF2	77	0.124	0.044	0.504	11.068	15.422	1.387	24.25	3.2	0.4
ПСТ-10612	300	0.075	0.188	0.496	3.014	5.263	1.248	28.5	3.7	1.7
ПСТ-10612	300***	0.073	0.164	0.5	3.117	4.042	1.291	29.4	3.8	0.8

* - середньоквадратична похибка

** - зразок з роботи [3]

*** - дослід після одного циклу між 300 і 77 К

видно з рис. 2 в слабких магнітних полях магнетоопір квадратично залежить від величини поля, а в сильних прямує до насичення, але не досягає його через вплив мікронеоднорідностей, що добре узгоджується з теорією. видно, що відношення *d'/d* в зразку P22 значно ближче до одиниці, ніж в ПТ-314, що свідчить про меншу величину спотворення гратки внаслідок напружень. Цей висновок добре підтверджується результатами F-K-G моделі, де значення параметру F для зразка ПТ-314 суттєво більше ніж для P22 (3.054

Як видно з табл. 1 рухливості цих зразків



Рис. 2. Типова польова залежність магнетоопору, ПСТ-10612, Т=77 К.

при 300 К досить близькі. Концентрація носіїв і, відповідно, питома провідність в зразку Р22 більша ніж в нашому. Суттєвим є те, що відрізняються товщини зразків (2.5 та 4.3 мкм) і метод їх виготовлення. Зразок Р22 був виготовлений методом "гарячої стінки", а ПТ-314 — методом миттєвого випаровування.

Якісний вигляд орієнтаційних залежностей для наших зразків та зразків з роботи [3] в цілому збігається. Відмінністю є дещо більше значення коефіцієнтів магнетоопору M_{ϕ}^{θ} для зразка ПТ-314, порівняно з Р22. Ми вважаємо, що це може бути пов'язано з геометричними ефектами, меншою товщиною зразка і відмінністю в технології отримання зразків.

Якщо порівнювати параметри чотирьохкоефіцієнтної моделі, то зразу

проти 1.24), що відповідає сильнішому міждолинному зсуву зон і більшому переносу носіїв у виділену <111> долину. Дещо незрозуміла різниця параметрів К (9.286 і 5.29) для двох зразків, але параметри G майже точно відповідають один одному (1.207 та 1.18), що свідчить про однакові процеси розсіювання (що й слід було очікувати для зразків одного типу при однаковій температурі).

Найбільш цікавим є порівняння величин міждолинного зсуву енергії ΔE_c та одної з двох рівних компонент внутріплощинних напружень ε_{11} . ΔE_c і ε_{11} визначались з наступних співвідношень:

$$\Delta E_{\rm C} = E_{\rm C}({\rm L}) - E_{\rm C}({\rm T}), \qquad (11)$$

де індекс Т відноситься до долини, що зміщується, а L до інших трьох відповідно. Значення енергії краю зони E_c отримувались

з рівняння:

$$n_{1,3} = 4 \cdot \pi \cdot \left(2 \cdot m_t^{2/3} \cdot m_l^{1/3} \cdot k \cdot T / h^2\right)^{\frac{3}{2}} \cdot F_{1/2} \left[E_F(T,L) / k \cdot T\right],$$
(12)

де m_t і m_l — поперечна і поздовжня ефективні маси, $F_{1/2}$ — інтеграл Фермі половинного індексу.

Значення компоненти напружень ϵ_{11} отримували із співвідношення:

$$\Delta E_c = 1.85 \cdot \Xi_u \cdot \varepsilon_{11}, \tag{13}$$

де Ξ_u – константа деформаційного потенціалу Херрінга-Фогта.

в зразку ПТ-314 ми пов'язуємо в першу чергу з відмінністю товщини цього зразка і Р22 (2.5 проти 4.3 мкм). В роботі [7] розглядались залежності параметру гратки і напружень в плівках PbTe/BaF₂ від товщини, виміряні магнітооптичним методом і методом рентгеноструктурного аналізу. За даними [7] значення напружень



Рис. 3. Типова кутова залежність магнетоопору, ПТ-314, Т=300 К, В=1.4 Тл.

Як видно з таблиці 2 ці значення для двох зразків відрізняються майже на порядок і напруження в зразку ПТ-314 є суттєво більшими, що підтверджується наведеними вище висновками, зробленими з аналізу значень величин d'/d та F. Можливо з цим же пов'язана відмінність у параметрах К для обох зразків.

Пояснення більшого значення напружень

залежності від товщини плівки **E**11 В коливались в межах від 3 до 10.10⁻⁴. Останнє значення є одного порядку зі значенням, даній роботі – отриманим в 37.10^{-4} Остаточну невелику відмінність ΜИ пов'язуємо в першу чергу з відмінністю технологій виготовлення (адже при методі миттєвого випаровування, на відміну від методу "гарячої стінки" яким вирощувались зразки в роботах [3] та [7], ріст відбувається швидше і в більш нерівноважних умовах, спричиняє появу додаткових шо i напружень В плівці, шо також підтверджується результатами роботи [8]) і з розбіжністю В літературних джерелах деформаційного значення потенціалу Херінга-Фогта для РbTe, за допомогою якого ми отримували величину напружень з міждолинного зсуву енергії. Значення цього потенціалу взято з роботи [3] і складає 4.15 еВ, хоча в цій же роботі є дані про експериментальні значення цієї величини порядку 9.3 еВ.

Трохи складнішими для інтерпретації є результати для PbSnTe. Адже в потрійних твердих розчинах величина магнетоопору розсіювання більша внаслідок на невпорядкованостях структури. А модель роботи [3] взагалі кажучи не враховує цих особливостей. Тому ми вважаємо, що потрібне певне вдосконалення даної зонної F-K-G моделі з врахуванням зазначених факторів. Але і в рамках використаної моделі видно, що в шарах n-PbSnTe при кімнатній температурі напруження є трохи більшими, ніж в n-PbTe (ϵ_{11} =46·10⁻⁴), а решта параметрів в цілому подібні до параметрів бінарного розчину (за винятком коефіцієнту анізотропії К, значення якого зменшується, що добре узгоджується 3 зонною структурою PbSnTe де iз до безщілинного наближенням стану анізотропія зон зменшується). Ще більш складна ситуація у випадку p-PbSnTe адже модель в роботі [3] розроблялась для матеріалів n-типу, і вона не може повністю бути застосована до матеріалу р-типу тому що по-перше симетрія зон в деформованому матеріалі р-типу є іншою, крім того, як показано у [9] ∆Е_с≠∆Е_v. Тому ми не можемо певністю аналізувати адекватність З отриманих результатів для матеріалу р-типу, але вважаємо, що значення $\Delta E_c \varepsilon$ коректним, а згідно [9] ∆Е_с≈3·∆Е_v. Саме тому в матеріалах даного типу більш складний вигляд орієнтаційних залежностей при азотних температурах. В цілому ж для зразка р-типу всі параметри близькі до параметрів зразка п-типу.

Дослідження орієнтаційних залежностей

після одного температурного циклу між кімнатною і азотною температурами показали, що напруження в цьому зразку дещо зросли (з 37 до 38·10⁻⁴). Це пов'язано з тим, що при охолодженні до 77К пружні напруження в епітаксійних шарах зростають, а при подальшому поверненні до кімнатної температури вони не повністю релаксують.

Були проведені також дослідження зразків, на які були напилені монокристалічні плівки ВаF₂, які можуть виконувати в приладах функцію захисного покриття. З наших результатів однозначно видно, що покриття BaF2 збільшує значення напружень В зразку (при кімнатній температурі ε_{11} =67·10⁻⁴). При охолодженні в даному зразку відбуваються сильніші зміни в величині напружень, ніж для зразка без захисного покриття.

Дослідження зразків, покритих шаром анодного окислу різної товщини показали, що даний вид пасивації поверхні не має помітного впливу на величину напружень в основному матеріалі, що добре узгоджується із склоподібною структурою анодного оксиду.

V. Висновки

основі вивчення орієнтаційних 1. Ha залежностей магнетоопору для епітаксійних шарів n- та p-Pb_{1-x}Sn_xTe (x=0.213 та x=0), вирощених методом миттєвого випаровування на підкладках BaF₂, визначені зміни зонної структури та відповідні їм напруження, які виникають різниці сталих граток внаслідок та коефіцієнтів термічного розширення шару і підкладки.

2. Встановлено, що епітаксійні шари n-PbTe, отримані методом миттєвого випаровування порівняно із зразками, отриманими методом "гарячої стінки" мають більшу величину механічних напружень, що пов'язано з більш нерівноважними умовами росту шарів у цьому методі.

3. Показано, що для кількісного опису напружень, які виникають у шарах твердого розчину необхідне певне вдосконалення антивісмутової моделі зонної структури, яка

добре описує деформаційні ефекти в n-PbTe. 4. Показано, що дана методика ефективно фіксує зміни напружень в епітаксійних шарах внаслідок нанесення пасивуючого покриття у вигляді тонких монокристалічних плівок BaF₂. 5. Встановлено, що пасивація поверхні твердих розчинів $Pb_{1-X}Sn_XTe$ (x=0.213 та x=0) анодним оксидом, на відміну від захисту шаром BaF_2 , практично не вносить змін в стан деформації матеріалу.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, (1968).
- [2] А.Ф. Кравченко, В.В. Митин, Э.М. Скок. Явления переноса в полупроводниковых пленках. Новосибирск: Наука, (1979).
- [3] R.S. Allgaier. Weak-field magnetoresistance and substrate-induced strain in (111)-oriented PbTe films // Phys. Rev. B, **31(6)**, pp. 3822-3845 (1985).
- [4] R.S. Allgaier, J.B. Restorff, and Bland Houston. Unified weak-field magnetoresistance phenomenology for (111)-oriented thin films and surface layers with cubic, trigonal, and hexagonal symmetries // *Phys. Rev. B*, **19(12)**, pp. 6155-6162 (1979).
- [5] R.S. Allgaier, J.B. Restorff, and Bland Houston. Weak- and strong-field magnetoresistance in (111)oriented n-type PbTe epitaxial films between 1.8 and 300 K // J. Appl. Phys. 53(4), pp. 3110-3116 (1982).
- [6] J.B. Restorff, R.S. Allgaier, and Bland Houston. Thermal cycling-induced changes in the electrical transport properties of (111) epitaxial, n-type PbTe films // J. Appl. Phys. 52(10), pp. 6185-6189 (1981).
- [7] E.J. Fantner, B. Ortner, W. Ruhs, A. Lopez-Otero. Misfit strain in epitaxial IV-VI semiconductor films// Lect. Notes. Phys. 152, pp. 59-63 (1982).
- [8] Фреїк Д.М., Шепетюк В.А., Добровольська Г.М., Ліщинський І.М., Кирста С.Д., Мельник В.М. Вплив технологічних факторів вирощування на властивості тонких плівок РbTе та фотоелементів на їх основі // Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка, **31**.- сс. 173-179 (1996).
- [9] Д.В. Шамшур, Р.В. Парфеньев, Д.В. Машовец, А.В. Матвеенко, В.В. Косарев, К.И. Гейман. Зонная структура гетероэпитаксиальных слоев PbTe n- и р-типа // Физика и техника полупроводников, 16(7), сс. 1249-1255 (1982).

Investigation of deformation effects in IV-VI on BaF₂ epitaxial layers: influence on band structure

V.S. Yakovyna

State University "Lvivska Polytehnika", 79005, Lviv, Bandera str., 12 yakovyna@polynet.lviv.ua

On the example of the PbTe and $Pb_{0.787}Sn_{0.213}Te$ on BaF_2 the possibility of using the weak magnetic field resistance technique for the evaluation of mismatch-thermally induced strains and corresponding changes of band structure in multivalley semiconductors is discussed. Strain value and strain relaxation dynamics after many temperature cycles between room temperature and 77K have been investigated for n- and p- PbTe and PbSnTe epitaxial layers on BaF_2 substrates.