

О ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДОВ КАДМИЯ И РТУТИ

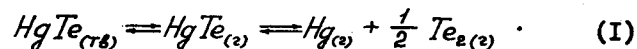
Ю.Е.Марончук, Е.А.Криворотов, А.П.Шерстяков

Пленки теллуридов кадмия и ртути представляют большой интерес для микроэлектроники. Имеются сведения о получении в слоях теллурида кадмия фотоэдс, достигающей нескольких тысяч вольт [1,2]. Пленки теллурида ртути обладают большой подвижностью электронов $\mu_n \sim 10^4 \text{ см}^2/\text{В.сек}$, поэтому уже в настоящее время они находят практическое применение в качестве датчиков. эдс Холла [3]. Однако приготовление таких пленок теллуридов кадмия и ртути с нужными характеристиками представляет большую сложность, так как механизм их образования изучен недостаточно.

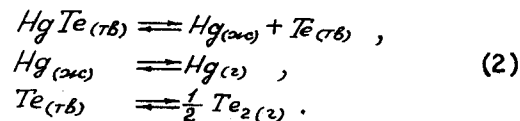
В данной работе рассматриваются процессы выращивания монокристаллических слоев теллуридов кадмия и ртути, влияние состава пара, температуры и параметров подложки на структуру образующихся пленок. Рисунки даны в Приложении.

1. О ДИССОЦИИАЦИИ ТЕЛЛУРИДА РТУТИ

При нагревании теллурида ртути в замкнутом объеме между твердым теллуридом ртути и ртутью, теллуром и $HgTe$ в газовой фазе устанавливается равновесие [4]



Считая, что в газовой фазе присутствуют только атомы Hg , молекулы Te_2 и $HgTe$, эту реакцию можно представить в виде ряда реакций:



Исходя из термодинамических данных [5], [6], свободные энергии реакций (2) определяются соответственно

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= 1500 , \\ \Delta G_2 &= 15020 - 23,3 T , \\ \Delta G_3 &= 20500 - 20,15 T . \end{aligned} \quad (3)$$

Свободная энергия суммарной реакции (1)

$$\Delta G_{HgTe} = 37020 - 43,45 T . \quad (4)$$

Приняв активность $HgTe$ равной единице, а активности газообразных компонент равными давлению паров этих компонент, можно получить для константы равновесия выражение

$$K_{HgTe} = P_{Hg} \cdot P_{Te_2}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Исходя из (4),

$$\lg K_{HgTe} = -8130 \frac{1}{T} + 9,47 . \quad (6)$$

При определенной температуре общее давление паров над теллу-

ридом ртути $P = P_{Hg} + P_{Te_2} + P_{HgTe}$ может изменяться при изменении давления одной из компонент и достигать минимального значения P_{min} при определенном значении P_{Hg} (или P_{Te_2}). P_{min} - минимальное давление паров над теллуридом ртути, то есть давление, устанавливающееся при испарении $HgTe$ в большой объем.

Для $P = P_{min}$ соблюдается соотношение

$$\frac{\partial P}{\partial P_{Hg}} = \frac{\partial P}{\partial P_{Te_2}} = 0 \quad (7)$$

Сравнивая (5) и (7), можно получить

$$P_{Hg} = 2 P_{Te_2} = 2^{\frac{1}{2}} K_{HgTe}^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

Соотношение (8) представляет условие стехиометрии пара над $HgTe$. Из равенств (5) и (8) можно рассчитать зависимость $P_{Hg} = 2 P_{Te_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Эта зависимость показана на рис. 1 пунктиром (кривая 4). Кривая 5 выражает зависимость давления паров теллура над чистым теллуром от температуры. Очевидно, что давление паров теллура P_{Te_2} над теллуридом ртути не может быть больше давления паров теллура P_{Te_2} над чистым теллуром. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что равенство $P_{Hg} = 2 P_{Te_2}$ не выполняется и пар над теллуридом ртути не стехиометричен ($P_{Hg} > P_{Te_2}$).

Приняв давление P_{Te_2} над теллуридом ртути равным P'_{Te_2} над чистым теллуром, можно определить соответствующее давление пара ртути. Зависимость давления паров ртути от температуры в этом случае представлена на рис. 1 (кривая 3).

Родот [4], исследуя электрические свойства кристаллов $HgTe$ в зависимости от температуры их отжига при различных давлениях паров ртути, показал, что при $P_{Hg} < P_0$ кристаллы обладают проводимостью p -типа, при $P_{Hg} > P_0$ n -типа (P_0 - равновесное давление паров ртути над $HgTe$). Зависимость P_0 от обратной температуры по данным работы [4] приведена на рис. 1 (кривая 2).

Как видно из рисунка, кривые 3 и 2 хорошо согласуются. Таким образом, приведенные выше термодинамические расчеты подтверждаются работой [4] и показывают, что монокристаллы теллурида ртути при нагревании диссоциируют, давления паров ртути и теллура при диссоциации существенно отличаются друг от

друга.

При возгонке монокристаллов теллурида ртути в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) на свежие сколы (100) $NaCl$, KCl , KBr и аморфные подложки из стекла и кварца нами экспериментально наблюдалась диссоциация теллурида ртути.

Как показывают электронографические исследования, при получении ряда пленок из одной навески $HgTe$ ($T_{исп.} = 400^\circ C$) последующие слои все более обогащаются теллуром. На рис. 2 показаны электронограммы пленок $HgTe$, полученных на сколы KBr первой возгонкой (рис. 2а) и после возгонки ($T_{исп.} = 350^\circ C$) навески порошка $HgTe$, отожженного предварительно в вакууме при $T = 300^\circ C$ в течение часа (рис. 2б). На электронограмме (рис. 2, а) наблюдаются рефлексы от теллурида ртути с параметрами решетки $a = 6,43 \text{ \AA}$. На электронограмме (рис. 2, б) в основном имеются рефлексы от ориентированного теллура. Причем плоскость (0001) Te параллельна (100) KBr , а ось C теллура совпадает с гранями куба решетки KBr .

2. БЫРАЧИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА РТУТИ

Электрические свойства тонких пленок теллурида ртути в сильной степени зависят от температур испарителя и подложки, скорости роста пленки, температуры отжига и т.п. [3, 7]. Слои, получаемые бурной возгонкой теллурида ртути ($T_{исп.} = 400-500^\circ C$) на нагретые подложки ($T_{подл.} = 80-90^\circ C$), обладают проводимостью n -типа, подвижностью электронов до $(6-8) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ и концентрацией $n = (2 + 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [3, 7]. Концентрация и подвижность резко зависят от толщины слоя [7]. Пленки, получаемые при медленном ($\sim 5 \text{ \AA}/\text{сек}$) испарении $HgTe$ (или возгонкой предварительно отожженной в вакууме навески), обычно имеют проводимость p -типа, подвижность носителей заряда $50-10 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$ и концентрацию 10^{18} см^{-3} .

Подвижность и концентрация носителей заряда в этом случае слабо зависят от толщины слоя.

Электронографические исследования показали, что структура слоев n - и p -типа сильно различается.

Ориентированный рост пленок $HgTe$ на свежих сколах галогенов также зависит от парциального давления паров ртути, выделяющейся при диссоциации. При бурной возгонке теллурида

ртути (нагревании тигля до $T \sim 400-500^\circ C$) образование пленок происходит при значительном преобладании паров ртути над подложкой. Так как ртуть не конденсируется на подложке при $T > 80^\circ K$ [8], то скорость роста пленок в этих условиях, по-видимому, полностью определяется скоростью поступления теллура. При этом на плоскостях (100) KBr и KCl образуются высокоориентированные и "мозаичные" монокристаллические слои теллурида ртути.

При нагревании подложки до $90^\circ C$ степень ориентации улучшается, и независимо от материала подложки (KCl , KBr) пленки ориентируются плоскостью (III) параллельно подложке.

На рис. 3, а показаны электронограммы на прохождение от пленок $HgTe$. (Пленка отделялась от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и вылавливалась на объектодержатель).

Индицирование электронограммы рис. 3, а (подробные электронографические исследования слоев $HgTe$ описаны в [9]) показывает, что помимо отражений от кубической решетки с $a = 6,429 \text{ \AA}$ систематически наблюдается 12 отдельных линейных рефлексов. Отношение радиусов кольца 12 рефлексов к рефлексам кольца (220) равно $1 : \sqrt{3}$, что свидетельствует о присутствии отражений от гексагональной фазы [10], кристаллы которой обладают структурой вюрцита с параметрами:

$$\begin{aligned} a &= \frac{a_k}{\sqrt{2}} = 4,58 \text{ \AA} , \\ c &= \frac{2a_k}{\sqrt{3}} = 7,46 \text{ \AA} . \end{aligned} \quad (6)$$

Взаимное расположение кубической и гексагональной фазы, так же как и в случае слоев теллурида кадмия [2, 12], таково, что грани (III) кубической модификации параллельны граням (0001) гексагональной фазы. При исследовании этих же слоев на отражение наблюдались электронограммы, приведенные на рис. 3, б.

Как видно из рис. 3, б, происходит двойникование кристалликов по плоскости (III) [10]. Вследствие точного соответствия параметров кубической и гексагональной модификации [12] при исследовании на отражение рефлексы от гексагональной и кубической фаз совпадают, что дает возможность индицировать электронограмму как в кубических, так и в гексагональных осях. На электронограммах присутствуют также лишние рефлексы в виде черточек, слоевых линий и др. (рис. 3, б). При исследовании пленок

на больших углах рассеивания наблюдаются Кикучи-линии и полюсы [9] .

Таким образом, выращивая пленки $HgTe$ при значительном избытке ртути, можно получить высокоориентированные и монокристаллические пленки. При этом выращиваемые слои обладают высокой подвижностью. Имеются сведения [10] о возрастании размеров кристаллических зерен и увеличении подвижности при выращивании пленок $InSb$ и $InAs$ в условиях превышающего давления паров летучей компоненты (Sb , As). Нами в подобных условиях наблюдалось образование мозаичных монокристаллических пленок $InAs$ при выращивании их на сколах $(100)KBz$. Подробные результаты будут описаны в другой работе. По-видимому, повышенное давление паров летучей компоненты будет оказывать существенное влияние на образование монокристаллических пленок других бинарных соединений.

Были проведены опыты по выращиванию пленок при малых давлениях паров ртути. Для этого навеска теллурида ртути отжигалась в высоком вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при $T = 300^\circ C$ (как показали измерения давления паров ртути вблизи подложки 10^{-7} атм).

Получаемые пленки представляют поликристаллический теллурид ртути с очень малыми кристаллическими зернами. На рис. 4, а показаны электронограммы пленки, напыленной на скол $(100)KBz$ при скорости роста $3-5 \text{ \AA/сек}$ и температуре подложки $80^\circ C$. Оценка размеров кристаллов по ширине дифракционных линий [13] дает величину $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ см. При увеличении скорости роста пленки электронограммы получались с еще более широкими дифракционными кольцами.

Длительный (порядка 2 часа) отжиг при $T \sim 100^\circ C$ приводил к возрастанию размеров кристаллических зерен (рис. 4, б). При отжиге пленок в парах ртути рост кристаллов происходил более эффективно. При отжиге пленок теллурида ртути в вакууме при $T = 200^\circ C$ кристаллы $HgTe$ "прорастали" иголочками теллура (рис. 4, в). На электронограммах появились интенсивные линии теллура. По-видимому, диссоциация в тонких пленках $HgTe$ наступает при более низких температурах, чем в кристаллах [3, 7] .

3. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

Равновесие между твердым теллуридом кадмия и газообразными Cd , Te_2 и $CdTe$ рассматривалось Нобелом [14], кото-

рый показал, что при сублимации пар имеет тот же состав, что и твердая фаза ($P_{Cd} = 2P_{Te_2}$ до $T \sim 900^\circ C$).

При возгонке кристаллов теллурида кадмия на холодные стеклянные подложки (температура порядка $20^\circ C$) не наблюдается диссоциации $CdTe$ [12], [15], [16]. Однако слои получались мелкодисперсные. При увеличении температуры подложки до $400^\circ C$ резко возрастают размеры кристаллических зерен, что подтверждается структурными и электрофизическими исследованиями [15]. Для исследования условий образования высокоориентированных и монокристаллических пленок $CdTe$ производилась возгонка кристаллов теллурида кадмия на свежие сколы монокристаллов

$NaCl$, KCl , KBz , $CdTe$, $HgTe$.

Температура подложки при этом поддерживалась в пределах $350 - 400^\circ C$. Оказалось, что, как и в работе [2], при напылении $CdTe$ на сколы $(100)KCl$ и KBz пленки ориентировались плоскостью (100) параллельно подложке (рис. 5, а). При напылении на $(100)NaCl$ наблюдалась ориентация кристаллов пленки плоскостью (III) параллельно подложке (рис. 5, б).

Индицирование электронограмм (рис. 5, а и б) показывает, что в слоях теллурида кадмия присутствуют как кубическая, так и гексагональная фазы, чередующиеся по плоскости октаэдра. Количество гексагональной фазы уменьшается при уменьшении температуры подложки. Стереоскопические исследования пленок на электронно-оптической установке $EF-4$ (Народное предприятие Цейсс, г. Йена) показали, что микрокристаллики ограничены плоскостью (100) . В случае эпитаксии когда плоскость (100) $CdTe$ параллельна плоскости $(100)KBz$ при электронной микроскопии наблюдаются кубические формы роста, то есть плоскости (100) являются медленно растущими. Если принять во внимание, что при высоких температурах подложки равновесные давления паров компонент различны, то большие скорости роста грани (III) по сравнению с гранями (100) можно объяснить на основе представлений о плотности валентных связей по различным кристаллографическим направлениям. Можно показать, что в случае стехиометрического пара энергетически выгоден рост в направлении (100) , а для нестехиометрического пара - в направлении (III) [17].

Представление о том, что быстрорастущей гранью в наших опытах являлась плоскость (III) , подтверждается образованием

в основном пирамидальных форм роста в случае эпитаксии, когда плоскость (III) $CoTe$ параллельна плоскости (100) $NiCl_2$.

4. В Ы В О Д Ы

Приведенные выше исследования показывают, что монокристаллы теллурида ртути при нагревании в вакууме диссоциируют. Большое влияние на электрофизические свойства и структуру пленок оказывает состав пара вблизи подложки и ее ориентирующее действие.

В тонких пленках теллурида ртути присутствует как кубическая ($\alpha = 6,429 \text{ \AA}$), так и гексагональная фазы ($\alpha_2 = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 7,46 \text{ \AA}$), не наблюдаемые на кристаллах [18].

Появление гексагональной фазы в пленках $CoTe$ и $HgTe$ можно, по-видимому, объяснить влиянием состава пара на структуру выращиваемых слоев, что является целью специального исследования.

Авторы выражают благодарность К.И.Авдиенко и З.Ш.Овсюк за помощь в электронографическом исследовании пленок теллурида ртути.

Поступила в редакцию

И-т физики полупроводников СО АН СССР

8.X.1964 г.

Л и т е р а т у р а

1. Pensak L. Phys. Rev. 109, N2, 601, 1958.

2. Новик Ф.Т. ФТТ 4, II, 3334, 1962;
ФТТ 5, II, 3143, 1963.

3. Елпатьевская О.Д. ЖТФ, 26, II, 2432, 1956;
ЖТФ, 28, I2, 2669, 1958;
ЖТФ, 28, I2, 2676, 1958.

4. Rodat H.c.r.Acad.sci 256,N26,5535,1963.
c.r.Acad.sci 254,852,1962.
J.Phys. and Chem.Solids 25,85 1962.

5. D.R. Stul,G.C. Sinke Thermodynamic Properties.v1,
Washington,1952.

6. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties.
v. 1, Washington, 1952.

7. М.В.Кот, Д.Е.Марончук, Труды по физике полупроводников.

Кишиневский Госуниверситет в I, 77, 1962 г.

8. П.Холлэнд. Нанесение тонких пленок в вакууме. Перевод с английского Н.В.Васильченко, Издательство М-Д Госэнергиздат, 1963 г. стр. 253.

9. Авдиенко К.И., Дворянкин В.Б., Марончук Д.Е., Шерстяков А.П., Кристаллография (в печати).

10. Gunter K.G. Frelle, Zs.f. Naturforsch. 162, N3, 279, 1961

11. М.В.Кот, В.А.Касьян, Д.Е.Марончук, В.М.Мшенский, А.В.Симанкович. Поверхностные свойства и контактные явления в полупроводниках. Изд. Томского университета, 1964 г. стр. 432. (Труды I Межвузовской конференции по поверхностным и контактным явлениям в полупроводниках. г.Томск, 1962г.)

12. С.А.Семилетов. Труды института кристаллографии в. II, I2I, 1955; Кристаллография, I, в. 3 306: 1956. ФТТ, 4,5 I24I, 1962.

13. Пинскер З.Г. Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1949.

14. Nobel D.J. Philips Res. Repts, 14, 4, 430, 357, 1959

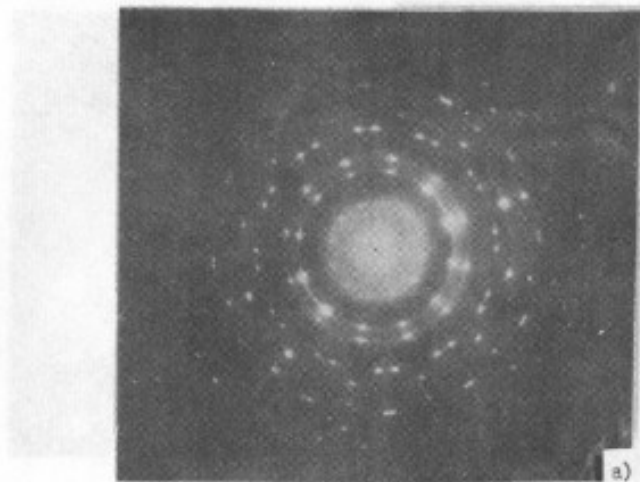
15. М.В.Кот, Д.Е.Марончук Уч. зап. Кишиневского Госуниверситета, 49, 78. 1961.

16. Корнеева И.В., Беляев А.В., Новоселова А.В. - ЖНХ, 5, вып. I, 3, 1960.

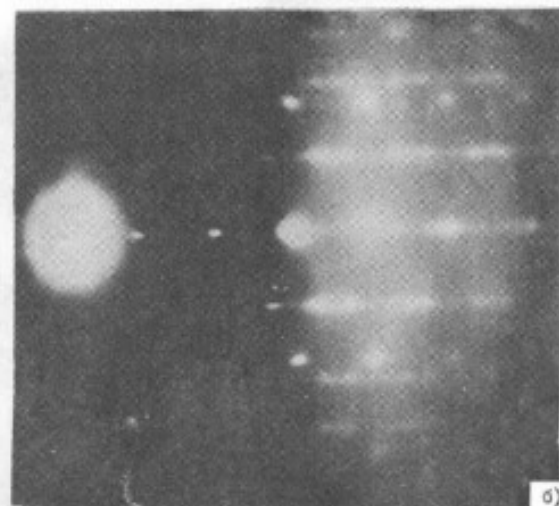
17. Бакли Г. Рост кристаллов. Перевед. с английского. Изд. иностранной литературы, 1954.

18. Андерко К. Хансен М. Структура двойных сплавов. Перевод с английского. Металлургиздат, 1962.

ПРИЛОЖЕНИЕ

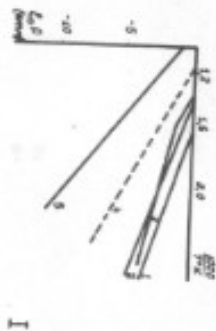


а)

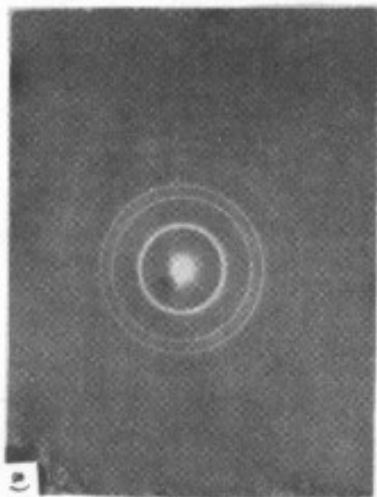


б)

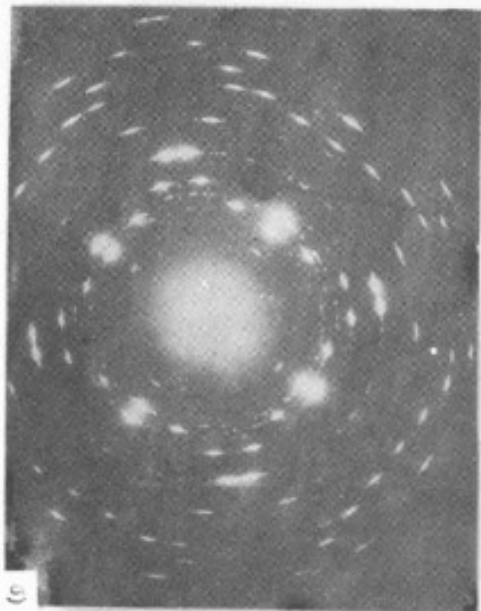
Рис. 3. Электронограммы пленок $HgTe$: а) на прохождение, б) на отражение.



I



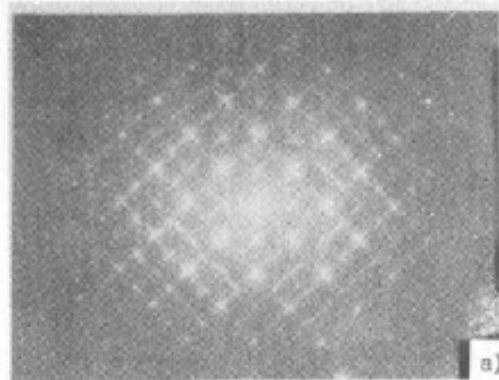
а)



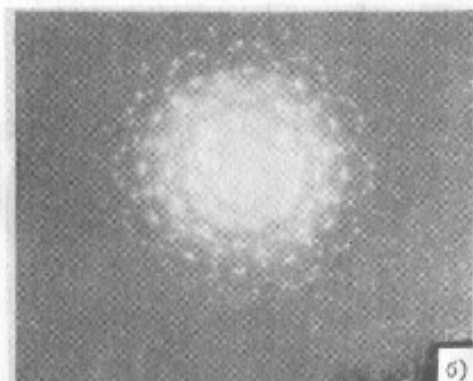
б)

Рис. 1. Зависимость давления паров Hg и Te от температуры: 1 - паров Hg над $HgTe$; 2 - паров Te , соответствующих под-
ной диссоциации $HgTe$; 3 - равновесного давления паров
над $HgTe$; 4 - стехиометрического давления паров
ртути; 5 - паров Te над Te .

Рис. 2. Электронограммы пленок, полученных напылением $HgTe$ на склоне KBr : а) $HgTe$, б) Te .

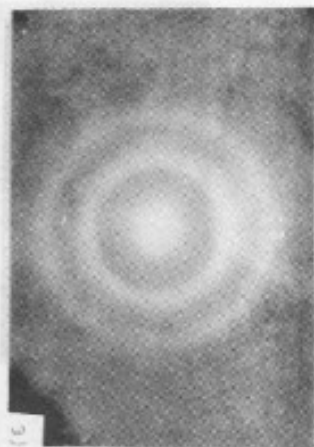


а)

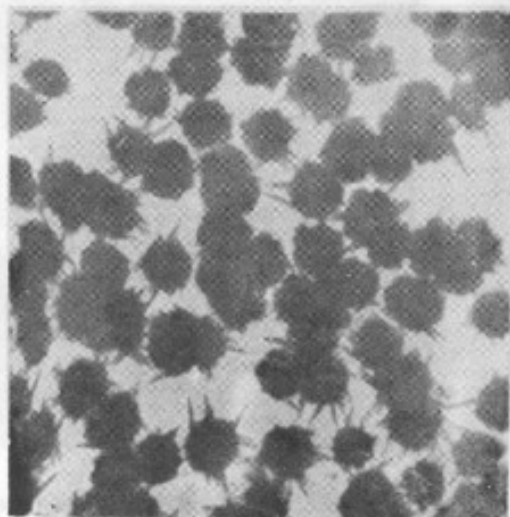
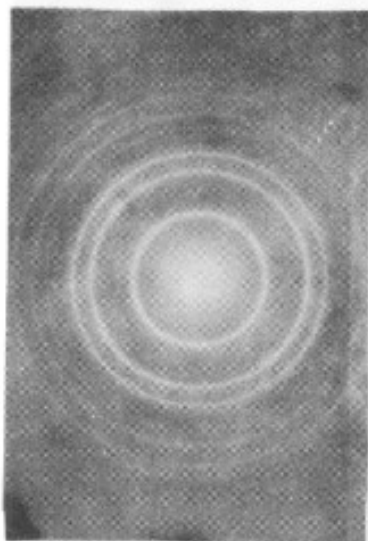


б)

Рис. 5. Электронограммы пленок $CdTe$, выращенных на плоскость (100): а) KBr , б) $NaCl$.



3)



в)

Рис. 4. а, б) Электронограммы пленки $HgTe$, выращенной на плоскость (100) KBr .
в) Микрофотография пленки $HgTe$ после отжига при $T=100^\circ C$.
г, д) Макрофотографии пленки $HgTe$ после отжига в вакууме.