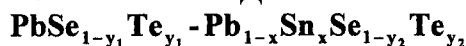


НАПРЯЖЕНИЯ В ИЗОПЕРИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ



**Л.П. БЫЧКОВА, Г.Г. ГЕГИАДЗЕ, О.И. ДАВАРАШВИЛИ, М.И. ЕНУКАШВИЛИ,
Н.П. КЕКЕЛИДЗЕ, М.Т. ЭБРАЛИДЗЕ**

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили
380028, г. Тбилиси, ул. Чавчавадзе, 1*

В.П. ЗЛОМАНОВ

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
119899, г. Москва, Воробьевы горы*

В.А. АЛИЕВ

*Институт Физики АН Азербайджана
370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33*

В работе проанализировано возникновение упругих напряжений в изопериодных гетероструктурах $PbSe_{0,945}Te_{0,055}-Pb_{0,915}Sn_{0,085}Se_{0,915}Te_{0,085}$ из-за диффузии компонентов в процессе эпитаксиального роста слоев. Возникающий высокий уровень напряжений снижается при легировании примесями: таллием, европием, стронцием, которые приводят к возрастанию параметра кристаллической решетки. Более значительное снижение упругих напряжений ожидается при замещении барием свинца и сурьмой халькогенов.

Гетероструктуры, предназначенные для создания полупроводниковых приборов должны характеризоваться высоким кристаллическим совершенством. Рассогласование параметров кристаллических решеток слоев, сопрягающихся на гетерограницах, приводит к возникновению упругих напряжений несоответствия, результатом релаксации которых являются дислокации несоответствия.

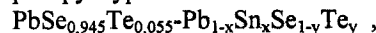
Создание изопериодных структур на основе многокомпонентных твердых растворов позволило существенно снизить напряжения несоответствия, улучшить люминесцентные свойства приборов и предотвратить ухудшение их параметров при термоциклировании, когда рабочие температуры приборов были значительно ниже комнатных [1,2].

Однако, из-за конечного времени эпитаксиального роста, как из жидкой, так и из газовой фаз (соответствующие температуры достигают нескольких сот градусов) в результате диффузии компонентов через гетерограницу может образоваться переходной слой перемен-

ного состава, вдоль которого изопериодность нарушается, приводя к возрастанию упругих напряжений.

Действительно, считалось, что в изопериодных структурах, например, на основе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, напряжения не выявляются и параметры приборов улучшаются. Представляет большой интерес определить условия, за счет которых возникали такие улучшения в напряженных из-за диффузии, но в рассчитываемых, как изопериодные, гетероструктурах, а также возможности более значительного снижения уровня напряжений.

Возникновение переходного диффузионного слоя и связанных с ним упругих напряжений проанализируем на примере гетероструктуры:



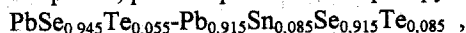
где тройной твердый раствор служит подложкой. Параметры решетки изопериодных слоев $a = 6,144 \text{ \AA}$ и, если состав четверного слоя рассчитан на излучение при $12,9 \text{ мкм}$ ($E_g=0,096 \text{ эВ}$), то из системы интерполяционных соотношений можно установить связь между x и y [3]:

$$a = 6,126 - 0,123x + 0,334y - 0,01xy = 6,144 \text{ \AA} \tag{1a}$$

$$E_g = 0,17 - 0,95x + 0,044y + 0,407xy = 0,036 \text{ эВ} \tag{16}$$

Совместное решение системы дает $x=y=0,085$.

Таким образом, рассматривается гетероструктура:



в которой за время эпитаксиального роста t из растущего четверного слоя вглубь подложки диффундируют атомы олова и теллура. Их распределение вдоль оси d , перпендикулярной плоскости гетероперехода, определим с помощью функции ошибок [4]:

$$x_{Sn} = \frac{x_{Sn_0}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{d}{2\sqrt{D_{Sn}t}} \right) \right] \tag{2a}$$

$$y_{Te} = \frac{y_{Te_0}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{d}{2\sqrt{D_{Te}t}} \right) \right] \tag{26}$$

Здесь $x_{Sn_0}, y_{Te_0} = 0,085$ – состав $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ в начальный момент времени, D_{Sn} и D_{Te} – коэффициенты диффузии олова и теллура. Рассчитаем время t , которое необходимо для роста четверного слоя толщиной $h=1 \text{ мкм}$ при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$. В процессе жидкофазовой эпитаксии оно определяется интервалом охлаждения ΔT ,

необходимого для изменения жидкой фазы по основному растворенному компоненту Δx_{Se}^e и крутизной кривой ликвидуса

$$\frac{dx_{Se}^e}{dT} : t = \frac{\Delta T}{v} = \frac{\Delta x_{Se}^e}{v \left(\frac{dx_{Se}^e}{dT} \right)}, \Delta x_{Se}^e = \frac{h_{Sn} S \rho A_{Pb}}{P_{Pb} M_{PbSe}}$$

Подставляя значения $v=0,5$ °/мин – скорость охлаждения, $\frac{dx_{Se}^e}{dT}=7 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹ при 600 °С [5], площадь подложки $S=6 \times 4$ мм², плотность твердого раствора $\rho=8,2$ г/см³, атомный вес свинца $A_{Pb}=207$, молекулярный вес селенида свинца $M_{PbSe}=286$, вес растворителя $P_{Pb}=1$ г, получим $t=240$ с. Значения коэффициентов диффузии D_{Sn} и D_{Te} рассчитывались в приближении их обратной пропорциональности радиусам атомов в катионной и анионной подрешетках.

При известных $D_{Pb} = 3,74 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-2,05 \text{ эВ}}{kT}\right)$,

$D_{Na} = 0,553 \exp\left(\frac{-2,22 \text{ эВ}}{kT}\right)$ и $\frac{R_{Pb}}{R_{Sn}}=1,04, \frac{R_{Te}}{R_{Se}}=1,16$

при 600 °С получим $D_{Sn}=5,72 \cdot 10^{-14}$ см²/с и $D_{Te}=7,47 \cdot 10^{-14}$ см²/с. На рис.1а представлен профиль диффузионного распределения олова и теллура в переходном слое гетероструктуры $PbSe_{0,945}Te_{0,055}-Pb_{0,915}Sn_{0,085}Se_{0,915}Te_{0,085}$.

Очевидно, что изменение состава переходного слоя по сравнению с составом, изопериодным с $a=6,144$ Å, приводит к возникновению упругих напряжений, связанных с рассогласованием параметров кристаллических решеток слоев переменного состава. Величина этих напряжений несоответствия определяется не только рассогласованием параметров $\frac{\Delta a}{a_0}$ (где $\Delta a=a-a_0=a-6,144$ Å),

но и упругими постоянными для данного твердого раствора – модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν .

$$\sigma_a = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{\Delta a}{a_0} \quad (3)$$

Параметр кристаллической решетки для отдельных микрослоев вдоль переходной области был рассчитан по формуле (1а), где значения x и y соответствуют рис. 1а.

Расчет $\frac{\Delta a}{a_0}$ в зависимости от координаты d представлен на рис.1б. Максимальное рассогласование, как видно из рисунка, наблюдается вблизи физической гетерограницы со стороны эпитаксиального слоя.

Для численной оценки упругого напряжения σ_a вдоль переходного слоя выразим модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν через упругие постоянные C_{11} и C_{44} [6]:

$$E = \frac{C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})}{C_{11} - C_{44}} \quad (4)$$

$$\nu = \frac{C_{11} - 2C_{44}}{2(C_{11} - C_{44})} \quad (5)$$

$$F = \frac{E}{1-\nu} = C_{44} \left(6 - 8 \frac{C_{44}}{C_{11}} \right) \quad (6)$$

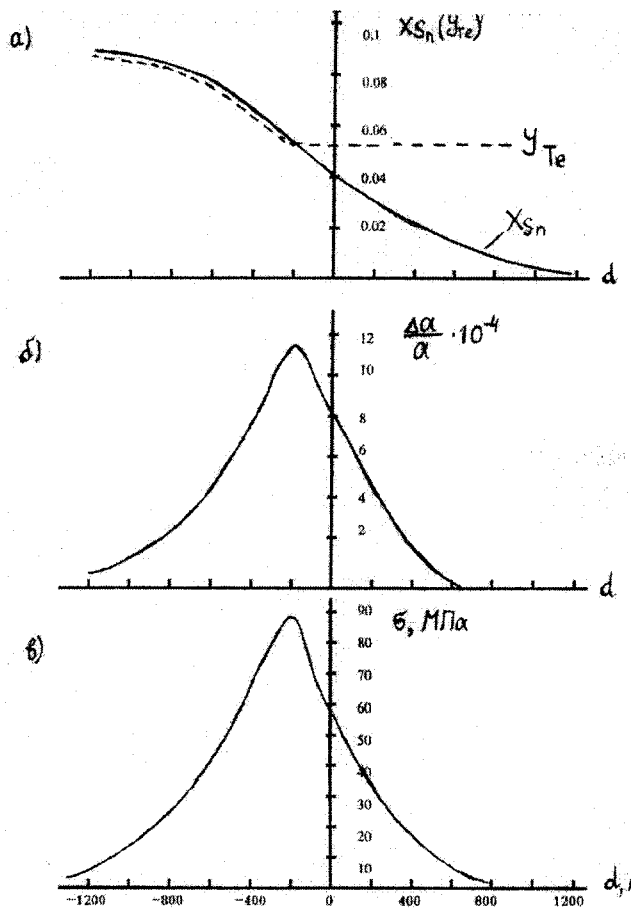


Рис.1. Профиль диффузного распределения олова и теллура (а), расчетного значения $\frac{\Delta a}{a_0}$ (б), распределения напряжения σ_a (в) в переходном слое гетероструктуры $PbSe_{0,945}Te_{0,055}-Pb_{0,915}Sn_{0,085}Se_{0,915}Te_{0,085}$.

Используя известные значения C_{11} (ГПа) для PbSe -107, PbTe - 97, SnTe - 298 и C_{44} (ГПа) для PbSe - 13, PbTe - 7, SnTe - 49 [7], оценим значения F для составов, ограничивающих переходный слой: $F_1=81,7$ ГПа для $Pb_{0,915}Sn_{0,085}Se_{0,915}Te_{0,085}$ и $F_2=64$ ГПа для $PbSe_{0,945}Te_{0,055}$. На рис.1в представлен профиль распределения напряжения $\sigma_a = F \frac{\Delta a}{a}$ вдоль переходного слоя при температуре эпитаксии 600 °С. Для промежуточных составов принята линейная интерполяция F . Так как $\frac{\Delta a}{a}$ для ограничивающих переходный слой составов слишком мало, то максимальное значение напряжения 76 МПа получается в области активного четвертого слоя гетероструктуры. Как следует из [6], предел упругости для соединений типа PbTe составляет 5×10^8 Г/см·с²=50 МПа. Та-

ким образом, проведенная оценка упругих напряжений несоответствия показывает, что даже в изопериодных гетероструктурах упругие напряжения несоответствия могут выходить за пределы упругости, результатом чего является генерация дислокаций.

Следует отметить, что при охлаждении эпитаксиальных гетероструктур до комнатных температур проявляется также разница в коэффициентах термического расширения α вдоль переходного слоя. С этим связано возникновение термического напряжения $\sigma_\alpha = \frac{E}{1-\nu} \Delta\alpha\Delta T$,

где $\Delta\alpha$ – изменение коэффициента термического расширения, в нашем случае меньше 10^{-7} град⁻¹, $\Delta T = 600$ °C – интервал охлаждения. Тогда $\sigma_\alpha \approx 6 \cdot 10^{-5} \frac{E}{1-\nu}$, что

более чем на порядок меньше $\sigma_\alpha \approx 10^{-3} \frac{E}{1-\nu}$. Хотя σ_s и σ_α по знаку противоположны, σ_α не может компенсировать σ_s по величине. Для предотвращения появления остаточных деформаций следует изменить упругие свойства твердого раствора, если не удастся свести к нулю рассогласование параметров решеток.

Известно, что упругие постоянные в кристаллах уменьшаются с ослаблением в них энергии связи и с возрастанием параметра кристаллической решетки a [8]. Модуль Юнга E и упругие постоянные C_{11} и C_{44} пропорциональны $\frac{1}{a^m}$, где показатель m по несложным оценкам

равен 4, однако, в зависимости от коэффициентов для различных систем может принимать и отличающиеся значения. Если известны примеси, приводящие к возрастанию параметра кристаллической решетки, то, рассчитав относительное изменение C_{11} и C_{44} с параметром решетки в системе полупроводников A^{IV}B^{VI}, можно определить F и, соответственно, по формуле (3) – снижение уровня напряжений. Такими примесями являются Ba, Sr, Sm, Eu, которые также, как и халькогениды свинца, кристаллизуются в решетке NaCl, но с большим параметром решетки [9]. Есть и другие примеси, например, K и Sb, которые с халькогенидами образуют тетрагональную решетку и имеют ограниченную растворимость в соединениях свинца, но при этом также приводят к росту параметра решетки. Поэтому для оценки степени изменения параметра решетки с легированием в общем случае можно пользоваться расчетом радиусов катионов и анионов и их отношением. Доля ионной и ковалентной связей находится приравниванием удвоенной суммы радиусов к

заданному параметру решетки a PbSe_{0,945}Te_{0,055}=6,144 Å. Естественно, установленное для конкретного раствора соотношение типов связей не является таковым при замещении свинца или халькогена другими примесями. Однако, анализ расчетов радиусов, как по Полингу, так и по Гольдшмидту [10] показал: во-первых, изменение долей находится в пределах 60-80 % ионной связи и, во-вторых, относительный характер изменения параметров решеток сохраняется (последнее условие являлось также проверочным).

Относительное изменение упругих постоянных C_{11} и C_{44} в случае легирования различными примесями определялось использованием соотношений $\frac{a_{PbTe}}{a_{PbS}} = 1,087$ [1],

$\frac{C_{11}PbS}{C_{11}PbTe} = 1,3$, $\frac{C_{44}PbS}{C_{44}PbTe} = 3,43$ [7] и $\frac{R}{a}$ (R – радиус атомов), рассчитанных для отдельных примесей.

В результате при легировании различными примесями получены относительные изменения C_{11} , C_{44} и по формуле (6) рассчитаны F . В таблице приведена кратность снижения уровня напряжений относительно твердого раствора PbSe_{0,945}Te_{0,055} ($\frac{\Delta a}{a}$ – считается неизменным). Трехкратно ионизированная сурьма замещает в анионной решетке халькоген.

Таблица.

Примесь	Ba	Tl	K	Sm	Sr	Eu	Sb	Cr
$\frac{F_{PbSeTe}}{F_{примеси}}$	2,7	2,4	2,5	1,5	1,9	1,8	3,3	0,5

В качестве примера, приводящего к снижению параметра решетки и, соответственно, возрастанию уровня напряжений приводится примесь хрома. В работе [11] показано, что добавление хрома к PbTe в концентрации ~0,01 также приводит почти к двукратному возрастанию F . Из таблицы видно, что легирование таллием, европием, стронцием приводит к снижению уровня напряжений ниже критического уровня – 50 МПа. В гетероструктурах, создаваемых ранее [12,13], этими примесями легировались, в основном, подложки, но из-за диффузии они проникали в активный слой вблизи физической границы гетероперехода. Поэтому при степени легирования не выше 0,01 уровень напряжений в изопериодных структурах существенно понижался.

Из таблицы видно также, что более значительного снижения уровня напряжений можно достигнуть при замещении в катионной подрешетке свинца барием, и в анионной – халькогена сурьмой.

[1] О.И. Даварашвили, Л.М. Долгинов, П.Г. Елисеев и др. Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 4, с. 904.
 [2] Д.М. Гуреев, О.И. Даварашвили, И.И. Засавицкий и др. Квантовая электроника, 1978, т. 5, № 12, с. 2630.
 [3] О.И. Даварашвили, В.П. Зломанов, И.В. Криалашвили и др. ДАН СССР, 1983, т. 272, № 6, с. 1371.
 [4] L. Donald, J. Pitckhardt. J. Electr. Society, 1978, v. 125, № 12, p. 2042.
 [5] Л.П. Бычкова, Г.Г. Гегиадзе, О.И. Даварашвили и др. Жидкофазовая эпитаксия тройных и четверных

твердых растворов соединений A^{IV}B^{VI}, ТГУ, Тбилиси, 1994.
 [6] Ю.П. Гайдуков, А.М. Гаськов, И.М. Малинский и др. ФТП, 1989, т. 23, № 11, с. 2098.
 [7] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов, Киев, Наукова Думка, 1982.
 [8] Л. Ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение, Москва, Атомиздат, 1975.

- [9] *D.L. Partin*. JEEE J. of Quantum Electr., 1988, v. 24, № 8, p. 1716.
- [10] Свойства элементов. Справочник (под ред. Г.В. Самсонова), Москва, Металлургия, 1976.
- [11] *А.Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, В.П. Зломанов*. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1988, т. 24, № 2, с. 227.
- [12] *А.П. Шотов, О.И. Даварашвили, А.В. Бабушкин*. Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 7, № 23, с. 1444.
- [13] *L.P. Bychkova, O.I. Davarashvili, A.P. Shotov*. Bulletin of the Academy of Science of Georgia, 1992, v. 145, p. 518.

L.P. Bichkova, G.G. Gegiadze, O.I. Davarashvili, M.I. Enukaşvili, N.P. Kekelidze, M.T. Ebralidze, V.P. Zlomanov, V.Ə. Əliyev

$PbSe_{1-y_1}Te_{y_1} - Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y_2}Te_{y_2}$ İZOPERİODİK HETEROSTRUKTURLARINDA GƏRGİNLİKLƏR

$PbSe_{0,945}Te_{0,055} - Pb_{0,915}Sn_{0,085}Se_{0,915}Te_{0,085}$ izoperiodik heterostrukturlarında layların epitaksial yetişməsi prosesində komponentlərin diffuziyası nəticəsində elastik gərginliklərin yaranması araşdırılır. Tallium, avropium və stronsium ilə aşqaralama kristal qəfəsin parametrlərini artırdığından yüksək gərginliklərin səviyyəsi azalır. Qurğuşunu bariumla və sürməni xalkogenlə əvəz etdikdə elastiki gərginliklərin daha çox azalması müşahidə olunur.

L.P. Bichkova, G.G. Gegiadze, O.I. Davarashvili, M.I. Enukaşvili, N.P. Kekelidze, M.T. Ebralidze, V.P. Zlomanov, V.A. Aliyev

TENSIONS IN ISOPERIODICAL HETEROSTRUCTURES $PbSe_{1-y_1}Te_{y_1} - Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y_2}Te_{y_2}$

In this work the beginnings of elastic tensions in isoperiodical heterostructures $PbSe_{0,945}Te_{0,055} - Pb_{0,915}Sn_{0,085}Se_{0,915}Te_{0,085}$ on account of diffusion of components by the process of epitaxial growth of layers is analysed. High level of tensions reduces by addition impurities: Tl, Eu, Sr. They lead to increase of parameter of crystalline lattice. More considerable decrease of elastic tensions is expected by substitution of Pb by Ba and Sb of (Se, Te).