



HAL
open science

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE DÉPÔT PAR LA TECHNIQUE DU "MUR CHAUD" - APPLICATION AUX SYSTÈMES Pb-Te, Pb-Se, Pb-Se-Te

M. Muller, B. Liautard, R. Astier, G. Brun, J. Tedenac

► **To cite this version:**

M. Muller, B. Liautard, R. Astier, G. Brun, J. Tedenac. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE DÉPÔT PAR LA TECHNIQUE DU "MUR CHAUD" - APPLICATION AUX SYSTÈMES Pb-Te, Pb-Se, Pb-Se-Te. Journal de Physique Colloques, 1989, 50 (C5), pp.C5-549-C5-555. 10.1051/jphyscol:1989564 . jpa-00229596

HAL Id: jpa-00229596

<https://hal.science/jpa-00229596>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE DÉPÔT PAR LA TECHNIQUE DU "MUR CHAUD"- APPLICATION AUX SYSTÈMES Pb-Te, Pb-Se, Pb-Se-Te

M. MULLER, B. LIAUTARD, R. ASTIER, G. BRUN et J.C. TEDENAC

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, UA-407 USTL, Place E.
Bataillon, F-34060 Montpellier Cedex, France*

Résumé: La technique du Mur Chaud (H.W.E.) est une méthode simple permettant la croissance de films minces de semiconducteurs. Nous l'avons appliquée au système Pb-Se-Te.

Nous développons tout d'abord, une étude théorique des conditions de dépôt permettant d'optimiser les paramètres expérimentaux. A partir du résultat de ces calculs, des couches de PbSe, PbTe et $PbSe_{1-x}Te_x$ ont été déposées et une première caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage, diffraction des rayons X et spectrométrie Infrarouge est présentée.

Abstract: A thermodynamic approach concerning the deposition process of semiconductor layers is described. Results of calculations are applied to the growth of PbSe, PbTe and $PbSe_{1-x}Te_x$ thin layers, using the H.W.E. technique. The films are characterised by SEM, Xray diffraction and IR analysis.

INTRODUCTION

La méthode de dépôts communément appelée "Hot Wall Epitaxy" (H.W.E.) est une méthode de cristallisation par dépôt en phase vapeur sous basse pression. C'est une technique simple permettant l'étude de films minces de semiconducteurs. Son principal intérêt est de permettre la préparation de couches épitaxiées avec un minimum de perte de matériau. Ce procédé s'apparente à l'évaporation thermique en tube fermé. Le matériau source est placé dans une enceinte à une température suffisante pour obtenir la pression de vapeur désirée. Cette méthode s'applique bien aux matériaux de type IV-VI car les diagrammes de phases correspondants indiquent une évaporation congruente. L'intérêt de l'étude des alliages de type IV-VI réside dans le fait qu'ils peuvent être utilisés en détection IR sous forme de multicouches.

Après une description de l'appareillage utilisé, nous faisons une étude thermodynamique des conditions de dépôts de films minces et nous présentons les équations utilisées pour modéliser la croissance.

Les résultats expérimentaux obtenus sur des couches de PbTe, PbSe et $PbTe_{1-x}Se_x$ préparées dans les conditions optimales calculées sont exposés en dernière partie.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Le réacteur (figure 1) comporte trois fours superposés, alimentés et régulés de façon indépendante; un tube de quartz glissé à l'intérieur constitue le "Mur Chaud". A l'intérieur de chaque four, un tube, également en quartz est destiné à recevoir les matériaux à évaporer.

Au sommet de l'ensemble évaporateur, se trouve un quatrième four dans lequel est placé le porte échantillon qui maintient le substrat au dessus du système d'évaporation. L'ensemble est isolé par un écran thermique et placé dans une enceinte métallique.

Le réacteur est lui-même situé dans une enceinte en forme de cloche dans laquelle règne un vide d'environ 10^{-7} Torr.

DESCRIPTION DU MODELE DE CROISSANCE

Le modèle de croissance que nous proposons pour rendre compte des conditions de dépôt dans une enceinte à murs chauds reprend les théories développées par Lewis et Faurie /1,2/. Les hypothèses de départ sont les suivantes :

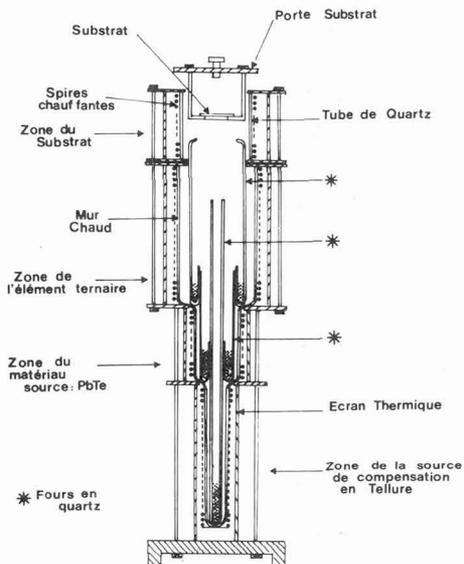


Figure 1: Réacteur H.W.E. utilisé au laboratoire.

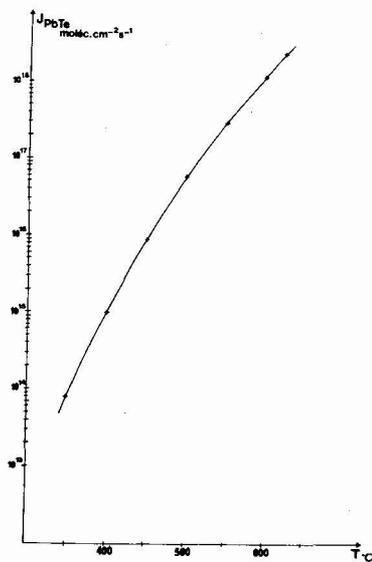
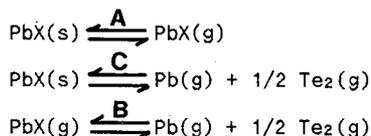


Figure 2: Evolution du flux de PbTe en fonction de la température (formules 7 - 8).

- Les lois de la thermodynamique classique sont applicables à l'interface de croissance.
- Le dépôt selon cette technique, s'apparente à une cristallogenèse en tube fermé.

. Equilibres dans les systèmes IV-VI :

Dans l'étude des dépôts en phase vapeur, les équilibres à l'intervalle de croissance sont décrits par les réactions chimiques suivantes :



Les constantes d'équilibre correspondantes sont:

$$(1) \quad K_p(A) = \frac{p(\text{PbTe})}{a(\text{PbTe})} \text{ avec } a(\text{PbTe}) = 1$$

$$(2) \quad K_p(B) = \frac{p(\text{Pb}) \cdot p(\text{Te}_2)^{1/2}}{p(\text{PbTe})}$$

$$(3) \quad K_p(C) = p(\text{Pb}) \cdot p(\text{Te}_2)^{1/2}$$

La réaction (C) ainsi que la constante d'équilibre (3) se déduisent des précédentes en faisant l'hypothèse que l'équilibre à l'interface de croissance ne prend en compte que les espèces atomiques à l'état gazeux. Lorsqu'il s'agit de former l'alliage $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$, nous utilisons la réaction (D) et la constante d'équilibre (4).



$$(4) \quad K_p(D) = p(\text{Pb}) \cdot p(\text{Te}_2)^{x/2} \cdot p(\text{Se}_2)^{(1-x)/2}$$

. Expression des flux :

La géométrie du réacteur est telle que le flux des molécules est directionnel. D'autre part, comme cela a été calculé dans le cas de l'épitaxie par jet moléculaire /3/, le libre parcours moyen des espèces est très supérieur à la distance source-substrat. On utilise, par conséquent, l'expression du flux donnée par Luscher et Coll.

$$(5) \quad J = 3,51 \cdot 10^{22} p (\text{MT})^{-1/2}$$

où J est en molécules.cm⁻².s⁻¹, p en Torr, M en gmol⁻¹ et T en K.

Il est bien connu, d'après Clavaguera et Coll. /4/, que les évaporations sous vide moléculaire de PbTe et PbSe sont congruentes. Ceci nous permet d'écrire l'ensemble des équations (6) :

$$(6) \quad \begin{cases} J_{\text{PbTe}} = J_{\text{Pb}} = 2J_{\text{Te}_2} \\ J_{\text{PbSe}} = J_{\text{Pb}} = 2J_{\text{Se}_2} \\ K_p(X=\text{Te}) = p(\text{Pb}) \cdot p(\text{Te}_2)^{1/2} \\ K_p(X=\text{Se}) = p(\text{Pb}) \cdot p(\text{Se}_2)^{1/2} \end{cases}$$

D'après les références /5,6,7/ et le système d'équations (6), les expressions des flux et constantes d'équilibre s'écrivent:

$$(7) \quad J_{\text{PbX}} = 4,42 \cdot 10^{22} K_p(T)^{2/3} M_{\text{Pb}}^{-1/3} M_X^{-1/6} T^{-1/2}$$

$$(8) \quad \ln K_p(X=\text{Te}) = - \frac{32782,2}{T} - 0,65 \ln T + 35,49 \text{ (Torr)}$$

$$(9) \quad \ln K_p(X=\text{Se}) = - \frac{29603,14}{T} - 0,65 \ln T + 13,16 \text{ (Torr)}$$

Les équations (7), (8) et (9) permettent de tracer des courbes donnant le flux J en fonction de la température T . Ces diagrammes fixent les conditions d'évaporation utilisées dans nos expériences ; La figure 2 donne l'exemple de PbTe.

. Vitesse de dépôt :

La vitesse de dépôt est définie, d'après Lopez-Otero /8/ par la relation :

$$(10) \quad v_d = \alpha (J_{PbX_{inc}} - J_{PbX_{evap}}.)$$

Dans cette expression, α est appelé coefficient de collage ; il dépend beaucoup de l'état de surface du substrat et des mécanismes de croissance. $J_{PbX_{inc}}$ correspond au flux de molécules venant de la cellule source et $J_{PbX_{evap}}$ au flux de molécules évaporées à la surface du dépôt.

La vitesse de dépôt (v_d) peut donc s'exprimer en fonction des pressions d'équilibre de la source (P_{so}) et du substrat (P_{su}). Soit :

$$(11) \quad v_d = \alpha (P_{so} (2 \pi m k T_{so})^{-1/2} - P_{su} (2 \pi m k T_{su})^{-1/2})$$

On obtient alors les diagrammes $v_d = f(J_{PbX_{inc}})$ qui permettent de déterminer les conditions optimales d'évaporation (régime permanent) ; La figure 3 présente le cas de PbTe. On observe ainsi l'intérêt d'utiliser une T_{so} suffisamment élevée si l'on veut avoir un coefficient de collage proche de 1.

. Extension du modèle aux alliages ternaires PbTeXSe_{1-x} :

Dans ce cas, un raisonnement analogue conduit, à partir de la réaction D et de la formule (4), à la relation (12). La constante d'équilibre est donnée par la relation (13).

$$(12) \quad J_{PbTeXSe_{1-x}} = 4,42 \cdot 10^{22} x^{2/3} (1-x)^{1/3} K_p^{2/3} M_{Pb}^{-1/3} M_{Te}^{-2x/6} M_{Se}^{2(x-1)/6} T^{-1/2}$$

$$(13) \quad \ln K_p = (-29603,14 - 3179,08 x) \cdot (1/T) - 0,65 \ln T + 22,33 x + 13,16 \text{ (Torr)}$$

Ces relations permettent de tracer le réseau d'abaques : $J = f(T)$ avec $0 \leq x \leq 1$ présenté sur la figure 4.

A partir de ces courbes, on détermine les conditions optimales d'évaporation. C'est en tenant compte de ces résultats, que des expériences ont été réalisées avec PbTe, PbSe et PbTeXSe_{1-x}.

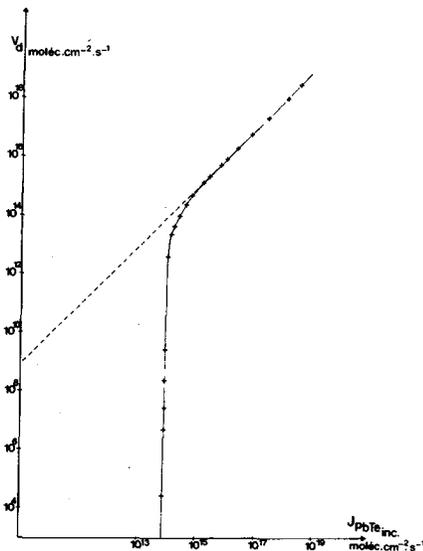


Figure 3: Variation de la vitesse de dépôt en fonction du flux de molécules incidentes dans le cas de PbTe, à température constante ($T_{su} = 623,15 \text{ K}$)

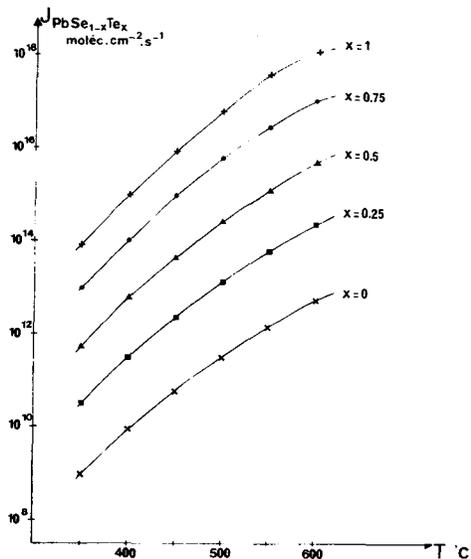


Figure 4: Réseau d'abaques $J=f(T)$ pour l'alliage $PbSe_{1-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des films de PbSe et PbTe ont été déposés dans un premier temps, sur des substrats de verre ou de silicium afin de vérifier nos conditions d'évaporation.

Le chalcogénure de plomb (PbX) est placé dans le four le plus proche du substrat à la température de 500°C pour PbSe et 525°C pour PbTe. La source de compensation en tellure ou en sélénium est portée à 280°C ou 120°C respectivement. La température du substrat est de 325°C pour un dépôt de PbSe et de 345°C dans le cas de PbTe.

Lors de la croissance des alliages ternaires $PbSe_{1-x}Te_x$, les conditions opératoires sont les suivantes :

Four	Matériau à évaporer	T (°C)
Compensation	Te	250
Intermédiaire	PbTe	520
Source	PbSe	500
Substrat		350

D'après la figure 4, ces températures correspondent bien aux conditions optimales d'évaporation. On se trouve dans le cas d'un régime permanent pour lequel s'applique la relation $v_d = \alpha J$; le flux évaporé est négligeable devant le flux incident, ce qui implique un coefficient de collage proche de l'unité.

Les couches obtenues sont étudiées, par rayons X, par microscopie électronique à balayage et par transmission et réflexion IR.

. Analyse aux R.X. :

Notre intérêt s'est porté sur trois couches déposées sur du silicium orienté (100) : une de PbTe, une de PbSe et une de composition mixte $PbSe_{1-x}Te_x$.

Chaque diffractogramme enregistré pour un angle 2θ allant de 15 à 65° présente seulement deux pics fins et d'intensité importante correspondant aux raies de diffraction : (200) et (400). Toutes les couches sont donc orientées (100).

Un affinement sur la raie (200) nous permet d'obtenir très précisément les distances interréticulaires pour chaque échantillon. Les paramètres de maille ainsi calculés pour PbTe et PbSe sont : $a_{PbTe} = 645,72$ pm et $a_{PbSe} = 612,42$ pm.

Comme PbTe et PbSe forment une solution solide sur tout le domaine de composition, on peut en appliquant la loi de Végard, déduire une valeur approchée de la composition de l'échantillon considéré. Dans le cas présent, x est peu différent de 0,75.

L'alliage déposé a donc pour formule: $PbSe_{0,25}Te_{0,75}$.

. Microscopie électronique à balayage :

Des couches de PbSe déposées sur du verre et des couches de PbTe déposées sur du silicium cristallisé sont observées au microscope électronique à balayage.

Deux clichés sont présentés sur la figure 5.

La couche de sélénure de plomb, déposée sur du verre (substrat non orienté) se présente sous la forme d'une multitude de petites cristallites accolées les unes aux autres. Le diffractogramme X d'un tel dépôt met en évidence une seule direction de diffraction ; la couche est globalement orientée (100), direction qui est une orientation préférentielle naturelle des cristallites.

Le tellure de plomb déposé sur un substrat de silicium orienté (100) présente une structure colonnaire ; chaque colonne étant orientée en suivant la direction (100) comme l'indiquent les analyses aux rayons X.

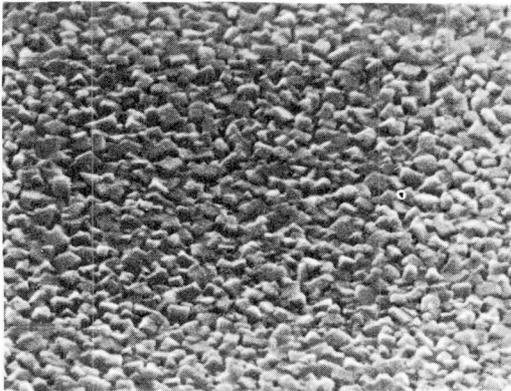


Figure 5a: Couche de PbSe déposée sur du verre (x 20000)

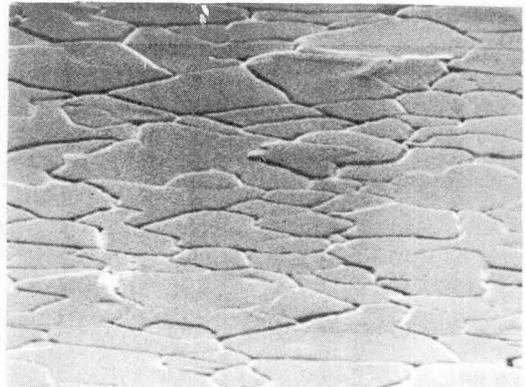


Figure 5b: Couche de PbTe déposée sur du silicium orienté (100) - (X 2000)

. Caractérisation optique des couches :

Les couches ainsi obtenues sont, avant une étude complète des propriétés de transport, caractérisées en réflexion et en transmission IR. Par mesure de réflexion, l'étude des franges d'interférences de la couche permet de calculer son épaisseur. Dans le cas de PbTe, à partir du diagramme de la figure 6a, nous avons obtenu une valeur de $1,17 \mu\text{m}$ en prenant comme indice de réfraction de PbTe : $n_{\text{PbTe}}(300 \text{ K}) = 5,6875 / 9$.

Le spectre de transmission de PbTe est donné sur la figure 6b. Comme ce corps est un semiconducteur à gap direct, il est relié au coefficient d'absorption α par la relation : $\alpha = (E_g - h\nu)^{1/2}$. La courbe $\alpha^2 = f(h\nu)$ (fig. 7) nous permet, par conséquent, de déduire une valeur approchée du gap. On trouve $E_g = 0,33 \text{ eV}$, valeur en bon accord avec les données de la littérature /10/.

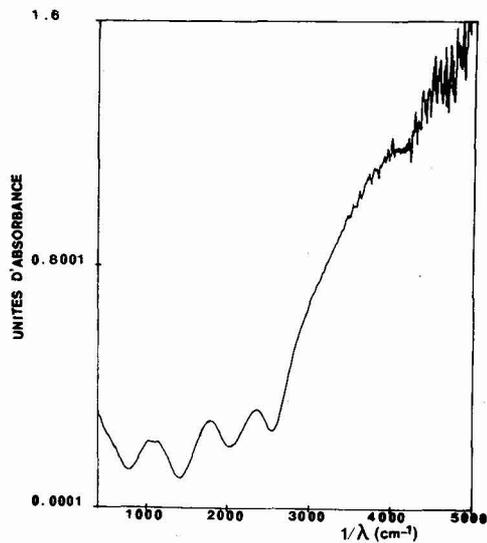
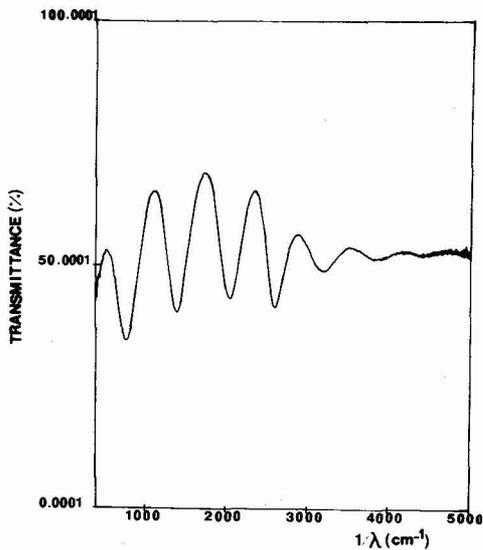


Figure 6: Diagramme de réflexion et de transmission IR d'un film mince de PbTe déposé sur du silicium orienté (100)

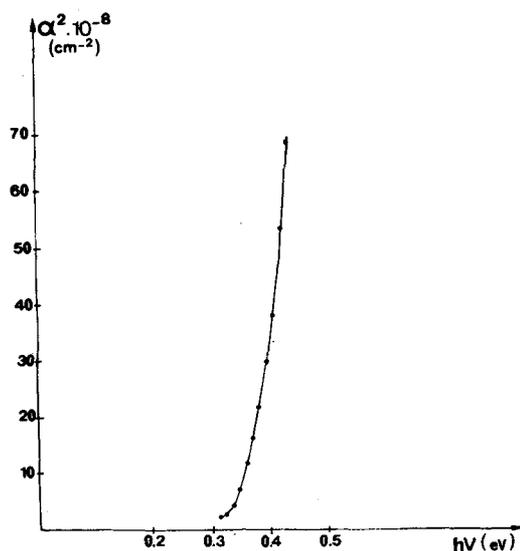


Figure 7: Evolution du coefficient d'absorption (α^2) en fonction de l'énergie incidente.

CONCLUSION

La croissance cristalline des séléniures et tellures de plomb en vue de la réalisation de structures en couches par la méthode H.W.E. est une technique de fabrication simple et de coût réduit. Dans le cas d'alliages à trois constituants ou plus, le problème est sensiblement différent de l'évaporation simple d'un corps congruent. Nous avons été amenés à construire un réacteur spécifique en vue de cette application et des différents essais de dépôts la concernant. Une approche théorique de l'élaboration en termes de thermodynamique classique et basée sur la théorie cinétique des gaz permet un contrôle des flux et les expériences ont permis d'obtenir des couches d'épaisseur voisine de 1 μm qu'on a pu caractériser. Ce premier travail permet d'envisager, dans l'avenir le dépôt de matériaux de type $\text{PbY}_y\text{Te}_{1-x}\text{Sex}$ (Y étant un élément magnétique tel que l'euporium), ainsi que la réalisation de multicouches en disposant dans le bâti à vide un deuxième réacteur.

COLLABORATION

Ce travail est effectué dans le cadre d'une collaboration avec le Groupe d'Etude des Semiconducteurs (Pr. Averous) sur le thème des semiconducteurs IV-VI semimagnétiques.

REFERENCES

- /1/ B. Lewis, Crystal Growth, Second Edition (1980); Ed. Brian R. Pamplin, p.27.
- /2/ J.P. Faurie and A. Million, Journal of Crystal Growth 54 (1981) 577.
- /3/ P.E. Luscher and D.M. Collins, Design Considerations for MBE Systems, Varian Associates Inc., Palo Alto, CA 94303, USA (1978).
- /4/ M.T Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, J. Onrubia, R. Cohen-Adad, J. Less. Common Metals, 119 (1986) 277.
- /5/ Rodebush et Dixon, Phys. Rev. 26 (1925) 851.
- /6/ L. Malaspina, R. Gigli et G. Bardi, Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 9 (1972) 131.
- /7/ G. Gattow et A. Schneider, Angew-Chem., 71 (1959) 189.
- /8/ A. Lopez-Otero, Lausanne, Invited Review: "HOT WALL EPITAXY" (1977) 3.
- /9/ Richard Dalven, Infrared Physics, 9 (1969) 141-184, Pergamon Press.
- /10/ A. Krost, B. Harbecke, G. Bauer et al., Solid State Phys. 18 (1985) 2119-2143.