

## ОСОБЕННОСТИ ЯВЛЕНИЯ САМОКОМПЕНСАЦИИ В ПЛЕНКАХ PbSe (Tl, Pb<sub>ex</sub>)

Т. А. Гаврикова, В. А. Зыков, С. А. Немов

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 14.01.1992. Принята к печати 26.06.1992)

Экспериментально установлено, что в тонких эпитаксиальных пленках PbSe, легированных Tl и избытком свинца, полученных методом «горячей стенки» на BaF<sub>2</sub>, так же как и в объемных образцах, имеет место явление самокомпенсации. Реализация этого эффекта в пленках осложнена наличием заметного количества ( $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) неравновесных точечных дефектов. Исследовано влияние технологических факторов и состава шихты на свойства пленок. Определены условия получения максимально компенсированных образцов.

В настоящей работе исследована возможность реализации эффекта самокомпенсации акцепторной примеси таллия собственными дефектами [1] в пленках селенида свинца, полученных вакуумным напылением из шихты с избытком свинца PbSe (Tl, Pb<sub>ex</sub>).

При организации эксперимента, выборе метода и условий нанесения пленок учитывались следующие обстоятельства. Согласно данным [1], явление самокомпенсации в системе PbSe (Tl, Pb<sub>ex</sub>) состоит в увеличении предельной растворимости избытка свинца в селениде свинца при введении акцепторной примеси таллия относительно стехиометрического состава, соответствующего химической формуле Pb<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>Se. Этот эффект сопровождается увеличением концентрации вакансий халькогена V<sub>Se</sub> (донора в PbSe [2]); он выгоден энергетически, поскольку электроны донорных вакансий селена аннигилируют с дырками, создаваемыми в валентной зоне примесью таллия. Это приводит к понижению энергии в электронной подсистеме и свободной энергии кристалла в целом.

В массивных образцах реализация эффекта самокомпенсации достигается на стадии длительного изотермического отжига при температурах 600—650 °С, позволяющего за разумные времена достигать термодинамического равновесия в кристалле.

Рост пленок из пара происходит при существенно более низких температурах, обычно не превышающих 300—350 °С, когда диффузионные процессы, обуславливающие упорядочение дефектной структуры, крайне замедлены. В этих условиях тип и концентрация дефектов контролируются процессами, происходящими на поверхности роста, и определяются основными параметрами конденсации — температурой конденсации T<sub>c</sub>, пересыщением ψ и составом пара [3]. С точки зрения реализации эффекта самокомпенсации оптимальными являются, по-видимому, условия роста, когда в процессе конденсации допускается миграция частиц по поверхности. При таких условиях конденсации, когда возможна многократная перестановка частиц, возникают конфигурации расположения частиц вблизи вакансий селена, которые через электронную подсистему фиксируются в кристаллической решетке. В этом случае уместно ожидать в пленках состояний, подобных наблюдаемым в массивных кристаллах после высокотемпературного

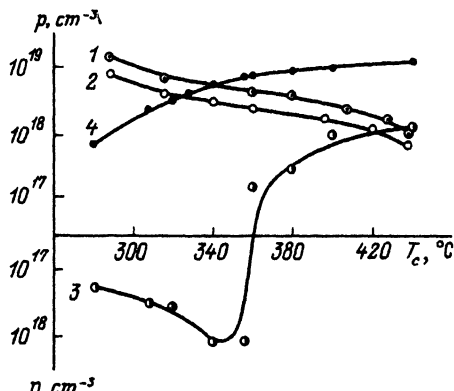


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей тока в пленках  $\text{PbSe}(\text{Tl}, \text{Pb}_{\text{ex}})$  на  $\text{BaF}_2$  от температуры конденсации.  $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Tl}} = 0.5$ ;  $N_{\text{Tl}}$ , ат%: 1 — 0.2, 2 — 0.23, 3 — 0.3, 4 — 0.4.

отжига. Напротив, при отсутствии поверхностной диффузии электронная подсистема не может обеспечить в пленке состояний с минимальной концентрацией носителей тока непосредственно по схеме самокомпенсации. Дефектное состояние в этом случае определяется процессами, связанными со случайным характером поступления частиц из пара; при этом главную роль играет состав пара (соотношение компонентов соединения и примеси и их абсолютные количества).

Учитывая указанные выше обстоятельства, для наблюдения за проявлениями и вкладом перечисленных факторов в реализацию процесса самокомпенсации непосредственно при росте пленки выбран метод «горячей стенки» [4], позволяющий контролируемо формировать потоки и эффективно менять параметры пара. Пленки селенида свинца напылялись на сколы  $\text{BaF}_2$  (111) из шихты, содержащей таллий ( $N_{\text{Tl}} = 0.1\text{—}0.4$  ат%) и избыточный свинец ( $N_{\text{Pb}} = 0\text{—}0.4$  ат%). Опыты выполнялись при различных температурах конденсации и величинах относительного пересыщения пара  $\psi = 10\text{—}10^7$ .

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты. Как видно из рис. 1, при содержании таллия в шихте  $N_{\text{Tl}} < 0.23$  ат% (содержание таллия  $N_{\text{Tl}} \cong 0.23$  ат% соответствует точке полной самокомпенсации в объемных образцах селенида свинца [1]), в отличие от массивных образцов, все полученные пленки обладали проводимостью  $p$ -типа при концентрации дырок в зависимости от  $T_c$  и  $\psi$  на уровне  $p = (0.1\text{—}1.0) \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  и холловской подвижностью  $R_H\sigma = 1000\text{—}1200$   $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при комнатной температуре. Пленки — эпитаксиальные, однако на поверхности были обнаружены выделения второй фазы (вероятно, свинца). Следует отметить, что концентрация дырок во всех пленках меньше содержания таллия в шихте.

Проявления эффекта самокомпенсации обнаружены на зависимости концентрации носителей тока от содержания избыточного свинца в исходной шихте. О наличии этого эффекта свидетельствует локальный минимум при  $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Tl}} = 0.5$  (рис. 2), однако при малых концентрациях таллия в шихте ( $N_{\text{Tl}} < 0.3$  ат%) минимум слабо выражен, по-видимому, из-за неравновесных дефектов, обычно образующихся в процессе роста пленок.

При больших концентрациях таллия ( $N_{\text{Tl}} > 0.3$  ат%) путем варьирования параметров роста ( $T_c$  и  $\psi$ ) удается понизить концентрацию носителей тока до величин  $p \sim 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ , а также получить слои с проводимостью  $n$ -типа ( $n \sim 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ ). Следует подчеркнуть, что этот результат достигается лишь для пленок, напыленных из шихты с содержанием избытка свинца и примеси таллия, соот-

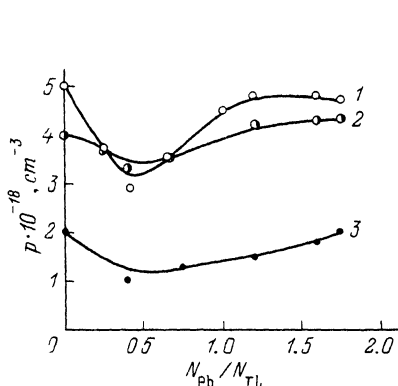


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока в пленках PbSe(Tl, Pb<sub>ex</sub>) на ВаF<sub>2</sub> от содержания свинца в исходной шихте.  $N_{Tl} = 0.23$  ат%,  $T_c$ , °C: 1 — 350, 2 — 400, 3 — 450.

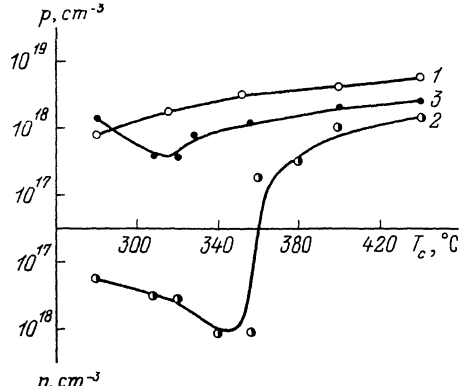


Рис. 3. Зависимость концентрации носителей тока в пленках PbSe(Tl, Pb<sub>ex</sub>) на ВаF<sub>2</sub> от температуры конденсации.  $N_{Tl} = 0.3$  ат%;  $N_{Pb}/N_{Tl}$ : 1 — 0.25, 2 — 0.5, 3 — 0.75.

ветствующих условию  $N_{Pb}/N_{Tl} = 0.5$  (рис. 3). Пленки с наименьшими концентрациями носителей тока — блочные, выделения второй фазы на их поверхности минимальные.

При  $N_{Pb}/N_{Tl} \neq 0.5$  в шихте выделения второй фазы на поверхности существенно больше. Установлено, что рост пленок PbSe из пара при использовании шихты с  $N_{Tl} > 0.3$  ат% и  $N_{Pb}/N_{Tl} > 0.5$  сопровождается значительным дефектообразованием. Оцененные концентрации неравновесных дефектов  $n_d$  в условиях наибольшего проявления самокомпенсации достигают в пленках величин  $n_d \sim \sim N_{Tl}/2$ , т. е. значений порядка  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. При еще больших концентрациях таллия в шихте ( $N_{Tl} \sim 1$  ат%) проявления эффекта самокомпенсации в пленках подобны наблюдавшимся в массивных образцах [1]. Все пленки имеют дырочную проводимость с концентрациями дырок, близкими к их значениям в объемных образцах.

Таким образом, при реализации явления самокомпенсации в пленках необходимо учитывать высокие концентрации неравновесных дефектов. Очевидно, это одна из причин, по которым эффективное понижение концентрации носителей тока возможно в пленках лишь при достаточно больших содержаниях таллия в парах, заметно превышающих концентрации неравновесных дефектов. Другими словами, максимальная компенсация в пленках наблюдается при более высоких содержаниях таллия по сравнению с равновесной самокомпенсацией в объемных образцах PbSe (Tl, Pb).

Специфическая особенность процессов кристаллизации легированных пленок селенида свинца состоит в том, что рост пленок происходит из паров, сильно обогащенных свинцом. Авторами [5] замечено, что избыточный свинец тормозит поверхностную миграцию молекул селенида свинца. При больших концентрациях таллия рост пленки происходит в условиях высокого содержания свинца в парах, т. е. практически при отсутствии поверхностной диффузии. На это, в частности, указывает близость величин плотностей падающего потока пара и потока конденсации при ограничении кинетики роста поверхностными процессами. При этом возникает большая вероятность неправильного расположения частиц в решетке даже когда рост происходит в условиях, не сильно отличающихся от равновесных, вследствие чего реализация предполагаемого механизма образования и закрепления поверхностных вакансий селена, соответствующих термодинамически равновесному соотношению  $N_{V_{Se}}/N_{Tl}$ , затруднена.

Ситуация усложняется также и тем, что в используемом температурном режиме эксперимента таллий, переходящий из шихты в пар, может присутствовать как в атомарной, так и в молекулярной формах. Дело в том, что по ряду параметров соединения таллия близки селениду свинца, в частности, стандартные теплоты образования  $PbSe$  и  $Tl_2Se$  почти совпадают:  $-23.7$  и  $-22.1$  кДж/моль соответственно [6]. Поэтому при испарении шихты  $PbSe < (Tl, Pb_{ex})$  наряду с разрушением дефектно-примесной структуры должны происходить взаимодействие таллия с селеном и его переход в паровую фазу в молекулярной форме, причем при температурах пара, превышающих  $400^\circ C$ , — преимущественно в виде молекул  $Tl_2Se$  [6]. Состояние, в котором таллий окажется в пленке, зависит от его формы в паровой фазе и от условий роста, т. е. способности изменения парофазных форм при конденсации. Зависимость свойств слоя от способа введения в него примеси — факт известный. Например, при легировании пленок селенида свинца висмутом [7] концентрация носителей в них может заметно отличаться от содержания висмута в слое в зависимости от того, каким образом вводится висмут в пар — в элементарном виде или попадает в него в процессе испарения предварительно синтезированной шихты.

Применительно к системе  $PbSe (Tl, Pb_{ex})$  такие различия состоят в следующем. В рамках модели самокомпенсации таллия донорными вакансиями селена [1], с учетом близости атомных радиусов  $Pb$  и  $Tl$ , полагается, что таллий занимает места свинца в кристаллической решетке  $PbSe$ , проявляя при этом акцепторные свойства. Такая ситуация является возможной при внедрении таллия в пленку в атомарном виде. При поступлении таллия из пара на поверхность роста в виде молекул  $Tl_2Se$  в отсутствие их диссоциации таллий вынужден встраиваться в решетку  $PbSe$ , сохраняя конфигурацию, свойственную молекуле  $Tl_2Se$ , т. е. с другим, нежели в селениде свинца, соотношением числа катионов и анионов. При этом может возникнуть целый спектр принципиально новых, не свойственных самокомпенсированному материалу в состоянии термодинамического равновесия, состояний. Общим для таких состояний является то, что они представляют собой какой-либо вариант комплексов примесь—дефект. При этом несмотря на то, что отношение  $N_{V_{Se}}/N_{Tl}$  при таком способе внедрения примеси, как и в случае полной самокомпенсации, равно 0.5, результат качественно отличается. Это касается энергетического состояния материала, поскольку конфигурационная энтропия при комплексообразовании меняется по сравнению со случаем статистического распределения примесей. Меняется и электронное состояние, так как при комплексообразовании по типу «замерзвания  $Tl_2Se$ » дырки обоих атомов таллия компенсируются электронами двукратно ионизованных вакансий селена, и электрическое состояние кристалла определяется электронными свойствами комплексов и преобладающими неравновесными дефектами — преимущественно донорными вакансиями селена.

Таким образом, в экспериментах по напылению пленок селенида свинца из шихты, легированной таллием, установлено, что свойства пленок не воспроизводят свойств материала шихты, а определяются исключительно условиями массопереноса, кристаллизации и составом пара. В зависимости от содержания таллия и избыточного свинца в шихте возможно изготовление пленок трех типов: пленки  $PbSe$  с проводимостью  $p$ -типа преимущественно со статистическим распределением таллия в решетке селенида свинца, содержащие неравновесные точечные дефекты; пленки  $PbSe$  с проводимостью  $n$ -типа, преобладающими дефектами в которых являются комплексы примесь—дефект и вакансии халькогена; и, наконец, пленки  $PbSe$  самокомпенсированные, с предельно низкими концентрациями носителей тока, свободные от выделений второй фазы. Слои последних двух типов можно получить только при использовании шихты с  $N_{Tl} > 0.23$  ат% и  $N_{Pb}/N_{Tl} = 0.5$ .

Основной результат настоящей работы состоит в том, что в тонкопленочных образцах селенида свинца с примесью таллия, так же как и в объемных кристал-

лах, имеет место явление самокомпенсации. Однако реализация этого эффекта в пленках осложнена наличием значительного количества неравновесных точечных дефектов. Это приводит к тому, что в пленках отсутствует точка полной компенсации  $N_{\text{T}}^*$  ( $p-n=0$ ), а есть концентрация примеси, соответствующая минимальной величине  $p-n$ , сдвинутая по сравнению с  $N_{\text{T}}^*$  в объемных образцах в область больших содержаний примеси таллия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л. И. Бытенский, В. И. Кайданов, Р. Б. Мельник, С. А. Немов, Ю. И. Равич. ФТП, 14, 74 (1980).
- [2] Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе  $A^4B^6$ , 195. М. (1975).
- [3] Т. А. Гаврикова, В. А. Зыков. Электрон. техн. Материалы, вып. 6, 35 (1990).
- [4] R. Lopez-Otero. Thin Sol. Films, 49, 3 (1978).
- [5] Т. А. Гаврикова, В. А. Зыков. Тез. докл. III Всес. конф. по физике и технологии тонких полупроводниковых пленок, ч. 1, 50. Ивано-Франковск (1990).
- [6] Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе, 284. М. (1975).
- [7] А. П. Бахтинов, В. Н. Водопьянов. Тез. докл. Совещ. по физике узкозонных полупроводников. ФИАН АН СССР, 41. М. (1985).

Редактор Л. В. Шаронова

---