

Явление самокомпенсации в тонких слоях PbSe : Tl

© В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова, С.А. Немов, П.А. Осипов

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 мая 1998 г. Принята к печати 27 мая 1998 г.)

Исследованы процессы дефектообразования в эпитаксиальных пленках PbSe : Tl, полученных конденсацией из молекулярных пучков при различных температурах конденсации из шихты с содержанием таллия $0 \div 1.6$ ат%. Установлено, что увеличение содержания акцепторной примеси в пленке сопровождается заметным увеличением донорных вакансий селена по механизму самокомпенсации. Определены концентрации таллия в пленках и установлены коэффициенты переноса примеси, которые изменяются от 0.82 до 0.44 при изменении температуры конденсации от 250 до 350°C. Теоретически рассчитаны концентрации носителей тока в зависимости от содержания таллия в пленках. Расхождение теории с экспериментом при концентрации таллия в пленке $N_{Tl} < 0.3$ ат% объясняется наличием в образцах неравновесных донорных дефектов, связанных с процессами роста, влияние которых учитывается простой подстановкой их концентрации в уравнение электронейтральности. Оценки по теории самокомпенсации позволяют сделать вывод, что для получения образцов с низкой концентрацией носителей тока необходимо проводить напыление пленок при $T_K > 400^\circ\text{C}$.

Известно [1], что примесь таллия в PbSe проявляет акцепторные свойства и дает в валентную зону одну дырку на атом примеси. Самокомпенсация в равновесных массивных образцах PbSe : Tl была подробно изучена в работе [2], где было показано, что компенсация акцепторного действия таллия осуществляется одиночными, двукратно ионизованными донорными вакансиями свинца. Исследование свойств пленок PbSe : Tl было проведено в работе [3]. Основное отличие пленочных образцов состоит в том, что они изготавливаются в неравновесных условиях. Температура, при которой происходит вакуумное напыление, значительно ниже температуры, при которой проводится гомогенизирующий отжиг массивных образцов. Понижение температуры затрудняет проявление эффекта самокомпенсации, так как уменьшаются ширина запрещенной зоны E_g и плотности состояний в зонах N_C и N_V . Кроме того, при изготовлении пленочных образцов процессы объемной диффузии незначительны и основную роль играет диффузия непосредственно на поверхности роста. По ряду косвенных признаков в работе [3] было установлено, что, несмотря на неравновесные условия роста, в тонких слоях PbSe : Tl, так же как и в массивных образцах, проявляется эффект самокомпенсации. Однако авторам [3] не удалось провести количественный анализ экспериментальных данных ввиду отсутствия надежной информации о количестве примеси Tl в пленках PbSe.

В настоящей работе получена количественная информация о проявлении эффекта самокомпенсации в эпитаксиальных пленках PbSe : Tl. Указанная информация получена путем анализа зависимости концентрации носителей тока в образцах от содержания примеси таллия и сверхстехиометрического свинца.

В работе исследовались пленки селенида свинца, изготовленные вакуумным напылением на ориентированные подложки $\text{BaF}_2(111)$ по методике, описанной в работе [4]. Напыление проводилось из двух независимых источников, в один из которых помещался легированный талли-

ем PbSe, а во второй, дополнительный, — свинец. Молекулярные потоки пара смешивались непосредственно вблизи поверхности подложки. Температура подложки T_K составляла $250 \div 400^\circ\text{C}$, температура основного источника — 700°C , а температура дополнительного источника свинца T_{Pb} варьировалась в диапазоне $100 \div 650^\circ\text{C}$.

В первой части работы по методике, подробно описанной в [4], приводятся оценки концентраций таллия и электрически активных собственных дефектов в пленках PbSe : Tl. Основным соотношением, с помощью которого вычисляются соответствующие концентрации, является уравнение электронейтральности, которое для PbSe : Tl имеет вид

$$N_{Tl}^- + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = 2[V_{Se}^{2+}] + p, \quad (1)$$

где N_{Tl}^- — концентрация таллия в пленке, $[V_{Pb}^{2-}]$ и $[V_{Se}^{2+}]$ — концентрации вакансий свинца и селена, а n и p — концентрации электронов и дырок соответственно.

В свою очередь необходимые для вычислений величины получены в экспериментах по сопоставлению концентраций носителей тока в наборе пленок, полученных в одинаковых технологических режимах из шихты с неизменным содержанием таллия, но отличающихся содержанием избыточного свинца. Подобный результат представляется в виде зависимости концентрации носителей тока в образце от содержания избыточного свинца. При достаточно высоких уровнях легирования зависимость имеет по крайней мере два характерных участка, для которых концентрация носителей тока не зависит от избытка свинца в образце. Первый из них соответствует участку области гомогенности, для которого выполняются соотношения $N_{Tl} \gg [V_{Pb}]$ и $N_{Tl} \gg [V_{Se}]$, и, соответственно, условие электронейтральности имеет вид $N_{Tl} = p$. Протяженность этого участка будет тем больше, чем выше значение концентрации примеси. Второй участок, соответствующий насыщению концентрации носителей тока, относится к образцам с предельным содержанием

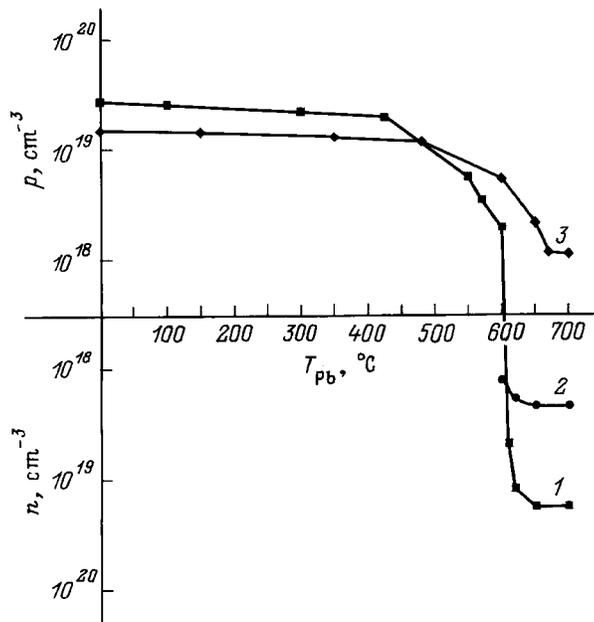


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей тока в $\text{PbSe}:\text{Pb}_{\text{ex}}:\text{Pb}_{\text{ex}}$ от температуры дополнительного источника свинца T_{Pb} ; $N_{\text{Tl}} = 0.2 \text{ ат\%}$. Температура подложки $T_K, ^\circ\text{C}$: 1 — 250, 2 — 300, 3 — 350.

избыточного Pb (в том числе двухфазных). Очевидно, по результатам измерений концентрации носителей тока в образцах, относящихся к первому участку, определяется концентрация примеси; концентрации носителей тока на втором участке характеризуют самокомпенсированный образец.

Приведенные соображения иллюстрируются типичными экспериментальными зависимостями концентрации носителей тока от температуры дополнительного источника свинца T_{Pb} для набора пленок $\text{PbSe}:\text{Tl}$, напыленных из шихты с содержанием Tl 0.2 ат%, показанными на рис. 1. Из рисунка видно, что на зависимостях имеются два участка с постоянной концентрацией — в области низких плотностей потока пара (при низких значениях температуры T_{Pb} , область I) и в области высоких плотностей потока пара (высоких T_{Pb} , область II). В области I количество свинца, попадающего в описываемых экспериментах в пленку, значительно ниже концентрации введенной примеси Tl, вследствие чего избыточный Pb не оказывает влияния на концентрацию носителей тока. Кроме того, в этой области

$$N_{\text{Tl}}^- \gg [V_{\text{Se}}^{2+}] - [V_{\text{Pb}}^{2-}].$$

Величина $[V_{\text{Se}}^{2+}] - [V_{\text{Pb}}^{2-}]$ в экспериментах по напылению нелегированных пленок PbSe была оценена значением порядка 10^{18} см^{-3} , т.е. на порядок меньше, чем концентрация N_{Tl} . С учетом этого формула (1) упрощается и принимает вид

$$N_{\text{Tl}}^- = p, \quad (2)$$

т.е. концентрация дырок на участке I равна концентрации N_{Tl} в пленке.

Уровень насыщения в области I для пленок, полученных из шихты с содержанием таллия 0.2 ат% при температуре подложки $T_K = 250^\circ\text{C}$ составляет $p = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при $T_K = 300^\circ\text{C}$ — $p = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и при $T_K = 350^\circ\text{C}$ $p = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При другом составе шихты (0.4 ат% Tl) и $T_K = 350^\circ\text{C}$ величина $N_{\text{Tl}} = p = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Эти данные позволяют оценить коэффициент переноса примеси Tl из шихты в пленку при различных условиях напыления. Коэффициент переноса определяется как отношение концентрации Tl в пленке к его содержанию в шихте. Вычисленные коэффициенты переноса Tl из шихты в пленку составляют 82, 62 и 44% при $T_K = 250, 300$ и 350°C соответственно.

Теперь обратимся к области II. Участок насыщения в этой области характеризует пленки, предельно насыщенные Pb. Для пленок, полученных из шихты с $N_{\text{Tl}} = 0.2 \text{ ат\%}$, при $T_K = 250^\circ\text{C}$ уровень насыщения составляет $n = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при $T_K = 300^\circ\text{C}$ $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и при $T_K = 350^\circ\text{C}$ $n = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для пленок, полученных из шихты с $N_{\text{Tl}} = 0.4 \text{ ат\%}$, при $T_K = 350^\circ\text{C}$ уровень насыщения составляет $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Пользуясь этими данными, можно вычислить концентрацию дефектов в пленке при различных температурах конденсации и содержании примеси таллия. Для этих вычислений используем упрощенное уравнение электронейтральности, которое получается при учете очевидного для рассматриваемой области условия $[V_{\text{Se}}^{2+}] \gg [V_{\text{Pb}}^{2-}]$, приводящего выражение (1) к виду

$$N_{\text{Tl}}^- + n = 2[V_{\text{Se}}^{2+}] + p. \quad (3)$$

Из (3) получаем, что при $N_{\text{Tl}} = 0.2 \text{ ат\%}$ и $T_K = 350^\circ\text{C}$ концентрация донорных дефектов составляет $[V_{\text{Se}}^{2+}] = 0.67 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При $N_{\text{Tl}} = 0.4 \text{ ат\%}$ и $T_K = 350^\circ\text{C}$ концентрация дефектов $[V_{\text{Se}}^{2+}] = 1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В то же время концентрация собственных дефектов, вычисленная из фазовой диаграммы, составляет примерно $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1]. Приведенные данные показывают, что увеличение концентрации таллия в пленке вызывает увеличение концентрации донорных дефектов, что эквивалентно увеличению предельной растворимости Pb в пленке PbSe при увеличении содержания Tl. Это прямо указывает на проявление эффекта самокомпенсации в эпитаксиальных пленках $\text{PbSe}:\text{Tl}:\text{Pb}$, полученных вакуумным напылением.

Используя методику определения N_{Tl} в пленке, попытаемся количественно описать особенность самокомпенсации в пленках $\text{PbSe}:\text{Tl}:\text{Pb}$. Как следует из теории самокомпенсации развитой в работе [2], наиболее полную информацию о процессах дефектообразования можно получить, изучая зависимость концентрации носителей тока от содержания таллия в образцах, предельно насыщенных свинцом. Поэтому для изучения особенностей самокомпенсации в пленках $\text{PbSe}:\text{Tl}:\text{Pb}$ были изготовлены серии таких образцов с содержанием таллия в шихте $N_{\text{Tl}} = 0 \div 1.8 \text{ ат\%}$. Опыты выполнены при температурах подложки $T_K = 250$ и 350°C . Концентрация

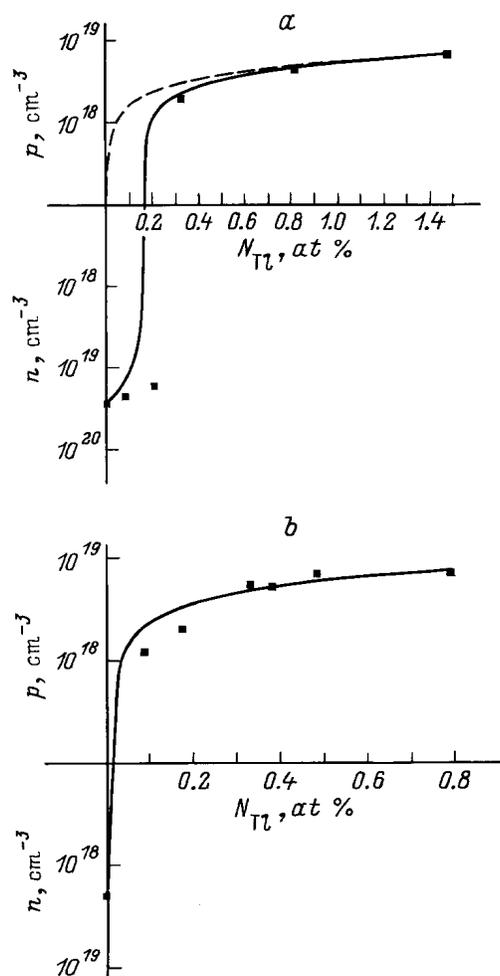


Рис. 2. Зависимости концентрации носителей тока от концентрации таллия N_{Tl} в образцах PbSe:Tl, предельно насыщенных Pb при температуре подложки $T_K, ^\circ\text{C}$: *a* — 250, *b* — 350. Точки — эксперимент, линии — расчет: штриховая — по теории [2], сплошные — по теории [2] с учетом дополнительных дефектов.

таллия в образцах оценивалась по концентрации Tl в шихте с учетом коэффициента переноса, определенного в предыдущих опытах. Отметим, что на поверхности всех образцов этой серии наблюдались выделения второй фазы (Pb), что свидетельствовало о достижении границы области гомогенности со стороны избытка свинца.

Зависимости концентрации носителей тока от содержания таллия N_{Tl} в образцах, предельно насыщенных свинцом, полученных при температуре подложки $T_K = 250^\circ\text{C}$, показаны на рис. 2, *a*. Из рисунка видно, что в области малых значений $N_{Tl} < 0.16$ ат% концентрация носителей тока изменяется незначительно, основными носителями тока являются электроны, и их концентрация составляет величину порядка $2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При увеличении N_{Tl} в пленке выше 0.16 ат% происходит резкое увеличение концентрации дырок и смена типа проводимости. При этом точке полной самокомпенсации

соответствует значение $N_{Tl} \approx 0.2$ ат%. При дальнейшем увеличении концентрации таллия концентрация носителей тока изменяется незначительно. Для условий, при которых производились напыление пленок, был произведен теоретический расчет по модели самокомпенсации примеси одиночными вакансиями, предложенной в работе [2]. Расчетная зависимость концентрации носителей тока от содержания таллия при $T_K = 250^\circ\text{C}$ показана на рис. 2, *a* штриховой линией. Из приведенного графика видно, что при $N_{Tl} > 0.5$ ат% экспериментальная и теоретическая кривые хорошо согласуются. Основные отличия в ходе кривых наблюдаются при низких концентрациях таллия. В этой области теоретический расчет показывает, что смена типа проводимости при $T_K = 250^\circ\text{C}$ осуществляется при очень малых концентрациях таллия, а при $N_{Tl} > 0.1$ ат% концентрация дырок велика и изменяется незначительно. Теория согласуется с экспериментом, если предположить, что в пленочных образцах присутствуют неравновесные донорные дефекты, образование которых можно связать с процессами роста пленки. Оказывается, что если учитывать неравновесные дефекты, просто добавив их концентрацию в уравнение электронейтральности

$$N_{Tl}^- + n = p + 2[V_{Se}^{2+}] + N_g, \quad (4)$$

где N_g — концентрация неравновесных дефектов, то экспериментальная и теоретическая (штриховая линия на рис. 2, *a*), кривые согласуются практически во всей области изменения N_{Tl} . Концентрация неравновесных дефектов, рассчитанная по концентрации носителей тока в нелегированных пленках селенида свинца, предельно насыщенных свинцом, при температуре подложки $T_K = 250^\circ\text{C}$, составляет $2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Зависимости концентрации носителей тока от N_{Tl} в образцах, предельно насыщенных свинцом, изготовленных при $T_K = 350^\circ\text{C}$, показаны на рис. 2, *b*. На представленном графике видно, что в области малых концентраций таллия с ростом его содержания в пленке наблюдается резкое увеличение концентрации дырок и смена типа проводимости. При $N_{Tl} > 0.1$ ат% концентрация дырок с ростом N_{Tl} плавно увеличивается. Отметим, что все образцы (кроме исходного) имели акцепторный тип проводимости и концентрацию носителей тока не ниже 10^{18} см^{-3} . Точка полной самокомпенсации в данной серии экспериментально не обнаружена. Концентрация неравновесных дефектов в пленках PbSe:Tl, выращенных при $T_K = 350^\circ\text{C}$, оценивается величиной $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На рис. 2, *b* показана также расчетная зависимость концентрации носителей тока от содержания таллия. Видно, что и при температуре подложки $T_K = 350^\circ\text{C}$ теоретическая и экспериментальная зависимости хорошо согласуются. Отметим, что с ростом температуры конденсации концентрация неравновесных дефектов значительно уменьшается. Так, при $T_K = 250^\circ\text{C}$ их концентрация составляет $2.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а при $T_K = 350^\circ\text{C}$ — $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. на порядок меньше.

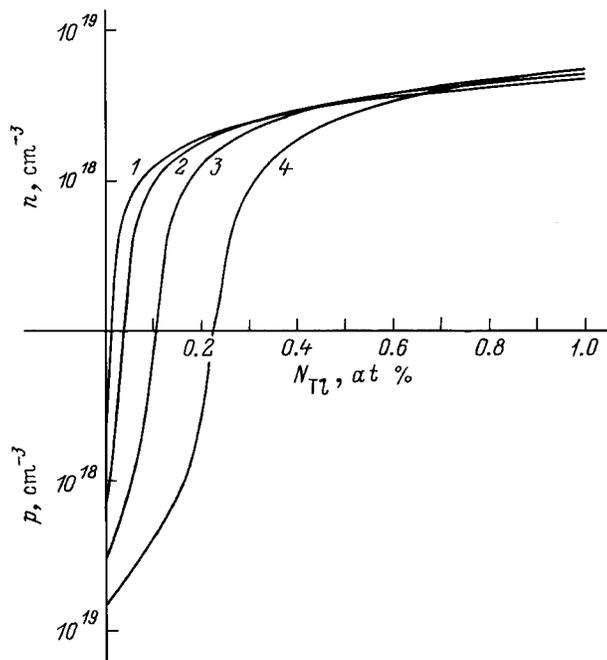


Рис. 3. Расчетные зависимости концентрации носителей тока в PbSe:Tl в зависимости от содержания теллурия. Температура подложки T_K , °C: 1 — 350, 2 — 450, 3 — 550, 4 — 650.

Итак, как следует из приведенных данных, экспериментальные зависимости концентраций носителей тока от N_{Tl} в эпитаксиальных пленках PbSe:Tl удовлетворительно описываются в рамках модели самокомпенсации примеси одиночными вакансиями с простой процедурой учета неравновесных дефектов, а в пленках, изготовленных при $T_K > 350^\circ\text{C}$, влиянием неравновесных дефектов можно пренебречь. Это означает, что характер зависимости $n, p = f(N_{Tl})$ для пленок PbSe:Tl, полученных при $T_K > 350^\circ\text{C}$, может быть оценен по результатам расчета в рамках модели самокомпенсации примеси одиночными вакансиями. Результаты такого расчета приведены на рис. 3. Анализируя приведенные кривые, обратим внимание на следующее. При увеличении T_K точка полной самокомпенсации смещается в область больших значений N_{Tl} , при этом производная $d(n - p)/dN_{Tl}$ вблизи этой точки также уменьшается. Отсюда следует, вывод, что повышение температуры подложки T_K при напылении эпитаксиальных пленок PbSe:Tl должно облегчать получение образцов с низкими концентрациями носителей тока и улучшать воспроизводимость технических результатов.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что компенсация легирующего действия примеси теллурия в эпитаксиальных пленках PbSe:Tl хорошо описывается в рамках теории самокомпенсации примеси одиночными, двукратно ионизованными вакансиями. Расхождение теории с экспериментом при концентрации теллурия в пленке $N_{Tl} < 0.3$ ат% объясняется тем, что в образцах имеются неравновесные донорные дефекты, связанные с процессами роста, влияние которых учиты-

вается простой подстановкой их концентрации в уравнение электронейтральности. Оценки по теории самокомпенсации позволяют сделать вывод, что для получения образцов с низкой концентрацией носителей тока необходимо проводить напыление пленок при $T_K > 400^\circ\text{C}$.

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* (М., Наука, 1975).
- [2] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **28**, 369 (1994).
- [3] Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, С.А. Немов. ФТП, **27**, 200 (1993).
- [4] В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова, С.А. Немов, С.А. Рыков. ЖПХ, **71**, 526 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

The selfcompensation in thin PbSe:Tl films

V.A. Zykov, T.A. Gavrikova, S.A. Nemov, P.A. Osipov

State Technical University of St. Petersburg,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract A study has been made of defect formation in epitaxial PbSe:Tl films prepared by evaporation from molecular sources at different condensation temperatures using the source material with a tellurium content of 0–1.6 at.%. An increase in Tl acceptor impurity content results in an increase of the amount of donor vacancies in the selenium sublattice as a selfcompensating mechanism comes into play. The tellurium concentration in films has been determined and the coefficient of impurity transport from source material into the film has been calculated. This coefficient varies from 0.82 to 0.44, the condensation temperature being changed from 250 to 350°C. The charge carrier concentration as a function of Tl content in the film has been calculated theoretically. A difference between experimental and theoretical data at $N_{Tl} < 0.3$ at.% is shown to be related to nonequilibrium defects induced by the growth process. The contribution made by these defects can be taken into account by substituting their concentration into the electroneutrality equation. It is shown that in order to prepare samples with a low charge carrier concentration, it is necessary to have the condensation temperature higher than 400°C.