

## ОСОБЕННОСТИ ЯВЛЕНИЯ САМОКОМПЕНСАЦИИ В ПЛЕНКАХ $PbSe:Cl:Se_{ex}$

© В.А.Зыков, Т.А.Гаврикова, С.А.Немов

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 21 сентября 1995 г. Принята к печати 3 октября 1995 г.)

Экспериментально исследованы морфология и электрические свойства легированных хлором и избытком селена эпитаксиальных пленок селенида свинца на  $BaF_2$ , полученных вакуумным напылением методом горячей стенки. При температурах конденсации  $T_k$  превышающих  $300^\circ C$ , в пленках зарегистрированы проявления эффекта самокомпенсации донорной примеси хлора собственными дефектами. Показано, что реализация эффекта самокомпенсации в пленках осложняется наличием точечных дефектов, которые полностью подавляют самокомпенсацию при низких  $T_k$ . Установлено уменьшение содержания хлора в пленках при повышении  $T_k$ . Оценены условия получения максимально компенсированных образцов.

Эффект самокомпенсации примеси собственными дефектами, обнаруженный при легировании бинарных халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе [1], открывает новые возможности в управлении электронными свойствами материалов этой группы. Особый интерес представляет ситуация с полной электрической компенсацией примеси, которая встречается в отдельных самокомпенсированных халькогенидных системах [2,3], и получением материала с низкой (близкой к собственной) концентрацией носителей тока. Последнее обстоятельство является привлекательным для ряда прикладных задач оптоэлектроники, что стимулирует интерес к получению самокомпенсированного материала в виде тонких пленок.

Система  $PbSe:Cl:Se_{ex}$  относится к числу самокомпенсированных систем с реально достижимой точкой полной самокомпенсации. Донорное действие хлора в селениде свинца компенсируется самопроизвольно рождающимися акцепторными вакансиями свинца [3]. Самокомпенсированные массивные образцы  $PbSe:Cl:Se_{ex}$  обладают проводимостью  $p$ -типа при содержании хлора в образце  $N_{Cl} < 0.7$  ат% и всегда  $n$ -типа при более высоких  $N_{Cl}$ . Точке полной самокомпенсации соответствует  $N_{Cl} \approx 0.7$  ат% (при избытке селена в образце  $N_{Se}/N_{Cl} \approx 0.75$ ); минимальные зарегистрированные концентрации носителей тока в этой точке составляют величины около  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Следует подчеркнуть, что этот результат относится к  $650^\circ C$  — температу-

ре изотермического отжига, на стадии которого в рамках металлокерамической технологии [1] достигается равновесная дефектно-примесная структура самокомпенсированного материала.

Цель настоящей работы — исследование возможности реализации эффекта самокомпенсации донорной примеси хлора собственными вакансиями свинца в пленках селенида свинца, полученных вакуумным напылением из шихты  $PbSe:Cl:Se_{ex}$ , содержащей избыток селена. Фактически речь идет об оценке возможностей использования парофазных (напылительных) методик для приготовления самокомпенсированных (в термодинамическом, естественно, смысле) образцов. Использование методов вакуумной эпитаксии для получения легированных пленок с дефектно-примесной структурой, свойственной самокомпенсированному материалу, позволяет построить технологию таких материалов на иных технологических принципах, нежели для массивных образцов. Главная идея состоит в отказе от высокотемпературного отжига с переносом акцентов на формирование требуемой дефектно-примесной структуры путем регулирования процессов непосредственно на поверхности роста. Принципиальная возможность и эффективность такого подхода экспериментально подтверждена на примере системы  $PbSe:Cl:Se_{ex}$ , для которой непосредственно в процессе напыления удалось изготовить пленки с низкой концентрацией носителей тока со всеми признаками самокомпенсированного материала [4].

Объектом исследования являются легированные хлором пленки селенида свинца, выращенные вакуумным напылением методом горячей стенки на свежие сколы  $(111)BaF_2$ . Техника напыления описана в [5]. В качестве шихты для получения пленок использован селенид свинца с  $N_{Cl} = 0.2-0.75$  ат% при избытке селена  $N_{Se}/N_{Cl} = 0.75$ . Опыты выполнены при различных температурах конденсации ( $T_k = 200-450^\circ C$ ) и величинах относительного пересыщения пара  $\psi = 10-10^6$ . Выполнены электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности пленок. Контролировались электрические и фотоэлектрические параметры.

При анализе морфологии поверхности легированных пленок  $PbSe:Cl:Se_{ex}$  особое внимание уделялось фазовому состоянию. Это связано с тем обстоятельством, что самокомпенсированными являются образцы  $PbSe:Cl:Se_{ex}$ , предельно насыщенные селеном. В свою очередь признаком предельной насыщенности являются выделения избыточного селена в качестве второй фазы, которые могут наблюдаться на поверхности пленки.

В серии экспериментов по выращиванию пленок  $PbSe$  из пара с большим избытком селена (0.3–0.7 ат% избыточного селена в шихте) при всех температурах конденсации наблюдается образование двухфазных пленок с выделением диэлектрической фазы (Se) на поверхности. Введение хлора в пленку существенно изменяет картину. Характерные изменения морфологии поверхности легированных хлором пленок  $PbSe$  иллюстрирует электронно-микроскопические фотографии, представленные на рис. 1. Описанная серия пленок получена вакуумным напылением из шихты с  $N_{Cl} = 0.75$  ат% и  $N_{Se}/N_{Cl} = 0.75$  при  $T_k = 200-450^\circ C$ . Анализ морфологии поверхности показывает следующее. При  $T_k < 250^\circ C$  растут двухфазные поликристаллические пленки  $PbSe:Cl:Se_{ex}$  (рис. 1, а) с большим количеством избыточного селена на поверхности (по контрасту — светлые участки фотографий). Двухфаз-

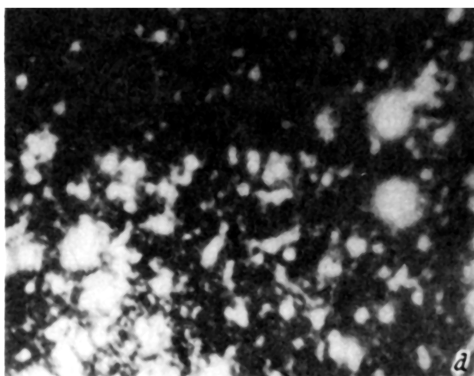
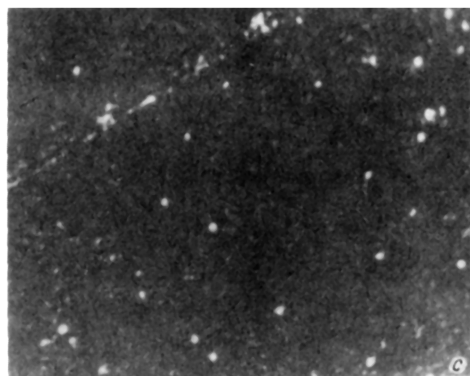
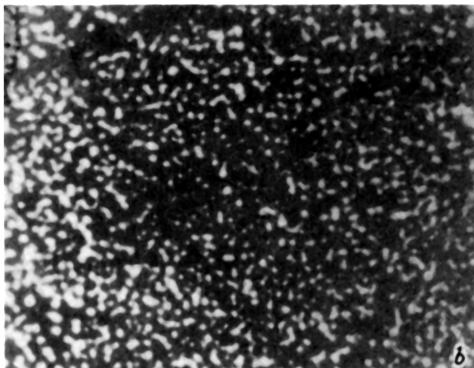
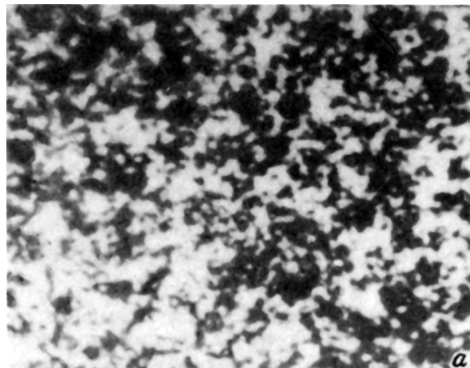


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии поверхности пленок  $\text{PbSe:Cl:Se}_{ex}$ , полученных вакуумным напылением из шихты с  $N_{\text{Cl}} = 0.75$  ат% и  $N_{\text{Se}}/N_{\text{Cl}} = 0.75$  при  $T_k$ , °C: *a* — 230, *b* — 270, *c* — 320, *d* — 400. Увеличение  $1000\times$ .

ные пленки получают также при  $T_k > 350^\circ\text{C}$  (рис. 1, *d*). В диапазоне температур конденсации  $250\text{--}350^\circ\text{C}$  количество диэлектрической фазы на поверхности заметно уменьшается (рис. 1, *b, c*), а при  $T_k 320^\circ\text{C}$  она практически отсутствует (рис. 1, *c*).

Если исключить из рассмотрения высокотемпературную двухфазную область, то факт уменьшения диэлектрической фазы на поверхности по мере роста  $T_k$  следует рассматривать как увеличение растворимости селена в материале пленки. Очевидно, что поглощение селена пленкой связано с присутствием донорной примеси хлора и может быть трактовано как проявление эффекта самокомпенсации донорной примеси хлора акцепторными вакансиями свинца, на образование которых и расходуется избыточный селен. Действительно, пленки, выращенные при низких  $T_k$ , кристаллизуются в сильно неравновесных условиях (расчитанные значения коэффициента пересыщения пара  $\psi > 10^6$  при  $T_k < 250^\circ\text{C}$ ) и представляют собой сильно компенсированный материал с высокими и плохо контролируемыми концентрациями неравновесных дефектов в обеих подрешетках. В таких условиях эффект самокомпенсации проявляться не может и избыточный селен не поглощается материалом пленки, выделяясь в виде второй фазы. При повышении  $T_k$  (свыше  $250^\circ\text{C}$ ) пересыщение пара вблизи поверхности кристаллизации уменьшается и подвижность частиц на поверхности роста уве-

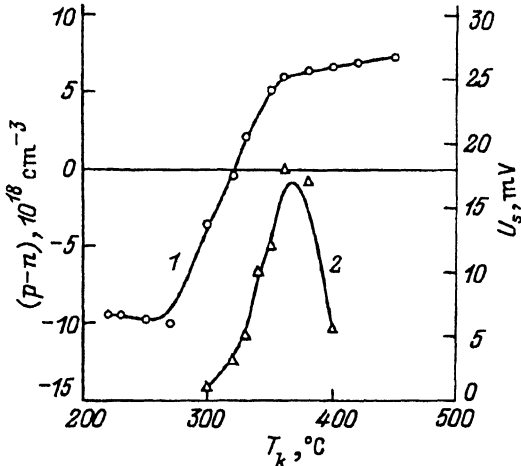


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей тока (1) и сигнала фотопередачи (2) от температуры конденсации ( $T_k$ ) для пленок  $\text{PbSe:Cl:Se}_{\text{ex}}$  полученных вакуумным напылением из шихты с  $N_{\text{Cl}} = 0.75$  ат% и  $N_{\text{Se}}/N_{\text{Cl}} = 0.75$ .

личивается [5], что создает предпосылки для «включения» механизма самокомпенсации с соответствующим увеличением растворимости селена и уменьшением количества второй фазы на поверхности пленок.

Появление второй фазы на поверхности пленок, полученных при высоких  $T_k$  (больших  $350^\circ\text{C}$ ), является фактом, заслуживающим особого внимания. Этот экспериментальный результат вынуждает предположить, что количество хлора, переносимого в пленку из шихты, зависит от температуры конденсации, причем таким образом, что с ростом  $T_k$  содержание хлора в пленке уменьшается. В свою очередь уменьшение содержания Cl в пленке приводит к понижению предельной растворимости селена, с чем связано появление избыточного селена на поверхности пленки при высоких  $T_k$ .

Качественная трактовка морфологических изменений в пленках  $\text{PbSe:Cl:Se}_{\text{ex}}$  как проявление эффекта самокомпенсации примеси Cl собственными дефектами с учетом потери хлора в пленке при высоких  $T_k$  дает подход к интерпретации закономерности изменения электрических свойств пленок. Зависимости концентрации и холловской подвижности носителей тока в пленках с  $N_{\text{Cl}} = 0.75$  ат% и  $N_{\text{Se}}/N_{\text{Cl}} = 0.75$  от  $T_k$  приведены на рис. 2. Сразу отметим, что электрические свойства пленок в зависимости от  $T_k$  сильно изменяются, причем наибольшие изменения приходятся на область температур конденсации  $T_k = 250\text{--}350^\circ\text{C}$ , при которых отмечено увеличение растворимости избытка Se в пленках  $\text{PbSe:Cl:Se}_{\text{ex}}$ . При  $T_k < 250^\circ\text{C}$  пленки обладают проводимостью  $n$ -типа с концентрацией электронов  $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , слабо зависящей от  $T_k$ . Величина подвижности не превосходит  $200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ). С учетом того обстоятельства, что пленки этой группы являются двухфазными (не поглощают селен), их можно охарактеризовать как легированные хлором самокомпенсированные слои с высоким содержанием неравновесных дефектов в обеих подрешетках, присутствие которых в основном определяет электрические свойства пленок.

С подключением механизма самокомпенсации (при  $T_k > 250^\circ$ ), сопровождающимся поглощением селена пленкой, увеличением концентрации акцепторных вакансий свинца и, соответственно, дырок, холловская концентрация носителей тока сначала снижается, достигает

минимуму ( $n = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $T_k = 320^\circ \text{C}$ ) и после смены типа проводимости растет до уровня  $p \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $T_k = 350^\circ \text{C}$ . При дальнейшем увеличении  $T_k$  концентрация дырок продолжает расти, но с меньшей производной. В рассматриваемом диапазоне  $T_k$  холловская подвижность основных носителей тока нарастает, достигая предельно высоких значений подвижности для PbSe  $1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  ( $300 \text{ K}$ ) при  $T_k = 350^\circ \text{C}$ , и стабилизируется на этом уровне, свидетельствующем о высоком качестве пленок.

Наиболее ярко эффект самокомпенсации проявляется на высокотемпературном ( $T_k > 350^\circ \text{C}$ ) участке зависимости концентрации носителей тока от температуры конденсации  $p-n = f(T_k)$ . В этом диапазоне температур получаются наиболее высококачественные двухфазные пленки, для которых соотношение между концентрациями присутствующих в образцах дефектов примеси и носителей тока наиболее близко к термодинамическому. Небольшой рост холловской концентрации дырок при увеличении  $T_k$  свидетельствует, видимо, об уменьшении концентрации примеси в пленке. Это предположение находится в соответствии с теорией эффекта самокомпенсации [1]. Напротив, пленки полученные при  $T_k$ , близких к  $320^\circ \text{C}$ , несмотря на низкие значения концентрации носителей тока, вряд ли можно считать в термодинамическом смысле самокомпенсированными в точке полной самокомпенсации из-за повышенного содержания неравновесных дефектов. Об этом, в частности, свидетельствуют наблюдения за изменениями фотопроводимости пленок, полученных при различных  $T_k$  (рис. 2, кривая 2). Обращает на себя внимание тот факт, что максимальный сигнал фототовета наблюдается не в пленках с наименьшими концентрациями носителей тока, а смещен в область более высоких  $T_k$ , где, несмотря на повышенные концентрации носителей тока, качество пленок выше.

Таким образом, выполненные в работе исследования позволяют на качественном уровне заключить, что при легировании пленок PbSe хлором непосредственно в процессе их роста из обогащенного селеном пара электрические свойства образцов наряду с дефектообразованием, связанным с ростовым процессами, определяются эффектом самокомпенсации, который начинает играть заметную, возможно, и определяющую роль при высоких температурах конденсации. Специфичным для системы  $\text{PbSe}:\text{Cl}:\text{Se}_{\text{ex}}$  являются малые значения коэффициента распределения хлора для равновесия конденсат-пар, с чем связано пониженное содержание хлора в пленке по отношению к шихте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (грант N 94-7.10-3050).

### Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, 28, 369 (1994).
- [2] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, 14, 74 (1980).
- [3] С.А. Немов, М.К. Житинская, В.И. Прошин. ФТП, 25, 114 (1991).
- [4] Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, С.А. Немов. ФТП, 27, 200 (1993).
- [5] Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков. Электрон. техн. материалы, вып. 6, 35 (1990).

*V.A. Zykov, T.A. Gavrikova, S.A. Nemov*

State Technical University, St. Petersburg 195251, Russia

A study has been made of the possibility of self-compensation of a chlorine donor impurity by intrinsic defects in PbSe:Cl:Se<sub>ex</sub> epitaxial films grown by «hot-wall» method on BaF<sub>2</sub>. The morphological and electrical properties of the films have been studied. At high condensation temperatures  $T_k > 300^\circ \text{C}$  the characteristic features of self-compensation have been found. The occurrence of the effect was complicated by the presence of nonequilibrium defects. The conditions maximizing the compensation have been estimated.

---