

УДК 621.315.592

## Особенности роста и физических свойств $\text{PbTe}/\text{BaF}_2$ , полученного в неравновесных условиях

© С.В. Пляцко

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
252650 Киев, Украина

(Получена 26 мая 1997 г. Принята к печати 14 июля 1997 г.)

Пленки  $\text{PbTe}/\text{BaF}_2$  выращены в неравновесных условиях методом модулированной лазерным излучением эпитаксии. Структурные свойства слоев исследовались рентгеноструктурными методами и сканирующей туннельной микроскопией. На основе этих исследований установлено, что пленки, полученные в неравновесных условиях на подложках (III)  $\text{BaF}_2$ , являются зернистыми ( $d \leq 250 \text{ \AA}$ ) с ориентацией (001). Электрофизические и фотоэлектрические свойства пленок зависят от технологических условий роста и определяются состояниями на межзеренных границах.

Получению и исследованию слоев полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  посвящено большое количество работ. Преобладающая часть их относится к изучению электрофизических и фотоэлектрических свойств пленок  $\text{PbSnTe}$ , выращенных различными термическими методами на подложках  $\text{BaF}_2$  и  $\text{NaCl}(\text{KCl})$ , которые наиболее близки по своему коэффициенту термического расширения и постоянной решетки к твердым растворам  $\text{PbSnTe}$ . Свойства выращенных слоев практически ничем не отличаются от свойств объемных монокристаллов. В настоящее время получили развитие новые методы выращивания — лазерно-молекулярная и электронно-лучевая эпитаксия, которые в применении к соединениям  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  показали возможность получения слоев, существенно отличающихся по своим свойствам от пленок и объемных монокристаллов, выращенных традиционными методами [1–5].

В данной работе проведены комплексные исследования пленок  $\text{PbTe}/\text{BaF}_2$  (электрофизические, фотоэлектрические, структурные), выращенных методом модулированного осаждения лазерным испарением источника–мишени в широком интервале температур подложки и плотностей мощности лазерного излучения. В отличие от лазерно-молекулярной эпитаксии [6,7], где испарение полупроводниковой мишени производится импульсным излучением большой плотности ( $W > 10^6 \text{ Вт/см}^2$ ) с энергией кванта  $\hbar\omega \geq E_g$ , нами использовался инфракрасный (ИК) лазер ( $\hbar\omega < E_g$ ) с модулированным излучением и плотностью мощности на мишени  $W \leq 10^5 \text{ Вт/см}^2$ . Установка модулированной лазерным излучением (испарением) эпитаксии (МЛИЭ), кроме ИК лазера, содержит оптическую систему ввода и фокусировки излучения, механическую систему модуляции, вакуумную камеру, устройство сканирования излучения (вращение источника совмещено с его поступательным движением), а также устройство нагрева и контроля температуры подложек. Осаждение слоев проводилось при остаточном давлении паров  $p = (1-2) \cdot 10^{-6} \text{ Тор}$  и плотности мощности на мишени  $W = (10^4-10^5) \text{ Вт/см}^2$ . Длительность импульса составляла  $\tau = (3-6) \cdot 10^{-3} \text{ с}$ , частота повторения 12–25 Гц. Температура подложки  $T_s$

изменялась от 20 до  $400^\circ\text{C}$ . Скорость напыления зависела от плотности мощности лазерного излучения, длительности импульса и расстояния между подложками и мишенью–источником.

Применение модулированного или импульсного лазерного излучения для испарения материала мишени–источника необходимо для обеспечения локализации подводимой энергии в зоне лазерного пятна без существенного отвода тепла кристаллом за время действия импульса. Это становится возможным, если полупроводниковый источник обладает низкой теплопроводностью и высоким давлением паров. Кроме того, важное значение имеет и величина энергии диссоциации материала источника в случае, если таковым является бинарное или более сложное соединение. При диссоциации соединения происходит накопление в зоне действия излучения жидкой фазы металлической компоненты, которая имеет более низкое значение давления паров, с последующим выносом ее эрозионным факелом в область конденсации, т. е. на подложки. Одними из немногих полупроводниковых соединений, которые удовлетворяют таким требованиям, являются узкощелевые полупроводники группы  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и их твердые растворы.

Основным механизмом поглощения излучения ( $\hbar\omega < E_g$ ) мишенью–источником является поглощение на свободных носителях. В зависимости от концентрации носителей в монокристаллической мишени ( $P^{\text{PbTe}} = 10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) коэффициент поглощения  $\alpha$  может достигать значений  $\alpha = (10^2-10^3) \text{ см}^{-1}$ . При таких значениях коэффициента поглощения  $\alpha^{-1} \ll (Dt)^{1/2}$  (где  $D = K/c\rho$  — коэффициент температуропроводности,  $K$  — теплопроводность,  $c$  — теплоемкость,  $\rho$  — плотность вещества,  $t$  — время) температура на поверхности образца будет равна

$$T = T_0 + 2P_0^*(\pi Dt)^{1/2}/\pi K, \quad (1)$$

где  $T_0$  — температура полупроводникового кристалла до воздействия лазерного излучения,  $P_0^* = (1-R)P_0$ ,  $R$  — коэффициент отражения,  $P_0$  — плотность мощности лазерного излучения. Оценки показывают (используя параметры  $K, c, \rho, R$  для  $\text{PbTe}$  [8]), что температура в зоне

воздействия лазерного излучения на мишени-источнике в процессе напыления может достигать  $T \simeq 2520$  К. Давление паров распыляемого PbTe при такой температуре в  $10^6$  раз превышает равновесное значение. Это говорит о том, что процессы роста пленок PbTe при использовании для испарения мишени-источника лазерного излучения происходят в экстремально неравновесных условиях. Такие условия выращивания, с учетом того что поверхностная энергия конденсируемого материала значительно меньше поверхностной энергии подложки BaF<sub>2</sub>, должны способствовать уменьшению критических зародышей, а пленка будет представлять собой плотно упакованную непрерывную мелкозернистую структуру. Важным фактором является также и то, что благодаря высоким скоростям роста ( $V = (2-28)$  Å/импульс) эквивалентный по условиям чистоты "эффективный" вакуум на 5-6 порядков выше остаточного давления в вакуумной системе [9]. Это практически полностью исключает возможность взаимодействия паровой фазы с остаточной атмосферой кислорода и тем самым окисления конденсата в процессе роста.

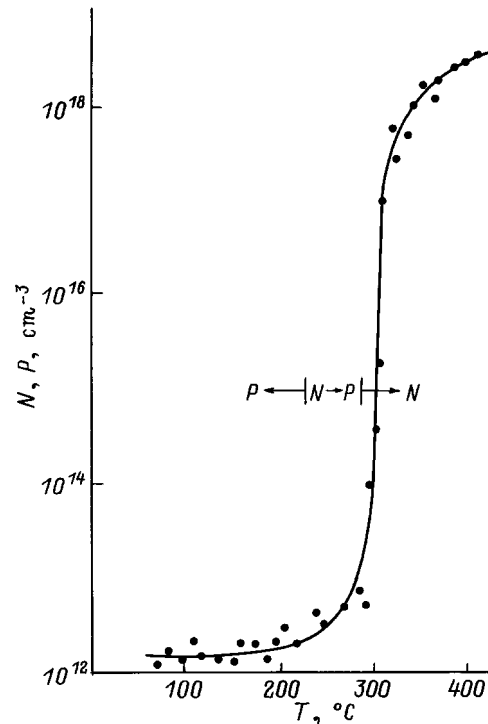
Для получения слоев в качестве мишени-источника был использован, выращенный методом Чохральского монокристаллический PbTe стехиометрического состава с концентрацией свободных дырок  $P = (3-5) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Рентгеноструктурные исследования выращенных пленок PbTe/BaF<sub>2</sub> показали, что при таких условиях роста они имеют преимущественную ориентацию (001), со степенью разориентации, которая определяется как температурой роста, так и плотностью мощности лазерного излучения на мишени.

На рис. 1 представлена зависимость концентрации носителей тока в пленках PbTe/BaF<sub>2</sub>, выращенных при постоянной плотности мощности лазерного излучения  $W = 8.5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, от температуры подложки BaF<sub>2</sub>. Изменение плотности мощности лазерного излучения в пределах  $10^4 \leq W \leq 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> не приводило к существенным изменениям электрофизических свойств пленок в интервале  $100 \leq T_s \leq 400^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 1, в области низких температур роста  $100 \leq T_s \leq 260^\circ\text{C}$  пленки обладают дырочным типом проводимости, а в интервале температур  $260 \leq T_s \leq 380^\circ\text{C}$  тип проводимости изменяется на электронный.

Такая зависимость  $P, N(T_s)$  для соединений группы A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> является необычной. Во-первых, наиболее совершенные пленки, выращенные традиционными термическими методами, имеют концентрацию носителей тока не ниже  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Во-вторых, дырочный тип проводимости возможно получить только при использовании дополнительного источника халькогена, вакансии которого являются донорами в соединениях A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. В третьих, получение электронного типа проводимости с концентрацией носителей тока выше  $N_{77} = 4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> возможно только при дополнительном легировании донорными примесями. Таким образом, зависимость  $P, N(T_s)$  не связана с диаграммой состояния, а вызвана особенностями роста пленок PbTe в экстремально неравновесных условиях на подложках (111) BaF<sub>2</sub>.

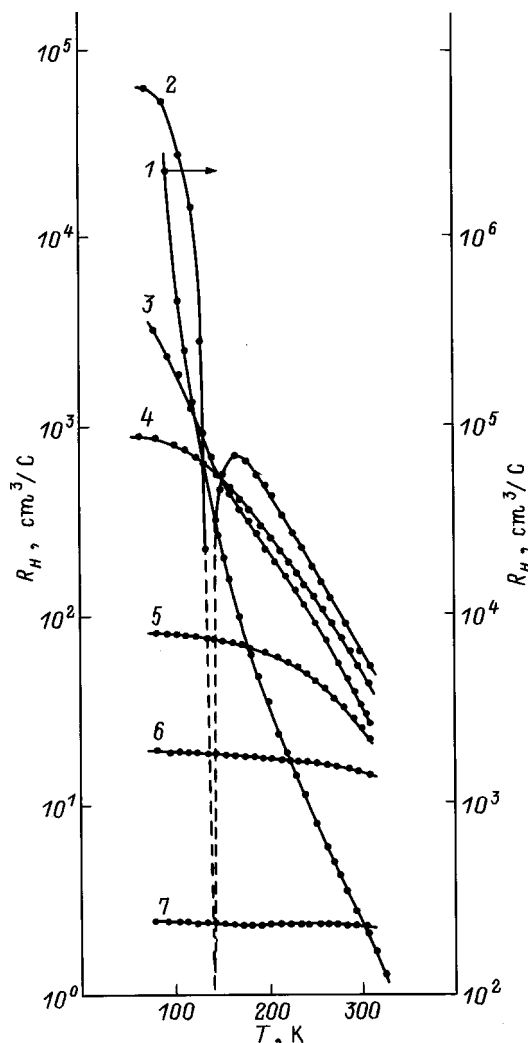


**Рис. 1.** Зависимость концентрации носителей тока ( $T = 77$  К) в пленках PbTe/BaF<sub>2</sub> от температуры подложки при плотности мощности лазерного излучения на мишени-источнике  $W = 8.5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>.

Детальные исследования зависимостей коэффициента Холла от температуры для образцов, полученных при различных температурах подложки  $T_s$ , представлены на рис. 2. Для температур подложки  $330 \leq T_s \leq 380^\circ\text{C}$  зависимости  $R_H(T)$  практически ничем не отличаются от  $R_H(T)$  для пленок с такими же концентрациями электронов, но выращенных другими методами. При более низких температурах подложки зависимость  $R_H(T)$  является активационной. Кроме того, в довольно широкой области температур  $260 \leq T_s \leq 300^\circ\text{C}$  выращенные пленки характеризуются аномальной  $n \rightarrow p$  низкотемпературной инверсией типа проводимости, причем, температура инверсии практически от температуры роста  $T_s$  не зависит ( $T_{inv} \simeq 140$  К).

Для объяснения полученных результатов было проведено исследование морфологии поверхности пленок PbTe/BaF<sub>2</sub> методом сканирующей туннельной микроскопии. Анализ полученных изображений показал [10], что сложная электронная структура поверхности пленки обусловлена ее поликристаллическостью с размером кристаллитов  $d \leq 250$  Å. полученные результаты подтверждаются также рентгеноструктурными исследованиями.

Для кристаллитов таких размеров края зон проводимости и валентной зоне не могут при удалении от поверхности Ферми, которые они должны были бы занимать в глубине массивного образца с таким же уровнем легирования. Поэтому искривление зон происходит на небольшую



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_H(T)$  пленок PbTe/BaF<sub>2</sub>, выращенных при различных температурах подложки и плотности мощности на мишени  $W = 8.5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>.  $T_s, ^\circ\text{C}$ : 1 — 160, 2 — 295, 3 — 310, 4 — 320, 5 — 330, 6 — 350, 7 — 380.

величину. Распределение потенциала и концентрации носителей заряда в пленке будет почти однородным, а слабый потенциальный рельеф будет проявляться только в области низких температур, когда  $\Delta U \approx kT$ .

Высокоомное состояние пленок ( $T = 77$  К) PbTe/BaF<sub>2</sub> ( $P, N = 10^{11} - 10^{12}$  см<sup>-3</sup>), в то время как в монокристаллических пленках PbTe/KCl(KBr), полученных в одном цикле, концентрация носителей находится на уровне ( $10^{16} - 10^{17}$ ) см<sup>-3</sup>, можно объяснить образованием в запрещенной зоне состояний на границах зерен, которые в зависимости от условий получения могут проявлять как акцепторный, так и донорный характер. В зависимости от уровня легирования  $N$  и размера кристаллитов  $l$  возможны ситуации, когда плотность поверхностных состояний  $N_s \geq lN$  или  $N_s \leq lN$ . В первом случае зерно оказывается полностью лишенным носителей заряда, межзеренные состояния частично заняты, что соответствует возникно-

ванию высокоомного состояния (рис. 2) дырочного типа проводимости. Второй случай может быть реализован при увеличении концентрации электронов в кристаллите при неизменных  $N_s$  и  $l$  или при уменьшении  $N_s$ , что приведет к инверсии типа проводимости и низкоомному состоянию в электронной области проводимости.

Экспериментально было установлено, что в высокоомном  $p$ - и  $n$ -состоянии зависимости  $\sigma(1/T)$  и  $P, N(1/T)$  характеризуется тремя активационными участками  $E_1, E_2, E_3$ , а  $\mu(1/T)$  имеет активационный характер только в области низких температур. Исключение составляют зависимости  $\sigma(1/T)$  и  $P(1/T)$  для пленок, полученных при низких температурах подложки  $T_s \leq 210^\circ\text{C}$ , в которых наблюдаются только два активационных участка  $E_1$  и  $E_3$ . И в первом и во втором случае активационный рост подвижности происходит до  $T = (110 - 120)$  К. С повышением температуры получения эта область смещается до 250 К. Наклон при этом уменьшается и при  $T_s \geq 380^\circ$   $\mu(T)$  имеет зависимость, характерную для теллурида свинца.

Энергии активации проводимости и концентрации носителей в высокоомном состоянии в области, где подвижность экспоненциально растет с температурой, и для  $n$ - и для  $p$ -типа проводимости ( $T_s \geq 210$  К) практически не отличаются —  $E_{1\sigma} \approx -1.7 \cdot 10^{-2}$  эВ,  $E_{1p,n} \approx -1.0 \cdot 10^{-2}$  эВ, а  $E_{1\mu} \approx E_{1\sigma} - E_{1p,n}$ , как и следовало ожидать для образцов с потенциальным рельефом. В пленках, выращенных при  $T_s = 150^\circ\text{C}$ , величина энергий активации несколько выше —  $E_{1\sigma} \approx -2.8 \cdot 10^{-2}$  эВ,  $E_{1p,n} \approx -5.2 \cdot 10^{-2}$  эВ,  $E_{1\mu} \approx -1.3 \cdot 10^{-2}$  эВ и, кроме того,  $E_{1\mu} \neq E_{1\sigma} - E_{1p}$ .

В области более высоких температур в зависимости  $\sigma(1/T)$  и  $P, N(1/T)$  для слоев, выращенных при  $T_s \geq 210$  К, проявляется два наклона  $E_{2\sigma} = E_{2p,n} = (0.11 - 0.12)$  эВ и  $E_{3\sigma} = E_{3p,n} = E_g^{\text{PbTe}}$ , а при более низких температурах роста присутствует только  $E_{3\sigma} = E_{3p} \approx 0.24$  эВ  $\geq E_g^{\text{PbTe}} = 0.19$  эВ.

В образцах  $n$ -типа проводимости при увеличении температуры подложки наблюдается смещение  $E_2$  и  $E_3$  к зоне проводимости. Активационный участок, соответствующий  $E_1$ , при этом исчезает.

Температура полного опустошения мелких ловушек в высокоомных образцах ( $T = 110$  К) соответствует температуре исчезновения долговременных релаксаций и "замороженной" фотопроводимости в условиях равновесного фонового излучения при  $T = 77$  К, которые также проявляются в этих условиях в области температур  $T \leq 110$  К. Поэтому низкотемпературный активационный участок  $N(T)$  и  $\sigma(T)$ , по-видимому, можно связать с возникновением ковариантной модуляции зон проводимости и валентной кристаллитов пленок PbTe/BaF<sub>2</sub>.

Кинетика релаксации фотопроводимости является весьма чувствительной к фоновой засветке. Повышение уровня фона приводило к существенному уменьшению времени релаксации фотопроводимости и при фоновом излучении, соответствующем комнатной температуре, достигает  $\tau \approx 1 \cdot 10^{-6}$  с.

Концентрация носителей тока и тип проводимости слоев с такой кристаллической структурой должны определяться плотностью межзеренных состояний и степенью их заполнения, т.е. концентрацией носителей тока в зерне.

Как показали исследования, плотность состояний на межзеренных границах существенным образом зависит от температуры роста, и в области  $T_s = 150^\circ\text{C}$  при высоких значениях плотности мощности на мишени-источнике  $W = 1 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$  (концентрация электронов в пленках PbTe/KCl(KBr) при таких условиях роста достигает  $N \simeq 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что дает основание полагать ее такой же в кристаллитах) слои PbTe/BaF<sub>2</sub> являются дырочными  $P = (10^{11} - 10^{13}) \text{ см}^{-3}$ , т.е. плотность межзеренных состояний не может быть ниже  $N_{s2} \geq 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . С повышением температуры роста плотность состояний значительно уменьшается, о чем свидетельствует инверсия типа проводимости пленок уже при концентрации электронов в зернах  $N \simeq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , т.е.  $10^{10} \leq N_{s2} \leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Такая зависимость  $N_{s2}(T_s)$  и  $E_2(T_s)$ , как показывают рентгеноструктурные исследования, может быть связана со значительным уменьшением разориентации зерен при повышении температуры роста. Размер зерна при этом не изменяется.

Полученные результаты говорят о том, что в нашем случае, электрофизические и фотоэлектрические свойства теллурида свинца для  $T_s \leq 120 \text{ K}$  необходимо рассматривать как для поликристаллических образцов и как для однородной пленки при более высоких температурах.

Дополнительно о природе кристаллитов можно сказать следующее. Поскольку рост, о чем было сказано выше, происходит в условиях крайне неравновесных, конденсация паров происходит в условиях сильного переохлаждения и высокого давления парового потока. Эти условия способствуют возникновению метастабильных состояний, каждое из которых характеризуется своим значением свободной энергии [11], т.е. конденсированный слой может представлять собой целый набор кристаллических фаз PbTe [4], которые в равновесных условиях маловероятны. И действительно, рентгеноструктурные исследования слоев показали наличие не только фазы, соответствующей структуре типа NaCl, но и фазы типа CsCl. Причем удельный вес фаз зависит от технологических условий роста. Это говорит о том, что данные объекты необходимо рассматривать не просто как поликристаллические соединения с преимущественной ориентацией, а как сложные гетерофазные структуры.

Необходимо также отметить что аналогичные результаты были получены при использовании в качестве подложек полупроводниковых монокристаллов, а также аморфных материалов, которые характеризуются большим значением свободной поверхности энергии, чем PbTe.

При использовании мишени-источника в виде пресованных таблеток, приготовленных из мелкозернистого порошка PbTe, пленки всегда имели дырочный тип проводимости с концентрацией дырок  $P = (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,

что объясняется большим содержанием кислорода в мишени-источнике.

Таким образом, в работе показано, что применение для выращивания PbTe/BaF<sub>2</sub> метода МЛИЭ позволяет получить слои PbTe со свойствами, которые определяются особенностями кристаллической структуры, представляющей собой зернистую структуру с размером зерна  $d \simeq 250 \text{ \AA}$ , кристаллографическая ориентация которых (001) не чувствительна к ориентации подложки, а степень разориентации, энергетическое положение и плотность межзеренных состояний зависят от технологических условий выращивания.

## Список литературы

- [1] М.Н. Maksimov, L.V. Vassilev, Iu.G. Besedin, T. Dyakov. *Infr. Phys.*, **31**, 199 (1991).
- [2] М. Baleva, E. Mateeva. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, 7959 (1993).
- [3] М. Baleva, E. Mateeva. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, 7971 (1993).
- [4] М. Baleva, L. Bozukov, E. Tzukeya. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1208 (1993).
- [5] М.Н. Maksimov, L.V. Vassilev. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1465 (1990).
- [6] K.L. Saenger. *Proc. Adv. Mater.*, **2**, 1 (1993).
- [7] K.L. Saenger. *Proc. Adv. Mater.*, **3**, 63 (1993).
- [8] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник*, под ред. А.В. Новоселова (М., Наука, 1979).
- [9] Б.К. Котлярчук, Л.Г. Мансуров, Г.В. Пляцко, Д.И. Попович, В.Н. Савицкий. *УФЖ*, **27**, 1066 (1982).
- [10] Z.E. Kulumbetov, A.I. Liptuga, T. Piotrowski, S.V. Plyatsko. *3 Seminarium "Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe"* (Spala, Polska, 1995) p. 60.
- [11] Н.Н. Сирота. *ЖТФ*, **18**, 1138 (1948).

Редактор В.В. Чалдышев

## Peculiarities of growth and physical properties of PbTe/BaF<sub>2</sub> obtained in nonequilibrium conditions

S.V. Plyatsko

Institute of Physics of Semiconductors,  
National Academy of Sciences of the Ukraine,  
252650 Kiev, the Ukraine

**Abstract** Layers of PbTe/BaF<sub>2</sub> were grown in nonequilibrium conditions by a modulated laser irradiation epitaxy technique. Crystal structures of the films were studied by X-ray and scanning tunneling microscopy. It is found on the basis of structural investigations that the layers grown in nonequilibrium conditions on (111)BaF<sub>2</sub> substrate have a polycrystalline structure ( $d \leq 250 \text{ \AA}$ ) with (001) orientation. Electrophysical and photoelectrical properties of the films depend on technological parameters and electron states at grain boundaries.