

PACS:61.72.cc, 82.20.-w; УДК 539.216; 621.315

Я.П. Салій, І.М. Ліщинський, І.Й. Перкатюк

Параметри процесу міграції точкових дефектів в епітаксійних плівках n-PbTe

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000,
тел.: (380-3422) 59-60-88, факс: (380-3422)3-15-74, E-mail: igorlim@il.if.ua

У наближенні теорії швидкостей квазіхімічних реакцій на основі експериментальних результатів впливу ізотермічного відпалу на повітрі на структурні параметри полікристалічних плівок n-PbTe встановлено природу і визначено характерний час та енергію активації процесу міграції власних нерівноважних точкових дефектів. Показано, що переважаючими атомними дефектами в свіжовирощених плівках n-типу є одночасно два типи донорних дефектів: міжвузлові атоми свинцю Pb_i та вакансії телуру V_{Te} , а після відпалу на повітрі вже у плівках p-типу переважають акцепторні вакансії свинцю V_{Pb} .

Ключові слова: відпал, енергія активації, точкові дефекти, телурид свинцю.

Стаття поступила до редакції 17.03.2002; прийнята до друку 23.04.2002

Халькогеніди свинцю і олова були і залишаються актуальними матеріалами ІЧ-фотоелектроніки для діапазону 4-6 мкм, термоелектрики, тензометрії, тому важливість досліджень динаміки системи власних точкових дефектів в полікристалічних шарах PbTe в тому числі тих, що впливають на деформаційні процеси як в плівці, так і в системі підкладка – нарощений шар, не викликає ніяких сумнівів [1]. Термічний відпал в атмосфері кисню є одним із способів керованої зміни властивостей свіжовирощених епітаксійних шарів халькогенідів свинцю, що проводиться з метою підвищення термостабільності та одержання заданих фізичних параметрів плівок [2]. Як правило, він носить характер багатостадійного та зовнішньо немонотонного процесу [3], параметри якого визначаються попереднім режимом вирощування та характеристиками матеріалу плівки. При відпалі внаслідок протікання генераційно-рекомбінаційних та дифузійних процесів відбувається перерозподіл та часткова або повна ліквідація власних нерівноважних точкових дефектів, утворених при епітаксійному вирощуванні. Неоднозначність у виборі типу переважаючих донорних дефектів (вакансій халькогену чи міжвузловинних атомів свинцю) та їх зарядового стану додатково ускладнює трактування технологічних залежностей електрофізичних параметрів плівок халькогенідів свинцю n-типу [4, 5].

Нами на основі аналізу результатів дослідження структурних характеристик полікристалічних плівок n-PbTe відпалених при 600-800 К на повітрі [6] ідентифіковано нерівноважні точкові дефекти та

вивчено особливості кінетики процесу їх відпалу.

Зразки для досліджень одержали з парової фази методом гарячої стінки. В якості підкладок використовувалися свіжі сколи по (0001) шлюди марки СТА. Швидкість росту шарів складала 10...15 нм/с, а товщина 5...16 мкм. Вихідні параметри зразків були наступні: розміри субзерен $b = (1...3) \cdot 10^{-5}$ м і ОКР $L = (2...5) \cdot 10^{-8}$ м, максимальна розорієнтація $\alpha = 15^\circ$, неоднорідна мікродеформація $\varepsilon = (0,7...1,2) \cdot 10^{-4}$, а концентрація носіїв $n = (0,9...1,5) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Полікристалічні плівки одержані навіть на скляних підкладках вважались модельними при вивченні впливу розмірних ефектів на електрофізичні параметри [7]. Загальновідомо, що останні надзвичайно чутливі до всього комплексу власних і домішкових дефектів, які в свою чергу спричиняють неоднорідні деформації, що вивчаються методами двокристалічної рентгенівської спектроскопії [8].

Розраховані з кривих дифракційного відбивання середні неоднорідні деформації ε представлено у вигляді часових залежностей для різних температур відпалу (рисунок). Так при температурах 600-650 К початковий ріст значень мікродеформації змінюється наступним її зменшенням, при цьому максимуми на ізотермах зміщуються в область менших часів з підвищенням температури відпалу. Експериментальні ізотерми при температурах ~ 800 К мають здавалось би зовсім інший характер, однак теоретично вони будуть описані єдиною моделлю.

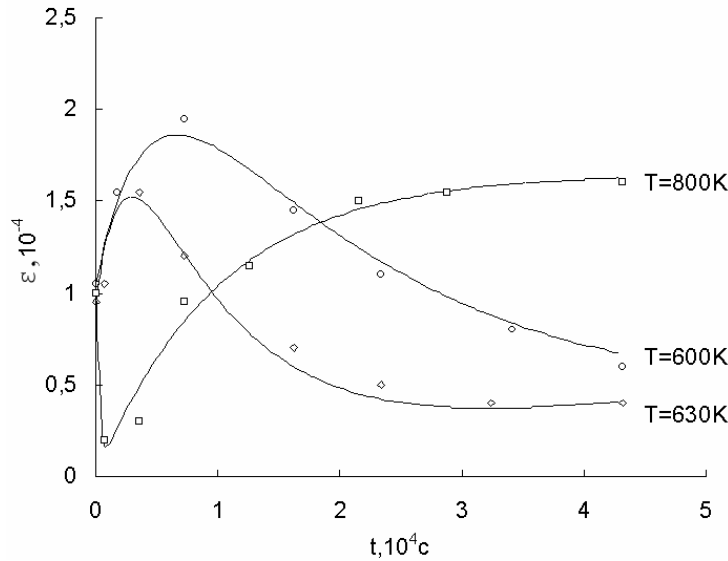


Рисунок. Експериментальні і розрахункові залежності неоднорідної мікродеформації полікристалічних плівок n-PbTe від часу відпалу на повітрі при різних температурах.

Протягом 0,5 години відпалу швидко зменшується значення ϵ , потім хід залежності змінюється на протилежний і за деякий час значення параметра стабілізується.

Стадійність і немонотонність перебігу відпалу та характерний вигляд залежностей $\epsilon(t, T)$, відзначався в [6], однак не було отримано жодних кількісних характеристик процесу релаксації структурних дефектів, відповідальних за це.

Одержані експериментальні результати можна пояснити генераційно-рекомбінаційними та міграційними процесами еволюції нерівноважних точкових дефектів, що створюють різні за знаком деформації. Такими дефектами в плівках n-типу можуть бути наявні одночасно донорні міжвузловинні атоми свинцю та вакансії телуру, що забезпечують відхилення від стехіометрії в сторону металу. Ця гіпотеза узгоджує суперечливі на перший погляд дані різних авторів [4], які виявляли, на нашу думку, прояв сумісно обох типів дефектів, що компенсують деформації але підсилюють донорну дію, яка приписувалась одному з них.

Відпал призводить до міграції та рекомбінації донорних дефектів на стоках (границях зерен, дислокаціях), що проявляється у знятті деформації відповідного знаку, при цьому кисень, реагуючи з PbTe, утворює акцепторні вакансії у підгратці свинцю, кількість яких спочатку зростає та з часом

перестає змінюватися. Зазначимо, що саме на вакансійний механізм дефектоутворення в обох підгратках PbTe вказувалося в роботі [9].

Можливість розрахунку кінематичних параметрів ґрунтується на: по-перше, співвідношеннях теорії кінетики квазіхімічних реакцій [10], так для мономолекулярних реакцій

$$N = N_0 \exp(-t/\tau),$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT),$$

де N_0 – початкова концентрація дефектів одного типу, τ – час існування дефекту, E_a – енергія активації процесу міграції та, по-друге, твердженні про те, що деформація ґратки ϵ залежить від розміру та концентрації дефектів:

$$\epsilon = \beta N,$$

де коефіцієнт стиску (розтягу) ґратки β визначається [11] виразом

$$\beta = [1 - (R_i/R_0)^3] N_i^{-1} / 3,$$

де R_i – ковалентний (іонний) радіус дефекту, R_0 – ковалентний (іонний) радіус атомів (іонів) або міжвузловинних порожнин матриці, N_i – концентрація вузлів (міжвузловин) матриці.

Невідомі параметри E_{ai} і τ_{0i} для трьох можливих типів дефектів одержали у результаті апроксимації експериментальних часових залежностей деформації при ізотермічному відпалі функцією

$$\epsilon = \epsilon_{01} \exp(-t/\tau_1) - \epsilon_{02} \exp(-t/\tau_2) + \epsilon_{03} (1 - \exp(-t/\tau_3)),$$

де ϵ_{01} і ϵ_{02} – модулі початкових парціальних деформацій викликаних вакансіями і міжвузловинними атомами відповідно, ϵ_{03} – модуль парціальної деформації, що встановиться під впливом вакансій генерованих киснем. Останній доданок слідує з розв'язку диференціального рівняння, що описує генерацію і рекомбінацію дефектів викликаних ки-

снем

$$dN/dt = N_{\infty}/\tau - N/\tau,$$

де N_{∞} – їх гранична концентрація.

Параметри процесу релаксації і-ого типу дефекту

| Тип дефекту | $\epsilon_0, 10^{-4}$ | $\tau_0, \text{с}$ | $E_a, \text{еВ}$ |
|-----------------|-----------------------|----------------------------|------------------|
| V_{Te} | $2,84 \pm 0,07$ | $(1,12 \pm 0,07) 10^{-04}$ | $0,99 \pm 0,01$ |
| Pb_i | $1,84 \pm 0,07$ | $(4,3 \pm 2,1) 10^{-03}$ | $0,71 \pm 0,03$ |
| V_{Pb} | $1,65 \pm 0,02$ | $(4,3 \pm 1,8) 10^{-01}$ | $0,69 \pm 0,03$ |

Параметри апроксимації, одержані методом найменших квадратів, наведено в таблиці. Аргументами апроксимаційних залежностей були одночасно час t і температура T . Число експериментальних точок становило $n = 21$, число параметрів апроксимації $p = 8$ (по 3 параметри на кожний з 3 типів дефектів мінус один зв'язок, пов'язаний з тим, що початкові деформації для трьох різних зразків, які відпалювались були близькими і тому вважались однаковими і рівними 10^{-4}). Таким чином, сумарна крива оптимально представляється з врахуванням знаку сумою трьох кривих, що відповідають парціальному вкладу дефектів i -ого типу в неоднорідну деформацію плівки.

Час релаксації τ_0 точкового дефекту визначається характерною частотою ν стрибків дефектів з одного рівноважного положення у сусіднє, відстанню між цими положеннями a та, наприклад, розмірами кристаліту b :

$$\tau_0 = (b/a)^2 1/\nu.$$

Максимальна частота коливань вузлових атомів залежить від маси вузлового атома M та силової сталої C :

$$\nu_{\text{max}} = (2C/M)^{1/2} / 2\pi.$$

Оцінку частоти $2,6 \cdot 10^{12} \text{с}^{-1}$ коливань атомів телуриду свинцю одержано за температурою Дебая $\theta_D = 125 \text{K}$ [12]. Виходячи з достатньо великого розміру кристалітів $b = 30 \text{мкм}$, співрозмірного з розмірами монокристалів та сталої ґратки $a = 6,45 \text{Å}$ [12], нами розраховано характерний час релаксації $\tau_0 = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{с}$, що корелює з часами наведеними у таблиці для нерівноважних точкових дефектів. Отримані енергії активації процесів міграції для різних зразків з практично одним значенням

концентрації вільних носіїв заряду $n \approx 10^{18} \text{см}^{-3}$, а отже і рівня Фермі, корелюють із значеннями наведеними в [13] для V_{Te} $E_a = 1,04 \pm 0,02 \text{еВ}$ і в [14] для дефектів свинцю $E_a = 0,60 \pm 0,05 \text{еВ}$.

Прийнявши, наприклад, для вакансій викликаних надлишком свинцю $R_i / R_0 = 0,7$, а деформації $\epsilon = 10^{-4}$, одержимо для концентрації дефектів $N = 7 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, яка за порядком величини близька до концентрації вільних носіїв заряду. Такій же концентрації міжвузловинних атомів відповідає співвідношення $R_i / R_0 = 1,1$.

Таким чином у процесі відпалу на повітрі плівки PbTe n -типу приймають участь три типи дефектів: два типи власних дефектів, пов'язаних з надлишковим свинцем: вакансії Te та міжвузлові атоми Pb , та один тип, пов'язаний з атмосферним киснем: вакансії Pb . За результатами вимірювань часових залежностей зміни неоднорідної мікродеформації при різних температурах відпалу на повітрі розраховано характерні параметри процесу міграції точкових дефектів: час релаксації та енергії активації.

Автори висловлюють вдячність проф. **Фреїку Д.М.** та проф. **Остафійчуку Б.К.** за інтерес, проявлений до роботи, за обговорення результатів та цінні зауваження.

Я.П. Салій – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла;

І.М. Ліщинський – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики;

І.Й. Перкатюк – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри алгебри і геометрії.

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые соединения, их получения и свойства*. Наука, М. (1967).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. (1975).
- [3] *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука, М. (1975).
- [4] *Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник*. Наука, М. (1978).
- [5] Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, К. (1979).
- [6] Е.К. Иорданишвили. *Термоэлектрические источники питания*. Советское радио, М. (1968).
- [7] В.В. Леонов, Е.Н. Чунарёв. Исследование свойств сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe-PbTe}$ // *Неорганические материалы*, **16**(12), сс. 2133-2135 (1980).
- [8] В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гармашов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // *Инженерно-физический журнал*, **47**(6), сс. 977-983 (1984).

- [9] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина. Исследование свойств сплавов в процессе распада твердого раствора GeTe-PbTe. // *Неорганические материалы*, **17**(3), сс. 544-545 (1981).

Ya.P. Salii, I.M. Lishchynskyi, I.I. Perkatyuk

Migration Proces Parameters of Point Defects in n-PbTe Epitaxial Films

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University
Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
tel.: (380-3422) 59-60-88, fax: (380-3422)3-15-74, E-mail: igorlim@il.if.ua

Is investigated the dependence of specific electrical conductivity (σ), efficient of thermoelectromotive (α), specific thermal electric power ($\alpha^2\sigma$), and efficiencies of thermal conductivity (χ) and thermal electric quality ($Z=\alpha^2\sigma/\chi$) of the compounds $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3\text{-Ge}_y\text{Pb}_{1-y}\text{Te}$ from composition $0,0 \leq x \leq 1,0$, $0,2 \leq y \leq 0,9$. Is received the compounds with optimum data of $\alpha^2\sigma$ i Z .