УДК 546.165.815'6

А.Д. Фреїк, М.А. Рувінський

Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках селеніду свинцю при вирощуванні із парової фази

Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: <u>fcss@pu.if.ua</u>

На основі кристалохімічного, квазіхімічного та термодинамічного підходів, а також аналізу фізичних процесів розглянуто механізми впливу атомних дефектів на електричні властивості тонких плівок, вирощених із парової фази.

Ключові слова: селенід свинцю, атомні дефекти, константи рівноваги, електричні властивості.

Стаття поступила до редакиї 20.10.2002, прийнята до друку 5.01.2003.

I. Вступ

Селенід свинцю кристалізується у гратці типу NaCl, характерної для інших кристалів. Природа хімічного зв'язку досить складна і відповідає іонно-ковалентно-металічному змішаному типу. Іонність гратки визначає значну (на порядок і більше) різницю між статичною ε_0 і високочастотною ε_∞ діелектричними проникностями [1]. Для селеніду свинцю характерно існування двосторонньої області гомогенності і значне відхилення від стехіометрії, що обумовлює наявність великої кількості (~1018-10²⁰ см⁻³) електрично активних власних точкових дефектів, n- і p-тип провідності (рис. 1) [2].

Не дивлячись на те, що у дослідженні дефектної підсистеми селеніду свинцю накопичено значний теоретичний і експериментальний матеріал [3]. На



Рис. 1. Т-х - проекція Р-Т-х-діаграми PbSe [2].

даний час у питаннях на вид і зарядовий стан атомних дефектів є значна суперечність. Так, згідно [4,5]вакансії халькогену V_x^{2+} і свинцю V_{Pb}^{2-} є двократно зарядженими донорами і акцепторами, відповідно. Ці результати підтверджені кластерними i аналітичними розрахунками у наближенні центрально-симетричного оточення дефектів. Зовсім протилежної думки дотримуються автори робіт [6] при поясненні процесів відпалу кристалів та особливостей діаграм рівноваги: тільки однозарядні вакансії V_{Pb} і між вузлові атоми Pb_i⁺ свинцю. Енергетичну діаграму рівнів заселеності халькогенідів свинцю наведено на рис. 1 [7]. Рівень



Рис. 2. Енергетична діаграма рівнів заселеності PbTe, PbSe i PbS (Л – параметр іонності, штрихові лінії – край забороненої зони) [5].

 E_{a1} відповідає переходу вакансії металу V_{Me} з однократного у двократний акцепторний стан, Е_{ь1} – переходу вакансій халькогену V_x з однократного у двократний донорний стан. Рівні Е_{а2} і Е_{b2} розташовані далеко (0,6-0,8 eB) від країв забороненої зони. Якщо рівень Фермі Е_F лежить вище Е_{a1}, вакансія V_{Me}^{2-} дає дві дірки. Коли $E_{a2} \le E_F \le E_{a1}$, маємо однозарядний акцептор V_{Me}^- . При перетині Е_F рівня Е_{a2} вакансія переходить у нейтральний стан V_{Me}^0 . Аналогічну ситуацію маємо для вакансії халькогену V_x, яка послідовно проходить стан дво-, однозарядного донора і проходить у нейтральний стан, коли рівень Фермі Е_F, рухаючись вгору за енергією, перетинає рівні Е_{b1} і Е_{b2}.Міжвузловий халькогену більшість авторів вважають атом електрично нейтральним [8]. Що стосується антиструктурних дефектів, то згідно [3,6,8]свинець на місці халькогену двократно заряджений акцептор, а халькоген на місці Pb – двократно заряджений донор. При цьому більша частина надлишкового заряду 2е або е розподілена на великих відстанях навколо точкового дефекту [5,8].

Зауважимо, що властивості кристалічних PbSe матеріалів формуються не тільки електроактивними точковими дефектами, а й пасивними в електричному відношенні дефектами типу преципітатів власних компонентів чи їх

конгломератів.

II. Експеримент

Плівки селеніду свинцю вирощували з парової фази методом гарячої стінки [9]. В якості основної наважки використовували наперед синтезовані кристали n-PbSe з початковою концентрацією носіїв $\sim 2 \cdot 10^{17} \, \text{сm}^{-3}$. Для додаткового джерела служив порошок чистого селену марки ХЧ. Підкладками були свіжі сколи (111) ВаF2. Температура основного джерела – температура випаровування – була $T_{e} = 820 K$, температура стінок камери $T_w = 850 K$. Температуру підкладок T_s варіювали в межах T_s = 420 – 700К. Температурою додаткового випарника можна було змінювати парціальний тиск пари селену Р_{Se}, в зоні осадження плівок. Швидкість росту плівок складала ~ 3 Åc-1, а їх товщина 2-5 мкм.

Структура плівок досліджувалася методом двокристальної рентгенівської спектрометрії, а електричні властивості – компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях.

Результатами експериментів встановлено, що плівки осаджуються у вигляді мозаїчних кристалів із середніми лінійними розмірами 0,2-0,5 мм, які орієнтовані площинами (111) паралельно до поверхні підкладки. Тип провідності і концентрація носіїв заряду плівок визначаються технологічними факторами вирощування. При низьких тисках пари



Рис. 3. Залежність концентрації носіїв заряду $n_{\rm H}$ в плівках PbSe від температури осадження $T_{\rm s}$, –експериментальні результати; (1) – $P_{\rm Se_2} = 1\Pi a$, $T_{\rm e} = 820$ K; (2) – $P_{\rm Se_2} = 10\Pi a$, $T_{\rm e} = 820$ K; (3) – $P_{\rm Se_2} = 10\Pi a$, $T_{\rm e} = 800$ K.

селену $P_{Se_2} = (10^{-8} - 10^{-5})$ Па формуються плівки птипу. Подальше підвищення тиску пари халькогену у зоні осадження приводить до зменшення концентрації електронів та інверсії типу провідності з наступним зростанням концентрації дірок. Аналогічні зміни обумовлює і підвищення температури осадження T_s при постійному значенню P_{Se_s} (рис. 3).

III. Квазіхімія дефектів з врахуванням складного спектра зарядових станів

можливість термодинамічного процесу з утворенням різних зарядових станів власних точкових дефектів у катіонній підгратці плівок PbX (де X=Te, Se, S): міжвузловинних атомів і вакансій свинцю (Pb_i^+ , Pb_i^{2+} , Pb_i^0 , V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^0). Припустимо, що склад зразків у зоні випаровування відповідає мінімуму загального тиску. Тоді при одержанні плівок PbX з парової фази в технології гарячої стінки рівновагу систем "наважка-пара" і "пара-конденсат" можна описати згідно методу Крегера [54] системою квазіхімічних реакцій:

$$PbX^{S} \leftrightarrow Pb^{V} + \frac{1}{2}X_{2}^{V}, \quad K_{PbX}(T_{e}) = P_{Pb} \cdot P_{X_{2}}^{1/2}; \quad (1)$$
$$Pb^{V} \leftrightarrow Pb_{i}^{+} + e^{-}, \quad K_{Pb,V}'(T_{s}) = [Pb_{i}^{+}] \cdot n \cdot P_{Pb}^{-1}; \quad (2)$$

Розглянемо квазіхімічну модель, яка враховує

$$\frac{1}{2}X_{2}^{V} \leftrightarrow V_{Pb}^{-} + X_{X}^{0} + h^{+}, \quad K_{X_{2},V}^{'}(T_{s}) = [V_{Pb}^{-}] \cdot p \cdot P_{X_{2}}^{-1/2};$$
(3)

$$Pb^{V} \leftrightarrow Pb_{i}^{2+} + 2e^{-}, \quad K_{Pb,V}^{"}(T_{s}) = [Pb_{i}^{2+}] \cdot n^{2} \cdot P_{Pb}^{-1};$$

$$\tag{4}$$

$$\frac{1}{2}X_{2}^{V} \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + X_{X}^{0} + 2h^{+}, \quad K_{X_{2},V}^{"}(T_{s}) = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^{2} \cdot P_{X_{2}}^{-1/2}.$$
(5)

де

Тут n – концентрація електронів, p – концентрація дірок, квадратними дужками [...] позначено концентрацію дефектів, індекс "s" відноситься до твердої фази, "v" – до парової. Р_{рь} і Р_{х,} – парціальні тиски парів свинцю і халькогену відповідно, e⁻ – електрони, h⁺ – дірки, К – константи рівноваги. Рівняння (1) визначає рівновагу системи "наважка-пара" при розкладі твердого PbX у випарнику при температурі випаровування Т. Реакції (2)-(5) характеризують рівновагу "параконденсат", відповідальну за утворення власних атомних дефектів при температурі осадження (підкладок) Т_s. Прояви власної провідності і різних процесів іонізації та рекомбінації дефектів описуються рівняннями:

$$"0" = e^{-} + h^{+}, K_{i} = n \cdot p;$$
 (6)

$$Pb_{Pb}^{0} = V_{Pb}^{-} + Pb_{i}^{+}, \quad K_{F}^{'}(T_{s}) = [V_{Pb}^{-}][Pb_{i}^{+}];$$
(7)

$$Pb_{Pb}^{0} = V_{Pb}^{2-} + Pb_{i}^{2+}, \quad K_{F}^{"}(T_{s}) = [V_{Pb}^{2-}][Pb_{i}^{2+}]; \qquad (8)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-, \quad K_a(T_s) = [Pb_i^+]n/[Pb_i^0]; \qquad (9)$$

$$V_{Pb}^{0} \leftrightarrow V_{Pb}^{-} + h^{+}, \quad K_{b}(T_{s}) = [V_{Pb}^{-}]p/[V_{Pb}^{0}];$$
 (10)

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^-, \quad K_a^(T_s) = [Pb_i^{2+}]n^2 / [Pb_i^0]; (11)$$

$$V_{Pb}^{o} \leftrightarrow V_{Pb}^{2^-} + 2h^+$$
, $K_b(T_s) = [V_{Pb}^{2^-}]p^2/[V_{Pb}^{o}]$. (12)
Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}].$$
(13)

З (1)-(13) одержимо рівняння для визначення концентрації носіїв (n) через константи рівноваги квазіхімічних реакцій К і парціальний тиск пари халькогену Р_{X_x}:

$$An^{4} + Bn^{3} - Cn - D = 0, (14)$$

$$A = 2K_{X_{2},V}^{"}K_{F}^{'} \cdot P_{X_{2}}^{1/2} \cdot (K_{PbX}K_{Pb,V}^{'}K_{X_{2},V}^{'}K_{i})^{-1};$$

$$B = 1 + K_{F}^{'} \cdot P_{X_{2}}^{1/2} \cdot (K_{PbX}K_{Pb,V}^{'})^{-1};$$

$$C = K_{i} + K_{PbX}K_{Pb,V}^{'} \cdot P_{X_{2}}^{-1/2};$$

$$D = 2K_{PbX}K_{Pb,V}^{"} \cdot P_{X_{2}}^{-1/2}.$$
(15)

Експериментально визначена з ефекту Холла концентрація носіїв струму

$$n_{\rm H} = n - p = n - K_{\rm i} \cdot n^{-1}$$
. (16)

Рівноважні концентрації заряджених і електронейтральних дефектів дорівнюють:

$$[Pb_{i}^{+}] = K_{PbX}K'_{Pb,V}n^{-1}P_{X_{2}}^{-1/2};$$

$$[Pb_{i}^{2+}] = K_{PbX}K''_{Pb,V}n^{-2}P_{X_{2}}^{-1/2};$$

$$[V_{Pb}^{-}] = K'_{F} \cdot n \cdot P_{X_{2}}^{1/2}(K_{PbX}K'_{Pb,V})^{-1};$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = K''_{X_{2},V}K'_{F} \cdot n^{2} \cdot P_{X_{2}}^{1/2}(K_{PbX}K'_{Pb,V}K'_{X_{2},V}K_{i})^{-1}; (17)$$

$$[Pb_{i}^{0}] = K_{PbX}K'_{Pb,V}K_{a}^{-1}P_{X_{2}}^{-1/2};$$

$$[V_{Pb}^{0}] = K'_{F}K_{i}P_{X_{2}}^{1/2}(K_{PbX}K'_{Pb,V}K_{b})^{-1}.$$

Отримані загальні формули (14), (5) і (17) дають можливість розрахувати концентрації носіїв струму і дефектів у залежності від технологічних факторів (парціального тиску пари халькогену P_{X_2} в зоні осадження і температурних умов вирощування), якщо тільки відомі константи рівноваги К врахованих у моделі квазіхімічних реакцій. Нижче використовуються константи, визначені для кристалів PbSe (Табл. 1). Порівняння теоретичних

Таблиця 1

Константа	K ₀	ΔH,eB		
$K_{PbSe}, \Pi a^{3/2}$	$1,61 \cdot 10^{19}$	3,86		
$K'_{Pb,V}$, $cm^{-6}\Pi a^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{19} \cdot T^{3/2}$	-1,9		
$K'_{Se_2,V}$, $cm^{-6}\Pi a^{-1/2}$	$7,07 \cdot 10^{35} \cdot T^{3/2}$	0,13		
К ["] _{Pb,V} ,см ⁻⁹ Па ⁻¹	$3,37 \cdot 10^{47}$	- 1,68		
$K''_{Se_2,V}$, $cm^{-9}\Pi a^{-1/2}$	$1,57 \cdot 10^{58}$	0,49		
K_a, K_b, cm^{-3}	$1,75 \cdot 10^{21}$	0,14		

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ для PbSe

результатів з експериментом дає можливість умови n=p: уточнення цих констант для плівок.

Тиск пари селену $P^*_{Se_2}$, при якому відбувається перехід від n- до p-типу провідності, знайдено з

$$P_{Se_{2}}^{*} = \frac{K_{PbSe} \dot{K}_{Pb,V} K_{i}^{-1/2} + 2K_{PbSe} K_{Pb,V}^{"} K_{i}^{-1}}{K_{F} K_{i}^{1/2} (K_{PbSe} \dot{K}_{Pb,V})^{-1} + 2K_{Se_{2},V}^{"} K_{F} (K_{PbSe} \dot{K}_{Pb,V} \dot{K}_{Se_{2},V})^{-1}}$$
(18)

IV. Рівноважна концентрація дефектів

Баричні залежності $n_H(P_{Se_2})$ супроводжуються певними змінами рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових станів (рис. 4). Характерною рисою плівок PbSe є достатньо велика концентрація

однозарядних вакансій $[V_{Pb}^{-}]$ і двозарядних міжвузловинних атомів $[Pb_i^{2+}]$ свинцю, які на кілька порядків перевищують концентрації дефектів інших

зарядових станів (Pb_i^0 , Pb_i^+ , V_{Pb}^0 , V_{Pb}^{2-}). Найнижчою є концентрація нейтральних міжвузловинних атомів свинцю Pb_i^0 , а концентрація



Рис. 4. Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену. Температура випаровування $T_e = 800K$, температура осадження $T_s = 653K$. Суцільні лінії відповідають однозарядним дефектам $[Pb_i^+]$ (1) та $[V_{Pb}^-]$ (3), пунктирні лінії – двозарядним дефектам $[Pb_i^{2+}]$ (2) та $[V_{Pb}^{2-}]$ (4), штрих-пунктирні – нейтральним дефектам $[Pb_i^0]$ (5), $[V_{Pb}^0]$ (6).



Рис. 5. Залежність розрахованих значень концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену. $T_e = 800$ K, $T_s = 653$ K.

Лінія (1) відповідає $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^{-}]$,

лінія (2)– [Pb_i⁺]–2[V_{Pb}^{2–}].

 V_{Pb}^0 є сумірною вакансій нейтральних концентрацією двозарядних вакансій V_{Pb}²⁻. Для пояснення інверсії типу провідності на рис. 5 побудовано баричні залежності алгебраїчної густини заряду (в одиницях елементарного заряду), пов'язані із сумірними за порядком величини концентраціями $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^{-}]$ дефектів: заряджених i $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]$. В розглянутому діапазоні тисків Р_{Se₂} [Pb_i⁺]-2[V_{Pb}²⁻]<0 (рис. 5, крива 2), що сприяє виникненню р-типу провідності, але з ростом тиску $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]$ суттєво зменшується. В області низьких тисків $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^{-}] > 0$, що сприяє провідності п-типу; при збільшенні тиску цей вираз змінює свій знак на протилежний, зростаючи за абсолютною величиною і діючи вже в напрямку ртипу провідності (рис. 5, крива 1). Отже, точка п-р інверсії відповідає тиску Р_{Sea}, при якому $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^{-}] = -([Pb_i^{+}] - 2[V_{Pb}^{2-}])$ (вертикальна лінія на рис. 5).

Переважання в PbSe концентрації однозарядних вакансій V_{Pb}^- над двозарядними V_{Pb}^{2-} є наслідком меншої ентальпії ΔH утворення V_{Pb}^- порівняно з V_{Pb}^{2-} , що відображено в уточненому значенні константи рівноваги $K_{Se_2,V}^{'}$ [3]. Ця відмінність в ентальпіях утворення вакансій металу виявляється також і в CdSe [10], де однозарядних вакансій V_{Cd}^- .



Рис. 6. Залежність розрахованих значень концентрації дефектів у плівках PbSe від температури осадження T_s . $T_e = 800$ K, $P_{Se_2} = 10^{-3}$ Па. Суцільні лінії відповідають однозарядним дефектам $[Pb_i^+]$ (1) та $[V_{Pb}^-]$ (3), пунктирні лінії – двозарядним дефектам $[Pb_i^{2+}]$ (2) та $[V_{Pb}^{2-}]$ (4), штрих-пунктирні – нейтральним дефектам $[Pb_i^0]$ (5), $[V_{Pb}^0]$ (6).

Розраховані залежності концентрацій рівноважних дефектів від температури підкладки $T_{\rm s}$ показано на рис. 6, на основі яких можна також пояснити виникнення інверсії типу провідності в плівці PbSe. Із збільшенням температури $T_{\rm s}$ концентрація нейтральних вакансій $V_{\rm Pb}^0$ зростає (рис. 6, крива 6), а концентрації інших дефектів спадають.

Отримані експериментальні дані і теоретичні розрахунки концентрації носіїв струму підтверджують модель розупорядкування катіонної підгратки ХС за механізмом Френкеля. Так, наприклад, залучення до розгляду додаткових квазіхімічних реакцій, пов'язаних з дефектами в аніонній підгратці (зарядженими вакансіями халькогену V_X^{2+} , V_X^+ та електронейтральними вакансіями V^0_X і міжвузловинними атомами X^0_i)

$$Pb^{\vee} \leftrightarrow Pb_{Pb}^{\circ} + V_{X}^{\circ},$$

$$V_{X}^{0} \leftrightarrow V_{X}^{+} + e^{-},$$

$$V_{X}^{0} \leftrightarrow V_{X}^{2+} + 2e^{-},$$

$$\frac{1}{2}X_{2}^{\vee} \leftrightarrow X_{i}^{0}, X_{i}^{0} + V_{X}^{0} \leftrightarrow X_{X}^{0}$$
(19)

при загальній умові електронейтральності

Таблиця 2

Умова	Показник степеня парціального тиску халькогена (P _{X2})									
нейтральності	$[Pb_i^+]$	$[Pb_i^{2+}]$	n	р	$[V_{Pb}^{\scriptscriptstyle -}]$	$[V^{2-}_{Pb}]$	$[X_i^0]$	$[V_X^+]$	$[V_X^{2+}]$	
$[V_{Pb}^{-}] = [Pb_{i}^{+}]$	0	+1/2	-1/2	+1/2	0	-1/2	+1/2	0	+1/2	
$2[V_{Pb}^{-}] = [Pb_{i}^{+}]$	-1/6	+1/6	-1/3	+1/3	+1/6	-1/6	+1/2	-1/6	+1/6	
$n = [Pb_i^+]$	-1/4	0	-1/4	+1/4	+1/4	0	+1/2	-1/4	0	
$[V_{Pb}^{-}] = 2[Pb_i^{2+}]$	-1/6	+1/6	-1/3	+1/3	+1/6	-1/6	+1/2	-1/6	+1/6	
$[V_{Pb}^{-2}] = [Pb_i^{2+}]$	-1/4	0	-1/4	+1/4	+1/4	0	+1/2	-1/4	0	
$n = 2[Pb_i^{2+}]$	-1/3	-1/6	-1/6	+1/6	+1/3	+1/6	+1/2	-1/3	-1/6	
$[V_{Pb}^{-}] = p$	-1/4	0	-1/4	+1/4	+1/4	0	+1/2	-1/4	0	
$2[V_{Pb}^{2-}] = p$	-1/3	-1/6	-1/6	+1/6	+1/3	+1/6	+1/2	-1/3	-1/6	
n = p	-1/2	-1/2	0	0	+1/2	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2	
$[V_{Pb}^{-}] = [V_{X}^{+}]$	0	+1/2	-1/2	+1/2	0	-1/2	+1/2	0	+1/2	
$2[V_{Pb}^{2-}] = [V_X^+]$	-1/6	+1/6	-1/3	+1/3	+1/6	-1/6	+1/2	-1/6	+1/6	
$n = [V_X^+]$	-1/4	0	-1/4	+1/4	+1/4	0	+1/2	-1/4	0	
$[V_{Pb}^{-}] = 2[V_X^{2+}]$	-1/6	+1/6	-1/3	+1/3	+1/6	-1/6	+1/2	-1/6	+1/6	
$[V_{Pb}^{2-}] = [V_X^{2+}]$	-1/4	0	-1/4	+1/4	+1/4	0	+1/2	-1/4	0	
$n = 2[V_X^{2+}]$	-1/3	-1/6	-1/6	+1/6	+1/3	+1/6	+1/2	-1/3	-1/6	

Залежності концентрації носіїв струму і дефектів від тиску халькогену при різних парціальних умовах електронейтральності

$$[V_{Pb}^{-}] + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_{i}^{+}] + 2[Pb_{i}^{2+}] + p + [V_{X}^{+}] + 2[V_{X}^{2+}]$$
(20)

і відомих значеннях констант рівноваги [3] приводять лише до незначних змін холлівської концентрації носіїв струму. У наведеній ниже таблиці. 2 отримано всі можливі типи баричних залежностей рівноважних концентрацій дефектів і носіїв струму при певних



Рис. 7. Залежність тиску $P_{Se_2}^*$, що відповідає n-pінверсії провідності, від температур осадження T_S^* і випаровування T_e .

"парціальних" умовах нейтральності, які узгоджуються із загальною умовою (20).

Залежність тиску $P_{Se_2}^{\ast}$ від температури осадження T_S^{\ast} і випаровування показано на просторовому

зображенні на рис. 7. Отримані закономірності дають можливість визначити технологічні умови для формування плівки із наперед заданими електричними властивостями.

V. Висновки

1. Вперше запропоновано і розраховано кристалохімічну i термодинамічну модель дефектоутворення за механізмом Френкеля в катіонній підгратці плівок селеніду свинцю iз парової вирощених фази з одночасним урахуванням складного спектра зарядових станів власних точкових дефектів.

2. На основі проведеного експериментального дослідження отриманих з парової фази методом гарячої стінки плівок PbSe і теоретичного розрахунку моделі із складним спектром зарядових станів дефектів проаналізовано основні механізми

дефектоутворення в катіонній підгратці плівок PbSe. Показано, що тип провідності і концентрація носіїв заряду визначаються технологічними факторами вирощування плівок, які визначають переважаючий вид і зарядовий стан атомних дефектів.

3. Баричні і температурні залежності п_н

супроводжуються характерними змінами рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових

станів. Переважаючими дефектами в плівках PbSe виявляються однозарядні вакансії V_{Pb}^{-} і міжвузловинні атоми свинцю Pb_i^{2+}

4. Дано пояснення інверсії типу провідності в PbSe за участю як двозарядних, так і однозарядних дефектів.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, Hayka, M. 384c. (1968).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}. Наука, М. 194с. (1975).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка* атомних дефектів у сполуках А^{IV} В^{VI}. Плай, Івано-Франківськ 164с. (2000).
- [4] N.J. Parada, G.W. Pratt. Localized defects in PbTe // Phys. Rev. Lett., 22(5), pp. 180-182 (1969).
- [5] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках A^{IV}B^{VI} // ЖЭТФ, 88(1), сс. 280-293 (1985).
- [6] А.В. Новоселова, В.П. Зломанов, Матвеев О.В. . Физико-химическое исследование селенида свинца // Вестник Моск. ун-та. Химия, 5, сс. 1323-1329 (1967).
- [7] О.А. Панкратов, П.П. Поваров. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках А^{IV}В^{VI} // ФТТ, 30(3), сс. 880-882 (1988).
- [8] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в А^{IV}В^{VI} // Укр. фіз. журн., **36**(11), сс. 1692-1713 (1991).
- [9] Д.М. Фреик, М.А. Галущак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок. Вища школа, Львов 152 с. (1988).
- [10] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Наук. думка, К. 188 с. (1969).

A.D. Freik, M.A. Ruvinskyy

Atomic defects and physical-chemical processes on lead selenide thin films at the pair phase growth

Physial-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: <u>fcss@pu.if.ua</u>

On the crystal-chemical, quasichemical on thermodynamic methods, and from analyses of physical processes the mechanism of influence of atomic defects on electrical properties of thin films, growth from vapour phase is describe.