

УДК 546.165.815 6

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, М.А. Рувінський<sup>1</sup>, Б.М. Рувінський<sup>1</sup>, М.О. Галушак<sup>2</sup>, І.В. Калитчук<sup>1</sup>

## Атомні дефекти у плівках сульфїду свинцю при парофазній епітаксії

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail:fcss@pu.if.ua  
<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу  
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Запропонована модель дефектної підсистеми у плівках PbS, яка передбачає існування різних зарядових станів вакансій і міжвузлових атомів у катіонній підґратці. Одержано аналітичні вирази для залежності концентрації носіїв струму і дефектів від технологічних факторів у методі гарячої стінки. Визначено умови реалізації р-п-інверсії провідності.

**Ключові слова:** сульфід свинцю, тонкі плівки, дефекти, метод гарячої стінки.

Стаття поступила до редакції 21.10.2002; прийнята до друку 19.12.2003

### I. Вступ

Халькогеніди свинцю – ефективні матеріали для використання в приладових структурах інфрачервоної області оптичного спектра і термоелектричних перетворювачів енергії [1]. Власні атомні дефекти у значній мірі визначають фізичні властивості матеріалу. Тому дослідження фізики й інженерії атомних дефектів залишаються актуальними проблемами фізичного матеріалознавства сполук  $A^{IV}B^{VI}$ .

Для PbS, як і селенїду та телуриду свинцю, характерна двостороння область гомогенності і значне відхилення від стехіометрії, що обумовлює реалізацію як n-, так р-типу провідності і велику концентрацію носіїв струму ( $10^{18}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup>) (рис. 1) [2,3].

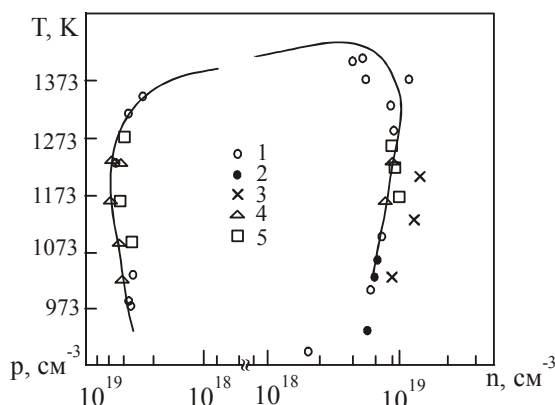


Рис. 1. Фазова Т-х діаграма рівноваги сульфїду свинцю [1].

На даний час у літературі відсутня єдина думка відносно переважаючого виду і зарядового стану власних атомних дефектів [4]. Не має достатньо обґрунтованого дослідження дефектного стану в плівках PbS.

Метою роботи є аналіз переважаючих дефектів у плівках PbS, вирощених із парової фази.

### II. Вплив технологічних факторів

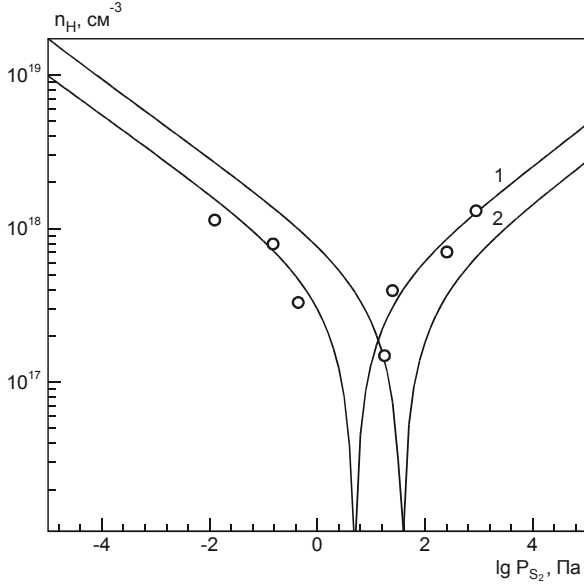
Плівки сульфїду свинцю вирощували з парової фази методом гарячої стінки [5]. В якості основної наважки використовували наперед синтезовані кристали n-PbS з початковою концентрацією носіїв  $\sim 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Для додаткового джерела служив порошок чистої сірки марки ХЧ. Підкладками були свіжі сколи (111) BaF<sub>2</sub>. Температура основного джерела (температура випаровування) була  $T_e = 770$ - $820$  К, температура стінок камери –  $T_w = 800$ - $850$  К, відповідно. Температуру підкладок  $T_s$  варіювали в межах  $T_s = 420$ - $700$  К. Температурою додаткового випарника можна було змінювати парціальний тиск пари сірки  $P_{S_2}$  в зоні осадження плівок. Швидкість росту плівок складала  $\sim 3$  Å с<sup>-1</sup>, а їх товщина 2-5 мкм.

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

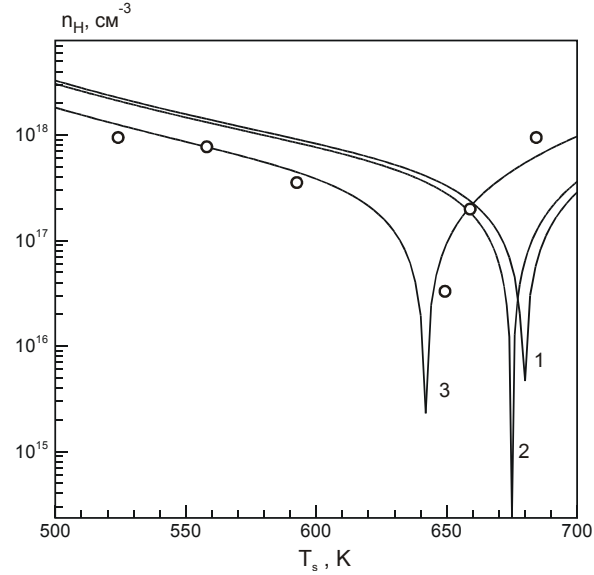
Результатами експериментів встановлено, що

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 сірки  $P_{S_2} = (10^{-4} - 10)$  Па формуються плівки n-типу. Подальше підвищення тиску пари халькогену у зоні

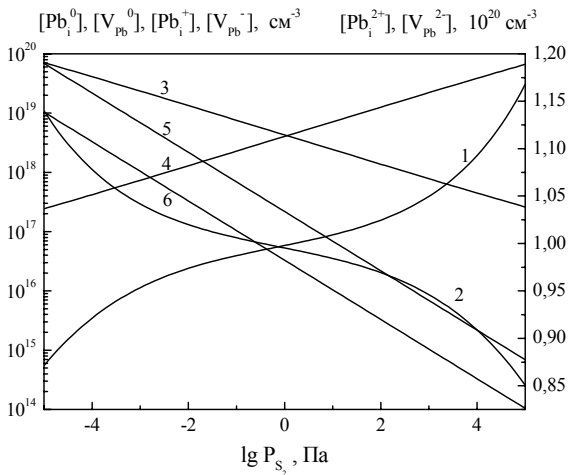
осадження призводить до зменшення концентрації електронів та інверсії типу провідності з наступним зростанням концентрації дірок (рис. 2). Аналогічні зміни обумовлює і підвищення температури осадження  $T_s$  при постійному значенні  $P_{S_2}$  (рис. 3).



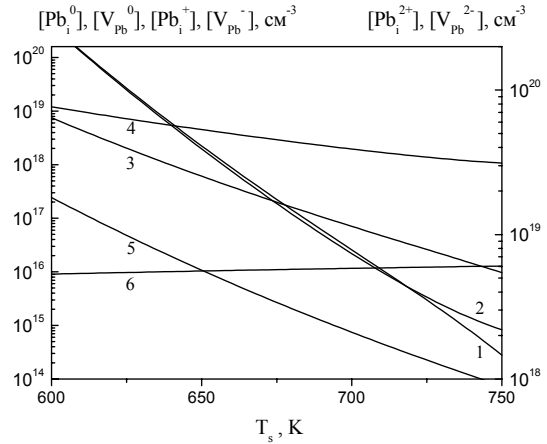
**Рис. 2.** Ізотерми концентрації носіїв заряду  $n_H$  в плівках PbS при температурі випаровування  $T_s = 653$  К,  $T_c = 770$  К (1),  $800$  К (2).



**Рис. 3.** Ізобари концентрації носіїв заряду  $n_H$  в плівках PbS: (1) –  $P_{S_2} = 1$  Па,  $T_c = 770$  К; (2) –  $P_{S_2} = 10$  Па,  $T_c = 800$  К; (3) –  $P_{S_2} = 10$  Па,  $T_c = 770$  К.



**Рис. 4.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbS від тиску пари сірки,  $T_s = 653$  К,  $T_c = 800$  К.

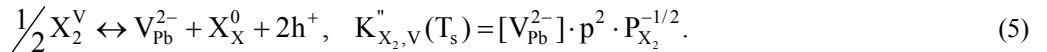
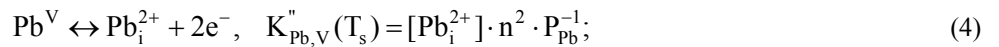
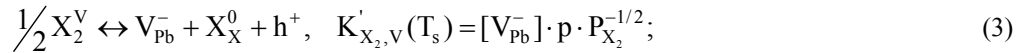
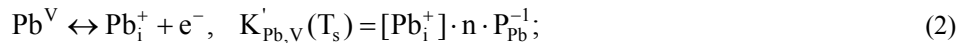
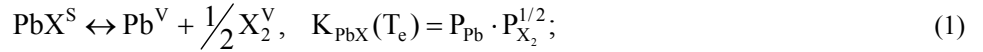


**Рис. 5.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbS від температури осадження  $T_s$ .  $P_{S_2} = 10$  Па,  $T_c = 770$  К.

$$P_{S_2} : \quad (1) - [Pb_i^{2+}], (2) - [V_{Pb}^{2-}], (3) - [Pb_i^+], (4) - [V_{Pb}^-], (5) - [Pb_i^0], (6) - [V_{Pb}^0].$$

### III. Квазіхімія дефектів з врахуванням складного спектра зарядових станів

Згідно [6] розглянемо квазіхімічну модель, яка враховує можливість термодинамічного процесу з утворенням різних зарядових станів власних точкових дефектів у катіонній підґратці плівки PbX (де X = Te, Se, S): міжвузловинних атомів і вакансій



Тут  $n$  – концентрація електронів,  $p$  – концентрація дірок, квадратними дужками [...] позначено концентрацію дефектів, індекс „S” відноситься до твердої фази, „V” – до парової.  $P_{\text{Pb}}$  і  $P_{\text{X}_2}$  – парціальні тиски парів свинцю і халькогену відповідно,  $e^-$  – електрони,  $h^+$  – дірки,  $K$  – константи рівноваги. Рівняння (1) визначає рівновагу системи „наважка-пара” при розкладі твердого PbX у випарнику при температурі випаровування  $T_e$ . Реакції (2)-(5) характеризують рівновагу „пара-конденсат”, відповідальну за утворення власних атомних дефектів при температурі осадження (підкладок)  $T_s$ . Прояви власної провідності і різних процесів іонізації та рекомбінації дефектів описуються рівняннями:

$$"0" = e^- + h^+, \quad K_i = n \cdot p; \quad (6)$$

$$\text{Pb}_{\text{Pb}}^0 = \text{V}_{\text{Pb}}^- + \text{Pb}_i^+, \quad K'_F(\text{T}_s) = [\text{V}_{\text{Pb}}^-][\text{Pb}_i^+]; \quad (7)$$

$$\text{Pb}_{\text{Pb}}^0 = \text{V}_{\text{Pb}}^{2-} + \text{Pb}_i^{2+}, \quad K''_F(\text{T}_s) = [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}][\text{Pb}_i^{2+}]; \quad (8)$$

$$\text{Pb}_i^0 \leftrightarrow \text{Pb}_i^+ + e^-, \quad K_a(\text{T}_s) = [\text{Pb}_i^+]n / [\text{Pb}_i^0]; \quad (9)$$

$$\text{V}_{\text{Pb}}^0 \leftrightarrow \text{V}_{\text{Pb}}^- + h^+, \quad K_b(\text{T}_s) = [\text{V}_{\text{Pb}}^-]p / [\text{V}_{\text{Pb}}^0]; \quad (10)$$

$$\text{Pb}_i^0 \leftrightarrow \text{Pb}_i^{2+} + 2e^-, \quad K'_a(\text{T}_s) = [\text{Pb}_i^{2+}]n^2 / [\text{Pb}_i^0]; \quad (11)$$

$$\text{V}_{\text{Pb}}^0 \leftrightarrow \text{V}_{\text{Pb}}^{2-} + 2h^+, \quad K'_b(\text{T}_s) = [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]p^2 / [\text{V}_{\text{Pb}}^0]. \quad (12)$$

Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [\text{Pb}_i^+] + 2[\text{Pb}_i^{2+}] = n + [\text{V}_{\text{Pb}}^-] + 2[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]. \quad (13)$$

З (1)-(13) одержимо рівняння для визначення концентрації носіїв ( $n$ ) через константи рівноваги квазіхімічних реакцій  $K$  і парціальний тиск пари халькогену  $P_{\text{X}_2}$ :

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

де

$$A = 2K''_{\text{X}_2,\text{V}}K'_F \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2} \cdot (K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}}K'_{\text{X}_2,\text{V}}K_i)^{-1};$$

свинцю ( $\text{Pb}_i^+$ ,  $\text{Pb}_i^{2+}$ ,  $\text{Pb}_i^0$ ,  $\text{V}_{\text{Pb}}^-$ ,  $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ ,  $\text{V}_{\text{Pb}}^0$ ).

Припустимо, що склад зразків у зоні випаровування відповідає мінімуму загального тиску. Тоді при одержанні плівки PbX з парової фази в технології гарячої стінки рівновагу систем „наважка-пара” і „пара-конденсат” можна описати згідно методу Крегера системою квазіхімічних реакцій:

$$\begin{aligned} B &= 1 + K'_F \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2} \cdot (K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}})^{-1}; \\ C &= K_i + K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}} \cdot P_{\text{X}_2}^{-1/2}; \\ D &= 2K_{\text{PbX}}K''_{\text{Pb,V}} \cdot P_{\text{X}_2}^{-1/2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Експериментально визначена з ефекту Холла концентрація носіїв струму

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (16)$$

Рівноважні концентрації заряджених і електронейтральних дефектів дорівнюють:

$$[\text{Pb}_i^+] = K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}}n^{-1}P_{\text{X}_2}^{-1/2};$$

$$[\text{Pb}_i^{2+}] = K_{\text{PbX}}K''_{\text{Pb,V}}n^{-2}P_{\text{X}_2}^{-1/2};$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^-] = K'_F \cdot n \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2} (K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}})^{-1};$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = K''_{\text{X}_2,\text{V}}K'_F \cdot n^2 \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2} (K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}}K'_{\text{X}_2,\text{V}}K_i)^{-1}; \quad (17)$$

$$[\text{Pb}_i^0] = K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}}K_a^{-1}P_{\text{X}_2}^{-1/2};$$

$$[\text{V}_{\text{Pb}}^0] = K'_F K_i P_{\text{X}_2}^{1/2} (K_{\text{PbX}}K'_{\text{Pb,V}}K_b)^{-1}.$$

Отримані загальні формули (14), (15) і (17) дають можливість розрахувати концентрації носіїв струму і дефектів у залежності від технологічних факторів (парціального тиску пари халькогену  $P_{\text{X}_2}$  в зоні осадження і температурних умов вирощування), якщо тільки відомі константи рівноваги  $K$ .

### IV. Власні атомні дефекти у плівках сульфїду свинцю

Для визначення дефектної підсистеми і концентрації носіїв струму в плівках PbS використали отримані вище загальні формули (1)-(17). Константу власної провідності  $K_i$  плівки PbS за умови температурної залежності ширини забороненої

Таблиця 1.

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій  $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$  для PbS [3].

Константа	$K_0$	$\Delta H, \text{eV}$
$K_{\text{PbS}}, \text{Па}^{3/2}$	$1,88 \cdot 10^{17}$	3,7
$K'_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$0,61 \cdot 10^{22} \cdot T^{3/2}$	-2,17
$K'_{\text{S}_2,\text{V}}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2}$	$2,075 \cdot 10^{32} \cdot T^{3/2}$	0,1
$K''_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1}$	$0,77 \cdot 10^{37} \cdot T^3$	-2,17
$K''_{\text{S}_2,\text{V}}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1/2}$	$2,62 \cdot 10^{47} \cdot T^3$	0,2
$K_a, K_b, \text{см}^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01

зони  $E_g(T)$  і ефективної маси густини станів  $m(T)$  можна знайти згідно [1]:

$$\begin{cases} m(T) = g_c^{2/3} \bar{K}^{1/3} \cdot 0,171 \cdot m_0 \sqrt{T/300}, \\ g_c = 4, \bar{K} = m_{\parallel} / m_{\perp} = 1,1 \quad (T \geq 300\text{K}), \end{cases} \quad (18)$$

$$E_g(T) = 0,307 + 4 \cdot 10^{-4} (T - 77) (\text{eV}), (T \geq 77\text{K}).$$

Константи квазіхімічних реакцій для проведеного розрахунку зведено в табл. 1.

Результати розрахунку залежності концентрації дефектів різного зарядового стану в катіонній підгратці півок PbS від парціального тиску сірки  $P_{\text{S}_2}$  у зоні осадження і температури осадження  $T_s$  наведені на рис. 4 і 5. З їх аналізу випливає, що переважаючими дефектами в PbS є сумірні за величиною концентрації двозарядні вакансії  $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$  і міжвузловинні атоми свинцю  $[Pb_i^{2+}]$ . Для виникнення інверсії провідності істотну роль відіграють також однозарядні дефекти  $V_{\text{Pb}}^-$  і  $Pb_i^+$  з концентрацією в широкому діапазоні  $\sim 10^{16} - 10^{20} \text{см}^{-3}$  в залежності від тиску пари сірки і температурних умов синтезу півок. Для випадку ізобар концентрацій дефектів, зображеному на рис. 5, концентрації електронейтральних дефектів  $V_{\text{Pb}}^0$  і  $Pb_i^0$  становлять величину  $\sim 10^{16} - 10^{17} \text{см}^{-3}$ , однак при інших значеннях тиску пари сірки вони досягають високих значень концентрацій однозарядних дефектів (рис. 4). З ростом температури підкладки  $T_s$  концентрація  $V_{\text{Pb}}^0$  повільно зростає, а концентрації всіх інших дефектів спадають (рис. 5).

Отримані експериментальні дані і теоретичні розрахунки концентрації носіїв струму (рис. 2 -

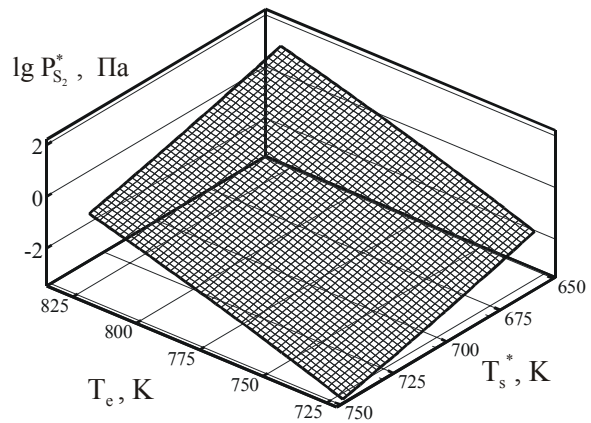


Рис. 6. Залежність тиску  $P_{\text{S}_2}^*$ , що відповідає n-p-інверсії провідності, від температур осадження  $T_s^*$  і випаровування  $T_e$ .

рис. 5) підтверджують модель розупорядкування катіонної підгратки ХС за механізмом Френкеля. У дослідях для півок PbS виявлено ділянку баричних залежностей, в яких  $n \sim P_{\text{X}_2}^{-1/4}$  і  $p \sim P_{\text{X}_2}^{1/4}$ , що відповідає виконанню з достатньою точністю умови "самокомпенсації" двозарядних власних дефектів  $[V_{\text{Pb}}^{2-}] \approx [Pb_i^{2+}]$  ( $[V_{\text{Pb}}^{2-}] \approx [V_{\text{X}}^{2+}]$ ), концентрації яких при значній їх кількості змінюються у цій ділянці дуже повільно.

Тиск пари сірки  $P_{\text{S}_2}^*$ , при якому відбувається перехід від n- до p-типу провідності, знайдено з умови  $n = p$ :

$$P_{\text{S}_2}^* = \frac{K_{\text{PbS}} K'_{\text{Pb,V}} K_i^{-1/2} + 2K_{\text{PbS}} K''_{\text{Pb,V}} K_i^{-1}}{K_F' K_i^{1/2} (K_{\text{PbS}} K'_{\text{Pb,V}})^{-1} + 2K_{\text{S}_2,\text{V}} K_F'' (K_{\text{PbS}} K'_{\text{Pb,V}} K_{\text{S}_2,\text{V}})^{-1}} \quad (19)$$

Залежність тиску  $P_{\text{S}_2}^*$  від температури осадження  $T_s^*$  і випаровування  $T_e$  показано у просторовому

зображенні на рис. 6.

Із рис. 2, 3 і 6 видно, що якщо збільшення парціального тиску пари сірки у зоні осадження

зменшує температура осадження  $T_S^*$  при якій відбувається термодинамічний перехід n-типу в р-тип (рис. 3, 6), то підвищення  $T_S$  обумовлює зростання  $P_S^*$  (рис. 2, 6).

Отримані результати (рис.1-6) дають можливість визначити технологічні умови, що забезпечують вирощування тонкоплівкового матеріалу із наперед заданими електричними параметрами, необхідними для практики.

## V. Висновки

1. Запропонована складна модель атомних дефектів, що враховує одночасне утворення різних зарядових станів у катіонній підгратці:  $[V_{Pb}^0]$ ,  $[V_{Pb}^-]$ ,  $[V_{Pb}^{2-}]$  –  $[Pb_i^0]$ ,  $[Pb_i^+]$ ,  $[Pb_i^{2+}]$ .
2. Дано пояснення інверсії типу провідності за участю як двозарядних, так і однозарядних дефектів.

3. Досліджена залежність концентрації дефектів і носіїв струму у плівках PbS від технологічних факторів у методі гарячої стінки.

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла, доктор хімічних наук, професор;  
**Рувінський М.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла;  
**Рувінський Б.М.** – кандидат фізико-математичних наук;  
**Галушчак М.О.** – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;  
**Калитчук І.В.** – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>*. Наука, М. 194 с. (1975).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушчак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>*. Плай, Івано-Франківськ 164с. (2000).
- [4] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> // *Укр. фіз. журн.*, **36**(11), сс. 1692-1713 (1991).
- [5] Д.М. Фреїк, М.А. Галушчак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов 152 с. (1988).
- [6] Рувинский М.А., Фреїк Д.М., Рувинский Б.М., Прокопів В.В. О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в пленках теллурида свинца // *Письма в ЖТФ*, **26**(15), сс. 6-11 (2000).

D.M. Freik<sup>1</sup>, M.A. Ruvinskii<sup>1</sup>, B.M. Ruvinskii<sup>1</sup>, M.O. Galushchak<sup>2</sup>, I.V. Kalytchuk<sup>1</sup>

## Atomic Defects on PbS Films at Pair-Phase Epitaxial

<sup>1</sup>Physical-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University  
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail:fcss@pu.if.ua

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,  
 15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The model of the defective subsystem on PbS films is offered. The model .

Model of defect subsystem on PbS films is proposed, that forecast exist any charge states of vacancies and interlattice atoms on cationic sublattice. Analytics relation for concentration dependence of current carriers and defects from technology factors on "hot-wall" methods is received. The conditions of n-p-junction is define.