

УДК 539.23: 537.311

А.Д. Фреїк

## Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках халькогенідів свинцю (огляд)

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,  
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

На основі аналізу фізичних процесів і використання квазіхімічного та термодинамічного підходів розглянуто процеси дефектоутворення у тонких плівках халькогенідів свинцю при вирощуванні із парової фази, термічних відпалів у вакуумі і атмосфері кисню та радіаційному впливі.

**Ключові слова:** халькогеніди свинцю, тонкі плівки, атомні дефекти.

*Стаття постуила до редакції 27.03.2002; прийнята до друку 23.05.2002*

### Зміст

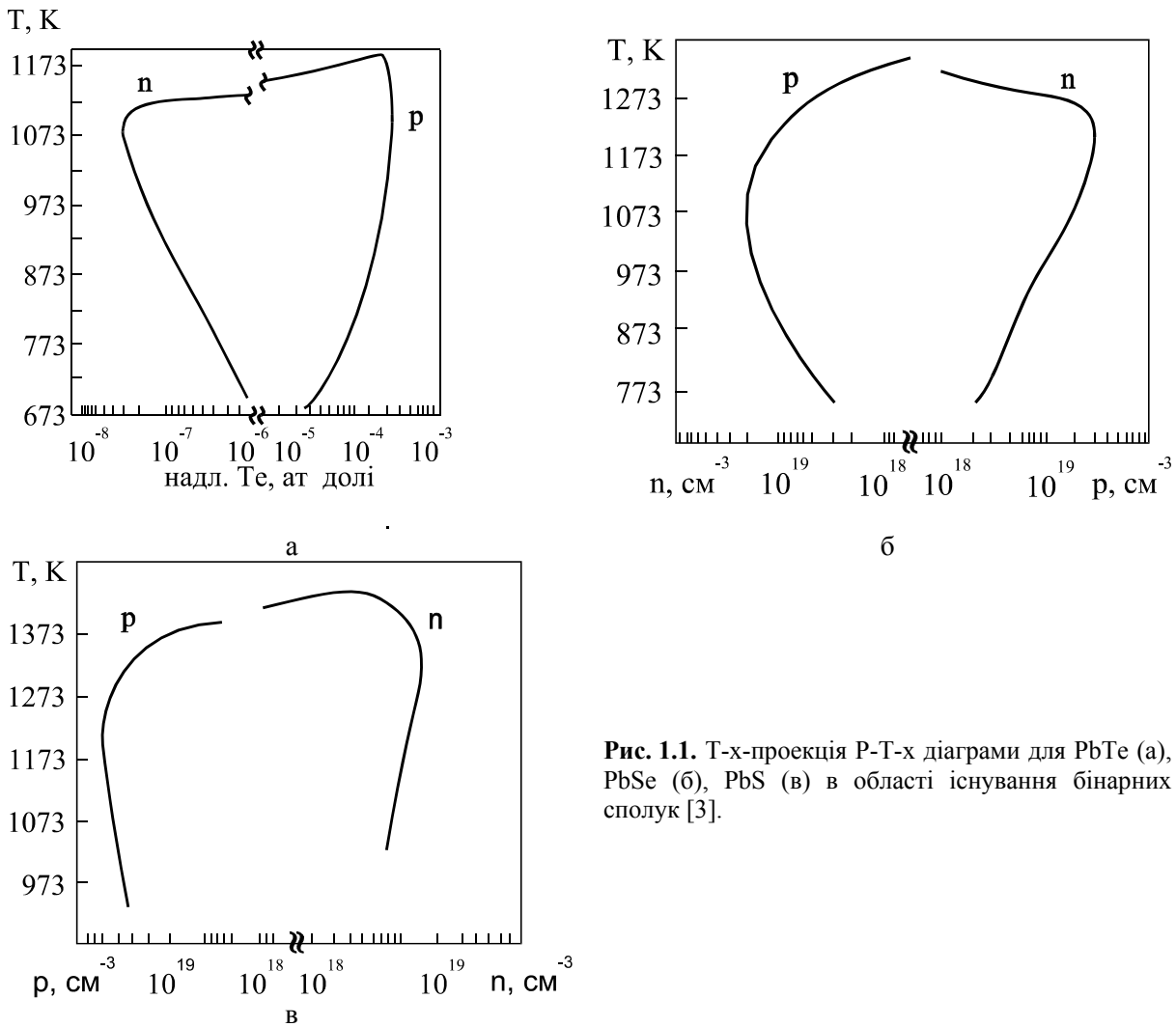
- I. Вступ
- II. Атомні дефекти: фізико-хімічні процеси при вирощуванні плівок із парової фази
  - 2.1. Методика експерименту і результати
  - 2.2. Квазіхімія дефектів з врахуванням складного спектра зарядових станів
  - 2.3. Рівноважна концентрація дефектів
- III. Напрявлені неоднорідності у тонких плівках
  - 3.1. Експеримент і його результати
  - 3.2. Профілі електричних параметрів
- IV. Термічний відпал у вакуумі
  - 4.1. Експеримент і його результати
  - 4.2. Теорія вакуумного відпалу плівок
- V. Вплив кисню на процеси дефектоутворення і властивості плівок
  - 5.1. Хімічний склад плівок
  - 5.2. Кінетика електронів і комплекси власних дефектів з киснем
- VI. Процеси дефектоутворення при радіаційному опроміненні
- VII. Висновки
- VIII. Література

### I. Вступ

Інтерес до сполук групи  $A^{IV}B^{VI}$  обумовлений широким їх використанням у напівпровідниковій оптоелектроніці для створення інжекційних лазерів і фотоприймачів, що функціонують у діапазоні довжин хвиль 8-14 мкм [1-3]. Крім того, вони є базовими термоелектричними матеріалами для середньої області температур (600-850 K) [4]. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання ( $10^3$ -

$10^4 \text{ см}^{-1}$ ) та статичної діелектричної проникності (декілька сотень) дають можливість використовувати тонкі плівки для створення багатоелементних матриць [5-7].

Халькогеніди свинцю кристалізуються у ґратці типу NaCl. Природа хімічного зв'язку досить складна і відповідає змішаному іонно-ковалентно-металічному типу. Іонність ґратки визначає значну (на порядок і більше) різницю між статичною  $\epsilon_0$  і високочастотною  $\epsilon_\infty$  діелектричними проникностями.



**Рис. 1.1.** Т-х-проекція Р-Т-х діаграми для РbТе (а), РbSe (б), РbS (в) в області існування бінарних сполук [3].

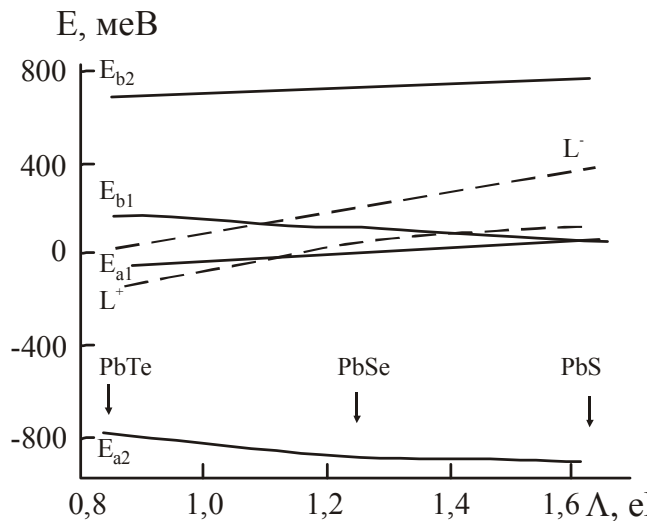
Для халькогенідів свинцю характерно існування двосторонньої області гомогенності і значне відхилення від стехіометрії, що обумовлює наявність великої кількості ( $\sim 10^{18}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) електрично активних власних точкових дефектів, n- і p-тип провідності (рис. 1.1) [1-3].

Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур є атомні дефекти базового матеріалу.

Не дивлячись на те, що у дослідженні дефектної підсистеми халькогенідів свинцю РbX (X – S, Se, Te) накопичено значний теоретичний і експериментальний матеріал [8, 9]. На даний час у питаннях про вид і зарядовий стан атомних дефектів є значна суперечність.

Енергетичну діаграму рівнів заселеності халькогенідів свинцю наведено на рис. 1.2. Рівень  $E_{a1}$  відповідає переходу вакансії металу  $V_{Pb}$  з однократного у двократний акцепторний стан,  $E_{b1}$  – переходу вакансій халькогену  $V_x$  з однократного у двократний донорний стан. Рівні  $E_{a2}$  і  $E_{b2}$  розташовані далеко (0,6-0,8 eВ) від країв забороненої зони. Якщо рівень Фермі  $E_F$  лежить вище  $E_{a1}$ ,

вакансія  $V_{Pb}^{2-}$  дає дві дірки. Коли  $E_{a2} \leq E_F \leq E_{a1}$ , маємо однозарядний акцептор  $V_{Me}^-$ . При перетині



**Рис. 1.2.** Енергетична діаграма рівнів заселеності РbТе, РbSe і РbS [31] (Λ – параметр іонності, штрихові лінії – край забороненої зони) [9].

$E_F$  рівня  $E_{a2}$  вакансія переходить у нейтральний стан  $V_{Pb}^0$ . Аналогічну ситуацію маємо для вакансії халькогену  $V_x$ , яка послідовно проходить стан дво-, однозарядного донора і проходить у нейтральний стан, коли рівень Фермі  $E_F$ , рухаючись вгору за енергією, перетинає рівні  $E_{b1}$  і  $E_{b2}$ . Міжвузловий атом халькогену більшість авторів вважають електрично нейтральним [9, 10]. Що стосується антиструктурних дефектів, то свинець на місці халькогену – двократно заряджений акцептор, а халькоген на місці Pb – двократно заряджений донор [9]. При цьому більша частина надлишкового заряду  $2e$  або  $e$  розподілена на великих відстанях навколо точкового дефекту.

Зауважимо, що властивості кристалічних матеріалів PbX формуються не тільки електроактивними точковими дефектами, а й пасивними в електричному відношенні дефектами типу преципітатів власних компонентів чи їх конгломератів [9].

У цьому огляді приведено аналіз досліджень що стосуються вивчення дефектної підсистеми плівок халькогенідів свинцю.

## II. Атомні дефекти: фізико-хімічні процеси при вирощуванні плівок із парової фази

### 2.1. Методика експерименту і результати.

Плівки халькогенідів свинцю вирощували з парової фази методом гарячої стінки [11-14]. В якості основної наважки використовували наперед синтезовані кристали з початковою концентрацією носіїв  $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для додаткового джерела служив порошок чистого халькогену. Підкладками були свіжі сколи (111)  $\text{BaF}_2$ . Температура основного джерела – температура випаровування – була  $T_e = 820\text{K}$ , температура стінок камери –  $T_w = 850\text{K}$ . Температуру підкладок  $T_s$  варіювали в межах  $T_s = 420 - 700\text{K}$ . Температурою додаткового випарника можна було змінювати парціальний тиск пари халькогену  $P_{X_2}$  у зоні осадження плівок. Швидкість росту плівок складала  $\sim 3 \text{ \AA s}^{-1}$ , а їх товщина 2-5 мкм.

Структура плівок досліджувалася методом двокристалічної 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 [14]. Тип провідності і концентрація носіїв заряду плівок визначаються технологічними факторами вирощування. Так, для плівок PbTe при низьких тисках пари телуру  $P_{Te_2} = (10^{-7} - 10^{-2}) \text{ Па}$  формуються плівки n-типу (рис. 2.1). Подальше

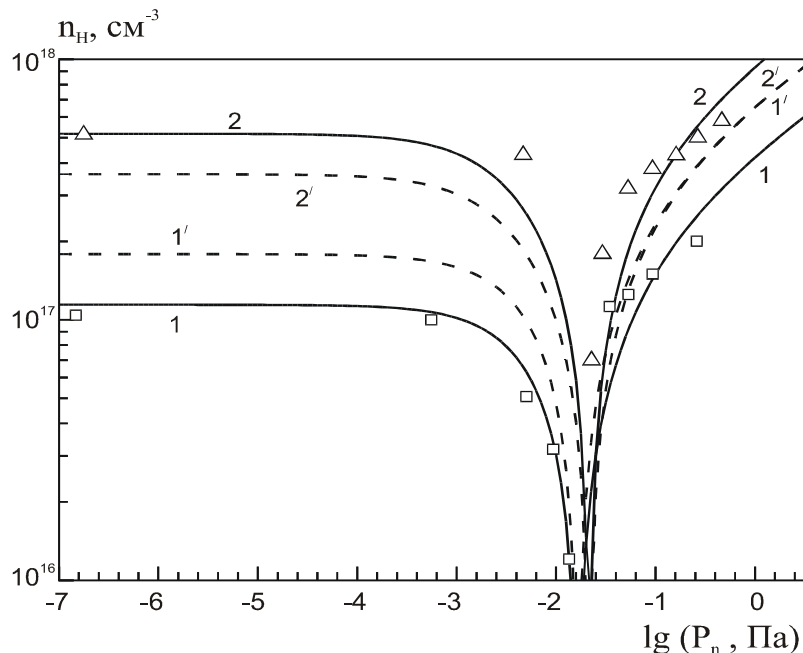
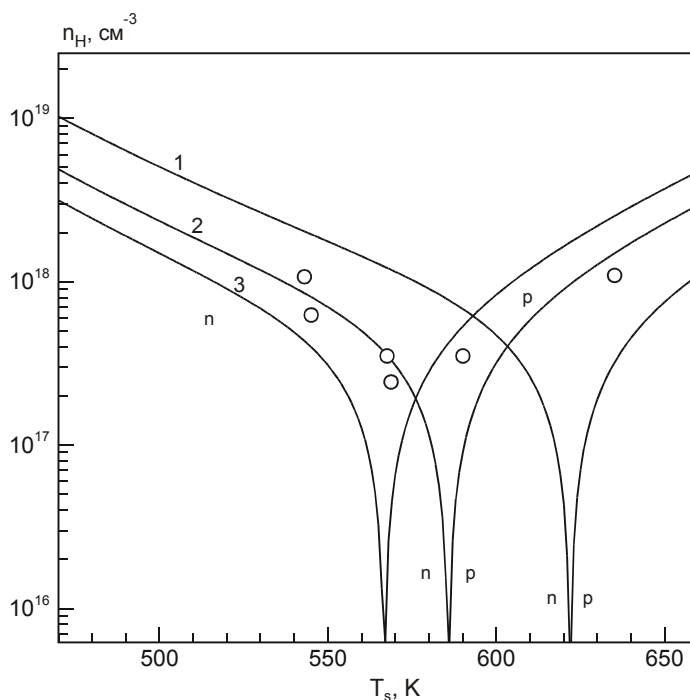


Рис. 2.1. Залежності концентрації носіїв струму  $n_H$  у плівках PbTe від номінального тиску пари телуру

( $T_s = 653\text{K}$ ,  $T_e = 833\text{K}$ ); підкладки:

□, 1, 1' – NaCl (100); Δ, 2, 2' –  $\text{BaF}_2$  (111); □, Δ – експеримент; 1, 2 – розрахунок з урахуванням внутрішнього напруження плівок, 1', 2' – без нього [17].



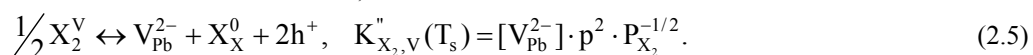
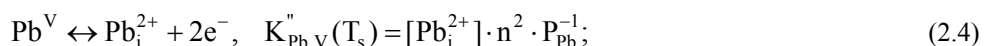
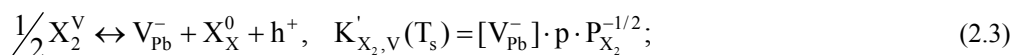
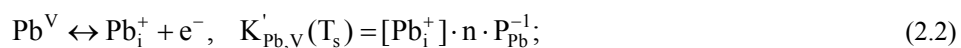
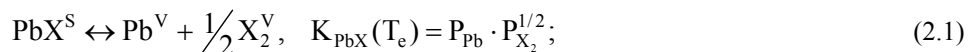
**Рис. 2.2.** Залежність концентрації носіїв заряду  $n_H$  в плівках PbSe від температури осадження  $T_s$  на (111)  $\text{BaF}_2$ ,  $\circ$  – експериментальні результати; суцільні криві – розрахунок:  
 (1) –  $P_{\text{Se}_2} = 1\text{Па}$ ,  $T_e = 820\text{К}$ ; (2) –  $P_{\text{Se}_2} = 10\text{Па}$ ,  $T_e = 820\text{К}$ ; (3) –  $P_{\text{Se}_2} = 10\text{Па}$ ,  $T_e = 800\text{К}$  [18].

підвищення тиску пари халькогену у зоні осадження приводить до зменшення концентрації електронів та інверсії типу провідності з наступним зростанням концентрації дірок [15-17]. Підвищення температури осадження  $T_s$  при постійному значенні тиску халькогена обумовлює аналогічні зміни (рис. 2.2) [18]. Такі ж результати отримано для плівок PbSe і PbS [18-19].

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

У роботах [15-19] запропонована квазіхімічна модель, яка враховує можливість термодинамічного

процесу з утворенням різних зарядових станів власних точкових дефектів у катіонній підґратці плівок PbX: міжвузловинних атомів і вакансій свинцю ( $\text{Pb}_i^+$ ,  $\text{Pb}_i^{2+}$ ,  $\text{Pb}_i^0$ ,  $V_{\text{Pb}}^-$ ,  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ ,  $V_{\text{Pb}}^0$ ). Припускається, 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 закону діючих мас [15] системою квазіхімічних реакцій:



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 (2.1) визначає рівновагу системи „наважка-пара” при розкладі твердого PbX у випарнику при температурі випаровування  $T_e$ . Реакції (2.2)-(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:

$$n_0 = e^- + h^+, K_i = n \cdot p; \quad (2.6)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + Pb_i^+, K'_F(T_s) = [V_{Pb}^-][Pb_i^+]; \quad (2.7)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, K''_F(T_s) = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]; \quad (2.8)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-, K_a(T_s) = [Pb_i^+]n/[Pb_i^0]; \quad (2.9)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^- + h^+, K_b(T_s) = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}^0]; \quad (2.10)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^-, K'_a(T_s) = [Pb_i^{2+}]n^2/[Pb_i^0]; \quad (2.11)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + 2h^+, K'_b(T_s) = [V_{Pb}^{2-}]p^2/[V_{Pb}^0]. \quad (2.12)$$

Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}]. \quad (2.13)$$

З (2.1)-(2.13) одержимо рівняння для визначення концентрації носіїв ( $n$ ) через константи рівноваги квазіхімічних реакцій  $K$  і парціальний тиск пари халькогену  $P_{X_2}$ :

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0, \quad (2.14)$$

де

$$A = 2K''_{X_2,V}K'_F \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot (K_{PbX}K'_{Pb,V}K'_{X_2,V}K_i)^{-1};$$

$$B = 1 + K'_F \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot (K_{PbX}K'_{Pb,V})^{-1};$$

$$C = K_i + K_{PbX}K'_{Pb,V} \cdot P_{X_2}^{-1/2}; \quad (2.15)$$

$$D = 2K_{PbX}K''_{Pb,V} \cdot P_{X_2}^{-1/2}.$$

Експериментально визначена з ефекту Холла концентрація носіїв струму

$$P_{X_2}^* = \frac{K_{PbX}K'_{Pb,V}K_i^{-1/2} + 2K_{PbX}K''_{Pb,V}K_i^{-1}}{K'_F K_i^{1/2} (K_{PbX}K'_{Pb,V})^{-1} + 2K''_{X_2,V}K'_F (K_{PbX}K'_{Pb,V}K'_{X_2,V})^{-1}}. \quad (2.18)$$

### 2.3. Рівноважна концентрація дефектів.

Баричні залежності  $n_H(P_{X_2})$  супроводжуються певними змінами рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових станів (рис. 2.3). Характерною рисою плівок PbSe є достатньо велика концентрація однозарядних вакансій  $[V_{Pb}^-]$  і двозарядних

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (2.16)$$

Рівноважні концентрації заряджених і електронейтральних дефектів дорівнюють:

$$[Pb_i^+] = K_{PbX}K'_{Pb,V}n^{-1}P_{X_2}^{-1/2};$$

$$[Pb_i^{2+}] = K_{PbX}K''_{Pb,V}n^{-2}P_{X_2}^{-1/2};$$

$$[V_{Pb}^-] = K'_F \cdot n \cdot P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX}K'_{Pb,V})^{-1};$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = K''_{X_2,V}K'_F \cdot n^2 \cdot P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX}K'_{Pb,V}K'_{X_2,V}K_i)^{-1}; \quad (2.17)$$

$$[Pb_i^0] = K_{PbX}K'_{Pb,V}K_a^{-1}P_{X_2}^{-1/2};$$

$$[V_{Pb}^0] = K'_F K_i P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX}K'_{Pb,V}K_b)^{-1}.$$

Отримані загальні формули (2.14), (2.15) і (2.17) 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  $K$ , врахованих у моделі квазіхімічних реакцій. Нижче використовуються константи, визначені для кристалів PbSe (Табл. 2.1). Порівняння теоретичних результатів з експериментом дає можливість уточнення цих констант для плівок.

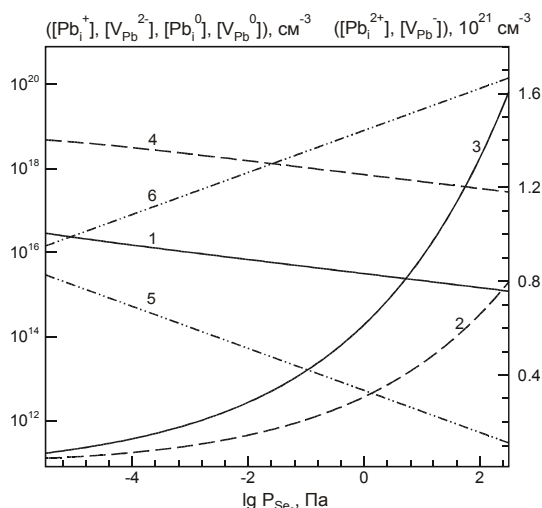
Тиск пари халькогена  $P_{X_2}^*$ , при якому відбувається перехід від  $n$ - до  $p$ -типу провідності, знайдено з умови  $n = p$ :

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

Таблиця 2.1.

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

Константа	$K_0$	$\Delta H, \text{eV}$
$K_{PbSe}, \text{Па}^{3/2}$	$1,61 \cdot 10^{19}$	<b>3,86</b>
$K'_{Pb,V}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{19} \cdot T^{3/2}$	<b>-1,19</b>
$K''_{Se_2,V}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2}$	$7,07 \cdot 10^{35} \cdot T^{3/2}$	<b>0,13</b>
$K''_{Pb,V}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{47}$	<b>-1,68</b>
$K''_{Se_2,V}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1/2}$	$1,57 \cdot 10^{58}$	<b>0,49</b>
$K_a, K_b, \text{см}^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{21}$	<b>0,14</b>



**Рис. 2.3.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену. Температура випаровування  $T_e = 800$  К, температура осадження  $T_s = 653$  К. 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),  $[V_{Pb}^0]$  (2.6) [18].

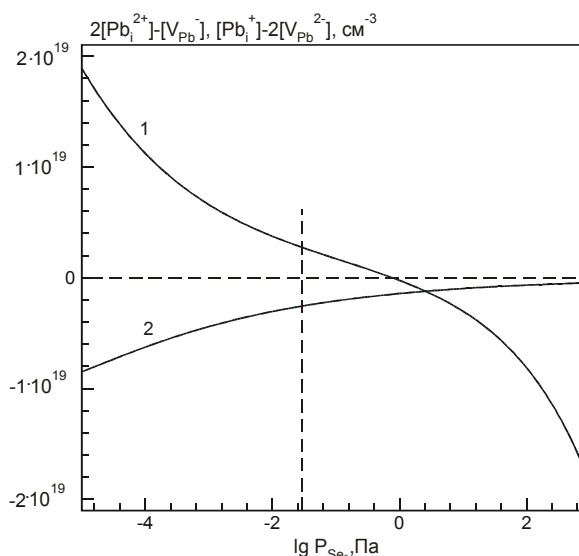
нейтральних вакансій  $V_{Pb}^0$  є сумірною з концентрацією двозарядних вакансій  $V_{Pb}^{2-}$ . Для пояснення інверсії типу провідності на рис. 2.4 побудовано баричні залежності алгебраїчної суми заряду (в одиницях елементарного заряду), пов'язані із сумірними за порядком величини концентраціями заряджених дефектів:  $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-]$  і  $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]$ . В розглянутому діапазоні тисків  $P_{Se_2}$   $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}] < 0$  (рис. 2.4 – 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 n-типу; при збільшенні тиску цей вираз змінює свій знак на протилежний, зростаючи за абсолютною величиною і діючи вже в напрямку р-типу провідності (рис. 2.4 – крива 1). Отже, точка n-p-інверсії відповідає тиску  $P_{Se_2}^*$ , при якому  $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-] = -([Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}])$  (вертикальна лінія на рис. 2.4).

Переважає в PbSe концентрації однозарядних вакансій  $V_{Pb}^-$  над двозарядними  $V_{Pb}^{2-}$  є наслідком меншої ентальпії  $\Delta H$  утворення  $V_{Pb}^-$  порівняно з  $V_{Pb}^{2-}$ , що відображено в уточненому значенні константи рівноваги  $K'_{Se_2, V}$  (табл. 2.1).

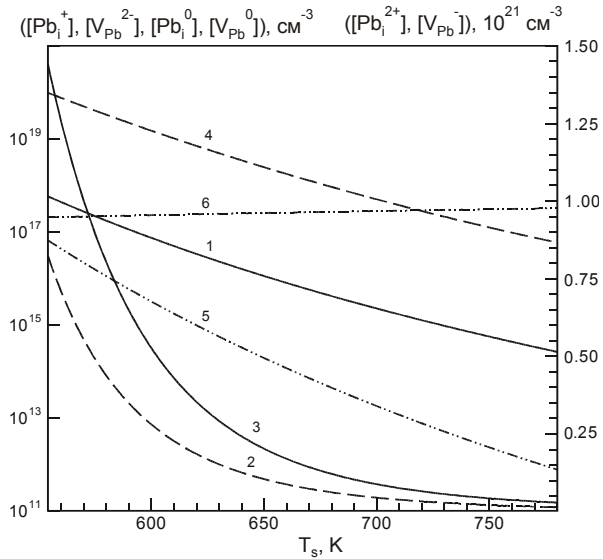
Розраховані залежності концентрацій рівноважних дефектів від температури підкладки  $T_s$  показано на рис. 2.5, на основі яких можна також пояснити виникнення інверсії типу провідності в

плівці PbSe. Із збільшенням температури  $T_s$  концентрація нейтральних вакансій  $V_{Pb}^0$  зростає (рис. 2.5 – крива 6), а концентрації інших дефектів спадають.

Для плівок PbTe із збільшенням номінального тиску  $P_n$  (тиску, який визначається та контролюється незалежним від наважки PbTe при фіксованій температурі  $T_e$  джерелом чистого телуру) зростає концентрація однозарядних вакансій свинцю (рис. 2.6 – крива 1) і зменшується концентрація однозарядних міжвузловинних атомів свинцю (рис. 2.6 – криві 2). Двократно заряджені дефекти виявляються сильно компенсованими. За розрахунками (рис. 2.6 – криві

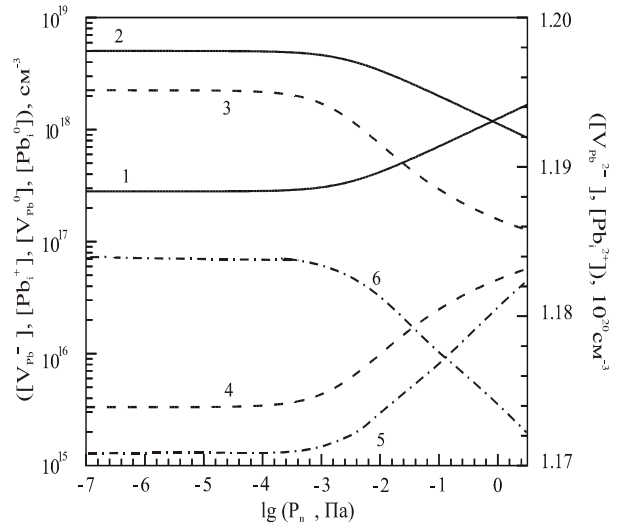


**Рис. 2.4.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену.  $T_e = 800$ К,  $T_s = 653$ К. Лінія (1) відповідає  $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-]$ , лінія (2) –  $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]$  [18].



**Рис. 2.5.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від температури осадження  $T_s$ .  $T_e = 800\text{K}$ ,  $P_{Se_2} = 10^{-3}\text{ Па}$ . 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  $[Pb_i^0]$  (2.5),  $[V_{Pb}^0]$  (2.6) [18].

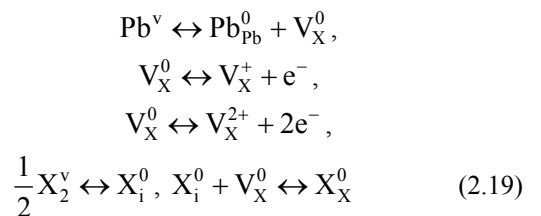
3,4), їх концентрація є досить великою і складає  $\sim (1-6) \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ , що на один-два порядки перевищує концентрацію однозарядних дефектів, яка в свою чергу переважає концентрацію електронейтральних дефектів (рис. 2.6 – криві 5, 6). Це узгоджується з припущенням про тенденцію переважання багатозарядних вакансій і міжвузловинних атомів, здатних до іонізації різної кратності при наявності досить мілких акцепторних і донорних рівнів [17]. Внаслідок сильної, але не повної компенсації двозарядних дефектів (рис. 2.6 – криві 3, 4) суттєву та сумірну з ними роль у зміні концентрації носіїв струму в плівках відіграють також однозарядні дефекти. Наведені результати отримано з урахуванням впливу деформаційних ефектів, які виникають при вирощуванні плівок на різних підкладках NaCl і BaF<sub>2</sub>. З рис. 2.1 видно, що узгодження з експериментальними залежностями [17] концентрації носіїв струму від номінального тиску парів телуру  $P_n$  при осадженні плівок PbTe на підкладках NaCl і BaF<sub>2</sub> є можливим лише при врахуванні внутрішніх напружень плівок.



**Рис. 2.6.** Залежності розрахованих значень концентрацій дефектів у плівках PbTe, вирощених на підкладках BaF<sub>2</sub> (а) і NaCl (б) від номінального тиску пари телуру ( $T_s = 653\text{K}$ ,  $T_e = 833\text{K}$ ); 1 і 2 – однозарядні дефекти  $[V_{Pb}^-]$  і  $[Pb_i^+]$ , 3 і 4 – двократно заряджені дефекти  $[V_{Pb}^{2-}]$  і  $[Pb_i^{2+}]$ , 5 і 6 – електронейтральні дефекти  $[V_{Pb}^0]$  і  $[Pb_i^0]$  відповідно [17].

Деформація розтягу плівки, вирощеної на NaCl, призводить до зменшення рівноважної концентрації носіїв струму. Стиск плівки на BaF<sub>2</sub> збільшує концентрацію носіїв струму.

Отримані експериментальні дані і теоретичні розрахунки концентрації носіїв струму підтверджують модель розупорядкування катіонної підґратки PbX за механізмом Френкеля. Так, наприклад, залучення до розгляду додаткових квазіхімічних реакцій, пов'язаних з дефектами в аніонній підґратці (заряджені вакансії халькогену  $V_X^{2+}$ ,  $V_X^+$  та електронейтральні вакансії  $V_X^0$  і міжвузловинні атоми  $X_i^0$ )



при загальній умові електронейтральності

$$[V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] + p + [V_X^+] + 2[V_X^{2+}] \quad (2.20)$$

і відомих значеннях констант рівноваги [3] приводять лише до незначних змін холлівської концентрації носіїв струму. У наведеній нижче таблиці 2.2

отримано всі можливі типи баричних залежностей рівноважних концентрацій дефектів і носіїв струму при певних „парціальних” умовах нейтральності, які



Таблиця 2.2.

Залежності концентрації носіїв струму і дефектів від тиску халькогену при різних парціальних умовах електронейтральності [16].

Умова нейтральності	Показник степеня парціального тиску халькогена ( $P_{X_2}$ )								
	$[Pb_i^+]$	$[Pb_i^{2+}]$	n	p	$[V_{Pb}^-]$	$[V_{Pb}^{2-}]$	$[X_i^0]$	$[V_X^+]$	$[V_X^{2+}]$
$[V_{Pb}^-] = [Pb_i^+]$	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

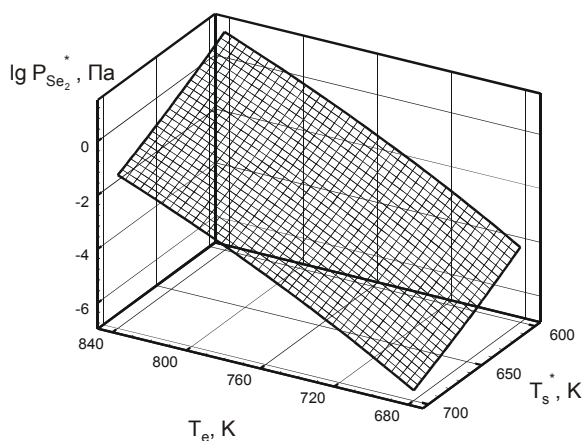


Рис. 2.7. Залежність тиску  $P_{Se_2}^*$ , що відповідає n-p – інверсії провідності, від температур осадження  $T_s^*$  і випаровування  $T_e$  [18].

узгоджуються із загальною умовою (2.20).

Залежність тиску  $P_{Se_2}^*$  від температури осадження  $T_s^*$  і випаровування  $T_e$  показано на просторовому зображенні на рис. 2.7.

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

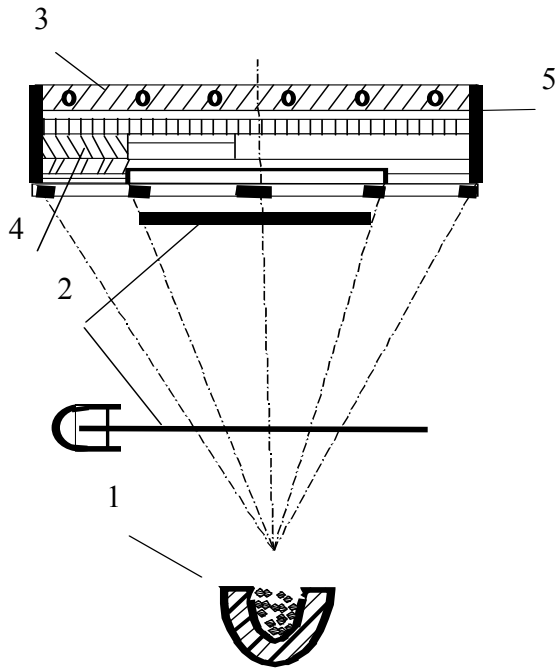
### III. Напрявлені неоднорідності у тонких плівках

Важливим фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур, є неоднорідності електричних властивостей у тонких плівках по товщині, які у більшості випадків, вони не враховуються при інтерпретації результатів експериментальних робіт [20]. Разом з тим внаслідок високої рухливості власних нестехіометричних дефектів вже при відносно низьких температурах імовірність утворення напрямлених неоднорідностей достатньо висока [1]. Крім того, електронні процеси, що відбуваються на вільній поверхні, виявляють суттєвий вплив на концентрацію і рухливість носіїв заряду у приповерхневому шарі, що зумовлює відмінності в електричних властивостях плівок від об'ємних зразків, оскільки відношення площі поверхні до об'єму у тонких плівках має велике значення.

Розглянемо неоднорідності електричних параметрів за товщиною (їх профілі) у тонких плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні з парової фази, які пов'язані із процесами фракціонування наважки.

**3.1. Експеримент і його результати.** Для дослідження впливу фракційної зміни складу конденсату у процесі випаровування наважки





**Рис. 3.1.** Схема одержання плівок при дослідженні фракційної зміни складу:

- 1 – випарник; 2 – система рухомих заслінок;
- 3 – вакуумна пічка з підкладками; 4 – конденсат;
- 5 – фігурна маска [21].

розроблена спеціальна методика осадження плівок з системою рухомих заслінок (рис. 3.1) [21]. З одної наважки отримували чотири зразки на різних етапах випаровування (I – весь процес; II – без початку випаровування; III – і IV – тільки кінець і початок випаровування, відповідно) при фіксованих температурах конденсації. Пошарове травлення плівок здійснювали хімічними методами згідно методики [20].

Типові результати вимірювань електричних параметрів плівок подані в таблиці 3.1. Аналіз цих даних показує, що властивості конденсату складним чином залежать від етапу випарування наважки. Плівки типу IV, отримані на початкових стадіях випарування наважок, характеризуються, в більшості випадків, р-типом провідності і більшою ефективною концентрацією носіїв заряду. Для зразків, отриманих при наступному випаровуванні наважки (етапи II і III), характерне зменшення концентрації дірок, а в ряді випадків і інверсія типу провідності з р на n (плівок, що мають на IV етапі р-тип) або ж збільшення концентрації електронів (для плівок, що мали на IV етапі n-тип). При цьому спостерігається значне збільшення значень питомої електропровідності і холлівської рухливості носіїв заряду.

**Таблиця 3.1.**

Залежність електричних параметрів плівок від етапів випаровування наважок [21].

Етапи випаровування наважок	I (весь процес)				II (без початку)			
	h, мкм	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\mu, \text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	n, $\text{см}^{-3}$	h, мкм	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\mu, \text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	n, $\text{см}^{-3}$
PbTe (p)	2,5	165,1	373,9	$2,76 \cdot 10^{18}$ (p)	2	218	724,7	$1,88 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (p)	1,3	146,9	270	$3,4 \cdot 10^{18}$ (p)	1,1	196	528	$2,32 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (p)	2,8	168	468,75	$2,24 \cdot 10^{18}$ (p)	2,3	224	933,3	$1,5 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (p)	2	160	361	$2,8 \cdot 10^{18}$ (p)	1,71	213	398	$1,9 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (n)	0,9	130	1530	$5,32 \cdot 10^{17}$ (n)	0,51	167	1890	$5,4 \cdot 10^{17}$ (n)
Етапи випаровування наважок	III (тільки кінець)				IV (початок)			
PbTe (p)	0,81	102	413,96	$1,54 \cdot 10^{18}$ (p)	0,32	380	300	$7,92 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (p)	0,4	91,7	304,85	$1,88 \cdot 10^{18}$ (p)	0,2	342	220,8	$9,68 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (p)	0,9	104,3	530	$1,23 \cdot 10^{18}$ (p)	0,43	391	381,8	$6,4 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (p)	0,7	99,6	402	$1,55 \cdot 10^{18}$ (p)	0,29	371	292	$8 \cdot 10^{18}$ (p)
PbTe (n)	0,29	196	1830	$6,7 \cdot 10^{17}$ (n)	0,31	115	876	$8,2 \cdot 10^{17}$ (p)

Визначені ефективні (інтегральні) значення електричних параметрів плівок n- і p-PbTe різної товщини  $d$  представлені на рис. 3.2 [22]. Зауважимо, що для плівок n-типу біля підкладки виявлено шар з переважаючим p-типом провідності (рис. 3.2, а). Для плівок n-типу із товщиною має місце тільки деяке зменшення концентрації електронів (рис. 3.2, б).

**3.2. Профілі електричних параметрів.**

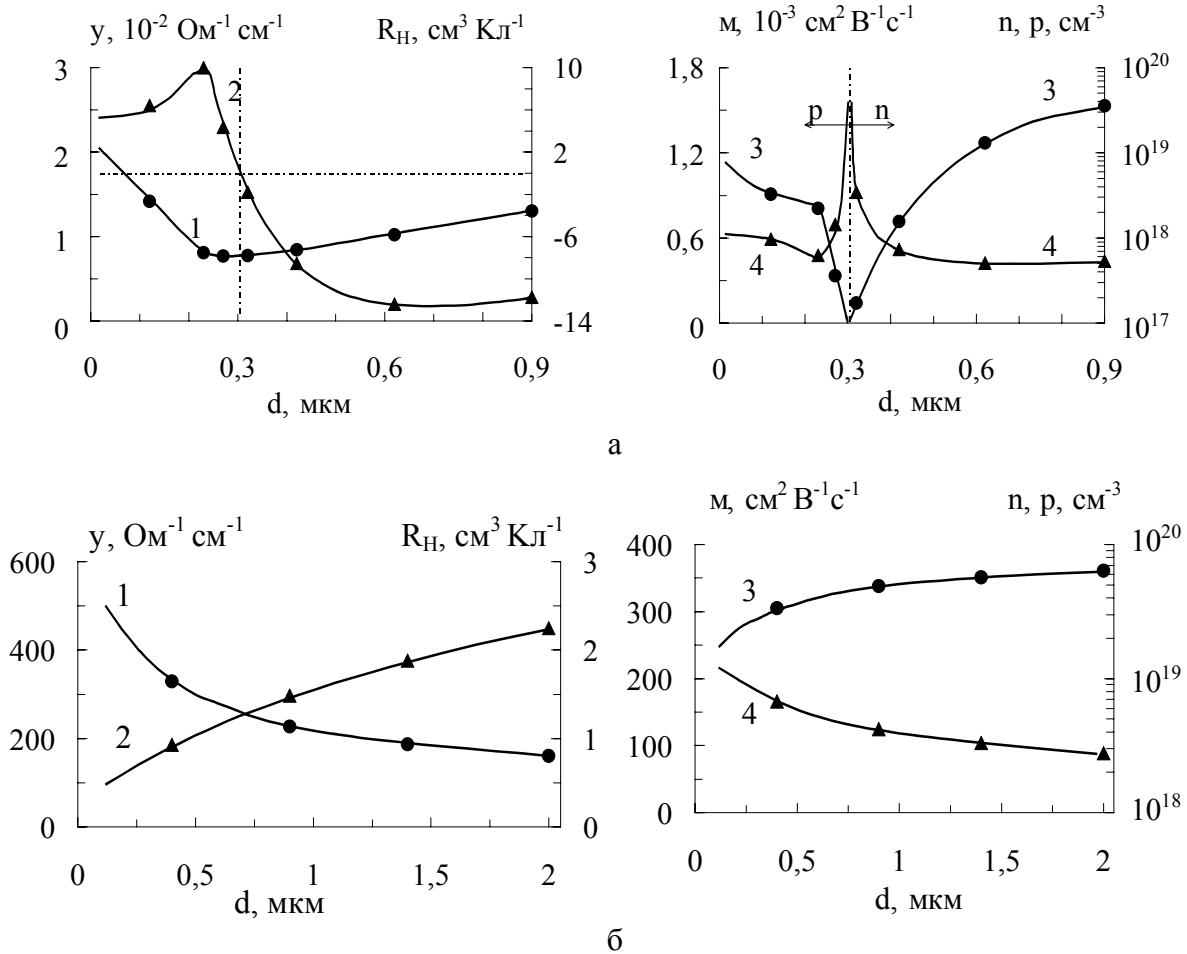
Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис. 3.2) є деякими інтегральними величинами і залежать від профілю розподілу концентрації носіїв заряду і питомої електропровідності – локальних значень. Ефективні електричні параметри плівок пов'язані з відповідними дійсними значеннями співвідношеннями:

$$\sigma(d) = \int_0^d \sigma(z) \delta z / d; \quad R_H(d) = \frac{\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) \delta z}{d \sigma^2};$$

$$\mu(d) = R_H(d) \sigma(d). \tag{3.1}$$

Тут  $\sigma(z)$ ,  $R_H(z)$ ,  $\mu(z)$  – локальні значення питомої електропровідності, коефіцієнта Холла та холлівської рухливості на товщині  $z$ ;  $d$  – товщина плівки;  $z$  – координата у напрямку нормалі до поверхні плівки ( $0 < z \leq d$ ,  $z=0$  відповідає границі розділу підкладка-плівка). Елементарні шари  $\delta z$  плівки, як видно з (3.1), вносять вклад в інтегральне значення  $R_H$ , пропорційний їх коефіцієнту Холла та квадрату питомої електропровідності, при цьому цей внесок може бути різним у залежності від знаку  $R_H(z)$ .

На основі формул (3.1), та беручи до уваги те, що локальні кінетичні параметри елементарних шарів товщиною  $\Delta d$  є в них рівнозмірними по  $z$ , отримаємо:



**Рис. 3.2.** Розподіл ефективних значень електричних параметрів ( $\sigma$  – 1,  $R_H$  – 2,  $\mu$  – 3,  $n$  – 4) свіжовирощених плівок n-PbTe (а) і p-PbTe (б) [22].

$$R_H(z) = \frac{\left[ R_H \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - R_H \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right] \cdot \Delta d}{\left[ \sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]^2};$$

$$\sigma(z) = \frac{\left[ \sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]}{\Delta d}; \quad \mu(z) = R_H(z) \cdot \sigma(z).$$

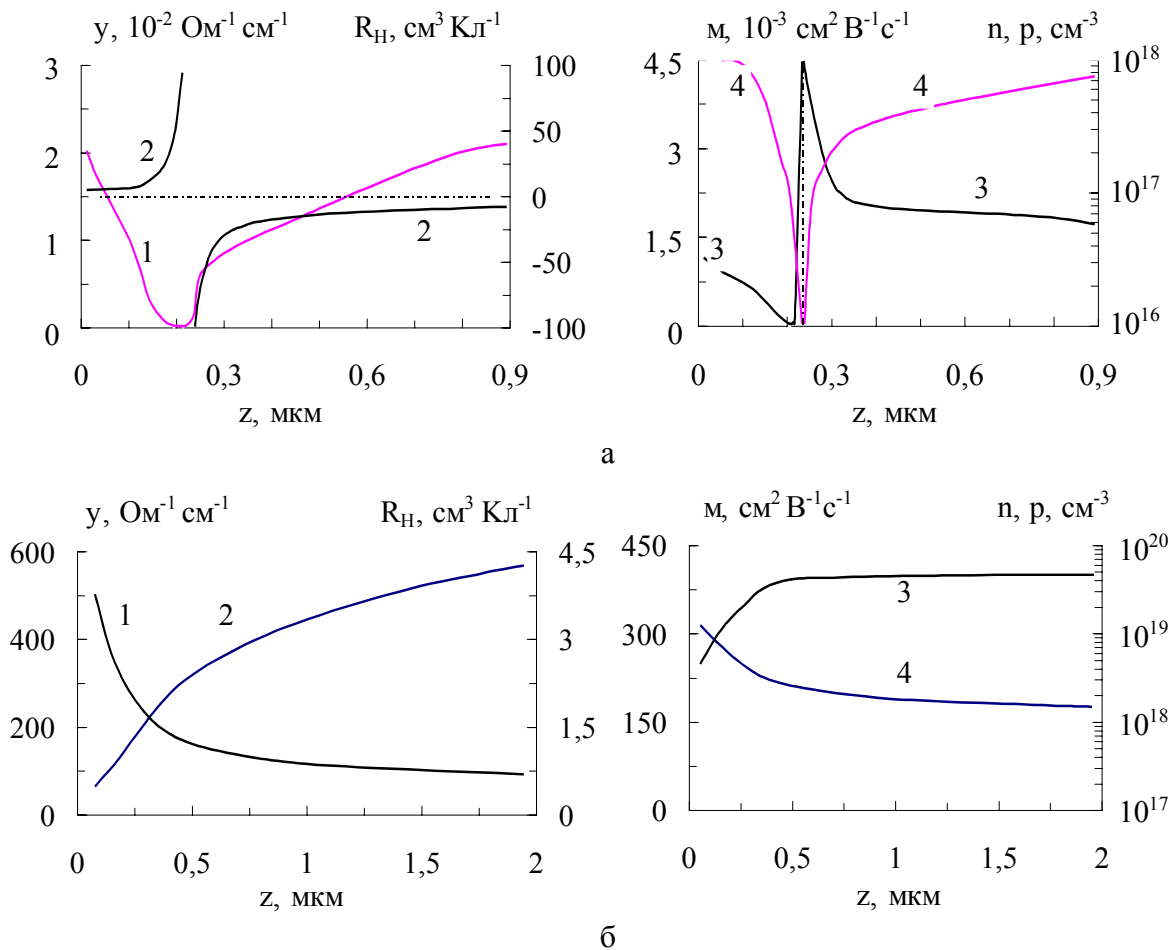
(3.2)

Тут  $d_i \pm \Delta d/2$  – товщини плівок, які відрізняються внеском наступного елементарного шару;  $z$  – координата цього шару. Розраховані профілі розподілу провідності і коефіцієнта Холла, рухливості і концентрації носіїв струму по товщині плівок PbTe приведені на рис. 3.3.

Отримані результати (рис. 3.2, 3.3) однозначно вказують на те, що для вирощених описаним методом плівок мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, для плівок n-типу ефективні (рис. 3.2,а) і локальні (рис. 3.3,а) значення електричних параметрів виявляють біля підкладки область із дірковою провідністю. При цьому товщина ефективної області

матеріалу р-типу, за заданих умов вирощування, складає  $\sim 0,3$  мкм (рис. 3.2,а - крива 4), що дещо більше за її дійсне значення – 0,22 мкм (рис. 3.3,а - крива 4). Зауважимо, що товщина р-шару визначається складом наважки, а також температурами випаровування та осадження. Встановлено, що підвищення температури підкладки, при збереженні сталими перших двох факторів, обумовлює зменшення товщини шару із дірковою провідністю.

Характерною особливістю співвідношень між ефективними (рис. 3.2,а) та локальними (рис. 3.3,а) значеннями електричних параметрів плівок є те, що в області реалізації р-n-переходу вони ведуть себе по



**Рис. 3.3.** Профілі розподілу локальних значень електричних параметрів ( $\sigma$  – 1,  $R_H$  – 2,  $\mu$  – 3,  $n$  - 4) свіжовирощених плівок n-PbTe (а) і p-PbTe (б) [22].

різному. Ефективні значення концентрації носіїв заряду мають максимальні значення (рис. 3.3, -крива 4), а їх локальні величини – мінімальні (рис. 3.3,а - крива 4). В той час як зміна холлівських рухливостей відбувається у протилежному напрямку: ефективні значення зменшуються (рис. 3.2,а - крива 3), а локальні – зростають (рис. 3.3,а - крива 3). Іншою особливістю профілів електричних параметрів плівок ефективного n-типу є те, що в міру наближення до поверхні локальні значення концентрації електронів зростають (рис. 3.3,а - крива 4).

Ефективні і локальні електричні параметри плівок р-типу провідності подані на рис. 3.2,б, 3.3,б відповідно. Для цих плівок має місце зменшення ефективних значень питомої електропровідності (рис. 3.2,б – крива 1), концентрації носіїв струму (рис. 3.2,б - крива 4) і зростання холлівської рухливості (рис. 3.2,б - крива 3) із збільшенням товщини плівок. Локальні електричні параметри, в міру віддалення від підкладки, поводяться аналогічним чином (рис. 3.3,б). Найбільші значення концентрації дірок мають суміжні із підкладками шари плівки, тобто ті що сформувалися на перших етапах осадження (рис. 3.2,б, 3.3,б – криві 4).

Експериментальні (табл. 3.1; рис. 3.2) і розрахункові (рис. 3.3) результати досліджень профілей концентрації носіїв струму у плівках як n-, так і р-типу провідності однозначно вказують на реалізацію одного і того ж фізико-хімічного процесу. Він пов'язаний із збідненням конденсату на більш легкій компонент – халькоген у напрямку від підкладки до поверхні плівки.

Так, якщо прийняти до уваги, що для сполук  $A^{IV}B^{VI}$  акцепторами є вакансії в підгратці металу, а донорами – вакансії халькогену [3], то слідує, що на початкових стадіях випаровування наважки (в нашому експерименті складає 60-90 с) молекулярна пара збагачена на халькоген. Це і призводить до осадження зразків з переважаючим дірковим типом провідності (табл. 3.1; рис. 3.2). Збагачення пари халькогеном на початкових етапах випаровування наважки можливе, так як тиск їх насичених парів сильно перевищує тиск сполуки, а тим більше металів. При наступному випаровуванні наважки (табл. 3.1 – етапи II і III) потоки пари стають все більш збідненими на халькоген, що і обумовлює утворення плівок n-типу провідності і ріст ефективної концентрації електронів (рис. 3.2,а, 3.3,а). У випадку, коли матеріал наважки характеризується сильно некомпенсованим халькогеном (табл. 3.1; рис. 3.2,б; 3.3,б) на протязі всього процесу випаровування наважки конденсат не змінює тип провідності. Але і при цьому спостерігається помітне зменшення ефективної концентрації дірок (етапи IV, II, III). Зразки, отримані на протязі всього процесу випаровування наважки (етап I), синтезують в собі весь складний процес. За своїми характеристиками вони ідентичні плівкам, отриманим на початковому етапі випаровування наважки. Наявність спрямованих неоднорідностей концентрації власних дефектів необхідно також враховувати при розробці

приладів на основі епітаксійних плівок халькогенідів свинцю. Як відомо, градієнти концентрації електрично активних домішок дефектів генерують електричне поле. Це поле може відхиляти носії заряду, що рухаються, до поверхні плівки або границі розділу плівка-підкладка, змінюючи в такий спосіб умови поверхневої рекомбінації [23].

Крім того, у плівках з р-n-переходом варто враховувати можливість прояву таких фізичних явищ, як інжекція й екстракція носіїв заряду, фотovoltaїчний і інші ефекти.

## IV. Термічний відпал у вакуумі

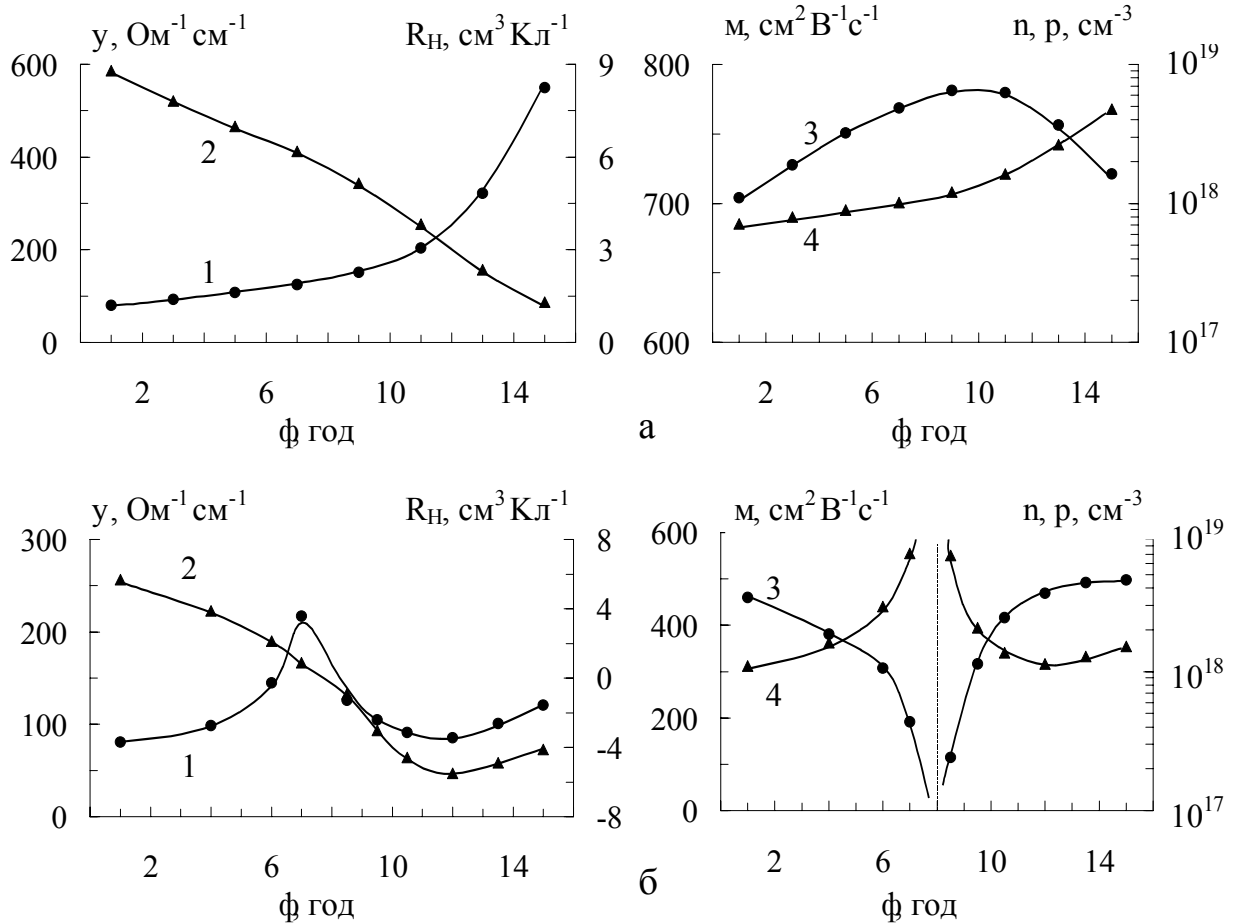
Одним із простих і ефективних технологічних варіантів створення р-n переходу у тонкоплівковому матеріалі є ізотермічний відпал у вакуумі [24]. У літературі відсутні відомості про детальні дослідження з цього питання. Авторами [25, 26] зроблена спроба теоретичного пояснення процесів вакуумного відпалу плівок.

**4.1. Експеримент і його результати.** Зупинимось на аналізі зміни інтегральних електрофізичних параметрів нелегованих гетероепітаксійних плівок теллуриду свинцю на підкладках із фториду барію у процесі ізотермічного відпалу у вакуумі  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Па при температурах 550-700°K [27].

У якості вихідних зразків використовували епітаксійні плівки PbTe електронного і діркового типів провідності з концентрацією носіїв заряду  $5 \times 10^{16} - 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Плівки, вирощували на підкладках із кристалів фтористого барію орієнтації (111) із парової фази. Для забезпечення однорідності розподілу концентрації носіїв заряду по товщині плівки, що росте, вирощування здійснювали при постійній температурі і швидкості росту, а також фіксованій для кожного технологічного процесу інтенсивності джерела халькогену. Післяростове охолодження зразків для збереження однорідності епітаксійного шару по товщині проводили в регульованому потоці пари халькогену.

Відпал зразків n-типу не призводив до істотної зміни інтегральних властивостей (рис. 4.1, а). Спостерігалось лише незначне збільшення концентрації електронів, що не перевищувало 20 % від вихідного значення (рис. 4.1, а - крива 4). Деяке зростання холлівської рухливості носіїв струму на початкових етапах відпалу (рис. 4.1, а - крива 3) обумовлене покращенням структури епітаксійних плівок.

Цілком інакше поводяться плівки р-типу. Як видно (рис. 4.1, б, - крива 4), у процесі відпалу концентрація швидко зростає, прямує до нескінченності, а потім також швидко зменшується. У точці розриву відбувається конверсія типу провідності (знаку коефіцієнта Холла (рис. 4.1, б, - крива 4)), а холлівська рухливість обертається в нуль (рис. 4.1, б – крива 3). Залежності, що спостерігаються специфічні для структур, що складаються з двох прошарків протилежного типу

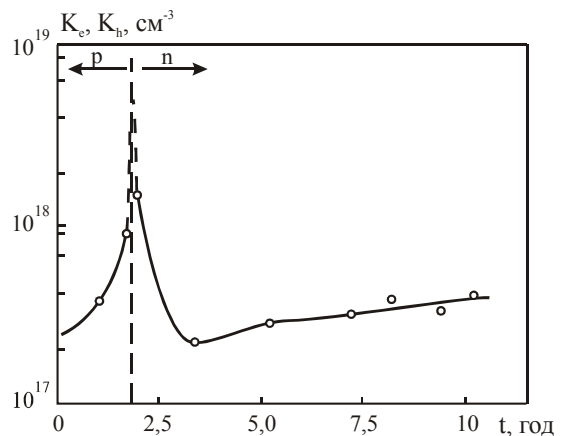


**Рис. 4.1.** Кінетика зміни ефективних значень електричних параметрів ( $\sigma$  - 1,  $R_H$  - 2,  $\mu$  - 3,  $n(p)$  - 4) епітаксійних плівок n-PbTe (а) і p-PbTe (б, в) у процесі вакуумного відпалу при 600 K [27].

провідності [23]. Слід зауважити, що характер кінетичних кривих суттєво залежить від температури відпалу. Підвищення температури відпалу, як правило, призводить до зменшення часу, протягом якого плівки із ефективного р-типу стають ефективними електронного типу. Аналогічні результати характерні і для відпалу плівок p-PbS (рис. 4.2) [24]. Можливість формування такої структури у процесі вакуумного відпалу прямо впливає з фазової р-Т-х-діаграми халькогенідів свинцю при прямуванні парціального тиску халькогеніду до нуля [3]. Фізичною причиною її утворення є збіднення приповерхневого прошарку плівок халькогеном, вакансії якої в кристалічній ґратці є електрично активними донорами і генерують електрони. Таким чином із підвищенням температури та збільшенням часу відпалу, поверхня плівки стає все більше збагачена на вакансії халькогену і концентрацію електронів. Це і обумовлює початкову компенсацію діркової провідності матеріалу, а подальше інверсію типу провідності з р- на n-тип і зростання концентрації електронів, що і має місце на експерименті (рис. 4.1, б, 4.2).

**4.2. Теорія вакуумного відпалу плівок.** Для теоретичного опису відпалу плівок у вакуумі вважатимемо, що вона складається з двох прошарків: р-типу в проміжку часу  $0 \leq t \leq \tau_1$  і n-типу при  $t > \tau_1$ .

При порівнянню невисоких температурах відпалу (643 K) наявні тільки одозарядні дефекти: вакансії свинцю  $V_{Pb}^-$  та халькогену  $V_X^+$  з концентраціями  $n_1$  і  $n_2$  відповідно, міжвузлові атоми свинцю  $Pb_i^+$  та халькогену  $X_i^0$  з концентраціями  $N_1$  і  $N_2$ . Умова



**Рис. 4.2.** Залежність ефективної концентрації носіїв заряду в епітаксійній плівці PbS р-типу від часу ізотермічного вакуумного відпалу ( $T = 643\text{K}$ ) [24].

електронейтральності для ефективних значень концентрацій буде мати вигляд

$$n + n_1 = p + n_2 + N_1. \quad (4.1)$$

Якщо матеріал нестехіометричний і  $n_1^0, n_2^0$  - ефективні концентрації нестехіометричних вакансій  $V_{pb}^-$  і  $V_x^+$ , то

$$n_1 - n_2 = N_1 - N_2 + C, \quad (4.2)$$

де  $C = n_1^0 - n_2^0$  характеризує відхилення від стехіометрії. Для зразків р-типу  $p-n>0$ , а n-типу  $-p-n=-(n-p)<0$ .

Процеси кінетики відпалу в таких зразках можна описати рівняннями, які враховують процеси теплового утворення дефектів ( $\lambda_i$ ) та їх рекомбінацію ( $\beta_i$ ):

$$\frac{dn_i}{dt} = \lambda_i - \beta_i n_i N_i, \quad \frac{dN_i}{dt} = \lambda_i - \beta_i n_i N_i, \quad (i=1, 2). \quad (4.3)$$

З рівнянь (4.3) можна отримати таке співвідношення:

$$\frac{d}{dt}(n_1 - n_2 - N_1) = -\lambda_2 + \beta_2 n_2 N_2. \quad (4.4)$$

На основі (4.1), (4.2) одержуємо, що  $N_2=C-(p-n)$ , тоді

$$\frac{d}{dt}(p-n) = -\lambda - \alpha(p-n) + \beta_2(p-n)^2, \quad (4.5)$$

де

$$\lambda = \lambda_2 - \beta_2 n_1^0 C, \quad \alpha = \beta_2(n_1^0 + C), \quad \lambda, \alpha > 0.$$

Наближений розв'язок складного нелінійного рівняння (4.5) можна отримати, якщо вважати  $\lambda, \alpha$  і  $\beta_2$  сталими. Це припущення застосовне у певних

ділянках кінетики, де відхилення від стехіометрії змінюється повільніше за зміну концентрації носіїв. Для зразків р-типу це виявляється можливим в інтервалі часу  $0 \leq t \leq \tau_1$ , де  $\tau_1$  - момент часу, коли відбувається інверсія типу провідності. У цьому випадку ефективна концентрація дірок  $K_h \equiv p - n$  згідно з (4.5) буде дорівнювати

$$K_h(t) = [(\gamma + \alpha) e^{\gamma(\tau_1-t)} + \gamma - \alpha] \{2\beta_2[e^{\gamma(\tau_1-t)} - 1]\}^{-1},$$

де  $\gamma = \sqrt{\alpha^2 + 4\beta_2\lambda}$ ,  $\tau_1 = \frac{1}{\gamma} \ln \left[ \frac{2\beta_2 K_{h0} + \gamma - \alpha}{2\beta_2 K_{h0} - \gamma - \alpha} \right]$ ,

$$K_{h0} = (p-n)_{t=0} > \frac{\gamma + \alpha}{2\beta_2} - \text{початкова ефективна}$$

концентрація дірок до відпалу.  $K_h \rightarrow \infty$  при  $t \rightarrow \tau_1$  у відповідності з експериментальною кривою (рис. 4.1). Для ефективної концентрації носіїв заряду в зразку n-типу ( $t > \tau_1$ ) будемо мати

$$\frac{d(n-p)}{dt} = \lambda - \alpha(n-p) - \beta_2(n-p)^2.$$

Подальшу еволюцію концентрації можна поділити на дві часові стадії: швидкозмінну - протягом скінченного проміжку  $\tau_1 \leq t \leq \tau_2$  і повільнозмінну - при  $t > \tau_2$ . Для швидкозмінної стадії суттєвим є механізм бімолекулярної рекомбінації, за допомогою якої відбувається різке зменшення ефективної концентрації електронів ( $K_e \equiv n-p$ ). У наближенні сталих у часі  $\lambda, \alpha$ , і  $\beta_2$  маємо точний розв'язок рівняння (4.7):

$$K_e(t) = [\gamma + \alpha + (\gamma - \alpha) e^{\gamma(t-\tau_1)}] \{2\beta_2[e^{\gamma(t-\tau_1)} - 1]\}^{-1}. \quad (4.8)$$

При  $t \rightarrow \tau_1$   $K_e \rightarrow \infty$ , а при  $t = \tau_2$

$$K_e(\tau_2) = (K_e)_{\min} = \frac{\gamma + \alpha}{2\beta_2},$$

$$\tau_2 = \tau_1 + \frac{1}{\gamma} \ln \left( 1 + \frac{\gamma}{\alpha} \right). \quad (4.9)$$

При  $t > \tau_2$  переважає мономолекулярний механізм рекомбінації ( $\alpha_n$ ), який і спричинює повільнозмінне зростання ефективної концентрації електронів, яке можна описати рівнянням

$$\frac{d(n-p)}{dt} = \lambda - \alpha_n(n-p). \quad (4.10)$$

Тоді

$$K_e(t) = \frac{\lambda}{\alpha_n} - \left[ \frac{\lambda}{\alpha_n} - (K_e)_{\min} \right] e^{-\alpha_n(t-\tau_2)} \quad (4.11)$$

При  $t \gg \tau_2$

$$K_e(t) = \frac{\lambda}{\alpha_n} = (K_e)_{st} = \text{const}. \quad (4.12)$$

Використовуючи експериментальні дані (рис. 4.1)  $(K_{h0}=3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, (K_e)_{\min}=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3},$

$\tau_1=1,5$  год,  $(K_e)_{st} \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). На основі одержаних теоретичних співвідношень (4.6), (4.8), (4.9), (3.11), (3.12) зроблено оцінку значень важливих кінетичних параметрів:  $\alpha=5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $\beta_2=6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\lambda=1,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3}$ , (при  $0 \leq t \leq \tau_2$ ) і  $\alpha_n=3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (при  $t > \tau_2$ ). Слід мати на увазі, що ці значення характеризують лише головні ділянки кривої кінетики ефективної концентрації.

## V. Вплив кисню на процеси дефектоутворення і властивості плівок

Взаємодія плівки халькогенідів свинцю із киснем може призводити до істотного перерозподілу як елементного складу, так і зміни цілого комплексу фізико-хімічних властивостей [28-30].

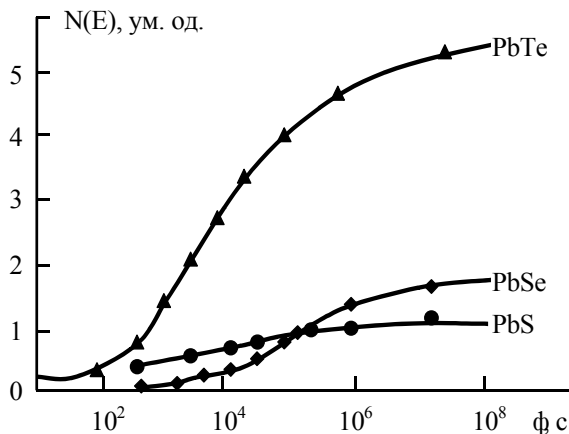
**5.1. Хімічний склад плівки.** Аналіз особливостей, пов'язаних із збільшенням експозиції дозволив виділити дві стадії процесів адсорбції [31]. На першій стадії при малих дозах експозиції кисень

адсорбується на поверхні плівок переважно на дефектах. Електрони з зон або з домішкових рівнів захоплюються хемосорбованим киснем, і на поверхні утворюється від'ємний заряджений шар, а в приповерхневому шарі напівпровідника – область з позитивним зарядом. При цьому поверхневий шар завжди буде мати р-тип провідності. При значній експозиції (~13 Па·с для PbTe) кількість атомів кисню на поверхні досягає деякої критичної величини, і настає розрив хімічних зв'язків Pb-X, що призводить до перебудови поверхні, аналогічній фазовому переходу. Розпорядкованість поверхні збільшується, хемосорбція різко зростає, і утворюються оксиди свинцю і халькогену [14].

Утворення нових зв'язків Pb-O і X-O призводить до виникнення акцепторних поверхневих рівнів, що лежать вище рівня валентної зони, і рівень Фермі в напівпровіднику дещо піднімається. Це підтверджується гальваномігнітними вимірами, виконаними на цих ж плівках після експозиції на повітрі [28].

На РФЕ спектрах інтенсивність піків, пов'язана з окислами як металу, так і халькогену зменшується при переході від PbTe до PbSe і PbS, рівно, як загальна інтенсивність піків  $O1^S$  (рис. 5.1) що характеризує рівень покриття поверхні киснем. Відносно велика інтенсивність піку  $O1^S$  в PbS при малих експозиціях зв'язана, швидше за все, з фізичною адсорбцією кисню. В цілому отримані результати показують, що з збільшенням іонної складової хімічного зв'язку в ряді PbTe→PbSe→PbS поверхня стає більш інертною до окислення [14].

Оже-спектри вихідних плівок і підданих термообробці на повітрі подані на рис. 5.2. Загальною закономірністю для всіх досліджуваних плівок є те, що вихідна їх поверхня завжди насичена киснем. Підвищення температури відпалу плівок, для всіх випадків, обумовлює зростання інтенсивності піків кисню в оже-спектрах (рис. 5.2) Це є прямим доказом росту кількості кисню на поверхні плівок. При цьому інтенсивність піків свинцю в оже-спектрах плівок PbTe і PbSe збільшується. Концентрація телуру на поверхні плівок PbTe при

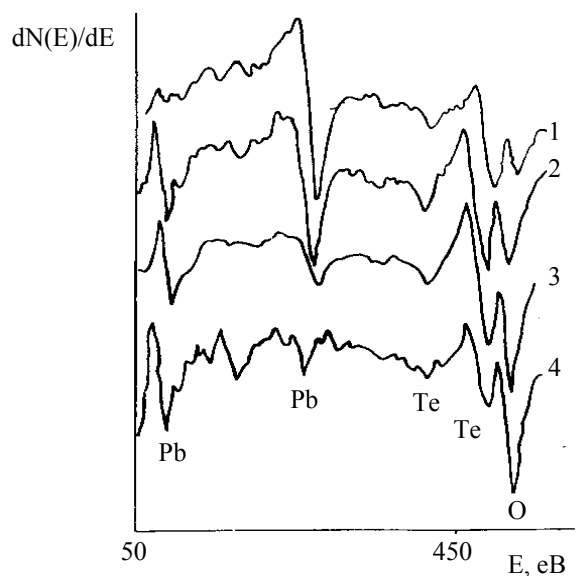


**Рис. 5.1.** Залежність інтенсивності спектру  $O1^S$  халькогенідів свинцю PbS, PbSe і PbTe від часу експозиції в кисні [14].

відпалі суттєво не змінюється і можна припустити, що кисень взаємодіє переважно з свинцем, концентрація якого на поверхні збільшується за рахунок його дифузії з об'єму плівки. У плівках селеніду свинцю окислювальні процеси з температурою відпалу відбуваються як за рахунок взаємодії кисню з свинцем, так і селеном.

**5.2. Кінетика електронів і комплекси власних дефектів з киснем.** Плівки PbTe товщиною 50 нм вирощували у вакуумі  $2,7 \cdot 10^{-8}$  Па на шлюдяних підкладках [31]. При швидкості росту більшу за 0,1 нм/с плівки мали концентрацію носіїв, близьку до власної. Внаслідок зменшення швидкості росту нижче 0,1 нм/с отримували плівки n-типу провідності. Регулюючи швидкість росту, можна отримати плівки (з концентрацією електронів  $1 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) для використання в дослідках з адсорбції кисню. Кінетику адсорбції визначали за зміною концентрації носіїв у плівках під час експозиції в кисні при кімнатній температурі. При низьких тисках ( $10^{-7} - 10^{-2}$  Па) в систему напускали спеціально очищений кисень. Легувальний вплив кисню в цьому діапазоні тисків автори [31] описували за допомогою моделі „мобільних дефектів”, згідно якої міжвузловинні атоми свинцю (донори) дифундують (при наявності кисню) з об'єму плівки до поверхні, де вони взаємодіють з атомами кисню. При цьому для випадку кімнатних температур припускалось достатньо велике значення коефіцієнта дифузії міжвузловинних атомів свинцю, яке суттєво перевищує дійсні значення коефіцієнта самодифузії свинцю в PbTe [1-3].

Розглянемо кінетику електронів з урахуванням складного спектра зарядових станів власних атомних дефектів у плівках PbTe і сучасних уявлень про

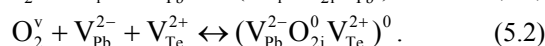
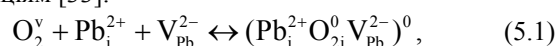


**Рис. 5.2.** Оже-спектри вихідних (1) і підданих ізохронному відпалу на повітрі при 470 К (2), 640 К (3), 840 К (4) епітаксійних плівок PbTe [14].



комплексоутворення у напівпровідниках [32, 33]. Переважаючі дефекти в плівці – двозарядні вакансії і міжвузловинні атоми свинцю ( $V_{Pb}^{2-}$ ,  $Pb_i^{2+}$ ), їх концентрації сягають  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. В аніонній підґратці важливу роль відіграють вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$ . При легуванні домішкою кисню в цих умовах досить імовірним є утворення і розпад комплексів власних атомних дефектів з киснем, що може призвести до процесів з аномально великим ефективним коефіцієнтом дифузії. Для дослідження кінетики електронів і комплексів, які будемо вважати взаємопов'язаними, використовуємо метод квазіхімічних реакцій. Це дозволить описати експериментальні результати, не звертаючись до моделі „мобільних дефектів” з нереальним коефіцієнтом дифузії. Припустимо, що при взаємодії кисневого газу  $O_2$  з плівкою n-PbTe утворюються нейтральні комплекси переважаючих власних дефектів плівки з молекулою кисню  $O_{2i}^0$  у

міжвузловині  $(Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-})^0$  і  $(V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+})^0$  – згідно реакціям [33]:

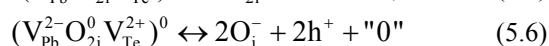
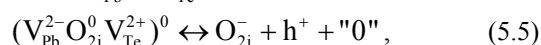
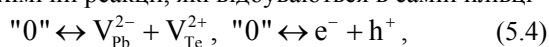


При зіставленні у подальшому результатів розрахунку кінетики електронів з експериментом виявляється, що реакції (5.2) з утворенням кисневих комплексів, що містять дві вакансії (по одній від кожної підґратки), характерні для області самих низьких тисків кисню  $P_{O_2} \ll 10^{-4}$  Па, а при тисках  $10^{-4}$  Па  $\cdot P_{O_2} \cdot 10^{-2}$  Па домінують реакції (5.1) з утворенням комплексів, що містять пару Френкеля у катіонній підґратці.

Розглянемо спочатку випадок самих низьких тисків кисню, що відповідає реакції (5.2). Кінетика цієї реакції визначається рівнянням

$$\frac{d}{dt}[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}] = k_1 P_{O_2} [V_{Pb}^{2-}][V_{Te}^{2+}] - [V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}] \tau_1^{-1}, \quad (5.3)$$

де  $k_1$  і  $\tau_1^{-1}$  – константи реакції. Врахуємо також квазіхімічні реакції, які відбуваються в самій плівці



і пов'язані з рекомбінацією вільних вакансій і носіїв струму (5.4), а також з процесами розпаду комплексів за двома каналами (5.5) и (5.6). У припущенні [53], що швидкість цих процесів суттєво більша за швидкість реакції (5.2), яка описує взаємодію газу з плівкою, можна вважати, що концентрації компонентів в (5.4)-(5.6) в кожний момент часу дорівнюють їх стаціонарним або навіть термодинамічно рівноважним значенням при даній температурі:

$$[V_{Pb}^{2-}][V_{Te}^{2+}] = K_s; \quad (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (5.7)$$

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]} = K_v; \quad \frac{[O_i^-]^2(p_0 + \Delta p)^2}{[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]} = K'_v; \quad (5.8)$$

де  $K_i = n_0 p_0$ ,  $K_s$ ,  $K_v$  і  $K'_v$  – константи реакцій (5.4)-(5.6);  $n_0$  и  $p_0$  – значення концентрацій носіїв струму до взаємодії плівки з киснем. Внаслідок акцепторної дії (5.5), (5.6) кисневих комплексів концентрація електронів у плівці зменшується на величину  $\Delta n > 0$ , а концентрація дірок збільшується на  $\Delta p$ .

Враховуючи умову електронейтральності, маємо:

$$[O_{2i}^-] + [O_i^-] = \Delta n + \Delta p. \quad (5.9)$$

Із (5.7) випливає, що

$$\Delta p = p_0 \Delta n / (n_0 - \Delta n). \quad (5.10)$$

Підставляючи з (5.8) значення  $[O_{2i}^-]$ ,  $[O_i^-]$  і (5.10) в (5.9), отримаємо:

$$\frac{\Delta n(n_0 + p_0 - \Delta n)}{(n_0 - \Delta n)^2} = \frac{K_v}{K_i} [V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}] + \frac{(K'_v)^{1/2}}{K_i} [V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]^{1/2}, \quad (5.11)$$

звідки видно, що кінетика електронів  $\Delta n(t)$  визначається кінетикою комплексів, тобто рівнянням (5.3). Покладаючи, що при  $t = 0$  (початок експозиції плівки у кисні), концентрація комплексів  $[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]_{t=0} = 0$ , знаходимо:

$$[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}] = \tilde{k}_1 P_{O_2} \tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1}), \quad (5.12)$$

де  $\tilde{k}_1 = k_1 K_s$ . Тоді з (5.11) і (5.12) випливає, що при тисках кисню  $P_{O_2} \ll 10^{-4}$  Па

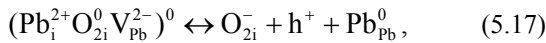
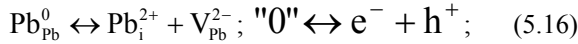
$$\Delta n(t) = \frac{1}{2}[1 + f(t)]^{-1} \{n_0[1 + 2f(t)] + p_0 - [(n_0 + p_0)^2 + 4n_0p_0f(t)]^{1/2}\}, \quad (5.13)$$

де

$$f(t) = A_v P_{O_2} \tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1}) + B_v (P_{O_2} \tau_1)^{1/2} (1 - e^{-t/\tau_1})^{1/2}, \quad (5.14)$$

$$A_v = K_i^{-1} K_v \tilde{k}_1, \quad B_v = K_i^{-1} (K_v \tilde{k}_1)^{1/2}. \quad (5.15)$$

При більших тисках кисню  $10^{-4}$  Па.  $P_{O_2} \cdot 10^{-2}$  Па, коли утворюються комплекси з парою Френкеля у катіонній підґратці згідно (5.1), достатньо врахувати, замість (5.4)-(5.6), такі квазіхімічні реакції в плівці:



які відбуваються швидше, ніж реакція (5.1). Тоді для концентрацій учасників реакцій (5.16), (5.17) і (5.1) маємо:

$$[Pb_i^{2+}][V_{Pb}^{2-}] = K_F; \quad (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (5.18)$$

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}]} = K; \quad [O_{2i}^-] = \Delta n + \Delta p; \quad (5.19)$$

$$\frac{d}{dt}[Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}] = k_2 P_{O_2} [Pb_i^{2+}][V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}] \tau_2^{-1}, \quad (5.20)$$

$$[Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}]_{t=0} = 0;$$

$K_F$ ,  $K$ ,  $k_2$  і  $\tau_2^{-1}$  – константи реакцій. З (5.18)-(5.20) неважко отримати, що у вказаному діапазоні тисків кінетика електронів  $\Delta n(t)$  визначається також формулою (5.15) із заміною тільки  $f(t) \rightarrow g(t)$ , де

$$g(t) = A P_{O_2} \tau_2 (1 - e^{-t/\tau_2}), \quad A = K_i^{-1} K \tilde{k}_2, \quad (5.21)$$

$$\tilde{k}_2 = k_2 K_F.$$

На рис. 5.3 наведено експериментальні дані з кінетики зменшення поверхневої концентрації електронів  $\Delta N(t) = \Delta n(t) \cdot d$  при взаємодії плівок n-PbTe з киснем, які відносяться до зразків з вихідною

концентрацією електронів  $n_0 = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температурі  $T=300\text{K}$ .

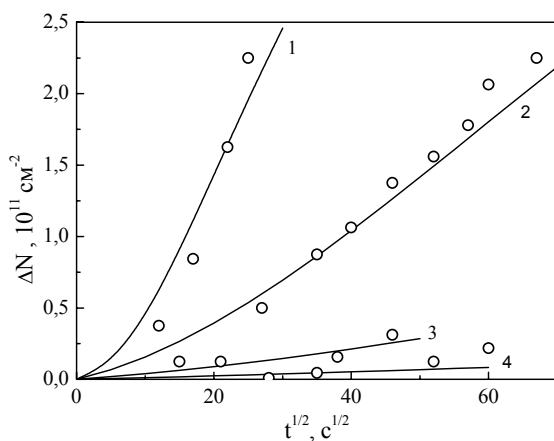
При тисках  $P_{O_2} \ll 10^{-4}$  Па,  $p_0 \ll n_0$ ,  $4p_0 f(t) \ll n_0$  формула (5.15) сильно спрощується:

$$\Delta N(t) = N_0 f(t) [1 + f(t)]^{-1}, \quad (5.22)$$

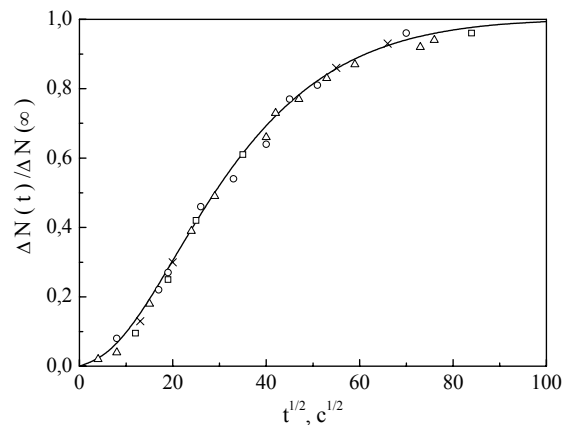
де  $N_0 = n_0 \cdot d = 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Для достатньо великих часів релаксації  $\tau_1 \gg t$  з (5.22) і (5.14) знаходимо:

$$\Delta N(t) \approx N_0 \cdot \frac{A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}{1 + A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}. \quad (5.24)$$

Розрахункові криві 2, 3 і 4 рис. 5.3 добре



**Рис. 5.3.** Зменшення поверхневої концентрації електронів у плівці n-PbTe при різних тисках кисню: 1 –  $1,333 \cdot 10^{-4}$ , 2 –  $1,333 \cdot 10^{-5}$ , 3 –  $1,333 \cdot 10^{-6}$ , 4 –  $1,333 \cdot 10^{-7}$  Па; о – експериментальні результати [32], суцільні лінії – розрахункові криві [33]. Вихідна кон-центрація електронів  $n_0 = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .



**Рис. 5.4.** Зменшення приведеної поверхневої концентрації електронів в плівках n-PbTe до рівня, що відповідає власній концентрації при тиску кисню  $1,333 \cdot 10^{-4}$  Па; концентрація електронів  $n_0$ : 1-4 –  $5 \cdot 10^{16}$ ;  $8 \cdot 10^{16}$ ;  $9 \cdot 10^{17}$ ;  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; Δ-1, □-2, ×-3, о-4. Суцільна лінія – розрахункова крива [33].

узгоджуються при різних тисках з експериментальними даними при значеннях кінетичних параметрів  $A_v = 4.432 \text{ Па}^{-1}\text{с}^{-1}$ ,  $V_v = 0.386 \text{ Па}^{-1/2}\text{с}^{-1/2}$ ,  $\tau_1 = 7 \cdot 10^4 \text{ с}$ .

У діапазоні тисків  $10^{-4} \text{ Па} \cdot P_{O_2} \cdot 10^{-2} \text{ Па}$  при  $p_0 \ll n_0$ ,  $4p_0g(t) \ll n_0$  кінетика поверхневої концентрації електронів визначається формулою

$$\Delta N(t) = N_0 g(t) [1 + g(t)]^{-1} \quad (5.24)$$

з урахуванням (5.21). Крива 1 рис. 5.3, що відповідає тиску кисню  $P_{O_2} = 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ , задовільно описує експериментальні результати при значеннях кінетичних параметрів  $A = 4.432 \text{ Па}^{-1}\text{с}^{-1}$  і  $\tau_2 = 2408 \text{ с}$ . Зменшення концентрації електронів відбувається доти, поки вона не стає близькою до власної, незалежно від концентрації електронів у вихідних зразках (рис. 5.4,  $P_{O_2} = 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ ). Це також впливає з отриманих нами формул (5.24) і (5.21):

$$\frac{\Delta N(t)}{\Delta N(\infty)} = \frac{(1 + g_\infty)(1 - e^{-t/\tau_2})}{[1 + g_\infty(1 - e^{-t/\tau_2})]}, \quad (5.25)$$

де  $g_\infty = AP_{O_2}\tau_2$ . Завершується процес у розглянутій області низьких тисків кисню досягненням власної провідності у зразках при збереженні значень рухливості носіїв струму, що свідчить про електронейтральність утворених комплексів і відсутність помітної локалізації електронів і дірок на поверхні, обумовлюючих згин зон.

Отже, при великих концентраціях власних атомних дефектів  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Te}^{2+}$ ,  $Pb_i^{2+}$  у плівках телуриду свинцю, взаємодіючих з кисневим газом, процеси утворення і розпаду нейтральних комплексів дефектів з молекулою кисню у міжвузловині можуть привести до спостережуваної кінетики концентрації електронів в n-PbTe при низьких тисках кисню.

## VI. Процеси дефектоутворення при радіаційному опроміненні

Радіаційне опромінення є одним з ефективних методів керування параметрами напівпровідників і одержання матеріалів з наперед заданими властивостями [34, 35]. Наукове вирішення проблеми неможливе без розуміння механізму взаємодії опромінення з твердим тілом і фізики радіаційних дефектів. Саме ці дефекти у нелегованих плівках халькогенідів свинцю відповідальні за властивості.

Експериментально виявлено, що альфа-частинки у плівках халькогенідів свинцю спричиняють донорну дію – зростання концентрації носіїв у матеріалі n-типу і їх зменшення у р-типу (рис. 6.1) [34, 35].

Залежності концентрації носіїв заряду в тонких плівках від потоку альфа частинки і вихід їх на насичення пояснюється двома конкуруючими процесами:

– генерація пар Френкеля в обидвох підгратках

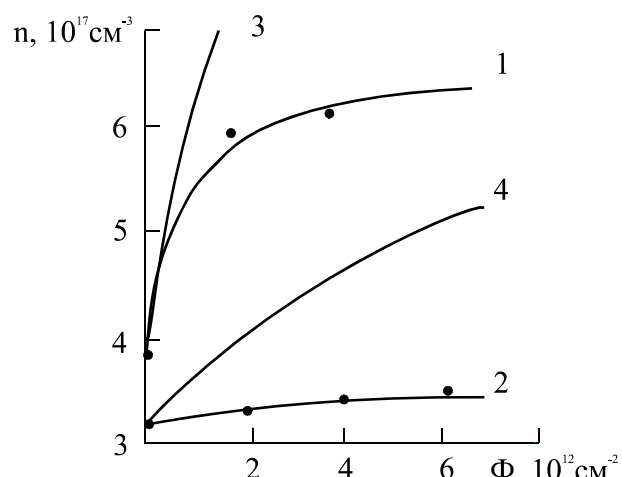


Рис. 6.1. Залежність концентрації носіїв заряду в плівках n-PbTe від потоку опромінення альфа-частинками: 1,2 – двозарядні вакансії свинцю; 3,4 – однозарядні; ° – експеримент; — — розрахунок [34].

при опроміненні альфа-частинками потоками малої густини;

– теплова рекомбінація дефектів яка визначається їх дифузиею.

Так, у випадку утворення пар Френкеля із двозарядовими вакансіями металу  $[V_X^{2+}] - [X_i^0]$ ,  $[V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^+]$  для некомпенсованого зразка р-PbX з початковою концентрацією дірок  $p_0$  концентрації дефектів визначаються:

$$\begin{aligned} [V_{Pb}^{2-}]_0 &= p_0 / 2, [Pb_i^+]_0 = 0, \\ [V_X^{2+}]_0 &= 0, [X_i^0]_0 = 0, \end{aligned} \quad (6.1)$$

Процеси генерації та рекомбінації френкелівських пар, зміну у часі концентрації дефектів можна описати диференціальними рівняннями:

$$\frac{d[V_{Pb}^{2-}]}{dt} = G\phi - \mu D_{Pb} [V_{Pb}^{2-}] [Pb_i^+], \quad (6.2)$$

$$[Pb_i^+] = [V_{Pb}^{2-}] - [V_{Pb}^{2-}]_0,$$

для концентрації вакансій і міжвузлових атомів металу відповідно. Тут  $G$  – коефіцієнт генерації власних дефектів,  $\phi$  – густина потоку  $\alpha$ -частинок,  $\mu$  – коефіцієнт рекомбінації,  $D_M$  – коефіцієнт дифузії металу.

Аналогічно для концентрацій вакансій і міжвузлових атомів халькогену:

$$\frac{d[V_X^{2+}]}{dt} = G\phi - \mu D_X [V_X^{2+}] [X_i^0], \quad (6.3)$$

$$[X_i^0] = [V_X^{2+}] - [V_X^{2+}]_0.$$

Розв'язками диференціальних рівнянь (6.2) і

(6.3) є вирази, що визначають залежності концентрації дефектів від часу. Так, для концентрації вакансій металу:

$$[V_{Pb}^{2-}] = \frac{1}{2} [V_{Pb}^{2-}]_0 + R \frac{1-A}{1+A}, \quad (6.4)$$

де  $R = \left[ \frac{G\Phi}{\mu D_{Pb}} + \frac{1}{4} \left\{ [V_{Pb}^{2-}]_0 \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ ,

$$A = A_1 e^{A_2 t},$$

і де  $A_1 = \frac{R - \frac{1}{2} [V_{Pb}^{2-}]_0}{R + \frac{1}{2} [V_{Pb}^{2-}]_0}$ ,  $A_2 = -2R\mu D_M$ .

Зміна концентрації вакансій халькогену описується аналогічно:

$$[V_X^{2+}] = \frac{1}{2} [V_X^{2+}]_0 + R \frac{1-A}{1+A}, \quad (6.5)$$

де  $R = \left[ \frac{G\Phi}{\mu D_X} + \frac{1}{4} \left\{ [V_X^{2+}]_0 \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ ,

$$A = A_1 e^{A_2 t},$$

$$A_1 = \frac{R - \frac{1}{2} [V_X^{2+}]_0}{R + \frac{1}{2} [V_X^{2+}]_0}, A_2 = -2R\mu D_X.$$

Зміна концентрації носіїв заряду визначається через зміну концентрації дефектів із врахуванням їх

зарядового стану. Для розглядуваних пар Френкеля

$$p = 2[V_{Pb}^{2-}] - 2[V_X^{2+}] - 1[Pb_i^+] + 0[X_i^0]. \quad (6.6)$$

Для однократно іонізованих вакансій металу у френкелівських парах, концентрація носіїв заряду визначатиметься

$$p = 1[V_{Pb}^-] - 2[V_X^{2+}] - 1[Pb_i^+] + 0[X_i^0]. \quad (6.7)$$

Слід зауважити, що аналогічні міркування вірні і для некомпенсованих зразків n-типу. Так для зразка з вихідною концентрацією електронів  $n_0$  початкові значення концентрації дефектів будуть:

$$2[V_X^{2+}]_0 + [M_{Pb}^+]_0 = 0, [V_{Pb}^{2-}]_0 = 0, [X_i^0]_0 = 0. \quad (6.8)$$

Тоді процеси генерації та рекомбінації френкелівських пар, зміну у часі концентрації дефектів описують рівняннями аналогічними до (6.1, 6.3). Тут  $[Pb_i^+] = [V_M^{2-}] + [Pb_i^+]_0$ , а зміна концентрації електронів через зміну концентрації дефектів із врахуванням їх зарядового стану буде визначатися

$$n = 2[V_X^{2+}] + 1[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}] + 0[X_i^0]. \quad (6.9)$$

для двозарядних вакансій металу і

$$n = 2[V_X^{2+}] + 1[Pb_i^+] - 1[V_{Pb}^-] + 0[X_i^0]. \quad (6.10)$$

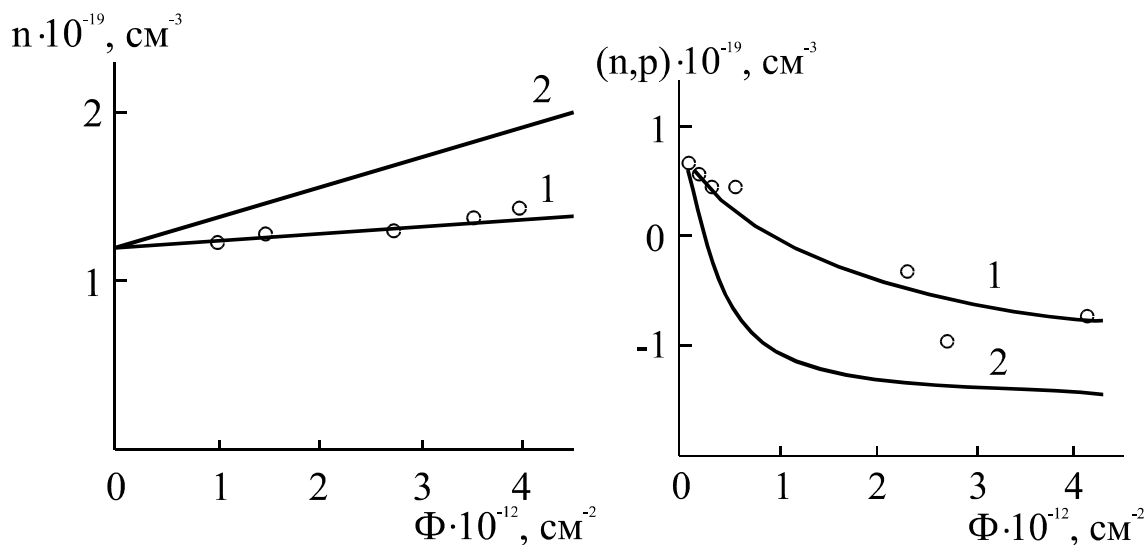
для однозарядних вакансій металу.

Параметри процесів генерації і рекомбінації радіаційних дефектів, які використовуються при розрахунках є у таблиці 6.1. Аналіз дозових залежностей концентрації носіїв заряду в радіаційно

**Таблиця 6.1.**

Електричні властивості ( $p_0^*$  - початкова концентрація носіїв заряду) і параметри генераційно-рекомбінаційного механізму радіаційного дефектоутворення ( $G^*$  - коефіцієнт генерації,  $\mu$  - коефіцієнт рекомбінації,  $D$  - коефіцієнт дифузії, коефіцієнт при рекомбінаційному доданку  $K = \mu D$ ,  $D_0$  - передекспоненційний множник коефіцієнта дифузії,  $E_D$  - енергія дифузії дефектів) тонких плівок р-PbTe і р-PbSe при опроміненні альфа-частинками [34].

Матеріал	$p_0^*$ , $см^{-3}$	$G^*$ , $см^{-1}$	$K$ , $см^3 c^{-1}$	$D_0$ , $см^{-2} c^{-1}$	$E_D$ , eV	$\mu$ , $см$
PbTe	$4 \cdot 10^{17}$	$3,9 \cdot 10^6$	$7,9 \cdot 10^{-24}$ ( $Pb_i - V_{Pb}$ )	$9,5 \cdot 10^{-2}$ ( $V_{Pb}$ )	1,04	$2,43 \cdot 10^{-5}$
			$2,7 \cdot 10^{-24}$ ( $Te_i - V_{Te}$ )	$3,2 \cdot 10^{-2}$ ( $V_{Te}$ )	1,04	$2,50 \cdot 10^{-5}$
PbSe	$8,5 \cdot 10^{19}$	$8,3 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^{-26}$ ( $Pb_i - V_{Pb}$ )	$6,64 \cdot 10^{-2}$ ( $Pb_i$ )	1,02	$4,8 \cdot 10^{-6}$
			$4,4 \cdot 10^{-25}$ ( $Se_i - V_{Se}$ )	$3,25 \cdot 10^{-2}$ ( $V_{Se}$ )	1,04	$4,0 \cdot 10^{-6}$



**Рис. 6.2.** Залежність концентрації носіїв заряду в плівках n-(а) і р-(б) PbSe від потоку опромінення альфа-частинками: 1 – двозарядні вакансії свинцю; 2 – однозарядні; ° – експеримент; — – розрахунок [34].

опромінених альфа-частинками плівках PbTe n-типу (рис. 6.1) і n- і р- PbSe (рис. 6.2) вказує на достатньо добре співпадання результатів експерименту і розрахунків у випадку утворення пар Френкеля з двозарядовими вакансіями свинцю. Результати моделювання радіаційного дефектоутворення однозарядових вакансій свинцю містять суттєві кількісні відмінності від результатів експерименту (рис. 6.1, 6.2).

Більш рухливими в процесах рекомбінації френкелівських пар  $V_{Pb}-Pb_i$  і  $V_X-X_i$  в тонких плівках халькогенідів свинцю є вакансії металу і халькогену, а не міжвузлові атоми. Це впливає з того, що тільки коефіцієнти дифузії для вакансій свинцю і халькогену в n-PbTe і р- і n- PbSe, а не для міжвузлових атомів, визначають у розумних рамках значення коефіцієнтів рекомбінації  $\mu$  (таблиця 7.1) і радіусів рекомбінації  $r$  ( $\mu = 2\pi r$ ). Радіус рекомбінації дефектів у плівках телуриду свинцю складає 30-60 сталих ґратки  $a = 0,6452$  нм.

## VII. Висновки

1. Зроблено огляд робіт, присвячених комплексному теоретичному і експериментальному дослідженню процесів дефектоутворення у тонких плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні із парової фази, а також наступних термічному відпалі у вакуумі і атмосфері кисню та радіаційному опроміненні.
2. Розроблена модель процесів дефектоутворення у катіонній підґратці плівок халькогенідів свинцю, яка враховує складний спектр зарядових станів власних атомних дефектів, що дозволило пояснити отримані

експериментально залежності концентрації носіїв струму, включаючи інверсію типу провідності від технологічних факторів вирощування плівок із парової фази у методі гарячої стінки (парціального тиску халькогену і температур в зоні осадження і випаровування).

3. На основі дослідження розподілу напрямлених неоднорідностей по товщині показано, що для свіжовирощених із парової фази методом гарячої стінки плівок PbTe, PbSe і PbS із ефективною електронною провідністю на межі “плівка-підкладка”, через наявність процесів фракціонування наважки, осаджується шар р-типу провідності. Біля поверхні плівок із ефективною дірковою провідністю можливе формування шару n-типу провідності.
4. Виходячи із генераційно-рекомбінаційного механізму і амбіполярної дифузії вакансій халькогену і електронів, сформульовано і розраховано теоретичну модель для пояснення кінетики вакуумного відпалу, модифікації приповерхневого шару плівок і утворення двошарової р-n-структури.
5. Кінетику поверхневої концентрації електронів у плівках n-PbTe при низьких тисках кисню і кімнатній температурі пояснено на основі уявлень про утворення і розпад нейтральних комплексів власних дефектів і легувальної домішки кисню.
6. Дозові залежності концентрації носіїв струму плівок халькогенідів свинцю при альфа-опроміненні пояснено генераційно-рекомбінаційним механізмом на основі утворення дефектів Френкеля  $[V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^+]$ ,  $[V_X^{2-}] - [X_i^0]$ .

Автор висловлює вдячність проф. Рувінському М.А. за допомогу і цінні зауваження, надані при підготовці огляду.

**А.Д. Фреїк** – пошукувач кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *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  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$* . Плаї, Івано-Франківськ 164 с. (1999).
- [4] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Івано-Франківськ: Плаї, 250 с (2000).
- [5] H. Holloway. Thin Films IV-VI semiconductor photodiodes // *Physics thin films. New York*. **11**, pp. 105-203 (1980).
- [6] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films. // *J. Luminescence*, **7**, pp. 524-541 (1973).
- [7] Н.С. Лидоренко. *Плёночные термоэлементы: Физика и применение*. Наука, М. 232 с (1985).
- [8] Ф.Ф. Сизов. Нестехиометрические дефекты в узкощелевых полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  // *Изв. АН СССР: Неорганич. Матер.*, **24**(12), сс. 1972-1976 (1988).
- [9] Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський. Власні дефекти та електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  // *Укр. фіз. журн.*, **36**(11), сс.1692-1713 (1991).
- [10] В.П. Зломанов, А.М. Гаськов. Проблемы стехиометрии и дефектообразования в материалах электронной техники // *Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок*. Новосибирск, сс. 182-187 (1988).
- [11] A. Lopez-Otero, L.D. Haas. High mobility of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technique // *Thin Solid Films*, **23**(1) pp. 1-6 (1974).
- [12] Д.М. Фреїк. *Получение пленок соединений  $A^{IV}B^{VI}$*  // Приборы и техника эксперимента, **5**, сс. 7-17 (1976).
- [13] Д.М. Фреїк. Получение пленок соединений с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, **8**(8), сс. 1237-1248 (1982).
- [14] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов 152 с (1988).
- [15] М.А. Рувинський, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувинський, В.В. Прокопів. О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в пленках теллурида свинца // *Письма в ЖТФ*, **26**(15), сс.6-11 (2000).
- [16] Д.М. Фреїк, М.А. Рувинський, В.В. Прокопів, Б.М. Рувинський, О.В. Козич. *Нові підходи в поясненні механізмів дефектоутворення у кристалах і плівках халькогенідів свинцю*. Фізичний збірник НТШ. – НТШ, Львів, **4**, сс.135-141 (2001).
- [17] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувинський, М.А. Рувинський, М.А. Галушак, О.Я. Довгий. Влияние внутренних напряжений на дефектообразование в пленках теллурида свинца при парофазной эпитаксии // *Журн. физ. Химии*, **76**(2), сс.362-368 (2002).
- [18] А.Д. Фреїк, М.А. Рувинський. Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках селеніду свинцю при вирощуванні із парової фази // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(4), сс. 675-681 (2002).
- [19] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувинський, М.А. Рувинський, М.О. Галушак, І.В. Калитчук. Атомні дефекти у плівках сульфиду свинцю при паро фазній епітаксії // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(1), сс. 43-47 (2003).
- [20] В.И. Левченко, Л.И. Постнова, В.В. Дикарева, Т.Л. Черная, И.В. Пуляева. Направленные неоднородности носителей заряда в эпитаксиальных пленках сульфида свинца // *РАН. Неорган. Материалы*, **29**(11), сс.1470-1472 (1993).
- [21] Д.М. Фреїк, Я.В. Солоничний, Н.Т. Масляк, М.А. Галушак. Влияние этапов испарения навески на свойства плёнок соединений  $A^{IV}B^{VI}$  // *Физика и химия обработки материалов*, **7**, сс. 159-161 (1979).
- [22] Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калитчук. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 711-718 (2001).
- [23] Я.А. Федотов. *Основы физики полупроводниковых приборов*. Сов. радио, М. 592 с (1969).
- [24] В.И. Левченко, Л.И. Постнова. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок сульфида свинца // *РАН. Неорган. Материалы*, **12**(9), сс.1066-1068 (1996).
- [25] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувинський, М.А. Рувинський, Г.Д. Матеїк. Профіль концентрації носіїв струму у тонких плівках PbS при ізотермічному відпалі // *Укр. фіз. журн.*, **43**(1), сс.77-79 (1998).
- [26] Б.М. Рувинський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувинський. Кінетика відпалу власних дефектів у тонких плівках халькогенідів свинцю // *Укр. фіз. журн.* **43**(1), сс.100-102 (1998).

- [27] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов. Изменения электрофизических параметров пленок теллурида свинца, обусловленные реиспарением халькогена со свободной поверхности // *Физика твердого тела*, **28**(1), сс. 297-300 (1986).
- [28] В.И. Левченко, Л.И. Постнова, В.В. Дикарева. Некоторые особенности абсорбции кислорода пленками сульфида свинца // *ФТП*, **28**(5), сс.861-866 (1994).
- [29] А.М. Гаськов, А.А. Гольденвейзер, И.А. Соколов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселові. Оже-электронный микроанализ окисленного поликристаллического слоя сульфида свинца. // *Кристаллография*, **269**(3), сс. 607-609 (1983).
- [30] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, О.Я. Довгий, М.О. Галушак. Дефектна підсистема плівок PbSe при парофазній епітаксії з участю кисню // *Український фізичний журнал*, **47**(8), сс. 760-772 (2002).
- [31] E.H. Parker, D. Williams. The kinetics and electrical effects of oxygen sorption on uncontaminated PbTe thin films // *Thin Solid Films*, **35**(3), pp. 373-395 (1976).
- [32] В.П. Зломанов. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений // *Соросовский Образовательный Журнал*, **7**(5), сс.29-35 (2001).
- [33] Б.М. Рувінський. Вплив технологічних факторів на дефектну підсистему і електронні процеси у плівках халькогенідів свинцю PbTe, PbSe і PbS. Авторефер. дис. ... к.ф.-м.н. Івано-Франківськ, 29 с. (2003).
- [34] Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, А.Д. Фреїк, Р.Н. Собкович. Распределение радиационных дефектов в пленках PbSe при  $\alpha$ -облучении // *Письма в ЖТФ*, **15**(23), сс. 49-53 (1989).
- [35] Д.М. Фреик, А.Г. Миколайчук, Я.В. Огородник, Я.П. Салий, А.Д. Фреик. Релаксация и накопление радиационных дефектов в эпитаксиальных пленках PbSe при  $\alpha$ -облучении // *Физика твердого тела*, **32**(9), сс. 2742-2745 (1990).

A.D. Freik

## Atomic Defects and Physical-Chemical Properties on Lead Chalkogenides Thin Films (Review)

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

From both analysis of physical processes and used of quasichemical and thermal-dynamical approaches the processes of defect formation on lead chalkogenides thin films, growth from vapour phases, and thermal annealing on vacuum and oxygen atmosphere, and at the doping and irradiation influence are researches.