

УДК 535.3.535.51

Д.М. Фреїк, А.М. Яцура

Власні і домішкові атомні дефекти у легованих плівках селеніду свинцю

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Запропоновано механізми утворення атомних дефектів у плівках $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Tl}$ і $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$, вирощених із парової фази методом гарячої стінки. Показано, що основними дефектами при легуванні талієм є однозарядні акцепторні атоми талію $[\text{Tl}_i^-]$ і вакансії селену $[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]$. Домішка вісмуту проявляє амфотерні властивості, заміщуючи атоми як у катіонній $[\text{Bi}_{\text{Pb}}^+]$, так і у аніонній $[\text{Bi}_{\text{Se}}^-]$ підгратках основної матриці. Визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення дефектів.

Ключові слова: плівки, селенід свинцю, легування, квазіхімічні рівняння.

Стаття постуила до редакції 03.01.2003; прийнята до друку 03.05.2003

I. Вступ

Халькогеніди свинцю є базовими матеріалами для створення фотоприймальних і випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1-3]. Робочі характеристики цих приладів суттєво залежать від дефектного стану кристалічної структури базового матеріалу [4]. Тому дослідження фізики, хімії та інженерії атомних дефектів залишаються актуальними для напівпровідникового матеріалознавства.

Селенід свинцю кристалізується в структурі типу NaCl із значними відхиленнями від стехіометричного складу, що зумовлює наявність великої кількості (10^{18} - 10^{20}см^{-3}) електрично активних власних точкових дефектів – вакансій у підгратках металу V_{Pb} і халькогену V_{Se} , р- або n-тип провідності відповідно [2,4]. Із літератури [5] відомо, що домішки елементів III групи Періодичної таблиці чинять різну дію на енергетичний спектр електронів. Спільною особливістю є стабілізація (піннінг) хімічного потенціалу на домішкових рівнях [6]. Так, талій утворює резонансні стани всередині валентної зони і є акцептором [7]. Відносно поведінки вісмуту думки досить протиречиві. У роботах [8,9] відзначається, що вісмут розміщується виключно у катіонній підгратці і компенсується двократно іонізованими вакансіями селену. На основі вивчення електричних властивостей плівок $\text{PbSe}:\text{Bi}$ [10] стверджується про амфотерний характер поведінки вісмуту.

Предметом цієї роботи є дослідження дефектної

підсистеми у плівках селеніду свинцю за умов збагачення свинцем і легованих талієм $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Tl}$, а також збагачення селеном і легованих вісмутом $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$.

II. Методика експерименту і результати

Леговані плівки селеніду свинцю $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Tl}$, а також $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$ вирощувалися із парової фази методом гарячої стінки на свіжих сколах (111) монокристалів BaF_2 [11]. Випаровування проводилося із двох випарників. В один із них, основний, поміщали леговану талієм або вісмутом наперед синтезовану сполуку (порошок), а у другий, допоміжний, металічний свинець у випадку $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Tl}$, або ж елементарний селен у випадку $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$, відповідно. Температура підкладки складала $T_{\text{П}}=520\text{-}620\text{K}$, температура основного джерела із сполукою $T_{\text{В}}=970\text{K}$, температура стінок камери $T_{\text{С}}=(1000\pm 10)\text{K}$. Температура домішкового випарника із елементами (Pb,Se) варіювалася у залежності від вмісту легуючої домішки таким чином, щоб забезпечити граничне насичення легованої плівки свинцем чи селеном [10].

Вирощені таким чином епітаксійні структури досліджувалися методами рентгенографії на фазовий склад і структурну досконалість. Електричні параметри плівок вимірювали у постійних електричних і магнітних полях компенсаційним методом.

Результатами експерименту 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.

Для плівок $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Tl}$ при низьких температурах додаткового джерела із свинцем концентрація носіїв не залежить від T_{Pb} , а визначається тільки вмістом талію і температурою підкладки T_{Tl} (рис. 1,2). Для деяких плівок із збільшенням вмісту свинцю (підвищення температури додаткового джерела T_{Pb}) має місце p-n – перехід (рис.1- крива 1). При зростанні концентрації талію у плівках спостерігається вже n-p – перехід (рис. 2). При цьому, якщо підвищення температури осадження T_{Tl} (при заданому насиченні свинцем $T_{\text{Pb}} = \text{const}$) зміщує n-p – перехід в бік більшої концентрації талію (рис. 2), то при сталому вмісті домішки N_{Tl} p- n – перехід вже реалізується при більших температурах додаткового джерела із чистим свинцем (рис. 1). Талій у селеніді свинцю проявляє акцепторну дію.

Для плівок $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$ і концентраціях домішки 0,05-0,3ат.% Bi плівки мають провідність n-типу,

причому концентрація електронів прямопропорційна концентрації домішки у шихті (рис. 3). При вмісті вісмуту менше 0,05ат.% плівки мають провідність p-типу. Лінійна залежність між концентрацією носіїв струму і вмістом вісмуту вже не зберігається (рис. 3).

III. Квазіхімічні моделі атомних дефектів

При вивченні процесу дефектоутворення у напівпровідниках використовують квазіхімічні методи на основі застосування закону діючих мас [4], а також термодинамічні підходи, що ґрунтуються на мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса [6]. Для пояснення експериментальних результатів (рис. 1-3) нами використано метод квазіхімічних реакцій утворення дефектів.

3.а. Плівки $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Tl}$

Дефектний стан плівок можна описати квазіхімічними реакціями:

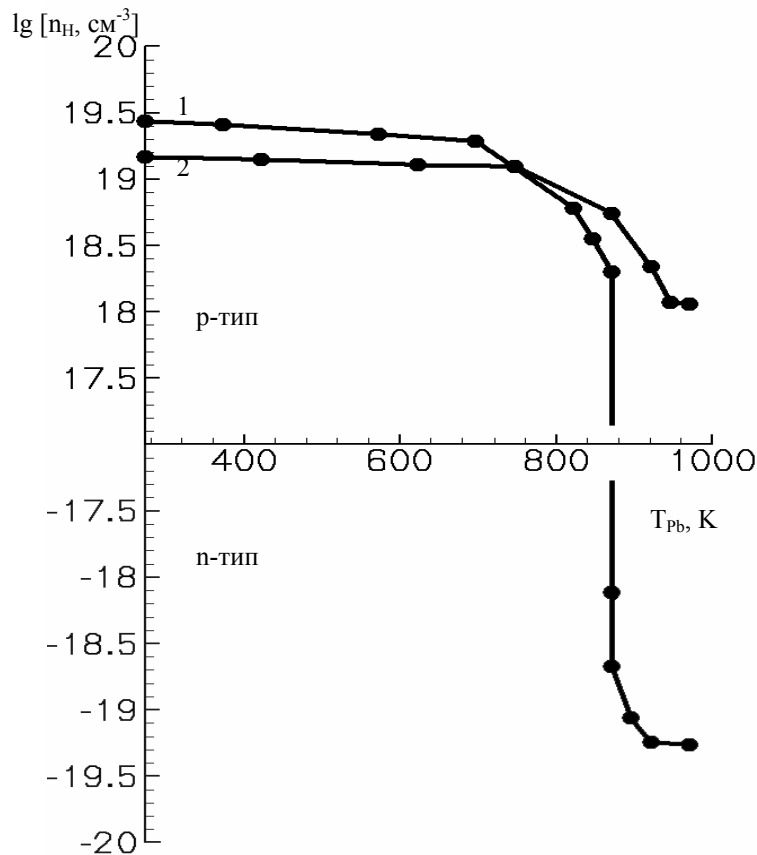


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_{H}) у плівках $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Tl}$ від температури додаткового джерела із свинцем T_{Pb} . Температура підкладки T_{Tl} , К: 1 – 520 К, 2 – 670 К. Концентрація талію у шихті $N_{\text{Tl}} = 0,2$ ат. %.

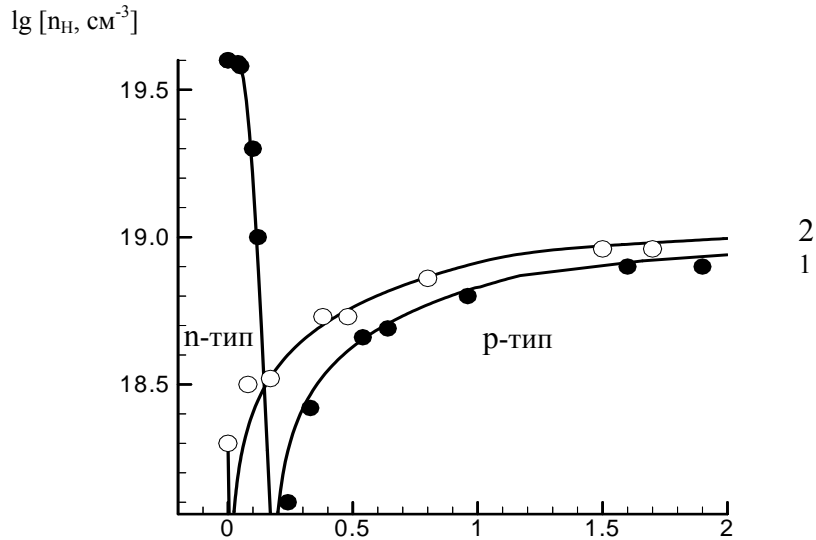
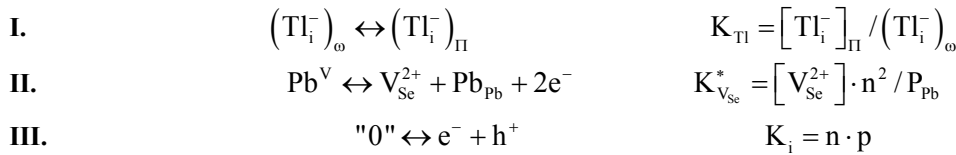


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) у плівках $PbSe<Pb>:Tl$ від концентрації талію N_{Tl} при граничному насиченні свинцем. Температура підкладки $T_{П}$, К: 1 – 620; 2 – 520.



Тут реакція I описує перехід акцепторної легуючої домішки талію $(Tl_i^-)_\omega$ із шихти у плівку $(Tl_i^-)_\Pi$. K_{Tl} – коефіцієнт перенесення, який залежить

від температур осадження $T_{П}$. Згідно даних [7] він змінюється від 0,82 до 0,44 для температур $T_{П} = 520-620$ К (рис. 4). Реакція II визначає утворення вакансій

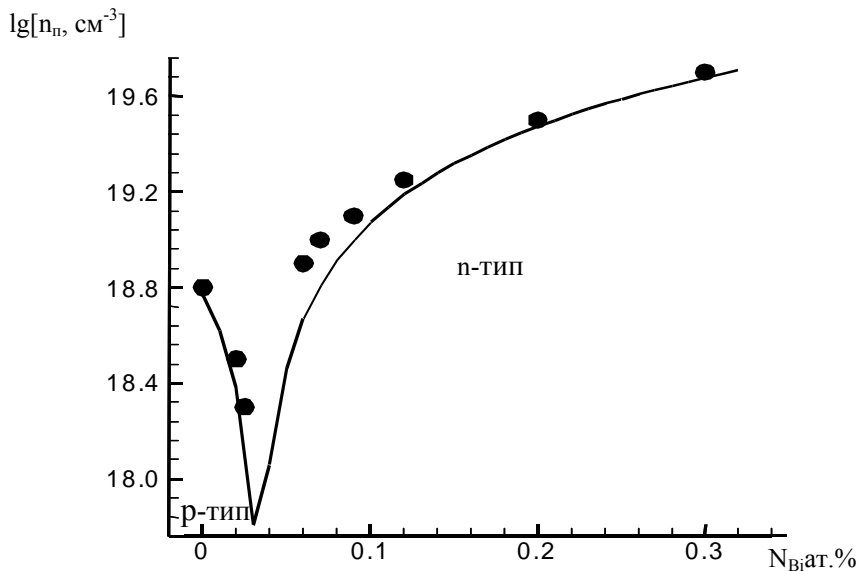


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) від вмісту вісмуту (N_{Bi}) у насичених селеном плівках $PbSe<Se>:Bi$. Температура підкладки $T_{П} = 620$ К.

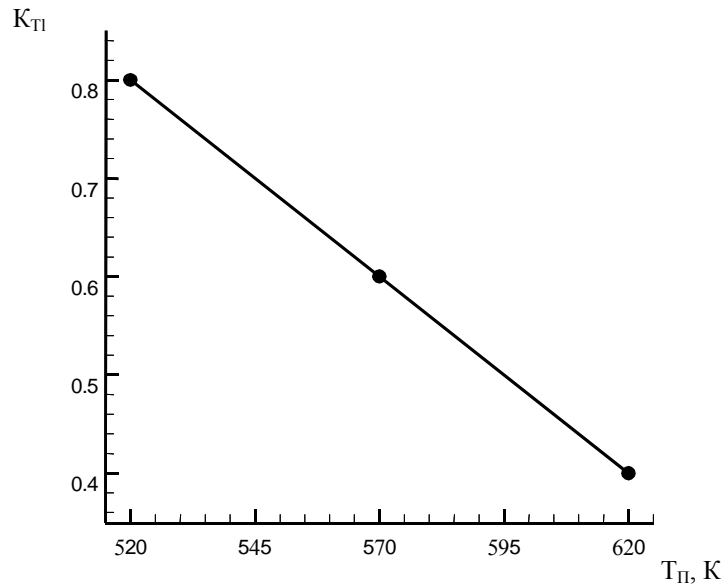


Рис. 4. Залежність коефіцієнта переносу талію K із шихти до плівки при вирощуванні плівок $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{Tl}$ від температури підкладки $T_{\text{П}}$. Метод гарячої стінки. Температура випарування $T_{\text{В}}=970 \text{ K}$. Підкладки – свіжі сколи (111) BaF_2 .

селену $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$ у плівках за рахунок насичення свинцем при температурі осадження $T_{\text{П}}$, а III – рівняння прояву власної провідності. За умови реалізації дефектної підсистеми у плівках $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{Tl}$ згідно квазіхімічних рівнянь I-III, рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

$$n + [\text{Tl}_i^-]_{\text{П}} = p + 2[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]. \quad (1)$$

Отримані співвідношення дають можливість визначити як рівноважні концентрації дефектів у плівках, так і концентрацію носіїв:

$$[\text{Tl}_i^-]_{\text{П}} = K_{\text{Tl}} \cdot [\text{Tl}_i^-]_{\omega}, \quad (2)$$

$$[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] = K_{\text{V}_{\text{Se}}}^* \cdot P_{\text{Pb}} \cdot n^{-2}, \quad (3)$$

$$n^3 + K_{\text{Tl}} [\text{Tl}_i^-]_{\text{III}} \cdot n^2 - K_i \cdot n - 2K_{\text{Se}} \cdot P_{\text{Pb}} = 0. \quad (4)$$

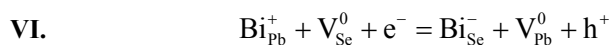
Константа рівноваги $K_{\text{V}_{\text{Se}}}^*$ і ентальпія $\Delta H_{\text{V}_{\text{Se}}}$ утворення вакансій селену ($K^* = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$) у легованих плівках, визначена методом найменших квадратів на основі мінімізації результатів розрахунків і експерименту, чисельно рівні:

$$K_{0\text{V}_{\text{Se}}}^* = 6,1 \cdot 10^{58} \text{ см}^{-3} \text{ Па}^{-1}, \Delta H_{\text{V}_{\text{Se}}}^* = 0,29 \text{ eV}.$$

Для легуючої домішки талію $K_{0\text{Tl}} = 1,73 \cdot 10^{-2}, \Delta H_{\text{Tl}} = -0,17 \text{ eV}.$

3.6. Плівки $\text{PbSe}\langle\text{Se}\rangle:\text{Bi}$

Дефектний стан плівок за умови амфотерної дії домішки вісмуту описується такою системою квазіхімічних рівнянь утворення дефектів:



$$K_{\text{Se}} = \frac{[\text{V}_{\text{Pb}}^0]}{P_{\text{Se}_2}^{1/2}}.$$

$$K_{\text{Sh}} = [\text{V}_{\text{Se}}^0] \cdot [\text{V}_{\text{Se}}^0].$$

$$K_i = n \cdot p.$$

$$K'_b = \frac{[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] \cdot p^2}{[\text{V}_{\text{Pb}}^0]}.$$

$$K'_a = \frac{[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}] \cdot n^2}{[\text{V}_{\text{Se}}^0]}.$$

$$K_{\text{Bi}} = \frac{[\text{V}_{\text{Pb}}^0] \cdot [\text{Bi}_{\text{Se}}^-] \cdot p}{[\text{V}_{\text{Se}}^0] \cdot [\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] \cdot n}.$$

Тут реакція ІА визначає перехід селену із пари у плівку з утворенням нейтральних вакансій V_{Pb}^0 у катіонній підґратці (добудова аніонної підґратки). Реакції ІІА і ІІІА відповідальні за утворення нейтральних вакансій у обидвох підґратках і прояву власної провідності відповідно, а ІV і V – іонізація вакансій. Амфотерні властивості домішки вісмуту описує реакція VI: Bi_{Pb}^+ – вісмут у катіонній підґратці, Bi_{Se}^- – вісмут у аніонній підґратці.

За заданих умов утворення дефектів у плівках $PbSe<Se>:Bi$ рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

$$n + 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-] = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] + [Bi_{Pb}^+]. \quad (5)$$

Зауважимо, що при розрахунках приймалося до уваги, що весь вісмут шихти перейшов у плівку і є іонізований.

$$N_{Bi} = [Bi_{Pb}^+] + [Bi_{Se}^-]. \quad (6)$$

Константа рівноваги реакції VI чисельно рівна $K_{Bi} = 10^{-12}$ і відповідає температурі осадження плівки $T_{II} = 620K$.

IV. Обговорення результатів досліджень

Результати проведених квазіхімічних розрахунків (2)-(6) та їх співставлення з експериментальними даними (рис. 1-3) дали можливість дослідити особливості процесів легування плівок.

4.а. Плівки $PbSe<Pb>:Tl$

Концентрація носіїв струму у плівках легованих талієм 0-0,2ат.% до температур додаткового джерела із свинцем $T_{Pb}=750K$, визначається, в основному легуючою домішкою (рис. 1). Подальший різкий спад коефіцієнта дірок із підвищенням T_{Pb} обумовлений із зростанням вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ які є донорами.

Компенсація акцепторної дії талію власними дефектами $[V_{Se}^{2+}]$ обумовлює низькі значення концентрації носіїв струму і реалізацію p-n – переходу (рис. 1).

За сталого значення вмісту свинцю в плівках ($T_{Pb}=\text{const}$), що відповідає формуванню плівок n – типу, із зростанням вмісту талію у шихті має місце перехід матеріалу із n- у r-тип і деяке початкове збільшення концентрації дірок (рис. 2). При значеннях концентрації талію $N_{Tl} > 1\text{ат.}\%$ помітний ефект насичення у зміні холлівської концентрації (рис. 2), що пов'язано із самокомпенсацією дефектів. Зміщення границі n-p – переходу на бік більшої концентрації талію у шихті із підвищенням температури T_{II} (рис. 2) вказує на зростання дефектів донорного типу. Це може бути пов'язано із зменшенням коефіцієнта перенесення талію (рис. 4), який є акцептором. Зміщення n-p – переходу у бік

збільшення насичення свинцем при підвищенні температури T_{II} обумовлено зростанням вакансій у катіонній підґратці [4].

4.б. Плівки $PbSe<Se>:Bi$

Амфотерна роль домішки вісмуту згідно (VI) добре якісно пояснює експериментальні результати (рис. 3). Так при великому вмісті домішки (у нашому випадку більше 0,05ат.%), вісмут переважно розміщується у катіонній підґратці селену свинцю $[Bi_{Pb}^+]$, де він проявляє донорну дію. При цьому вісмут віддає один електрон на один атом домішки [10]. Дійсно, нехтуючи дефектами у аніонній підґратці $[Bi_{Se}^-]$ і $[V_{Se}^{2+}]$ рівняння електронейтральності прийме вигляд:

$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] = p + [Bi_{Pb}^+]. \quad (7)$$

Враховуючи також й те, що $[Bi_{Pb}^+] \gg 2 [V_{Pb}^{2-}]$ холлівська концентрація носіїв струму, що визначається експериментально, буде:

$$n_H = n - p = [Bi_{Pb}^+]. \quad (8)$$

Тобто концентрація носіїв прямопропорційна до вмісту домішки, що і маємо на експерименті (рис. 3). При малих концентраціях вісмуту (менше 0,04ат.%) акцепторними дефектами вже нехтувати неможливо. Тут переважатиме вісмут у аніонній підґратці $[Bi_{Se}^-]$, що і буде формувати конденсат р-типу (рис. 3).

V. Висновки

1. Запропоновані квазіхімічні механізми утворення дефектів у легованих епітаксійних плівках $PbSe<Pb>:Tl$ і $PbSe<Se>:Bi$.
2. Показано, що у плівках $PbSe<Pb>:Tl$ талій виступає акцептором $[Tl_i^-]$ і обумовлює зростання вакансій халькогену $[V_{Se}^{2+}]$, що є характерним для явища самокомпенсації. Визначено константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів.
3. Домішка вісмуту у плівках $PbSe<Se>:Bi$ проявляє амфотерні властивості. До 0,05 ат.% переважає вісмут у аніонній підґратці $[Bi_{Se}^-]$, при більших концентраціях реалізується заміщення вісмуту свинцю $[Bi_{Pb}^+]$.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла, доктор хімічних наук, професор;
Яцура А.М. – 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 $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 194 с. (1975).
- [3] H. Holloway. Thin films IV-VI semiconductor photodiodes // *Physics thin films. New York* 11. pp.105-203 (1980).
- [4] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ 164с. (1999).
- [5] В.Н. Кайданов, Ю.Н. Равич. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // *Успехи физических наук*, **145**(1), сс.51-86 (1985).
- [6] В.Н. Кайданов, С.А. Немов, Ю.Н. Равич. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // *Физика и техника полупроводников*, **28**(3), сс.369-393 (1994).
- [7] С.А. Немов, Ю.Н. Равич. Примесь талия в халькогенидах свинца // *Успехи физических наук*, **165**(8), сс.817-842 (1998).
- [8] С.А. Немов, Т.А. Гаврилов, В.А. Зыков, П.А. Осипов, В.И. Прошин. Особенности электрической компенсации примеси Ві в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **32**(8), сс.775-777 (2001).
- [9] С.А. Немов, П.А. Осипов. Примесь Ві в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **35**(8), сс.731-733 (2001).
- [10] В.А. Зыков Т.А. Гаврилов, В.И. Ильин, С.А. Немов, П.В. Савинцев. Влияние примеси висмута на концентрацию носителей тока в эпитаксимальных слоях PbSe:Bi:Se // *Физика и техника полупроводников*, **35**(11), сс.1311-1315 (2001).
- [11] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов 152с. (1988).

D.M. Freik, A.M. Yatsura

Own and Impurities Atomic Defects on Lead Selenide Doping Films

*'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Mechanisms formation of atomic defects on PbSe<Pb>:Tl and PbSe<Se>:Bi films, grown by vapour phase of hot-wall methods are proposed. It is shown, that basic defects by doping of thallium are one-charge acceptor atoms of thallium $[Tl_i^-]$ and vacancy of selenium $[V_{Se}^{2+}]$. The bismuth impurity shows the amphoteric properties, substitution atoms as on cation $[Bi_{Pb}^+]$, as on anion $[Bi_{Se}^-]$ sublattices by basic matrix. The equilibrium constants of quasischemical reaction of defects formation are determined.