

А.М. Яцура

Амфотерна поведінка вісмуту у легованих плівках $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
фізичний факультет, кафедра фізики твердого тіла,
вул. Галицька 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Запропоновано механізми утворення дефектів у легованих вісмутом і насичених селеном епітаксійних плівках селеніду свинцю, вирощених з парової фази. Підтверджено амфотерну поведінку вісмуту – донорний характер у катіонній підґратці Bi_{Pb}^+ і акцепторну дію у аніонній Bi_{Se}^- . Визначено константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів.

Ключові слова: плівки, селенід свинцю, легування, дефекти, вісмут.

Стаття постуила до редакції 10.12.2002, прийнята до друку 21.01.2003

I. Вступ

Про амфотерну роль домішки вісмуту в плівках і кристалах PbSe свідчать результати робіт [1-5], у яких, зокрема, досліджено вплив надлишкових компонентів сполуки (Pb,Se) на їх електричні властивості. Встановлено, що збільшення вмісту Se у парі обумовлює зріст концентрації донорних центрів у плівках $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$. Цей факт автори [3] трактують як перехід вісмуту у катіонну підґратку Bi_{Pb}^+ , де атоми домішки проявляють донорні властивості, віддаючи по одному електрону в зону провідності. При значному вмісті свинцю у легованих вісмутом плівках PbSe спостерігалось утворення акцепторних центрів, що є сильним аргументом на користь розміщення легуючої домішки в аніонній підґратці на місці селену (Bi_{Se}^-). Тільки при такому розміщенні атоми Bi здатні до термічної генерації дірок. Більш ширші теоретичні дослідження механізмів дефектоутворення у легованих вісмутом і насичених селеном плівках $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$ розглянуто в роботі [4]. Автори [4] трактують результати у рамках термодинамічної моделі взаємодії домішки із власними дефектами основної матриці.

Предметом цієї роботи є аналіз процесів дефектоутворення у легованих вісмутом плівках селеніду свинцю, використовуючи квазіхімічні рівняння утворення дефектів, які ґрунтуються на законі діючих мас [5].

II. Методика експерименту і результати

Леговані плівки селеніду свинцю $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$ вирощувались із парової фази методом гарячої стінки на свіжих сколах (111) монокристалів BaF_2 згідно [4]. Випаровування проводилось із двох випарників. В один із них, основний, поміщали леговану вісмутом наперед синтезовану сполуку (порошок), а у другий, допоміжний, елементарний селен. Температура підкладки складала $T_{\text{П}} = 520\text{-}620\text{ K}$, температура

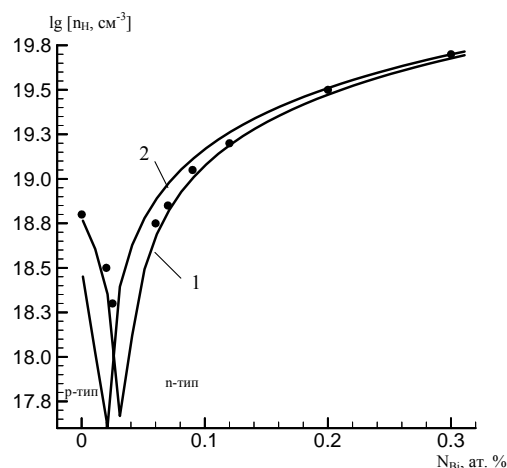


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму $n_{\text{H}} - 1$ і різниці дефектів $([\text{Bi}_{\text{Pb}}^+] - 2 \cdot [\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]) - 2$ від концентрації домішки у плівках $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$, за умови граничного насичення

основного джерела із сполукою $T_B = 970$ К, температура стінок камери $T_C = (1000 \pm 10)$ К. Температура домішкового випарника із елементарним селеном (Se) варіювалася в залежності від вмісту легуючої домішки таким чином, щоб забезпечити граничне насичення легованої плівки халькогеном.

Вирощені, таким чином, епітаксійні структури досліджувались 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 см, які орієнтовані площинами (111) паралельно до поверхні підкладки. Тип провідності і концентрація носіїв заряду плівок визначаються технологічними. Тут реакція I визначає перехід селену із пари у плівку з утворенням нейтральних вакансій V_{Pb}^0 у катіонній

факторами вирощування.

Для плівок PbSe<Se>:Bi при концентраціях домішки 0,05-0,3 ат.% Bi плівки мають провідність n-типу, причому концентрація електронів прямо пропорційна концентрації домішки у шихті (рис. 1). При вмісті вісмуту менше 0,05 ат.% плівки мають провідність p-типу. Лінійна залежність між концентрацією носіїв струму і вмістом вісмуту вже не зберігається (рис. 1).

III. Квазіхімічні рівняння утворення рівноважних дефектів

Дефектний стан плівок за умови амфотерної дії домішки вісмуту описується системою квазіхімічних рівнянь утворення дефектів, наведених у таблиці:

PbSe<Se>:Bi рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

Таблиця.

Квазіхімічні реакції, константи рівноваги ($K = K^0 \exp(-\Delta H / kT)$) і ентальпії (ΔH) утворення дефектів у кристалів PbSe<Bi>:Se.

I.	$\frac{1}{2} Se_2 = Se_{Se} + V_{Pb}^0$	$K_{Se} = \frac{[V_{Pb}^0]}{P_{Se_2}^{1/2}}$
II.	"0" = $V_{Se}^0 + V_{Pb}^0$	$K_{Sh} = [V_{Se}^0] \cdot [V_{Pb}^0]$
III.	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$
IV.	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2 \cdot h^+$	$K'_b = \frac{[V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2}{[V_{Pb}^0]}$
V.	$V_{Se}^0 = V_{Se}^{2+} + 2 \cdot e^-$	$K'_a = \frac{[V_{Se}^{2+}] \cdot n^2}{[V_{Se}^0]}$
VI.	$Bi_{Pb}^+ + V_{Se}^0 + e^- = Bi_{Se}^- + V_{Pb}^0 + h^+$	$K_{Bi} = \frac{[V_{Pb}^0] \cdot [Bi_{Se}^-] \cdot p}{[V_{Se}^0] \cdot [Bi_{Pb}^+] \cdot n}$

підгратці (добудова аніонної підгратки) при температурі підкладки T_{II} . Тиск пари селену у зоні осадження P_{Se_2} задається температурою додаткового джерела із елементарним селеном. Реакції II і III відповідальні за утворення нейтральних вакансій у обидвох підгратках і прояву власної провідності відповідно, а IV і V – іонізація вакансій при температурі підкладки T_{II} . Амфотерні властивості домішки вісмуту при T_{II} описує реакція VI: Bi_{Pb}^+ – вісмут у катіонній підгратці, Bi_{Se}^- – вісмут у аніонній підгратці.

За заданих умов утворення дефектів у плівках

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

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

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

Система рівнянь (I)-(VIII) дає можливість визначити концентрацію електронів згідно

$$\begin{aligned} & \frac{2 \cdot K'_b(T) \cdot K_{Se}(T) \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot n^2}{Ki^2(T)} + n + N_{Bi} = \\ & = \frac{Ki(T)}{n} + \frac{2 \cdot K'_a(T) \cdot K_{Sh}(T)}{n^2 \cdot K_{Se}(T) \cdot P_{Se_2}^{1/2}} + \\ & + \frac{2 \cdot N_{Bi}}{1 + \frac{K_{Bi}(T) \cdot K_{Sh}(T) \cdot n^2}{K_{Se}^2(T) \cdot P_{Se_2} \cdot Ki(T)}} \end{aligned} \quad (4)$$

Враховуючи, що холлівська концентрація носіїв струму n_H , яка визначається на експерименті, рівна $n_H = n - p$, а також те, що згідно (III) $p = Ki(T_{II})/n$, остаточно отримаємо:

$$n_H = n(1 - Ki(T_{II})/n). \quad (2)$$

Концентрації дефектів через константи рівноваги $Ki = K_0 \exp(-\Delta Hi/kT)$ та парціальні тиски пари селену будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned} [V_{Pb}^0] &= K_{Se}(T_{II}) \cdot P_{Se_2}^{1/2}; \\ [V_{Pb}^{2-}] &= K'_b(T_{II}) \cdot K_{Se}(T) \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot n^2 / Ki^2(T); \\ [V_{Se}^0] &= K_{Sh} / [V_{Pb}^0]; \\ [V_{Se}^{2+}] &= K'_a(T_{II}) \cdot K'_{Sh}(T_{II}) / n^2 / K_{Se}(T_{II}) / P_{Se_2}^{1/2}; \\ [Bi_{Se}^-] &= N_{Bi} - [Bi_{Pb}^+]; \\ [Bi_{Pb}^+] &= \frac{N_{Bi}}{1 + \frac{K_{Bi}(T_{II}) \cdot K_{Sh}(T_{II}) \cdot n^2}{K_{Se}^2(T_{II}) \cdot P_{Se_2} \cdot Ki(T_{II})}} \end{aligned} \quad (3)$$

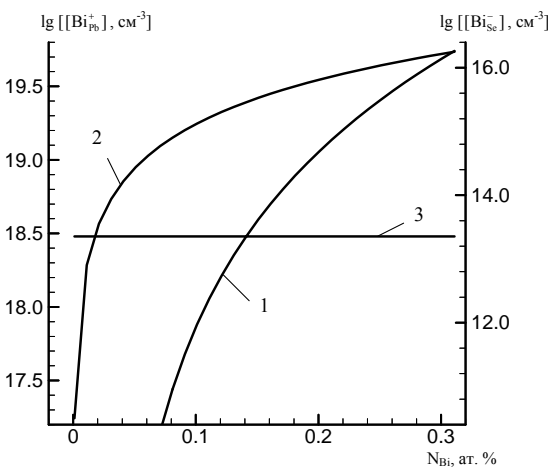


Рис. 2. Залежність концентрації домішкових і власних дефектів $[Bi_{Se}^-]$ – (1), $[Bi_{Pb}^+]$ – (2), $[V_{Pb}^{2-}]$ – (3) від вмісту домішки N_{Bi} у плівках $PbSe<Se>:Bi$, за умови граничного насичення селеном. Температура підкладки $T_{II} = 520$ К.

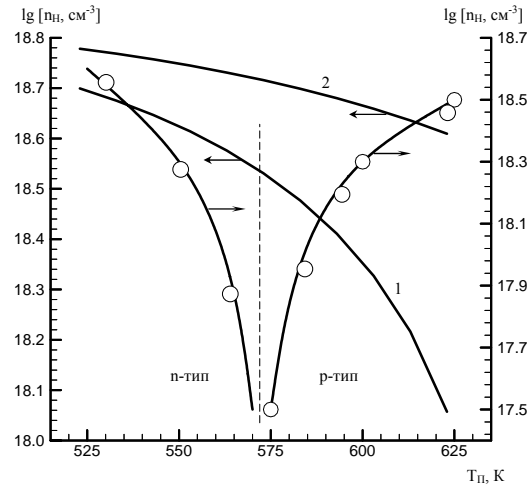


Рис. 3. Залежність розрахованих концентрацій носіїв струму ($n_H - 1$) і різниці дефектів ($[Bi_{Pb}^+] - 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] - 2$) від температури підкладки T_{II} у плівках $PbSe<Se>:Bi$. Концентрація вісмуту $N_{Bi} = 0,2$ ат. %. \bullet – експеримент для нелегованих плівок із наважки стехіометричного складу [6].

IV. Результати розрахунків та їх обговорення

Залежності розрахункових значень концентрації носіїв струму n_H , а також дефектів у плівках $PbSe<Se>:Bi$ від вмісту легуючої домішки N_{Bi} і температури осадження T_{II} згідно виразів (1)–(3) наведено на рис. 1–4. Слід зауважити, що для всіх досліджуваних значень N_{Bi} (рис. 2) і температур осадження (рис. 4) концентрація дефектів, пов'язаних із заміщенням вісмутом селену $[Bi_{Se}^-]$ на 3–5 порядки величини менша за концентрацію вісмуту у катіонній підгратці $[Bi_{Pb}^+]$. При цьому із збільшенням легуючої домішки N_{Bi} у наважці концентрації дефектів $[Bi_{Pb}^+]$ і $[Bi_{Se}^-]$ зростають (рис. 2). В області малих значень $[N_{Bi}] < 0,05$ ат.%, коли формуються плівки р-типу (рис. 1) спостерігається різке збільшення катіоннозаміщених дефектів $[Bi_{Pb}^+]$ (рис. 2, крива 2). Останнє і обумовлює зменшення концентрації дірок, конверсію типу провідності із р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 1). Збільшення вмісту вісмуту N_{Bi} у наважці суттєво не впливає на зміну концентрації вакансій $[V_{Pb}^{2-}]$ у свинцевій підгратці плівок $PbSe$, гранично насичених селеном (рис. 2, крива 3). Це вказує на те, що зростання концентрації дефектів $[Bi_{Pb}^+]$ йде не за рахунок заповнення вакансій свинцю, а переважає механізм добудови катіонної підгратки атомами свинцю $[Bi_{Pb}^+]$. Зростання ж концентрації $[Bi_{Se}^-]$ із збільшенням N_{Bi}

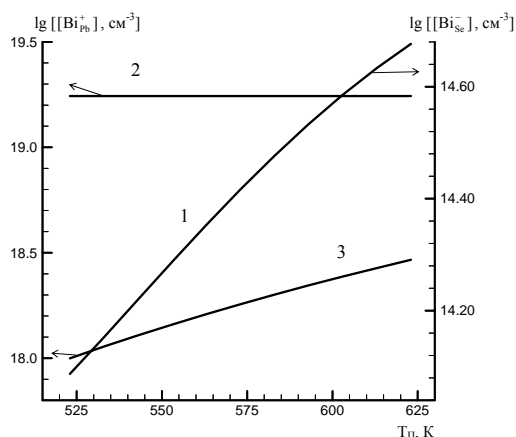


Рис. 4. Залежність концентрації домішкових $[Bi_{Se}^-]$ – (1), $[Bi_{Pb}^+]$ – (2) і власних $[V_{Pb}^{2-}]$ – (3) дефектів від температури осадження у плівках PbSe<Se>:Bi, за умови граничного насичення селеном. Концентрація вісмуту $N_{Bi} = 0,2$ ат. %.

(рис. 2, крива 1) за умови $[V_{Pb}^{2-}] = \text{const}$ (рис. 2, крива 3) підтверджує те, що при цьому, йде одночасна добування і аніонної підґратки атомами вісмуту.

Слід звернути також увагу на те, що алгебраїчна сума співрозмірних за величиною дефектів $[Bi_{Pb}^+]$ і $[V_{Pb}^{2-}]$, добре пояснює якісний хід експериментальної залежності $n_H = f(N_{Bi})$, але не дає співпадання областей конверсії типу провідності (рис. 1). Це вказує на те, що у формуванні р-п-переходу певну роль відіграють дефекти менших концентрацій. У нашому випадку це будуть аніоннозаміщенні вісмутом дефекти $[Bi_{Se}^-]$ (рис. 2, крива 1).

Перейдемо до аналізу залежностей холлівської концентрації носіїв струму n_H і концентрації дефектів від температури осадження T_{II} (рис. 3, 4). Слід відзначити, що якщо підвищення T_{II} для нелегованих і незбагачених селеном плівок PbSe обумовлює початкове зменшення концентрації електронів, реалізацію р-п-переходу і подальше зростання концентрації дірок (рис. 3 – експеримент [6]), то для легованих електронних плівок PbSe<Se>:Bi (при $N_{Bi} > 0,05$ ат.%) має місце тільки деяке зменшення холлівської концентрації носіїв струму (рис. 3, крива 1) при загальній тенденції до стабільності концентрації донорних дефектів $[Bi_{Pb}^+]$ (рис. 4,

крива 2). Це вказує на зростання вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ (рис. 4, крива 3) і $[Bi_{Se}^-]$ (рис. 4, крива 1) які є акцепторами.

Неспівпадання кривих, що відображають залежності $n_H = f(T_{II})$ (рис. 3, крива 1) і $([Bi_{Pb}^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]) = f(T_{II})$ (рис. 3, крива 2) підтверджують необхідність врахування дефектів із меншими абсолютними величинами концентрації – $[Bi_{Se}^-]$ (рис. 4, крива 1).

Визначені на основі мінімізації експериментальних і теоретичних значень залежностей $n_H = f(N_{Bi})$ (рис. 1) константа рівноваги і ентальпія амфотерної поведінки вісмуту у плівках PbSe<Se>:Bi за реакцією (VI) складають $K_{0Bi} = 8,98$ і $\Delta H = 1,6$ еВ відповідно.

V. Висновки

1. Запропоновано квазіхімічні рівняння утворення дефектів у легованих вісмутом і гранично насичених селеном плівках селеніду свинцю PbSe<Se>:Bi.

2. Показано, що експериментальні залежності холлівської концентрації носіїв струму плівок селеніду свинцю від вмісту вісмуту N_{Bi} можна пояснити проявом амфотерних властивостей легуючої домішки – одночасною добування катіонної $[Bi_{Pb}^+]$ і аніонної $[Bi_{Se}^-]$ підґраток основної матриці.

3. Визначено константу рівноваги і ентальпію квазіхімічної реакції утворення дефектів з участю вісмуту.

4. Встановлено, що переважаючими дефектами у плівках PbSe<Se>:Bi є $[Bi_{Pb}^+]$ які на 3,5-5 порядків величини більші за $[Bi_{Se}^-]$.

5. Підвищення вмісту вісмуту обумовлює зростання концентрації $[Bi_{Pb}^+]$ у плівках PbSe<Se>:Bi.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження та обговорення результатів, а доц. Павлюку Л.Р. за допомогу в проведенні розрахунків.

Яцюра А.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] С.А. Немов, Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, П.А. Осипов, В.И. Прошин. Особенности электрической компенсации примеси Bi в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **32**(8), сс. 775-777 (2001).
- [2] А. Немов, П.А. Осипов. Примесь Bi в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **35**(8), сс. 731-733 (2001).
- [3] В.А. Зыков, Т.А. Гаврикова, С.А. Немов. Амфотерное поведение висмута в пленках селенида свинца // *Физика и техника полупроводников*, **29**(2), сс. 309-315 (1995).

А.М. Яцура

- [4] В.А. Заков, Т.А. Гаврикова, В.И. Ильин, С.А. Немов, П.В. Савинцев. Влияние примеси висмута на концентрацию носителей тока в эпитаксионных слоях PbSe:Bi:Se // *Физика и техника полупроводников*, **35**(11), сс. 1311-1315 (2001).
- [5] Д.М. Фреїк, А.М. Яцура. Власні і домішкові атомні дефекти у легованих плівках селеніду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(2), сс. 288-293 (2003).
- [6] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов, 152 с. (1988).

A.M. Yatsura

Amphoteric Behaviour of Bismuth on Doping PbSe<Se>:Bi Films

*'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
Physical Faculty, Solid State Physic Department,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The defects formation mechanisms on alloyed by bismuth and the saturated by selenium epitaxial films of lead selenidium, grown from a steam phase are offered. The amphoteric behaviour of bismuth is confirmed – donor character in cation sublattice Bi_{Pb}^+ and acceptor action in anion sublattice Bi_{Se}^- . The both the constants of equilibrium and enthalpy of formation of defects are definite.