

Д.М. Фреїк, А.М. Яцура  
**Точкові дефекти у плівках PbSe<Pb>:Bi, вирощених при значному парціальному тиску свинцю**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
кафедра фізики і хімії твердого тіла,  
вул. Галицька 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail:freik@pu.if.ua*

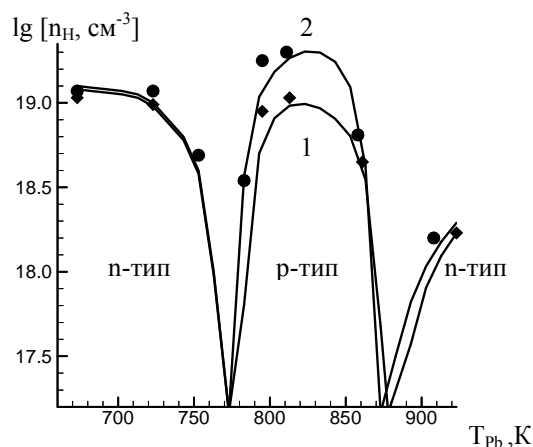
Запропоновано механізм легуючого впливу вісмуту у плівках PbSe при вирощуванні із парової фази за умови значного насичення свинцем. Показано, що складну залежність холлівської концентрації носіїв заряду від парціального тиску свинцю у зоні осадження можна пояснити амфотерними властивостями вісмуту з диспропорціюванням його зарядового стану в аніонній підгратці.

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

*Стаття постуила до редакції: 03.07.2004. Прийнята до друку: 08.09.2004.*

## I. Вступ

Механізм легуючого впливу домішки вісмуту у селеніді свинцю, не дивлячись на багато чисельні публікації [1-8], до цих пір не встановлений і носить дискусійний характер. Переважно вважають, що він чинить амфотерну дію. Але у ряді випадків, що визначаються технологічними факторами, не можна так на пряму пояснити експериментальні результати. Це стосується зокрема легованих вісмутом плівок селеніду свинцю PbSe<Pb>:Bi, вирощених при перенасиченні пари свинцем [3,8]. В якості шихти автори [3] використовували наперед синтезований селенід свинцю із вмістом 0,075 ат.% Bi. Плівки вирощували на свіжих сколах (111) кристалів ВаF<sub>2</sub>. Товщина плівок складала біля 1 мкм. Досліджено зміну концентрації носіїв у плівках від температури осадження і надлишкового свинцю в парі, величина якого визначалася температурою додаткового джерела. Результати експериментів з впливу надлишкового свинцю у парі на електричні властивості легованих вісмутом плівок PbSe наведені на рис.1. Зауважимо, що плівки були вирощені при двох температурах осадження  $T_{\text{п}} = 520$  К і  $T_{\text{п}} = 620$  К. Встановлено, що при температурах додаткового джерела із свинцем  $T_{\text{рб}} = 700-800$  К має місце поява акцепторних центрів. Спочатку у плівках спостерігається досить різкий спад концентрації електронів, потім настає конверсія провідності із n- на р-тип і подальше зростає концентрація дірок. При  $T_{\text{п}} = 800-900$  К уже чітко виявляються донорні центри: зменшується концентрація дірок, настає конверсія провідності із р- на n-тип і зростає концентрація електронів (рис.1). Такі зміни



**Рис.1.** Залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю ( $T_{\text{рб}}$ ). Температура підкладки  $T_{\text{п}}$ , К: 520(1), 620(2), ● – експеримент [3].

характерні для двох температур осадження плівок (рис. 1).

Авторам роботи [3] лише якісно природу акцепторних центрів, тобто зміну холлівської концентрації носіїв для температур додаткового джерела із свинцем  $T_{\text{рб}} = 780-800$  К (рис. 1). Вони пов'язують їх із зарядовим станом вісмуту у вузлах селену. Що стосується зміни концентрації носіїв для високих температур додаткового джерела із свинцем  $T_{\text{рб}} = 800-900$  К, то будь-які пояснення відсутні.

У цій роботі запропоновано квазіхімічні

механізми легуючої дії вісмуту, що дали змогу пояснити складну залежність концентрації носіїв у плівках PbSe<Pb>:Bi при значних перенасиченнях свинцем.

## II. Квазіхімічні механізми легуючої дії вісмуту

При формуванні плівок за умов надлишкового свинцю у парі дефектна підсистема пов'язана із розміщенням надстехіометричного Pb у міжвузлях – тетраедричних пустотах щільної упаковки атомів телуру основної матриці. В загальному випадку весь спектр точкових дефектів у легованих плівках PbSe<Pb>:Bi можна описати системою квазіхімічних реакцій, які подані у таблиці 1. Система квазіхімічних рівнянь утворення дефектів I-VII (табл. 1) аналогічна як і у випадку невеликих парціальних тисків пари свинцю [8]. Тут реакція (I) описує перехід селену із пари (Se<sub>2</sub><sup>v</sup>) у вузол аніонної підґратки (Se<sub>Se</sub>) з утворенням нейтральних вакансій свинцю (V<sub>Pb</sub><sup>0</sup>). Реакції (II), а також (III), (V) є відповідальними за рівновагу дефектів за Шоттки та їх іонізацію як у катіонній (IV) так і аніонній (V) підґратках відповідно. Рівняння (III) визначає власну провідність. Рівняння (VI) відповідає за амфотерну дію домішки вісмуту, який розміщується як у катіонній Bi<sub>Pb</sub><sup>+</sup>, так і аніонній Bi<sub>Se</sub><sup>-</sup> підґратках з утворенням вакансій (V<sub>Se</sub><sup>0</sup>) і (V<sub>Pb</sub><sup>0</sup>) відповідно. Реакція (VII) визначає перехід свинцю із пари у міжвузля. Рівняння VII як і VI (табл. 1) відповідає за амфотерну властивість легуючої домішки вісмуту тільки із більшим зарядовим станом в аніонній підґратці. Зауважимо, що цей механізм дефектоутворення має місце при значному парціальному тиску свинцю.

Система рівнянь I-VIII (табл.1), як було показано у тій же роботі [8], пояснює результуючий донорний ефект у плівках при температурах додаткового джерела свинцю T<sub>Pb</sub> = 400-650 К. Рівняння електронейтральності в розглядуваному нами випадку буде мати вигляд:

$$n + 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^{-}] + 2 \cdot [Bi_{Se}^{2-}] = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] + [Bi_{Pb}^{+}] + [Pb_i^{+}] \quad (1)$$

Система рівнянь I-VIII (табл. 1), а також рівняння електронейтральності (1) дає можливість визначити концентрацію дефектів.

$$[V_{Pb}^0] = K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2}; \quad [V_{Se}^0] = \frac{K_{Sh}}{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2}};$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = \frac{[V_{Pb}^0] \cdot K'_b}{p^2} = \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K'_b}{p^2} = \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K'_b}{K_i^2} n^2;$$

$$[Pb_i^+] = \frac{P_{Pb} \cdot K_{Pb}}{n};$$

$$[V_{Se}^{2+}] = \frac{[V_{Se}^0] \cdot K'_a}{n^2} = \frac{[V_{Se}^0] \cdot K'_a}{n^2} = \frac{K_{Sh} \cdot K'_a}{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot n^2};$$

$$[Bi_{Se}^{-}] = \frac{N_{Bi}}{\frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4} + \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_{Bi}^* \cdot P_{Pb}^2}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n} + 1};$$

$$[Bi_{Pb}^{+}] = \frac{\frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4} \cdot N_{Bi}}{\frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4} + \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_{Bi}^* \cdot P_{Pb}^2}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n} + 1};$$

Таблиця 1

Квазіхімічні рівняння, константи рівноваги (K) утворення дефектів у плівках PbSe<Pb>:Bi

I	$\frac{1}{2} Se_2^v = Se_{Se} + V_{Pb}^0$	$K_{Se} = \frac{[V_{Pb}^0]}{P_{Se_2}^{1/2}}$
II	"0" = V <sub>Se</sub> <sup>0</sup> + V <sub>Pb</sub> <sup>0</sup>	$K_{Sh} = [V_{Se}^0] \cdot [V_{Pb}^0]$
III	"0" = e <sup>-</sup> + h <sup>+</sup>	$K_i = n \cdot p$
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	$Bi_{Pb}^+ + V_{Se}^0 + e^- = Bi_{Se}^- + V_{Pb}^0 + h^+$	$K_{Bi} = \frac{[V_{Pb}^0] \cdot [Bi_{Se}^-] \cdot p}{[V_{Se}^0] \cdot [Bi_{Pb}^+] \cdot n}$
VII	$Pb^v = Pb_i^+ + e^-$	$K_{Pb} = \frac{[Pb_i^+] \cdot n}{P_{Pb}}$
VIII	$Bi_{Pb}^+ + 2 \cdot Pb^v = Bi_{Se}^{2-} + 3 \cdot h^+$	$K_{Bi}^* = \frac{[Bi_{Se}^{2-}] \cdot p^3}{[Bi_{Pb}^+] \cdot P_{Pb}^2}$

Таблиця 2

Константи рівноваги  $K = K_0 \exp(-\Delta H / \kappa T)$  і ентальпії ( $\Delta H$ ) утворення дефектів для  $PbSe <Pb> : Bi$

№	Константа	$K_0$	$\Delta H$
I	$K_{Se} = \frac{[V_{Pb}^0]}{P_{Se_2}^{1/2}}$	$1,57 \cdot 10^{58}$	0,49
II	$K_{Sh} = [V_{Se}^0] \cdot [V_{Pb}^0]$	$6,71 \cdot 10^{39}$	2,11
III	$K_i = n \cdot p$	$1,13 \cdot 10^{40}$	0,59
IV	$K'_b = \frac{[V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2}{[V_{Pb}^0]}$	$4,5 \cdot 10^{40}$	0,28
V	$K'_a = \frac{[V_{Se}^{2+}] \cdot n^2}{[V_{Se}^0]}$	$4,5 \cdot 10^{40}$	0,28
VI	$K_{Bi} = \frac{[V_{Pb}^0] \cdot [Bi_{Se}^-] \cdot p}{[V_{Se}^0] \cdot [Bi_{Pb}^+] \cdot n}$	$8,56 \cdot 10^{85}$	9,18
VII	$K_{Pb} = \frac{[Pb_i^+] \cdot n}{P_{Pb}}$	$1,73 \cdot 10^{27*}$	-1,82*
VIII	$K_{Bi}^* = \frac{[Bi_{Se}^{2-}] \cdot p^3}{[Bi_{Pb}^+] \cdot P_{Pb}^2}$	$5,30 \cdot 10^{109*}$	5,38*

\* - величини визначені в роботі

$$[Bi_{Se}^{2-}] = \frac{\frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_{Bi}^* \cdot P_{Pb}^2}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n} \cdot N_{Bi}}{\frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4} + \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_{Bi}^* \cdot P_{Pb}^2}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n} + 1} \quad (2)$$

$$\text{Тут } N_{Bi} = [Bi_{Se}^-] + [Bi_{Pb}^+] + [Bi_{Se}^{2-}]. \quad (3)$$

Концентрацію електронів знайдемо, підставивши у рівняння електронейтральності (1) вирази для концентрації дефектів (2), (3) через константи рівноваги (табл. 2) і парціальний тиск пари селену  $P_{Se_2}$ .

Враховуючи, що холлівська концентрація  $n_H$ , що визначається на експерименті (рис. 1), рівна  $n_H = n - p$ , а також те, що згідно (III) (табл. 1)  $K_i = n \cdot p$ , одержимо вираз для її розрахунку на основі квазіхімічних рівнянь:

$$n_H = n \left[ 1 - K_i(T_H) / n \right]. \quad (4)$$

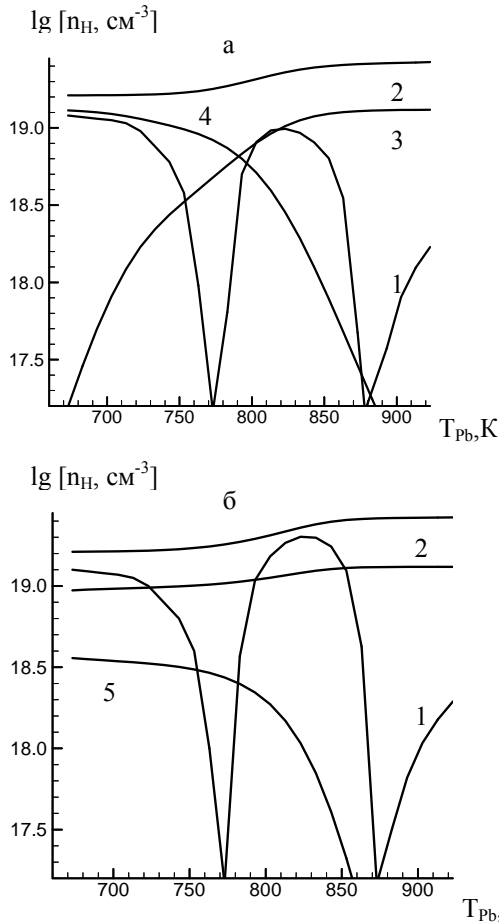
### III. Обговорення результатів дослідження

Результати розрахунків концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду згідно квазіхімічних рівнянь (2)-(4) для плівок  $PbSe <Pb> : Bi$  при різних температурах осадження від температури додаткового джерела із елементарним свинцем  $T_{Pb}$  наведено на рис. 2. Аналіз приведених розрахунків свідчить про те, що збагачення пари у зоні осадження на свинець, що ідентично підвищенню температури додаткового джерела  $T_{Pb}$ , обумовлює незначне зростання концентрації міжвузлового свинцю  $[Pb_i^+]$  (рис. 2 – криві 2), які відповідальні за донорні центри в основній матриці. При цьому зміна концентрації

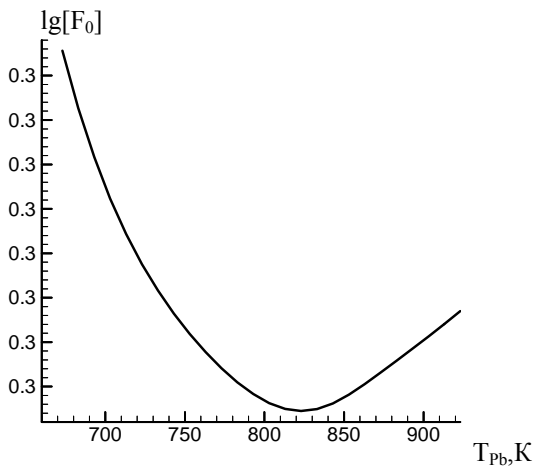
амфотерної домішки від  $T_{Pb}$  залежать від температури осадження. Так, зокрема, якщо при низьких  $T_p = 520$  К концентрація вісмуту в катіонній підґратці незначна  $[Bi_{Pb}^+] \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , то вже при  $T_p = 620$  К  $[Bi_{Pb}^+] > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  і із збільшенням парціального тиску пари свинцю спадає (рис. 2,б – крива 5). Для концентрацій однозарядного вісмуту в аніонній підґратці  $[Bi_{Se}^-]$  спостерігаються протилежні зміни: спадання при  $T_p = 520$  К і малі значення  $[Bi_{Se}^-] \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $T_p = 620$  К. Зовсім по іншому веде себе вісмут  $[Bi_{Pb}^{2-}]$  у аніонній підґратці. Так, якщо при нижчій температурі осадження має місце зростання його концентрації із збільшенням  $T_{Pb}$  (рис. 2,а-крива 3), то вже при  $T_p = 620$  К вона майже не змінюється (рис. 2,б – крива 3). Іншими словами можна припустити, що між концентраціями амфотерної домішки вісмуту в аніонній підґратці має місце взаємний перерозподіл між іонами із різним зарядовим станом: перехід  $Bi_{Se}^-$  до  $Bi_{Se}^{2-}$ . Останнє і є причиною сильної акцепторної дії вісмуту, що і обумовлює спостережуване різке зменшення концентрації електронів і конверсію провідності (рис. 1). Це, зокрема, підтверджується значеннями інтегрального (рис. 3) і парціальних (рис. 4,а – крива 3) коефіцієнтів компенсації.

Тепер відносно другого інтервалу конверсії провідності з р- на n-тип при  $T_{Pb} = 850-900$  К (рис. 1). Тут суттєву роль відіграє співвідношення між донорними дефектами, пов'язаними із міжвузловим свинцем  $[Pb_i^+]$  і акцепторним вісмутом  $[Bi_{Se}^{2-}]$ .

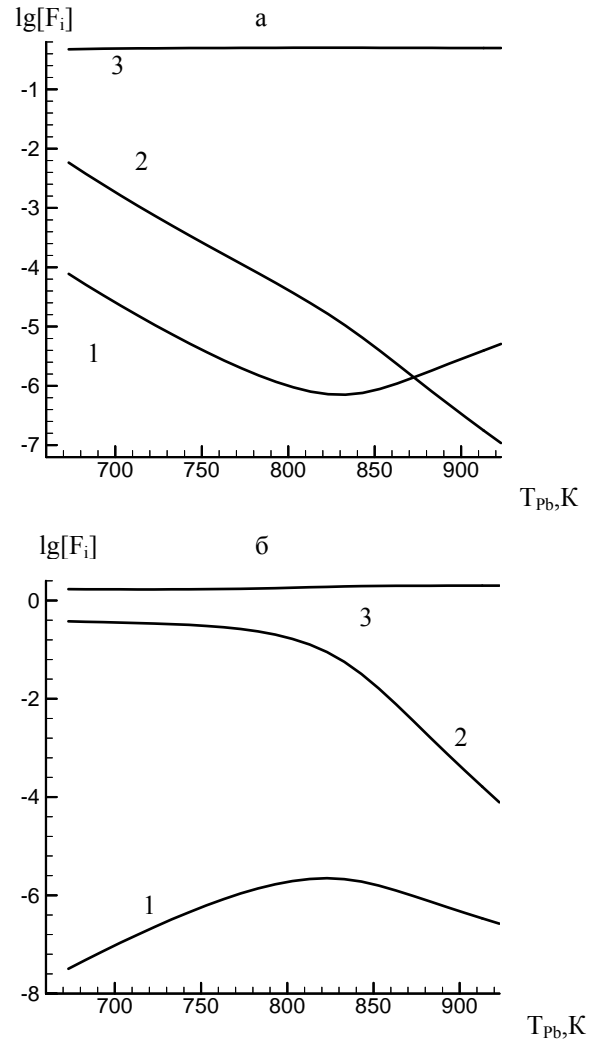
По-перше, їх концентрації за величиною значно перевищують значення всіх інших дефектів (рис. 2).



**Рис.2.** Залежність концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю ( $T_{Pb}$ ).  $n_H$  – 1,  $[Pb_i^+]$  – 2,  $[Bi_{Se}^{2-}]$  – 3,  $[Bi_{Se}^-]$  – 4,  $[Bi_{Pb}^+]$  – 5. Температура підкладок  $T_{II}$ , K:520(а),620(б).



**Рис.3.** Залежність інтегрального коефіцієнта компенсації  $F_0 = \frac{[V_{Se}^{2+}] + [Bi_{Pb}^+] + [Pb_i^+]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-] + [Bi_{Se}^{2-}]}$  у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю. Температура підкладки  $T_{II} = 620 \text{ K}$ .



**Рис.4.** Залежність парціальних коефіцієнтів

компенсації а  $(1 - \frac{[V_{Pb}^{2-}]}{[V_{Se}^{2+}] + [Bi_{Pb}^+] + [Pb_i^+]})$ ,  
 2 –  $\frac{[Bi_{Se}^-]}{[V_{Se}^{2+}] + [Bi_{Pb}^+] + [Pb_i^+]}$ , 3 –  $\frac{[Bi_{Se}^{2-}]}{[V_{Se}^{2+}] + [Bi_{Pb}^+] + [Pb_i^+]}$  і  
 б  $(1 - \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-] + [Bi_{Se}^{2-}]})$ ,  
 2 –  $\frac{[Bi_{Pb}^+]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-] + [Bi_{Se}^{2-}]}$ , 3 –  $\frac{[Pb_i^+]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-] + [Bi_{Se}^{2-}]}$   
 у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю  $T_{Pb}$ . Температура підкладки  $T_{II} = 620 \text{ K}$ .

Зауважимо, що концентрації нейтральних вакансій незначні  $[V_{Pb}^0] \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[V_{Se}^0] \approx 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Заряджені вакансії у підгратці металу і халькогену основної матриці складають  $[V_{Pb}^{2-}] = 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[V_{Se}^{2+}] = 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  відповідно.

По друге, переважання того чи іншого типу провідності конденсату буде визначатися величиною швидкості зміни концентрації цих дефектів у залежності від зростання парціального тиску пари свинцю. У нашому випадку домінують донорні центри міжвузлового свинцю. Це підтверджується розрахунками парціальних коефіцієнтів компенсації (рис. 4.б).

#### IV. Висновки

Запропоновано механізми дефектоутворення у плівках  $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Bi}$ , вирощених у вакуумі при значному насиченню пари свинцем.

Показано, що домінуючими дефектами, які визначають тип провідності акцепторний вісмут у

аніонній підгратці із ефектом диспропорціювання його зарядового стану.

Встановлено, що концентрація дефектів визначається як парціальним тиском пари свинцю, так і температурою осадження.

**Фреїк Д.М.** – доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла, директор Фізико-хімічного інституту;

**Яцура А.М.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] С.А. Немов, Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, П.А. Осипова, В.И. Прошин. Особенности электрической компенсации примеси висмута в  $\text{PbSe}$  // *Физика и техника полупроводников*, **32**(7), сс. 775-777 (1998).
- [2] С.А. Немов, П.А. Осипова. Примесь Bi в  $\text{PbSe}$  // *Физика и техника полупроводников*, **35**(6), сс. 731-733 (2001).
- [3] В.А. Заков, Т.А. Гаврикова, С.А. Немов. Амфотерное поведение висмута в пленках селенида свинца // *Физика и техника полупроводников*, **29**(2), сс. 309-315 (1995).
- [4] В.А. Заков, Т.А. Гаврикова, В.И. Ильин, С.А. Немов, П.В. Савинцев. Влияние примеси висмута на концентрацию носителей тока в эпитаксиальных слоях  $\text{PbSe}:\text{Bi}:\text{Se}$  // *Физика и техника полупроводников*, **35**(11), сс. 1311-1315 (2001).
- [5] А.М. Яцура. Амфотерна поведінка вісмуту у легованих плівках  $\text{PbSe}<\text{Se}>:\text{Bi}$  // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс. 510-514 (2003).
- [6] Д.М. Фреїк, А.М. Яцура. Дефектоутворення в чистих і легованих вісмутом плівках  $\text{PbSe}$  // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(2), сс. 286-291 (2004).
- [7] Д.М. Фреїк, А.М. Яцура. Атомні дефекти і явища самокомпенсації у легованих кристалах і плівках селеніду свинцю  $\text{PbSe}[\text{Pb}]:\text{Ti}$ ,  $\text{PbSe}[\text{Pb},\text{Se}]:\text{Bi}$  // *2-га Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*. Матеріали конференції. Чернівці: Рута. сс. 75-76 (2004)
- [8] А.М. Яцура. Дефекти у плівках  $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Bi}$  // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 520-524 (2004).

D.M. Freik, A.M. Yatsura

### Point defects on $\text{PbSe}<\text{Pb}>:\text{Bi}$ Films, Grown at the Large Partial Pressure of Lead

'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The mechanisms of doping influence of bismuth on  $\text{PbSe}$  films at the growth from vapour phase at the large lead concentration are proposed. It is shown, that the dependence of Hall concentration of current carriers from partial pressure of lead in besieging field can be explanation of amphoter bismuth properties with disproportions of their charge state on anionic sublattice.