

В.В. Прокопів (мол.)

Дефектоутворення у тонких плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: prk@tvmet.if.ua

Розроблена модель квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази методом гарячої стінки у припущенні утворення двократно йонізованих дефектів за Шоттки. Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок (p), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій їх утворення (K) і парціальний тиск пари телуру (P_{Te_2}). Встановлено залежності концентрацій вільних носіїв заряду та переважаючих точкових дефектів від технологічних факторів: температури підкладки (T_H), температури випаровування (T_D), парціального тиску пари телуру (P_{Te_2}).

Автор висловлює подяку професору Фреїку Д.М. за постановку завдання та обговорення результатів дослідження.

Ключові слова: тонкі плівки, станум телурид, точкові дефекти, квазіхімічні рівняння.

V. V. Prokopiv (Jr.)

Defect Formation in Tin Telluride Thin Films at Growing from Vapor Phase

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: prk@tvmet.if.ua

The model of quasichemical reactions for formation of own point defects in tin telluride films at growing from vapor phase by hot-wall method under assumption of double-ionizing Schottky defects. Formulas for determining the concentrations of holes (p), vacancies of tin $[V_{Sn}^{2-}]$ and tellurium $[V_{Te}^{2+}]$ through constants of quasichemical reactions of their formation K and partial vapor pressure of tellurium (P_{Te_2}). There are receive the dependences of both the free carriers concentration and prevailing defects from technological factors, as substrate temperature (T_S), control of temperature evaporation (T_E), partial vapor pressure of tellurium (P_{Te_2}).

Key words: thin films, tin telluride, point defects, quasichemical equation.

Стаття постуила до редакції 14.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Плівки сполук $A^{IV}B^{VI}$ – перспективні матеріали для детекторів і джерел інфрачервоного діапазону оптичного спектра випромінювання і термоелектричних приладів.

Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур є дефекти кристалічної будови базового матеріалу, які в свою чергу визначаються технологічними

факторами процесу вирощування. Під сучасну пору недостатньо вивчена природа атомних дефектів у тонкоплівковому матеріалі [1]. Так, зокрема, під час вивчення процесів дефектоутворення у плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ виникає необхідність в одночасному врахуванні більш широкого спектра зарядових станів власних точкових дефектів [2]. Наукова сторона питання потребує належної систематизації експериментальних результатів та їх теоретичного обґрунтування. Таким чином, проблеми, що

пов'язані з дослідженням дефектоутворення у тонких плівках станум телуриду і розробкою фізичних основ керування їх видом та концентрацією за умов вирощування, є актуальними. Їх розв'язання може відкрити нові можливості ефективного використання халькогенідів пльомбуму і стануму в мікрооптоелектроніці.

Мета роботи полягала в аналізі переважаючих дефектів у плівках SnTe, вирощених із парової фази, встановлення залежності їх концентрацій від технологічних факторів для вибору оптимальних умов технологічного процесу.

I. Вплив технологічних факторів методу гарячої стінки на електричні параметри плівок SnTe

Тонкі плівки вирощували із парової фази методом гарячої стінки на монокристалічних підкладках із BaF₂, сколотих по площині (111) [3].

При дослідженні епітаксійних плівок станум телуриду встановлено діркову провідність матеріалу для всіх температурних режимів вирощування (рис. 1). Це пов'язано із повним зміщенням на *T*-*x*-діаграмі Sn-Te ділянки гомогенності в сторону телуру. Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (рис. 1, а).

Епітаксійні плівки, що одержані за оптимальних температур осадження ($T_{II} = 570$ K) мають мінімальне значення концентрації дірок ($\sim 7 \cdot 10^{19}$ см⁻³) і характеризуються значними рухливостями носіїв заряду ($0,1$ м²В⁻¹с⁻¹ при 300 K).

Підвищення температури випаровування наважки до $T_B = 710$ - 898 K за сталої температури осадження ($T_{II} = 610$ K) призводить до збільшення концентрації дірок (рис. 1, б).

Тиск стануму за температур випаровування SnTe дуже малий ($P_{Sn} < 10^{-10}$ Па). Тому, у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не може. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який є у парі поряд із молекулами станум телуриду та їх димерами.

II. Квазіхімічний опис дефектоутворення у плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази

Припустимо, що під час вирощування плівок станум телуриду з парової фази методом гарячої стінки утворюються двократно йонізовані дефекти за Шотткі (вакансії стануму V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+}).

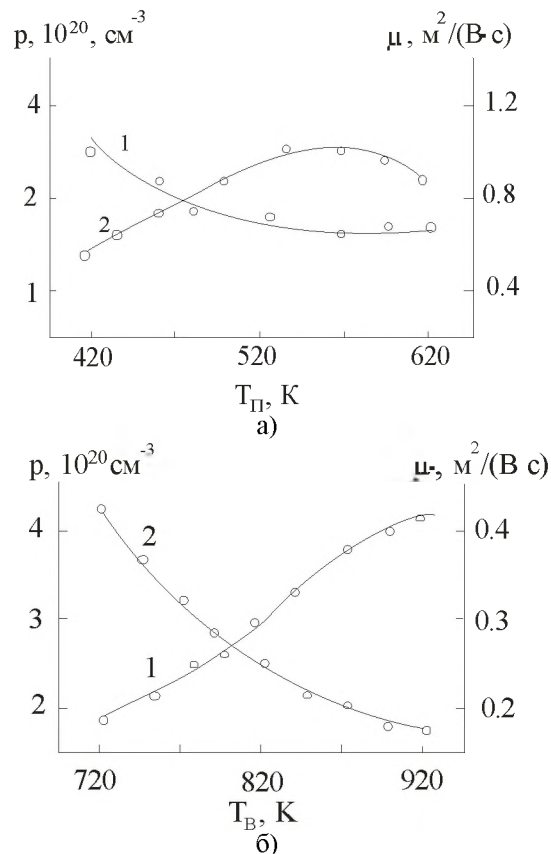


Рис. 1. Залежність концентрації дірок p (1) і рухливості μ (2) у плівках станум телуриду від: а) температури осадження T_{II} (температура випаровування $T_B = 810$ K); б) температури випаровування T_B (температура осадження $T_{II} = 610$ K) [1].

Згідно Крегеру [4], процес дефектоутворення можна описати системою квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці. Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константа рівноваги реакції, де K_0 – перед-експоненційний множник, що мало залежать від температури; ΔH – ентальпія реакції; P_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрон; h^+ – дірка; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно; "S" – тверде тіло; "V" – пара. Метод квазіхімічних реакцій був успішно застосований для опису процесів дефектоутворення у кристалах SnTe в роботах [5–7].

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за Шотткі, (II) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної V_{Sn}^0 металічної вакансії, (III)-(IV) – йонізацію утворених дефектів. Реакція (V) описує збудження власної провідності. Реакція (VI) описує сублимацію твердого станум телуриду із розкладом на компоненти. (VII) – рівняння повної електронейтральності. Слід відмітити, що реакції (I)-(V) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки T_{II} , а реакція (VI) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування T_B .

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у плівках станум телуриду вирощених з парової фази методом гарячої стінки

| № п/п | Рівняння реакції | Константа рівноваги | K^0 , (см ⁻³ , Па) | ΔH , еВ | Літе- ратура |
|-------|---|--|------------------------------------|--------------------|-----------------|
| I | "0" = $V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$ | $K_S = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$ | $1,1 \cdot 10^{48}$ | 2,38 | [8] |
| II | $\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$ | $K_{Te_2, V} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$ | $4,0 \cdot 10^{17}$ | -0,38 | [8] |
| III | $V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$ | $K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$ | $1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$ | 0,02 | [7] |
| IV | $V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$ | $K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$ | $1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$ | 0,02 | [7] |
| V | "0" = $e^- + h^+$ | $K_i = n \cdot p$ | $3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$ | 0,18 | [7] |
| VI | $SnTe^S = Sn^S + \frac{1}{2} Te_2^V$ | $K_{SnTe} = P_{Te_2}^{1/2}$ | $1,75 \cdot 10^7$ | 1,53 | [8] |
| VII | $2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$ | | | | |

Система рівнянь (I)–(VII) (табл.) дозволяє розрахувати концентрацію носіїв струму і дефектів, якщо відомі значення констант рівноваги реакцій K_a , K_b , K_i , K_S , $K_{Te_2, V}$, K_{SnTe} . Знайдемо концентрацію дірок, розв'язуючи систему рівнянь (I)–(VII). Для цього з рівнянь (I)–(VI) знайдемо вирази для вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи рівноваги і концентрацію дірок:

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe} \cdot p^{-2}; \quad (1)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1} \cdot p^2. \quad (2)$$

Підставляємо одержані вирази в рівняння електронейтральності (VII), при цьому одержимо рівняння четвертого степеня:

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (3)$$

Тут

$$A = 2K'_a K_S (K_{Te_2, V} K_i^2 K_{SnTe})^{-1};$$

$$B = 1; \quad C = K_i; \quad (4)$$

$$D = 2K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}.$$

Холлівську концентрацію дірок p_X знайдемо з виразу:

$$p_X = p - K_i / p. \quad (5)$$

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури підкладки T_{II} , температури

випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} наведено на рис. 2-5. Як видно з рис. 2-5, з підвищенням температури підкладки T_{II} за сталої температури випаровування T_B концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (рис. 2). Розрахунок концентрації дефектів показав, що у плівках $SnTe$ вакансії телуру V_{Te}^{2+} утворюються у незначних кількостях (на графіках не показано) і концентрація носіїв струму визначається в основному концентрацією вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$.

Підвищення температури випаровування T_B за сталої температури підкладки T_n призводить до зростання концентрації дірок (рис. 3). Концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ і електронів n при цьому спадає, а концентрації вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ зростає.

Зміна парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру за сталих температур підкладки T_{II} і випаровування T_B при малих значеннях тиску телуру ($P_{Te_2} < 10^{-3}$ Па) не впливає на концентрацію носіїв струму і дефектів (рис. 4 і 5). Подальше ж збільшення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} призводить до зростання концентрації дірок p та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і спадання концентрації електронів n та вакансій

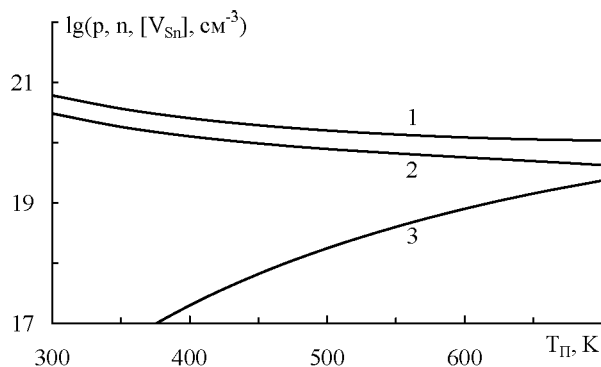


Рис. 2. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від температури підкладки T_{II} за температури випаровування $T_B = 800$ К.

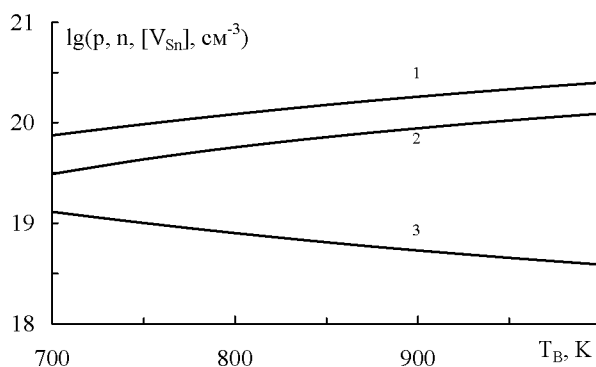


Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від температури випаровування T_B за температури підкладки $T_{II} = 600$ К.

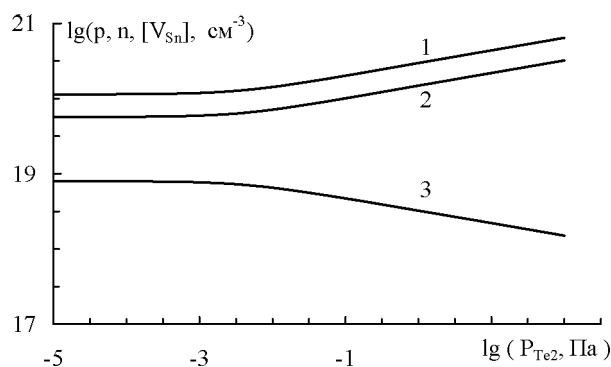


Рис. 4. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру за температури випаровування $T_B = 1000$ К і температури підкладки $T_{II} = 400$ К.

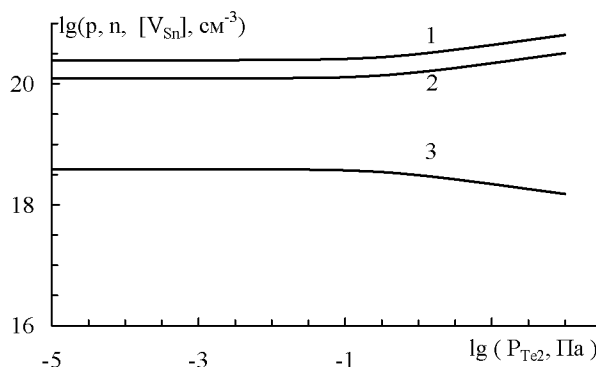


Рис. 5. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру за температури випаровування $T_B = 800$ К і температури підкладки $T_{II} = 400$ К.

телуру $[V_{Te}^{2+}]$. Причому, ділянка, де концентрації носіїв струму і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру, розширюється із збільшенням температури випаровування T_B (рис. 4 і 5). Це пояснюється тим, що при низьких тисках телуру P_{Te_2} додаткового джерела тиск телуру в системі визначається температурою випаровування T_B (рівняння VI, табл.).

Висновки

На основі моделювання процесів дефектоутворення у плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази методом гарячої стінки квазіхімічними реакціями одержано аналітичні вирази залежностей концентрації дірок (p), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ від технологічних факторів: температури підкладки (T_{II}), температури випаровування (T_B) та парціального тиску пари телуру (P_{Te_2}).

Література

1. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак та ін. – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – 164 с.
2. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том II. Тонкі плівки $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.Л. Соколов, Б.С. Дзундза, Г.Я. Гургула / За заг. ред. Дмитра Фреїка. – Івано-Франківськ: Плай ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009. – 296 с.

3. **Фреїк Д.М.** Фізика и технология полупроводниковых пленок / Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. – Львов: Вища школа, 1988. – 152 с.
4. **Крегер Ф.** Химия несовершенных кристаллов. – Москва: Мир, 1969. – 654 с.
5. **Фреїк Д.М.** Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 4. – С. 543–548.
6. **Фреїк Д.М.** Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 2. – С. 223–227.
7. **Прокопів В.В.** Квазіхімічний опис власних атомних дефектів телуриду олова / В.В. Прокопів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3. – № 2. – С. 281–284.
8. **Зломанов В.П.** Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ / В.П. Зломанов, А.М. Гаськов // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов. Новосибирск, Ч.П. – 1984, – С. 116–133.

Прокопів В.В. (мол.) – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.