

Д.М.Фреик, В.В.Прокопиев, Б.М.Рувинский, О.В.Козыч, М.В.Пыц

**Влияние условий выращивания на дефектную
подсистему в пленках теллурида свинца**

*Физико-химический институт
при Прикарпатском университете им. В. Стефаника,
Ивано-Франковск*

I. Введение

Известно [1,2], что в халькогенидах свинца изменением состава в пределах области гомогенности можно управлять электрическими свойствами: типом проводимости и концентрацией носителей тока. Однако сейчас нет единого мнения о преобладающем виде собственных дефектов в $A^{IV}B^{VI}$ и их зарядовом состоянии. Так, анализ диаграммы состояния и процессов отжига теллурида свинца, авторы [3] делают с предположения существования однократно заряженных акцепторов V_{Pb}^- . Выводы о преобладании разупорядочения в подрешетке металла с образованием однократно заряженных дефектов Pb_i^+ и V_{Pb}^- , независимо от обогащения свинцом или халькогеном, сделано в работе [4]. Существуют различные взгляды и относительно зарядового состояния междоузельного свинца [5]. Если в работе [6] его считают двукратно заряженным донором Pb_i^{2+} , то авторы [3] настаивают на Pb_i^+ . Ранее [7] делались также попытки объяснить экспериментальные результаты зависимости электрических параметров пленок PbTe от условий выращивания образованием однократно заряженных междоузельных атомов Pb_i^+ и двукратно заряженных вакансий V_{Pb}^{2-} .

В работе [8], при расчете энергетического спектра атомных дефектов, их электрическая активность объясняется с позиций двухкратно заряженных вакансий металла V_{Pb}^{2-} и халькогена V_{Te}^{2-} .

Нами впервые предложено разупорядочение металлической подрешётки теллурида свинца по механизму Френкеля с одновременным образованием как однократно, так и двухкратно заряженных дефектов: междоузельных атомов свинца Pb_i^+ , Pb_i^{2+} и вакансий свинца V_{Te}^- , V_{Te}^{2-} .

II. Методика и результаты эксперимента

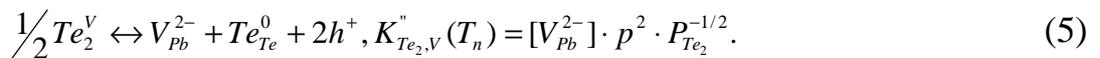
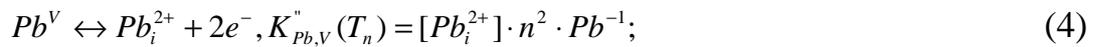
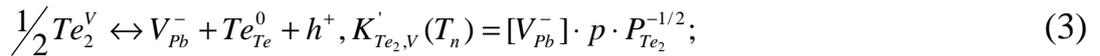
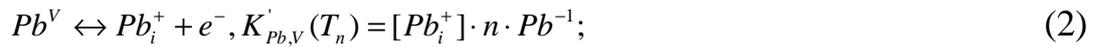
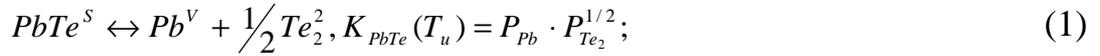
Тонкие пленки PbTe выращивали с паровой фазы методом горячей стенки [9]. Подложками служили свежие сколы (111) BaF₂. Скорость осаждения пленок составляла $\sim 3 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$, а их толщина $\sim 5 \text{ мкм}$. В качестве факторов, которые варьировались, избрано температуру подложки $T_n=400-600 \text{ K}$ и парциальное давление пара теллура в зоне осаждения $P_{Te_2} = 10^{-4} - 1 \text{ Па}$. Температура испарения навески поддерживалась в интервале $T_u=820-830 \text{ K}$, а стенок камеры $T_c=850-880 \text{ K}$.

Электрические параметры пленок измерялись потенциометрически в постоянных электрических и магнитных полях. Химический и фазовые составы пленок, а также их структурное совершенство определяли электронно-зондовым та рентгенографическим методами.

Экспериментальные зависимости концентрации носителей тока пленок PbTe от технологических факторов их выращивания представлены на рис.1-а. Анализ этих зависимостей указывает, что как и малые значения давлений пара теллура (рис.1-а), так и низкие температуры осаждения способствуют росту материала n-типа проводимости. Увеличение P_{Te_2} ведет к уменьшению концентрации электронов, конверсии проводимости с n- на p- тип и дальнейшему росту концентрации дырок (рис.1-а).

III. Кристаллохимическая модель

Равновесие «навеска - пар» и «пар - конденсат», используя методологию [10], можно описать такой системой квазихимических реакций:



Здесь уравнение (1) определяет равновесие «навеска-пар» вследствие разложения теллурида свинца в испарителе при температуре испарения T_u . Реакции (2)–(5) определяют равновесие «пар-конденсат», ответственное за образование собственных атомных дефектов при температуре осаждения (подложек) T_n .

Проявление собственной проводимости и ионизация дефектов Френкеля описывается уравнениями (6)–(8):

$$0 = e^- + h^+, K_i(T_n) = n \cdot p; \quad (6)$$

$$0 = V_{Pb}^- + Pb_i^+, K'_F(T_n) = [V_{Pb}^-][Pb_i^+]; \quad (7)$$

$$0 = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, K''_F(T_n) = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]. \quad (8)$$

Общее условие электронейтральности имеет вид:

$$p + [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}]. \quad (9)$$

На основании (1)–(9) выражение для определения концентрации носителей (n) через константы равновесия квазихимических реакций K и P_{Te_2} имеет вид:

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0. \quad (10)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
A &= 2K''_{Te_2,V} K'_F \cdot P_{Te_2}^{1/2} \cdot (K_{PbTe} K'_{Pb,V} K'_{Te_2,V} K''_{Pb,V})^{-1}, \\
B &= 1 + K_F \cdot P_{Te_2}^{1/2} \cdot (K_{PbTe} K'_{Pb,V})^{-1}, \\
C &= K_i + K_{PbTe} K'_{Pb,V} \cdot P_{Te_2}^{1/2}, \\
D &= 2K_{PbTe} K''_{Pb,V} \cdot P_{Te_2}^{-1/2}.
\end{aligned}$$

Экспериментально определяемая из эффекта Холла концентрация носителей тока равна

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (11)$$

Кроме этого можно определить и выражения для концентраций заряженных дефектов:

$$\begin{aligned}
[Pb_i^+] &= K_{PbTe} K'_{Pb,V} n^{-1} P_{Te_2}^{-1/2}, \\
[Pb_i^{2+}] &= K_{PbTe} K''_{Pb,V} n^{-2} P_{Te_2}^{-1/2}, \\
[V_{Pb}^-] &= K'_F \cdot n \cdot P_{Te_2}^{1/2} (K_{PbTe} K'_{Pb,V})^{-1}, \\
[V_{Pb}^{2-}] &= K''_{Te_2,V} K'_F \cdot n^2 \cdot P_{Te_2}^{1/2} (K_{PbTe} K'_{Pb,V} K'_{Te_2,V} K''_{Pb,V})^{-1}.
\end{aligned} \quad (12)$$

Константы K_{PbTe} в уравнении (1), а также равновесия реакций образования однозарядных дефектов в PbTe $K'_{Pb,V}$ (2), $K'_{Te_2,V}$ (3) взяты из ранее определенных данных для кристаллов (таблица) [2,3]. Константу собственной проводимости K_i в уравнении (6) находили с учетом температурных зависимостей ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ и эффективной массы плотности состояний $m(T)$ [11]:

$$\begin{aligned}
K_i(T_n) &= N_c \cdot N_v \cdot e^{-E_g/kT}. \\
N_c = N_v &= 2(mkT / 2\pi h^2)^{3/2}, \\
\begin{cases} m(T) = g_c^{2/3} K^{1/3} \cdot 0,048 \cdot m_0 \sqrt{T / 300}, \\ g_c = 4, K = m_{\parallel} / m_{\perp} = 9(T \geq 300K), \end{cases} \\
E_g(T) &= 0,217 + 4.5 \cdot 10^{-4} (T - 77)(эВ), \\
(T \geq 77K).
\end{aligned}$$

Здесь m_0 – масса свободного электрона, K – константа анизотропии K электронов зоны проводимости и легких дырок в валентной зоне.

Константу K'_F определяли с условий равновесия согласно

$$K'_F = K_{PbTe}(T_n) K'_{Pb,V}(T_n) K'_{Te_2,V}(T_n) K_i^{-1}(T_n).$$

Учитывая, что при рассматриваемых давлениях пар можно считать идеальным газом для квазиравновесного состояния «пар-конденсат», имеем

$$K_{PbTe}(T_n) = K_{PbTe} \left(\frac{T_n}{T_0} \right)^{3/2}.$$

Константы $K_{Pb,v}''(T_n)$ и $K_{Te_2,v}''(T_n)$ были определены на основании констант однократной ионизации.

IV. Обсуждение результатов

Расчетные результаты зависимости концентрации носителей тока и дефектов в пленках PbTe от технологических факторов (парциального давления пара теллура P_{Te_2} и температуры осаждения T_n) представлены на рис.1-2. Видно (рис.1), что результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

Следует отметить, что ответственными за изменение концентрации носителей тока (рис.1-2) являются однозарядные вакансии и междоузельные атомы свинца (рис.1-б и 2-б). Так, в частности, с ростом значений T_n и P_{Te_2} увеличивается концентрация вакансий свинца (рис.1-б – кривые 2) и уменьшается концентрация междоузельных атомов свинца (рис.1-б и 2-б – кривые 1). Теперь о двухкратно заряженных дефектах. Как показывают расчеты (рис.1-б и 2-б – кривые 3,4), их концентрация достаточно большая и составляет $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что на два порядка превышает концентрацию однозарядных ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Это согласовывается с предположением о тенденции преобладания более многократно заряженных дефектов, способных к ионизации различной кратности, для случая наличия мелких акцепторных и донорных уровней [13,14]. Однако, поскольку значения концентраций вакансий свинца и междоузельных атомов свинца (рис.1-б и 2-б, кривые 3,4) очень близки, они почти

полностью компенсируются и поэтому их вклад в изменение концентрации носителей тока в пленках PbTe несущественен.

Таким образом, проведенный кристаллохимический расчет равновесия собственных атомных дефектов в катионной подрешетке пленок PbTe дает хорошее совпадение с экспериментом в случае предположения о одновременном существовании одно- и двухкратно заряженных дефектов.

Работа частично финансировалась МП Украины (шифр темы «0197V013275»).

Список литературы

- [1] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е., Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
- [2] Зломанов В.П. Р-Т-х – диаграммы двухкомпонентных систем. М.: МГУ. 1980. 132 с.
- [3] Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т.15. №8. С.1476-1478.
- [4] Schenk M., Berger H., Kimakov A. // Cryst. Res. And Technol. 1988. V.23. №1. P.77-84.
- [5] Заячук Д.М., Шендеровський В.А. // Укр.фіз.журн. 1991. Т.36. №11. С.1692-1713.
- [6] Heinrich H. // Lect. Notes. 1980. V.133. P.407-426.
- [7] Фрейк Д.М., Салий Я.П., Лишинский Н.М. // Журн.физ.химии. 1997. Т.71. №12. С.2135-2137.
- [8] Parada N.J., Pratt G.W. // Phys. Rev. Lett. 1969. V.22. P.180-186.
- [9] Фрейк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Вища школа. 1988. 152 с.
- [10] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. 654 с.
- [11] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир. 1976.
- [12] Lopez-Otero A. //Appl. Phys. Lett. 1975. V.26. №8. P.470-472.
- [13] Kroger F.A. // Phys. Chem. Sol. 1965. V.26. P.1717-1721.
- [14] Винецкий В.Л., Холодарь Г.А., Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. К.: Наук.думка. 1969.

Константы равновесия квазихимических реакций

$$K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$$

Константы	K_0	$\Delta H, eV$
$K_{PbTe}, Pa^{3/2}$	$1.4 \cdot 10^{18}$	3.51
$K'_{Pb,V}, cm^{-6} Pa^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{30}$	-1.01
$K'_{Te_2,V}, cm^{-6} Pa^{-1/2}$	$1.2 \cdot 10^{38}$	0.25
$K''_{Pb,V}, cm^{-9} Pa^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{51}$	-0.87
$K''_{Te_2,V}, cm^{-9} Pa^{-1/2}$	$1.0 \cdot 10^{59}$	0.39

Подписи

к рисункам статьи Фрейка и др. “Влияние условий выращивания на дефектную подсистему в пленках теллурида свинца”.

Рис.1. Зависимости концентрации носителей тока (а) и концентрации дефектов (б) в пленках PbTe от парциального давления пара теллура ($T_{\text{п}}=633$ К, $T_{\text{и}}=833$ К). Точки – экспериментальные данные [12], сплошные линии – расчётные кривые согласно (10),(11) – (а) и (12) – (б). Обозначения: 1 - $[Pb_i^+]$, 2 - $[V_{Pb}^-]$, 3 - $[Pb_i^{2+}]$, 4 - $[V_{Pb}^{2-}]$.

Рис.2. Зависимости расчетных значений согласно (10)-(12) концентрации носителей тока (а) и концентрации дефектов (б) в пленках PbTe от температуры осаждения ($P_{Te_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ Па, $T_{\text{и}}=833$ К): 1 - $[Pb_i^+]$, 2 - $[V_{Pb}^-]$, 3 - $[Pb_i^{2+}]$, 4 - $[V_{Pb}^{2-}]$.

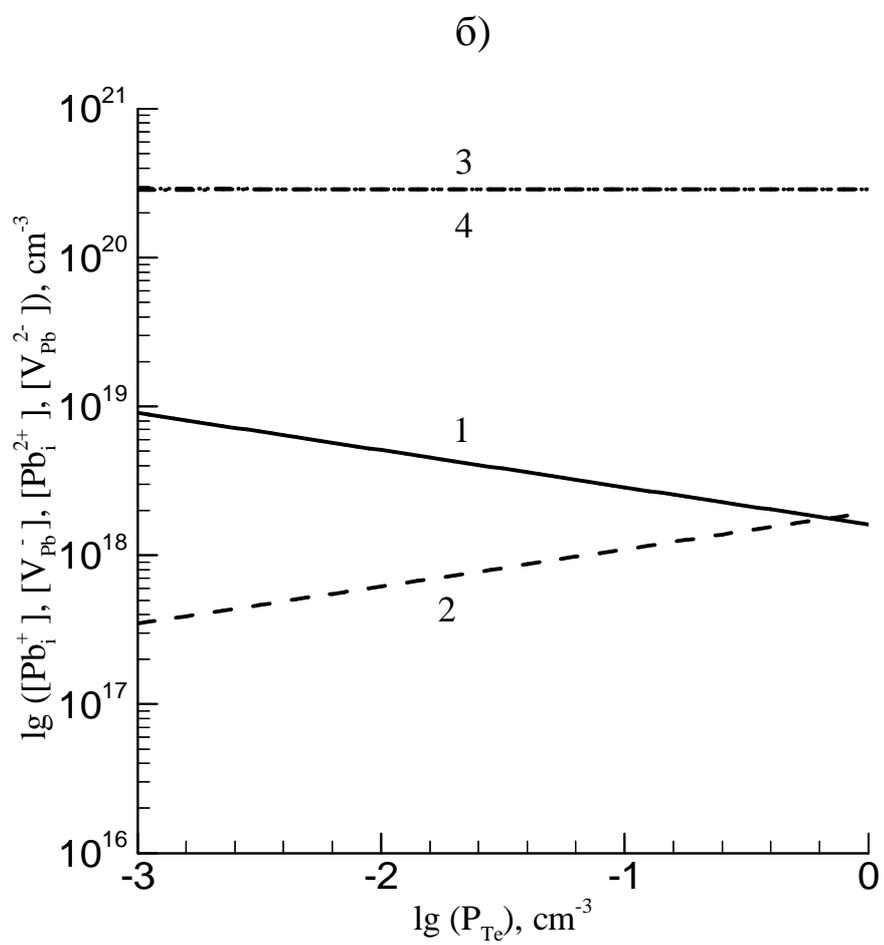
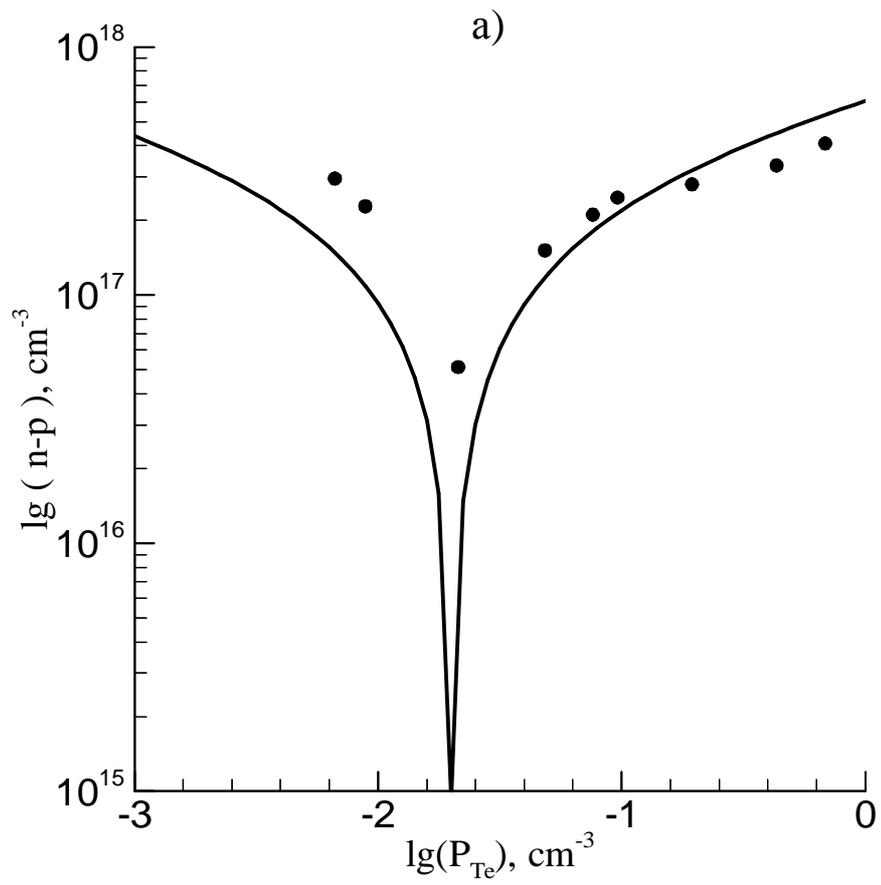


Рис.1

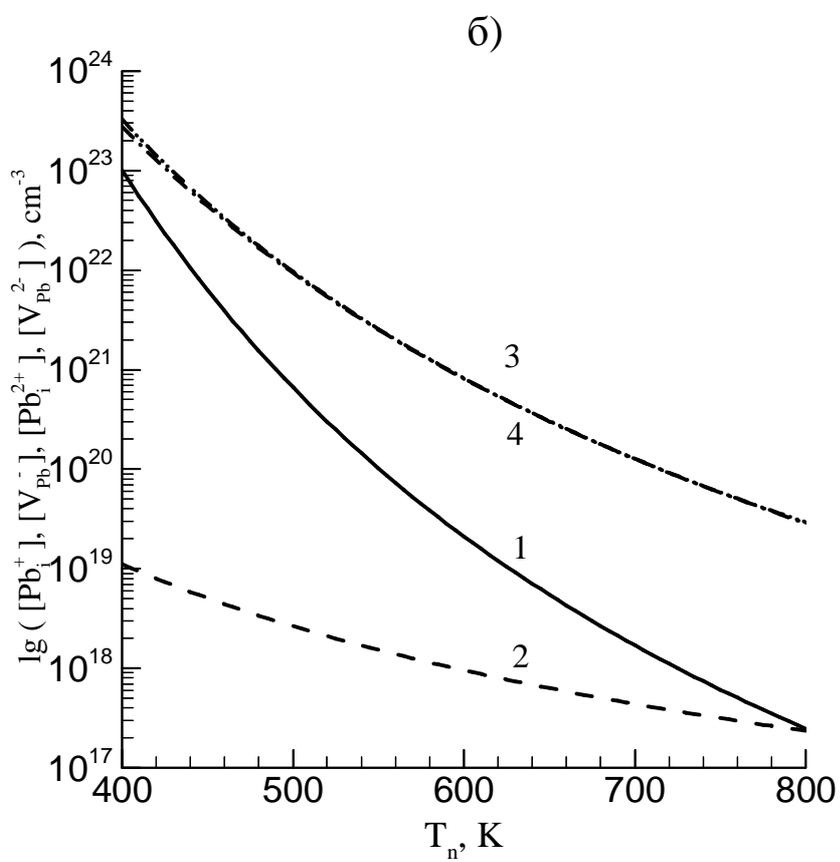
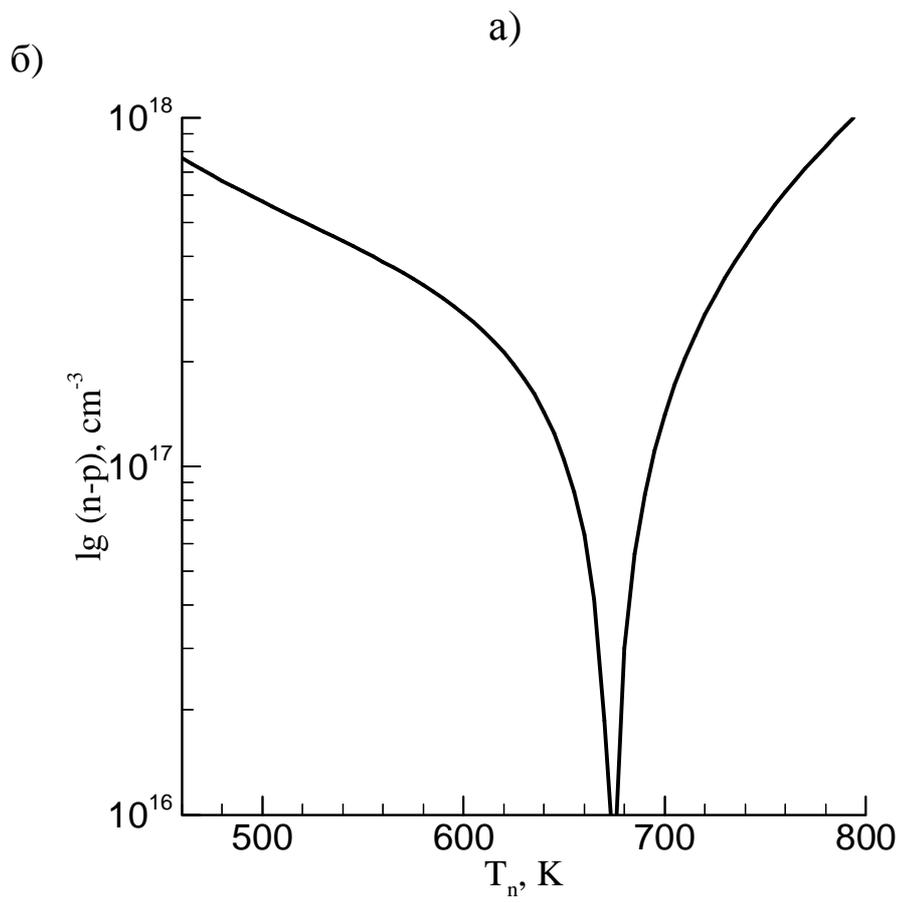


Рис.2