

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак,
М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк

КРИСТАЛОХІМІЯ І ТЕРМОДИНАМІКА АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У СПОЛУКАХ $A^{IV}B^{VI}$

За загальною редакцією
Залуженого діяча науки і техніки України
доктора хімічних наук, професора
Фреїка Дмитра Михайловича

Івано-Франківськ
2000

УДК 539.2
ББК 22.371.231
Ф 86

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак,
М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк **Кристалохімія і
термодинаміка атомних дефектів у сполуках
 $A^{IV}B^{VI}$** . – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.

У монографії приведено результати експериментальних і теоретичних досліджень впливу технологічних факторів вирощування, легування, окислення, термічного відпалу та радіаційного опромінення на процеси дефектоутворення в кристалах та тонких плівках халькогенідів свинцю і телуриду олова.

Для викладачів, наукових та інженерно-технічних працівників, що займаються питаннями фізичної хімії та хімічної термодинаміки напівпровідників і технології мікроелектронних приладів, аспірантів, магістрантів, студентів вузів

Табл. 25. Іл. 72. Бібліогр. 244 назв.

Рекомендовано до видання Вченою радою
Прикарпатського університету імені Василя Стефаника

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. Берченко М.М.

д-р фіз.-мат. наук, проф. Раренко І.М.

д-р хім. наук, проф. Лісняк С.С.

© Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів М.В. Пиц

© Видавництво “Плай”

Прикарпатський університет

ім. В. Стефаника

м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка 57,

тел. 96-4-26

ISBN 966-7365-73-8

ПЕРЕДМОВА

Особливе місце серед вузькощілинних напівпровідників займають сполуки групи $A^{IV}B^{VI}$. З однієї сторони – вони незмінні модельні об'єкти для наукових досліджень, а з другої – базові матеріали для створення електронних пристроїв. Це, зокрема, термоелектричні перетворювачі, які функціонують в інтервалі температур 300–950 К, а також фотоприймальні і випромінювальні структури інфрачервоного діапазону оптичного спектру. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання (10^3 – 10^4 см⁻¹) та статичної діелектричної проникності (декілька сотень) дають можливість використовувати ці сполуки для створення багатоелементних матриць.

Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур, є дефекти кристалічної будови базового матеріалу. Тому дослідження природи атомних дефектів і керування їх типом і концентрацією – одне з найважливіших завдань сучасного матеріалознавства.

Для опису властивостей дефектної ґратки використовуються статистичний і квантово-механічний методи, які дозволили створити правильну якісну картину поведінки простих кристалів з дефектами, пояснити роль дефектів в багатьох фізичних і хімічних явищах і в загальних рисах розвинути теорію рівноваги кристалічної ґратки. Однак з точки зору теорії і технічного використання матеріалів потрібне детальне описання багатьох особливостей і характерних відмінностей кристалів різного типу. Без втрати загальності (але набагато простіше) ті ж результати одержуються термодинамічним методом “квазіхімічних реакцій”, що був запропонований Шотткі і Вагнером та удосконалений Ф. Крегером, А.В. Новоселовою, В.П. Зломановим і ін..

Модель кристалічної фази як сукупності атомів, що займають нормальні положення в ґратці і дефектів в їх розміщенні відрізняється наглядністю і виявляється корисною при аналізі властивостей твердих фаз. Розглядаючи дефекти як хімічні частинки, можна пояснити нестехіометрію, зміну складу і властивостей матеріалів при їх термічній чи радіаційній обробці, очистці, легуванні, природу безвипромінювальної рекомбінації, зміну концентрації і часу життя носіїв струму, окислення та ін.

Метою даної монографії є систематизувати і узагальнити відомості про атомні дефекти у сполуках $A^{IV}B^{VI}$, одержані за допомогою кристалохімічних досліджень.

Розділи I і II написані професором Фреїком Д.М., розділи III і IV

канд. фіз.-мат. наук Прокопівим В.В., розділ V професором Фреїком Д.М. і канд. фіз.-мат. наук Прокопівим В.В., розділи VI і VII професором Фреїком Д.М. і Пицом М.В. Загальна редакція здійснена професором Фреїком Д.М.

Автори вдячні канд. фіз.-мат. наук Салію Я.П. і канд. фіз.-мат. наук Ліщинському І. М., які брали участь в розробці деяких питань, розглянутих в монографії. Велику вдячність автори виражають професорам Зломанову В.П. і Заячуку Д.М. за підтримку і корисні поради, а також рецензентам професорам Берченку М.М., Раренку І.М., Лісняку С.С. за цінні зауваження.

І. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ ОЛОВА І СВИНЦЮ

1.1. Система Sn-Te

T-x-проекція діаграми стану системи вивчалася методами термічного, мікроструктурного аналізів, а також методом вимірювання електропровідності, термоелектрорушійної сили і магнітної сприйнятності [2]. В системі знайдено одну сполуку – монотелурид олова, що плавиться конгурентно при 1063 К (рис. 1.1). Телурид олова утворює з телуrom евтектику при 85% атомного вмісту телуру з температурою плавлення 678 К. Зі сторони олова знайдена вироджена евтектика. Розчинність телуру в олові при 503 К складає близько 0,11% атомного вмісту телуру.

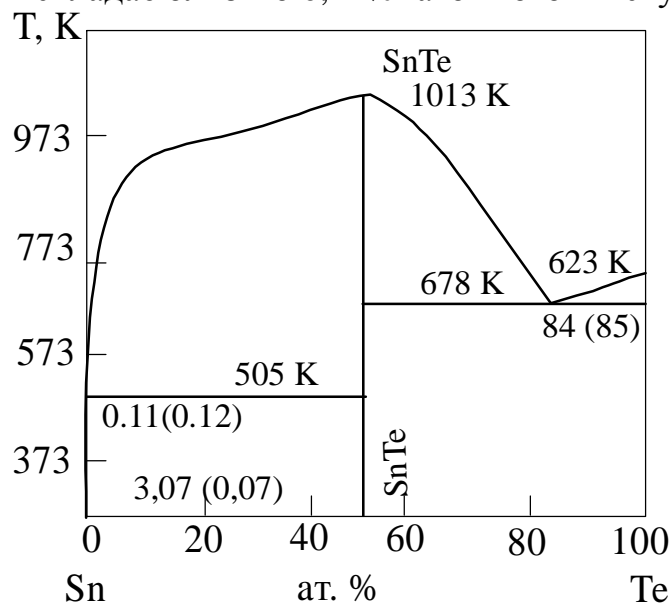


Рис. 1.1. Фазова діаграма системи Sn-Te [2].

Досліджуючи область гомогенності телуриду олова методами мікроструктурного рентгенівського аналізу, а також методом вимірювання мікротвердості було встановлено, що область гомогенності телуриду олова лежить цілком на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу і має максимальну протяжність від $50,1 \pm 0,1$ до $50,9 \pm 0,1$ % атомного вмісту телуру при 673 К. Максимум на кривій ліквідусу був встановлений прецезійним термічним аналізом і не співпадає із стехіометричним складом, а відповідає складу 50,4% атомного вмісту телуру і температурі $1079,05 \pm 0,3$ К [3].

Границі області гомогенності були визначені в інтервалі температур 823-1060 К методом розробленим в роботі [3].

Маленькі монокристали телуриду олова довільного початкового складу відпалювались в запаяній кварцовій ампулі з порошком злитків,

збагачених оловом або телуrom, які знаходилися при температурі відпалу в твердо-рідкому стані. Контакт між монокристалом і злитком здійснювався через газову фазу. Так як три фази – тверда, рідка і газоподібна – знаходяться в рівновазі при температурі відпалу, система має тільки одну ступінь вільності, і рівноважний склад кожної фази фіксується регулюванням температури. В процесі відпалу склад монокристалів змінювався за рахунок дифузії в твердому стані до тих пір, поки монокристали не насичувалися при досягненні рівноваги оловом або телуrom, у залежності від того, де знаходився середній склад конденсованих фаз – зі сторони олова чи телуру. Час, необхідний для досягнення рівноваги, залежить від швидкості дифузії, яка експоненціально зменшується із зменшенням температури. При досягненні рівноваги ампула загартовувалась з якнайбільш можливою швидкістю, щоб зберегти склад, який відповідає солідусу при температурі відпалу. Вимірювався ефект Холла загартованих зразків і визначалась розрахована згідно формули $\rho = 1/R_{\text{Хе}}$ (з Холл-фактором, що дорівнював одиниці) концентрація носіїв. Далше склади, що відповідають границям області гомогенності, визначались, виходячи з калібровочної залежності концентрації носіїв струму від складу. Калібровочна залежність була встановлена шляхом відпалу при 1023 К монокристалічних зразків з порошками полікристалічних злитків відомих складів, що лежать в межах області гомогенності.

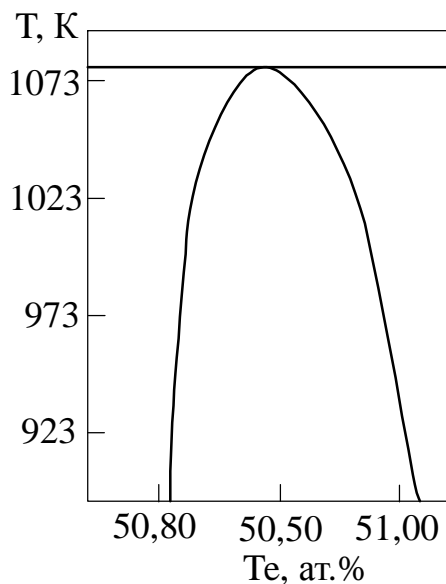


Рис. 1.2. T-x-проекція системи Sn-Te поблизу сполуки SnTe [4].

Максимальна протяжність області гомогенності спостерігалась при 873 К, де границі відповідали складам від 50,1 до 51,1% атомного вмісту телуру. На рис. 1.2 подана T-x-проекція діаграми стану системи Sn-Te з

приблизно 50% атомного вмісту Te [4]. Область гомогенності телуриду олова визначалась, також шляхом дослідження залежності сталої ґратки від складу поблизу стехіометричного співвідношення компонентів [5].

Результати знаходяться в добрій відповідності з даними робіт [3-4].

P-T-проекція діаграми стану системи Sn-Te приблизно 50% атомного вмісту Te була побудована в роботі [6] (рис. 1.3). Парціальний тиск пари SnTe^V і Te_2^V в рівновазі з твердим телуридом олова вимірювались в функції від температури і складу твердої фази методом оптичної густини. При 1079 К, максимальній точці плавлення SnTe^S тиск дорівнював 115 і 40 Па відповідно. В інтервалі температур 1000-1079 К парціальний тиск

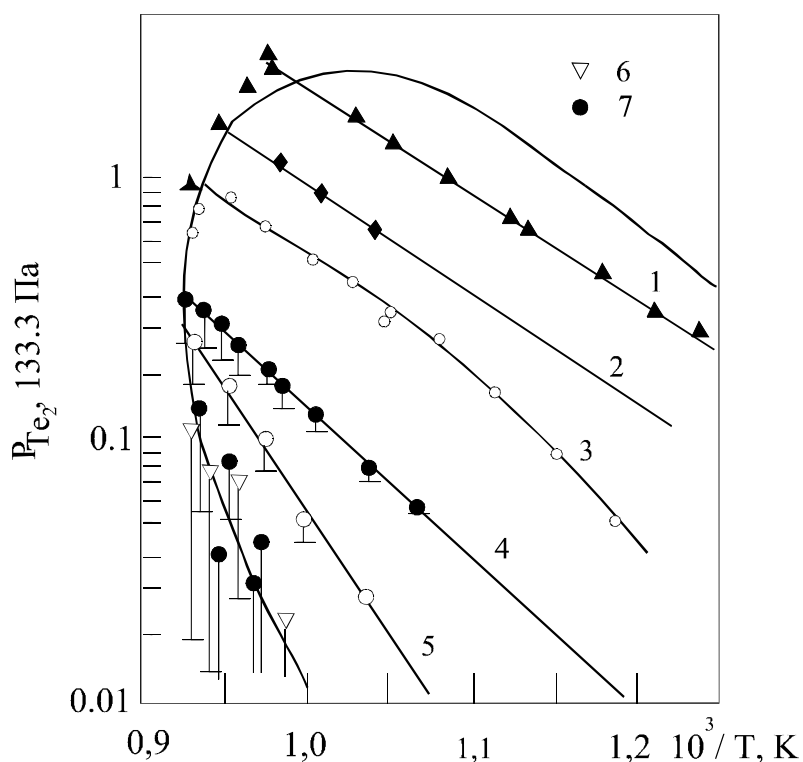


Рис. 1.3. P-T-проекція системи Sn-Te поблизу сполуки SnTe [6].

Вертикальні лінії – похибка експерименту. 1 – 50,8 ат.% Te; 2 – 50,7; 3 – 50,6; 4 – 50,5; 5 – 50,4; 6 – 50,3; 7 – 50,2.

SnTe^V не залежить від складу твердої фази SnTe^S . Парціальний тиск пари телуру було визначено для семи зразків різного складу в межах області гомогенності (рис. 1.3). Максимальний парціальний тиск Te_2^V , який може бути досягнений в рівновазі з твердим телуридом олова складає 320 Па і спостерігається між 962-990 К для телуриду олова насиченого телуром. Це значення у 100 разів перевищує парціальний тиск P_{Te_2} , в рівновазі з телуридом олова, насиченого оловом, в тій самій області температур. Всередині петлі трифазової діаграми подані температурні

залежності парціального тиску молекул Te_2^V в рівновазі зі сплавами, склади яких лежать в межах області гомогенності. Впродовж кривої трифазової рівноваги значення зменшувалось із збільшенням температури для зразків, які багатші телуrom, ніж склад, що відповідає максимуму на кривій ліквідусу, і, навпаки, значення зростають із збільшенням температури у випадку зразків, які містять більше олова. Як видно із рис. 1.3, для зразків із вмістом 50,60; 50,70; 50,80% атомного вмісту телуру парціальний тиск зменшується вздовж лінії трифазової рівноваги із збільшенням температури. Температури солідусу можуть бути визначені для цих сплавів як точки, при яких значення починають зменшуватись із збільшенням температури. Для складів із вмістом телуру 50,2% і 50,3% парціальний тиск зростає із збільшенням температури вздовж лінії трифазової рівноваги. Ці результати співпадають із висновком, зробленим на основі термічного аналізу, що максимум точки плавлення лежить поблизу складу 50,4% атомного вмісту телуру. Проекція P-T, представлена на рис. 1.3 є прикладом діаграми P-T для випадку, коли область гомогенності лежить на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу.

Таблиця 1.1

Коефіцієнти рівняння $\lg(P, \text{Па}) = -A \pm \Delta A / T + B \pm \Delta B$
рівноваги $S_{\text{SnTe}+V}$ [7].

№	Фаза	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$
1	SnTe	11210 ± 260	$12,68 \pm 0,15$
2	Te_2	15450 ± 480	$14,49 \pm 0,50$
3	SnTe_2	152250 ± 580	$14,23 \pm 0,80$
4	Sn_2Te_2	11700 ± 860	$10,52 \pm 0,90$
5	Sn_3Te_3	7940 ± 1630	$4,74 \pm 1,00$
6	$P_{\text{заг}}$	11250 ± 165	$12,73 \pm 0,17$

Телурид олова сублимує інконгруентно. Так як пара складається в основному із молекул SnTe і кількість олова, що виділяється при сублимації невелика (менше 0,3 % по масі при сублимації 95% зразка), то сублимацію можна розглядати як квазіконгруентну. Температурну

Таблиця 1.2

$$\text{Константа рівноваги } \lg[K, (\text{Па})] = - A \pm \Delta A / T + B \pm \Delta B$$

в системі олово-телур.

Реакція	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	ΔH_{298}° , кДж/моль	Літе- ратура
$\text{SnTe}^{\text{S}} = \text{SnTe}^{\text{V}}$	11211±258	12,68±0,15	53,6±0,4	[8]
$\text{Sn}_2\text{Te}_2^{\text{V}} = 2\text{SnTe}^{\text{V}}$	10015±347	14,14±0,36	46,9±1,4	[9]
$\text{SnTe}_2^{\text{V}} = \text{SnTe}^{\text{V}} + 1/2\text{Te}_2^{\text{V}}$	3694±216	8,22±0,12	17,6±0,1	[9]
$\text{SnTe}^{\text{S}} = \text{SnTe}^{\text{S}} + 1/2\text{Te}_2^{\text{V}}$	7724±239	9,75±0,25	34,3±0,1	[9]
$\text{SnTe}^{\text{S}} = 1/2\text{Sn}^{\text{S}} + 1/2\text{SnTe}_2^{\text{V}}$	7626,7±292	9,62±0,82	34,8±0,3	[7]

залежність парціальних тисків і констант рівноваг реакцій, що описують сублімацію, представлено в таблицях 1.1 і 1.2.

1.2. Система Pb-S

T-x-проеція діаграми стану системи показана на рис. 1.4. В системі знайдено одну сполуку – моносольфід свинцю PbS, що плавиться конгруентно при 1386 К [10]. Ліквідус в області складів 50-100% атомного вмісту сірки не був раніше визначений у зв'язку з високою пружністю пари сірки [2]. На рис. 1.4 ця частина діаграми побудована за даним роботи [11], де проводився диференціальний термічний аналіз під тиском $5 \cdot 10^6$ Па. Була знайдена область розслоювання з протяжністю від 70,5 до 99,1 % атомного вмісту сірки при монотектичній температурі 1072 К. У присутності сульфиду свинцю сірка плавиться при 387 ± 1 К, що співпадає з температурою плавлення чистої сірки в межах похибки експерименту. Перетворення орторомбічної модифікації проходило при 374 ± 2 К. Ліквідус для області складів 0-50% атомного вмісту сірки побудований за даними робіт [10, 12, 13], які знаходяться в добрій відповідності. Крива ліквідусу побудована за даними термічного аналізу [10], при екстраполяції добре сходиться з кривою ліквідусу, що знайдена з даних хімічного аналізу за розчинністю сірки в рідкому свинцю для сплавів з вмістом сірки 10% [13]. Для області менше 1% атомного вмісту сірки, її розчинність в рідкому свинцю відмічається при таких температурах і складах: 923 К і 0,59% атомного вмісту сірки, 873 К і 0,33; 833 К і 0,16; 773 К і 0,08; 723 К і 0,03% атомного вмісту сірки [13]. Так як між 20 і 40% атомного вмісту сірки точки кривої ліквідусу лежать майже на горизонтальній лінії, в ряді робіт не виключалась можливість існування області розслоювання в рідкому

стані для цього інтервалу складів [2]. Склад евтектики зі сторони свинцю лежить при 0,0017% атомного вмісту сірки і одержаний екстраполяцією лінії ліквідусу [13]. Температура плавлення евтектики практично співпадає з температурою плавлення чистого свинцю.

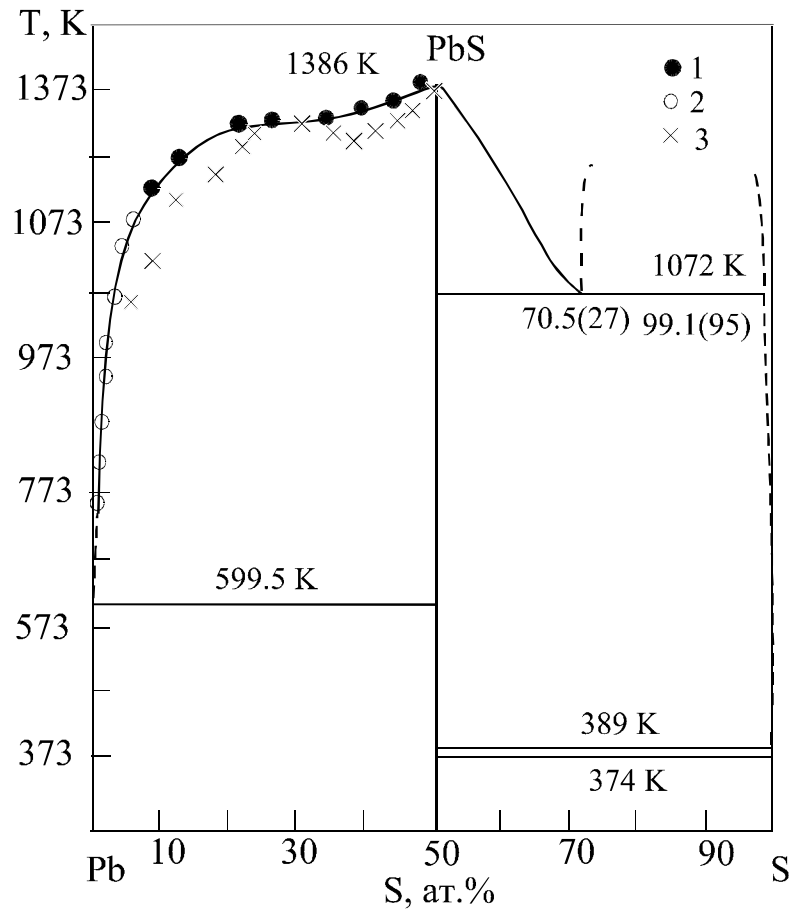


Рис. 1.4. Фазова діаграма системи Pb-S: 1 – [10]; 2 – [13]; 3 – [12].

T-x-проекція P-T-x діаграми поблизу 50% атомного вмісту сірки досліджувалась в роботі [14]. Монокристалічні зразки сульфїду свинцю відпалювались при заданому тиску сірки протягом часу, достатнього для приведення системи в рівновагу. Відпал проводився в двотемпературній печі, і необхідний тиск пари сірки підтримувався або регулюванням температури в резервуарі з сіркою, або застосуванням суміші водню з сірководнем. В останньому випадку тиск пари сірки розраховувався за ступенем дисоціації сірководню. Потім зразок загартовувався водою, визначалась концентрація носіїв і склад зразка. Зразок досліджувався на ознаки плавлення. Подібні досліді повторювали через кожні 5-10 K при постійному тиску пари сірки до того часу, поки зразок не починав плавитись.

Будувалась залежність складу твердої фази від температури відпалу,

і шляхом екстраполяції до точки плавлення визначався склад, що відповідає солідусу. Повторення подібних вимірювань для різних значень тиску пари сірки дає повну лінію солідусу.

Лінія ліквідусу визначалась аналогічним способом. Зразки відпалювалися при температурі вище точки плавлення, і склад їх визначався шляхом хімічного аналізу. Екстраполяція до температури плавлення давала склад рідкої фази в точці плавлення, що відповідає даному тиску пари сірки. Таким методом визначається лінія ліквідусу тільки для свинцю, так як зі сторони сірки тиск пари сірки великий, і розплав втрачає її при кристалізації. Тому склад, знайдений з аналізу охолодженого зразка, помітно відрізняється від складу конденсованої фази при високих температурах. Лінія ліквідусу в цій області визначається класичним методом термічного аналізу в контейнерах з малим вільним об'ємом.

В роботах [15, 16] лінія солідусу зі сторони свинцю визначалась методом, що використовує явище мікроосадження і розчинення надстехіометричного свинцю, зв'язаного з ретроградною розчинністю свинцю в сульфіді свинцю. Монокристали сульфїду свинцю були одержані методом Брїджмена з розплаву стехіометричного складу. Так як кристали охолоджувались до кімнатної температури дуже повільно, частина надстехіометричного свинцю осїдала в середині кристалу у вигляді дисперсної другої фази, яка була електрнчно нейтральною. Процес осадження оборотній, і, коли кристали знову піддали відпалу в вакуумі або в атмосфері інертного газу, розчинність свинцю збільшувалась з ростом температури. Швидкість розчинення залежала від температури відпалу. При досягненні рівноваги кількість надстехіометричного свинцю, який залишається в ґратці, визначається кривою солідусу і температурою відпалу, а надлишок свинцю присутній в кристалі у вигляді мікроосаду. Зразки потім загартувувались до кімнатної температури із швидкістю, яка була достатньою, щоб попередити осадження в процесі загартування. Виміряна концентрація носіїв відповідала складу, що відповідає солідусу при температурі відпалу. Метод обмежений температурами, при яких, по-перше, концентрація надлишкового свинцю у вихідних монокристалах переважає розчинність; по-друге, швидкість розчинення і осадження достатньо велика для того, щоб рівновага була досягнута за час відпалу; по-третє, швидкість осадження атомів свинцю недостатньо висока для загартування після відпалу. В роботі [16] було показано, що задовільні результати одержуються в інтервалі температур 623-1123 К.

Метод мікроосадження і розчинення, що використовується для визначення лінії солідусу у випадку ретроградної розчинності, має ту суттєву перевагу, що час, необхідний для досягнення рівноваги, значно

менший, ніж у випадку встановлення рівноваги із зовнішнім газовим середовищем. Для прикладу можна привести наступні дані: в роботі [16], де використовувався метод мікроосаджень, для досягнення рівноваги був потрібен відпал протягом 0,5 і 2 год. при 773 і 973 К відповідно. Якщо відпал проводився в парі сірки [16], час, потрібний для досягнення рівноваги з зовнішнім газовим середовищем, складав 7 і 60 год. при 100 і 800 К відповідно. Область гомогенності сульфїду свинцю визначалась також методом Бребрика, описаним раніше для телуриду олова. Монокристалічні зразки сульфїду свинцю урівноважувалися через газову фазу з двофазними сплавами, які знаходились при температурі відпалу в твердо-рідкому стані [17]. Результати всіх досліджень подані на рис. 1.5.

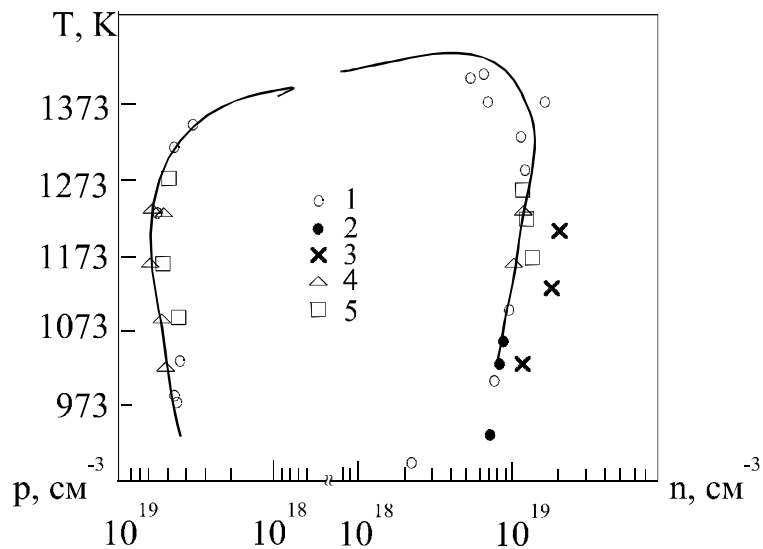


Рис. 1.5. *T-x*- проекція системи *Pb-S* поблизу сполуки *PbS*
 1 – [14]; 2 – [15]; 3 – [16]; 4 – [17]; 5 – [17].

Склад, що відповідає максимуму на кривій ліквідусу, містить надлишок свинцю в кількості $3 \cdot 10^{-4}$ ат./моль. Сульфід свинцю має вузьку область гомогенності, розчинність надстехіометричного свинцю і сірки в сульфїді свинцю складають близько $3 \cdot 10^{-4}$ ат/моль (973 К).

P-T-проекція діаграми стану системи *Pb-S* подана на рис. 1.6. Лінія трифазової рівноваги обмежує область стійкості твердого сульфїду свинцю. При температурах нижче 1023 К і високих тисках пари сірки трифазова лінія практично співпадає з лінією тиску насиченої пари чистої сірки. З боку сірки трифазова лінія досягає максимуму тиску пари сірки – $1,32 \cdot 10^5$ Па – при 1070 К. При низьких температурах і низьких тисках лінія трифазової рівноваги відповідає тиску пари сірки, який може бути одержаний із тиску пари чистого свинцю за допомогою співвідношення

$$K_{PbS} = P_{Pb} (P_{S_2})^{1/2}. \quad (1.1)$$

K_{PbS} є константою рівноваги наступної реакції:



Парціальні тиски пари сірки, що відповідають стехіометричному складу, показані суцільною лінією FG, яка ділить область всередині трифазової петлі на область n-типу (багату свинцем) і p-типу (багату сіркою).

Тиск пари P_{PbS} над сульфідом свинцю, що сублімується конгруентно описується рівнянням [9]

$$\lg(P_{PbS}, \text{Па}) = -11597/T + 12.572, \quad (1.3)$$

а парціальні тиски P_{Pb} і P_{S_2} , що відповідають конгруентній сублімації, рівняннями [19]

$$\begin{aligned} \lg(P_{Pb_{\min}}, \text{Па}) &= -12422/T + 11.62, \\ \lg(P_{S_2_{\min}}, \text{Па}) &= -12422/T + 11.32. \end{aligned} \quad (1.4)$$

На рис. 1.6 показані склади рівного відхилення від стехіометрії в сторону надлишку свинцю і надлишку сірки. Із збільшенням температури лінії однакової концентрації носіїв наближаються до стехіометричної лінії і для достатньо низьких концентрацій носіїв зливаються з нею. Лінія стехіометричного складу перетинає петлю трифазової рівноваги при 1350 К. Ця температура нижче максимальної температури плавлення, яка дорівнює 1400 К [14] і відповідає складу, що містить надлишок свинцю в твердій фазі близько $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Лінія MN на рис. 1.6 відноситься до парціальних тисків сірки P_{S_2} в рівновазі із зразками, що сублімуються конгруентно. Вона визначається із виразу

$$P_{S_2} = (K_{PbS}/2)^{2/3}, \quad (1.7)$$

який виводиться із умови, що характеризує пару стехіометричного складу, $P_{S_2} = 1/2 P_{Pb}$ і із константи рівноваги реакції (1.2) $K_{PbS} = P_{Pb} (P_{S_2})^{1/2}$. Склад, що сублімується конгруентно, містить надлишок свинцю відносно стехіометричного складу близько $3 \cdot 10^{-4}$ ат/моль при 1173 К і лежить на стороні n-типу. Складу, що випаровується конгруентно, відповідає мінімум на кривій залежності від загального тиску, який складається з парціальних тисків пари сірки і пари свинцю ($P = P_{S_2} + P_{Pb}$).

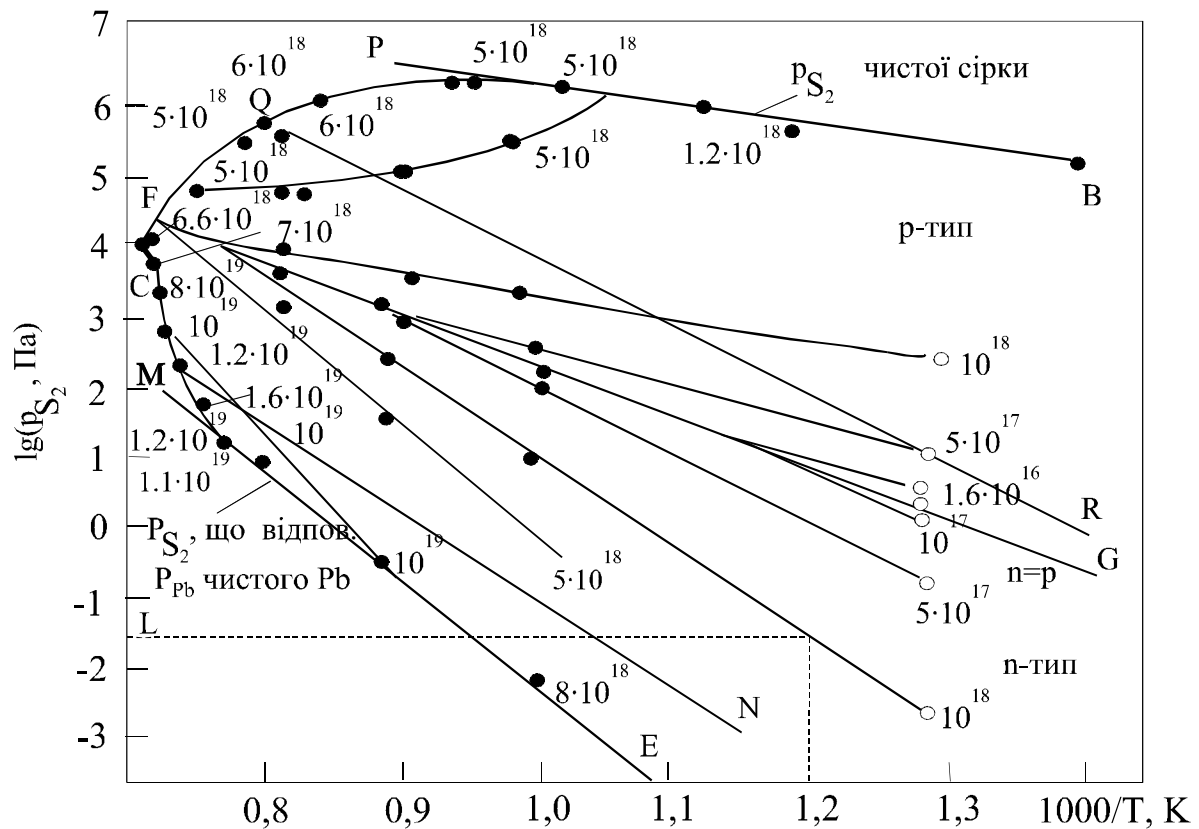


Рис. 1.6. P-T- проекція системи Pb-S [18]

Pb – температурна залежність тиску чистої сірки в припущенні існування тільки молекул S_2 ; DE – P_{S_2} , що відповідає P чистого свинцю, розрахована за рівнянням (1.1); QR – температурна залежність тиску пари молекул PbS ; FG – температурна залежність P_{S_2} для твердої фази стехіометричного складу; MN – лінія P_{min} , парціальний тиск P_{S_2} в рівновазі із зразками, що сублімуються конгруентно; C – максимальна точка плавлення PbS ; BAFCD – P_{S_2} , що відповідає лінії трифазової рівноваги.

1.3. Система Pb-Se

В системі знайдено одну сполуку $PbSe$, що плавиться конгруентно при температурі $1360,7 \pm 0,5$ К [2, 20, 21]. Максимум на кривій ліквідусу не співпадає з стехіометричним складом і знаходиться при 50,005% атомного вмісту Se [22]. В системі $PbSe$ в інтервалі складів 76-98,8% атомного вмісту Se знайдено область розслоювання в рідкому стані. Монотектична реакція протікає при 951,3 К [20]. На думку авторів роботи [23], є друга область розслоювання між 7,5 і 20,5%, що, однак, не було підтверджено в подальших дослідженнях [20]. Лінія ліквідусу для сплавів з невеликим вмістом селену в області температур 663-983 К була одержана шляхом

визначення розчинності селену в рідкому свинці методом хімічного аналізу [32]; 983 К – 2,31% атомного вмісту селену; 948 К – 1,59; 883 К – 0,55; 833 К – 0,323; 773 К – 0,160; 738 К – 0,084; 663 К – 0,026. Екстраполяцією лінії ліквідусу був знайдений склад евтектики поблизу свинцю – 0,013% атомного вмісту селену. Розчинність селену в свинці у твердому стані складала близько 0,004% атомного вмісту селену при 573 К [2]. Зі сторони селену існує вироджена евтектика з температурою плавлення 493 К.

Область гомогенності селеніду свинцю вивчалась методом Бребрика в роботах [17, 24, 25]. Результати показані на рис. 1.7 і знаходяться у добрій відповідності. Область гомогенності селеніду свинцю досягає максимальної протяжності до 49,967% атомного вмісту селену в сторону надлишкового вмісту свинцю при 1223 К і 50,029% атомного вмісту селену в сторону надлишку селену при 1073 К [24]. В області надлишку селену спостерігалось явище мікроосаджень надстехіометричних атомів селену в середині кристалу в зв'язку з ретроградною розчинністю селену в селеніді свинцю. Область гомогенності селеніду свинцю визначалась в роботах [26, 30], де проводився відпал монокристалів PbSe при різних парціальних тисках селену. В роботі [30] область гомогенності селеніду свинцю визначалась з парціальних тисків селену і констант рівноваги квазіхімічних реакцій, які дають характеристику явищу розвпорядкування в селеніді свинцю.

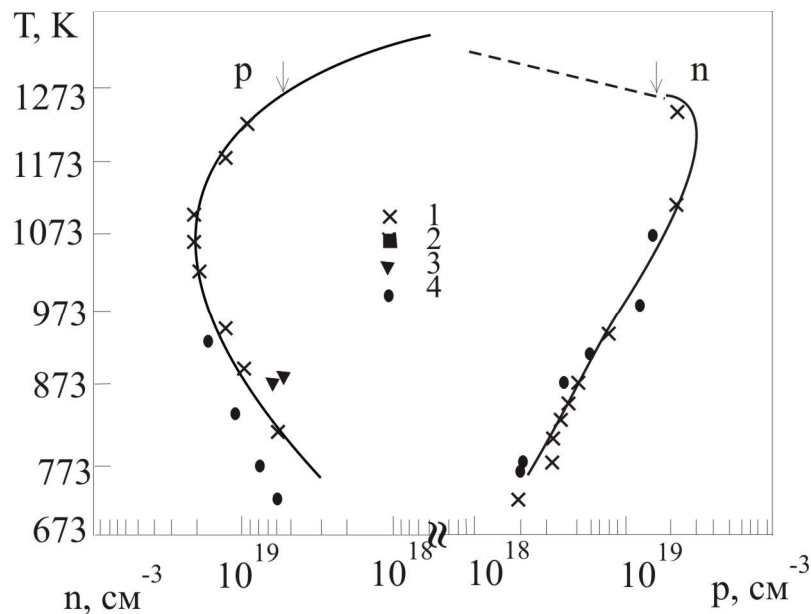


Рис. 1.7 T-x-проекція системи Pb-Se в області сполуки PbSe [24]:
1 - [24]; 2 – [25]; 3 – [25]; 4 – [26].

При температурах вищих за 870 К область гомогенності селеніду свинцю має більшу протяжність порівняно з визначеною методом Бребрика. Область гомогенності селеніду свинцю, за даними [30] пролягає близько 1170 К від 49,96 до 50,08% атомного вмісту селену. Автори пояснюють це розходження тим, що використовуваний ними метод не має того впливу, який виявляє неефективність загартування надстехіометричного селену при високих температурах.

На P-T-проекції P-T-x-діаграми системи Pb-Se (рис. 1.8) подані лінії однакового відхилення від стехіометрії (ізоконцентрати) в залежності від парціального тиску і температури [26, 29]. Лінія BACDE є лінією трифазової рівноваги. Лінія MN дає парціальні тиски пари селену, що відповідають загальному мінімальному тиску. Результати робіт [26, 27, 29] знаходяться в добрій відповідності для селеніду свинцю, який містить надлишок селену (p-область на рис. 1.8). Для селеніду свинцю, який містить надлишок свинцю (n-область) спостерігалось значне розходження. В роботі [29] вибір компонента, що фіксує склад пари, визначався з умови: парціальний тиск компонента, в парі якого проводиться відпал, повинен

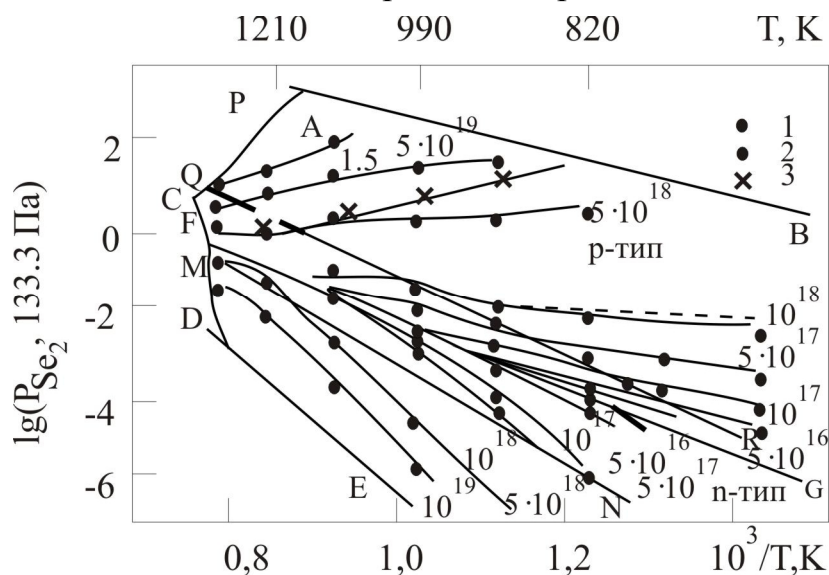


Рис. 1.8. P-T-проекція системи Pb-Se

1 – [29]; 2 – [26]; 3 – [30].

Позначення ті ж, що і на рис. 1.6.

бути більшим, ніж парціальний тиск цього ж компонента, що відповідає мінімальному загальному тиску. Якщо ця умова не виконується, склад пари не фіксується заданням температури, при якій під час відпалу знаходиться чистий компонент, а змінюється таким чином, щоб загальний тиск в системі був мінімальним. У відповідності з цією умовою у роботі

[29] при побудові частини діаграми зі сторони селену відпал проводився в парі селену, а зі сторони свинцю – в парі свинцю. В роботах [26, 27] відпал проводився тільки в парі селену, чим, можливо, і пояснюється розходження їх даних з результатами [29] в області діаграми P-T для селеніду свинцю насиченого свинцем.

Температурна залежність тиску пари рідкого селену задається співвідношенням [7]:

$$\lg(P_{\text{Se}_2}, \text{Па}) = -(6180 \pm 160)/T + (11,32 \pm 0,19), \quad (1.6)$$

а мінімально можливі значення в системі [7]:

$$\lg(P_{\text{Se}_2}, \text{Па}) = -(1717 \pm 440)/T + (14,21 \pm 0,41). \quad (1.7)$$

Температурна залежність тиску пари селену для твердої фази стехіометричного складу описується рівнянням [7]:

$$\lg(P_{\text{Se}_2}, \text{Па}) = -(8510 \pm 700)/T + (8,74 \pm 0,60). \quad (1.8)$$

В таблицях 1.3-1.4 представлені результати мас-спектральних вимірювань парціальних тисків і констант рівноваг, що відповідають конгруентній сублимації селеніду свинцю.

Таблиця 1.3

Коефіцієнти рівняння $\lg(P, \text{Па}) = -A \pm \Delta A / T + B \pm \Delta B$ [7].

№	Фаза	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$
1	Pb_3Se_2	16450 ± 1230	$10,67 \pm 1,16$
2	Pb_2Se_2	12140 ± 500	$10,67 \pm 0,48$
3	PbSe_2	14010 ± 830	$11,84 \pm 0,79$
4	PbSe	11090 ± 470	$12,68 \pm 0,55$
5	Se_2	16940 ± 1940	$15,41 \pm 1,87$

1.4 Система Pb-Te

Аналіз фазової діаграми Pb-Te [31] вказує на наявність однієї сполуки PbTe , яка плавиться конгруентно при температурі 1190 К (рис. 1.9). Максимум на кривій ліквідуса не співпадає із стехіометричним складом і знаходиться при 50,002% атомного вмісту Te згідно даних [33], і при 50,012% атомного вмісту Te згідно даних [34]. Телурид свинцю утворює з телуром евтектику при 85,5% атомного вмісту Te з температурою плавлення 678 К. Склад евтектики зі сторони свинцю був встановлений шляхом екстраполяції лінії ліквідусу і відповідає складу 0,08-0,16% атомного вмісту Te [32]. Температура плавлення евтектики на 0,7 К нижче точки кристалізації чистого свинцю.

Таблиця 1.4

Константи $\lg(K, \text{Па}) = -A \pm \Delta A / T + B \pm \Delta B$ рівноваги $\text{S}_{\text{PbSe}} + \text{V}$ [7].

№	Реакція	T, К	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль К
1	$\text{PbSe}^{\text{S}} = \text{PbSe}^{\text{V}}$	972-1105	11090±470	12,18±0,45	12,8±0,6	8,9±0,6
2	$\text{PbSe}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{V}} + 1/2 \text{Se}_2^{\text{V}}$	972-1241	7160±470	7,30±0,44	7,7±0,5	2,3±0,5
3	$\text{PbSe}^{\text{S}} = \text{Pb}^{\text{V}} + 1/2 \text{Se}_2^{\text{V}}$	972-1105	18250±420	14,37±0,39	20,2±0,5	11,2±0,6
4	$\text{Pb}_2\text{Se}_2^{\text{V}} = 2\text{PbSe}^{\text{V}}$	972-1276	9200±290	12,92±0,27	10,0±0,3	8,7±0,3
5	$\text{PbSe}_2^{\text{V}} = \text{PbSe}^{\text{V}} + 1/2 \text{Se}_2^{\text{V}}$	998-1285	4280±410	9,15±0,36	4,6±0,4	4,5±0,4
6	$\text{Pb}_2\text{Se}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{V}} + \text{PbSe}^{\text{V}}$	1058-1241	8500±1500	11,53±1,3	9,3±1,6	7,1±1,4
7	$\text{Pb}_2\text{Se}_3^{\text{V}} = \text{PbSe}^{\text{V}} + \text{PbSe}_2^{\text{V}}$	1010-1133	12560±1370	15,23±1,3	13,8±1,4	11,2±1,4

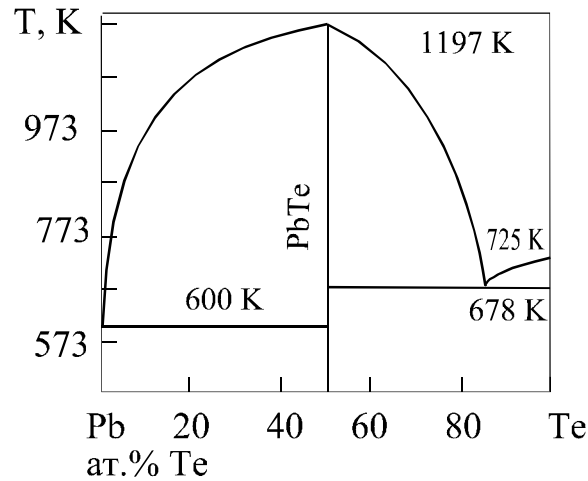


Рис. 1.9. Діаграма фазової рівноваги системи Pb-Te [31].

Телурид свинцю відноситься до сполук із значною областю гомогенності. Роботи по уточненню границь області гомогенності виконувались методами мікроструктурного, рентгенівського аналізу, а також шляхом вимірювання густини [33, 35, 36]. На рис. 1.10 представлена область гомогенності телуриду свинцю визначена методом Бребрика в роботах [17, 34, 37]. Максимальна протяжність області відмічена при 1048 K від 49,994 до 50,013% атомного вмісту Te.

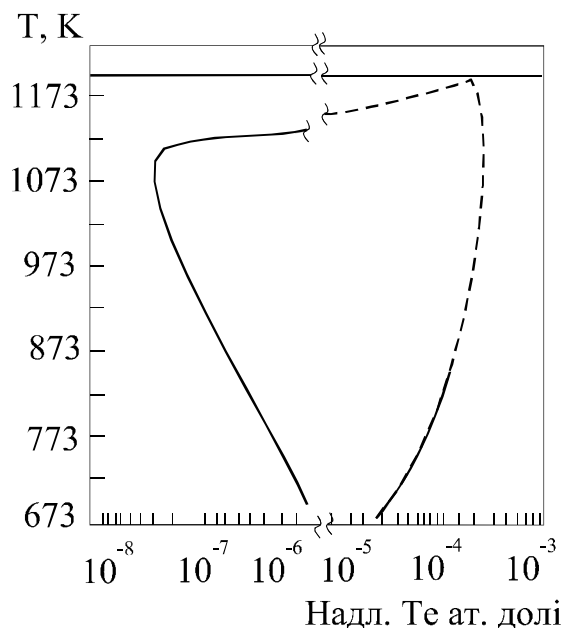


Рис. 1.10. T-x- проекція системи Pb-Te поблизу сполуки PbTe [4].

У роботах [38-40] величина відхилення від стехіометрії в телуриді свинцю розраховувалась із значень констант квазіхімічних реакцій з участю дефектів. Встановлено, що максимальна величина області

гомогенності телуриду свинцю спостерігається при температурі 1133 К і складає $1,3 \cdot 10^{19}$ і $6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для надстехіометричних атомів телуру і свинцю відповідно. Максимальна концентрація вакансій відповідає температурі плавлення ($N_{V_{Pb}} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_{V_{Te}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Границя області гомогенності насичена свинцем, перетинає стехіометричний склад при 1133 К. При загартуванні від температур вище 873 К спостерігалось явище мікроосадження надстехіометричного телуру в середині кристалу.

P-T-проекція P-T-x-діаграми системи Pb-Te досліджувалась в роботах [38-43]. Залежність парціального тиску пари телуру від температури для складів, що лежать в межах області гомогенності телуриду свинцю була визначена в роботах [41, 42] (рис. 1.11). Криві

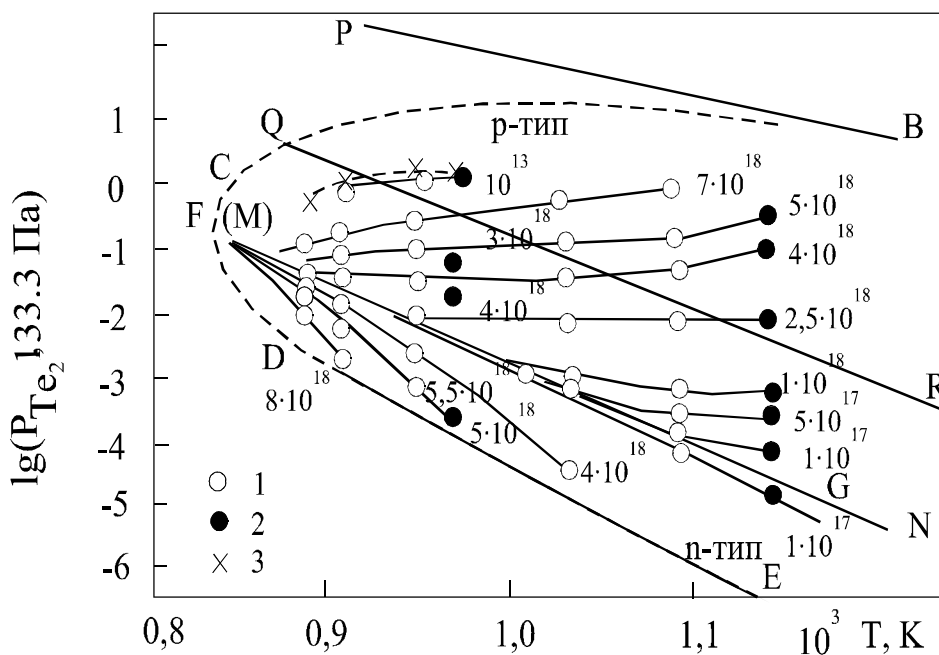


Рис. 1.11. P-T-проекція системи Pb-Te:

1 – [38, 41]; 2 – [42]; 3 – [41].

Позначення ті ж, що і на рис. 1.6

однакового відхилення від стехіометрії в сторону телуру і свинцю були одержані шляхом інтерполяції із ізотерм залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску пари телуру. Характерним для P-T-діаграм (рис. 1.11) є те, що в області високих температур має місце різка залежність складу кристалу від парціального тиску пари халькогену. При низьких температурах різниця між рівноважними тисками, які відповідають різним складам більш суттєва. Цей факт широко використовують для одержання кристалів із заданими властивостями

шляхом ізотермічного відпалу при заданому тиску пари халькогену (металу).

Парціальні тиски P_{Pb} і P_{Te_2} , що відповідають конгруентній сублімації телуриду свинцю, задаються рівняннями [7]

$$\lg(P_{Te_2}, \text{Па})_{\min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,26 \pm 0,38, \quad (1.9)$$

$$\lg(P_{Pb}, \text{Па})_{\min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,56 \pm 0,38. \quad (1.10)$$

Парціальний тиск P_{Te_2} , що відповідає стехіометричному складу телуриду свинцю, описується рівнянням [7]

$$\lg(P_{Te_2}, \text{Па}) = -\frac{11360 \pm 880}{T} + 10,61 \pm 0,9. \quad (1.11)$$

У таблицях 1.5-1.6 представлені результати мас-спектральних вимірювань парціальних тисків і констант рівноваг, що відповідають конгруентній сублімації телуриду свинцю.

У таблиці 1.7 наведено основні характеристики і властивості сполук $A^{IV}B^{VI}$.

Таблиця 1.5

Константи $\lg(P, \text{Па}) = -A \pm \Delta A / T + B \pm \Delta B$ рівноваги $S_{PbTe} + V$ [7].

№	Фаза	T, K	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$
1	Pb_3Te_2	972-1067	12970±550	9,07±0,54
2	Pb_2Te_3	972-1067	12120±960	8,57±0,94
3	Pb_2Te_2	873-1067	13790±830	12,10±0,86
4	Pb_2Te	893-1067	15500±850	12,88±0,87
5	$PbTe_2$	812-1067	12480±440	11,26±0,47
6	$PbTe$	812-1067	11180±210	12,46±0,22
7	Pb	853-1067	11900±590	11,63±0,62
8	Te_2	812-1067	10940±350	10,26±0,38
9	Te	812-1067	1180±390	10,31±0,40

Таблиця 1.6

Константи $\lg(K, \text{Па}) = -A \pm \Delta A / T + B \pm \Delta B$ рівноваги $\text{S}_{\text{PbTe}} + \text{V}$ [7].

№	Реакція	T, К	$A \pm \Delta A$	$B \pm \Delta B$	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль К
1	$\text{PbTe}^{\text{S}} = \text{PbTe}^{\text{V}}$	812-1067	11190 ± 180	$12,47 \pm 0,20$	$12,8 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,1$
2	$\text{PbTe}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{V}} + 1/2 \text{Te}_2^{\text{V}}$	873-1241	6540 ± 240	$7,20 \pm 0,25$	$7,1 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,0$
3	$\text{PbTe}^{\text{S}} = \text{Pb}^{\text{V}} + 1/2 \text{Te}_2^{\text{V}}$	812-1067	17720 ± 450	$14,55 \pm 0,47$	$19,9 \pm 0,1$	$11,4 \pm 0,1$
4	$\text{PbTe}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{V}} + \text{Te}^{\text{V}}$	873-1241	12500 ± 250	$10,09 \pm 0,26$	$13,1 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,0$
5	$\text{PbTe}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{V}} + 1/2 \text{Te}_2^{\text{V}}$	812-1241	3790 ± 210	$8,40 \pm 0,21$	$2,6 \pm 0,2$	-
6	$\text{Pb}_2\text{Te}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{V}} + \text{PbTe}^{\text{V}}$	873-1241	7680 ± 320	$11,28 \pm 0,31$	$6,7 \pm 0,4$	-
7	$\text{Pb}_2\text{Te}_2^{\text{V}} = 2\text{PbTe}^{\text{V}}$	833-1241	8440 ± 420	$12,67 \pm 0,53$	$8,4 \pm 0,5$	-
8	$\text{Pb}_3\text{Te}_2^{\text{V}} = \text{PbTe}^{\text{V}} + \text{Pb}_2\text{Te}^{\text{V}}$	933-1241	11870 ± 780	$14,41 \pm 0,79$	$10,3 \pm 0,9$	-
9	$\text{Pb}_2\text{Te}_3^{\text{V}} = \text{PbTe}^{\text{V}} + \text{PbTe}_2^{\text{V}}$	933-1241	8930 ± 1510	$12,64 \pm 1,33$	$8,3 \pm 1,5$	-

Таблиця 1.7

Основні характеристики і властивості сполук $A^{IV}B^{VI}$ [5, 7, 32, 44, 45].

Найменування параметра	Символ, розмірність	Сполука			
		SnTe	PbS	PbSe	PbTe
1	2	3	4	5	6
Тип ґратки		NaCl(B1)	NaCl(B1)	NaCl(B1)	NaCl(B1)
Просторова група		Fm3m – O ⁵ _h	Fm3m – O ⁵ _h	Fm3m – O ⁵ _h	Fm3m – O ⁵ _h
Стала ґратки	a, 10 ⁻¹⁰ м	6,3272- 6,3017	5,935	6,122	6,452
Густина	ρ , 10 ³ кг/м ³	6,45±0,01	7,6068± 0,0004	8,15±0,007	8.16
Коефіцієнт термічного розширення	α , 10 ⁻⁶ K ⁻¹	21,0	20,3	19,4	19,8
Температура плавлення	T _{пл} , К	1063 1078,9±0,3	1386	1353,7±0,5	1190 1196,9±10,5
1	2	3	4	5	6
Питома теплоємність	C _{p298} , Дж/моль·К	45,42	49,86±0,21	50,28±0,21	50,62±0,29
Енергія атомізації	D ₀ , 10 ³ Дж/моль·К	556,4	560,6	484,4	439,1
Температура Дебая	T ₀ , К	140	227	138	125
Теплопровідність	χ , 10 ⁻² (Вт/м·К)	669,9–837,4	251,2	163,0	200,9

1	2	3	4	5	6
Теплота утворення	ΔH_{f298}^0 , 10^3 Дж/моль	$-60,6 \pm 0,8$	$-110,3 \pm 4,3$	$-114,1$	$-68,51 \pm 0,59$
		$-61,0 \pm 1,3$	$-94,5 \pm 4$	$-75,2 \pm 8$	$-69,7 \pm 2,1$
Вільна енергія утворення	ΔG , 10^3 Дж/моль	–	$-98,673$	$-97,745$	$-67,239$
		–	$-92,4$	$-71,5$	$-68,1$
Ентропія утворення	ΔS_{f298}^0 , 10^3 Дж/моль·К	–	$-5,4$	$-4,6$	$-4,6$
		–	$-5,4$	$-4,6$	$-4,6$
Енергія дисоціації	$D_0(\text{OK})$, 10^3 Дж/моль	–	$566,545 \pm 4,2$	$521,401$	$455,351 \pm 7,1$
		–	$566,545 \pm 4,2$	$521,401$	$455,351 \pm 7,1$
Ентропія	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$101,2 \pm 4,2$	$91,1 \pm 1,3$	$102,4 \pm 2,1$	$109,9 \pm 2,1$
Теплота плавлення	L , 10^3 Дж/моль	$45,1$	$36,4 \pm 3,3$	$35,5$	$31,4$
Ширина забороненої зони	E_g , eV	$0,18$	$0,41$	$0,29$	$0,32$
Температурний коефіцієнт ширини забороненої зони	dE/dT , 10^{-4} eV/К (77 – 300 К)	-4	4	4	4
Власна концентрація вільних носіїв	n , cm^{-3} (300 К)	$10^{20} \dots 10^{21}$	$2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	$1,6 \cdot 10^{16}$
Ефективна маса носіїв заряду	$m^*(0 \text{ K})$ в одиницях m_0				

1	2	3	4	5	6
Поздовжна компонента (p)	$m_{p }^*$	≈ 1	0,075±0,01	0,034±0,007	0,022±0,003
Поперечна компонента (p)	$m_{p\perp}^*$	0,4* (p)	0,105±0,015	0,068±0,015	0,31±0,05
Поздовжна компонента (n)	$m_{n }^*$	–	0,080±0,01	0,040±0,008	0,24±0,003
Поперечна компонента (n)	$m_{n\perp}^*$	–	0,105±0,015	0,07±0,015	0,24±0,05
Холлівська рухливість	$\mu, \text{m}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	<p>0,35* (p) (100 K)</p> <p>0,17 (p) (100 K)</p> <p>0,005 (p) (100 K)</p>	<p>8,0 (p) (4,2 K)</p> <p>1,5 (p) (77 K)</p> <p>0,06 (p) (300 K)</p> <p>6,8 (n) (4,2 K)</p> <p>1,1 (n) (77 K)</p> <p>0,06 (n) (300 K)</p>	<p>5,79 (p) (4,2 K)</p> <p>1,37 (p) (77 K)</p> <p>0,1 (p) (300 K)</p> <p>13,9 (n) (4,2 K)</p> <p>1,65 (n) (77 K)</p> <p>0,1 (n) (300 K)</p>	<p>25 (p) (4,2 K)</p> <p>2,16 (p) (77 K)</p> <p>840 (p) (300 K)</p> <p>80 (n) (4,2 K)</p> <p>3,16 (n) (77 K)</p> <p>0,173 (n) (300 K)</p>

Діелектрична проникність статична	ϵ_0	1170	175	250	400
високочастотна	ϵ_ω	–	17	24	33
Показник заломлення	n	–	4,10 ($\lambda=3 \cdot 10^{-6}$ м)	4,59 ($\lambda=3 \cdot 10^{-6}$ м)	5,35 ($\lambda=3 \cdot 10^{-6}$ м)
Температурна залежність граткової рухливості		$T^{-5/2}$	$T^{-5/2}$	$T^{-5/2}$	$T^{-5/2}$

Примітка. * – легкі дірки; ** – важкі дірки.

II. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ СПОЛУК $A^{IV}B^{VI}$

2.1. Одержання полікристалічних зразків

Полікристалічні зразки більшості сполук $A^{IV}B^{VI}$ можна отримати сплавленням відповідних кількостей компонентів у вакуумованих кварцових ампулах [45]. При такому методі синтезу потрібно враховувати, що стінки ампули є джерелом кисню і води, які виділяються при високих температурах. Тому графітизація ампул звичайно підвищує якість матеріалу. При отриманні халькогенідів свинцю джерелом кисню є свинець, покритий окисною плівкою. Окисну плівку можна видалити відновленням у водні при 973 К [46] або електролітичним травленням у суміші хлорної й оцтової кислот [47]. Телурид свинцю в роботі [47] синтезувався або в графітовому тиглі, або в ампулі із плавленого кварцу, прогрітої перед синтезом в атмосфері водню. У випадку попадання кисню синтезовані халькогеніди свинцю прилипають до стінок кварцової ампули внаслідок утворення склоподібних продуктів реакції окису свинцю з кварцом.

При одержанні сульфідів необхідно забезпечити правильний температурний режим синтезу, щоб уникнути вибухів, тому що при нагріванні компонентів вище температури плавлення більшість ампул вибухає при 1073-1273 К [48]. Основними причинами вибуху є пара вільної сірки, що не прореагувала, SO_2 , SO_3 і H_2S . В ампулі із синтезованим PbS навіть при кімнатній температурі утворені при синтезі H_2S і SO_2 створюють значний тиск. У випадку швидкого нагрівання відповідальними за вибух є пара сірки і SO_2 . При повільному нагріванні спостерігається більш висока температура вибухів, що вказує на зменшення кількості вільної сірки. Сульфід свинцю був отриманий шляхом поступового (із витримками) нагрівання ампули до 973-1023 К за 8-9 год. і його витримуванням при максимальній температурі протягом 4-5 год. Коли 1/3 ампули залишалася незаповненою, вибухи при такому режимі відбувалися рідко. Добавлявся 2-3 %-ний надлишок сірки, щоб скомпенсувати домішки і покрити витрату сірки в побічних реакціях. Продукт синтезу являв собою буро-чорну спечену крихку масу, яку потім очищували шляхом перегонки. Температура в гарячій зоні підтримувалася 1173-1273 К, а в зоні конденсату 773 К. Отриманий перегонкою конденсат придатний для виготовлення монокристалів сульфїду свинцю. У роботі [48] для вирощування монокристалів PbS був застосований метод Таммана.

Сульфід германію був отриманий у кварцовій ампулі з компонентів, взятих у стехіометричних співвідношеннях [49]. Ампула нагрівалася до 1073 К і витримувалася 6 год., потім температуру піднімали до 1323 К і

підтримували протягом 6 год. Отриманий сульфід германію містив деяку кількість GeS_2 , тому матеріал відновлювався в струмені аміаку при 1073 К на протязі години при швидкості пропускання аміаку 2-3 $\text{см}^3/\text{с}$.

В роботі [50], щоб уникнути вибухів полікристалічний сульфід германію був отриманий з елементів у двосекційній ампулі. У зоні, куди поміщали германій, підтримувалася температура 1123 К, у зоні сірки 873 К. Після закінчення реакції утворення сульфиду германію продукт реакції нагрівався при 1173 К на протязі 8 год. для забезпечення гомогенності. З отриманого матеріалу вирощувались монокристали сульфиду германію шляхом транспортної реакції з йодом.

При синтезі полікристалічного сульфиду олова також використовувався метод роздільного завантаження вихідних матеріалів у ампулі з перетяжкою, розміщеній у двотемпературній пічці [51].

При синтезі селеніду германію в роботі [52] був застосований метод, що дозволяє запобігти втраті селену під час відпайки ампули і забезпечити мінімальний вільний об'єм в ампулі. Кварцова ампула довжиною 12 см, із внутрішнім діаметром 5 мм мала дві перетяжки на різноманітних ділянках довжини. Ампула вакуумувалась і відпаювалась у верхній перетяжці. Наважка відповідних кількостей германію і селену нагрівалася до температури плавлення селену. При цьому невелика кількість селену сублімувала у верхню частину ампули. Сублімований селен повертався назад шляхом нагрівання верхньої частини ампули до 973 К і охолодженням нижньої. Після зникнення слідів селену у верхній частині ампули вона перепаювалась у місці другої перетяжки. Точність підтримки складу при такому методі 0,03 %. Сплавлення компонентів проводилося при 1233 К на протязі 1 год із наступним східчастим охолодженням протягом 80 год.

2.2. Вирощування монокристалів із розплаву

Методом Бріджмена-Стокбаргера були отримані [46] монокристали PbSe і PbTe розміром біля 1,25 см у діаметрі і довжиною 6 см. Апаратура для вирощування являла собою двотемпературну пічку. Верхня її частина нагрівалася на 320 К вище температури плавлення речовини, а нижня – на 320 К нижче точки плавлення. Ампула з конічним кінцем знаходилася спочатку у верхній частині печі протягом 12 год, а потім опускалася зі швидкістю від 2 мм/год до 2 см/год, звичайно менше 1 см/год. Після того як ампула цілком переходила в нижню частину печі, вона охолоджувалася до кімнатної температури на протязі 24 год. Велика швидкість охолодження спричиняла сильні напруги у кристалах, які маючи металеву блискучу поверхню, легко сколювалися по площинах (100).

У роботі [46] було виявлено, що незважаючи на введення

надлишкового свинцю, кристали PbTe завжди мали провідність р-типу, а

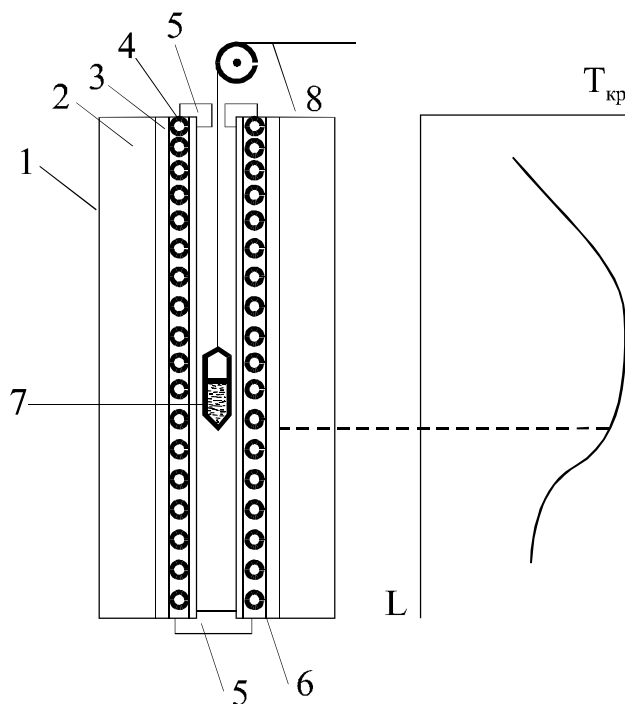


Рис. 2.1. Схематичне зображення конструкції печі для вирощування кристалів методом Бріджмена і її температурний профіль: 1 – кожух; 2 – азбестова теплоізоляція; 3 – екран; 4 – нагрівник; 5 – заглушки; 6 – керамічна трубка; 7 – ампула; 8 – механізм переміщення.

надлишковий свинець виділявся в процесі росту, що обумовлюється присутністю кисню у вихідних речовинах. Після ретельного відновлення у водні виявилось можливим вирощувати PbTe з провідністю n- і р-типу в залежності від надлишку свинцю або телуру. Методика відновлення докладно описана в [46]. Зауважимо, що телурид свинцю значно енергійніше поглинає кисень, ніж селенід свинцю. При зберіганні на повітрі PbTe n-типу змінює тип провідності. Сульфід свинцю можливо виростити описаною методикою тільки після ретельного відновлення у водні і видаленні слідів кисню.

Великі монокристали телуриду свинцю довжиною 7 см і діаметром 1 см були отримані методом Бріджмена в графітизованих кварцових ампулах із кульковим кінчиком [53]. Кристали вирощували при швидкості спуску ампули 1,25 см/год і градієнті температури в області кристалізації 80 К/см. Переважаючий напрямок росту збігався з напрямком $\langle 110 \rangle$. Для виявлення дислокацій використовувався травник такого складу: H_2O (10 мл) + $NaOH$ (5 г) + I_2 (0,2 г) [54]. Монокристали сколювали в рідкому азоті по площинах (100), і свіжосколоту поверхню травили протягом 1,5-2 хв при

391-395 К. Густина дислокацій у кристалах р-типу, близьких до стехіометричного складу, складала $3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-2}$.

Досконалі монокристали телуриду свинцю, вільні від мозаїчної структури, були отримані в роботі [55]. Телурид свинцю є нестехіометричною сполукою із вузькою областю гомогенності (див. розд. 1). Максимум на кривій ліквідуса не збігається зі стехіометричним складом. При вирощуванні монокристалів методом Бріджмена початкова частина злитка ближча за складом до максимуму точки плавлення, ніж розплав. У процесі кристалізації склади твердої і рідкої фаз змінюються відповідно до ліній солідуса і ліквідуса і усе більше віддаляються від складу максимальної точки плавлення. Частина злитка, що закристалізувалася останньою, в значній мірі збагачена надлишком свинцю або телуру. У роботі [55] запропонована методика, відповідно до якої остання частина злитка відрізається, а кристал піддається повторному росту. У цьому випадку склад розплаву наближається до складу максимальної точки плавлення. При повторному рості склади твердої і рідкої фаз лежать ближче один до одного, що зменшує концентраційне переохолодження і сприяє росту монокристалів, вільних від мозаїчної структури. Цим методом були отримані кристали PbTe діаметром 2 см і довжиною 8 см. Ампули з наважкою, поміщені в графітовий тигель, опускали із зони з температурою 1223 К в зону з температурою 1123 К із швидкістю 1 см/год при градієнті температури 10 К/см. Кінцева частина злитка відрізала (приблизно 1 см довжини), і кристал вирощувався знову.

Після першого процесу росту мозаїчна будова кристалів чітко виявлялася при металографічному дослідженні за допомогою методики електролітичного травлення, що розроблена в [56]. Після повторного росту були отримані кристали PbTe, практично вільні від мозаїчної будови.

Монокристали селеніду свинцю були отримані методом Бріджмена при температурі в верхній зоні 1363 К, а в низькотемпературній 1273 К. Для забезпечення ретельного перемішування компонентів, що реагують, застосовувався електромагнітний вібратор із частотою 50 Гц. Швидкість спуску ампули була 0,5 см/год [57]. Отримані кристали PbSe були як n-, так і р-типу. Проте концентрація носіїв перевищувала 10^{18} см^{-3} . Описаним методом не вдавалося одержати монокристали з низькою концентрацією носіїв, що пов'язано з відхиленням від стехіометрії в PbSe. Кристали, вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера, як правило, мали велику кількість структурних дефектів і звичайно мали густину дислокацій 10^{11} м^{-2} і велику кількість слабо розорієнтованих зерен [58]. Кращі кристали, отримані в роботі [59], мали густину дислокацій приблизно 10^{10} м^{-2} , не враховуючи велике число дислокацій, що утворюють межу зерен. Дислокаційні ямки травлення виявляли хімічним травленням

свіжосколотої поверхні кристала. Травник був такого складу: КОН (10 г) + + дист. Н₂О (10 мл) + гліцерин (1 мл) + 30%-ний перекис водню (0,5 мл). Час травлення складав 2 хв при кімнатній температурі. Очевидно, однією з основних причин виникнення дефектів є контакт кристалу з тиглем.

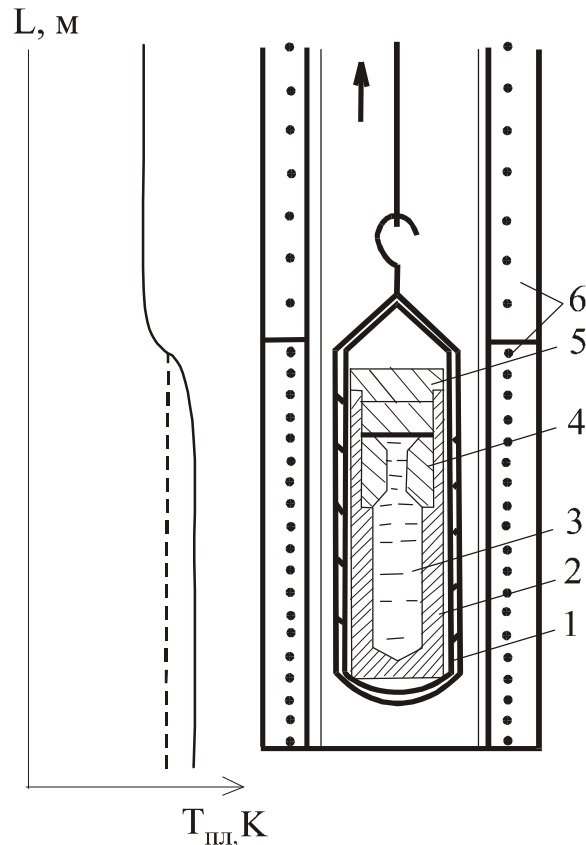


Рис. 2.2. Схема установки для вирощування селеніду свинцю в тиглі із затравочним вкладишем [58]:

1 – кварцова ампула; 2 – тигель; 3 – розплав; 4 – затравочний вкладиш; 5 – пробка; 6 – печі-опору.

Кристали PbSe, вирощені в тиглях із затравочним вкладишем (рис. 2.2) за методикою, запропонованою в роботі [58], були більш досконалішими і мали густину дислокацій $\sim 10^9 \text{ м}^{-2}$, а на окремих ділянках 10^8 м^{-2} . Затравочний вкладиш, розміщений у верхній частині тигля, забезпечував формування монокристалічної затравки і дозволяв здійснювати вирощування монокристалу переміщенням фронту кристалізації вниз стосовно тигля з розплавом. Тигель завантажувалася полікристалічним селенідом свинцю в кількості, необхідній для заповнення розплавом до верхньої межі затравочного вкладиша. Ампула поміщалася в нижню піч, де наважка розплавлялась і витримувалась на протязі 1-2 год. Потім вона піднімалася в область більш низьких температур із швидкістю 1-1,5 см/год. При вирощуванні монокристалів

описаним способом ефект зменшення обсягу розплаву при кристалізації приводив до зменшення площі поперечного перерізу, що зменшувало контакт кристалу з тиглем. Більш вільний ріст кристалу приводив до зменшення густини дислокацій. При швидкості підйому ампули 1,5 см/год кристали мали значну кількість суцільних дислокаційних ліній, що утворюють межу зерен. Центральна частина кристалу була найбільш досконалою. При швидкості вирощування 1 см/год суцільних дислокаційних ліній у кристалі було менше, а область із зниженою густиною дислокацій поширювалася на значну частину зливка. Автори припускали, що при менших швидкостях вирощування фронт кристалізації був ближче до плоского.

Вирощування монокристалічних сполук $A^{IV}B^{VI}$ методом Чохральського усуває головну трудність, яка полягає в тому, що при охолодженні і витягу кристалів із тигля при вирощуванні за методом Бріджмена виникають сильні внутрішні напруги. Основна трудність при вирощуванні методом Чохральського пов'язана з високою пружністю пари сірки, селену і телуру. Описані наступні способи подолання цієї проблеми.

Монокристали телуриду свинцю були отримані з допомогою установки, в якій стінки камери витягування знаходилися при температурі вищій температури конденсації пари легкого компонента [60]. Камера з товщиною стінок 2 мм була виготовлена з кварцу і мала висоту 25 см і внутрішній діаметр 7,5 см. Кришка камери була зроблена з нітриду бору і оснащена нагрівачем опору, так що її температура могла підтримуватися вище температури конденсації легкого компонента. Для забезпечення герметичності системи між кварцовим штоком витягування і кришкою використовувалося графітове ущільнення в нижній частині кришки і тефлонове, що охолоджується водою ущільнення у верхній частині кришки. Під час росту кристалу невелика кількість легкого компонента дифундувала через нагріте графітове ущільнення і конденсувалася в малому внутрішньому просторі кришки, спеціально передбаченому для цієї цілі. Швидкість втрати телуру є критичним чинником, що визначає кількість вирощеного монокристалу. Невеликий позитивний тиск аргону підтримувався в просторі вище графітового ущільнення в кришці з нітриду бору протягом росту й особливо під час циклу охолодження для запобігання попадання повітря в систему. Графітовий тигель, в який поміщається наважка, нагрівався індукційним шляхом. Тепла, що випромінюється кришкою з нітриду бору й індукційного нагрівача, виявилось достатньо, щоб запобігти конденсації легкого матеріалу в об'ємі камери. Кристали телуриду свинцю вирощувались при швидкості витягування 3-4 см/год і швидкості обертання $0,33 \text{ с}^{-1}$. З розплаву стехіометричного складу незмінно утворювалися кристали р-типу з

концентрацією носіїв $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. З розплаву з вмістом 51 ат.% свинцю були вирощені кристали n-типу з концентрацією носіїв $1,42 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Середня густина дислокацій складала $6 \cdot 10^8 - 2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$.

Монокристали телуридів германію й олова вирощувались за допомогою установки, у якій застосовувався масивний, добре підігнаний під розміри камери графітовий поршень, зв'язаний із штоком витягування [61]. В поршень був умонтований нагрівач, і при витягуванні кристала створювався мінімальний, що рівномірно обігривається вільний об'єм. Монокристали сполук GeTe і SnTe вирощувалися при швидкості витягування біля 25 мм/год і швидкості обертання $0,25 \text{ с}^{-1}$. Кристали були довжиною 15 см і діаметром приблизно 1 см.

Дуже поширеним методом одержання монокристалів сполук із легкими компонентами є витягування під флюсом. Телурид свинцю був отриманий за методом Чохральського із застосуванням у якості флюсу борного ангідриду [62] B_2O_3 , що задовольняє вимогам, висунутих до флюсів: 1) тиск пари B_2O_3 незначний в точці плавлення телуриду свинцю; 2) B_2O_3 має меншу густину у порівнянні з розплавом; 3) телурид свинцю не реагує з B_2O_3 і не розчиняється в борному ангідриді. При температурі плавлення телуриду свинцю B_2O_3 являє собою прозоре склоподібне покриття на поверхні розплаву, що не заважає візуальному спостереженню за вирощуванням. B_2O_3 успішно застосовується в інтервалі температур 1073-1423 К. Над прошарком рідкого флюсу створюється тиск інертного газу, що допомагає запобігти випаровуванню матеріалу в процесі росту.

Монокристали телуридів германію й олова були також отримані з використанням у якості флюсу борного ангідриду [63]. Вирощувались монокристали діаметром 2,5 см, довжиною 7 см і вагою 125-160 г. Використовувалася така кількість борного ангідриду, яка приводила до утворення рідкого прошарку товщиною 5 мм. Під час витягування над прошарком флюсу підтримувався тиск аргону біля $3 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Швидкість обертання затравки складала $0,25 \text{ с}^{-1}$.

Для орієнтації кристалів GeTe і SnTe застосовувалася методика термічного травлення свіжосколотих поверхонь [64]. Термічне травлення проводилося у вакуумованих до 0,1 Па ампулах протягом 24 год при 873-1073 і 773 К для телуриду олова і телуриду германію відповідно. Індикація граней ямок травлення проводилася за допомогою методу оптичної гоніометрії.

Границі зерен, а також структура в кристалах телуриду олова виявлялися за допомогою травника, описаного в роботі [3]. Кристали обробляли протягом 15 хв при кімнатній температурі в травнику такого складу: 15%-ий розчин NaOH (20 мл) + насичений розчин персульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (20 мл). Після травлення кристали промивалися в 10 %-

ному перекисі водню і дистильованій воді.

2.3. Вирощування кристалів під контрольованим тиском пари

Так як із розплаву отримуються монокристали нестехіометричного складу, особливої уваги набирає проблема регулювання складу. Діаграма P-T для сульфїду свинцю (рис. 1.6) дозволяє судити про величину тиску пари сірки, необхідну для вирощування кристалів потрібного складу. Лінії рівної концентрації носіїв асимптотично наближаються до стехіометричної лінії FG, що свідчить про те, що чим краще регулюється тиск, тим точніше досягається стехіометричний склад.

Склад синтезованої сполуки можна регулювати трьома шляхами: а) за допомогою процесу дифузії, тобто приводячи тверду фазу в рівновагу з газоподібною при заданих значеннях парціального тиску пари халькогену і температури; б) регулюванням тиску пари халькогену в процесі росту кристалу методом сублімації; в) регулюванням тиску пари над рідкою фазою при кристалізації з розплаву [65].

Час встановлення рівноваги в першому випадку визначається швидкістю дифузії у твердій фазі і, як встановлено в роботі [66], для кристалів PbS розміром $3 \times 1 \times 10$ мм рівновага досягається при 1200 К через 30 хв, при 1000 К – за 3 год, при 800 К – через 20 год. При 800 К можна одержати кристали з концентрацією носіїв біля 10^{16} см^{-3} .

При одержанні кристалів другим способом сульфід свинцю сублімується в зону конденсації, а резервуар із сіркою знаходиться при постійній температурі T_{S_2} , що забезпечує потрібну пружність пари сірки. Регулювання складу сполуки досягається вибором температури зони конденсації, при якій йде утворення кристалу, і точністю підтримки температури T_{S_2} . Таким чином, можна одержати PbS із концентрацією носіїв 10^{16} см^{-3} .

У третьому випадку склад розплаву регулюється через парову фазу. Склад твердої фази, що кристалізується, відрізняється від складу розплавленої зони; поряд із цим розплав намагається прийти в рівновагу з парою. Якщо це відбувається досить швидко, склад розплаву залишається достатньо постійним. Для сульфїду свинцю отримані зразки з концентрацією носіїв 10^{18} см^{-3} .

У роботі [67] відзначається, що виростити кристали селенїду свинцю заданого складу виявилось неможливим за допомогою першого способу, тому що швидкість дифузії в PbSe занадто мала. Тому в роботі [67] був використаний метод сублімації, а необхідне співвідношення компонентів досягалось шляхом незалежного регулювання в процесі росту парціального тиску пари селену (рис. 2.3). Маленькі кусочки вирощеного з

розплаву монокристалу PbSe знаходилися в тиглі з плавленого кварцу. Цей матеріал сублімувався під впливом малого температурного градієнту, що складав біля 1 К при температурі 775 К. При ретельній підготовці тигля, в якому відбувається ріст, і малому градієнту частіше усього виростав один монокристал, хоча бували випадки утворення декількох зародків. Дослід

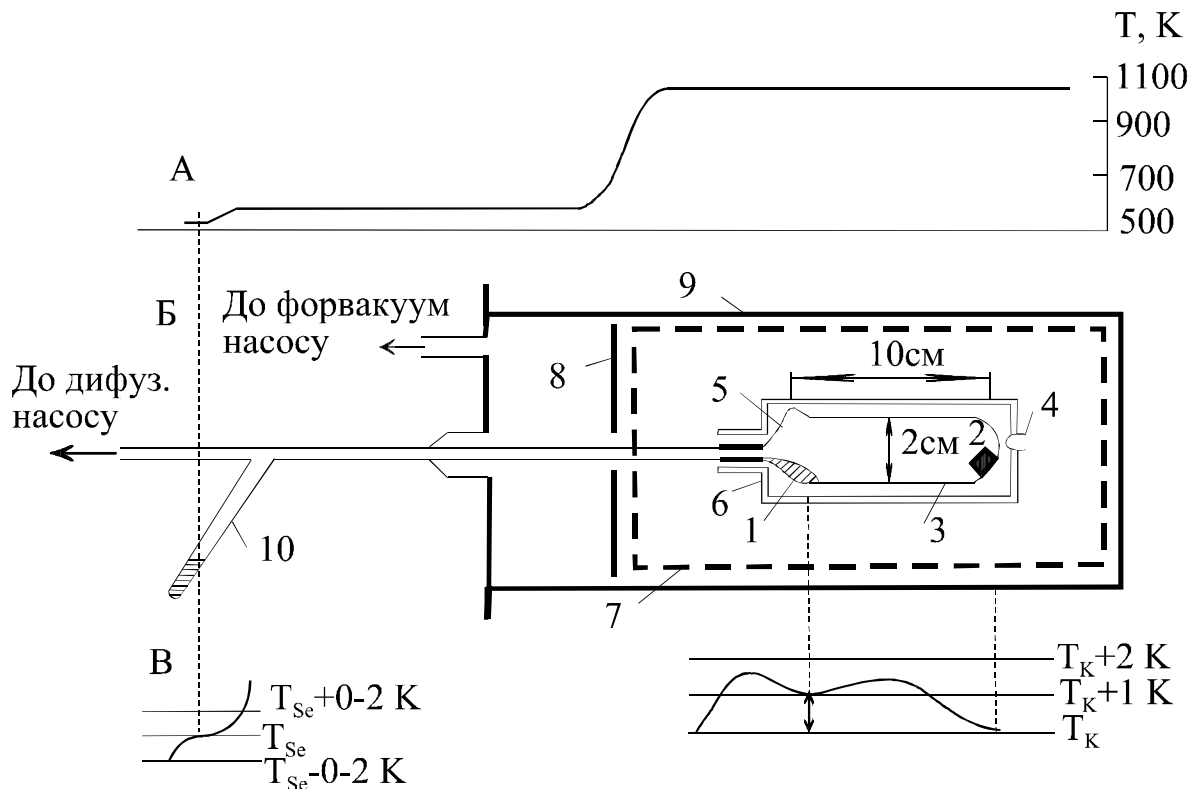


Рис. 2.3 Схема установки для росту монокристалів селеніду свинцю при контрольованому тиску селену [67]:

а – загальний розподіл температури; б – схема ампули в печі;

1 – шихта, 2 – кристали, 3 – ампула із прозорого плавленого кварцу, 4 – терморара, 5 – відросток для відпайки ампули після загрузки шихти, 6 – внутрішня піріфілітова пічка, 7 – обмотка нагрівача, 8 – охолоджувані посріблений і вдполірований екран, 9 – охолоджувані водою кожух пічки, посріблений і вдполірований з внутрішньої сторони, 10 – резервуар з селеном; в – розподіл температури в резервуарі з селеном; г – детальний розподіл температури в ампулі під час росту кристалів.

звичайно продовжувався 2-3 доби, і об'єм отриманого кристалу складав біля $0,2\text{ см}^3$. Температура у відростку, завантаженому селеном, регулювалася платиновим термометром опору з точністю $\pm 0,02\text{ K}$. В ампулу завантажували монокристали n- і p-типу з концентрацією носіїв приблизно $5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. У результаті вирощування кристалів під контрольованим тиском пари селену вдалося понизити концентрацію

носіїв на один або два порядки в порівнянні з кристалами, отриманими з розплаву.

Великі монокристали PbSe розміром 8×5×3 мм були отримані з газової фази під контрольованим тиском пари селену в роботах [68,69]. Контролювалося число центрів зародження. На першому етапі росту було отримано декілька зародків PbSe при відносно великому градієнті температури між зоною конденсації і зоною випаровування. Потім число зародків обмежувалося до одного-двох шляхом зміни знака градієнта температури (рис. 2.3). При рості монокристалів звичайним методом сублімації при температурі в зоні конденсації 1073 К звичайно був потрібний температурний градієнт менший 3 К. У методі, описаному в роботі [68], який автори назвали "методом обмеження числа зародків", можна було використовувати градієнт температури, що доходить до 7 К. Швидкість росту монокристалів зросла приблизно в 5 разів.

Шляхом регулювання парціального тиску пари селену були отримані монокристали PbSe різного складу з малим відхиленням від стехіометрії [69]. Кристали з газової фази мали меншу концентрацію структурних дефектів у порівнянні з кристалами, вирощеними з розплаву, навіть у тому випадку, коли останні додатково піддавалися відпалу під контрольованим тиском пари селену. Після відпалу електричні властивості кристалів, отриманих цими методами, були подібні: мінімальна концентрація носіїв струму при 77 К склала $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а холлівська рухливість $5 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Проте спостерігалася істотна різниця в густині дислокацій і середньої розорієнтації по довжині злитка: густина дислокацій у кристалах із газової фази була 10^{10} м^{-2} , а в кристалах із розплаву $3 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$. Відповідно розорієнтація склала для перших 1,3 і для других 2,3 град/см.

В [70] описаний метод вирощування монокристалів по механізму газ-рідина-кристал (метод "завислої краплі"). Схематичне зображення ампули для росту і температурний профіль печі приведений на рис. 2.4. Як видно із рисунка, в печі є три температурні зони: в нижній знаходиться шихта заданого складу при сталій температурі, до неї приєднується більш високотемпературна зона (для запобігання конденсації матеріалу і передчасного утворення кристалу), за якою слідує зона з невеликим температурним градієнтом. Важливим в такій конфігурації є те, що існує область у печі, де температура буде дорівнювати температурі солідуса сплаву відповідного складу. Процес росту відбувається у такий спосіб: на початку процесу ампула знаходиться в нижній зоні, а її верхній кінчик – в гарячій. Потім починається повільний рух ампули вгору до тих пір, поки кінчик ампули не досягає тієї ділянки печі, де її температура на декілька градусів нижча температури солідуса сплаву даного складу. Після цього

рух ампули дещо припиняється (при цьому нижня частина ампули знаходиться при температурі нижче температури ліквідуса на 10-20 градусів). В верхній частині ампули починається процес кристалізації, фронт кристалізації переміщується від кінчика ампули і при досягненні ним місця з $T=T_S$, включається механізм переміщення ампули. При такій схемі фронт кристалізації завжди знаходиться при одній і тій же сталій температурі, що досягається вибором швидкості переміщення ампули. Матеріал до кристала який вирощується поступає через парову фазу, причому умови росту вибираються такими, щоб на фронті кристалізації знаходилась крапля сплаву, яка “підготовує” кристал, відіграючи роль буфера, і вирівнює невеликі відхилення в складі газової фази відносно складу вирощуваного кристала. Описаним методом вдається одержувати однорідні кристали ($\Delta x = \pm 0,01$), розмірами до 10 см в довжину і 2,5 см в діаметрі [71], з густиною дислокацій на порядок меншою, ніж в кристалах, вирощених методом Бріджмена.

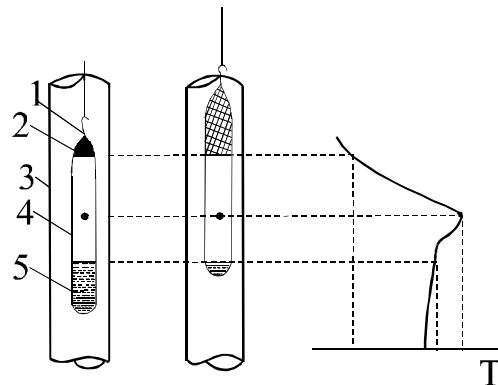


Рис. 2.4. Схематичне зображення методу “завислої краплі” [70]:

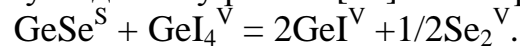
1 – вирощуваний кристал; 2 – крапля сплаву; 3 – кожух печі; 4 – ампула; 5 – сплав. Зображені початковий і кінцевий етапи росту і приблизний температурний профіль.

У ряді робіт описані методики отримання монокристалічних сполук $A^{IV}B^{VI}$ методом сублимації, але без регулювання складу в процесі росту, а також методом хімічних транспортних реакцій [72]. Монокристали сульфиду германію були отримані сублимацією в потоці аміаку [49], а селеніду германію в потоці водню [73]. Монокристали селеніду свинцю з концентрацією дірок 10^{18} см^{-3} вирощувалися методом сублимації у вакуумованих запаяних ампулах при температурах у зоні випаровування 1123-1413 К і в зоні конденсації 1113-1273 К [74]. Якість кристалів залежала від діаметра і форми ампули в зоні конденсації.

Метод хімічних транспортних реакцій використовувався для вирощування монокристалів селеніду і телуриду германію [75]. Пластинчасті кристали GeSe з довжиною ребра в декілька міліметрів були

отримані при градієнті температури 843-723 К між зонами випаровування і конденсації і концентрації йоду в об'ємі ампули біля 0,8-1,7 мг/см³.

Механізм транспорту поданий у роботі [75] такою реакцією:



При температурах вище 723 К переважають молекули GeI_2^{V} ; нижче 723 К – молекули GeI_4^{V} . Транспорт телуриду германію відбувається також, відповідно до наведеного рівняння, при градієнті температури 863-713 К і концентрації йоду в об'ємі ампули 1,0-1,5 мг/см³. Були отримані великі монокристали (до 4-6 мм) октаедричної або пластинчастої форми з яскравим металевим блиском.

Голчасті кристали сульфїду олова розміром 5×0,2×0,2 мм вирощувались методом транспортних реакцій із йодом у якості транспортуючого агента при градієнті температури 923-773 К [76].

2.4. Вирощування тонких плівок $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ з парової фази методами гарячих стінок

Одержання тонких плівок $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ з парової фази методами гарячих стінок детально описано в [77-88]. Загальний вигляд технологічного оснащення і конструкція реактора для реалізації методу гарячої стінки показані на рис. 2.5. Основними елементами є випаровувальна комірка і тримач підкладок, вміщені у вакуумну камеру з залишковим тиском газів $\sim 10^{-4}$ Па. В нижній частині комірки, виготовленої з кварцової трубки, знаходиться резервуар основного джерела випаровуючого матеріалу. Для управління складом пари вихідного матеріалу і, таким чином, електричними властивостями конденсату в процесі вирощування використовували додаткове джерело халькогену (металу), яке розміщене на одній осі з основним. Довжина кварцових трубок додаткового джерела вибиралась таким чином, щоб запобігти тепловому нагріву від основного реактора.

Випаровувальна система забезпечена чотирма незалежними нагрівниками: реакторів для випаровування основного матеріалу ($T_{\text{В}}$) і лігатур ($T_{\text{Д}}$), стінок камери ($T_{\text{С}}$) і підкладок ($T_{\text{П}}$). Конструктивно найбільш вдалим виявились нагрівники стрічкового і трубчатого типу із танталу. В якості неохолоджуваних струмопідводів для випарників використовувались стрічки ніхрому і танталу. Для зменшення втрат на теплове випромінювання використовували радіаційний екран з нержавіючої сталі. Потужність і робочі температури нагрівників становили:

- реактора основного випарника – $N_{\text{В}} = 150$ Вт і $T_{\text{В}} = 300-1000$ К;
- реактора додаткового джерела – $N_{\text{Д}} = 50$ Вт і $T_{\text{Д}} = 300-700$ К;
- стінок випаровувальної камери – $N_{\text{С}} = 200$ Вт і $T_{\text{С}} = 300-1100$ К.

Тримач підкладок являє собою масивний диск з електрохімічної міді з вмонтованим стрічковим нагрівником із танталу. Передача тепла від нагрівника до диску відбувалась випромінюванням. Масивність нагрівника (диску) забезпечує хорошу стабілізацію температури підкладок на всіх етапах конденсації матеріалу. Нагрівник потужністю 30 Вт забезпечує робочі температури в діапазоні $T_{\text{п}} = 400 \dots 800 \text{ К}$. Контроль температурних режимів вирощування плівок здійснювали за допомогою термопар «хромель-копель», ввімкнених до приладів ВРТ-2, що забезпечувало стабілізацію температур до $0,5 \dots 1,0 \text{ К}$.

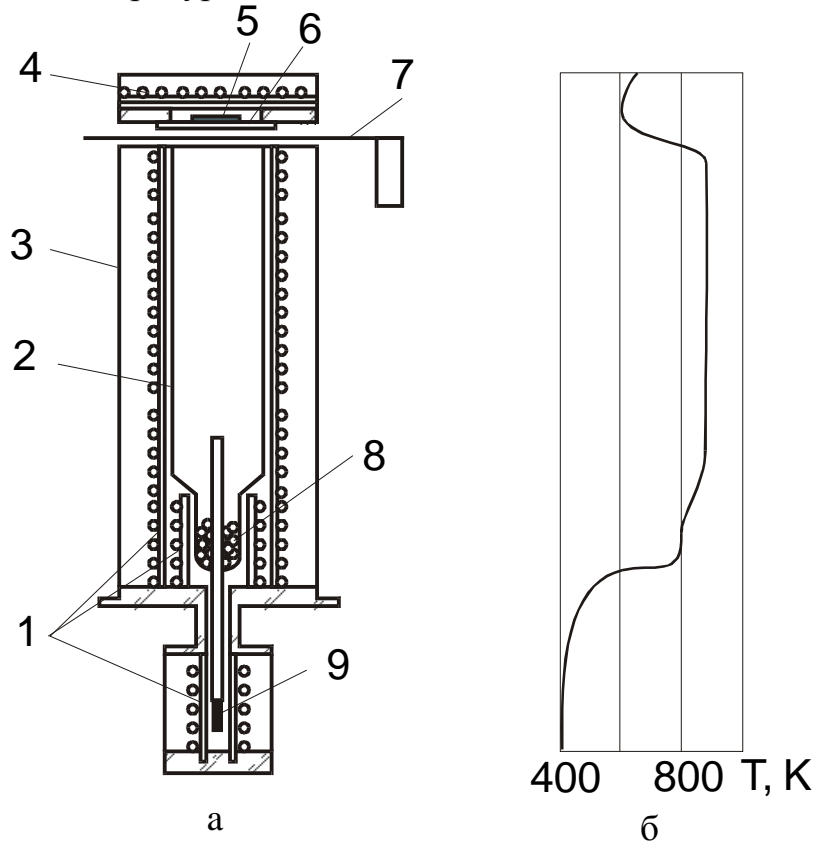


Рис. 2.5. Конструкція (а) і температурний профіль (б) випарувальної комірки для одержання плівок $A^{IV}B^{VI}$ методом гарячої стінки [81]:

1 – нагрівники стінок камери, основного і додаткового джерел; 2 – кварцова камера; 3 – радіаційний екран; 4 – нагрівник підкладок; 5 – підкладка; 6 – маска; 7 – механічна заслінка; 8 – джерело основного матеріалу; 9 – легуюче джерело.

Вихідним матеріалом при вирощуванні плівок служили синтезовані методом Бріджмена полікристалічні злитки заданого хімічного складу. Температурний режим основного реактора випарувальної комірки задавався з аналізу Р-Т-х діаграми випаровуваного матеріалу. Заслінка, розміщена між джерелом і тримачем підкладок, служила для встановлення

часу напилення і запобігала попаданню частинок речовини на підкладку до встановлення вибраних температурних режимів. В якості орієнтованих підкладок, у більшості випадків, використовували сколи фтористого барію (111). Розколювання монокристалів проводили на повітрі безпосередньо перед закладкою їх в камеру. З метою запобігання конденсації пари матеріалу на шляху до підкладки температура стінок камери вибиралась завжди більшою на 50-100 градусів, ніж температура основного джерела.

2.5. Вплив технологічних факторів вирощування на властивості плівок

2.5.1. Плівки селеніду свинцю

Важливими технологічними факторами, що суттєво впливають на властивості тонких плівок є: температури випаровування T_B , осадження (підкладок) T_{II} , стінок камери T_C та парціальний тиск пари халькогену P_{X_2} у зоні осадження [89, 90]. Вирощування плівок проводили на свіжих сколах по площині (111) кристалів BaF_2 . Швидкість росту плівок складала $\sim 3,0$ нм/с, їх товщина 5-12 мкм.

При температурах підкладок $T_{II} = 420-560$ К, незалежно від складу вихідної шихти, конденсуються плівки тільки електронної провідності (рис. 2.6, а). Підвищення температури осадження у цьому інтервалі веде до зменшення концентрації електронів і збільшення їх рухливості (рис. 2.6, а). В області $T_{II} = 540-580$ К вони являють собою мозаїчні кристали з величиною монокристалічних фрагментів (0,7...1,0) см та малокутовими границями 0,8'-1,2'. В області $T_{II} = 560-570$ К спостерігається інверсія типу провідності з електронної на діркову (рис. 2.6, а). Подальше підвищення температури конденсації приводить до росту концентрації дірок. При цьому максимальними значеннями рухливості носіїв характеризуються плівки, осаджені в області інверсії типу провідності (рис. 2.6, а). Такі зразки володіють не тільки мінімальними значеннями концентрації носіїв заряду, але і досить високою структурною досконалістю.

Ефективність підживлення під час осадження плівок відповідними компонентами визначається температурами (тиском) додаткового джерела халькогену (T_{Se_2}) (металу (T_{Pb})) і підкладки T_{II} . Так, для селеніду свинцю при $T_{II} = 420-560$ К, що відповідає умові кристалізації електронного матеріалу, низькі значення T_{Se_2} практично не впливають на зміну концентрації електронів (рис. 2.6, б – криві 1, 2). З підвищенням T_{Se_2} , при постійній температурі конденсації T_{II} спостерігається зменшення концентрації електронів, інверсія знаку провідності з n- на p-тип і подальший ріст концентрації дірок. Тип провідності змінюється при високих тисках пари селену, достатніх для компенсації надлишку вільного

свинцю, який завжди є в плівках. Характерним є те, що чим вища температура підкладки T_{II} в інтервалі отримання плівок n-PbSe, тим менший тиск пари селену потрібний для компенсації надлишку металу і інверсії типу провідності (рис. 2.6, б). При $T_{II} = 570...620$ К, які відповідають вирощуванню плівок p-PbSe, збільшення тиску пари халькогену обумовлює ріст концентрації дірок (рис. 2.6, б – крива 3).

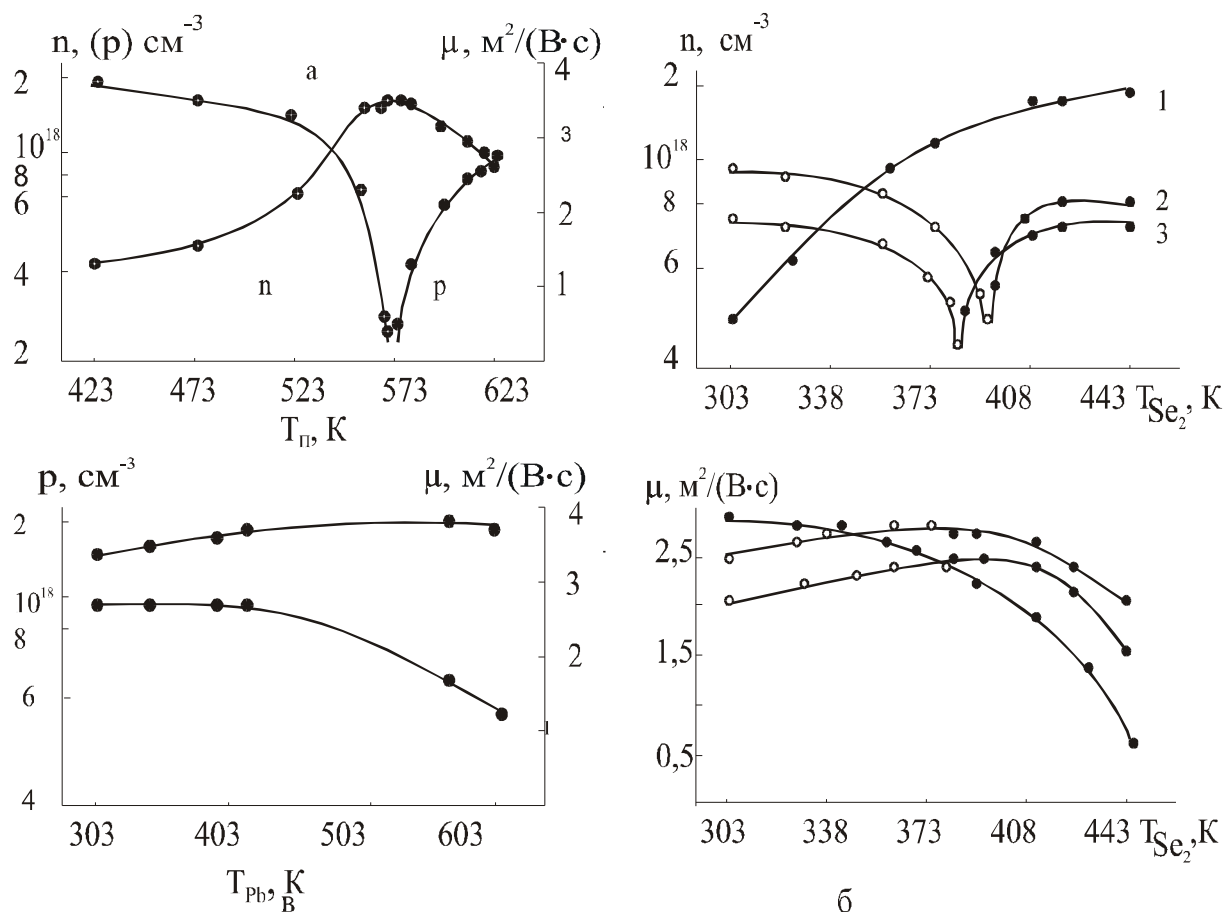


Рис. 2.6. Залежність концентрації (n, p) і рухливості (μ) носіїв заряду в плівках селеніду свинцю від температури [90]:

а – підкладок T_{II} ($T_B = 823$ К, $T_C = 863$ К);

б – додаткового джерела селену T_{Se_2} (температура підкладки T_{II} , К; 523 (1), 543 (2), 578 (3)); \cdot – p-тип, $^\circ$ – n-тип);

в – додаткового джерела свинцю T_{Pb} ($T_{II} = 593$ К, $T_B = 823$ К, $T_C = 863$ К).

Для умов вирощування плівок p-PbSe, використовували компенсуюче джерело із елементарного свинцю. Зростання парціального тиску пари Рb під час конденсації плівок частково зменшує концентрацію

дірок, а рухливість зростає (рис. 2.6, в). Однак, при $T_{\Pi} > 590$ К зміною парціального тиску пари свинцю не вдається досягнути умов інверсії типу провідності (з р- на n-тип) в плівках. Одержані результати вказують на те, що при вибраних умовах проведення процесу вирощування ефективність дії пари свинцю на електричні властивості плівок значно менша, ніж пари селену.

2.5.2. Плівки телуриду свинцю

Загальною закономірністю для плівок телуриду свинцю є те, що при $T_{\Pi} = 370-620$ К осаджується матеріал тільки з електронною провідністю (рис. 2.7) [89, 91]. Це можна пояснити особливостями Р-Т-х-діаграми стану Рb-Те (рис. 1.9-1.11). Характерною особливістю для осаджених плівок є початковий ріст рухливості електронів з підвищенням T_{Π} (рис. 2.7). Це

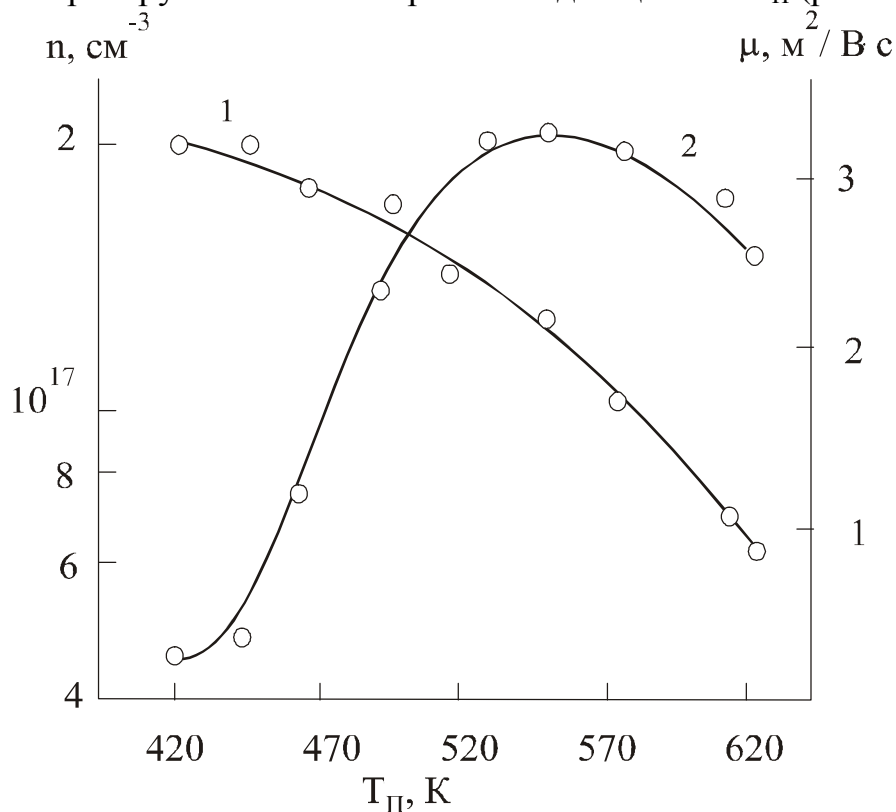


Рис. 2.7. Залежність концентрації n (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок телуриду свинцю від температури осадження T_{Π} (температура випаровування $T_B = 820$ К, температура стінок $T_C = 850$ К, підкладки – сколи по (111) BaF_2) [89].

зумовлено одночасною дією двох факторів: зменшенням концентрації носіїв заряду і підвищенням структурної досконалості конденсату. В межах $T_{\Pi} = 520-570$ К епітаксійні плівки являють собою мозаїчний кристал з величиною монокристалічних фрагментів (0,5-1,0) см і малокутовими

границями 0,9-1,5'. При цих технологічних умовах конденсат має високі значення електричних параметрів (концентрація $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, рухливість $\mu = 3,4 \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при $T = 77 \text{ К}$). Зменшення структурної досконалості плівок телуриду свинцю при $T_{\text{п}} > 570 \text{ К}$ приводить до характерного зменшення значень рухливості (рис. 2.7).

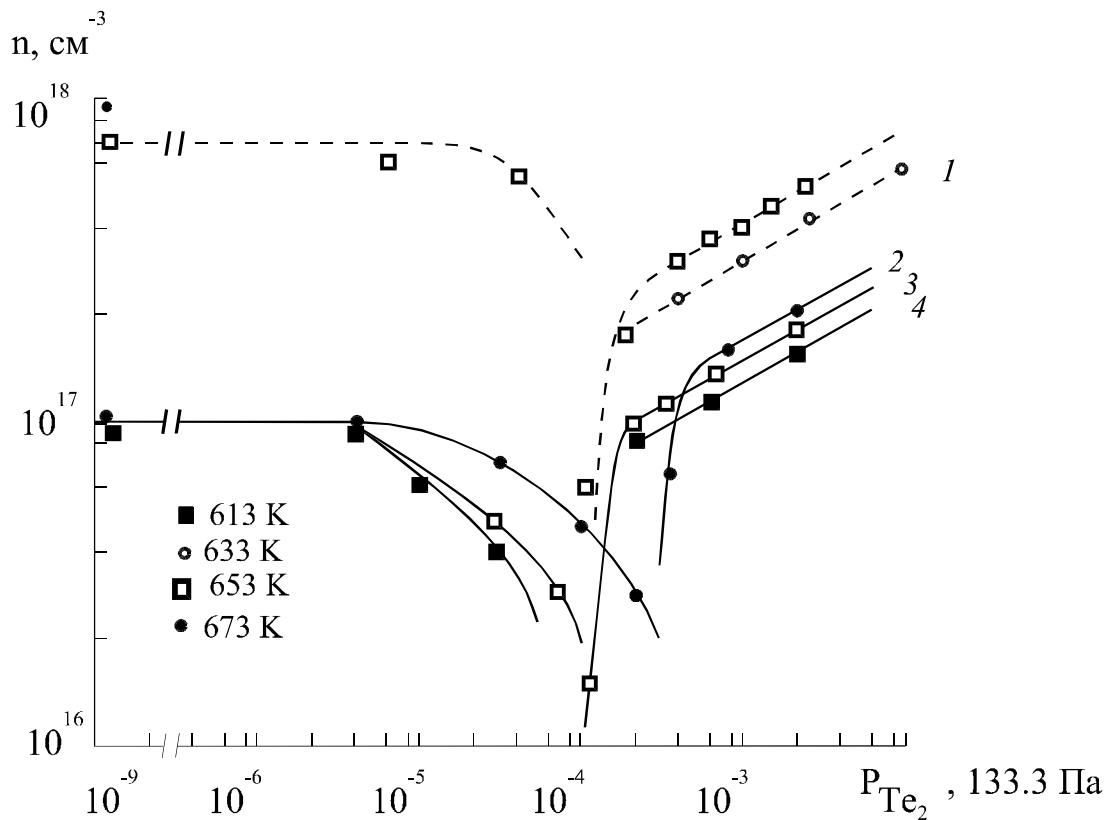


Рис. 2.8. Залежність концентрації носіїв заряду плівок телуриду свинцю від парціального тиску пари телуру [78]:

1-4 – температура підкладок $T_{\text{п}}$, К: 673; 573; 633; 613 відповідно (підкладки: – – – BaF_2 , $\frac{3}{4}\frac{3}{4} \text{ NaCl}$).

Більш ефективно ніж інші технологічні фактори на процес дефектоутворення в плівках халькогенідів свинцю впливає тиск пари складових компонентів. Так, плівки телуриду свинцю n-типу конденсуються при низьких тисках телуру (ліві вітки кривих), а р-типу – при вищих тисках (праві вітки кривих) (рис. 2.8). Тиск, при якому проходить інверсія провідності, залежить від температури і роду підкладок. При досить високих тисках P_{Te_2} концентрація носіїв заряду збільшується відповідно до співвідношення $n \sim P_{\text{Te}_2}^{1/4}$. Однак зміна типу провідності з n на p проходить при тисках P_{Te_2} , вище розрахованих. Це

автори [91] пояснюють тим, що із зростанням температури, відповідно до Р-Т-х-діаграми, зменшується розчинність свинцю в основній матриці конденсату. Після досягнення рівноваги джерело має склад біля Рb-насиченого краю однофазної області сполуки. Оскільки температура джерела завжди вища від температури підкладок, буде надлишок вільного свинцю. Тому концентрація електронів у плівках буде залишатись постійною до тих пір, поки тиск P_{Te_2} не стане настільки високим, щоб компенсувати надлишок металу.

2.5.2. Плівки телуриду олова

При дослідженні епітаксійних плівок телуриду олова встановлено діркову провідність матеріалу для всіх використовуваних температурних режимів вирощування [89, 92]. Це пов'язано із повним зміщенням на Т-х-діаграмі Sn-Te області гомогенності в сторону телуру (рис. 1.2). Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (рис. 2.9). Епітаксійні плівки, одержані при оптимальних температурах

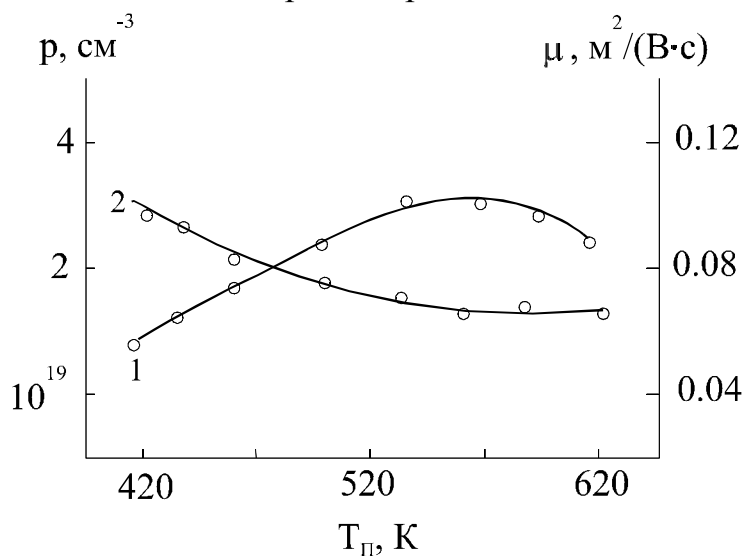


Рис. 2.9. Залежність концентрації p (1) і рухливості m (2) носіїв заряду плівок телуриду олова від температури осадження T_{Π} (температура випаровування $T_B = 810$ К, температура стінок $T_C = 840$ К, підкладки – сколи (111) VaF_2) [92].

осадження ($T_{\Pi} = 570$ К) 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 К). Підвищення температури осадження приводить до початкового зростання холлівської рухливості (рис. 2.9 – крива 2). Слід відмітити, що таке зростання рухливості може бути зв'язаним із покращенням структурної досконалості зразків. Деяке зменшення

холлівської рухливості носіїв при $T_{II} > 570$ К (рис. 2.9 – крива 2) важко пояснити концентраційною залежністю. Найбільш імовірною причиною спостережуваного зменшення значення рухливості є погіршення структурної досконалості тонких плівок внаслідок переважання процесів ревіпаровування.

Підвищення температури випаровування наважки $T_B = 710-898$ К при постійній температурі осадження $T_{II} = 610$ К приводить до збільшення концентрації дірок (рис. 2.10 – крива 1). Це зв'язано із збільшенням парціального тиску пари тулуру P_{Te_2} при підвищенні температури згідно Р-Т-проекції діаграми стану системи Sn-Te поблизу телуриду олова (рис. 1.3). Тому з підвищенням температури випаровування T_B відбувається збагачення пари легколетючою складовою (телуром) і відповідно зміщення складу плівок телуриду олова в сторону халькогену. Деяке зменшення холлівської рухливості дірок з підвищенням температури випаровування обумовлене, в основному, збільшенням концентрації носіїв заряду (рис. 2.10 – крива 2).

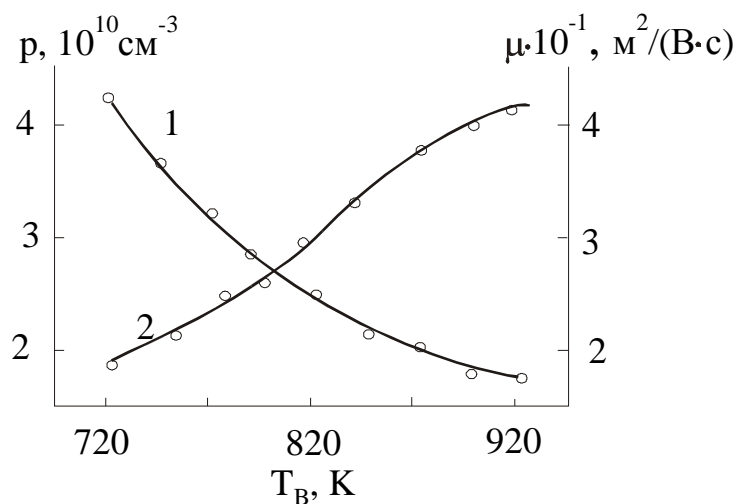


Рис. 2.10. Залежність концентрації p (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок телуриду олова від температури випаровування T_B (температура осадження $T_{II} = 610$ К, підкладки – сколи (111) BaF_2) [92].

III. ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У КРИСТАЛАХ $A^{IV}B^{VI}$

3.1. Вид і зарядовий стан атомних дефектів

У напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$, вміст сторонніх домішок в яких не перевищує фонові величини, тип і концентрація вільних носіїв заряду для області домішкової провідності зумовлені власними дефектами кристалічної ґратки [93, 94].

Халькогеніди свинцю мають провідність n-типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність p-типу при надлишку халькогену [1]. У випадку сульфїду свинцю концентрація електронів досягає максимального значення $1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1348 К з надлишком свинцю, а концентрація дірок доходить до $6,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 1123-1173 К. Для селенїду свинцю максимальна концентрація $2,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів спостерїгалась при 1223 К, а концентрація дірок при 1073 К складала $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. У випадку телуриду свинцю одержані наступні максимальні значення концентрації носіїв: $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ електронів при 993 К і $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дірок при 1053 К [17].

На рис. 3.1 наведені ізотерми залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску пари халькогену для сульфїду [1, 95], селенїду [26, 28, 29] і телуриду свинцю [41, 42, 96]. Дослідження проводилось методом “заморожених” рівноваг. Суть методу полягала в відпалі монокристалів халькогенїдів свинцю до встановлення рівноваги при різних фіксованих значеннях парціального тиску пари халькогену з наступним різким загартуванням зразків. Склад монокристалів визначався після загартування за даними вимірювань при кімнатній температурі ефекту Холла. Енергії іонізації дефектів донорного і акцепторного типів в халькогенїдах свинцю малі, і прийнято, що при кімнатній температурі всі дефекти іонізовані. Для сульфїду свинцю енергія іонізації донорного центру 0,03 еВ, акцепторного – 0,001 еВ. Для селенїду свинцю енергія іонізації акцепторного центру – 0,014 еВ. Енергія іонізації донорних і акцепторних центрів в телуриді свинцю є величинами того ж порядку [97].

При низьких тисках пари халькогену спостерїгалась електронна провідність, в області високих тисків – діркова провідність. На кривій p-n-переходу відповідав мінімум. При тисках, більших і менших тиску, що відповідає мінімуму, концентрація носіїв зростає і досягає постійного нахилу. В цій області вона пропорційна $(P_{X_2})^{\pm 1/4}$ де P_{X_2} – парціальний тиск пари халькогену. За нахилом цих участків кривих можна зробити висновок відносно ступеня іонізації дефектів, зв'язаних з електроною і дірковою провідністю халькогенїдів і свинцю. Питання про зв'язок ступеня іонізації дефектів з парціальним тиском пари халькогену розглядається нижче на

прикладі сульфїду свинцю, який є типовим для розглядуваної групи сполук [98]. Взаємодія PbS з газовим середовищем може бути виражена рядом квазіхімічних реакцій:

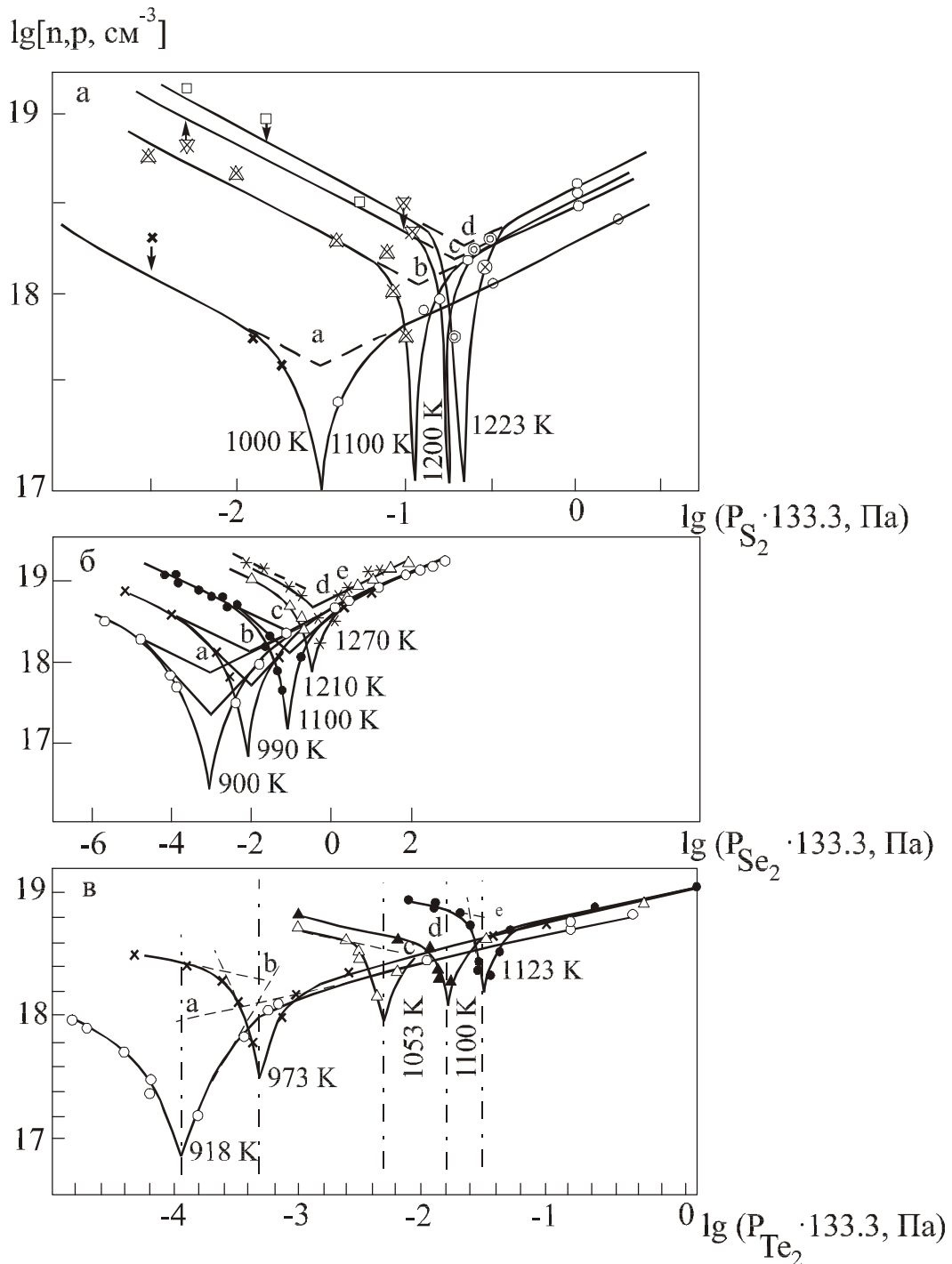


Рис. 3.1. Ізотерми залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску пари халькогену:

а – сульфід свинцю [95]; б – селенід свинцю [29]; в – телурид свинцю [41].

$$1/2S_2^V = V_{Pb}^0 + S_S, \quad (3.1)$$

$$1/2S_2^V = V_{Pb}^- + h^+ + S_S, \quad (3.2)$$

$$1/2S_2^V = V_{Pb}^{2+} + 2h^+ + S_S, \quad (3.3)$$

де V_{Pb}^0 – вакансія свинцю, h^+ – дірка, S_S – атом сірки в нормальному положенні, S_2^V – газоподібні молекули сірки. Застосування закону діючих мас до реакцій (3.1) – (3.3) приводить до наступних виразів:

$$[V_{Pb}^0] = K_1 p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.4)$$

$$[V_{Pb}^-][h^+] = K_2 p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.5)$$

$$[V_{Pb}^{2-}][h^+]^2 = K_3 p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.6)$$

де K_1, K_2, K_3 – константи рівноваги, що залежать тільки від температури. Вважаючи, що концентрація однократно іонізованих вакансій свинцю дорівнює концентрації дірок, а $2[V_{Pb}^{2-}] = [h^+]$ у випадку двократно іонізованих вакансій, одержуємо рівняння

$$[V_{Pb}] \sim p_{S_2}^{1/2}, \quad (3.7)$$

$$[h^+] = [V_{Pb}^-] \sim p_{S_2}^{1/4}, \quad (3.8)$$

$$[h^+] = 2[V_{Pb}^{2-}] \sim p_{S_2}^{1/6}. \quad (3.9)$$

Можна показати, що концентрація атомів свинцю в міжвузлях $[Pb_i]$, вакансій сірки $[V_S]$ і електронів n залежить від парціального тиску пари сірки наступним чином:

$$[V_S^0] = [Pb_i^0] \sim p_{S_2}^{-1/2}, \quad (3.10)$$

$$n = [V_S^-] = [Pb_i^+] \sim p_{S_2}^{-1/4}, \quad (3.11)$$

$$n = 2[V_{Pb}^{2-}] = 2[Pb_i^{2+}] \sim p_{S_2}^{-1/6}. \quad (3.12)$$

Нахил, що спостерігається ($\pm 1/4$) на кривих залежності концентрації носіїв від тиску пари халькогену показує, що електронна і діркова провідність у халькогенідах свинцю зв'язана з однократно іонізованими дефектами.

Слід відмітити, що результати вимірювань концентрації носіїв у функції від парціального тиску пари халькогену можуть бути пояснені в однаковій мірі дефектоутворенням як за Шотткі, так і за Френкелем. При розгляді переважаючого типу дефектів у сульфіді свинцю в роботах [1, 95] була прийнята модель дефектів за Шотткі, і електронна провідність зв'язувалась з однократно іонізованими вакансіями сірки, а діркова провідність – з однократно іонізованими вакансіями свинцю. Для випадку селеніду свинцю вважали, що надстехіометричні атоми свинцю

розміщуються в основному у міжвузлях (Pb_i) і приводять до провідності n-типу; надстехіометричні атоми селену приводять до утворення вакансій свинцю (V_{Pb}) і до провідності p-типу [28, 29]. Для телуриду свинцю в ряді робіт [42, 96] для пояснення характеру зміни електричних властивостей в залежності від відхилення від стехіометрії застосовувалась модель дефектів за Шотткі; були розраховані енергії утворення вакансій свинцю і телуру, які дорівнюють 0,3 і 1,2 еВ відповідно. У ряді інших робіт прийнято, що в телуриді свинцю переважаючими є дефекти Френкеля [41].

Халькогеніди свинцю представляють особливий інтерес, так як при зміні парціального тиску пари халькогену в процесі відпалу може бути змінений тип переважаючих дефектів.

Дослідження механізму дифузії в халькогенідах свинцю дає цінну додаткову інформацію про природу точкових дефектів, зв'язаних з відхиленням від стехіометрії. Дослідження процесу самодифузії Pb^{210} у сульфіді свинцю [98, 99], селеніді свинцю [100] і телуриді свинцю [101, 102] дозволило виявити тип переважаючих дефектів в катіонній підгратці в залежності від відхилення від стехіометрії. У халькогенідах свинцю коефіцієнт самодифузії Pb^{210} змінюється по кривій з мінімумом в залежності від вмісту халькогену. Мінімум знайдений поблизу стехіометричного складу. Ці результати узгоджуються з переважанням в катіонній підгратці дефектів Френкеля ($Pb_i + V_{Pb}$). У цьому випадку концентрація атомів свинцю в міжвузлях $[Pb_i]$ збільшується з ростом вмісту свинцю відносно стехіометричного складу, у той час як концентрація вакансій свинцю $[V_{Pb}]$ зменшується. І навпаки, з ростом вмісту халькогену концентрація вакансій свинцю $[V_{Pb}]$ зростає, а концентрація атомів свинцю в міжвузлях $[Pb_i]$ зменшується. Звідси випливає, що на залежності коефіцієнта самодифузії свинцю від складу повинен існувати мінімум поблизу стехіометричного складу. В кристалах з переважанням дефектів за Шотткі коефіцієнт самодифузії будь-якого із компонентів повинен монотонно збільшуватися із ростом вмісту другого компонента.

Коефіцієнт самодифузії свинцю при переважанні дефектів Френкеля у $PbTe$ можна виразити наступним чином [102]:

$$D_{Pb^{210}} \approx D_{Pb} = D_{Pb_i} [Pb_i] + D_{V_{Pb}} [V_{Pb}], \quad (3.13)$$

де D_{Pb} і $D_{V_{Pb}}$ – коефіцієнти дифузії, а $[Pb_i]$ і $[V_{Pb}]$ – мольні доли атомів свинцю в міжвузлях і вакансій свинцю відповідно.

При відхиленні від стехіометрії в сторону свинцю чи халькогену один із типів дефектів стає переважаючим і рівняння (3.13) спрощується: для випадку надлишку атомів свинцю

$$D_{Pb} \approx D_{Pb_i} [Pb_i], \quad (3.14)$$

для випадку надлишку атомів телуру відносно стехіометричного складу

$$D_{Pb} \approx D_{V_{Pb}} [V_{Pb}]. \quad (3.15)$$

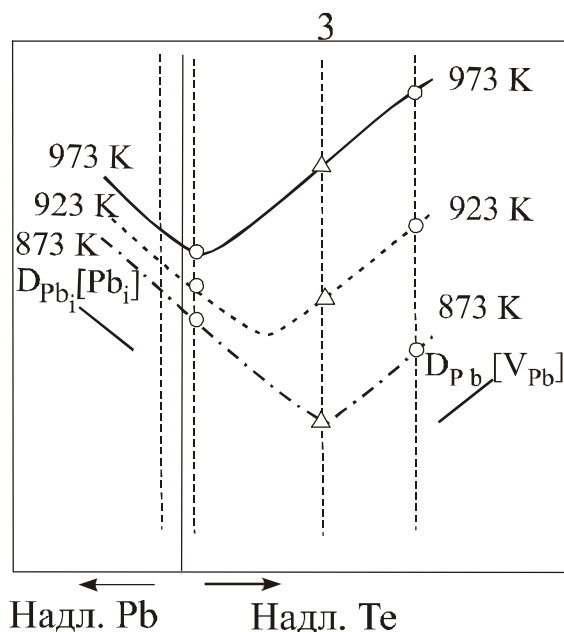


Рис. 3.2. Схематичне зображення залежності коефіцієнта самодифузії свинцю в телуриді свинцю від складу і температури [102].

У загальному випадку мінімум може не знаходитись точно при стехіометричному складі. На рис. 3.2 наведена залежність коефіцієнта самодифузії свинцю в телуриді свинцю від складу [102]. На кривій знайдений мінімум, зміщений в бік надлишку телуру відносно стехіометричного складу. Мінімум ділить криву на дві гілки з різною енергією активації. Зміщення мінімуму можна пояснити двома причинами.

1. Різницею в коефіцієнтах дифузії міжвузлових атомів свинцю і вакансій свинцю. Тоді, якщо $D_{Pb_i} > D_{V_{Pb}}$, $D_{Pb_i} [Pb_i] > D_{V_{Pb}} [V_{Pb}]$ навіть у тому випадку, коли склад близький до стехіометричного.

2. Компенсацією Pb_i , яка може проходити не тільки за рахунок вакансій свинцю, а й за рахунок атомів телуру в міжвузлях Te_i . Тоді

$$[Pb_i] = [V_{Pb}] + [Te_i],$$

$$[Pb_i] > [V_{Pb}], \quad D_{Pb_i} [Pb_i] + D_{V_{Pb}} [V_{Pb}],$$

навіть якщо коефіцієнти дифузії D_{Pb_i} , і $D_{V_{Pb}}$ однакові.

Результати роботи [102] знаходяться в добрій відповідності з даними [103], де коефіцієнт самодифузії свинцю вимірювався в функції від парціального тиску пари телуру і знайдений мінімум на кривій залежності

логарифма коефіцієнта самодифузії від логарифма парціального тиску пари телуру. Нахил гілок кривої справа і зліва від мінімуму складає $\pm 1/4$. Зроблено висновок, що дефекти, які відповідають за дифузію, однократно іонізовані, що відповідає даним вимірювання концентрації носіїв.

Більш складна інтерпретація результатів запропонована для пояснення механізму дифузії Pb^{210} в монокристалах сульфїду свинцю. В той час, як переконливо показано, що дефектами, які відповідають за дифузію свинцю в сульфїді свинцю р-типу, є однократно іонізовані вакансії свинцю (як і в $PbSe$, $PbTe$), то відносно природи дефектів донорного типу є суттєві розбіжності.

Мінімум на кривій залежності коефіцієнта самодифузії свинцю від парціального тиску пари сірки може бути пов'язаний тільки із значним вкладом в процесі дифузії міжвузлових атомів свинцю [99]. В той же час у роботі [98] виражена думка, що переважаючими дефектами донорного типу в PbS з надлишком свинцю відносно стехіометричного складу є однократно іонізовані вакансії сірки (V_S^+). Підкреслюється роль нейтральних комплексів типу ($V_{Pb}^- V_S^+$), з якими може бути пов'язана самодифузія свинцю в PbS при низьких тисках пари сірки.

Дослідження процесів самодифузії S^{35} в PbS [103], Se^{75} в $PbSe$ [104] і Te^{127} в $PbTe$ [102] дає уявлення про переважаючий тип дефектів в аніонній підгратці халькогенідів свинцю. Для всіх трьох сполук спостерігалось монотонне зростання коефіцієнта самодифузії халькогену в міру зростання його вмісту.

У [103] дифузію сірки S^{35} в PbS n-типу пояснюють за допомогою нейтральних комплексів ($V_{Pb}^- V_S^+$), а р-типу – за допомогою вакансій свинцю.

Однак в роботах [102, 104] вважають, що атоми селену і телуру в міжвузлях відіграють більш важливу роль в процесі самодифузії Se^{75} і Te^{127} у селенїді і телуридї свинцю р-типу в порівнянні з вакансіями свинцю.

У роботі [104] дана залежність коефіцієнта самодифузії Se^{75} в $PbSe$ від парціального тиску пари селену. В області надлишку свинцю відносно стехіометричного складу коефіцієнт самодифузії не залежить від парціального тиску пари селену, і процес дифузії може бути зв'язаний із участю нейтральних комплексів. В області тисків від 0,1 Па до 10^4 Па коефіцієнт самодифузії змінюється пропорційно $P_{Se_2}^{1/4}$. Автори вважають, що дифузія в цій області тисків зв'язана з однократно іонізованими атомами селену в міжвузлях. В області тисків пари селену більших за 10^4 Па, коефіцієнт самодифузії змінюється пропорційно $P_{Se_2}^{1/2}$. Такий характер кривої пояснюється в [104] рухом нейтральних атомів селену в

міжвузлях. Слід відмітити, що в зв'язку з більшою рухливістю міжвузлові атоми порівняно із вакансіями можуть вносити значний вклад в процес дифузії навіть в тому випадку, коли їх концентрація значно менша концентрації вакансій.

Для визначення переважаючого типу дефектів у селеніді свинцю [105] використовувалася метод порівняння експериментальної густини з теоретичною. Досліджувались монокристали PbSe n- і р-типу з концентрацією носіїв $2\text{-}4\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Параметр ґратки, визначений з високою точністю, дорівнював $a = (6,1265\pm 0,0003)\cdot 10^{-10}\text{ м}$ і не залежав від типу провідності кристалів і концентрації носіїв. Із молекулярної маси PbSe ($M = 286,17$) і сталої ґратки обчислювалася теоретична густина ідеального кристалу, яка дорівнювала $8264,0\text{ кг/м}^3$. При концентрації носіїв $3\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ можна було очікувати в залежності від типу дефектів наступних відхилень (в кг/м^3) від ідеальної густини:

n-тип А, свинець в міжвузлях	+1,0,
n-тип В, вакансії селену	-0,4,
р-тип С, вакансії свинцю	-1,0.

Різниці для розглянутих випадків будуть (в кг/м^3):

$$A - C = 2,0; \quad B - C = 0,6.$$

Експериментальна густина визначалася гідростатичним зважуванням у воді. Щоб забезпечити необхідну точність вимірювання, було прийнято ряд застережних заходів:

- а) під час зважування температура контролювалася з точністю $0,05\text{ К}$,
- б) платиновий дріт діаметром $0,05\text{ мм}$ оброблявся спеціальним чином і відпалювався для створення максимальної гомогенності його поверхні;
- в) для зменшення поверхневого натягу води добавлялась поверхнево-активна речовина, яка, однак, не змінювала густини води;
- г) для видалення мікроскопічних бульбашок повітря із поверхневих пор кристалу проводилася ретельна дегазація зразків.

У результаті вимірювання густини 19 зразків була визначена різниця між середніми густинами групи зразків n- і р-типу, яка виявилася рівною $2,0\text{ кг/м}^3$. Кристали n-типу мали більш високу густину порівняно з теоретичною густиною ідеального кристалу. Зроблено висновок, що донорні рівні зв'язані із свинцем у міжвузлях, а акцепторні – з вакансіями свинцю. Ці дані знаходяться в добрій відповідності з результатами дослідження самодифузії Pb^{210} в PbSe [100].

В ряді робіт [15, 16, 24, 37, 106, 107] зверталась увага на можливість мікроосадження компонентів в халькогенідах свинцю в процесі охолодження кристалів. Процес мікроосадження суттєво впливає на

результати визначення границь областей гомогенності сполук за допомогою методу “заморожених рівноваг”.

Телурид олова завжди виявляє провідність р-типу і має високу концентрацію дірок, яка зростає із збільшенням вмісту телуру: від $p = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для телуриду олова, насиченого оловом, до $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для телуриду олова, насиченого телуром (відпал 973 К) [3].

Період ґратки телуриду олова зменшується із збільшенням вмісту телуру (рис. 3.3) в області гомогенності [108].

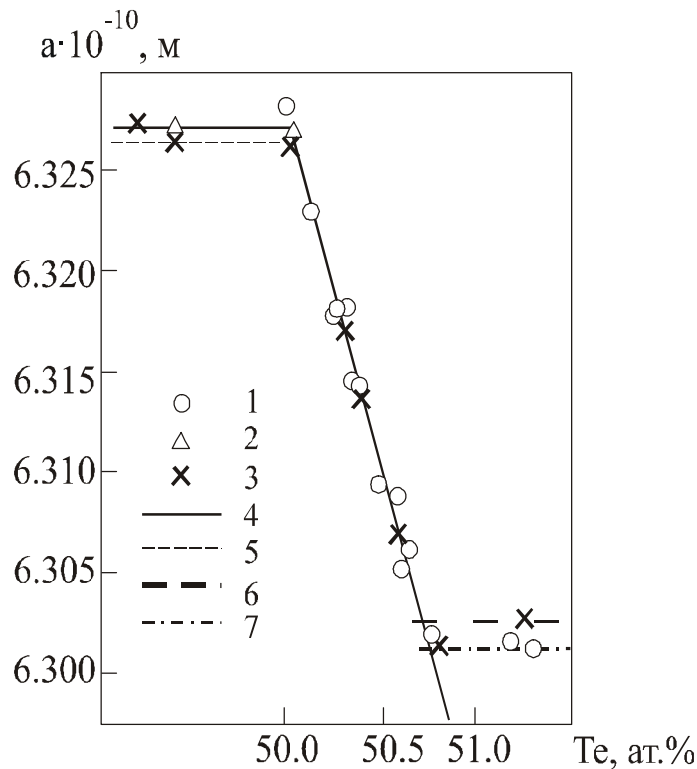


Рис. 3.3. Залежність періоду ґратки телуриду олова від вмісту телуру:

1 – [5]; 2 – [109]; 3 – [108];

температура відпалу, К: 4 – 673, 5 – 823, 6 – 629, 7 – 673.

Зміну періоду ґратки в межах області гомогенності можна виразити рівнянням:

$$a = (6.3278 - 3.54(x - 1/2)) \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

де x – атомна доля телуру. Результати визначення періоду ґратки різними методами знаходяться в добрій відповідності [5, 108, 109]. Період ґратки змінюється від $(6,3272 \pm 2 \cdot 10^4) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ з боку олова до $(6,3017 \pm 2 \cdot 10^4) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ з боку телуру [108] для зразків, відпалених при 673 К. Згідно роботи [5], він зменшується відповідно від $6,328 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ до $6,302 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

(відпал 773 К). Порівняння рентгенівської густини телуриду олова з визначеною експериментально, методами гідростатистичного зважування [2, 3] показало, що переважаючим типом дефектів є вакансії олова.

Із результатів вимірювання парціального тиску пари телуру в залежності від відхилення від стехіометрії зроблено висновок, що кожна вакансія олова двократно іонізована [6]. З рис. 3.4 видно, що парціальний тиск пари телуру зростає з ростом вмісту телуру в твердій фазі в межах області гомогенності і залишається сталим за її межами. Перетин кожної ізотерми P_{Te_2} – x з плато, побудованим за значеннями парціального тиску пари телуру вздовж лінії трифазової рівноваги, дає склад, що відповідає границі області гомогенності телуриду олова при даній температурі. За допомогою даних досліджень періоду ґратки як функції вмісту телуру і результатів вимірювання парціального тиску пари телуру (рис. 3.4) були уточнені склади, що відповідають границі області гомогенності телуриду олова з боку телуру [108]:

Т, К	1053	1026	1000	952	909	869	833
Атомна доля телуру x_{Te}	0,5064	0,5078	0,5083	0,5088	0,5090	0,5088	0,5088

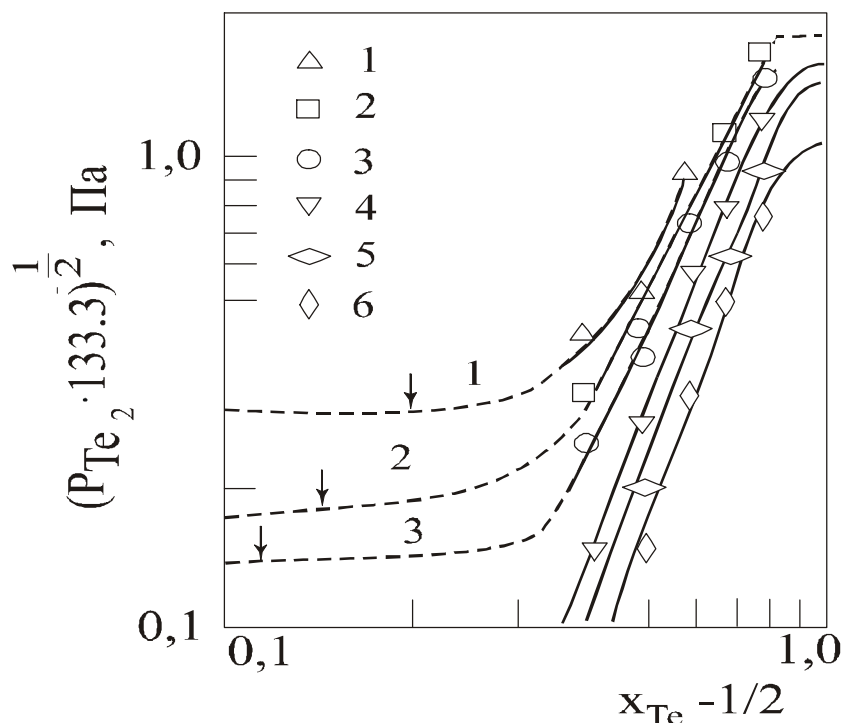


Рис. 3.4. Ізотерми парціального тиску пари телуру від складу телуриду олова [6]; температура, К: 1 – 1053, 2 – 1026, 3 – 1000, 4 – 952, 5 – 909, 6 – 869.

3.2. Моделі енергетичних рівнів власних точкових дефектів

З усіх можливих видів елементарних дефектів найбільш детально досліджено вакансії металу і халькогену [94, 110-117], меншою мірою – міжвузлові атоми [118, 119] і антиструктурні дефекти [120].

В основу загальноприйнятого на сьогоднішній день пояснення електричної активності власних дефектів в $A^{IV}B^{VI}$ покладено числовий розрахунок енергетичного спектру вакансій металу V_{Me} і халькогену V_X в $PbTe$, виконаний в [110]. З використанням методу функцій Гріна показано, що енергетичні рівні, викликані збуренням, зумовленим наявністю таких вакансій, розташовуються на фоні енергій дозволених зон. У зв'язку з цим, згідно експерименту, не має місця виморожування носіїв заряду, зумовлених цими дефектами. Майже всі рівні розміщені далеко від країв зон провідності і валентної. Виняток складають три стани, зумовлені вакансією V_{Te} , які за рахунок збурення, що вона викликає, відщеплюються від р-зони телуру. Ці рівні лежать на 0,027, 0,055 та 0,218 еВ вище дна зони провідності. Згідно з розрахунком V_{Te} є двократним донором, а V_{Pb} – двократним акцептором.

У подальшому висновки роботи [110] щодо електричної активності вакансій металу і халькогену в $A^{IV}B^{VI}$ підтверджені кластерними [111] і аналітичними [112] розрахунками. В [112] розраховано енергетичний спектр вакансій металу і халькогену в PbS , $PbSe$, $PbTe$ і $SnTe$. На відміну від [110] аналітичний розрахунок у наближенні центрально-симетричного оточення дефектів показав, що основний стан $V_X \epsilon_0$ в PbX ($X = Te, Se, S$) являє собою спін-орбітально розщеплений триплет. Триплет є практично квазівиродженим через малість розщеплення $\delta\epsilon_0 \approx 10$ меВ, а синглетний рівень лежить вище дублетного. Захоплення на нього електрона буде супроводжуватися ян-теллерівським спотворенням ґратки [113], що слід мати на увазі при обробці експериментальних даних.

В солях свинцю V_X перекидає триплет ϵ_0 з валентної зони в зону провідності, що дає два вільних електрони при будь-якій температурі. В енергетичному спектрі $SnTe$ рівень вакансії ϵ_0 виявляється в валентній зоні, тому V_{Te} в $SnTe$ буде не донором, а акцептором.

В енергетичному спектрі V_M рівні не утворюються. Вилучення з атомом металу двох валентних р-електронів породжує дві дірки, тому вакансії в металевій підґратці халькогенідів свинцю і олова – двозарядні акцептори. Схематичні діаграми одноелектронних рівнів, одержані в [110] в [112], наведено на рис. 3.5.

Перекриття рівнів локальних станів з неперервним спектром приводить до їх розширення. Згідно з оцінками його величина такого ж порядку, як розщеплення між синглетом і дублетом [112].

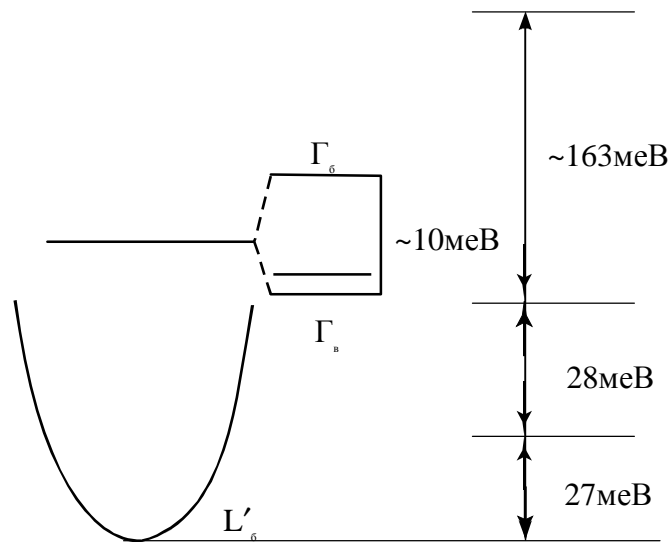


Рис. 3.5. Схематичні діаграми одноелектронних рівнів, одержані в [110] (справа) та в [112] (зліва).

Положення одноелектронних рівнів істотно залежать від чисел їх заповнення, а самі ці рівні сильно відрізняються від рівнів заселеності (зміни повної енергії системи при зміні числа локалізованих електронів на одиницю), що спостерігаються експериментально [114, 115].

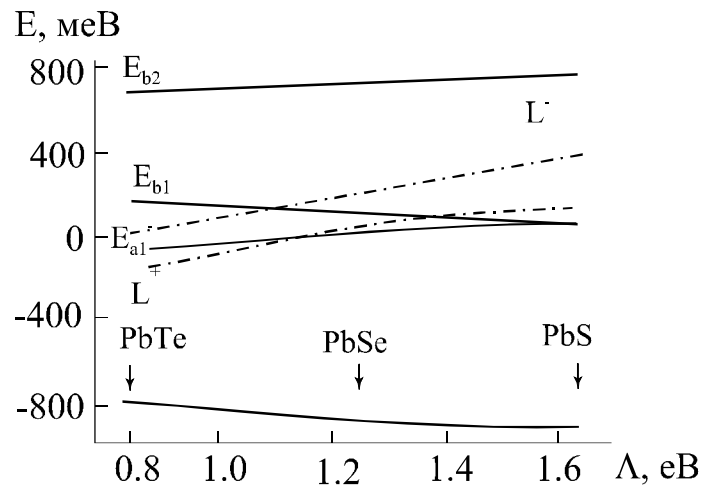


Рис. 3.6. Енергетична діаграма рівнів заселеності PbTe, PbSe, PbS, [116, 117] (Λ – параметр іонності, штрихові лінії – край забороненої зони [116]).

У роботах [116, 117] встановлено, що положення рівнів заселеності вакансій по суті визначаються міжелектронною взаємодією. Остання враховувалась у рамках обмеженого наближення Хартрі – Фока. Виявилось, що міжелектронна взаємодія сильно трансформує модель Паради і Пратта [110]. Так, наприклад, V_{Pb} в PbTe приводить до

виникнення енергетичного рівня у забороненій зоні, який відсутній в одноелектронній теорії. Основний результат розрахунку, проведеного без припасованих параметрів, полягає в тому, що він передбачає існування рівнів перезарядки вакансій в PbSnTe та PbSnSe поблизу країв дозволених зон. Енергетичну діаграму рівнів заселеності PbTe, PbSe, PbS, одержану в [116, 117] наведено на рис. 3.6.

Рівень E_{a1} на діаграмі відповідає переходу V_M з однократного в двократний акцепторний стан, E_{b1} – переходу V_{Te} з однократного в двократний донорний стан. Рівні нейтральних станів E_{a2} і E_{b2} лежать далеко (0,6-0,8 eV) від країв забороненої зони. Коли рівень Фермі E_F знаходиться вище E_{a1} , металева вакансія V_M^{2-} дає дві дірки. В інтервалі $E_{a2} < E_F < E_{a1}$ вакансія являє собою однозарядний акцептор V_M^- . Коли рівень E_F перетинає рівень E_{a2} , вакансія переходить в нейтральний стан V_M^0 . Аналогічно для V_X , яка послідовно проходить стан дво-, однозарядного донора і переходить у нейтральний стан, коли E_{a1} рухаючись вгору за енергією, перетинає рівні E_{b1} і E_{b2} .

Згідно з [118], міжвузловий Pb у PbTe являє собою двозарядний донор, а міжвузловинний Te, швидше за все електронейтральний. Що стосується антиструктурних дефектів, то згідно з розрахунками [120] елементи IV групи на місці Te в PbTe – двократні акцептори, а халькогени S, Se, Te на місці Pb – двократні донори.

Як розподіляється надлишковий заряд ($2e$ чи e) навколо точкового дефекту? Розрахунки перерозподілу електронної густини для випадку вакансій, проведені в [116, 117], показують, що вже в кластері з найближчих атомів практично відновлюється електронейтральність. Так, для V_{Pb} , в PbTe надлишковий заряд кластера в двократно іонізованому стані дорівнює приблизно 0,14 e , в однократно іонізованому – 0,01 e . Решта надлишкового заряду – заряд, розмазаний на великих віддальх. Внаслідок цього подавлено розсіювання вільних носіїв заряду на іонізованих вакансіях.

3.3. Власні дефекти типу преципітатів

Поряд з точковими істотну роль у формуванні властивостей системи $A^{IV}B^{VI}$ відіграють дефекти об'ємного характеру типу преципітатів. Цілеспрямоване вивчення цих дефектів, головним чином в телуридах свинцю і олова, почалося на початку 80-х років. І на цей час уже є деяка інформація про їх поведінку [121-126], вплив на фізичні властивості [127-134], взаємодію з власними точковими дефектами і сторонніми домішками [135-142].

Основний на даному етапі метод дослідження преципітатів – метод просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). При дослідженні цим методом вирощених за Бріджменом кристалів PbTe, збагачених Te, виявлено гомогенно розподілені неоднорідності, які ідентифіковані як преципітати Te [122]. Визначено переважаючу їх кристалографічну орієнтацію, оцінено розміри, концентрацію преципітатів Pb і Te. Спостерігались два види преципітатів – голкоподібні, орієнтовані в кристалографічних напрямках типу (100), і сфероїдальні. Концентрація перших – порядку $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, діаметр – 3-6 нм, довжина – 10-20 нм, концентрація Te в цих – порядку $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрація других – порядку $2 \cdot 10^{15}$, а Te в них – $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Ніяких преципітатів на дислокаціях і малокутових межах зерен це спостерігалось. Причиною преципітації вважають випадання Te при охолодженні за рахунок дифузії внаслідок ретроградності лінії солідусу.

Причина мікроосадження може бути пояснена за допомогою рис. 3.7, де представлена типова T-x-проекція поблизу стехіометричного складу для сполуки MN з ретроградною розчинністю компонентів [143]. Розглянемо процес охолодження сплаву складу, позначеного точкою А. Зразок А насичений компонентом N при деякій температурі. Якщо склад А не змінюється під час охолодження, крива охолодження може бути представлена пунктирною лінією АВ. Оскільки ця лінія лежить за межами області гомогенності, зразок А буде пересичений компонентом N. Надлишок N може бути видалений із ґратки не тільки шляхом втрати в парову фазу, але і шляхом мікроосадження компоненту N у вигляді дисперсних виділень другої фази всередині кристалу. Процес осадження може відбуватися значно швидше, оскільки для нього потрібна дифузія на менші відстані, ніж відстань до поверхні зразка. Отже, при загартуванні після відпалу при фіксованому тиску пари одного із компонентів швидкість охолодження може бути недостатньо високою, щоб запобігти мікроосадженню в середині кристалу. В цьому випадку крива охолодження буде співпадати з кривою солідусу, як це вказано стрілками на рис. 3.7 (крива АС), аж до температури, при якій швидкість дифузії зменшиться настільки, що подальше мікроосадження проходити не буде. Точка С характеризує температуру ефективного загартування; нижче точки С склад залишається постійним, і крива охолодження позначається лінією СD. Подібним чином можна розглядати процес охолодження зразка, позначеного точкою А і насиченого компонентом М. Температура ефективного загартування позначається С'. В загальному випадку С і С' можуть не співпадати, оскільки швидкості дифузії компонентів М і N у сполуках MN і, отже, швидкості їх осадження різні.

Мікроосадження компонентів М і N являють собою дисперсні виділення другої фази, яка є електрично нейтральною. Отже, вимірювання концентрації носіїв визначається надлишковою відносно стехіометричного складу кількістю компонентів М і N, які залишилися розчиненими в ґратці.

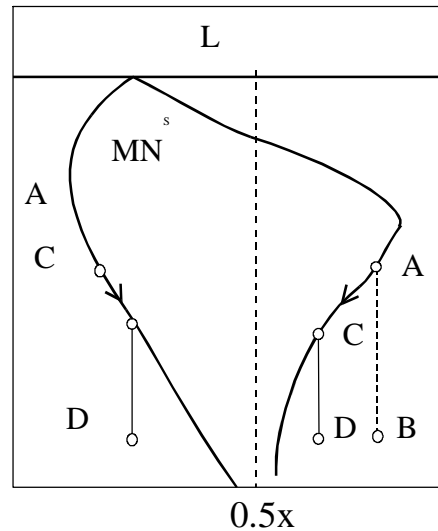


Рис. 3.7. Схематична T-x-проекція поблизу сполуки MN, що ілюструє явище мікроосадження компонентів всередині кристалів [143].

Якщо концентрація носіїв, виміряна в результаті ряду дослідів по одному із компонентів, спочатку збільшувалась з ростом температури відпалу, а потім стала постійною, хоча температура відпалу зростала, це не означає, що крива солідусу перестала залежати від температури. Швидше, це говорить про те, що досягнуто верхньої границі концентрації носіїв, яка визначається швидкістю мікроосадження. Температуру ефективного загартування можна підняти до деякої границі за рахунок збільшення швидкості загартування. Як показано в [106], швидкість загартування не можна збільшити вище певної межі, яка залежить від розмірів, теплоємності і теплопровідності зразків. У роботі [106] було відмічено, що починаючи з температури 973 К для сульфїду свинцю і 873 К для телуриду свинцю розчинність атомів халькогену, визначена із концентрації носіїв, перестає залежати від температури (рис. 3,8, а, б), хоч термодинамічно такий різкий злам на кривій солідусу не виправданий. Точка, що відповідає цьому зламу, відноситься до температури, вище якої загартування для даних зразків неефективне. Пунктирною лінією на рис. 3.8 зображена крива солідусу, розрахована, виходячи із значень парціального тиску пари халькогену вздовж лінії трифазової рівноваги. На боці надлишкового вмісту свинцю різкий злам на кривій солідусу не зауважено. Зроблено висновок, що процес осадження свинцю відбувається не так швидко, як

осадження телуру, а загартування є ефективним до більш високих температур. Вивчення розподілу преципітатів вздовж зливків вирощених за Бріджменом кристалів PbTe показало [121], що на початку зливка їх більше, ніж в кінці, а зона р-області шириною 1-2 мм, яка прилягає до р-n-переходу (коли в процесі росту провідність зливка біля його кінця інвертує на електронну), не виявляє преципітатів Te. Дефектів, збагачених Pb, в матриці р-типу не виявлено.

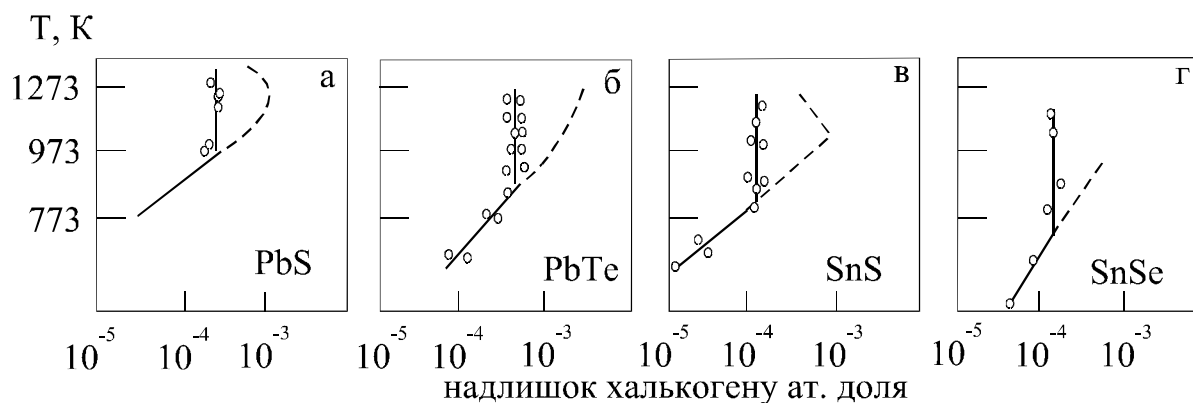
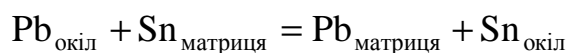


Рис. 3.8. Границі області гомогенності халькогенідів олова і свинцю зі сторони халькогену[106].

Про можливість існування дрібних преципітатів Pb в PbTe, які не реєструються методом ПЕМ, повідомлялось в [123] на основі даних вивчення характеру позитроіпої анігіляції, однак прямих надійних доказів не наведено.

Мікровключення металевої фази розмірами від часток до кількох мікрометрів спостерігались при дослідженні кристалів $(Pb_{1-x}Sn_x)Te_{1-y}$ з $x = 0,1-0,3$, $y = 0,495-0,510$ [124], вирощених за Бріджменом з розплавів. Встановлено, що ймовірність появи збагачених металом включень зростала до кінця зливка. В багатьох випадках спостерігались включення майже чистого Sn або збагачені Pb чи Sn включення твердих розчинів, збагачених SnTe порівняно із складом основного кристала. Вважається, що причиною виникнення включень є одночасно діючі два механізми концентраційного переохолодження – за x і за y.

Поява включень у вигляді твердого розчину, збагаченого SnTe, може мати не тільки технологічне, але й термодинамічне походження, оскільки згідно з [144], тепловий ефект реакції обміну атомів Pb і Sn в околі вакансії



відмінний від нуля. Реакція обміну протікає таким чином, що область навколо дефекту (а їх у досліджуваних матеріалах чимало) повинна

збагачуватись Sn і збіднюватись Pb. Із сказаного також випливає [144], що, оскільки Sn концентрується поблизу областей кристала з ненасиченими Te зв'язками, можна очікувати збагачення кристала Sn поблизу дислокацій і вільної поверхні. Експериментально вихід Sn на поверхню кристалів PbSnTe в процесі росту спостерігався в [134].

Методом ПЕМ преципітати Te розмірами 0,1-0,5 мкм і густиною 10^5 - 10^6 см⁻² спостерігались у твердих розчинах Pb_{1-x}Sn_xTe (x = 0,15) [126]. Розміри, форма і густина преципітатів не залежали від умов вирощування: температурного градієнта і швидкості росту.

Наведені дані показують, що кристали телуридів свинцю і олова практично завжди містять в собі об'ємні дефекти типу преципітатів тих чи інших компонентів, тому практично ніколи не бувають гомогенними в строгому розумінні слова, про що говорилося вище.

Хоча преципітати Te в PbTe розподілені нерівномірно вздовж зливка, концентрація дірок, навпаки, майже на всьому протязі p-області залишається незмінною [122, 139, 140]. Концентрація дірок різко змінюється тільки поблизу p-n-переходу [139, 140], який, згідно з [121] вільний від преципітатів. Це дало можливість авторам [140] зробити висновок, що обидві підсистеми зв'язаних з Te дефектів в PbTe взаємодіють між собою в процесі росту кристалів. Доки в кристалі в процесі росту утворюються преципітати Te, доти концентрація надлишкових точкових дефектів, пов'язаних з Te, практично постійна. Вона починає зменшуватись тільки після того, як перестають утворюватись дефекти типу преципітатів.

Преципітати Te електронеактивні. Проте вони опосередковано можуть впливати на електрофізичні параметри кристалів, зменшуючи електричну активність донорних домішок в телуридах свинцю і олова. Такого висновку дійшли автори [135-137], досліджуючи методом радіоактивної мітки розподіл Cd в PbTe і зміну концентрації носіїв заряду, яку він викликає, а також вплив Sb на електрофізичні параметри PbSnTe. Було встановлено, що в деяких випадках збільшення концентрації цих донорних домішок не призводить до зменшення концентрації дірок в кристалах. Одержані результати пояснюють тим, що при легуванні кристалів телуридів свинцю і олова в процесі вирощування донорна домішка взаємодіє в першу чергу з надлишковим Te, який в нелегованих кристалах випадає у вигляді преципітатів. Ця частина домішок не проявляє електричної активності. Як електроактивні виступають тільки надлишкові домішки, що не провзаємодіяли з цим телуром.

У магнітному відношенні наявність преципітатів приводить до зменшення сумарного діаманетизму кристалів PbSnTe [128, 130, 131], що пов'язується із зростанням ван-флеківського парамагнетизму ґратки під

дією преципітатів. Наявність останніх приводить також до додаткового ослаблення світла при його проходженні крізь кристали, головним чином через розсіювання на преципітатах [129, 131, 132]. Втрати світла на преципітатах можуть перевищувати втрати за рахунок поглинання вільними носіями. В телуридах свинцю і олова вони мають місце майже завжди, в той час як в $Pb_{1-x}Sn_xSe$ спостерігались тільки на одиничних зразках.

У відношенні люмінесценції преципітати виступають ефективними центрами безвипромінювальної рекомбінації [127, 133]. Причиною зниження квантового виходу люмінесценції при цьому можуть бути потенціальні бар'єри, які можуть виникати між преципітатами і основним об'ємом кристала.

Наявність преципітатів призводить до зменшення параметра кристалічної ґратки [128, 134], а також утруднює створення дифузійних р-п-переходів [134] у телуридах свинцю і олова.

У [127] було зроблено припущення, що запобіганню виникнення преципітатів і покращанню якості кристалів може сприяти зменшення числа термодинамічно рівноважних вакансій в підґратці металу. Можливо, саме з цієї причини введення Cd в шахту для вирощування PbTe дозволяє одержувати кристали дуже високої якості [138, 139, 141, 142]. Дослідження його поведінки при такому способі введення в кристали показали, що Cd поводить себе як домішка із змінним коефіцієнтом сегрегації, величина якого залежить від концентрації Cd в розплаві [139]. Це дозволяє за певних умов вирощування одержувати зливки, кінцева частина яких вільна не тільки від легуючої домішки, що вводиться в розплав, але до значної міри і від типових для даного матеріалу власних дефектів. Зокрема, на відміну від звичайних кристалів телуриду свинцю і олова [129, 132, 133], прозорість таких кристалів за краєм власного поглинання обмежується практично тільки відбиванням і поглинанням ІЧ-випромінювання на вільних носіях заряду [141-142].

3.4 Керування власними дефектами в монохалькогенідах свинцю

Шляхом регулювання складу сполук $A^{IV}B^{VI}$ (насичення металом чи халькогеном в їх області гомогенності) можна досить ефективно керувати типом провідності і величиною концентрації носіїв струму. Регулювання складу кристалів можна здійснювати методом ізотермічного відпалу і методом двотемпературного відпалу в парах металу чи халькогену [7, 145, 146].

3.4.1. Ізотермічний відпал

Ізотермічний відпал значно зменшує концентрацію носіїв в халькогенідах металів четвертої групи. Вперше він був застосований для регулювання відхилення від стехіометрії PbTe [146].

Схема проведення ізотермічного відпалу представлена на рис. 3.9.

Згідно цієї методики, монокристалічні зразки, наприклад $Pb_{1-x}Sn_xTe$, з довільною початковою концентрацією носіїв струму приводить в рівновагу з шихтою $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$, яка лежить по складу у за межами області гомогенності зі сторони металу чи телуру, але має те ж співвідношення $(1-x)/x$, що й монокристали. Оскільки при відпалі температура і відношення $(1-x)/x$ у шихті і кристалі однакові, то система в цілому термодинамічно визначена і склад кристалу зафіксований [7]. Після цього кристал відпалюється досить довго, щоб привести його у рівновагу з парою.

Для одержання зразків p- $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Te$ з провідністю n-типу зрізи товщиною 1 мкм піддавали ізотермічному відпалу з порошком $(Pb_{0.83}Sn_{0.17})Te_{0.49}$ у такому режимі: 1023 К – 1 день; 973 К – 2 дні; 798 К – 4 дні; 598 К – 4 дні. Зразки після відпалу мали концентрацію електронів $3,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і рухливість $8,2 \cdot 10^2 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 4,2 К. Важко робити висновки відносно механізму процесу відпалу, в результаті якого так швидко

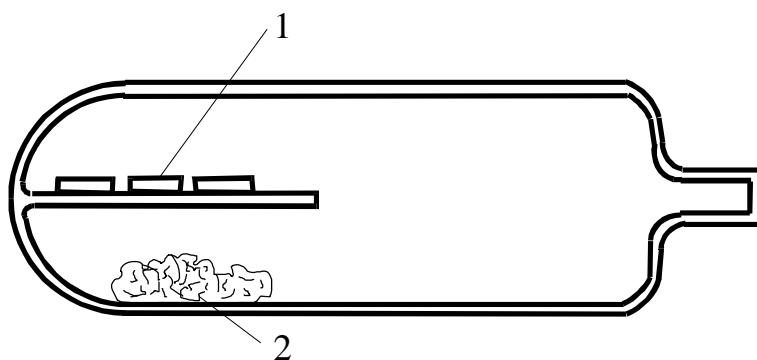


Рис. 3.9. Схема ізотермічного відпалу кристалів [147]:

1 – кристали MX ; 2 – шихта M

відбувається зміна знаку провідності і отримується матеріал з винятково високою рухливістю електронів. Можливо це зв'язано з тим, що всередині вихідних кристалів р-типу були в достатній кількості мікроагрегати фази, багаті металом, що сприяло прискоренню процесу дифузії атомів металу, який протікає за допомогою дислокаційного механізму. Найменше значення концентрації носіїв струму в кристалах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ було досягнуто методом ізотермічного відпалу (таблиці 3.3, 3.4).

Зразки сплаву $Pb_{0.935}Sn_{0.065}Te$ n-типу. Найменша концентрація носіїв струму ($6,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) досягалась в результаті відпалу при 773 К на протязі місяця. Холівська рухливість носіїв струму в цих зразках складала $1,5 \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Після відпалу з порошком зливка багатого селеном,

Таблиця 3.3

Ізотермічний відпал із шихтою складу $(Pb_{0.83}Sn_{0.17})_{0.51}Te_{0.49}$ монокристалів зразків $Pb_{0.83}Sn_{0.17}Te$ і $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ [5]

Температура відпалу, К	Час відпалу, дні	Товщина плівок, мкм	Концентрація носіїв при 77 К, см^{-3}	Тип провідності	Рухливість носіїв струму при 77 К, $\text{м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
$x = 0,17$					
773	22	0,29	$2,3 \cdot 10^{15}$	p	3,1
873	8	0,27	$5,8 \cdot 10^{15}$	p	2,6
723	14	0,06	$2,6 \cdot 10^{15}$	n	2,9
$x = 0,20$					
720	56	0,25	$7,5 \cdot 10^{15}$	n	3,2

отримували зразки p-типу провідності із концентрацією дірок $4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і холівською рухливістю $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Кристали з початковою концентрацією носіїв від 10^{17} см^{-3} до 10^{19} см^{-3} після відпалу мали рухливість $50 \text{ м}^2\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при 4,2 К і $6,6 \text{ м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при 77 К відповідно і концентрацію носіїв $p = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Техніка ізотермічного відпалу дозволяє визначити області існування твердої речовини (лінії солідусу). Вона включає приготування насичених металом і халькогеном кристалів сплав MX , врівноважуючи їх через фазупари з наступним заморожуванням іонізованих дефектів. При цьому досягаються умови $[M] \gg [X]$ або $[X] \gg [M]$ і тоді $n = [M]$, $p = [X]$. Тому концентрацію носіїв $n(p)$, а отже, і концентрацію електрично активних атомних дефектів ґратки $[M]$ ($[X]$) зрівноважених зразків, можна визначити при допомозі холівських вимірювань. Експериментальні дані для сплавів трьох систем, вирощених по методу Бріджмена, представлені на рис. 3.10. Насичені металом і телуrom лінії солідуса для деяких складів сплаву графічно показані на рис. 3.10, а [147]. Із збільшенням вмісту телуриду олова область гомогенності сплаву зміщується в сторону більшого вмісту телуру. При цьому понижується температура, при якій поверхня солідусу – зі сторони

металу перетинається вертикальною площиною, що відповідає стехіометричному розрізу (переходу n-типу в р-тип.) Для сплавів, які містять 0,17...0,20 мол. долей SnTe, насичена металом лінія твердого тіла перетинає стехіометричний склад при достатньо низьких температурах, так що методом ізотермічного відпалу можна дістати кристали з концентраціями носіїв порядку 10^{15} см^{-3} . З представленої діаграми (рис. 3.10, а) видно, що склади в критичній точці плавлення по мірі збільшення мольної долі SnTe також зсуваються до більш високого вмісту надлишку телуру.

Таблиця 3.4

Концентрація носіїв відпалених кристалів, одержаних методом Бріджмена [147].

Температура відпалу, К	Час відпалу, дні	Концентрація носіїв при 77 К, 10^{15} см^{-3}	Тип провідності
Ізотермічний відпал $\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{0,17}\text{Te}$			
923	4	1,8	n
773	22	2,3	p
923	4	5,8	p
Двотемпературний відпал у парі селену $\text{Pb}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}\text{Se}$			
773	15	5,00	p
923	3,2	9,00	p
Двотемпературний відпал у парі свинцю $\text{PbS}_{0,58}\text{Se}_{0,42}$			
1098	7	2,0	n
1023	7	5,2	n

Для випадку регресуючих ліній солідусу (розчинність металу або халькогену зменшується з пониженням температури) надлишок $M(X)$ може осідати як електрично неактивна друга фаза. На рис. 3.10, б представлені лінії солідуса для PbSe і деяких сплавів PbSe-SnSe. Як видно, поле солідусу свинцю приблизно симетричне стереохімічному складу і – зсувається на діаграмі в сторону селену по мірі збільшення вмісту SnSe. Зауважимо, що для сплавів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ в області складів $0,0 < x < 0,4$ характерна кубічна ґратка типу NaCl.

Лінії солідусу сплавів системи для $PbS_{1-x}Se_x$ зображені на рис. 3.10, в. Як і в випадку $PbSe$, поле солідусу для PbS приблизно симетричне стехіометричному складу. Для складу $x = 0,42$ $PbSe$ як зі сторони металу, так і зі сторони халькогену лінії солідусу відповідають тим же концентраціям, що й для сульфїду свинцю.

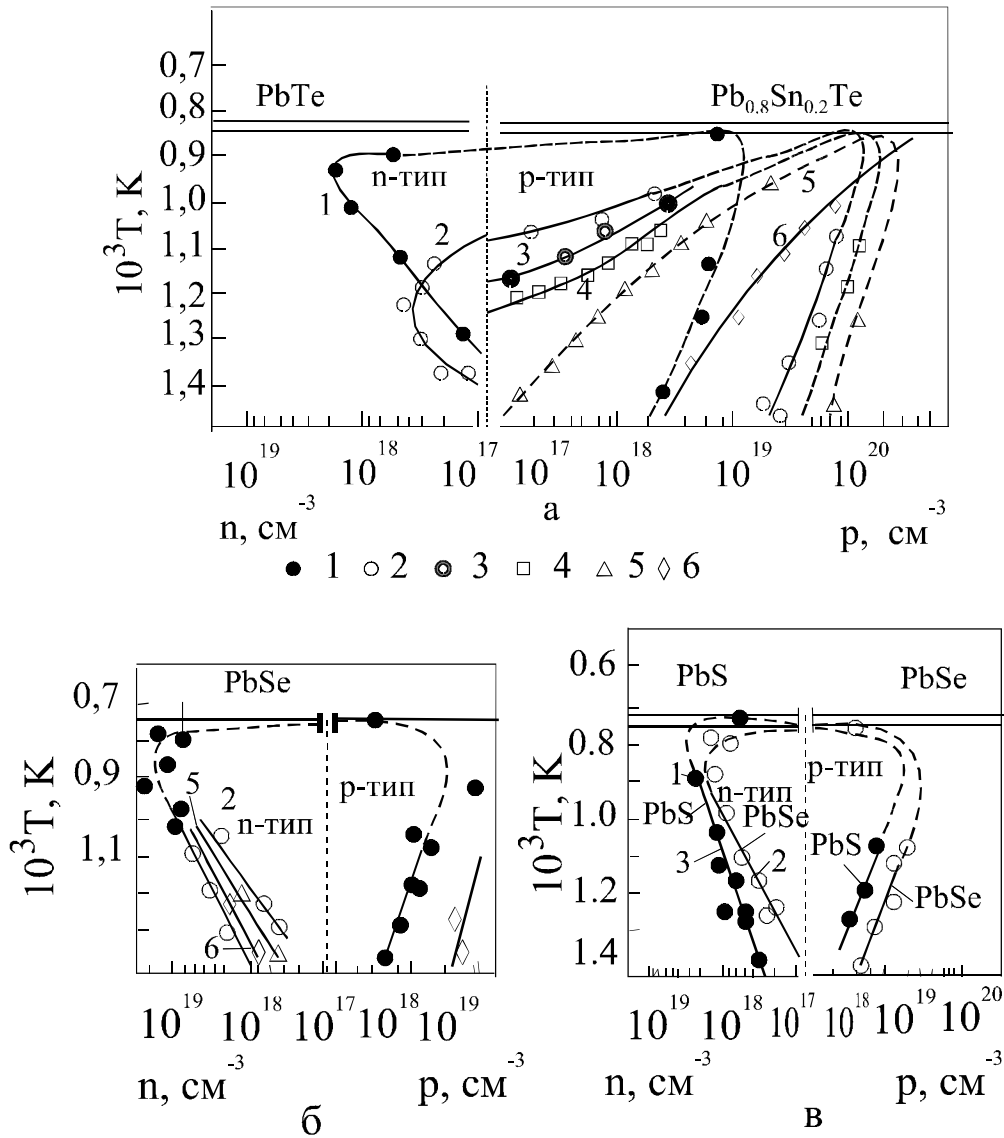


Рис. 3.10. Залежність концентрації носія заряду від температури ізотермічного відпалу для кристалів [147]:
 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (а), значення x : 1 – 0; 2 – 0,13; 3 – 0,17; 4 – 0,20; 5 – 0,32; 6 – 0,50;
 $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (б), значення x : 1 – 0,25; 2 – 0,0; 5 – 0,21; 6 – 0,07;
 $PbS_{1-x}Se_x$ (в), значення x : 1 – 1,0; 2 – 0,0; 3 – 0,42.

Ізотермічний відпал ефективний тільки для випадків коли лінії солідусу достатньо близько підходять до стехіометричного складу при температурі, значно меншій від критичної точки плавлення, але ще достатньо високій для зрівноваження з фазою пари на протязі певного (не дуже тривалого) проміжку часу. Сплави, для яких ця умова не виконується, підлягають двотемпературному відпалу.

3.4.2. Двотемпературний відпал

Техніка проведення двотемпературного відпалу схематично зображена на рис. 3.11. Кристали сплаву МХ поміщають в ізотермічно гарячу температурну зону, а метал М або халькоген Х – в ізотермічно холодну [147]. При зміні температури холодної зони і відповідно тиску пари М або Х (температура кристалів залишається постійною) склад кристалів можна варіювати в межах поля солідусу.

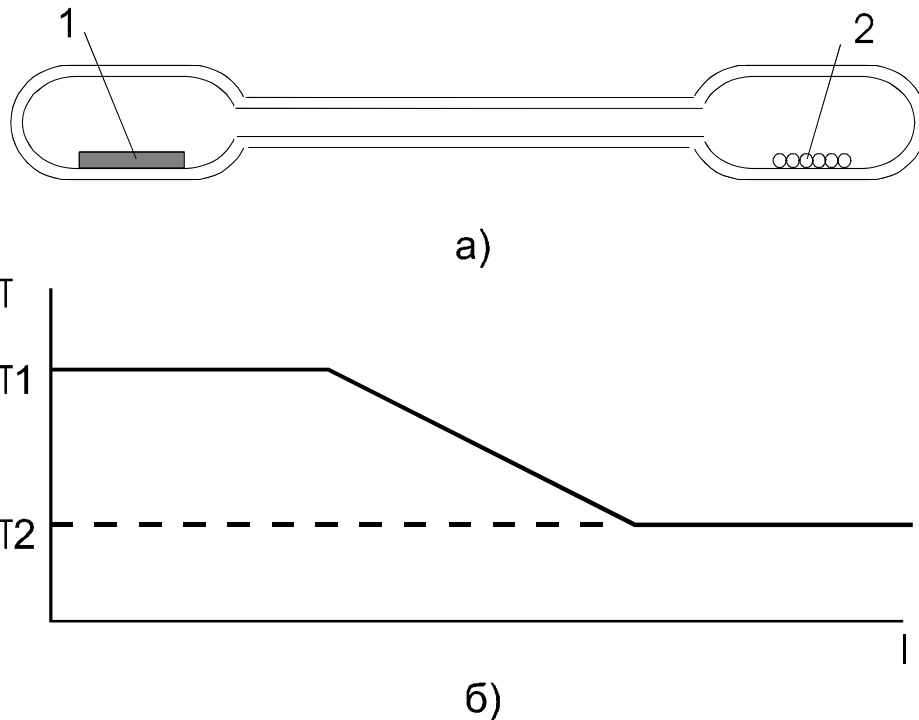


Рис. 3.11 Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 - кристали PbSe; 2 - компоненти Se (Pb) [147].

Регулювання складу кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ методом двотемпературного відпалу в парах свинцю і телуру проходить наступним чином [7]. Рівновазі між кристалами складу $x = 0,125$ і парою свинцю сприяє відпал тривалістю понад 200 год. Із збільшенням тиску свинцю спостерігається р-п перехід. Тиск пари свинцю, який відповідає р-п переходу, збільшується з ростом температури відпалу і величини x . Тиск пари свинцю, відповідний р-п переходу, збільшується. Концентрація носіїв

струму в зразках складу $Pb_{0,875}Sn_{0,125}Te$ в області надлишкового вмісту телуру змінюється в залежності від тиску пари телуру P_{Te_2} і слабо залежить від температури відпалу. Низька концентрація носіїв в зразках складу $Pb_{0,93}Sn_{0,07}Se$ досягається шляхом відпалу їх в двозонній печі під контрольованим тиском пари селену або металу. Після відпалу монокристалів при температурі 773 К в зоні селену, рівній 373 К, отримуються зразки р-типу з концентрацією дірок $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і рухливістю $2 \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (таблиця 3.5).

Таблиця 3.5

Двотемпературний відпал кристалів $Pb_{0,97}Sn_{0,07}Se$ в селені [5].

Температура зразка, К	Температура в зоні селену, К	Товщина зразка, мм	Час відпалу, год	Концентрація носіїв, см^{-3}	Тип провідності	Рухливість носіїв $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
923	433	1,00	144	$2,9 \cdot 10^{17}$	n	4,4
923	443	0,44	40	$9,0 \cdot 10^{18}$	p	2,5
865	422	0,50	173	$1,5 \cdot 10^{17}$	n	4,2
823	403	0,47	312	$1,5 \cdot 10^{23}$	p	2,5
773	373	0,23	360	$5 \cdot 10^{22}$	p	2

Двотемпературному відпалу в парі різного складу піддавались також монокристали $Pb_{1-x}Sn_xSe$ складу $x = 0,06, 0,15$ і $0,20$, вирощені методом направленої кристалізації з парової фази.

Метод двотемпературного відпалу представляє практичний інтерес для регулювання складу сплавів. При фіксуванні температури відпалу і парціального тиску пари одного із компонентів, а також при постійному співвідношенні двох компонентів в твердій фазі система в цілому термодинамічно визначена, і склад кристалів зафіксований.

IV. КРИСТАЛОХІМІЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У СПОЛУКАХ $A^{IV}B^{VI}$

4.1 Рівновага власних атомних дефектів у монохалькогенідах свинцю

Складність керування властивостями сполук $A^{IV}B^{VI}$ обумовлена їх кристалохімією, наявністю власних атомних (точкових) дефектів, які призводять до відхилення від стехіометричного складу і визначають тип провідності, а також концентрацію носіїв струму. Ступінь відхилення від стехіометрії залежить не тільки від природи фаз, а й від умов отримання кристалів (температури, тиску, складу пари). Відхилення від стехіометрії досить сильно обумовлено зміною тиску пари компонентів.

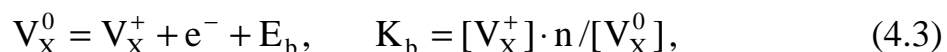
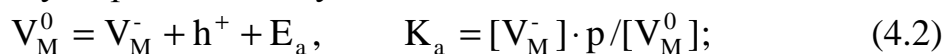
Для розрахунків концентрацій власних точкових дефектів застосовують закон діючих мас [1]. В рівняннях цього закону враховують концентрації електронів і дірок, вакансій та інших дефектів. Вважаючи, що переважаючими атомними дефектами є однократно іонізовані дефекти, пов'язані з розупорядкуванням за механізмом Шотткі, високотемпературну обробку кристалів MX в парах металу M або халькогену X можна описати рядом нижчеперерахованих квазіхімічних реакцій, компонентами яких є дефекти: вакансії металу V_M , вакансії халькогену V_X , електрони e^- , дірки h^+ та ін.

Утворення неіонізованих дефектів за Шотткі проходить наступним чином [1]:



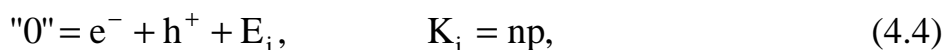
де K_S – константа рівноваги Шотткі; знак 0 вказує на те, що дефекти неіонізовані.

Дефекти, що утворилися, іонізуються

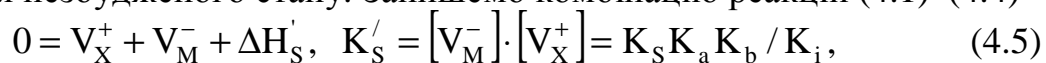


де K_a , K_b – константи рівноваги реакцій іонізації; $[V_X^+]$ – концентрація позитивно заряджених вакансій халькогену, $[V_M^-]$ – концентрація негативно заряджених вакансій металу; n , p – концентрація електронів і дірок відповідно.

Збудження власної провідності описується реакцією



де K_i – константа рівноваги реакції збудження власної провідності, "0" – позначення незбудженого стану. Запишемо комбінацію реакцій (4.1)–(4.4)



$$\Delta H'_S = \Delta H_S - E_i + E_a + E_b,$$

де K'_S – константа утворення іонізованих дефектів за Шотткі.

Оскільки кристал електричне нейтральний, то сума позитивних зарядів дорівнює сумі негативних

$$[V_M^-] + n = [V_X^+] + p, \quad (4.6)$$

а число вузлів М дорівнює числу вузлів Х:

$$[M_M^0] + [V_M^0] + [V_M^-] = [X_X^0] + [V_X^0] + [V_X^+].$$

Умову рівності вузлів М і Х можна записати у вигляді:

$$\delta = [M_M^0] - [X_X^0] = [V_X^0] + [V_X^+] - [V_M^0] - [V_M^-].$$

Рівноважна концентрація дефектів, а відповідно і стехіометрія матеріалу, визначається не тільки гомогенними квазіхімічними реакціями (4.4)–(4.6), але і реакціями, що описують взаємодію між парою і дефектами

$$M^V = M_M^0 + V_X^0 + \Delta H_1; \quad K_1 = [V_X^0] / P_M, \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{2} X_2^V = X_X^0 + V_M^0 + \Delta H_2; \quad K_2 = [V_M^0] \cdot P_{X_2}^{-1/2}. \quad (4.8)$$

З (4.7) і (4.8) випливає, що в області гомогенності сполуки добуток $P_M P_{X_2}^{1/2}$ при $T = \text{const}$ є додатнім

$$P_M P_{X_2}^{1/2} = [V_{Xi}^0] [V_M^0] / (K_1 K_2) = K_S / (K_1 K_2) = K_{MX}. \quad (4.9)$$

Із нестехіометричного кристалічного матеріалу атоми металу і халькогену переходять в пару у вигляді молекул MX, атомів М і молекул X_2

$$MX^S = MX^V, \quad K = P_{MX}, \quad (4.10)$$

$$MX^S = M^V + \frac{1}{2} X_2^V, \quad K_{MX} = P_M P_{X_2}^{1/2}. \quad (4.11)$$

В парі молекули MX дисоціюють

$$MX^S = M^V + \frac{1}{2} X_2^V, \quad K_{\text{дис}} = P_M P_{X_2}^{1/2} / P_{MX}. \quad (4.12)$$

З рівнянь (4.10) – (4.12) отримуємо вираз для K_{MX}

$$P_M P_{X_2}^{1/2} = K_{MX} = K_{\text{дис}} P_{MX}. \quad (4.13)$$

Розглянемо залежність кількості дефектів в кристалі від парціального тиску халькогену P_{X_2} . Концентрації дефектів n , p , $[V_M^0]$, $[V_M^-]$, $[V_X^0]$, $[V_X^+]$ з рівнянь (4.6)–(4.13) виразимо через P_{X_2} і константи рівноваг.

В таблиці 4.1 наведені відповідні аналітичні залежності для трьох випадків наближення умов нейтральності. При цьому в області низьких тисків P_{X_2} (область I) в надлишку є атоми металу, які практично і визначають концентрацію електронів, тобто рівняння (4.6) спрощується:

$$n = [V_X^+] \quad (4.6,a)$$

Таблиця 4.1

Концентрація дефектів при трьох умовах нейтральності [1].

Дефект	Область I $n = [V_X^+]$	Область II $n = p$	Область III $p = [V_M^-]$
n	$(K_i K'_S / K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_i / K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
p	$(K_i K_a K_2 P_{X_2}^{1/2} K'_S)^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_X^+]$	$K'_S K_i / (K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2} K'_S / K_a K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K'_S / (K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^-]$	$(K_a K'_S K_2 P_{X_2}^{1/2} / K_i)^{1/2}$	$K_a K_2 P_{X_2}^{1/2} / K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{X_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^0]$	$K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_2 P_{X_2}^{1/2}$
$[V_X^0]$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{X_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{X_2}^{1/2}$

В області високих значень P_{X_2} (область III), навпаки, діркова провідність визначається іонізацією вакансій $[V_M^0]$ тому рівняння (4.6) має вигляд

$$p = [V_M^-]. \quad (4.6,b)$$

В області I концентрація електронів зменшується, а концентрація дірок збільшується прямо пропорційно $p_{X_2}^{-1/4}$. З ростом P_{X_2} при умові $K_i > K_S$ концентрації дірок і електронів вирівнюються (область II), причому $n = p = K_i^{1/2}$. Із даних таблиці 4.1 випливає що р-n переходу відповідає парціальний тиск халькогену

$$P_{X_2} = K_i K'_F / K_b^2 K_2^2. \quad (4.14)$$

З умови $[V_X^+] = [V_M^-]$, в області II знаходять і константу Шоттки K'_S , яка характеризує утворення іонізованих дефектів

$$(K'_S)^{1/2} = [V_X^+] = [V_M^-], \quad (4.15)$$

де K'_S – величина потрібна для практичних цілей, оскільки $(K'_S)^{1/2}$ характеризує найменше регульоване відхилення від стехіометрії. Фактично не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії меншим, ніж $(K'_S)^{1/2}$.

Використовуючи метод, описаний вище, можна побудувати ізотерми концентрацій дефектів для різних температур і скласти просторову діаграму, в якій концентрації дефектів будуть представлені у вигляді

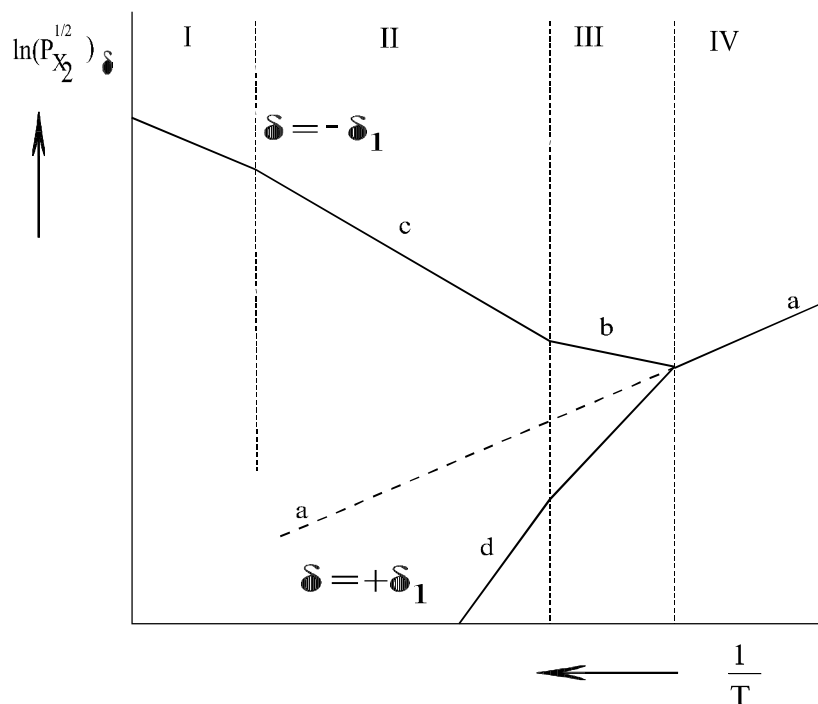


Рис. 4.1. Температурна залежність парціального тиску халькогену P_{X_2} над сполукою MX певного складу з дефектами за Шотткі [1].

Надлишок Pb: I – $(-DH_{X_2,V})$; II – $(-DH_{X_2,V} - E_a^*)$; III – $(-DH_{X_2,V} + E_i^*/2 - E_a^*)$;

$$IV - \left(\frac{DH_S - E_a^* + E_b^*}{2} \right).$$

Надлишок S: II – $(DH_S - DH_{X_2,V} - E_b^*/2)$; III – $(DH_S - DH_{X_2,V} - E_b^* - E_i^*/2)$;

$$IV - \left(\frac{DH_S - E_a^* + E_b^*}{2} \right).$$

функції $f(P_{X_2}, T)$. Такі діаграми наглядно показують зміну з ростом температури не тільки концентрацій, але й координат характерних точок, наприклад стехіометричної точки або точок, що відповідають границям областей, де переважають ті чи інші дефекти.. Оскільки концентрації дефектів визначаються або окремими константами, або їх простими комбінаціями, а константи можна записати як $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$, то графіки залежності логарифмів концентрацій від $1/T$ будуть прямими

лініями. На рис. 4.1 представлена температурна залежність парціального тиску халькогену P_{X_2} над сполукою MX певного складу з дефектами з Шотткі. Зміни в нахилах відбуваються в точках переходу із однієї області в іншу. При високих температурах всі криві наближаються до лінії, що відповідає $\delta = 0$. Причина полягає в тому, що, як зауважувалось вище, не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії меншим, ніж $(K'_S)^{1/2}$.

4.2. Визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів

Розглянемо методику визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів на прикладі сульфїду свинцю. Для нього $K_i > K'_S$, якщо припустити, що переважаючу роль відіграє розупорядкування за Шотткі. Функціональний зв'язок між концентрацією дефектів, парціальним тиском сірки і температурою описується діаграмами подібними до тієї, яка зображена на рис. 4.1. Нахили і розміщення ліній, а також координати характерних точок можна використовувати для визначення числових значень основних констант рівноваги.

На рис. 3.1,а показані ізотерми концентрацій вільних носіїв електронів і дірок. Вони визначені з результатів вимірювань ефекта Холла на монокристалічних зразках, загартованих після відпалу при чотирьох різних температурах і контролюючому тиску пари сірки. На рис. 3.1,а спостерігається провідність n-типу при низьких і p-типу при високих значеннях P_{S_2} з різким переходом при проміжних значеннях. Достатньо далеко від p-n-переходу концентрація носіїв пропорційна $p_{S_2}^{\pm 1/4}$.

Форма ізотерм, і зокрема відсутність помітної області з нахилом ± 1 (концентрація дефектів пропорційна $p_{S_2}^{\pm 1/2}$), свідчить про те, що величина K_i не набагато більша K'_S , при цьому слід пам'ятати, що ширина області II визначається величиною $\lg(K_i / K'_S)$. Якщо екстраполювати ділянки ізотерм з нахилом $\pm 1/2$, то вони перетнуться в точці, якій відповідає концентрація

$$C = (K_i K'_S)^{1/4}. \quad (4.16)$$

Нахил прямої лінії, що описує залежність $\lg C$ від оберненої температури для точок a, b, c, і d, складає 0,68 eV, тому $H'_S + E_i^* = 4 \cdot 0,69 = 2,76$ eV.

В сульфіді свинцю енергії іонізації вакансій, що є однократно іонізованими донорними і акцепторними центрами, складають приблизно

$$\lg(P_{S_2}^{1/2} \cdot 10^{5 \cdot 1/2}), \text{ Па}^{1/2}$$

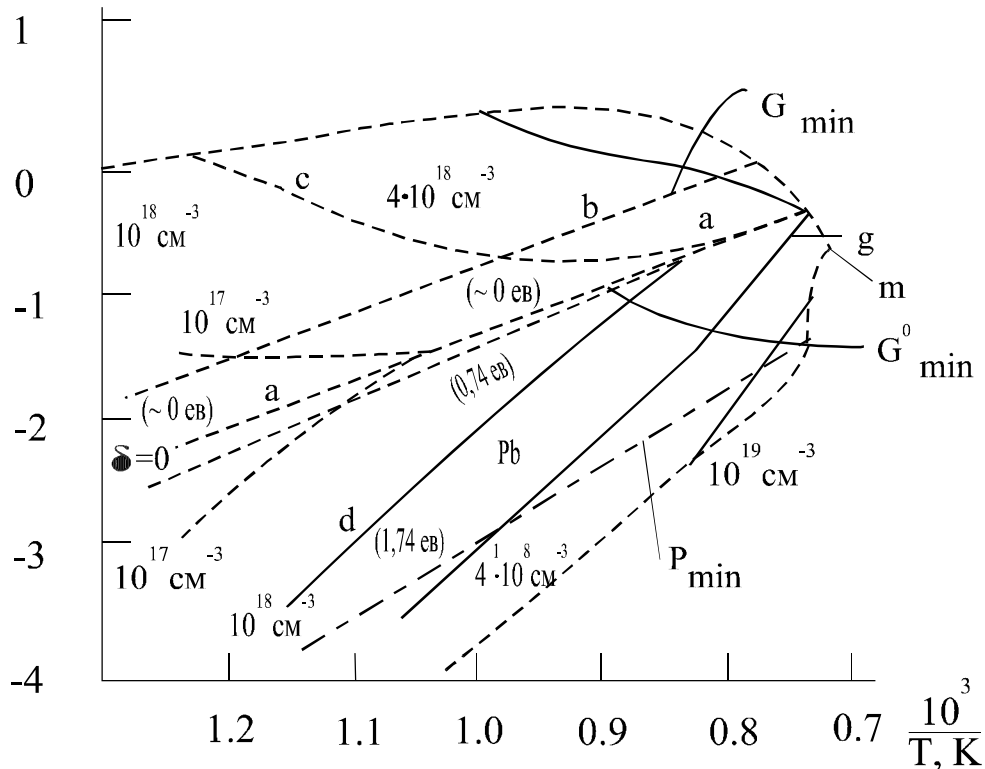


Рис. 4.2. Температурна залежність парціального тиску пари сірки (P_{S_2}) для сульфїду свинцю з різним відхиленням від стехіометрії [148]. Лінія P_{min} показує положення точок, де загальний тиск мінімальний. Лінії G'_{min} і G^0_{min} відповідають тиску пари, при якому вільна енергія кристалу мінімальна; G' визначається відносно одноатомної пари в стандартних умовах; G^0 визначається відносно ізованих атомів, що знаходяться в спокої.

0,01 eV, відповідно, при кімнатній температурі ці вакансії практично повністю іонізовані: $n = [V_S^+]$ і $p = [V_{Pb}^-]$. Тому можна припустити, що концентрація нейтральних дефектів незначна в порівнянні з концентрацією іонізованих дефектів. Виходячи з цього, а також використовуючи дані приведені на рис. 3.1,а, і результати аналогічних досліджень при низьких температурах, Блоем побудував графіки однакового відхилення від стехіометрії як функцію P_{S_2} і температури [148]. Результати приведені на рис. 4.2. Графіки мають загальний вигляд, що відповідає розрахункам

наведеним на рис 4.1. Так як, у відповідності з теорією, нахилу різних лінійних ділянок (а, б, с) графіків на рис. 4.1 відповідають відповідні значення зміни ентальпій для реакцій або їх комбінації ($\Delta H_S, \Delta H_{S_2, V}, E_i^*, E_a^*, E_b^*$) то, співставляючи нахили експериментальних кривих, представлених на рис. 4.2, з теоретичними співвідношеннями, приведеними на рис. 4.1, можна розрахувати енергії різних реакцій:

$$\begin{aligned} \text{a) } & 1/2(\Delta H_S - E_a^* + E_b^*) - \Delta H_{S_2, V}^* = 0.74 \text{ eV}, \\ \text{b) } & -\Delta H_{S_2, V}^* + 1/2E_i^* - E_a^* = 0, \\ \text{c) } & -\Delta H_{S_2, V}^* - E_a^* = 0.70 \text{ eV}, \\ \text{d) } & \Delta H_S - \Delta H_{S_2, V}^* + 1/2E_b^* = 1.74 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Приймаючи $E_a = E_b = 0,01 \text{ eV}$, що впливає із досліджень напівпровідникових властивостей сульфїду свинцю, отримуємо, що:

$$E_a^* = E_b^* = 0,14 \text{ eV}, \Delta H_S = 2,4 \pm 0,3 \text{ eV}, \Delta H_{S_2, V}^* = 0,5 \pm 0,2 \text{ eV}, \Delta E_i^* = 1,0 \pm 0,5 \text{ eV}.$$

На основі даних, представлених на рис. 4.2, легко оцінити величину відхилення від стехіометрії (δ) при різних температурах (рис. 4.2) і побудувати графік залежності $\lg \delta$ від $1/T$. При постійному тиску пари сірки $P_{S_2} = 10^5 \text{ Па}$ величинам $\delta = 5,3 \cdot 10^{-5}$ при $10^3/T = 1,42$ і $\delta = 2,1 \cdot 10^{-4}$ при $10^3/T = 0,8$ (обидві визначаються вакансіями $[V_S^+]$) відповідає пряма з нахилом $0,31 \text{ eV}$. В той самий час $P_{S_2}^{1/2} = 0,3 \text{ Па}^{1/2}$ (коли величина δ визначається вакансіями $[V_{Pb}^-]$) пряма буде мати нахил $1,1 \pm 0,05 \text{ eV}$. Подібні висновки можна зробити на основі даних, представлених на рис. 3.1,а.

Для енергії E_i^* аналіз дає не досить точне значення $\approx 1,0 \text{ eV}$. Оцінка констант K_i і K_S' із результатів дослідження зразків, легованих донорами (вісмут) і акцепторами (срібло), приводить до виразів:

$$K_i = 2,5 \cdot 10^{41} \exp(-1,05/kT) \text{ см}^{-6}, \quad (4.18)$$

$$K_S' = 2,5 \cdot 10^{43} \exp(-1,75/kT) \text{ см}^{-6}. \quad (4.19)$$

із яких впливає, що енергія $E_i^* \approx 1 \text{ eV}$. Використовуючи це значення, із рівняння $\Delta H_S' + E_i^* = 2,76 \text{ eV}$ знаходимо, що $\Delta H_S'$ дорівнює $1,76 \text{ eV}$, що практично співпадає з величиною $1,75 \text{ eV}$, отриманою на основі результатів вивчення легованих кристалів.

Ширина забороненої зони сульфїду свинцю при 298 К складає $\approx 0,35$ еВ, при підвищенні температури вона збільшується з коефіцієнтом $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К і при 1100 К досягає

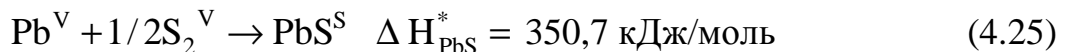
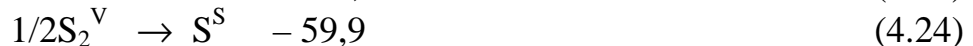
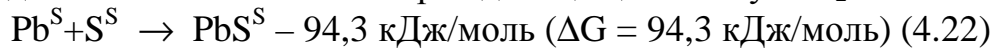
$$(E_i)_{1100} = (E_i)_{300} + 700 \cdot 10^{-4} = 0,7 \text{ еВ}. \quad (4.20)$$

Тому $E_i^* = E_i + 0,28 = 1,0$ еВ, що фактично і знайдено. Якщо б така зміна E_i спостерігалась при високих температурах, то експериментальний нахил визначався б величиною забороненої зони при низькій температурі, а її збільшення приводило б до зміни передекспоненціального множника

$$\exp\left(-\frac{E_i^0 + \alpha T}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\alpha}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_i^0}{kT}\right) \quad (4.21)$$

Спостережувана відповідність вказує на те, що у високотемпературній області E_i стає. В цьому випадку передекспоненціальний коефіцієнт повинен визначатися розподілом електронів і дірок в зонах.

Цікаво порівняти зміну ентальпії при утворенні пари нейтральних одиничних вакансій з теплою дисоціації твердого сульфїду свинцю на атоми свинцю і сірки. Останню легко визначити із стандартних термодинамічних величин і енергії дисоціації молекули S_2 :



Це рівняння записане для 298 К, а для температури, при якій встановлюється рівновага (≈ 1100 К), величина ΔH_{PbS}^* обчислюється за формулою

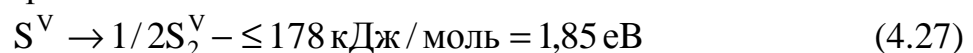
$$\Delta H_{1100} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1100} \Delta C_p dT. \quad (4.26)$$

Використовуючи середнє значення теплоємностей C_p для інтервалу 300 – 1100 К, а саме

$$(C_p)_{PbS} = 56,15, (C_p)_{1/2 S_2} = 17,89 \text{ і } (C_p)_{Pb} = 21 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$\Delta C_p = 17,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}, \text{ а значить, і}$$

$\Delta H_{1100} = (H_{PbS})_{1100} = 337,68 \text{ кДж/моль}$ яке разом з реакцією, що описує асоціацію S_2 в парі

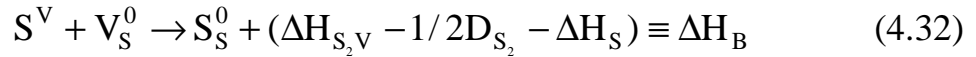


дає шукану величину $\Delta H_{Pb,S}$:



і таким чином, $\Delta H_{\text{Pb,S}} \leq 5,33$ еВ.

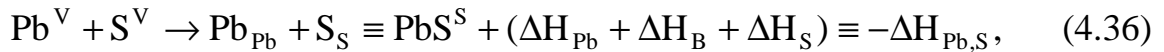
Порівнюємо також теплоти реакцій, в яких перехід атомів свинцю та сірки із пари в кристал супроводжується анігіляцією нейтральних вакансій



Для

$$\Delta H_{S_2,V} = 0,5 \text{ еВ}, \quad -1,2D_{S_2} \leq -1,85 \text{ еВ} \quad \text{і} \quad \Delta H_S = 2,5 \text{ еВ}$$

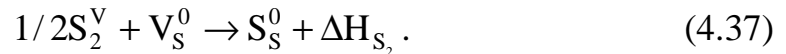
одержуємо $\Delta H_B \leq -3,85$ еВ. В той же час можна записати, що



звідки можна обчислити значення ΔH_{Pb} :

$$\Delta H_{\text{Pb}} = -\Delta H_{\text{Pb,S}} - \Delta H_S - \Delta H_B = -5,33 - 2,5 + 3,85 = -3,98 \text{ еВ}.$$

Таким чином, зміни ентальпії при видаленні атомів свинцю та сірки з вузлів ґратки з утворенням нейтральних вакансій в кристалі і атомів в парі схожі, хоча в першому випадку ця величина дещо більша. Практично в парі утворюються не атоми, а молекули S_2 :



Неважко перевірити, що

$$\Delta H_{S_2}^* = \Delta H_{S_2,V}^* = \Delta H_S = \Delta H_B^* + 1/2 D_{S_2}^* = -2,0 \text{ еВ}, \quad (4.38)$$

тобто для утворення вакансій сірки в такому процесі потрібна менша енергія. Тому при обробці в парі, що містить однакову кількість свинцю і сірки у вигляді молекул S_2 , у кристалічному сульфіді свинцю утворюється більше вакансій атомів сірки, ніж вакансій свинцю, що еквівалентно появі надлишку свинцю.

Розглянемо передекспоненціальні множники констант рівноваги: звичайні $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$ і ефективні $K = K^{0*} \exp(-\Delta H^*/kT)$. В той час коли зміна ентальпії обчислюється за нахилом ліній, що описують залежність концентрації (або тисків) від $1/T$, величини K^0 обчислюються за ординатами точок перетину прямих при $1/T \rightarrow 0$. За точками a, b, c, d на рис. 3.1,б знаходимо, що

$$K_i^{0*} K_S^{0*} = 3,6 \cdot 10^{84} \text{ см}^{-12}. \quad (4.39)$$

Слід відмітити, що незначна помилка у нахилі приводить до суттєвої зміни величин K^0 і K^{0*} . Тому краще спочатку вибрати найбільш точні значення E^* і ΔH^* , а потім, використовуючи теоретичні вирази, справедливі у розглядуваній області, за тисками і концентраціями при даній температурі розрахувати передекспоненціальні коефіцієнти. Це відповідає коректуванню експериментальних нахилів з найкращим середнім значенням, причому повинно виконуватись основне співвідношення

$$\Delta H_S = \Delta H'_S - E_i + E_a + E_b. \quad (4.40)$$

Таким способом одержуємо наступні величини

$$\begin{aligned} \Delta H'_S &= 1,78 \text{ eВ}, & \Delta H_S &= 2,5 \text{ eВ}, & \Delta H_{S_2, V}^* &= 0,5 \text{ eВ}, & \Delta H'_S &= 1,78 \text{ eВ}, \\ \Delta H_{PbS}^* &= 3,48 \text{ eВ}, & \Delta H_{S_2}^* &= -2,0 \text{ eВ}, & E_i^* &= 1 \text{ eВ}, & E_a^* = E_b^* &= 0,14 \text{ eВ}, & \Delta H_{Pb}^* &= - \\ &3,98 \text{ eВ}, & \Delta H_B^* &< -3,8 \text{ eВ}, & D_{S_2}^* &< -3,69 \text{ eВ}. \end{aligned}$$

Дальше знаходимо для точок лінійних участків графіків на рис. 4.2

$$\frac{K_b^{0*1/2} K_S^{0*1/2}}{K_a^{0*1/2} K_{S_2, V}^{0*}} = \frac{K_S^{0*1/2}}{K_{S_2, V}^{0*}} = 9,6 \cdot 10^4, \quad (4.41)$$

$$\lg P_{S_2}^{1/2} = 2 \lg \delta = \lg \frac{K_i^{0*1/2}}{K_a^0 K_{S_2, V}^{0*}} - 2,3 \frac{\Delta H}{kT}, \quad (4.42)$$

де ΔH визначається нахилом лінії.

$$\text{Звідси } \frac{K_i^{0*1/2}}{K_a^0 K_{S_2, V}^{0*}} = 7,3 \cdot 10^{20}, \text{ а при } K_a^{0*} = K_b^{0*} = 2K_i^{0*1/2} \text{ одержуємо}$$

$$K_{S_2, V}^{0*} = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ Па}^{-1/2}, \text{ що з урахуванням (4.41) дає } K_S^0 = 2,1 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-12}.$$

$$\lg P_{S_2}^{1/2} = 2 \lg \delta = \lg K_a^0 K_{S_2, V}^{0*} - 2,3 \frac{\Delta H}{kT}, \quad (4.43)$$

звідки слідує що

$$K_a^{0*} K_{S_2, V}^{0*} = 0,96; \quad K_a^{0*} = 1,4 \cdot 10^{21}. \text{ Із цього значення за допомогою співвідношення } K_i^{0*1/2} = \frac{1}{2} K_a^{0*} \text{ знаходимо } K_i^{0*} = 4,8 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-3}.$$

Оскільки $K_i^{0*} K_S^{0*} = 3,67 \cdot 10^{83}$, це дає $K_S^{0*} = 7,49 \cdot 10^{42}$. Необхідно перевірити чи відповідають, одержані величини одна одній. Із рівності $K_a K_b K_S = K_i K'_S$ випливає, що при $K_a^0 K_a^0 / K_i^0 = 4$ відношення K_S^{0*} / K_S^0 також повинно дорівнювати чотирьом, а цього не спостерігається. Тому одержані значення з коректуємо до значень $K_S^0 = 2,1 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-12}$. $K_S^{0*} = 8,4 \cdot 10^{42} \text{ см}^{-12}$. Із умови що $K_{S_2} = K_{S_2, V} / K_S$ можна знайти $K_{S_2}^{0*} = 6,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^3 \text{ Па}^{-1/2}$.

Нарешті, розрахунок K_{PbS}^{0*} із величини K_{PbS} при 1073° [149, 150] $[(K_{\text{PbS}})_{1073\text{ K}} = 2,1 \text{ Па}^{3/2}]$ і $\Delta H_{\text{PbS}}^* = 3,48 \text{ eV}$ дає значення $K_{\text{PbS}}^{0*} = 5,38 \cdot 10^{17} \text{ Па}^{3/2}$. Інші константи неважко обчислити за допомогою формул

$$K_{\text{Pb}} = (K_{\text{PbS}} K_{\text{S}} K_{\text{S}_2})^{-1}, \quad K_{\text{Sv}} = K_{\text{S}_2\text{V}} K_{\text{D}}^{-1/2},$$

$$K_{\text{PbV}} = K_{\text{Pb}} K_{\text{S}} \quad \text{і} \quad K_{\text{Pb,S}} = K_{\text{PbS}} K_{\text{D}}^{-1/2}.$$

Константа K_{D}^{0*} розраховується статистично. Чисельні значення всіх отриманих параметрів наведені в таблиці 4.2.

З таблиці 4.2 видно, що передекспоненціальні множники K_{Pb} , K_{B} , $K_{\text{Pb,V}}$, і $K_{\text{S,V}}$ помітно відрізняються, але зміни ентальпії при утворенні атомних вакансій свинцю і сірки приблизно рівні, причому

$$|\Delta H_{\text{Pb}}| - |\Delta H_{\text{B}}| = |\Delta H_{\text{PbV}}| - |\Delta H_{\text{Sv}}| \geq 0,13 \text{ eV} \quad (4.44)$$

Бребрик аналізував такі ж експериментальні дані іншим методом і одержав для зазначеної різниці ентальпій дещо більше значення, а саме 0,39 eV, проте ентальпія утворення вакансії свинцю в PbS також перевищувала відповідну величину для вакансії сірки [151].

Коли передекспоненціальний множник K^0 від температури не залежить (відповідно не має необхідності робити заміну K^0 на K^{0*} і ΔH на ΔH^*), то ΔH представляє дійсну зміну ентальпії при реакції, а величина K^0 пов'язана зі зміною ентропії реакції співвідношенням

$$K^0 = \exp \frac{\Delta S}{k}. \quad (4.45)$$

Саме така ситуація з константами K_{S} і K_{S}' .

Якщо температурна залежність передекспоненціального множника включається в експоненту, то емпіричні вирази визначають значення ΔH^* і ΔS^* причому ΔH^* включає енергію, а ΔS^* – ентропію поступального руху. Для розрахунку ΔS слід проаналізувати відповідні вирази, передекспоненціальний коефіцієнт яких містить температуру T . Це можна зробити для констант K_{i} , K_{a} і K_{b} , які записуються у вигляді

$$K_{\text{a}} = 2A \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \exp(-E_{\text{a}} / kT), \quad (4.46)$$

$$K_{\text{i}} = A^2 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^3 \exp(-E_{\text{i}} / kT), \quad (4.47)$$

де

Таблиця 4.2

Реакції та константи рівноваги $K=K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення переважаючих атомних дефектів у сульфіді свинцю [1].

№	Реакція	Константа рівноваги	K^{0*} , (см^{-3} , Па)	ΔH^* , еВ	ΔH , еВ	Зв'язок з іншими константами
1	2	3	5	6	7	8
1	$\text{PbS}^S = \text{Pb}^V + \frac{1}{2}\text{S}_2^V$	K_{PbS}	$5,5 \cdot 10^{16}$	3,48		
2	$\text{PbS}^S = \text{Pb}^V + \text{S}^V$	$K_{\text{Pb,S}}$	$4,9 \cdot 10^{21}$	$\leq 5,33$	$\leq 4,85$	
3	"0" = $V_{\text{Pb}}^0 + V_{\text{S}}^0$	K_{S}	$2,1 \cdot 10^{42}$	2,5	2,5	
4	"0" = $V_{\text{Pb}}^- + V_{\text{S}}^+$	K'_{S}	$8,4 \cdot 10^{42}$	1,78	1,78	$4K_{\text{S}}$
5	"0" = $e^- + h^+$	K_i	$4,8 \cdot 10^{41}$	1,0	0,7	$\frac{1}{4} K_a K_b$
6	$V_{\text{Pb}}^0 = V_{\text{Pb}}^- + h^+$	K_a	$1,4 \cdot 10^{21}$	0,14	0,01	

1	2	3	5	6	7	8
7	$V_S^0 = V_S^+ + e^-$	K_b	$1,4 \cdot 10^{21}$	0,14	0,012	
8	$\frac{1}{2}S_2^V = V_{Pb}^0 + S_S^0$	$K_{S_2,V}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	0,5		$K_S K_{S_2}$
9	$S^V = V_{Pb}^0 + S_S^0$	$K_{S,V}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$\leq -1,35$	-1,06	$K_{S_2,V} K_D^{-1/2}$
10	$\frac{1}{2}S_2^V + V_S^0 = S_S^0$	K_{S_2}	$6,9 \cdot 10^{-22}$	-2,0		
11	$S^V + V_S^0 = S_S^0$	K_B	$7,9 \cdot 10^{-22}$	$\leq 3,85$	-3,61	$K_{S_2} K_D^{-1/2}$
12	$Pb^V = Pb_{Pb}^0 + V_S^0$	K_{PbV}	$2,7 \cdot 10^9$	-1,48		$K_{Pb} K_S$
13	$Pb^V + V_{Pb}^0 = Pb_{Pb}^0$	K_{Pb}	$1,2 \cdot 10^{-33}$	-3,98	-3,74	$K_{PbS}^{-1} K_{S_2}^{-1} K_S^{-1}$
14	$S_2^V = 2S^V$	K_D	$8,1 \cdot 10^9$	$\leq 3,69$	$\leq 3,6$	

$$A = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = 4,84 \cdot 10^{15} T^{3/2} \text{ (см}^{-3}\text{)}. \quad (4.48)$$

Звідси випливає, що величина K^0 відповідає ефективній масі $m_n^* = m_p^* \approx m_0$. Все це говорить про те, що отримані вище значення K^0 дещо завищені. Із вивчення електрофізичних властивостей сульфїду свинцю випливає, що $m^* = (0,3 - 0,5)m_0$.

Розглянутий аналіз можна застосувати до параметрів констант реакцій за участю атомів у газовій фазі, наприклад K_{Pb} , K_B , $K_{Pb,V}$, $K_{S,V}$, K_{PbS} , $K_{Pb,S}$. Ефективні ентальпії в цьому випадку містять внесок, обумовлений кінетичною енергією молекул пари. Якщо ж за стандартний стан вибрати пару, в якій всі атоми знаходяться в спокої, то неважко обчислити зміну ентальпії для відповідних реакцій (п'ятій стовпчик у таблиці 4.2). У передекспоненціальні множники K^0 входить ентропія, пов'язана з кінетичною енергією пари. Наприклад, для константи K_{Pb}

$$K_{Pb}^{0*} = \exp(\Delta S^0 / k) = 1,2 \cdot 10^{-33}, \quad (4.49)$$

де

$$\Delta S^0 = S^0(Pb_{Pb}^0) - S^0(V_{Pb}^0) - S^0(Pb^V) = -12,9k. \quad (4.50)$$

Аналогічно з $K_B^0 = 7,9 \cdot 10^{-22}$ знаходимо

$$\Delta S^0 = S^0(S_S^0) - S^0(V_S^0) - S^0(S^V) = -8,8k. \quad (4.51)$$

Ентропія пари для $T = 1100$ К буде

$$S^0(Pb^V) = 24,3k \text{ і } S^0(S^V) = 21,5k.$$

Підставляючи ці значення у вирази для ΔS^0 , одержуємо з величин K^0 ентропії різноманітних комбінацій:

$$\begin{aligned} K_{Pb}^{0*} : S^0(Pb_{Pb}^0) - S^0(V_{Pb}^0) &= 11,4k, \\ K_B^{0*} : S^0(S_S^0) - S^0(V_S^0) &= 12,7k, \\ K_{Pb,S}^{0*} : S^0(Pb_{Pb}^0) + S^0(S_S^0) &= 19,1k, \\ K_S^{0*} : S^0(V_{Pb}^0) + S^0(V_S^0) &= -5,1k. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Ентропії індивідуальних структурних елементів кристалу можна визначити, якщо оцінити величини $S^0(Pb_{Pb}^0)$ і $S^0(S_S^0)$. Латимер [152] для іонної моделі розрахував ентропії атомів свинцю і сірки при 298 К: $S^0(Pb_{Pb}^0) = 65$ Дж/К і $S^0(S_S^0) = 21$ Дж/К. Для 1100 К відповідні величини можна знайти, використовуючи рівняння

$$\Delta S = \int_{298}^{1100} \bar{C}_p d \ln T = \bar{C}_p \ln \frac{1100}{298}, \quad (4.53)$$

в якому \bar{C}_p – середня питома теплоємність на атом в інтервалі 298-1100 К, причому

$$\bar{C}_p(\text{PbS}) = \bar{C}_p(\text{Pb}) + \bar{C}_p(\text{S}). \quad (4.54)$$

Припускаючи

$$\bar{C}_p(\text{Pb}) / \bar{C}_p(\text{S}) = S^0(\text{Pb}_{\text{Pb}}^0) / S^0(\text{S}_{\text{S}}^0), \quad (4.55)$$

одержуємо

$$S^0(\text{Pb}_{\text{Pb}}^0)_{1100} = 120,3 \text{ Дж/моль},$$

$$S^0(\text{S}_{\text{S}}^0)_{1100} = 39 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0(\text{V}_{\text{Pb}}^0) = 24,7 \text{ Дж/моль} = 2,95 k \text{ на вакансію},$$

$$S^0(\text{V}_{\text{S}}^0) = -67,1 \text{ Дж/моль} = -8,05 k \text{ на вакансію}.$$

Таким чином, вакансії свинцю викликають збільшення, а вакансії сірки – зменшення ентропії кристалу. Для константи реакції розупорядкування за Шоттки

$$\Delta S = S^0(\text{V}_{\text{Pb}}^0) + S^0(\text{V}_{\text{S}}^0) = 2k \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^n, \quad (4.56)$$

де ν – частота коливань атома в досконалому кристалі, ν' – середня частота коливань атомів поблизу вакансії, n – число змінених типів коливань, звичайно воно приймається рівним числу найближчих сусідів: $n = 6$.

Розглянемо ентропії індивідуальних вакансій. Допускаючи, що вакансії свинцю впливають на ентропію кристалу в основному за рахунок зміни частот коливань сусідніх атомів сірки, запишемо співвідношення

$$S^0(\text{V}_{\text{Pb}}^0) = k \ln \left(\frac{\nu}{\nu_{\text{S}}'} \right)^6. \quad (4.57)$$

Відповідний вираз неважко записати і для $S^0(\text{V}_{\text{S}}^0)$. Вони призводять до частот $\nu_{\text{S}}' = 0,6 \nu$ і $\nu_{\text{Pb}}' = 3,8 \nu$. Очевидно, вакансії свинцю зменшують, а вакансії сірки збільшують частоту коливань. З першого погляду зменшення частоти очікується, виходячи з того, що в атомів, що оточують вакансію, число зв'язків зменшується в порівнянні з нормальними атомами. Проте положення ускладнюється впливом дефекту на найближчі сусіди і релаксацією ґратки біля вакансії.

Теймер оцінив ентропії вакансій, використовуючи результати для релаксації в хлористому натрії, приймаючи до уваги атоми декількох

координаційних сфер [153]. Його результати для пар вакансій легко перераховуються і для індивідуальних дефектів: $S^0(V_{Cl}^-) = +0,2 \text{ k}$ і $S^0(V_{Na}^+) = -0,285 \text{ k}$. Таким чином, вакансії хлору і натрію на коливальний спектр кристала діють по-різному. Ці ефекти менші і відрізняються за знаком від того, що знайдено для сульфїду свинцю. Якщо порівняти ентропії комбінацій $Pb_{Pb}^0 - V_{Pb}^0$ і $S_S^0 - V_S^0$ (11,4 k і 12,7 k; різниця 1,3 k) то неважко виявити, що вони ближчі один до одного, ніж ентропійні комбінації, обчислені за чисельними значеннями констант K_{Pb}^{0*} і K_B^{0*} і містять ентропію пари (-12,9 k – 8,8 k; різниця 4,1 k). Тому основне розходження передекспоненціальних множників K_{Pb} і K_B ($K_{Pb,V}$ і $K_{S,V}$) обумовлене неоднаковими ентропіями пари свинцю і сірки, що у свою чергу пов'язані з різними масами зазначених атомів. Відповідний ефект не спостерігається для зміни ентальпії, тому що середня кінетична енергія газу не залежить від маси часток.

За допомогою констант, приведених у таблиці 4.2, для будь-якої температури можна розрахувати концентрації дефектів у твердому сульфїді свинцю як функцію парціальних тисків P_{Pb} і P_{S_2} . У цьому випадку відомий і точний склад, оскільки дефекти визначають відхилення від стехіометрії. Дані таблиці 4.2 дозволяють також обчислити парціальні тиски як функцію складу.

Важливо вяснити, що відбувається з кристалом, коли він нагрівається в умовах вільного випаровування.

Система, що вільно випаровується, намагається досягнути стану, у якому загальний тиск пари мінімальний. У цьому випадку склади пари і твердої фази збігаються. Наприклад, у парі над кристалічним сульфїдом свинцю (склад якого лише незначно відрізняється від стехіометричного $\delta \ll 1$) сірка і свинець утримуються в пропорції 1:1, тобто $P_{Pb} = 2P_{S_2}$.

Останнє співвідношення виражає умову мінімуму загального тиску $P = P_{Pb} + P_{S_2}$. Парціальні тиски P_{Pb} і P_{S_2} у парі над твердим сульфїдом свинцю пов'язані рівнянням

$$P_{Pb} P_{S_2}^{1/2} = K_{PbS}. \quad (4.58)$$

Тому для мінімального загального тиску знаходимо, що

$$P_{Pb} = 2P_{S_2} = 2^{1/3} K_{PbS}^{2/3}. \quad (4.59)$$

або

$$(P_{S_2}^{1/2}) P_{min} = (1/2 K_{PbS})^{1/3}. \quad (4.60)$$

Величина $P_{S_2}^{1/2}$, при якій $\delta = 0$ (тобто $[V_{Pb}^-] = [V_S^+]$ в області, що описується рівнянням $n = p$), визначається виразом

$$(P_{S_2}^{1/2})_{\delta=0} = \frac{K_S'^{1/2} K_i^{1/2}}{K_a K_{S_2,V}}. \quad (4.61)$$

Отже, при вільному випаровуванні кристал збагачується сіркою, якщо

$$f = \frac{(P_{S_2}^{1/2})_{\min}}{(P_{S_2}^{1/2})_{\delta=0}} = \frac{K_{PbS}^{1/3} K_a K_{S_2,V}}{2^{1/3} K_S'^{1/2} K_i^{1/2}} > 1, \quad (4.62)$$

а в протилежному випадку свинцем. Підставляючи в останню формулу значення констант із таблиці 4.2, отримуємо співвідношення

$$f \approx 3 \exp(-0,41/kT), \quad (4.63)$$

що менше одиниці при всіх температурах, коли сульфід свинцю існує у твердій фазі.

Тому при вільному випаровуванні в сульфіді свинцю підвищується вміст свинцю, що фактично і спостерігається. Аналогічний результат отримується, якщо нанести координати точок $(P_{S_2}^{1/2})_{P_{\min}}$ на графік залежності P_{S_2} від $1/T$. Побудована лінія на рис. 4.2 позначена як P_{\min} і розташована в області, що відповідає надлишку свинцю. Це обумовлено великим розходженням ентальпій введення надлишку сірки і свинцю (ΔH_{Pb} і ΔH_{S_2}).

Завдяки тому що перехід від надлишку свинцю до надлишку сірки відбувається майже стрибком, ймовірність наближення параметра f до одиниці, а отже, і одержання істинно стехіометричного кристалу фактично дуже мала.

Проведений аналіз заснований на експериментальному вивченні електричних властивостей, і, отже, очікується, що він характеризує усі електрично активні дефекти. Цілком ймовірно, що при цьому не враховуються електрично неактивні дефекти, наприклад, асоціати вакансій свинцю (що відповідають S_2 , S_6 і т.д.).

Утворенню асоціатів з одиничних нейтральних дефектів сприяє велика енергія зв'язку. У той же час низька енергія дисоціації приводить до незначної концентрації одиничних вакансій і перешкоджає асоціації. Проте немає необхідності розглядати вказану протидію як визначальну.

З даних, приведених на рис. 4.2, випливає, що при 1000 К концентрація заряджених вакансій свинцю – $[V_{Pb}^-] = p = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Використовуючи значення константи K_a (таблиця 4.2), можна оцінити

концентрацію нейтральних вакансій $[V_{Pb}^0] = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Підставляючи цю величину в рівняння для рівноваги асоціації

$$\frac{[(V_{Pb})_2^0]}{[V_{Pb}^0]^2} = K_p = Z \exp(-\Delta H_p / kT) \quad (4.64)$$

і приймаючи $Z = 12/2 = 6$, одержуємо для $\Delta H_p = -1,6 \text{ eV}$ (що близько до енергії дисоціації молекул S_2): $[(V_{Pb})_2^0] = 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

За даними хімічного аналізу і вивчення дифузії міді в зразках, що нагріваються в парі з великим парціальним тиском P_{S_2} вміст сірки виявився більшим, ніж цього слід було очікувати з електрофізичних вимірів [154]. Надлишок може бути пов'язаний з адсорбцією сірки на внутрішніх поверхнях (тріщинах) і з утворенням асоціатів. Асоціати вакансій не впливають на електричні властивості, тому що їхні рівні, мабуть, розташовані вище рівнів одиничних дефектів на величину, приблизно рівну енергії димеризації ΔH_p . Ширина забороненої зони сульфїду свинцю набагато менше (0,3-0,4 eV при кімнатній температурі), тому акцепторний рівень пар потрапляє за межі забороненої зони і не може спостерігатися.

Для перевірки зазначеного пояснення й оцінки величини константи асоціації необхідні більш повні експериментальні дані.

Висловлені роздуми ґрунтувалися на припущенні, що в сульфїді свинцю основними є дефекти за Шотткі. Зроблені Вагнером [155] вимірювання самодифузії свинцю і сірки показують, що це може бути і не так і що переважають парні дефекти ($Pb_i + S_i$) або дефекти за Френкелем ($Pb_i + V_{Pb}$), очевидно ж обидва типи дефектів присутні одночасно.

Розглянутий випадок показує, як небезпечно покладатися тільки на один метод дослідження. Для одержання повних даних про дефектну структуру кристалу варто вивчити якнайбільше різноманітних властивостей. Чим ширша область, у межах якої дані узгоджуються, тим правильніший результат.

Проведений аналіз для сульфїду свинцю легко повторити, використовуючи нову модель. Чисельні дані таблиці 4.2, очевидно, збережуться, але рівняння повинні бути змінені.

Результати такого аналізу для селенїду і телуриду свинцю в припущенні дефектоутворення за Френкелем представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Реакції та константи рівноваги $K=K^0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення переважаючих атомних дефектів у халькогенідах свинцю.

№	Реакція	Константа рівноваги	K^{0*} , (см^{-3} , Па)		ΔH^* , еВ		Літера- тура
			PbTe	PbSe	PbTe	PbSe	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{PbX}^S = \text{Pb}^V + \frac{1}{2}\text{X}_2^V$	$K_{\text{PbB}} = P_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2}$		$6,42 \cdot 10^{16}$		3,70	[29]
			$1,4 \cdot 10^{18}$	$1,61 \cdot 10^{19}$	3,51	3,86	[160]
2	$\text{Pb}^V = \text{Pb}_i^+ + e^-$	$K'_{\text{Pb,V}} = [\text{Pb}_i^+] \cdot n \cdot P_{\text{Pb}}^{-1}$		$5,34 \cdot 10^{29}$		-1,64	[29]
			$5,45 \cdot 10^{30}$	$1,73 \cdot 10^{27}$	-1,01	-1,82	[160]
3	$\frac{1}{2}\text{X}_2^V = \text{V}_{\text{Pb}}^- + \text{X}_X^0 + h^+$	$K'_{\text{X}_2,\text{V}} = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] \cdot p \cdot P_{\text{X}_2}^{-1/2}$		$9,96 \cdot 10^{40}$		0,36	[29]
			$1,17 \cdot 10^{38}$	$7,42 \cdot 10^{37}$	0,25	0,35	[160]

1	2	3	4	5	6	7	8
4	$Pb_{Pb} = Pb_i^0 + V_{Pb}^0$	$K_F = [V_{Pb}^0] \cdot [Pb_i^0]$		$1,09 \cdot 10^{42}$		2,12	[29]
			$2,22 \cdot 10^{46}$	$6,71 \cdot 10^{43}$	2,47	2,11	[160]
5	$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^-$	$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0]$		$1,75 \cdot 10^{21}$		0,14	[29]
			$6,49 \cdot 10^{20}$	$2,12 \cdot 10^{20}$	0,14	0,14	[160]
6	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$		$1,75 \cdot 10^{21}$		0,14	[29]
			$6,49 \cdot 10^{20}$	$2,12 \cdot 10^{20}$	0,14	0,14	[100]
7	$Pb_{Pb} = Pb_i^+ + V_{Pb}^+$	$K'_F = [V_{Pb}^+] \cdot [Pb_i^+]$		$4,36 \cdot 10^{42}$		1,45	[29]
			$8,42 \cdot 10^{45}$	$1,83 \cdot 10^{44}$	2,17	1,8	[160]
8	$"0" = e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$		$7,76 \cdot 10^{41}$		0,95	[29]
			$1,06 \cdot 10^{41}$	$1,13 \cdot 10^{40}$	0,58	0,59	[160]
9	$Pb^V = Pb_i^0$	$K_{Pb,V} = [Pb_i^0] \cdot P_{Pb}^{-1}$		$3,05 \cdot 10^8$		-1,8	[29]
			$8,39 \cdot 10^9$		-1,15		

1	2	3	4	5	6	7	8
10	$\frac{1}{2}X_2^V = V_{Pb}^0 + X_X^0$	$K_{X_2,V} = [V_{Pb}^0] \cdot P_{X_2}^{-1/2}$		$5,69 \cdot 10^{16}$		0,22	[29]
			$1,80 \cdot 10^{17}$	$3,5 \cdot 10^{17}$	0,11	0,21	[160]
11	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Pb}^0]$		$3,06 \cdot 10^{42}$		0,28	
			$4,21 \cdot 10^{41}$	$4,49 \cdot 10^{40}$	0,28	0,28	
12	$Pb_i^0 = Pb_i^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 / [Pb_i^0]$		$3,06 \cdot 10^{42}$		0,28	
			$4,21 \cdot 10^{41}$	$4,49 \cdot 10^{40}$	0,28	0,28	
13	$Pb^V = Pb_i^{2+} + 2e^-$	$K''_{Pb,V} = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Pb}^{-1}$		$9,35 \cdot 10^{50}$		-1,5	
			$3,54 \cdot 10^{51}$	$3,37 \cdot 10^{47}$	-0,87	-1,68	
14	$\frac{1}{2}X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+$	$K''_{X_2,V}(T_{II}) = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{X_2}^{-1/2}$		$1,74 \cdot 10^{52}$		0,5	
			$7,59 \cdot 10^{58}$	$1,57 \cdot 10^{58}$	0,39	0,49	

4.3. Розрахунок поверхонь вільної енергії для сульфїду свинцю

Точний склад твердої фази як функція тиску пари сірки і оберненої температури розраховується з даних, приведених у таблиці 4.2. У той же час неважко знайти P_{Pb} і склад пари

$$x^V = \frac{P_{Pb}}{P_{Pb} + 2P_{S_2}}. \quad (4.65)$$

Отже, для будь-якої температури можна побудувати P-x-переріз, а з їхньої сукупності і повні поверхні, що представляють рівновагу тверда фаза – пара.

Якщо відомо тиск пари розплаву і твердих компонентів А і В або яких-небудь інших сполук, то аналогічним способом можна було б розрахувати відповідні поверхні тверда фаза – пара, рідка фаза – пара. Їх перетин визначає положення трифазної смуги, за межами якої фази з великим рівноважним тиском пари нестійкі і зникають. Таким чином, при даній температурі співіснування трьох фаз (пара + сполука + розплав, пара + сполука 1 + сполука 2) можливе тільки при одному тиску. Це впливає з правила фаз

$$F = C + 2 - P, \quad (4.66)$$

відповідно до якого число ступенів вільності F дорівнює одиниці, коли є два компоненти ($C = 2$) і три фази ($P = 3$). Умови трифазних рівноваг можна визначити не тільки за рівновагою типу пара – конденсована фаза, але і шляхом розгляду рівноваги двох конденсованих фаз (сполука – розплав, сполука 1 – сполука 2, сполука – твердий компонент А або В).

Для повного опису фазової діаграми необхідні результати про розглядувані фази, і, зокрема, величини хімічних потенціалів компонентів. При мікроскопічному описі потрібно знати ефективні хімічні потенціали структурних елементів в усіх фазах.

В окремих випадках, наприклад при оцінці початку утворення нових фаз («границь»), повинні бути відомі активності компонентів кристалу в різноманітних співіснуючих фазах. При високих температурах для сульфїду свинцю зазначена границя, пов'язана з появою розплаву, і визначалася експериментально екстраполяцією ліній «склад – P_{S_2} – температура» до відповідних температур плавлення. Така «межа» зображена пунктирною лінією на рис. 4.2. Її положення неважко розрахувати, якщо відома залежність термодинамічних властивостей розплаву від складу x і температури T . Найпростіше це зробити для низьких температур, коли розплав є практично чистим свинцем або сіркою.

Бребрик [156] одержав аналітичні вирази для фазових границь як функцію деяких фундаментальних параметрів, а саме $\alpha = (K_S K_i)^{1/2}$ і асиметрії а

$$a = \ln \frac{K_b K_{Pb}}{K_a K_B} = \ln \frac{K_b K_{Pb,V}}{K_a K_{S,V}}. \quad (4.67)$$

Замість безпосереднього розрахунку складу фаз, що знаходяться в рівновазі, залежність вільної енергії кожної фази як функції складу $f(x)$ можна визначити і за допомогою констант рівноваги, поданих у таблиці 4.2. Умови рівноваги можна знайти за положенням дотичних до кривих залежності вільної енергії від складу, що еквівалентне відшукуванню точок, де хімічні потенціали компонентів в обох фазах рівні. Такий підхід дає більш ясне розуміння факторів, що визначають вид фазових діаграм, ніж використання достатньо складних комбінацій констант.

Найбільш просто задача розв'язується для рівноваги тверда фаза – пара. Наприклад, у випадку сульфїду свинцю (таблиця 4.2) використовуються:

а) крива залежності вільної енергії від складу для суміші Pb^V і S_2^V при даному тиску P і температурі T ;

б) крива залежності вільної енергії твердого сульфїду свинцю від точного складу при даному тиску P и температурі T .

Розрахунок проведемо для 1100 К. Відмітимо, що форма лінії пари не залежить від присутності конденсованої фази.

Вільна енергія Гібса суміші з n_1 молей газу (1) і n_2 молей газу (2) при загальному тиску P описується рівнянням [157]

$$G = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + NRT \ln \frac{P}{P^0} + n_1 RT \ln \frac{n_1}{N} + n_2 RT \ln \frac{n_2}{N}, \quad (4.68)$$

при $N = n_1 + n_2$. P^0 – стандартний тиск (наприклад, $P^0 = 10^5$ Па), μ_1^0 і μ_2^0 – хімічні потенціали першого і другого компонента при стандартному тиску. Якщо гази одноатомні, то n_1/N і n_2/N – це мольні доли $(1-x)$ і x

$$\frac{G}{N} = (1-x)\mu_1^0 + x\mu_2^0 + RT \ln P + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x \ln x\}. \quad (4.69)$$

В розглядуваному випадку вид функції G ускладнюється:

$$G = n_{Pb} \mu(Pb)^0 + n_{S_2} \mu(S_2)^0 + NRT \ln P + n_{Pb} RT \ln \frac{n_{Pb}}{N} + n_{S_2} RT \ln \frac{n_{S_2}}{N},$$

$$N = n_{Pb} + n_{S_2}, \quad x = \frac{2n_{S_2}}{n_{Pb} + 2n_{S_2}}. \quad (4.70)$$

Підставляючи n_{Pb} і n_{S_2} і виражаючи їх через x і N , отримуємо співвідношення

$$G = N \left\{ \begin{aligned} & \frac{2(1-x)}{(2-x)} \mu(\text{Pb})^0 + \frac{x}{(2-x)} \mu(\text{S}_2)^0 + RT \ln P + \\ & + \frac{2(1-x)}{(2-x)} RT \ln \frac{2(1-x)}{(2-x)} + \frac{x}{(2-x)} RT \ln \frac{x}{(2-x)} \end{aligned} \right\}. \quad (4.71)$$

Представляє інтерес величина G , розрахована на атом

$$G' = \frac{G}{n_{\text{Pb}} + 2n_{\text{S}_2}} = \frac{G}{N} \frac{(2-x)}{2}, \quad (4.72)$$

або

$$\begin{aligned} G' = & (1-x)\mu(\text{Pb})^0 + 1/2x\mu(\text{S}_2) + 1/2(2-x)RT \ln P + \\ & + (1-x)RT \ln \frac{2(1-x)}{(2-x)} + 1/2RT \ln \frac{x}{(2-x)}. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Значення $\mu(\text{Pb})^0$ і $\mu(\text{S}_2)^0$ і $\mu(\text{S})^0$ визначаються співвідношеннями

$$\begin{aligned} \mu(\text{Pb})^0 &= U_{\text{Pb}}^0 - RT \left\{ -3.66 + \ln M_{\text{Pb}}^{3/2} T^{5/2} \right\}, \\ \mu(\text{S}_2)^0 &= U_{\text{S}_2}^0 - RT \left\{ -3.66 + \ln M_{\text{S}_2}^{3/2} T^{5/2} + \ln \frac{T}{2\theta_r} = \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) \right\}, \\ \mu(\text{S})^0 &= U_{\text{S}}^0 - RT \left\{ -3.66 + \ln M_{\text{S}}^{3/2} T^{5/2} \right\}, \end{aligned} \quad (4.74)$$

де $\theta_r = 0,424$ і $\theta_v = 1040$.

Оскільки $U_{\text{S}_2}^0 = 2U_{\text{S}}^0 - D_{\text{S}_2}$ і $M_{\text{S}_2} = 2M_{\text{S}}$, де D_{S_2} – енергія дисоціації молекули S_2 , то неважко $\mu(\text{S}_2)^0$ виразити через $\mu(\text{S})^0$:

$$\begin{aligned} \Delta\mu(\text{S}_2)^0 &= \mu(\text{S}_2)^0 - 2\mu(\text{S})^0 = -D_{\text{S}_2} + RT \{ -3.66 - \ln 2^{3/2} + \\ & + \ln M_{\text{S}}^{3/2} T^{5/2} - \ln \frac{T}{2\theta_r} + \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) \}. \end{aligned} \quad (4.75)$$

В якості стандартного стану виберемо одноатомну пару свинцю і сірки при 1100 К. Тоді

$$\mu(\text{S})^0 = \mu(\text{Pb})^0 = 0 \quad \text{і} \quad \mu(\text{S}_2)^0 = \Delta\mu(\text{S}_2)^0 \quad (4.76)$$

і відповідно

$$G'_{1000} = 1/2x\Delta\mu(S_2)^0 + 1/2(2-x)RT\ln P + (1-x)RT\ln \frac{2(1-x)}{(2-x)} +$$

$$+ 1/2xRT\ln \frac{x}{(2-x)}. \quad (4.77)$$

Для $D_{S_2} = 3,69$ еВ знаходимо, що $1/2\Delta m(S_2)^0 = -1,85 + 0,49 = -1,36$ еВ тобто утворення в парі молекул S_2 викликає зменшення G' зі сторони сірки приблизно на 1,4 еВ. Доданок у $\ln P$ містить x , тому зі зміною P кут нахилу кривої зменшується, а у випадку суміші атомів крива зсувається. Нахил не дуже значний, поки зміни тиску не надто великі, наприклад для $P/P' = 1000$ і $T = 1100$ К він складає приблизно 0,3 еВ. На рис. 4.3 зображені криві залежності G' від складу x для трьох різноманітних тисків. Практично лінії є прямими і лише злегка викривлюються поблизу значень $x = 0$ і $x = 1$.

Вільну енергію твердого сульфїду свинцю можна представити у виді суми вкладів, пов'язаних із різноманітними структурними елементами. Використовуючи ефективні хімічні потенціали, можна записати таке співвідношення для G :

$$G = [Pb_{Pb}^0] \xi(Pb_{Pb}^0) + [S_S^0] \xi(S_S^0) + n\xi(e^-) + p\xi(h^+) + [V_{Pb}^-] \xi(V_{Pb}^-) +$$

$$+ [V_S^+] \xi(V_S^+) + [V_{Pb}^0] \xi(V_{Pb}^0) + [V_S^0] \xi(V_S^0) \quad (4.78)$$

у якому

$$[Pb_{Pb}^0] + [Pb_{PS}^0] + [V_{Pb}^-] = 1, \quad (4.79)$$

$$[S_S^0] + [V_S^0] + [V_S^+] = 1, \quad (4.80)$$

причому надалі V_{Pb}^0 і V_S^0 не враховуються.

З констант, що описують рівновагу в сульфїді свинцю, можна знайти концентрації різноманітних дефектів як функцію відхилення від стехіометрії δ .

Так само як і при аналізі рівноваги пара – кристал у цьому випадку можна виділити такі характерні стани:

1) в області складів, близьких до стехіометричного (відповідає область II)

$$n = p = K_i^{1/2},$$

а) $K_i^{1/2} > [V_{Pb}^-] > [V_S^+]$ і $\delta \approx [V_{Pb}^-]$ (надлишок сірки),

б) $K_i^{1/2} > [V_S^+] > [V_{Pb}^-]$ і $\delta \approx [V_S^+]$ (надлишок свинцю);

2) в області складів, що відрізняються від стехіометричного

а) $[V_{Pb}^-] = p > K_i^{1/2}$,

$$б) [V_S^+] = n > K_i^{1/2}.$$

Розглянемо значення вільної енергії Гібса в зазначених областях.

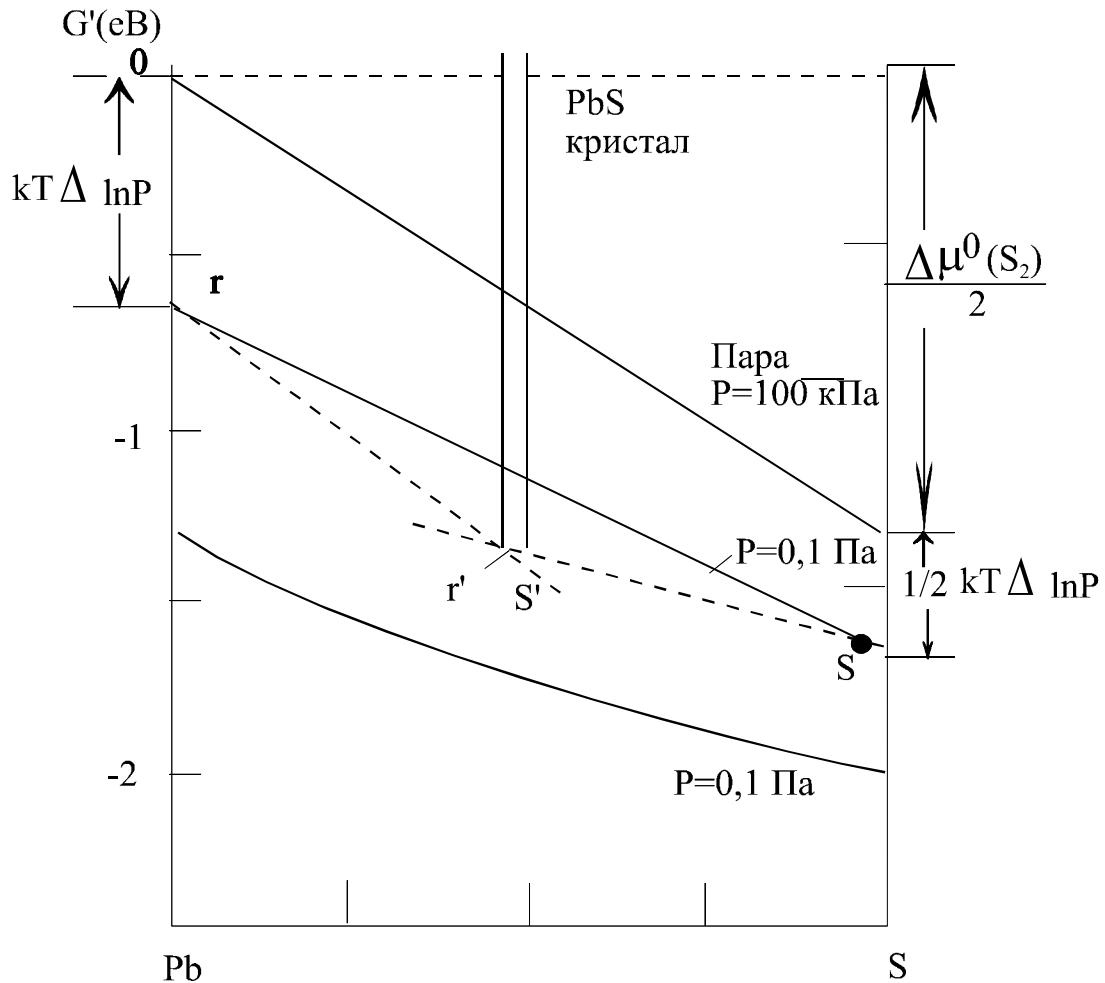


Рис.4.3. Вільна енергія Гібса на атом (G') твердого сульфїду свинцю і пари, яка складається із атомів свинцю і двоатомних молекул сірки для декількох тисків P і $T=1100 \text{ K}$ [1].

1) Надлишок Pb. Ефективні хімічні потенціали визначаються з точністю до адитивних сталей. Проте в деяких комбінаціях ці сталі відсутні. Так само і для структурних елементів (складових одиниць), додавання яких до кристалу не змінює характерного для кристалічної ґратки відношення числа вузлів різного типу [158]. Відповідно до цього принципу ми і перегрупуємо доданки у виразі для G . Звичайно $[V_{Pb}^-] \neq [V_S^+]$, тому розділимо концентрації електронів і дірок на дві частини і запишемо їх у виді

$$n = (n - [V_S^+]) + [V_S^+], \quad p = (p - [V_{Pb}^-]) + [V_{Pb}^-]. \quad (4.81)$$

Таким же чином розділимо і основні структурні елементи Pb_{Pb}^0 і S_S^0 :

$$[\text{Pb}_{\text{Pb}}^0] = (1 - [\text{V}_{\text{Pb}}^-]) = (1 - [\text{V}_{\text{Pb}}^-] - [\text{V}_{\text{S}}^+]) + [\text{V}_{\text{S}}^+], \quad (4.82)$$

$$[\text{S}_{\text{S}}^0] = (1 - [\text{V}_{\text{S}}^+]) = (1 - [\text{V}_{\text{Pb}}^-] - [\text{V}_{\text{S}}^+]) + [\text{V}_{\text{Pb}}^-]. \quad (4.83)$$

Вирази в круглих дужках відповідають атомам свинцю, оточеним атомами сірки, і навпаки, тобто атомам свинцю і сірки, які можна вважати частиною складових одиниць $\text{Pb}_{\text{Pb}}^0 + \text{S}_{\text{S}}^0$. Частина написаних виразів, що залишилася, відноситься до атомів свинцю, оточених вакансіями V_{S} , і навпаки, тобто атомам, що утворюють структурні складові одиниці $(\text{Pb}_{\text{Pb}}^0 + \text{V}_{\text{S}}^+)$ і $(\text{S}_{\text{S}}^0 + \text{V}_{\text{Pb}}^-)$. Після таких перетворень врахувавши умову нейтральності

$$n - [\text{V}_{\text{S}}^+] = p - [\text{V}_{\text{Pb}}^-] = f. \quad (4.84)$$

отримуємо

$$\begin{aligned} G = f \{ & \xi(e^-) + \xi(h^+) \} + [\text{V}_{\text{Pb}}^-] \{ \xi(h^+) + \xi(\text{V}_{\text{Pb}}^-) + \xi(\text{S}_{\text{S}}^0) \} + \\ & + [\text{V}_{\text{S}}^+] \{ \xi(e^-) + \xi(\text{V}_{\text{S}}^+) + \xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^0) \} + \\ & + (1 - [\text{V}_{\text{Pb}}^-] - [\text{V}_{\text{S}}^+]) \{ \xi(\text{Pb}_{\text{Pb}}^-) + \xi(\text{S}_{\text{S}}^0) \} \end{aligned} \quad (4.85)$$

де різноманітні складові відповідають різноманітним складовим одиницям кристалу.

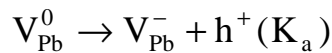
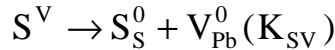
Першим доданком, пов'язаним з утворенням електронів і дірок за реакцією



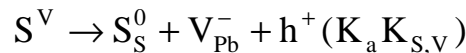
можна знехтувати, тому що при рівновазі $\xi(e^-) + \xi(h^+) = 0$. Другий доданок t_2 перепишемо у виді суми двох членів, перший із яких залежить від стандартних значень хімічних потенціалів, що задаються, а другий визначає їхню концентраційну залежність

$$t_2 = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] \{ \xi(h^+)^0 + \xi(\text{V}_{\text{Pb}}^-)^0 + \xi(\text{S}_{\text{S}}^0)^0 \} + kT \{ \ln p + \ln [\text{V}_{\text{Pb}}^-] + \ln [\text{S}_{\text{S}}^0] \}. \quad (4.87)$$

У останньому виразі перша частина відповідає сумарній зміні вільної енергії для реакцій



(4.88)



і, таким чином,

$$\xi(h^+)^0 + \xi(\text{V}_{\text{Pb}}^-)^0 + \xi(\text{S}_{\text{S}}^0)^0 - \mu(\text{S}^{\text{V}}) = -kT \ln K_{\text{a}} K_{\text{S,V}}. \quad (4.89)$$

Оскільки в якості стандартного стану вибрана одноатомна газоподібна сірка, то $\mu(S^V)^0 = 0$ і, значить,

$$\xi(h^+)^0 + \xi(V_{Pb}^-)^0 + \xi(S_S)^0 = -kT \ln K_a K_{S,V}, \quad (4.90)$$

Приймаючи $p = K_i^{1/2}$ і $[S_S^0] = 1 - [V_S^+]$, отримуємо формулу для t_2 :

$$t_2 = [V_{Pb}^-] kT \left\{ -\ln K_a K_{S,V} + \ln K_i^{1/2} + \ln [V_{Pb}^-] + \ln(1 - [V_S^+]) \right\}. \quad (4.91)$$

Точно так само для третьої складової

$$t_3 = [V_S^+] kT \left\{ -\ln K_b K_{Pb,V} + \ln K_i^{1/2} + \ln [V_S^+] + \ln(1 - [V_{Pb}^-]) \right\}. \quad (4.92)$$

У четвертому доданку

$$t_4 = (1 - [V_{Pb}^-] - [V_S^+]) kT \left\{ \ln K_{Pb,S} + \ln(1 - [V_S^+]) + \ln(1 - [V_{Pb}^-]) \right\}. \quad (4.93)$$

Вільна енергія на атом знаходиться діленням G на концентрацію атомів

$$G' = \frac{G}{(1 - [V_S^+]) + (1 - [V_{Pb}^-])} = \frac{t_2 + t_3 + t_4}{(2 - [V_S^+] - [V_{Pb}^-])}. \quad (4.94)$$

Одержане співвідношення для вільної енергії, що припадає на 1 атом можна записати інакше

$$G' = \frac{G}{2(1 - K_S'^{1/2})} = \frac{1}{2} kT \left\{ \ln K_{Pb,S} + 2 \ln(1 - K_S'^{1/2}) \right\}. \quad (4.95)$$

Обидва співвідношення дають той самий результат, так як константи пов'язані рівнянням

$$K_{Pb,S} K_a K_{S,V} K_b K_{Pb,V} = K_S' K_i. \quad (4.96)$$

У останньому виразі для G' перший доданок відповідає G' для сульфиду свинцю без дефектів і дорівнює 1,39 еВ. Другий доданок дає зменшення вільної енергії, пов'язаної з розупорядкуванням, і складає $-1,2 \cdot 10^{-6}$ еВ.

2) Надлишок S. Якщо в системі є надлишок сірки, то можна знехтувати величиною $[V_S^+]$, а у випадку надлишку свинцю – величиною $[V_{Pb}^-]$. Роблячи аналогічно до попереднього, одержуємо таке співвідношення для G' :

$$G'(\text{надлишок Pb}) = \frac{kT [V_S^+]}{(2 - [V_S^+])} \left\{ -\ln K_b K_{Pb,V} + 2 \ln [V_S^+] \right\} + \frac{kT (1 - [V_S^+])}{(2 - [V_S^+])} \left\{ \ln K_{Pb,S} + 2 \ln(1 - [V_S^+]) \right\} \quad (4.97)$$

$$G'(\text{надлишок } S) = \frac{G}{2 - [V_{Pb}']} = kT \frac{[V_{Pb}']}{2 - [V_{Pb}']} \left\{ -\ln K_a K_{SV} + 2 \ln [V_{Pb}'] \right\} + \\ + kT \frac{kT(1 - [V_{Pb}'])}{(2 - [V_{Pb}'])} \left\{ \ln K_{Pb,S} + \ln(1 - [V_{Pb}']) \right\} \quad (4.98)$$

У таблиці 4.4 приведені значення G' , розраховані за різноманітними формулами для $T = 1100 \text{ K}$ и $P^\circ = 10^5 \text{ Па}$. Для інших тисків їх неважко одержати за тими ж формулами, ввівши доданки типу $v(P - P^\circ)$ для кожного структурного елемента

$$\xi_i = \xi_i^0 + kT \ln x + v_i (P - P^0), \quad (4.99)$$

де v_i – об'єм i -го структурного елемента. Так як значення v_i дуже мале, то вплив членів, що включають v_i , незначний в порівнянні з впливом тиску на вільну енергію пари і їх можна не враховувати для тисків $P < 10^5 \text{ Па}$.

З кривих залежності вільної енергії від складу для кристалу і пари при різних тисках можна визначити, яка з фаз стійка, а при рівновазі можна знайти склад співіснуючих фаз.

На рис. 4.3 показані графіки вільної енергії для твердого PbS і пари при трьох різних тисках. При $0,1 \text{ Па}$ пара має найнижчу вільну енергію для всіх складів і є ненасиченою. При 100 Па і 10^5 Па можливе співіснування твердого сульфїду свинцю і пари. Для $P = 100 \text{ Па}$ на це вказують загальні дотичні, причому рівноважні фази мають склад $r-r'$ і $s-s'$. Точка, де вперше спостерігаються рівноважні фази, тобто де криві $G'(PbS)$ і $G'(\text{пара})$ дотикаються, неважко розрахувати. Вона відповідає мінімальному тиску $P_{\min} \approx 10 \text{ Па}$ що узгоджується із значенням обчисленим безпосередньо із K_{PbS} : $P_{\min} \approx 6 \text{ Па}$.

Таблиця 4.4

Вільна енергія, що припадає на 1 атом (G') при 1100 K для кристалів сульфїду свинцю з різноманітним відхиленням від стехіометрії (δ) щодо точки $G'_{\delta=0} = -1,39 - 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ [1].

Доля вузлів надлишкових атомів (d)	G' , eV		Доля вузлів надлишкових атомів (d)	G' , eV	
	надлишок Pb	надлишок S		надлишок Pb	надлишок S
0	0	0	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$+2,2 \cdot 10^{-5}$	$+1,7 \cdot 10^{-6}$
10^{-5}	$+6,6 \cdot 10^{-6}$	$-6,7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$+5,8 \cdot 10^{-5}$	$+1,9 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	$+4,6 \cdot 10^{-6}$	$-1,6 \cdot 10^{-6}$			
10^{-4}	$+1,2 \cdot 10^{-5}$	$-7 \cdot 10^{-7}$			

Розглянуті методи застосовні і для розрахунку рівноваги рідина - тверда фаза при наявності достатніх даних про властивості рідини. Ходкінсон [159] припустив, що крива залежності вільної енергії від складу розплаву має меншу кривизну, ніж аналогічна крива для твердої фази, і задається горизонтальною лінією при $x = 1/2$. Тоді максимальна температура рівноваги твердої і рідкої фаз (тобто точка плавлення) визначається тільки властивостями твердої фази, а невідповідність із стехіометрією у цій точці пов'язана з розходженням вільних енергій утворення двох типів атомних дефектів (вакансій).

Вид G-кривих поблизу від стехіометричної точки свідчить про те, що в точці плавлення склад сполуки навряд чи є стехіометричним, і практично завжди відхилення від стехіометрії більше або дорівнює величині $K_S^{1/2}$ (або $K_i^{1/2}$ якщо вона менша).

V. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ $A^{IV}B^{VI}$ ПРИ ЇХ ВИРОЩУВАННІ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

5.1. Термодинамічний n-p-перехід та зарядовий стан власних точкових дефектів у тонких плівках халькогенідів свинцю

Тонкі плівки вирощували із парової фази методом гарячої стінки на монокристалічних підкладках із BaF_2 , сколотих по площині (111) [81].

Для опису фізико-хімічних процесів, що проходять при вирощуванні плівок використали квазіхімічний метод [161-171]. Припускалося, що концентрація носіїв заряду плівок визначається іонізованими дефектами по Френкелю. При однократно іонізованих дефектах в катіонній підгратці ($Pb_i^+ - V_{Pb}^-$) у вибраній нами моделі процес вирощування плівок описується системою квазіхімічних реакцій (таблиця 5.1).

Тут реакція (I) описує випаровування сполуки при температурі T_B і враховує його розклад при переході з твердої (S) фази в пару (V); реакції (II) і (III) – рівновага власних атомних дефектів при температурі конденсації T_{II} : атомів свинцю в міжвузлі Pb_i^+ і вакансій свинцю V_{Pb}^- . Рівняння (IV) і (V) відповідальні за проявлення власної провідності і електронейтральності відповідно. Концентрація електронів через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск халькогену виражається як

$$n^2(T_{II}, P_{X_2}, T_B) = \frac{K_{Pb,V}(T_{II}) \cdot K_{PbX}(T_B) \cdot P_{X_2}^{-1/2} + K_i(T_{II})}{K_{X_2,V}(T_{II}) \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot K_i(T_{II}) + 1}. \quad (5.1)$$

Для двократно іонізованої вакансії свинцю V_{Pb}^{2-} і однократно іонізованого міжвузлового атома свинцю Pb_i^+ рівняння (III) і (V) в системі кристалохімічних реакцій матимуть вигляд:

$$\frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+ \quad K'_{X_2,V} = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{X_2}^{-1/2}, \quad (III')$$

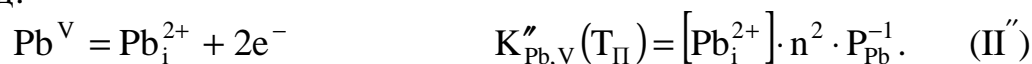
$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] = p + [Pb_i^+]. \quad (V')$$

Концентрація електронів n при цьому визначається з кубічного рівняння

$$\frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+ \quad K'_{X_2,V} = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{X_2}^{-1/2}, \quad (III')$$

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

Для двократно іонізованих вакансій свинцю V_{Pb}^{2-} і міжвузлового свинцю Pb_i^{2+} в системі кристалохімічних рівнянь (I-V) реакція (II) буде мати вигляд:



Рівняння (III), як і в попередньому випадку буде (III'), а рівняння (V) буде виглядати

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

Концентрацію електронів можна визначити з рівняння четвертого степеня

$$2 \cdot K_{X_2,V}(T_{II}) \cdot K_i^{-2}(T_{II}) \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot n^4 + n^3 - K_i(T_{II}) \cdot n - 2 \cdot K_{Pb,V}(T_{II}) \cdot K_{PbX}(T_B) \cdot P_{X_2}^{-1/2} = 0. \quad (5.3)$$

Із рівнянь електронейтральності можна знайти вирази для температури підкладок (осадження) T_{II}^* , що відповідає умовам вирощування плівок в області термодинамічного n-p-переходу.

Так, для однократно ($Pb_i^+ - V_{Pb}^-$) і двократно іонізованих ($Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$) дефектів умови електронейтральності запишуться $Pb_i^+ = V_{Pb}^-$ і $Pb_i^{2+} = V_{Pb}^{2-}$, а температура термодинамічного n-p-переходу визначається як

$$T_{II}^* = \frac{\Delta H_{Pb,V} - \Delta H_{X_2,V}}{k} \left(\ln \frac{K_{Pb,V}^0 \cdot K_{PbX}^0}{K_{X_2,V}^0 \cdot P_{X_2}} - \frac{\Delta H_{PbX}}{k \cdot T_B} \right)^{-1}. \quad (5.4)$$

$$T_{II}^* = \frac{\Delta H'_{Pb,V} - \Delta H'_{X_2,V}}{k} \left(\ln \frac{K_{Pb,V}^{0'} \cdot K_{PbX}^{0'}}{K_{X_2,V}^{0'} \cdot P_{X_2}} - \frac{\Delta H_{PbX}}{k \cdot T_B} \right)^{-1}. \quad (5.5)$$

Температура n-p-переходу при утворенні дефектів типу $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$, буде дорівнювати

$$T_{II}^* = \frac{0.5\Delta H_i + \Delta H_{Pb,V} - \Delta H'_{X_2,V}}{k} \times \left(\ln \frac{(K_i^0)^{1/2} \cdot K_{Pb,V}^0 \cdot K_{PbX}^0}{K_{X_2,V}^{0'} \cdot P_{X_2}} - \frac{\Delta H_{PbX}}{k \cdot T_B} \right)^{-1}. \quad (5.6)$$

Деякі результати залежності концентрації дефектів та носіїв заряду в тонких плівках селеніду і телуриду свинцю від технологічних факторів, одержані із розрахунків згідно (5.3) – (5.6) представлені на рис. 5.1 – 5.10. Згідно отриманих даних (рис. 5.1; 5.6) з підвищенням температури конденсації T_{II} , для всіх розглядуваних значень зарядових станів дефектів, спостерігається початкове зменшення концентрації електронів. При

деякому значенні T_{Π}^* відбувається інверсія типу провідності (термодинамічний n-p-перехід) і надалі росте концентрація дірок. Це відповідає тому, що з ростом T_{Π} збільшується кількість вакансій свинцю і зменшується кількість міжвузлових атомів свинцю. Непогані кількісні співпаданя експериментальних результатів (рис. 5.1; 5.6) з розрахунковими спостерігається тільки для двократно іонізованих вакансій свинцю (V_{Pb}^{2-}) і однократно заряджених міжвузлових атомів свинцю (Pb_i^+) (рис. 5.1, крива 1; рис. 5.1, крива 2). В припущенні реалізації цих атомних дефектів при вирощуванні плівок халькогенідів свинцю має місце хороше співпаданя експериментальних і розрахункових температур підкладок T_{Π}^* , при яких відбувається термодинамічний n-p-перехід. При цьому збільшення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} приводить до зниження температури T_{Π}^* (рис. 5.1; 5.7, б), а підвищення температури випаровування T_B сполуки обумовлює її ріст (рис. 5.2, 5.7, а). Це пов'язано з тим, що в першому випадку більш ефективно індукується утворення V_{Pb}^{2-} , а в другому – Pb_i^+ . Підвищення парціального тиску пари телуру при постійних температурах випаровування T_B і осадження T_{Π} призводить до подібних до першого випадку змін концентрації електронів – початкового зменшення, інверсії типу провідності з n- на p-тип і подальшого росту концентрації дірок (рис. 5.2, 5.8, 5.9). Це відповідає тому, що з ростом парціального тиску халькогену збільшується кількість вакансій свинцю і зменшується кількість міжвузлових атомів свинцю (рис. 5.2, 5.9).

Такий хід концентрації був раніше одержаний експериментально в роботі [78], (рис. 2.8) при вивченні електричних властивостей плівок PbTe на підкладках BaF_2 і NaCl в методі гарячої стінки і не мав теоретичного пояснення. Якщо для зарядових станів дефектів $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ температура термодинамічного n-p-переходу знаходиться в межах $580 \text{ K} < T_{\Pi}^* < 620 \text{ K}$

Таблиця 5.1

Реакції та константи рівноваги $K=K^0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення переважаючих атомних дефектів у плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні з парової фази [166].

№	Реакція	Константа рівноваги	K^{0*} , (см^{-3} , Па)		ΔH^* , еВ	
			PbTe	PbSe	PbTe	PbSe
1	2	3	4	5	6	7
I	$\text{PbX}^S = \text{Pb}^V + \frac{1}{2}\text{X}_2^V$	$K_{\text{PbB}} = P_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	$6,42 \cdot 10^{16}$	3,51	3,70
II	$\text{Pb}^V = \text{Pb}_i^+ + e^-$	$K'_{\text{Pb,V}} = [\text{Pb}_i^+] \cdot n \cdot P_{\text{Pb}}^{-1}$	$5,45 \cdot 10^{30}$	$5,99 \cdot 10^{29}$	-1,01	-1,64
III	$\frac{1}{2}\text{X}_2^V = \text{V}_{\text{Pb}}^- + \text{X}_X^0 + h^+$	$K'_{\text{X}_2,\text{V}} = [\text{V}_{\text{Pb}}^-] \cdot p \cdot P_{\text{X}_2}^{-1/2}$	$1,17 \cdot 10^{38}$	$9,96 \cdot 10^{40}$	0,25	0,36
IV	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1,06 \cdot 10^{41}$	$7,76 \cdot 10^{41}$	0,58	0,95
V	$n + [\text{V}_{\text{Pb}}^-] = p + [\text{Pb}_i^+]$					

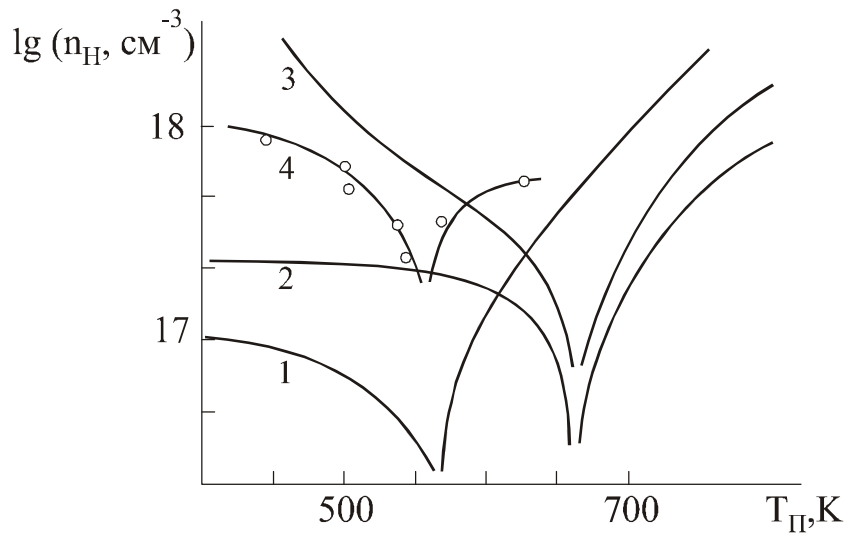


Рис. 5.1. Залежність концентрації носіїв заряду n_H в плівках $PbSe$ від температури осадження T_{II} при різному зарядовому стані дефектів [170]: $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$ (1); $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$ (2); $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ (3); \circ – експериментальні результати. Температура випаровування $T_B = 820$ K; парціальний тиск пари селену $P_{Se_2} = 10$ Па.

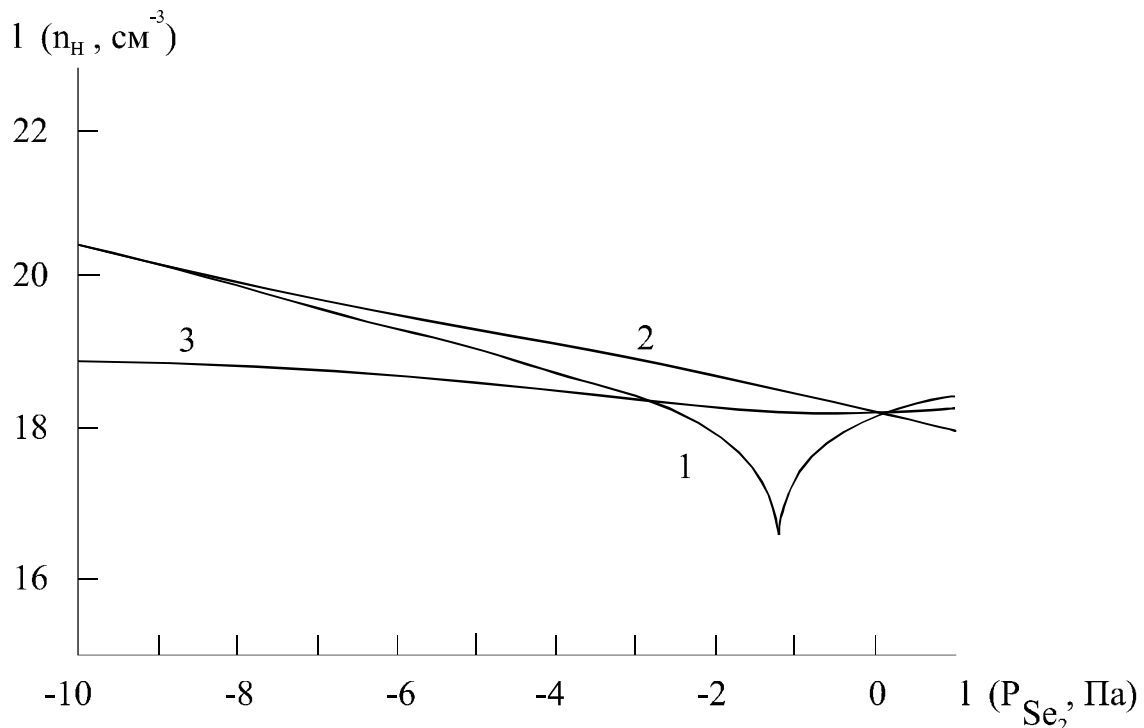


Рис. 5.2. Залежність розрахункових значень концентрації носіїв заряду n_H (1) і концентрації дефектів $[Pb_i^+]$ (2) та $[V_{Pb}^{2-}]$ (3) у плівках $PbSe$ від парціального тиску пари селену P_{Se_2} при температурах підкладки $T_{II} = 650$ K і випаровування $T_B = 820$ K [208].

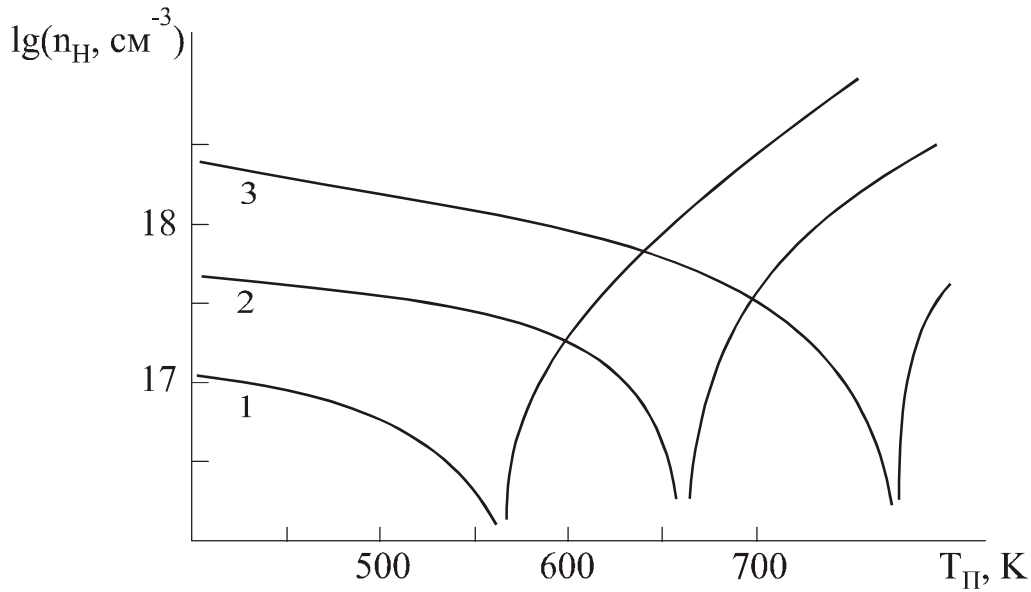


Рис. 5.3. Залежність концентрації носіїв заряду n_H в плівках $PbSe$ від температури осадження при утворенні вакансій свинцю (V_{Pb}^{2-}) і свинцю в міжвузлях (Pb_i^+) для парціального тиску селену P_{Se_2} який відповідає 10^{-2} (1), P_{min} ($\sim 7 \cdot 10^{-5}$ Па) (2) і 10^{-6} Па (3). Температура випаровування $T_B = 820$ К [170].

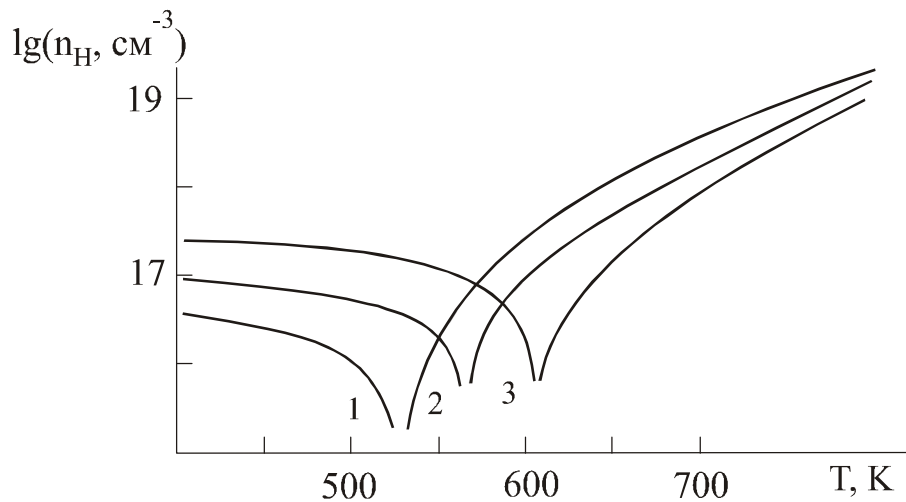


Рис. 5.4. Залежність концентрації носіїв заряду n_H в плівках $PbSe$ від температури осадження при утворенні вакансій свинцю (V_{Pb}^{2-}) і свинцю в міжвузлях (Pb_i^+) для різних температур випаровування T_B , К: 780 К (1); 820 К (2); 860 К (3). Тиск пари селену $P_{Se_2} = 10^{-2}$ Па [170].

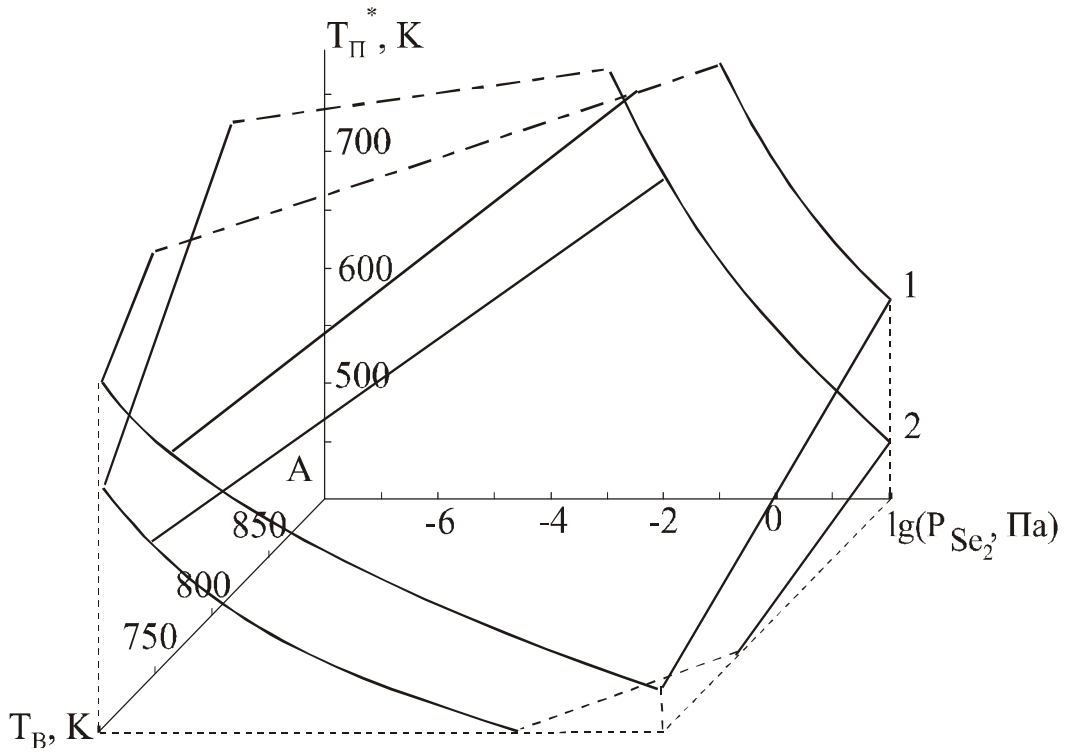


Рис. 5.5. Залежність температури термодинамічного р-п-переходу T_{Π}^* в епітаксійних плівках $PbSe$ від температури випаровування T_B і парціального тиску пари селену P_{Se_2} при різному зарядовому стані дефектів[86]: 1 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$; $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$, 2 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$.

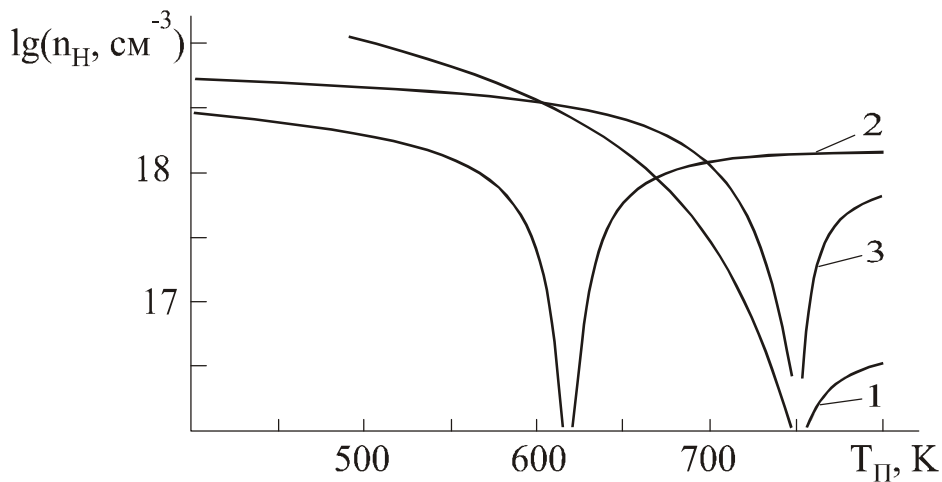
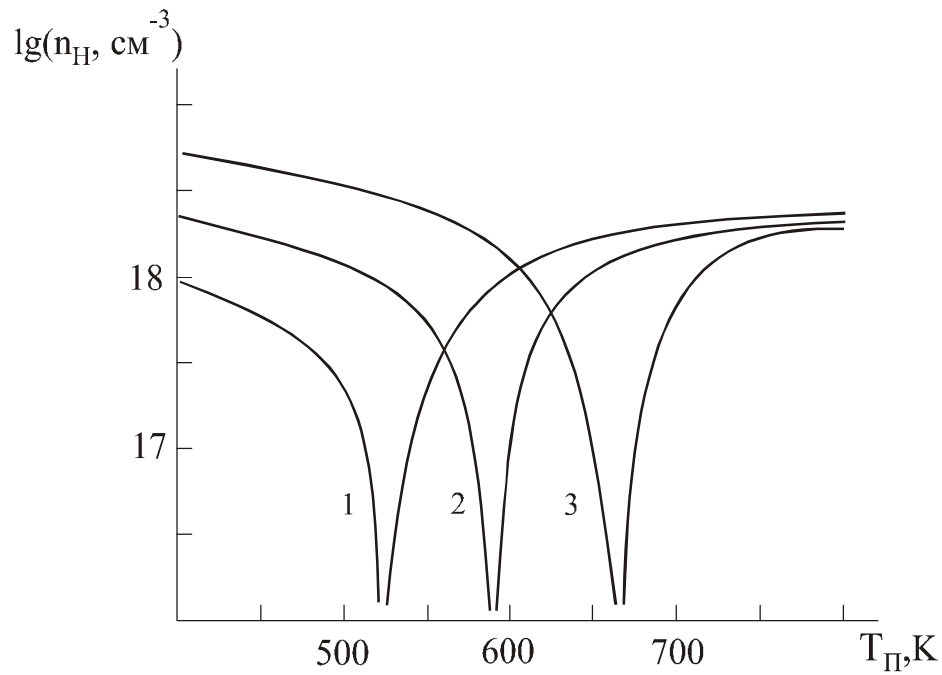
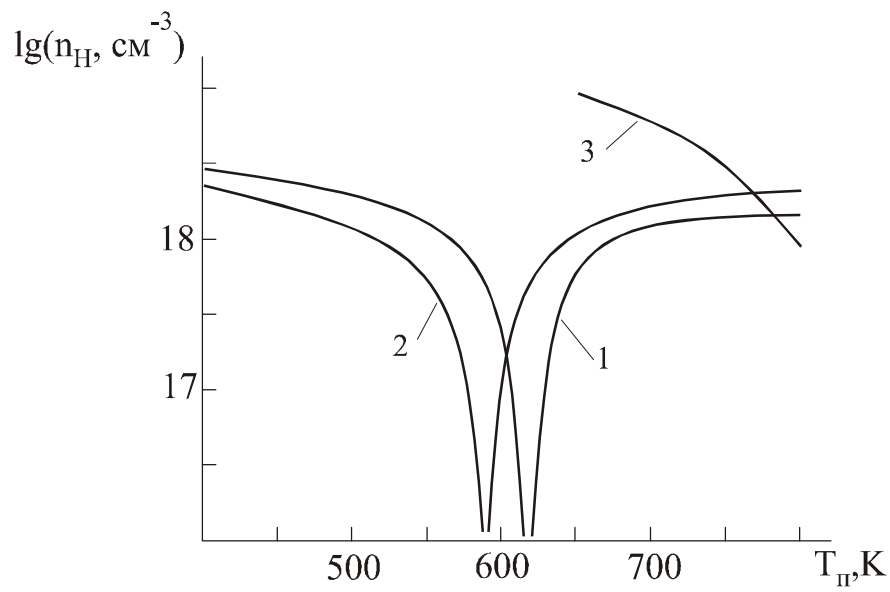


Рис. 5.6. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbTe$ від температури осадження T_{Π} при різному зарядовому стані дефектів [86]: 1 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$; 2 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$; 3 – $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$. Температура випаровування 820 К, парціальний тиск телуру $3,3 \cdot 10^{-3}$ Па).



a

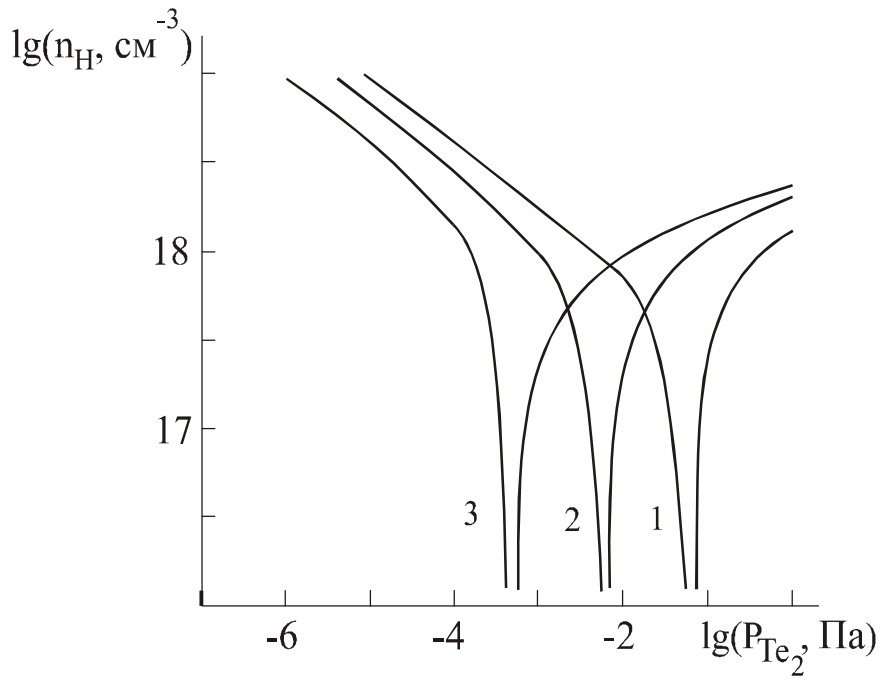


б

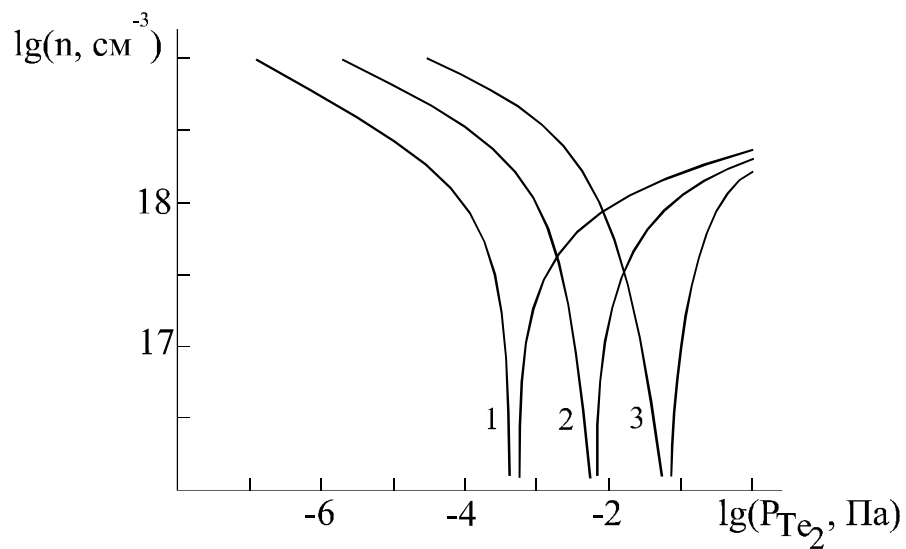
Рис. 5.7. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbTe$ від температури осадження T_{II} при утворенні дефектів $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ [171]:

a – T_{II} , K: 780 (1), 820 (2), 860 (3); $P_{Te_2} = 3,3 \cdot 10^{-3}$ Па;

б – P_{Te_2} , Па: $3,3 \cdot 10^{-3}$ (1), 10^{-6} (2), 10^{-2} (3); $T_B = 820$ K.



a



б

Рис. 5.8. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbTe$ від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при утворенні дефектів $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ [171]:

$a - T_{II}, K:$ 550 (1), 600 (2), 650 (3); $T_B = 820 K;$
 $б - T_B, K:$ 780 (1), 820 (2), 840 (3); $T_{II} = 600 K.$

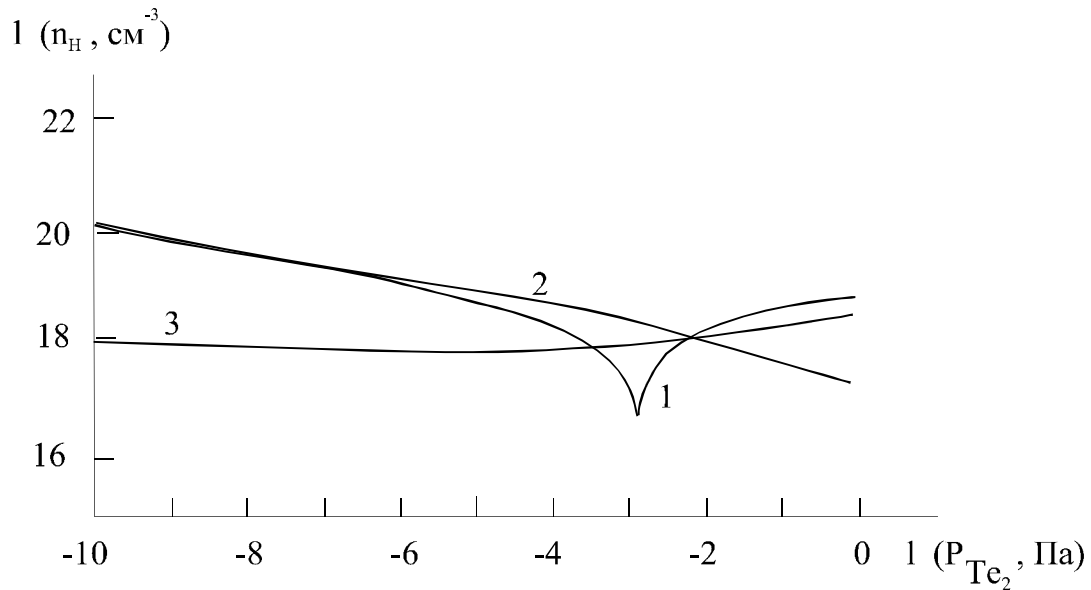


Рис. 5.9. Залежність концентрацій носіїв заряду n_H (1) і концентрації дефектів $[Pb_i^+]$ (2) та $[V_{Pb}^-]$ (3) у плівках $PbTe$ від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурах підкладки $T_{II} = 650\text{ K}$ і випаровування $T_B = 820\text{ K}$ [208].

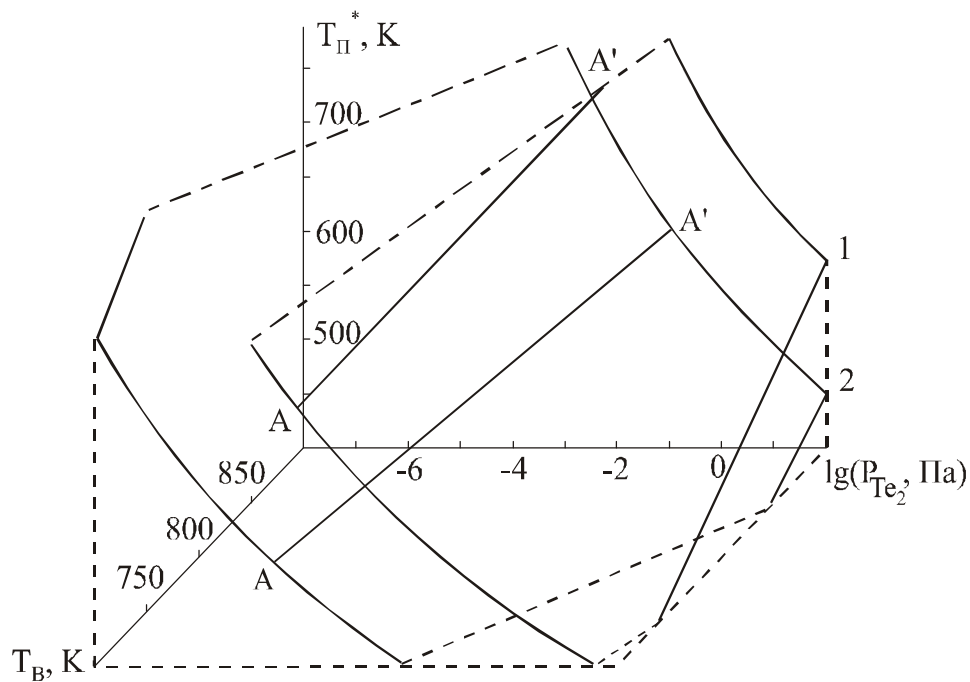


Рис. 5.10. Розрахункові залежності температури T_{II}^* термодинамічного p - r -переходу в тонких плівках $PbTe$ від температури випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при утворенні дефектів [86]: 1– $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$, 2 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$, 3 – $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$ (AA – лінія для P_{Te_2} , який відповідає P_{min}).

при зміні $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па} < P_{\text{Te}_2} < 10^{-2} \text{ Па}$, $T_B = 820 \text{ К}$ (рис. 5.8), що достатньо добре узгоджується з експериментом (рис. 2.4), то для дефектів ($\text{Pb}_i^+ - \text{V}_{\text{Pb}}^-$ і $\text{Pb}_i^{2+} - \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$) інтервал T_{Π}^* лежить в більш високій області температур (рис. 5.6).

5.2. Дефекти у тонких плівках телуриду олова

На відміну від халькогенідів свинцю тиск олова при використовуваних температурах випаровування SnTe дуже малий ($P_{\text{Sn}} < 10^{-10} \text{ Па}$). Тому у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не буде. На формування атомної дефектої структури плівок впливатиме телур, який є у парі поряд із молекулами телуриду олова та їх димерами (див. розд. I). Крім того власні дефекти у телуриді олова зумовлюють тільки р-тип провідності.

Таблиця 5.2.

Квазіхімічні реакції утворення рівноважних атомних дефектів в тонких шарах SnTe при вирощуванні з парової фази [173].

№ П/П	Реакція	Константа рівноваги	K^{0*} , (см^{-3} , Па)	ΔH^* , еВ	Літера- тура
I	$\text{SnTe}^s = \text{Sn}^s + \frac{1}{2} \text{Te}_2^v$	$K_{\text{SnTe}}(T_B) = P_{\text{Te}_2}^{1/2}$	$1,75 \cdot 10^7$	1,53	[7]
II	$\frac{1}{2} \text{Te}_2^v = \text{V}_{\text{Sn}}^0 + \text{Te}_{\text{Te}}^0$	$K_{\text{Te}_2, v}(T_{\Pi}) = [\text{V}_{\text{Sn}}^0] \cdot P_{\text{Te}_2}^{-1/2}$	$1,88 \cdot 10^{19}$	-0,38	[160]
III	$\text{V}_{\text{Sn}}^0 = \text{V}_{\text{Sn}}^{2-} + 2h^+$	$K_a(T_{\Pi}) = [\text{V}_{\text{Sn}}^{2-}] \cdot p^2 \cdot [\text{V}_{\text{Sn}}^0]^{-1}$	$2,12 \cdot 10^{20}$	0,14	[160]
IV	"0" = $e^- + h^+$	$K_i(T_{\Pi}) = n \cdot p$	$3,00 \cdot 10^{44}$	0,63	[160]
V	$p = 2[\text{V}_{\text{Sn}}^{2-}] + n$				

У вибраній моделі процес вирощування тонких плівок описується системою кристалохімічних реакцій (таблиця 5.2). [172, 173] Тут реакція (I) відповідає за випаровування сполуки при температурі T_B і враховує її розкладання при переході з твердої (S) фази в пару (V); реакції (II) і (III) описують рівновагу власних атомних дефектів в тонких шарах при температурі конденсації T_{Π} (утворення вакансій олова і їх іонізацію відповідно). Рівняння (IV) і (V) описують прояв власної провідності і повної електронейтральності відповідно. Виразимо концентрацію дірок через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск телуру. Згідно (V), з врахуванням (III) і (IV), маємо

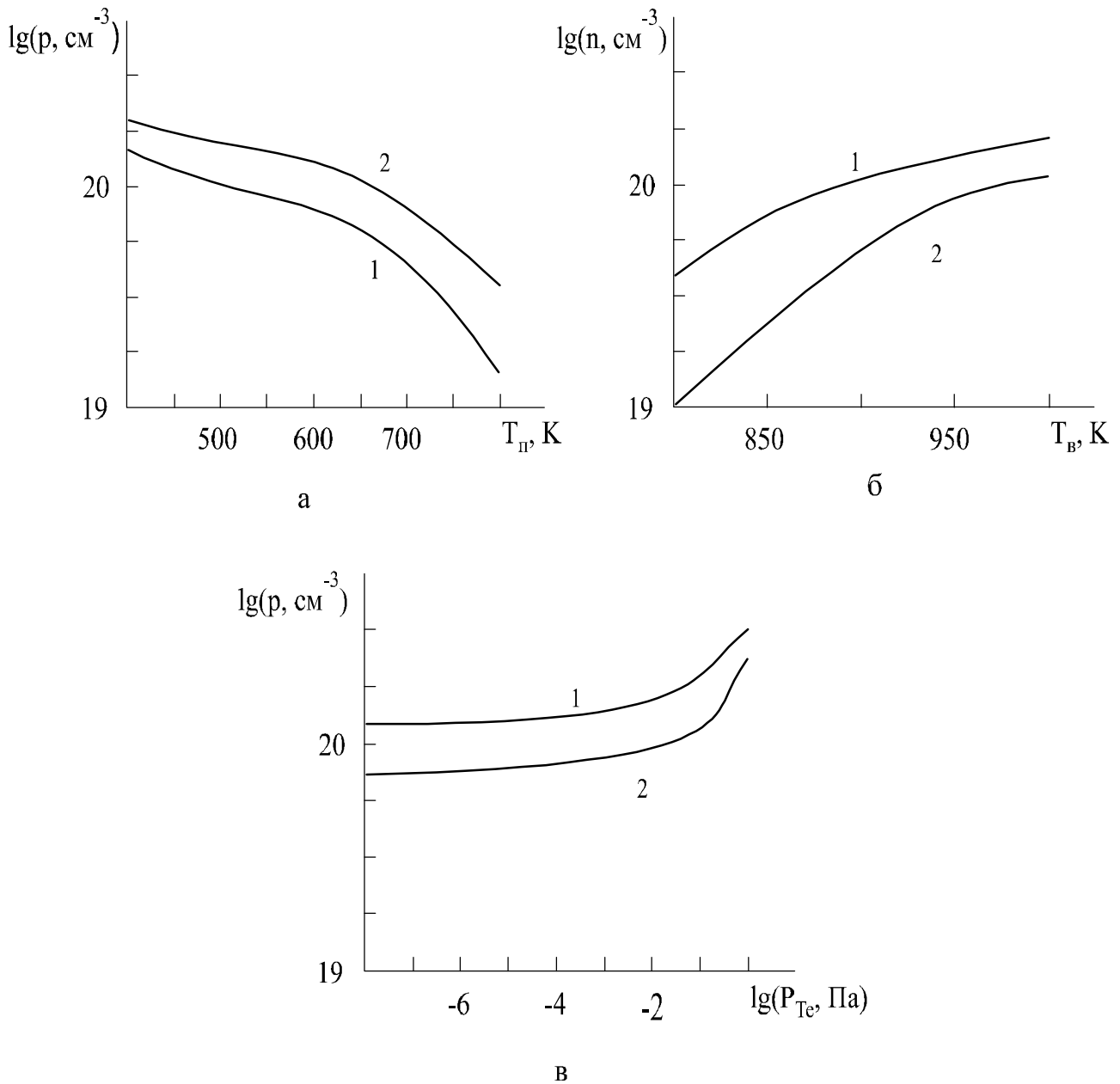


Рис. 5.11. Залежність концентрації носіїв заряду в епітаксійних плівках p-SnTe від технологічних факторів [173]:

- а) 1 – $T_B = 920 \text{ K}$, 2 – $T_B = 970 \text{ K}$
 б) 1 – $T_{II} = 450 \text{ K}$, 2 – $T_{II} = 650 \text{ K}$
 в) 1 – $T_{II} = 450 \text{ K}$, 2 – $T_{II} = 650 \text{ K}$, $T_B = 920 \text{ K}$.

$$p = \frac{2 \cdot K_a(T_{II}) \cdot [V_{Sn}^0]}{p^2} + \frac{K_i(T_{II})}{p}.$$

оскільки $[V_{\text{Sn}}^0] = K_{\text{Te}_2, \text{v}}(T_{\text{II}}) \cdot P_{\text{Te}_2}^{1/2}$ (рівняння II), тоді

$$p = \frac{2 \cdot K_a(T_{\text{II}}) \cdot K_{\text{Te}_2, \text{v}}(T_{\text{II}}) \cdot P_{\text{Te}_2}^{1/2}}{p^2} + \frac{K_i(T_{\text{II}})}{p},$$

або остаточно

$$p^3 - K_i(T_{\text{II}}) \cdot p - 2 \cdot K_a(T_{\text{II}}) \cdot K_{\text{Te}_2, \text{v}}(T_{\text{II}}) \cdot P_{\text{Te}_2}^{1/2} = 0. \quad (5.7)$$

Рівняння (5.7) третього степеня розв'язувалося методом половинного поділу. Деякі результати залежності концентрації носіїв заряду в тонких плівках SnTe від технологічних факторів, одержані з розрахунків згідно з (5.7), наведені на рис. 5.11. Зауважимо: якщо підвищення температури підкладок обумовлює деяке незначне зменшення концентрації дірок, особливо в області $T_{\text{II}} > 600 \text{ K}$ (рис. 5.11, а), то збільшення температури випаровування, як і парціального тиску пари телуру, – зростання концентрації носіїв (рис. 5.11, б, в). У першому випадку переважають процеси заліковування вакансій у металевій підґратці. Підвищення ж температури випаровування, як і парціального тиску пари телуру, обумовлюють збільшення концентрації основних носіїв у тонких плівках SnTe. Це пов'язано збагаченням матеріалу на халькоген, що і є причиною ініціювання процесів дефектоутворення в підґратці металу.

Результати вказаних теоретичних розрахунків (рис. 5.11) якісно узгоджуються з даними експериментальних досліджень і пояснюють спостережуване зменшення сталої ґратки з ростом концентрації носіїв заряду (рис. 2.14).

5.3. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами

5.3.1. Термодинамічний опис процесу виділення фаз

Одна із особливостей синтезу плівок в умовах квазізамкнутого об'єму – виділення фаз компонентів [77, 174, 81]. Так, плівки PbTe, одержані із наважки після п'ятигодинного випаровування, на поверхні мають вкраплення металу до 0,2 мкм (рис. 5.12). При постійній температурі підкладок $T_{\text{II}} = 660 \text{ K}$ великі перенасичення Te_2 не призводять до зміни типу провідності плівок з n- на p-тип. На плівках при цьому появиться фаза чистого телуру (рис. 5.12). Фаза Pb на поверхні плівок PbTe зафіксована і при компенсації їх телуром ($T_{\text{Te}_2} = 490 \text{ K}$, $T_{\text{B}} = 820 \text{ K}$, $T_{\text{II}} = 590 \text{ K}$). Підвищення температури компенсуючого джерела призводить до зменшення кількості металу. Плівки n-типу мають матову поверхню. При наближенні до області власної провідності поверхня плівок стає більш гладкою. Чистий свинець утворюється і при синтезі плівок PbS в області

низького тиску компенсуючого джерела халькогену. При подальшому осадженні на такі епітаксійні плівки в режимі сильної компенсації сіркою їх поверхня в місцях свинцевих крапель покривається кубічними кристаликами сполуки [175].

Значне виділення фаз металу зафіксовано також при синтезі плівок PbTe і PbSe методом газодинамічного потоку пари в подвійному квазізамкнутому об'ємі із наважок механічної суміші компонентів [176, 177]. Взірці, одержані із наважок стехіометричного складу, при оптимальних технологічних умовах ($dT_c/dx = (54-64) \text{ K/m}$, $T_{II} = (820-870) \text{ K}$, згідно даних електронно-зондового мікроаналізу, збагачені Pb. Про наявність вільного свинцю поряд з основною фазою PbTe (Se) свідчать результати рентгенографування конденсату. Металографічні дослідження підтверджують, що металічна фаза виникає на поверхні плівок тільки у вигляді свинцевих вкраплень (рис. 5.13, 5.14). Поява вільного свинцю в конденсаті можлива при випаровуванні наважки, в процесі конденсації пари, а також в результаті розкладу конденсованої сполуки PbTe (Se) і ревіпаровування халькогену. При синтезі матеріалу в реакторі випаровувача може проходити збіднення наважки халькогеном. Це приводить до збагачення самої наважки непросинтезованим свинцем, який випаровується. Збільшення частки свинцю в наважці сприяє зростанню розміру областей вкраплень на поверхні основної матриці (рис. 5.13, 5.14). При цьому ступінь досконалості кристалічної структури і електричні параметри плівок погіршуються. При вирощуванні плівок з наважок, збагачених халькогеном, спостерігаємо зменшення вільної фази свинцю, а також зникнення свинцевих вкраплень на їх поверхні. Іноді в одних і тих самих умовах синтезу поверхня плівок має чітко виражені фігури росту і більш досконалу структуру. Такі плівки характеризуються n-типом провідності і високою рухливістю носіїв заряду $(2-4) \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при 77 K, а ефективна концентрація електронів при цьому складає $(0,7-1,6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Виділення фази металу можна спостерігати в результаті нерівноважності синтезу плівок при перекритті підкладки заслінкою. Халькоген, як більш летучий компонент, ревіпаровується, а метал залишається на поверхні у вигляді вкраплень. Виділення фаз компонентів пов'язано з конденсаційними явищами, які приводять до появи градієнта температури в плівках. При цьому поверхня плівок знаходиться при більш високій температурі, що викликає дифузійний потік надстехіометричного металу.



Рис. 5.12. Морфологія поверхні плівок $PbTe$, одержаних осадженням пари, насиченої Pb (а) і Te (б) [175].

Найбільш можливими причинами, які сприяють виділенню фаз компонентів, треба вважати дисоціацію сполук при випаровуванні. [178, 179]. Відомо, що халькогеніди свинцю в парі дисоціюють за реакцією:



Тому, крім сполуки, осідають і компоненти (свинець, халькоген). Для аналізу виділення фаз компонента вибираємо парціальне пересичення [178], яке запишемо у вигляді

$$\Psi = \frac{\rho_i(T)}{\rho_{iH}(T_{II})}, \quad (5.9)$$

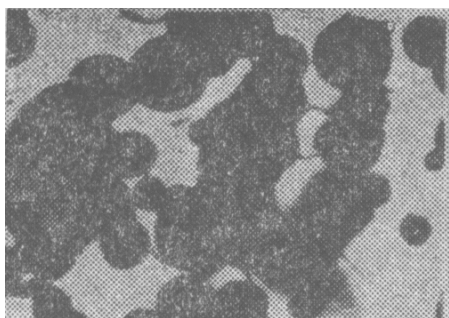
де $\rho_i(T)$ – густина пари компонента (PbX , X_2 , Pb) при заданій температурі; $\rho_{iH}(T_{II})$ – густина насиченої пари при температурі підкладки. Використовуючи рівняння стану ідеального газу, одержимо

$$\Psi = \frac{P_i \cdot T}{P_{iH} \cdot T_{II}}, \quad (5.10)$$

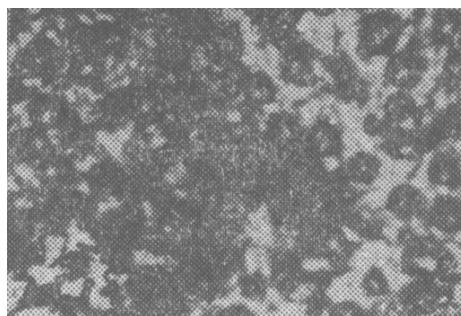
де P_i – парціальний тиск пари при температурі T ; P_{iH} – тиск насиченої пари при T_{II} . Парціальний тиск компонентів визначаємо за законом діючих мас

$$K_{PbX} = P_{Pb} \cdot P_{X_2}^{1/2}. \quad (5.11)$$

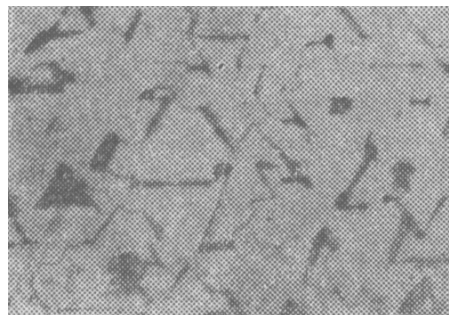
Підвищення температури пари сприяє зростанню парціального пересичення (рис. 5.15). Це пояснюється збільшенням ступеня дисоціації сполук. Зменшення пересичення внаслідок підвищення температури



а



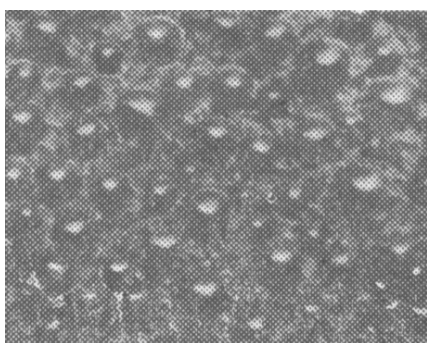
б



в

Рис. 5.13. Мікрофотографія поверхні плівок PbSe, одержаних на слюді методом газодинамічного потоку із суміші різного складу: [176]

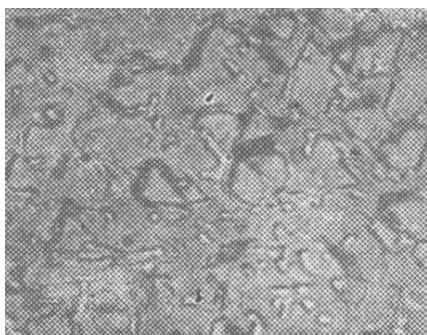
*PbSe+0,20 ат. частин Pb (а);
PbSe (стехіометричний) (б);
PbSe+0,10 ат. частин Se (в).*



а



б

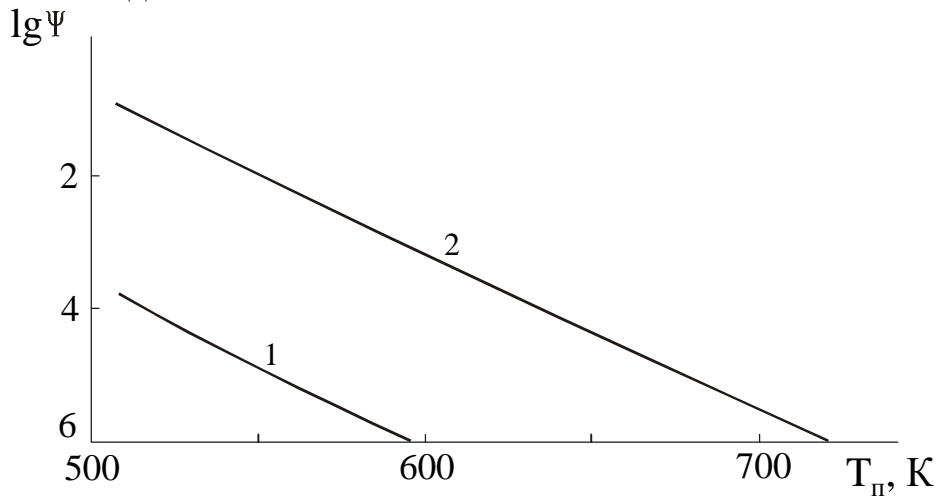


в

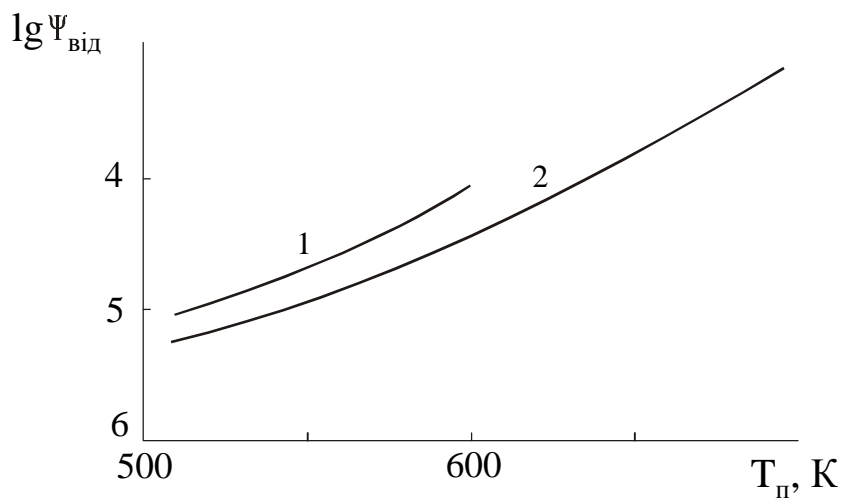
Рис. 5.14. Мікроструктура плівок PbTe, одержаних на слюді методом газодинамічного потоку при випаровуванні наважок стехіометричного складу (а), з надбавкою свинцю (б), з надбавкою телуру (в) [176].

підкладки пов'язане із швидким збільшенням тиску насиченої пари. Для даної температури випаровування сполуки існує критична температура підкладки T_{Π}^* , вище якої парціальне пересичення близьке до нуля.

Це свідчить про те, що процес виділення другої фази термодинамічно неможливий. Так, при $T_B = 800$ К виділення фази свинцю припиниться, при $T_{\Pi}^* \approx 580$ К (рис. 5.15, а). При $T_{\Pi} = 500 \dots 800$ К парціальне пересичення селену близьке до нуля. Тому халькоген в чистому вигляді практично не осідає.



а



б

Рис. 5.15. Залежність парціального (а) і відносного (б) пересичення свинцю від температури осадження T_{Π} для $PbSe$ при T_B : 800 К (1) і 1000 К (2) [178].

Парціальне пересичення вказує на можливість осаду безпосередньо з пари другої фази. Але це не дозволяє оцінити долю надлишкових компонентів в основній фазі. Для такої оцінки необхідно визначити відношення парціального пересичення пари компонентів до пересичення пари сполуки:

$$\Psi_{\text{відн}} = \Psi_i / \Psi_{\text{РbX}} \quad (5.12)$$

де
$$\Psi_{\text{РbX}} = \frac{\rho(T)}{\rho_{\text{H}}(T)} = \frac{P(T) \cdot T_{\text{II}}}{P_{\text{H}}(T_{\text{II}}) \cdot T}$$

Результати розрахунку для PbSe подано на рис. 5.15. Збільшення температури підкладок T_{II} сприяє зростанню $\Psi_{\text{відн}}$ і збільшенню частки фази свинцю в конденсаті, що підтверджено експериментально. Отже, з підвищенням T_{II} швидкість осідання металу зростає сильніше, ніж сполуки. Збільшення температури випаровування зменшує $\Psi_{\text{відн}}$ і знижує ймовірність осідання Pb по відношенню до сполуки.

5.3.2. Врахування виділення фаз компонентів при розрахунку концентрації носіїв заряду

Врахуємо виділення фаз компонентів (метал, халькоген) в процесі осадження плівок халькогенідів свинцю при розрахунку концентрації носіїв заряду. Як відмічено в статті [78] і видно з рис. 2.8 при низьких тисках халькогену і сталій температурі підкладки концентрація електронів залишається незмінною при зміні парціального тиску халькогену P_{X_2} . Ця сталість пояснюється виділенням фази вільного свинцю.

Для аналізу можливості появи фази вільного свинцю вибираємо парціальне пересичення (5.10). Будемо вважати, що фаза вільного свинцю буде виділятися при умові $\lg \Psi > 0$. При цьому осадження плівок халькогенідів свинцю буде описуватись такою кристалохімічною моделлю[179]:

$$\text{PbX}^{\text{S}} = \text{Pb}^{\text{V}} + \frac{1}{2} \text{X}_2^{\text{V}} \quad K_{\text{PbX}} = P_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2} \quad (5.13)$$

$$\text{Pb}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{S}} + \text{Pb}_i^+ + e^- \quad K_{\text{Pb,S}} = [\text{Pb}_i^+] \cdot P_{\text{Pb}}^{-1} \cdot n \quad (5.14)$$

$$"0" = e^- + h^+ \quad K_i = n \cdot p \quad (5.15)$$

$$n = [\text{Pb}_i^+] \quad (5.16)$$

З системи рівнянь (5.13) – (5.16) можна виразити концентрацію носіїв заряду та дефектів через константи рівноваги і парціальні тиски компонентів.

$$n^2 = K_{\text{Pb,S}} \cdot P_{\text{Pb}} \quad (5.19)$$

Тиск свинцю у формулі (5.19) беремо рівним тиску чистого свинцю при температурі підкладки, який можна обчислити за формулою:

$$\lg P_{\text{Pb}} = -\frac{16000}{T} + 13,6. \quad (5.20)$$

Значення K^0 і ΔH для константи $K_{\text{Pb,S}}$ визначали з експерименту. Будемо розглядати частину графіка (рис. 2.8 у випадку осадження PbTe), яка відповідає виділенню фази вільного свинцю. Температурі підкладки $T_{\Pi_1} = 673 \text{ K}$ відповідає концентрація електронів $n_{(1)} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а температурі $T_{\Pi_2} = 653 \text{ K}$ – $n_{(2)} = 8,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

$$K_{\text{Pb,S}} = K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT_{\Pi}}\right). \quad (5.21)$$

З формули (5.19)

$$K_{\text{Pb,S}} = n^2 / P_{\text{Pb}}. \quad (5.22)$$

Використовуючи (5.21) і (5.22) складемо систему двох рівнянь з невідомими K^0 і ΔH :

$$\begin{cases} K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT_{\Pi_1}}\right) = \frac{n_{(1)}^2}{P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_1})} \\ K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT_{\Pi_2}}\right) = \frac{n_{(2)}^2}{P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_2})} \end{cases}. \quad (5.23)$$

Розв'язки цієї системи матимуть вигляд

$$\Delta H = -k \frac{T_{\Pi_2} \cdot T_{\Pi_1}}{T_{\Pi_2} - T_{\Pi_1}} \ln \left\{ \frac{n_{(1)}^2 \cdot P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_2})}{n_{(2)}^2 \cdot P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_1})} \right\} \quad (5.24)$$

$$K^0 = \frac{n_{(1)}^2}{P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_1})} \exp\left(\frac{\Delta H}{k \cdot T_{\Pi_1}}\right). \quad (5.25)$$

Одержані значення K^0 і ΔH для сполук PbTe і PbSe наведені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

Константа рівноваги $K_{\text{Pb,S}}$ реакції $\text{Pb}^{\text{V}} = \text{Pb}^{\text{S}} + \text{Pb}_i^+ + e^-$ [179].

PbTe		PbSe	
K^{0*} (см ⁻³ , Па)	ΔH^* , eВ	K^{0*} (см ⁻³ , Па)	ΔH^* , eВ
$7,89 \cdot 10^{14}$	-3,73	$4,64 \cdot 10^{16}$	-3,61

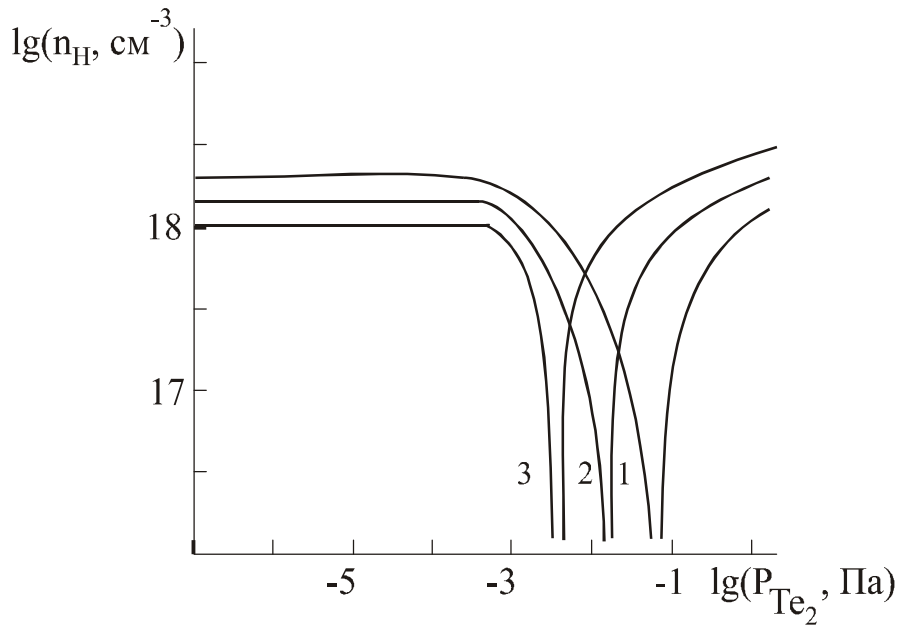


Рис. 5.16. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbTe$ від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при врахуванні процесу виділення фази вільного свинцю для температури підкладки T_D , К [179]: 530 (1), 550 (2), 570 (3); $T_B = 820$ К.

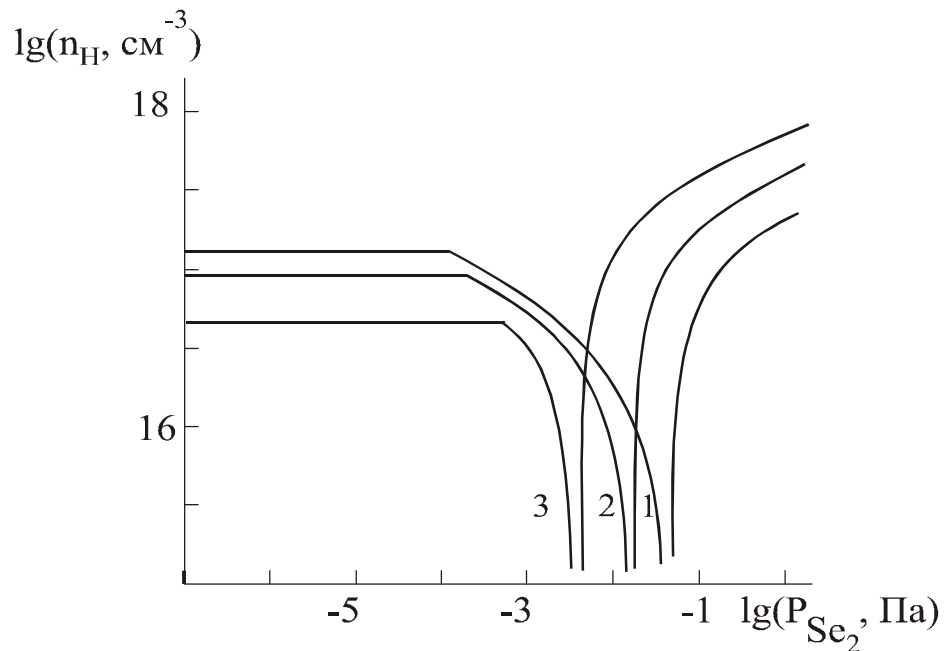


Рис. 5.17. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbSe$ від парціального тиску пари селену P_{Se_2} при врахуванні процесу виділення фази вільного свинцю для температури підкладки T_D , К [179]: 545 (1), 560 (2), 575 (3); $T_B = 820$ К.

Отже, ми одержали квадратне рівняння (5.19) для розрахунку концентрації електронів в залежності від констант рівноваги і парціального тиску компонент, враховуючи процес виділення фази вільного свинцю.

Якщо ж виділення не спостерігається ($\lg \Psi < 0$), то процес вирощування буде описуватись моделлю представленою в таблиці 5.1 у припущенні двократно іонізованої вакансії свинцю V_{Pb}^{2-} і однократно іонізованого міжвузлового атома свинцю Pb_i^+ . Концентрація електронів n при цьому визначається з кубічного рівняння (5.2).

Одержані залежності концентрації носіїв заряду від тиску халькогену при сталій температурі підкладки для плівок PbTe і PbSe показані на рис. 5.16, 5.17.

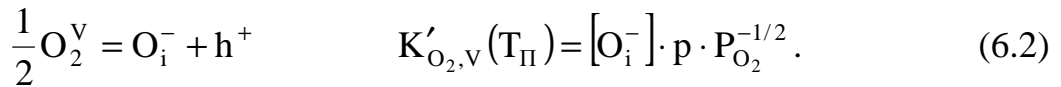
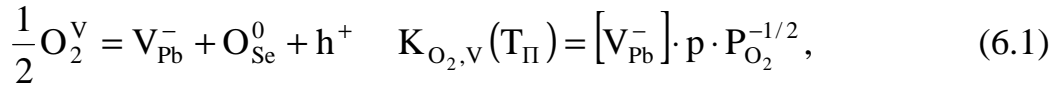
З графіків видно, що при малих тисках халькогену концентрація електронів залишається постійною. Такий хід залежності можна пояснити наявністю фази вільного свинцю, яка практично і визначає концентрацію електронів. Із збільшенням тиску халькогену відбувається компенсація надлишку металу і при деякому значенні тиску $P_{X_2}^*$ відбудеться повна компенсація надлишкового свинцю. З цього моменту, при збільшенні тиску халькогену P_{X_2} вже спостерігається зменшення концентрації електронів, відбувається термодинамічний n-p-перехід, тобто зміна типу провідності, і далі концентрація дірок зростає.

VI. ДОМІШКОВІ ДЕФЕКТИ У ПЛІВКАХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ ПРИ ЛЕГУВАННІ У ПРОЦЕСІ ВИРОЩУВАННЯ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

6.1. Процеси дефектоутворення в плівках за участю кисню

Кисень, порівняно легко взаємодіючи із халькогенідами свинцю значною мірою впливає на їх дефектну структуру [180-188].

Відмінність між експериментальними значеннями температури термодинамічного n-p-переходу T_{Π}^* і найкращими розрахунковими значеннями (рис. 5.1) можна пояснити впливом кисню [189]. Додаткове дефектоутворення з участю кисню врахуємо, додавши до системи кристалохімічних реакцій (таблиця 5.1.) наступні (у випадку селеніду свинцю):



Тут (6.1) – реакція утворення вакансій свинцю при входженні кисню у вузол ґратки на місце селену; (6.2) – реакція утворення міжвузлових дефектів. На відміну від селену, радіус іону якого рівний 16,0 нм і є більшим за розміри міжвузлового простору (8,9 нм), розміри іону кисню (6,6 нм) є менші за розміри міжвузлового простору, отже ймовірність утворення дефектів за реакцією (6.2) є додатньо великою. З врахуванням реакцій (6.1-6.2) рівняння повної електронейтральності набуде вигляду:

$$[O_i^-] + [V_{Pb}^-]_{Se_2} + [V_{Pb}^-]_{O_2} + n = [Pb_i^+] + p. \quad (6.3)$$

Підставивши в це рівняння вирази для концентрацій власних дефектів,

$$\begin{aligned} [V_{Pb}^-]_{O_2} &= K_{O_2,V}(T_{\Pi}) p^{-1} P_{O_2}^{1/2}, \\ [V_{Pb}^-]_{Se_2} &= K_{Se_2,V}(T_{\Pi}) p^{-1} P_{Se_2}^{1/2}, \\ [O_i^-]_{O_2} &= K'_{O_2,V}(T_{\Pi}) p^{-1} P_{O_2}^{1/2}, \\ [Pb_i^+] &= K_{Pb,V}(T_{\Pi}) n^{-1} P_{Pb} = K_{Pb,V}(T_{\Pi}) K_{PbSe}(T_B) n^{-1} P_{Se_2}^{-1/2}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

знайдемо функціональну залежність концентрації електронів від констант квазіхімічних реакцій і парціальних тисків селену та кисню:

$$n^2 = \frac{K_{Pb,V}(T_{\Pi}) K_{PbSe}(T_B) P_{Se_2}^{-1/2} + K_i(T_{\Pi})}{[(K_{O_2,V}(T_{\Pi}) + K'_{O_2,V}(T_{\Pi})) P_{O_2}^{1/2} + K_{Se_2,V}(T_{\Pi}) P_{Se_2}^{1/2} + K_i^{-1}(T_{\Pi})] K_i(T_{\Pi})}. \quad (6.5)$$

Вираз (6.5) визначає концентрацію електронів через константи квазіхімічних реакцій і парціальні тиски парів селену та кисню. Можливі такі механізми утворення додаткових електрично активних атомних дефектів за участю кисню:

A – тільки вакансії свинцю (реакція 6.1);

C – тільки кисень в міжвузлі (реакція 6.2);

F – вакансії атомів свинцю і кисень в міжвузлі (реакції 6.1–6.2).

Для механізму A, $K'_{O_2,V}(T_{II}) = 0$, і рівняння (6.5) буде мати вигляд:

$$n^2 = \frac{K_{Pb,V}(T_{II})K_{PbSe}(T_B)P_{Se_2}^{-1/2} + K_i(T_{II})}{[K_{O_2,V}(T_{II})P_{O_2}^{1/2} + K_{Se_2,V}(T_{II})P_{Se_2}^{1/2} + K_i^{-1}(T_{II})]K_i(T_{II})}. \quad (6.6)$$

Для механізму C $K'_{O_2,V}(T_{II}) = 0$ і

$$n^2 = \frac{K_{Pb,V}(T_{II})K_{PbSe}(T_B)P_{Se_2}^{-1/2} + K_i(T_{II})}{[K'_{O_2,V}(T_{II})P_{O_2}^{1/2} + K_{Se_2,V}(T_{II})P_{Se_2}^{1/2} + K_i(T_{II})]K_i^{-1}(T_{II})}. \quad (6.7)$$

Механізм F описується рівнянням (6.5).

Розглянемо процес дефектоутворення з участю кисню, що проходить за механізмами A. Концентрація електронів в цьому випадку задається рівнянням (6.6). Невідомими величинами в цьому рівнянні є константи $K'_{O_2,V}$ і $\Delta H_{O_2,V}$. Оскільки особливий інтерес представляє область термодинамічного n-p-переходу, то відшукаємо такі значення $K'_{O_2,V}$ і $\Delta H_{O_2,V}$, при яких співпадання експериментальних і розрахункових значень температури інверсії було б максимальним. Для цього виберем дві будь-які точки, в яких відбувається інверсія провідності. Кожна з цих точок однозначно задається набором експериментальних параметрів T_B , T_{II}^* , P_{Se_2} . Нехай точка 1 задається температурою випаровування T'_B , температурою інверсії T_{II}^{*1} і тиском пари селену P'_{Se_2} , а точка 2 – T''_B , T_{II}^{*2} , P''_{Se_2} . Знайдем такі значення $K'_{O_2,V}$ і $\Delta H_{O_2,V}$, при яких графік залежності T_{II}^* від T_B і P_{Se_2} з врахуванням впливу кисню проходить через ці дві точки 1 і 2.

При температурі термодинамічного n-p-переходу рівняння повної електронейтральності (6.1) для механізмів A набуде вигляду

$$[V_{Pb}^-]_{Se_2} + [V_{Pb}^-]_{O_2} = [Pb_i^+],$$

або з врахуванням (6.4)

$$K_{O_2,V}(T_{II}^*)P_{O_2}^{-1}P_{O_2}^{1/2} + K_{Se_2,V}(T_{II}^*)P_{Se_2}^{-1}P_{Se_2}^{1/2} = K_{Pb,V}(T_{II}^*)K_{PbSe}(T_B)n^{-1}P_{Se_2}^{-1/2}. \quad (6.8)$$

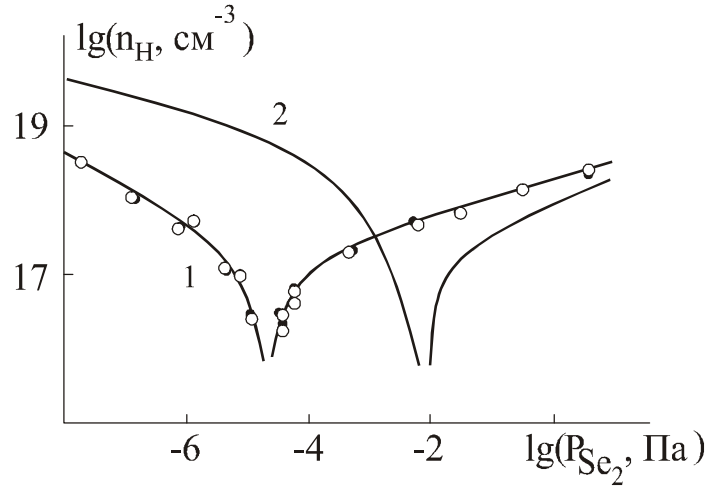


Рис. 6.1 Залежності концентрації носіїв заряду в тонких плівках PbSe від тиску пари селену P_{Se_2} . Точки – експеримент; 1 і 2 – розрахункові криві з врахуванням взаємодії з киснем і без врахування взаємодії з киснем відповідно. $T_B = 820 K$ [189].

Так як $n = p$ і $K = K^0 \exp(-\Delta H/(kT))$, то (6.8) набере вигляду

$$\begin{aligned} K_{O_2,V}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{O_2,V}}{kT_{\Pi}^*}\right) P_{O_2}^{1/2} + K_{Se_2,V}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{Se_2,V}}{kT_{\Pi}^*}\right) P_{Se_2}^{1/2} = \\ = K_{Pb,V}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{Pb,V}}{kT_{\Pi}^*}\right) K_{PbSe}^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{PbSe}}{kT_B}\right) P_{Se_2}^{-1/2}, \end{aligned} \quad (6.9)$$

отримуємо рівняння

$$\begin{aligned} \Delta H_{O_2,V} = \frac{kT_{\Pi}^* T_{\Pi}^*}{T_{\Pi}^* - T_{\Pi}^*} \ln \left(\frac{P_{Se_2}^{-1/2}}{P_{Se_2}^{-1/2}} \times \right. \\ \left. \times \frac{K_{Pb,V}^0 K_{PbSe}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{Pb,V}}{kT_{\Pi}^*} - \frac{\Delta H_{PbSe}}{kT_B}\right) - K_{Se_2,V}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{Se_2,V}}{kT_{\Pi}^*}\right) P_{Se_2}^{\prime}}{K_{Pb,V}^0 K_{PbSe}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{Pb,V}}{kT_{\Pi}^*} - \frac{\Delta H_{PbSe}}{kT_B}\right) - K_{Se_2,V}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{Se_2,V}}{kT_{\Pi}^*}\right) P_{Se_2}^{\prime\prime}} \right), \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} K_{O_2,V}^0 = K_{Pb,V}^0 K_{PbSe}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{O_2,V} - \Delta H_{Pb,V} - \Delta H_{PbSe}}{kT_{\Pi}^*}\right) P_{O_2}^{-1/2} P_{Se_2}^{-1/2} - \\ - K_{Se_2,V}^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{O_2,V} - \Delta H_{Se_2,V}}{kT_{\Pi}^*}\right) P_{O_2}^{-1/2} P_{Se_2}^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Знайдені за формулами (6.10) і (6.11) значення ΔH_{O_2} і $K_{O_2,v}^0$ для різних наборів точок були усереднені. Отримані значення ($K_{O_2,v}^0 = 7,66 \cdot 10^{34} \text{ см}^6 \text{ Па}^{1/2}$, $\Delta H_{O_2} = -0,684 \text{ еВ}$) дають досить непогане співпадання для знайдених експериментально і розрахункових функціональних залежностей концентрацій електронів в області термодинамічного n-p-переходу. Тиск кисню установки в якій проводилося вирощування плівок $P_{O_2} = 10^{-4} \text{ Па}$.

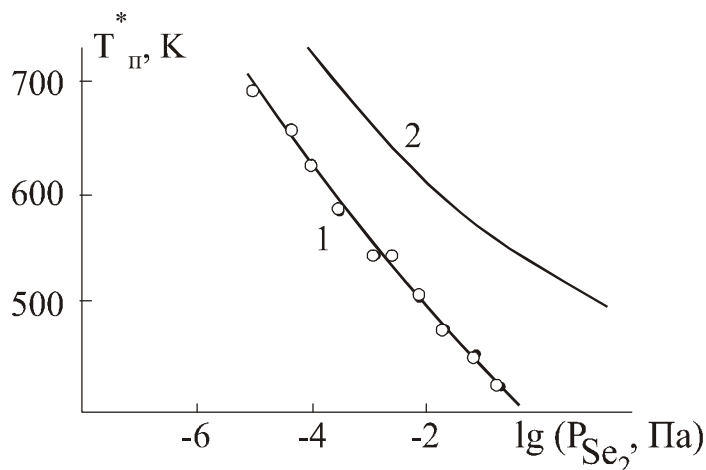


Рис. 6.2. Залежності температури T_n^* термодинамічного n-p-переходу від парціального тиску пари селену P_{Se_2} . Точки – експеримент; 1 і 2 – розрахункові криві з врахуванням кисню і без врахування кисню відповідно. $T_B = 820 \text{ K}$, $P_{O_2} = 10^{-4} \text{ Па}$ [189].

Для даного механізму отримати вираз для T_n^* в явному вигляді не можна, тому знайдемо вигляд функціональних залежностей $T_B = f(T_{II}^*)$ і $P_{Se_2} = f(T_{II}^*)$. З рівняння (6.8) отримуємо співвідношення:

$$T_B = -\frac{\Delta H_{PbSe}}{k} \left(\ln \left(\frac{K_{O_2,v}^0 P_{O_2}^{1/2} P_{Se_2}^{1/2}}{K_{Pb,v}^0 K_{PbSe}^0} \exp \left(\frac{\Delta H_{Pb,v} - \Delta H_{O_2,v}}{kT_{II}^*} \right) + \frac{K_{Se_2,v}^0 P_{Se_2}}{K_{Pb,v}^0 K_{PbSe}^0} \exp \left(\frac{\Delta H_{Pb,v} - \Delta H_{Se_2,v}}{kT_{II}^*} \right) \right)^{-1} \right). \quad (6.12)$$

$$P_{Se_2}^{1/2} = -\frac{K_{O_2,v}^0 P_{O_2}^{1/2}}{2K_{Se_2,v}^0} \exp \left(\frac{\Delta H_{Se_2,v} - \Delta H_{O_2,v}}{kT_{II}^*} \right) +$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\left(\frac{K_{O_2}^0 P_{O_2}^{1/2}}{2K_{Se_2,V}^0} \right)^2 \exp \left(\frac{2(\Delta H_{Se_2,V} - \Delta H_{O_2,V})}{kT_{\Pi}^*} \right) + \right. \\
& \left. + \frac{2K_{Pb,V}^0 K_{PbSe}^0}{K_{Se_2,V}^0} \exp \left(\frac{\Delta H_{Se_2,V} - \Delta H_{Pb,V}}{kT_{\Pi}^*} - \frac{\Delta H_{PbSe}}{kT_B} \right) \right]. \quad (6.13)
\end{aligned}$$

За формулами (6.12) і (6.13) можна побудувати графіки залежностей $T_{\Pi}^* = f(T_B, P_{Se_2})$.

6.2. Зарядовий стан та розмір легуючого комплексу домішки індію

Домішка In в PbTe володіє слабкою донорною дією, високою розчинністю InTe в PbTe (до $x = 0,2$ з збереженням структури NaCl). Індію створює амфотерний квазілокальний рівень ($\epsilon_i = 0,07 \pm 0,01$ eV) з високою густиною станів, який розміщений на $0,06-0,08$ eV вище дна зони провідності при низьких температурах [190, 191].

Вивчення легування індієм у процесі вирощування плівок PbTe методом гарячої стінки (рис. 6.3) [192] виявили схожі залежності до зміни концентрації носіїв заряду від тиску додаткового джерела телуру (рис. 2.8.) [78]. З рисунка 6.3 видно, що максимальні значення концентрації не перевищують $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Всі залежності виходять на насичення незалежно від початкового значення пересичення зразків телуром. Тиск пари індію, при якому проходить інверсія типу провідності P_{In}^* чутливий до тиску пари телуру, що задається в процесі росту плівки. Збільшення тиску пари телуру веде до росту P_{In}^* .

$$\lg(P_{In}^*, \text{Па}) = -7,1 + 3,8 \lg(P_{Te_2}, \text{Па}). \quad (6.14)$$

Експериментальні залежності концентрації електронів n і дірок p від температури додаткового джерела телуру T_{Te_2} і тиску легуючого індію P_{In} приведено у таблиці 6.1. На основі цих даних методом найменших квадратів одержано емпіричну залежність між тиском пари додаткового джерела телуру і тиском індію, при якому відбувається зміна типу провідності [192]:

В літературі немає єдиної думки про механізм входження легуючого індію в структуру напівпровідників групи $A^{IV}B^{VI}$, його зарядовий стан [190, 192-196]. Так, в огляді [195] аналізуються можливості реалізації різних зарядових станів атомарного індію In^+ , In^{2+} , In^{3+} . Для пояснення експериментальних залежностей електрофізичних властивостей PbTe від

кількості домішки індію в [194] використана модель In^+ і In^{2+} , а в [190, 193] – In^+ .

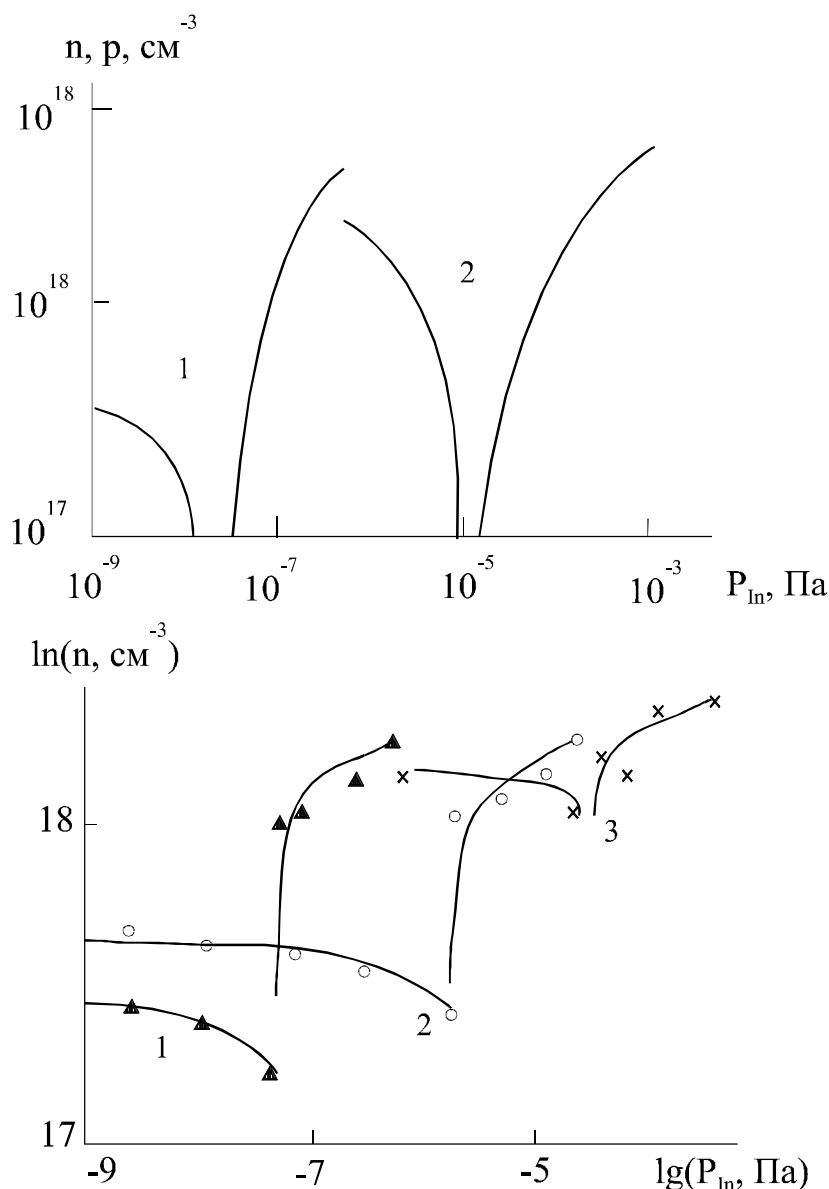


Рис. 6.3. Експериментальні (а) та розрахункові (б) залежності концентрації носіїв заряду в плівках $PbTe$ від тиску пари індію P_{In} :

а – $T_{Te} = 640(1), 660(2), 680K(3)$ [192].

б – P_{Te_2} Па: 3,8(1), 4(2). (легуючий комплекс In^+).

В [197, 198] для опису фізико-хімічного легування плівок телуриду свинцю в процесі їх вирощування з парової фази використано квазіхімічний метод. Припускалося, що концентрація носіїв заряду визначається k -кратно іонізованими m -розмірними комплексами індію In_m^{k+} і двократно іонізованими вакансіями свинцю V_{Pb}^{2-} . В вибраній моделі процес вирощування плівок описується такою системою кристалохімічних

реакцій і рівнянь:

Таблиця 6.1

Залежність концентрації носіїв заряду в плівках PbTe від тиску пари індію при T_{Te} , К: 640 (1); 660 (2); 680 (3) [192].

1		2		3	
P_{In} , Па	p , cm^{-3}	P_{In} , Па	p , cm^{-3}	P_{In} , Па	p , cm^{-3}
$10^{-8,8}$	$3 \cdot 10^{17}$	$10^{-7,2}$	$4,8 \cdot 10^{17}$	$10^{-6,2}$	$1,4 \cdot 10^{17}$
$10^{-8,1}$	$3 \cdot 10^{17}$	$10^{-6,5}$	$3,9 \cdot 10^{17}$	$10^{-4,9}$	$1,0 \cdot 10^{17}$
$10^{-7,5}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$10^{-5,9}$	$3 \cdot 10^{17}$	$10^{-4,9}$	$-1,7 \cdot 10^{17}$
$10^{-7,5}$	$-7,9 \cdot 10^{17}$	$10^{-5,9}$	$-1 \cdot 10^{17}$	$10^{-4,5}$	$-1,7 \cdot 10^{17}$
$10^{-7,2}$	$-1,5 \cdot 10^{17}$	$10^{-5,5}$	$-1,5 \cdot 10^{17}$	$10^{-4,3}$	$-2,1 \cdot 10^{17}$
$10^{-6,8}$	$-1,6 \cdot 10^{17}$	$10^{-5,1}$	$-1,7 \cdot 10^{17}$	$10^{-3,8}$	$-2,2 \cdot 10^{17}$
$10^{-6,5}$	$-1,7 \cdot 10^{17}$	$10^{-4,9}$	$-2 \cdot 10^{17}$		

$$1/2Te_2^V = Te_{Te} + V_{Pb}^{2-} + 2h^+ \quad K_{Te_2,V} = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 P_{Te_2}^{-1/2}, \quad (6.15)$$

$$m \cdot In^V = In_m^{k+} + ke^- \quad K_{In} = [In_m^{k+}] \cdot n^k \cdot P_{In}^{-m}, \quad (6.16)$$

$$"0" = "0" = e^- + h^+ \quad K_i = n \cdot p, \quad (6.17)$$

$$2[V_{Pb}^{2-}] + n = k[In_m^{k+}] + p. \quad (6.18)$$

Тут співвідношення (6.15, 6.16) описують рівновагу іонізованих дефектів, вільних носіїв заряду в плівках і компонент в паровій фазі при температурі конденсації T_{Te} , (6.17, 6.18) – власну концентрацію вільних носіїв заряду і умову електронейтральності відповідно. Концентрація дірок розраховується із поліноміального рівняння порядку $k+2$:

$$k \cdot K_{In} \cdot P_{In}^m \cdot p^{k+2} \cdot K_i^{-k} + p^3 - K_i \cdot p - 2K_{Te_2,V} \cdot P_{Te_2}^{1/2} = 0. \quad (6.19)$$

Експериментально концентрація носіїв p_H вимірювалася за ефектом Холла і з розрахунковими значеннями p вона зв'язана співвідношенням

$$p_H = p - n. \quad (6.20)$$

З умови $p_H = 0$ можна знайти вираз, що зв'язує тиск пари телуру, який задається в процесі росту плівок, і тиск пари індію, що відповідає переходу від конденсації плівок p -типу провідності до конденсації плівок n -типу провідності P_{In}^* :

$$\lg(P_{In}^*) = \lg\left(2/k \cdot K_{Te_2,V} \cdot K_i^{\frac{k-1}{2}} / K_{In}\right) + 1/(2m) \cdot \lg P_{Te_2}. \quad (6.21)$$

Апроксимація експериментальних результатів теоретичними залежностями (6.20), (6.21) проведена з використанням методу найменших квадратів. Змінювався тільки розмір комплексу ($m = 1, 2, 3$) і його зарядовий стан ($k = 1, 2, 3$). Найкраще співпадання значень експериментальних і розрахункових концентрацій носіїв заряду спостерігається в випадку однократно зарядженого ($k = 1$) одноатомного комплексу індію In^+ (рис. 6.3). Константа $K_1 = n_i^2 = 10^{36} \text{ см}^{-6}$. Значення двох інших констант визначені за експериментальними даними – початковій концентрації дірок і тиску, що відповідає р-n-переходу. Для розрахунку числових значень констант скористаємось емпіричною формулою (6.14) для зв'язку між тиском In , при якому відбувається інверсії типу провідності і тиском телуру. Згідно цієї формули можна розрахувати P_{Te_2} для відповідних експериментальних значень тиску індію (таблиця 6.2).

Таблиця 6.2

Розраховані константи $K_{\text{Te}_2, \text{V}}$ і K_{In} для різних зразків і значення тиску телуру за емпіричною залежністю (6.14)[210].

$T_{\text{Te}_2},$ К	$P_{\text{In}}^*,$ 10^{-6} Па	$P_{\text{Te}_2},$ Па	$\lg(P_{\text{Te}_2}^*),$ Па	$K_{\text{Te}_2, \text{V}},$ $\text{см}^{-9} \text{Па}^{-1}$	$K_{\text{In}},$ $\text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2}$
640	0,032	0,8	0,057	$0,23 \cdot 10^{54}$	$1,28 \cdot 10^{43}$
660	1,3	2	0,313	$0,27 \cdot 10^{54}$	$6,13 \cdot 10^{41}$
680	13	4	0,554	$1,29 \cdot 10^{54}$	$2,05 \cdot 10^{41}$

Розраховані для моделі In^+ константи наведені у таблиці 6.2.

Для запропонованої моделі підвищення парціального тиску пари індію, у всьому досліджувальному інтервалі, при постійному тиску пари телуру веде до зростання концентрації зарядової домішки $[\text{In}^+]$ (рис. 6.4 – крива 2). Концентрація вакансій металу змінюється по різному, у залежності від значення тиску пари індію. Так, зокрема, для області низьких тисків $P_{\text{In}} \cong 10^{-6} \text{ Па}$ концентрація власних дефектів $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ не змінюється (рис. 6.4 – крива 1). При $P_{\text{In}} = (10^{-6} \text{ } 10^{-4}) \text{ Па}$ має місце збільшення $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$, яке пропорційне підвищенню тиску пари індію (рис. 6.4 – крива 1). Це може бути пов'язано з компенсацією легуючої дії індію власними дефектами. Явище самокомпенсації підтверджується великими значеннями концентрації дефектів $[\text{In}^+]$, $[\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]$ ($10^{19} \text{ } 10^{20}$) см^{-3} (рис. 6.4) у порівнянні з концентрацією носіїв.

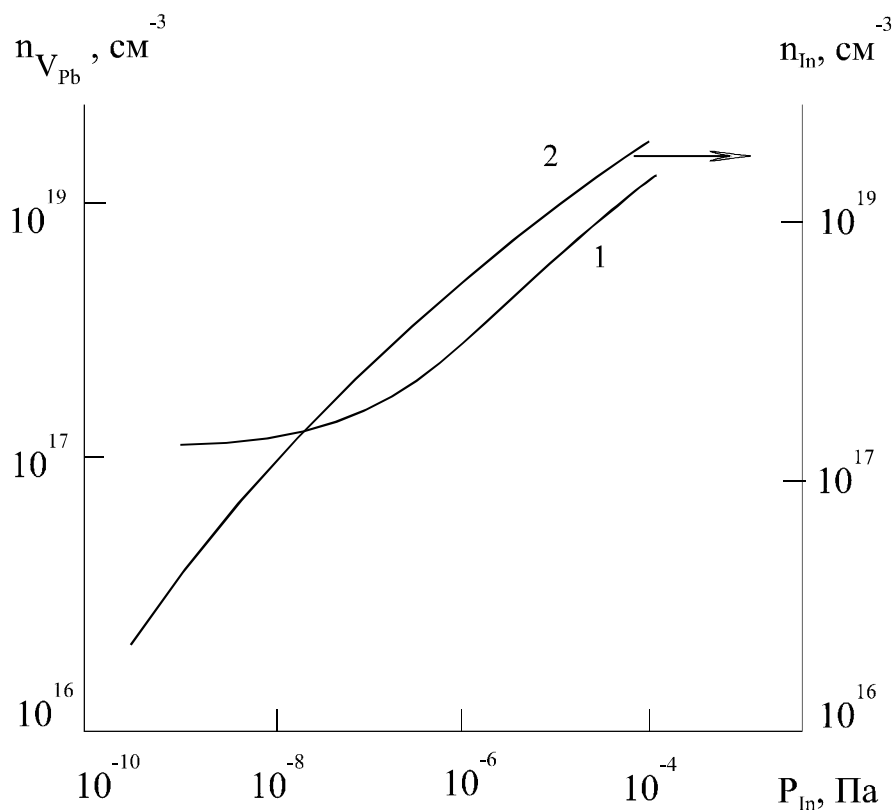


Рис. 6.4. Залежність концентрації вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ – 1 та індію $[In^+]$ – 2 для плівок $PbTe$ від тиску пари індію P_{In} при сталому тиску пари телуру $P_{Te_2} = 4 \text{ Па}$ [210].

Необхідно також зауважити, що для області самокомпенсації концентрація домішки $[In^+]$ перевищує концентрацію вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ у два рази (рис. 6.4), що пов'язано із співвідношенням їх зарядових станів.

Підвищення тиску пари телуру P_{Te_2} веде до збільшення числа вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ (рис. 6.5 – крива 2). При цьому концентрація легуючого індію також зростає (рис. 6.5 – крива 1). Це можна пояснити тим, що зростання числа вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ веде до збільшення ймовірності їх заповнення легуючою домішкою індію.

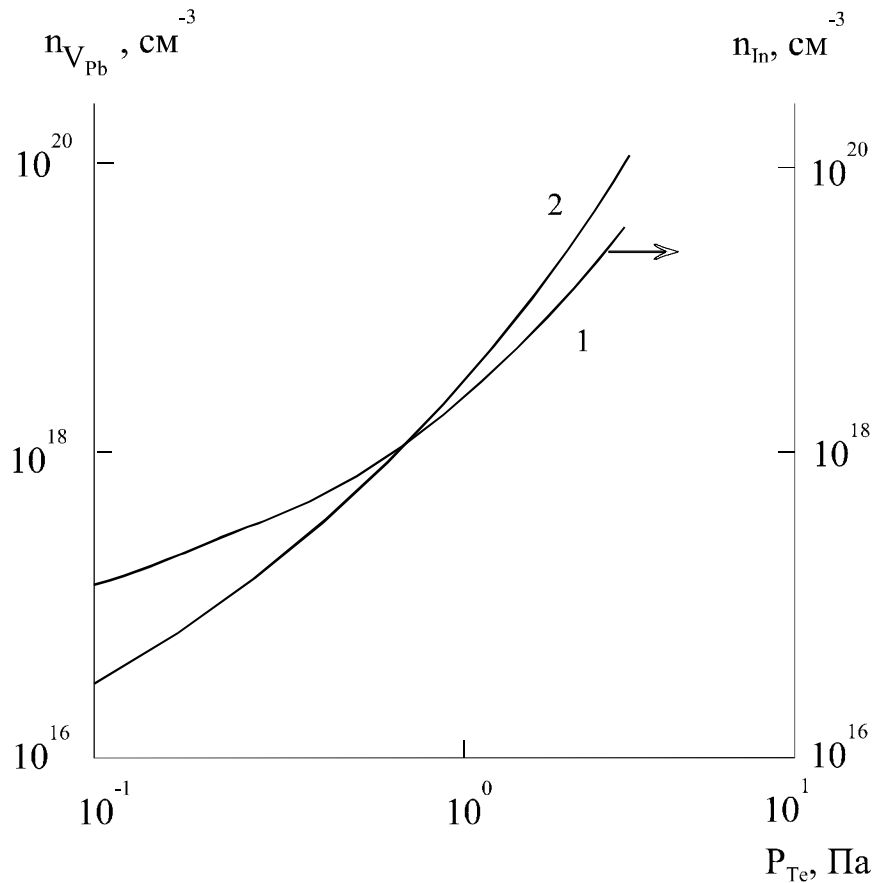


Рис. 6.5. Залежність концентрації вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ – 2 та індію $[In^+]$ – 1 від тиску пари телуру при сталому тиску пари індію $P_{In} = 10^6$ Па.

6.3. Генераційно-рекомбінаційний механізм ізотермічного відпалу дефектів тонких плівок у вакуумі

Одним з простих і ефективних технологічних варіантів створення р-п-переходу у тонкоплівковому матеріалі є ізотермічний відпал у вакуумі [199, 200]. В [201, 202] процес формування р-п-переходу в процесі відпалу розглядають на прикладі сульфїду свинцю. Вважали, що до відпалу тонка плівка сульфїду свинцю р-типу є однорідною і характеризується нестехіометричними дефектами типу V_{Pb}^- , V_S^+ з концентраціями n_1^0 , n_2^0 відповідно. Неоднорідність виникає лише в процесі відпалу і пов'язана з крайовими умовами: на поверхні плівки (на межі з вакуумом) концентрація вакансій сірки і неосновних носіїв (електронів) більша за їх значення в об'ємі. Для заданої температури відпалу у нелегованій плівці враховано лише наявність власних іонізованих дефектів [203]: вакансій свинцю і сірки з концентраціями n_1 і n_2 та міжвузлових атомів з концентраціями N_1 , N_2 відповідно. Маючи на увазі, що у зразках р-типу коефіцієнт дифузії вакансій сірки суттєво перевищує коефіцієнт дифузії вакансій свинцю [32],

можна припустити, що вирішальну роль у формуванні профілю концентрації носіїв заряду відіграє коефіцієнт дифузії вакансій сірки. У випадку дифузії вакансій сірки і електронів з поверхні в глибину плівки можна вважати, що в кожний момент часу відпалу виконується умова локальної електронейтральності, і з рівняння неперервності виключається внутрішнє дифузійне електричне поле. З урахуванням лінійного генераційно-рекомбінаційного механізму будемо мати рівняння

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \lambda_2 + D_2 \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2} - \alpha_2 n_2, \quad (6.22)$$

де λ_2 – швидкість теплового утворення вакансій сірки, α_2 – коефіцієнт лінійної рекомбінації, D_2 – коефіцієнт дифузії вакансій сірки як менш рухомої компоненти (порівняно з електронами). Початкові та крайові умови визначаються співвідношеннями

$$n_2(x, 0) = f, \quad 0 < x < d \quad (6.23)$$

$$n_2(0, t) = M_1, \quad n_2(d, t) = M_2, \quad t > 0. \quad (6.24)$$

Тут f , M_1 , M_2 – сталі величини, причому $M_1 > M_2$, і $x = 0$ відповідає межі підкладка–плівка, d – товщина плівки. З умов локальної електронейтральності

$$n + n_1 = p + n_2 + N_1 \quad (6.25)$$

і нестехіометричності ($n_1 = N_1 + n_1^0$ і $n_2 = N_2 + n_2^0$) маємо, що

$$p - n = n_1^0 - n_2, \quad (6.26)$$

Використовуючи точний розв'язок крайової задачі (6.22) – (6.24) і формулу (6.26), одержимо у прийнятому наближенні шуканий просторово-часовий розподіл концентрацій носіїв заряду в плівці під час відпалу:

$$p - n = n_1^0 - u - \frac{(M_1 - u) \operatorname{sh} a \left(1 - \frac{x}{d}\right) + (M_2 - u) \operatorname{sh} a \frac{x}{d}}{\operatorname{sh} a} - \sum_{m=1}^{\infty} A_m \exp \left\{ - \left[\alpha_2 + \left(\frac{m\pi}{d} \right)^2 D_2 \right] t \right\} \sin \frac{m\pi}{d} x, \quad (6.27)$$

де

$$A_m = \frac{2}{m\pi} (f - u) [1 - (-1)^m] - \frac{2m\pi}{a^2 + (m\pi)^2} [(M_1 - u) - (-1)^m (M_2 - u)], \quad (6.28)$$

$$a = \sqrt{\frac{\alpha_2}{D_2}} d, \quad u = \frac{\lambda_2}{\alpha_2}. \quad (6.29)$$

Для фіксованого моменту часу відпалу t отримаємо профіль розподілу концентрації носіїв заряду по товщині плівки. Межі шарів p - і n -типів провідності відповідає точка $x_0(t)$, в якій $p - n = 0$.

Тонкі плівки PbS p -типу вирощували методом молекулярних пучків на підкладках з фтористого барію в потоці сірки [205]. Профілі розподілу концентрації носіїв заряду по товщині визначалися за результатами вимірювання ефекту Холла при пошаровому травленні зразків згідно з методикою [206]. Під час ізотермічного відпалу у вакуумі утворюється двошарова p - n -структура (рис. 6.6).

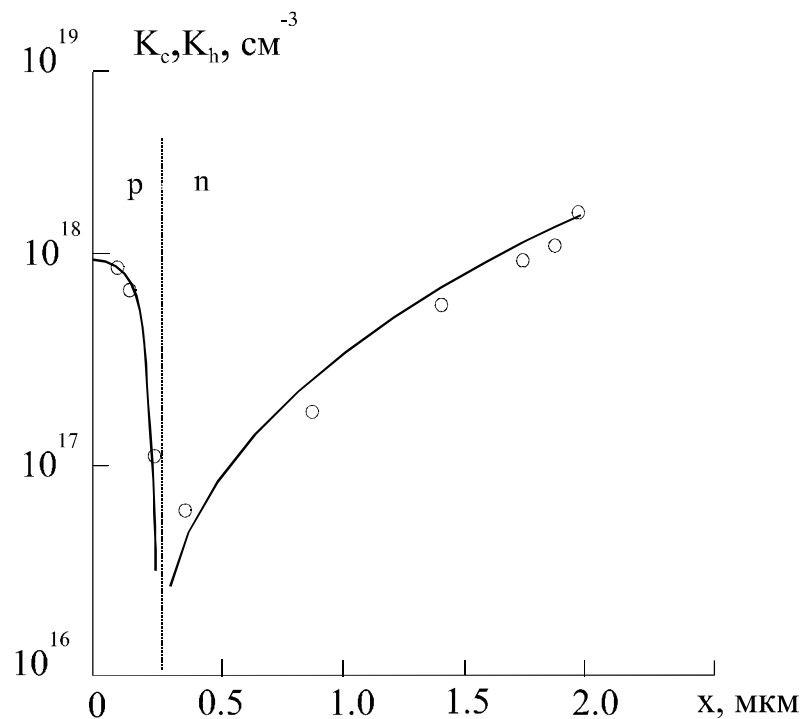


Рис. 6.6. Профіль розподілу концентрації носіїв струму $K_c = n - p$ і $K_h = p - n$, за товщиною x епітаксійної плівки PbS p -типу, відпаленої у вакуумі протягом часу $t_1 = 1,5$ год. при температурі відпалу $T = 643$ K ($x = 0$ відповідає межі підкладки – плівка; \circ – експеримент, — – розрахунок) [201].

Порівняємо отримані теоретичні результати (6.27) – (6.29) з експериментальним профілем (рис. 6.6) концентрації носіїв заряду в момент часу $t = \tau_1 = 1,5$ год. при температурі відпалу $T = 643$ K, коли

$$x_0 = 0,25 \text{ мкм}, d = 2 \text{ мкм}, \frac{\partial(p-n)}{\partial x} \approx -1,75 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-4} \text{ (при } x = 0, t = \tau_1)$$

$$-\frac{\partial(p-n)}{\partial x} \approx 1,25 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-4} \text{ (при } x = d, t = \tau_1), (p-n) \approx 0,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ (при } x =$$

0, $t = \tau_1$), $(p - n) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (при $x = d, t = \tau_1$). Якщо виконується умова

$$\left[\alpha_2 + \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 D_2 \right] \tau_1 \geq (2 \div 3), \quad (6.30)$$

то в (6.27) можна знехтувати сумою ряду і

$$(p - n) \approx n_1^0 - M_1 \quad (\text{при } x = 0, t = \tau_1),$$

$$(p - n) \approx n_1^0 - M_2 \quad (\text{при } x = d, t = \tau_1), \quad (6.31)$$

коли $u \ll M_1, M_2$. Використовуючи експериментальні значення $(p - n)$ одержимо, що $M_2 - M_1 \approx 2,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а за допомогою кутових коефіцієнтів, дотичних до профілю в точках $x = 0$ і $x = d$, при $t = \tau_1$, одержимо рівняння для визначення характерного параметра a :

$$a \left(\text{ctha} + \frac{1}{\text{sha}} \right) \approx 2,14 \quad (6.32)$$

звідки $a \approx 0,923$. За знайденим значенням a з умови $(p - n) = 0$ (при $x = x_0, t = \tau_1$), можна оцінити $M_2 \approx 7,34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Тоді $M_1 \approx 4,54 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_1^0 \approx 5,34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $f = n_1^0 - (p - n) \approx 5,04 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (в точках $x = 0$ і $t = 0$), де використано значення концентрації $(p - n) \approx 0,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до відпалу, коли зразок вважається однорідним (при $x = 0$ і $t = 0$).

Якщо для оцінки взяти значення $\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ $\lambda_2 = 1,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3}$ з кривої кінетики ефективної концентрації [205], то можна знайти з (6.29) коефіцієнт дифузії вакансій сірки при температурі відпалу:

$$D_2 = \frac{\alpha_2 d^2}{a_2} \approx 2,35 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}, \quad (6.33)$$

і величину $u = 1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, тобто дійсно $u \ll M_1, M_2$. Для прийнятого значення α_2 і знайденого коефіцієнта дифузії D_2 (6.33) виконується нерівність (6.30) і $\alpha_2 \ll (\pi/d)^2 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а характерний часовий масштаб

дифузії $\Theta_D = \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 D_2^{-1} \approx 0,5 \text{ год}$. Він визначає зміну профілю концентрації

носіїв заряду в умовах, коли можна нехтувати зміною концентрації стехіометричних вакансій свинцю n_1^0 ($0 \ll t \leq \tau_2 \approx 2\tau_1$) порівняно зі зміною концентрації вакансій сірки n_2 .

Розглянута вище теоретична модель формування двошарової р-п-структури в процесі ізотермічного вакуумного відпалу тонких плівок та відповідні експериментальні результати [205] підтверджуються фазовою Р-Т-х-діаграмою рівноваги сульфїду свинцю (див. розд. I) Так, в разі наближення парціального тиску сірки до нуля (що спостерігається під час відпалу у вакуумі), відбувається збіднення приповерхневого шару плівки

сіркою, вакансії якої в кристалічній ґратці PbS є електрично активними і генерують вільні електрони [204]. Внаслідок утворення градієнта концентрації, вакансії сірки та електрони дифундують в об'єм плівки, що і приводить до поширення n-області від вільної поверхні плівки до підкладки із збільшенням часу відпалу.

VII. МОДЕЛІ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ $A^{IV}B^{VI}$ ТА ЇХ ЕВОЛЮЦІЯ*

Опромінення матеріалів легкими частинками з енергією 0,1-10 MeV відіграє важливу роль при створенні напівпровідникових приладів. Вирішення проблеми керування властивостями напівпровідникового матеріалу альфа-опроміненням неможливе без розуміння механізму взаємодії опромінення з твердим тілом і впливу дефектів на його властивості [207-243].

7.1. Розподіл радіаційних дефектів по товщині тонких плівок

При досить великих енергіях падаючих альфа-частинок, коли максимум профілю пошкоджень знаходиться на глибині декількох мікрон, для його аналізу можна використати метод, що базується на зміні електроопору тонкого зразка.

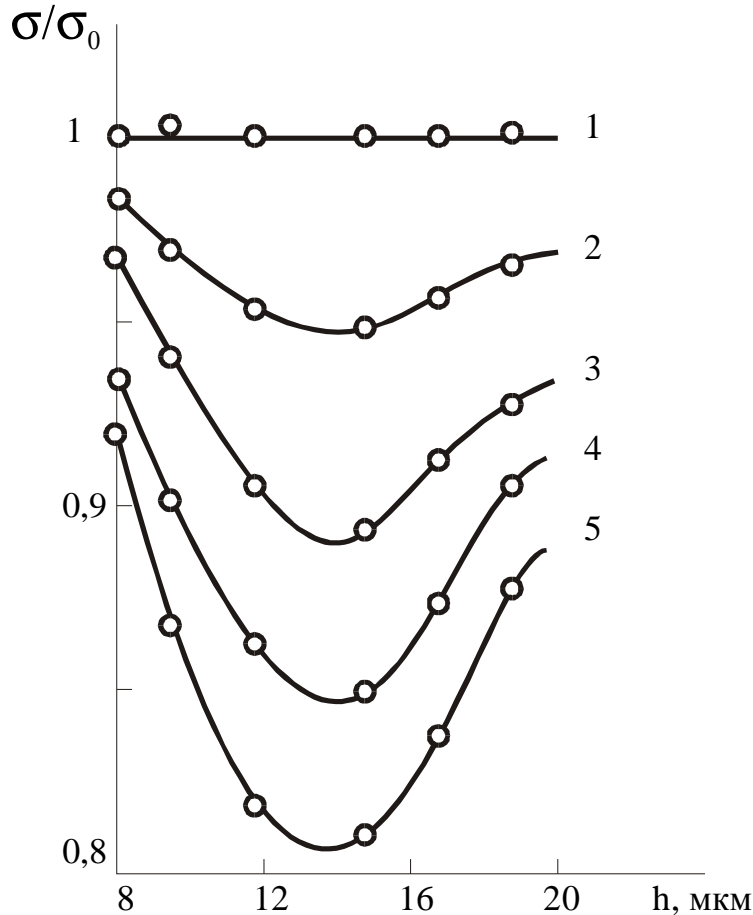


Рис. 7.1. Експериментальна залежність відносної питомої електропровідності σ/σ_0 плівок $p\text{-PbSe}$ від товщини h : 1 – вихідні дані і після опромінення α -частинками потоком $\Phi \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}$: 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 0,9; 5 – 1,2. Точки – експеримент, лінії — – розрахунок [207].

З метою одержання первинної інформації про розподіл електричноактивних дефектів у зразках можна застосувати метод, зв'язаний з вимірюванням об'ємного опору плівок різної товщини. На рис. 7.1 зображено експериментальні залежності відносної питомої електропровідності плівок PbSe від товщини при різних потоках опромінення. Загальною закономірністю є те, що на кривих в області товщин плівок 15-20 мкм спостерігається значна чутливість провідності до опромінення. Збільшення інтегрального потоку опромінення приводить до більш помітної зміни відносної провідності від товщини (рис. 7.1).

Одержані експериментальні дані можна пояснити гаусовим розподілом дефектів у матеріалі при плоскопаралельному потоці альфа-частинок з врахуванням ізотропності випромінювання плоского джерела. Так як питомий опір виміряно при проходженні струму паралельно поверхні плівки, то

$$\rho(x) = \rho_0 + k \Phi F(x), \quad (7.1)$$

де ρ_0 – початковий питомий опір, Φ – потік частинок, k – коефіцієнт зміни питомого опору на одиницю величини потоку, $F(x)$ – функція розподілу дефектів по глибині.

Для вибраної геометрії дослідів (рис. 7.2.) $F(x)$ буде мати вигляд:

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi\delta}} \int_0^1 e^{-\frac{(x/\cos\theta - x_0)^2}{2\delta}} d\cos\theta, \quad (7.2)$$

де θ – кут падіння частинок на поверхню зразка; x_0 і δ – середня глибина і стандартне відхилення для гаусового профілю розподілу дефектів.

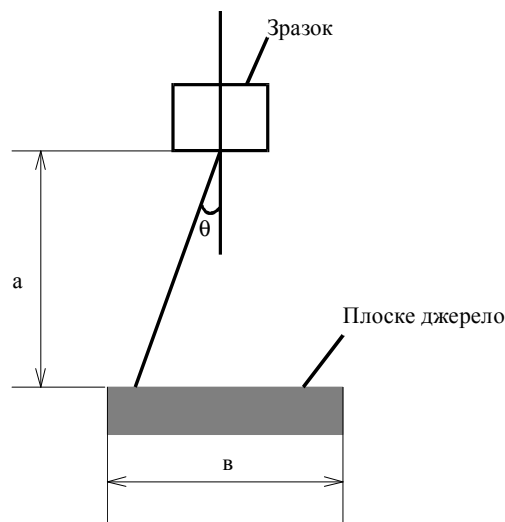


Рис. 7. 2. Схема дослідів і розрахунку його параметрів [207].

Для аналізу і розрахунку профілю розподілу радіаційних дефектів використано знайдений при розкладі $F(x)$ у ряд Тейлора, наближений аналітичний вираз:

$$F(x) = \begin{cases} \frac{2x}{\sqrt{2\pi}\delta^3} \left\{ x_0 \ln \frac{x_0 + \sqrt{2\delta}}{x_0 - \sqrt{2\delta}} - 2\sqrt{2\delta} \right\}, & 0 \leq x < x_0 - \sqrt{2\delta}; \\ \frac{2x}{\sqrt{2\pi}\delta^3} \left\{ x_0 \ln \frac{x_0 + \sqrt{2\delta}}{x} + \frac{(x - \sqrt{2\delta})^2 - x_0^2}{2x} \right\}, & x_0 - \sqrt{2\delta} \leq x < x_0 + \sqrt{2\delta}; \\ 0, & x_0 + \sqrt{2\delta} \leq x, \end{cases} \quad (7.3)$$

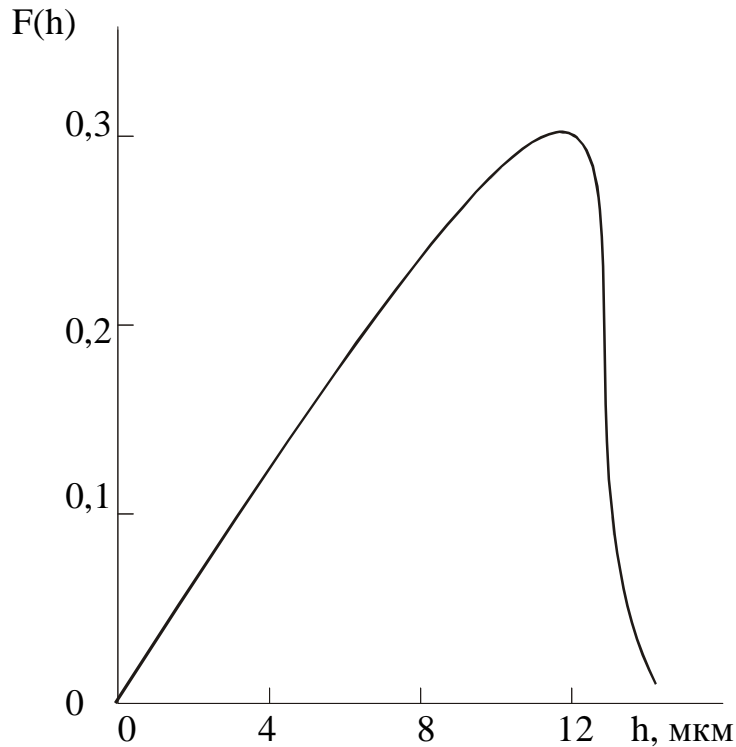


Рис. 7.3. Розрахунковий профіль розподілу дефектів по глибині плівки при α -опроміненні ізотропними потоками [207].

який в графічному представленні практично співпадає з результатом чисельного інтегрування, хоча дає завищені значення у максимумі розподілу (приблизно 3%). Невідомі параметри знайдено з апроксимації експериментальних значень провідності (рис. 7.1.) залежністю:

$$\sigma / \sigma_0 = \frac{1}{k} \int_0^k \frac{\rho_0 dx}{\rho(x)}, \quad (7.4)$$

по методу найменших квадратів.

В результаті розрахунку одержано значення $x_0 = 12$ мкм (теоретичний пробіг альфа-частинок в PbSe густиною $\rho = 8,3$ г/см³ дорівнює ~ 11 мкм), $\sigma = 1,5$ мкм (теоритичне ~ 2 мкм), $k = 10^{-13}$ Ом см³. Розподіл $F(x)$ по глибині плівки при альфа опроміненні з одержаними параметрами зображено на рис. 7.3. Слід відмітити, що апроксимуючі криві добре описують експериментальні дані (рис. 7.1.). Це свідчить про можливість визначення профілю радіаційних дефектів запропонованим способом.

7.2. Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів у плівках халькогенідів свинцю

Для пояснення дозових залежностей концентрації носіїв заряду запропонований генераційно-рекомбінаційний механізм утворення радіаційних дефектів [211, 213]. У випадку утворення пар Френкеля із двозарядовими вакансіями металу $[V_X^{2+}] - [X_i^0]$, $[V_M^{2-}] - [M_i^+]$ для некомпенсованого зразка р-MX з початковою концентрацією дірок p_0 концентрації дефектів визначаються:

$$[V_M^{2-}]_0 = p_0 / 2, [M_i^+]_0 = 0, [V_X^{2+}]_0 = 0, [X_i^0]_0 = 0, \quad (7.5)$$

Процеси генерації та рекомбінації френкелівських пар, зміну у часі концентрації дефектів можна описати диференціальними рівняннями:

$$\frac{d[V_M^{2-}]}{dt} = G\phi - \mu D_M [V_M^{2-}] [M_i^+], \quad (7.6)$$

$$[M_i^+] = [V_M^{2-}] - [V_M^{2-}]_0,$$

для концентрації вакансій і міжвузлових атомів металу відповідно. Тут G – коефіцієнт генерації власних дефектів, ϕ – густина потоку α -частинок, μ – коефіцієнт рекомбінації, D_M – коефіцієнт дифузії металу.

Аналогічно для концентрацій вакансій і міжвузлових атомів халькогену:

$$\frac{d[V_X^{2+}]}{dt} = G\phi - \mu D_X [V_X^{2+}] [X_i^0], \quad (7.7)$$

$$[X_i^0] = [V_X^{2+}] - [V_X^{2+}]_0.$$

Розв'язками диференціальних рівнянь (7.6) і (7.7) є вирази, що визначають залежності концентрації дефектів від часу. Так, для концентрації вакансій металу:

$$[V_M^{2-}] = \frac{1}{2}[V_M^{2-}]_0 + R \frac{1-A}{1+A}, \quad (7.8)$$

$$\text{де } R = \left[\frac{G\phi}{\mu D_M} + \frac{1}{4} \left\{ [V_M^{2-}]_0 \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$A = A_1 e^{A_2 t},$$

$$\text{і де } A_1 = \frac{R - \frac{1}{2}[V_M^{2-}]_0}{R + \frac{1}{2}[V_M^{2-}]_0}, A_2 = -2R\mu D_M.$$

Зміна концентрації вакансій халькогену описується аналогічно:

$$[V_X^{2+}] = \frac{1}{2}[V_X^{2+}]_0 + R \frac{1-A}{1+A}, \quad (7.9)$$

$$\text{де } R = \left[\frac{G\phi}{\mu D_X} + \frac{1}{4} \left\{ [V_X^{2+}]_0 \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$A = A_1 e^{A_2 t},$$

$$\text{і де } A_1 = \frac{R - \frac{1}{2}[V_X^{2+}]_0}{R + \frac{1}{2}[V_X^{2+}]_0}, A_2 = -2R\mu D_X.$$

Зміна концентрації носіїв заряду визначається через зміну концентрації дефектів із врахуванням їх зарядового стану. Для розглянутих пар Френкеля

$$p = 2[V_M^{2-}] - 2[V_X^{2+}] - 1[M_i^+] + 0[X_i^0]. \quad (7.10)$$

Для однократно іонізованих вакансій металу у френкелівських парах, концентрація носіїв заряду визначатиметься

$$p = 1[V_M^-] - 2[V_X^{2+}] - 1[M_i^+] + 0[X_i^0]. \quad (7.11)$$

Слід зауважити, що аналогічні міркування вірні і для некомпенсованих зразків n-типу. Так для зразка з вихідною концентрацією електронів n_0 початкові значення концентрації дефектів будуть:

$$2[V_X^{2+}]_0 + [M_i^+]_0 = 0, [V_M^{2-}]_0 = 0, [X_i^0]_0 = 0. \quad (7.12)$$

Тоді процеси генерації та рекомбінації френкелівських пар, зміну у часі концентрації дефектів описують рівняннями аналогічними до (7.6,

7.7). Тут $[M_i^+] = [V_M^{2-}] + [M_i^+]_0$, а зміна концентрації електронів через зміну концентрації дефектів із врахуванням їх зарядового стану буде

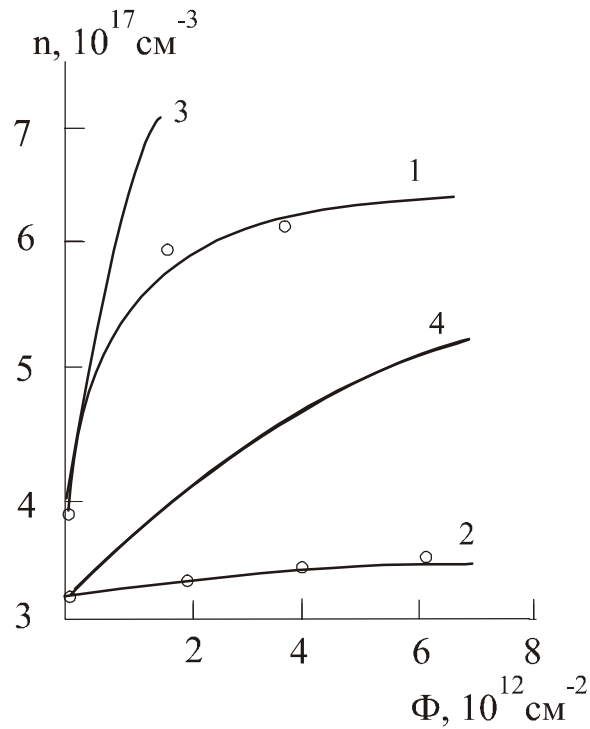


Рис. 7.4. Залежність концентрації носіїв заряду в плівках n - $PbTe$ від дози опромінення альфа-частинками: 1,2 двозарядні вакансії свинцю; 3,4 – однозарядні; \circ – експеримент; — – розрахунок [216].

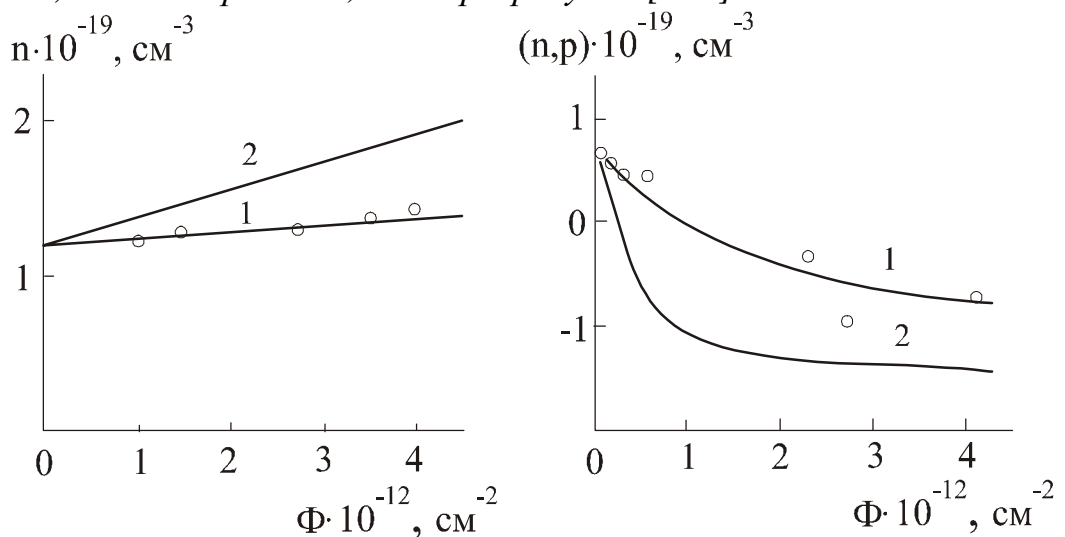


Рис. 7.5. Залежність концентрації носіїв заряду в плівках n -(а) і p -(б) $PbSe$ від дози опромінення альфа-частинками: 1 – двозарядні вакансії свинцю; 2 – однозарядні; \circ – експеримент; — – розрахунок [213].

визначатися

$$n = 2[V_X^{2+}] + 1[M_i^+] - 2[V_M^{2-}] + 0[X_i^0]. \quad (7.13)$$

для двозарядних вакансій металу і

$$n = 2[V_X^{2+}] + 1[M_i^+] - 1[V_M^-] + 0[X_i^0]. \quad (7.14)$$

для однозарядних вакансій металу.

З метою порівняння результатів розрахунків з експериментом дослідженню піддалися тонкі плівки n-PbTe, n- і p-PbSe вирощені методом гарячої стінки на сколах BaF₂. Швидкість росту плівок складала ~ 3 нм/с, а їх товщина 5 ÷ 10 мкм. Дослідні зразки опромінювалися альфа-частинками з енергією ~ 5,5 MeV у вакуумі при кімнатній структурі на карусельній установці з джерелом ²³⁸Pu інтенсивністю $\phi = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ до інтегральних потоків $\Phi = 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Електричні параметри плівок вимірювалися потенціометричним методом в постійних електричних і магнітних полях. На рис. 7.4–7.5 наведені як експериментальні результати, так і дані розрахунків для різних зарядових станів вакансій металу у френкелівських парах. Параметри процесів генерації і рекомбінації радіаційних дефектів, які використовуються при розрахунках є у таблиці 7.1. Аналіз дозових залежностей концентрації носіїв заряду в радіаційно опромінених альфа-частинками плівках PbTe n-типу (рис. 7.4) і n- і p- PbSe (рис. 7.5) вказує на достатньо добре співпадання результатів експерименту і розрахунків у випадку утворення пар Френкеля з двозарядовими вакансіями свинцю. Результати моделювання радіаційного дефектоутворення однозарядових вакансій свинцю містять суттєві кількісні відмінності від результатів експерименту (рис. 7.4-7.5). Залежності концентрації носіїв заряду в тонких плівках від потоку альфа частинок і вихід їх на насичення (рис. 7.4-7.5) пояснюється двома конкуруючими процесами:

– генерація пар Френкеля в обидвох підгратках при опроміненні альфа-частинками потоками малої густини;

– теплова рекомбінація дефектів яка визначається їх дифузією.

Більш рухливими в процесах рекомбінації френкелівських пар $V_{Pb}-Pb_i$ і V_X-X_i в тонких плівках халькогенідів свинцю є вакансії металу і халькогену, а не міжвузлові атоми. Це впливає з того, що тільки коефіцієнти дифузії для вакансій свинцю і халькогену в n-PbTe і p- і n-PbSe, а не для міжвузлових атомів, визначають у розумних рамках значення коефіцієнтів рекомбінації μ (таблиця 7.1) і радіусів рекомбінації r ($\mu = 2\pi r$). Радіус рекомбінації дефектів у плівках телуриду свинцю складає 30-60 сталих гратки $a = 0,6452 \text{ нм}$.

Таблиця 7. 1

Електричні властивості (p_0 - початкова концентрація носіїв заряду) і параметри генераційно-рекомбінаційного механізму радіаційного дефектоутворення (G - коефіцієнт генерації, μ - коефіцієнт рекомбінації, D - коефіцієнт дифузії, коефіцієнт при рекомбінаційному доданку $K = \mu D$, D_0 - передекспоненційний множник коефіцієнта дифузії, E_D - енергія дифузії дефектів) тонких плівок р-SnTe при опроміненні альфа-частинками [210].

Матеріал	p_0^* , см ⁻³	G^* , см ⁻¹	K , см ³ с ⁻¹	D_0 , см ⁻² с ⁻¹ [244]	E_0 , еВ [203]	μ , см
PbTe	$4 \cdot 10^{17}$	$3,9 \cdot 10^6$	$7,9 \cdot 10^{-24}$ ($Pb_i - V_{Pb}$)	$9,5 \cdot 10^{-2}$ (V_{Pb})	1,04	$2,43 \cdot 10^{-5}$
			$2,7 \cdot 10^{-24}$ ($Te_i - V_{Te}$)	$3,2 \cdot 10^{-2}$ (V_{Te})	1,04	$2,50 \cdot 10^{-5}$
PbSe	$8,5 \cdot 10^{19}$	$8,3 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^{-26}$ ($Pb_i - V_{Pb}$)	$6,64 \cdot 10^{-2}$ (Pb_i)	1,02	$4,8 \cdot 10^{-6}$
			$4,4 \cdot 10^{-25}$ ($Se_i - V_{Se}$)	$3,25 \cdot 10^{-2}$ (V_{Se})	1,04	$4,0 \cdot 10^{-6}$

7.3. Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів у плівках телуриду олова

Для моделювання зроблено такі вихідні припущення: зміна концентрації носіїв являє собою лінійну комбінацію зміни концентрації френкелівських пар у підгратках халькогену і металу; зміна різниці концентрацій дефектів у френкелівській парі не відбувається [211].

Запишемо для некомпенсованого зразка р-типу з початковою концентрацією дірок p_0 початкові значення концентрації дефектів:

$$[V_{Sn}^{2-}]_0 = p_0/2, [Sn_i^+]_0 = 0, [V_{Te}^{2-}]_0 = 0, [Te_i^0]_0 = 0. \quad (7.15)$$

Врахуємо тільки процеси генерації і рекомбінації френкелівських пар, а процеси для суто окремих компонент, а саме захоплення стоками і кластеризацію вважатимемо відсутніми. Для опису зміни у часі концентрації вакансій, наприклад свинцю $[V_{Sn}^{2-}]$ скористаємось диференціальним рівнянням:

$$d[V_{Sn}^{2-}]/dt = G\phi - \mu D_{Sn}[V_{Sn}^{2-}][Sn_i^+], \quad (7.16)$$

де G - коефіцієнт генерації власних дефектів, ϕ - густина потоку альфа-частинок, μ - коефіцієнт рекомбінації і D_{Sn} - коефіцієнт дифузії олова. Для концентрації міжвузлових атомів олова $[Sn_i^+]$ маємо

$$[Sn_i^+] = [V_{Sn}^{2-}] - [V_{Sn}^{2-}]_0.$$

Аналогічно для концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2-}]$:

$$d[V_{Te}^{2-}]/dt = G\phi - \mu D_{Te}[V_{Te}^{2-}][Te_i^0], \quad (7.17)$$

і для концентрації міжвузлови атомів телуру $[Te_i^0]$:

$$[Te_i^0] = [V_{Te}^{2+}] - [V_{Te}^{2-}]_0.$$

Розв'язком диференційних рівнянь є такі вирази:

$$[V_{Sn}^{2-}] = \frac{1}{2}[V_{Sn}^{2-}]_0 + R \frac{1-A}{1+A}, \quad (7.18)$$

$$\text{де } R = \left[\frac{G\phi}{\mu D_{Sn}} + \frac{1}{4} \left\{ [V_{Sn}^{2-}]_0 \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$A = A_1 e^{A_2 t},$$

$$\text{і де } A_1 = \frac{R - \frac{1}{2}[V_{Sn}^{2-}]_0}{R + \frac{1}{2}[V_{Sn}^{2-}]_0}, A_2 = -2R\mu D_{Sn}.$$

Зміна концентрації вакансій халькогену описується аналогічно:

$$[V_{Te}^{2+}] = \frac{1}{2}[V_{Te}^{2+}]_0 + R \frac{1-A}{1+A}, \quad (7.19)$$

$$\text{де } R = \left[\frac{G\phi}{\mu D_{Te}} + \frac{1}{4} \left\{ [V_{Te}^{2+}]_0 \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$A = A_1 e^{A_2 t},$$

$$\text{і де } A_1 = \frac{R - \frac{1}{2}[V_{Te}^{2+}]_0}{R + \frac{1}{2}[V_{Te}^{2+}]_0}, A_2 = -2R\mu D_{Te}.$$

Зміна концентрації носіїв заряду виражається через зміну концентрації дефектів з урахуванням їх зарядового стану так:

$$p = 2[V_{Sn}^{2-}] + 2[V_{Te}^{2-}] - 1[Sn_i^+] + 0[Te_i^0]. \quad (7.20)$$

Скористаємося одержаними виразами для опису концентрацій дефектів (7.18, 7.19) і носіїв заряду (7.20) для аналізу експериментальних результатів, показаних на рис. 7.6, а параметри генераційно-рекомбінаційної залежності подані в таблиці 7.2.

Аналіз дозових залежностей концентрації носіїв заряду в радіаційно опромінених альфа-частинками плівках р-SnTe вказує на достаньо добре співпадання результатів експерименту і розрахунків для випадку утворення пар Френкеля з двозарядними вакансіями телуру акцепторного типу $[V_{Te}^{2-}]$ і олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 7.6).

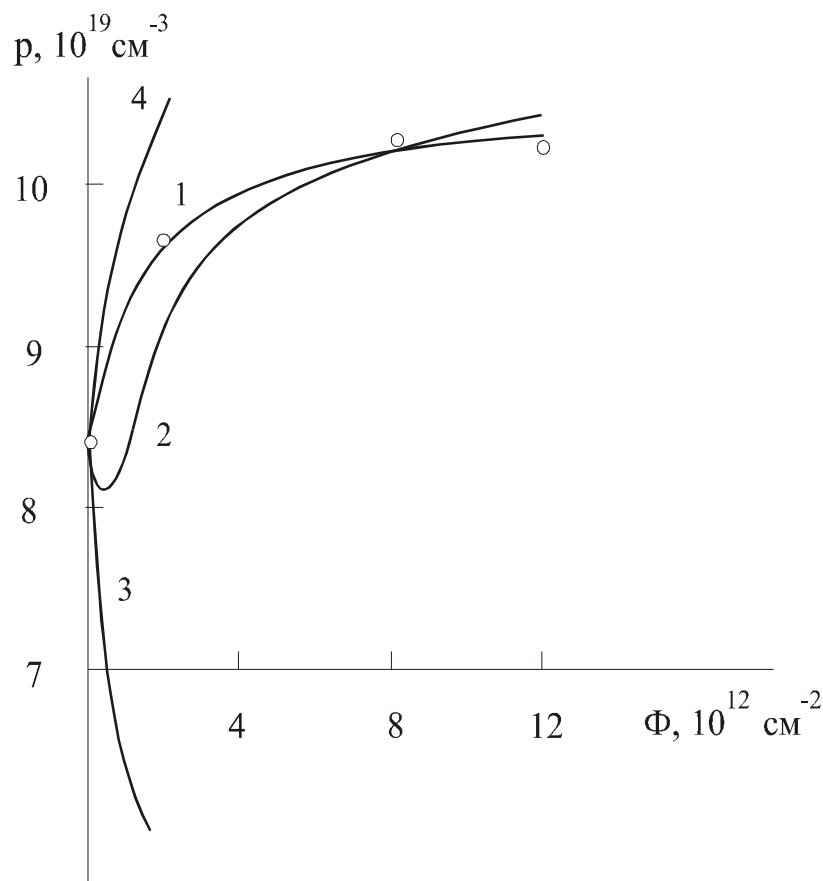


Рис. 7.6. Залежність концентрації носіїв заряду в епітаксійних плівках р-SnTe від дози опромінення альфа-частинками: \circ – експеримент; 1, 2, 3, 4 – розрахунок для пар Френкеля [214]:

$$1 - [Sn_i^+] - [V_{Sn}^{2-}], [Te_i^0] - [V_{Te}^{2-}]; \quad 2 - [Sn_i^+] - [V_{Sn}^-], [Te_i^0] - [V_{Te}^{2+}];$$

$$3 - [Sn_i^+] - [V_{Sn}^-], [Te_i^0] - [V_{Te}^{2+}]; \quad 4 - [Sn_i^+] - [V_{Sn}^-], [Te_i^0] - [V_{Te}^{2-}].$$

При цьому збільшення інтегрального потоку опромінення альфа-частинками плівок р-SnTe приводить до росту концентрації дірок. Внесок дефектів двох типів (міжвузлові атоми і вакансії) у механізм рекомбінації рівноцінний. Це слідує з того, що їх коефіцієнти дифузії визначають у розумних рамках значення радіуса рекомбінації r ($r = \mu/2\pi$), який наближається до чотирьох періодів сталої ґратки SnTe (таблиця 7.2).

Накінець слід зауважити, що результати моделювання радіаційного дефектоутворення однозарядними вакансіями олова $[V_{Sn}^-]$ і двократнозарядженими вакансіями телуру донорного типу $[V_{Te}^{2+}]$ дають суттєву різницю між розрахунком і експериментом (рис. 7.6).

Таблиця 7.2.

Електричні властивості (p_0 - початкова концентрація носіїв заряду) і параметри генераційно-рекомбінаційного механізму радіаційного дефектоутворення (G – коефіцієнт генерації, μ – коефіцієнт рекомбінації, D – коефіцієнт дифузії, коефіцієнт при рекомбінаційному доданку $K = \mu D$, D_0 – передекспоненційний множник коефіцієнта дифузії, E_D – енергія дифузії дефектів) тонких плівок p-SnTe при опроміненні альфа-частинками [210].

Модель дефектів	p_0^* , см ⁻³	G^* , см ⁻¹	$(\mu D)^*$, см ³ с ⁻¹	D_0 , см ⁻² с ⁻¹	E_0 , еВ	μ , м
$\text{Sn}_i^+ - \text{V}_{\text{Sn}}^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{19}$	$8,3 \cdot 10^8$	$8,9 \cdot 10^{-25}$	$6,64 \cdot 10^{-2} (\text{Sn}_i)$	1,02	$1,86 \cdot 10^{-6}$
$\text{Te}_i^0 - \text{V}_{\text{Te}}^{2-}$			$1,4 \cdot 10^{-25}$	$3,25 \cdot 10^{-2} (\text{V}_{\text{Te}})$	1,04	$1,26 \cdot 10^{-6}$
$\text{Sn}_i^+ - \text{V}_{\text{Sn}}^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{19}$	$8,3 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^{-26}$	$6,64 \cdot 10^{-2} (\text{Sn}_i)$	1,02	$4,8 \cdot 10^{-6}$
$\text{Te}_i^0 - \text{V}_{\text{Te}}^{2+}$			$4,4 \cdot 10^{-25}$	$3,25 \cdot 10^{-2} (\text{V}_{\text{Te}})$	1,04	$4,0 \cdot 10^{-6}$

7.4. Відпал радіаційних дефектів у тонких плівках

Питання відпалу радіаційних дефектів, які виникають у процесі опромінення халькогенідів свинцю і олова альфа-частинками мають важливе наукове і практичне значення для встановлення природи дефектів і для одержання матеріалу з заданими параметрами [241]. Розглянемо модель взаємної рекомбінації френкелівських пар у бінарній сполуці. Концентрація вакансій і міжвузлових атомів для кожної складової сполуки після опромінення або однакова, або відрізняється на початкову різницю до опромінення, так як розглядається скомпенсований внаслідок опромінення напівпровідник. Нехай $[I]$ – концентрація міжвузлових атомів, $[V]$ – концентрація вакансій, тоді зміна концентрацій з часом у результаті рекомбінації вакансій і міжвузлових атомів запишеться рівняннями:

$$\begin{aligned} d[V]/dt &= -K[V][I], \\ d[I]/dt &= -K[V][I], \\ [V(0)] &= [V_0], [I(0)] = [I_0]. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Тут K – константа рекомбінації, $K = 4\pi rD$, $D = D_0 \exp(E/kT)$ – коефіцієнт дифузії рухомішої компоненти [109, 148]. Розглянемо два варіанти початкових даних: перший варіант $[V_0] = [I_0]$, другий – $[V_0] = [I_0] + [\Delta N]$. Кожний з цих варіантів може стосуватися окремої компоненти. В першому варіанті, очевидно, будуть однакові і поточні значення $[V]$ і $[I]$, так, як однакові і рівняння і початкові значення концентрацій. Отже, потрібно розв'язати одне диференціальне рівняння, яке описує бімолекулярну реакцію з однаковими початковими значеннями компонент пари Френкеля. Нехай $[N] = [I] = [V]$, тоді:

$$d[N]/dt = -K[N]^2 \quad (7.22)$$

$$[N(0)] = [N_0].$$

Розв'язок цієї задачі

$$[N] = [N_0]/([N_0]Kt+1). \quad (7.23)$$

У другому варіанті текучі значення будуть відрізнятися на сталу $[\Delta N]$, тобто $[N] = [I] = [V] - [N]$. Задача для $[N]$ запишеться у вигляді

$$d[N]/dt = -K[N]([N]+[\Delta N]) \quad (7.24)$$

$$[N(0)] = [N_0]$$

Розв'язком цієї задачі, яка також описує бімолекулярну реакцію, але з різними початковими значеннями компонент френкелівської пари, буде функція:

$$[N] = [\Delta N]/(([N_0] + [\Delta N]) \exp(Kt[\Delta N]/[N_0]) - 1). \quad (7.25)$$

Таким чином, одержано вирази, які описують процес ізотермічного відпалу $T = \text{const}$.

Зрозуміло, що кожний крок ізохронного відпалу являє собою ізотермічний відпал. Отже, якщо взяти за початкове значення одержане на попередньому кроці, а також явно ввести залежність від температури коефіцієнту рекомбінації $K(T) = K_0 \exp(-E/kT)$, де E – енергія активації процесу дифузії компонент, і замінити t на $\Delta t = \text{const}$ – тривалість одного кроку відпалу, тоді значення концентрації на i -тому кроці запишеться виразом:

$$N_i = N_{i-1} \exp(-K_0 \Delta t \exp(-E/kT_i)). \quad (7.26)$$

Таким чином, одержаний вираз представляє собою рекурентну залежність для концентрації дефектів. Нею зручно користуватись у тому випадку, коли в експерименті по ізохронному відпалу різний крок по температурі.

Відомо, що френкелівська пара металу дає одну дірку, тобто являється однократно іонізованим акцептором, а пара халькогену – два електрони, тобто двократно іонізованим донором. Розглянемо, наприклад нескопенсований зразок, який до опромінення був p -типу провідності, тобто у нього був надлишок акцепторів, якими являються вакансії металу. Внаслідок опромінення утворюються френкелівські пари у двох підгратках, практично в однакових концентраціях, тому концентрація дірок поступово зменшується, відбувається інверсія типу провідності і збільшення концентрації електронів. Таким чином із рівняння електронейтральності одиниці об'єму, позначаючи N – концентрацію френкелівських пар кожної складової, одержимо вираз, який описує процес ізотермічного відпалу:

$$n_i - p_i = 2N_i(T_i, E_1, K_{01}) - N_i(T_i, E_2, K_{02}, \Delta N) - p_0. \quad (7.27)$$

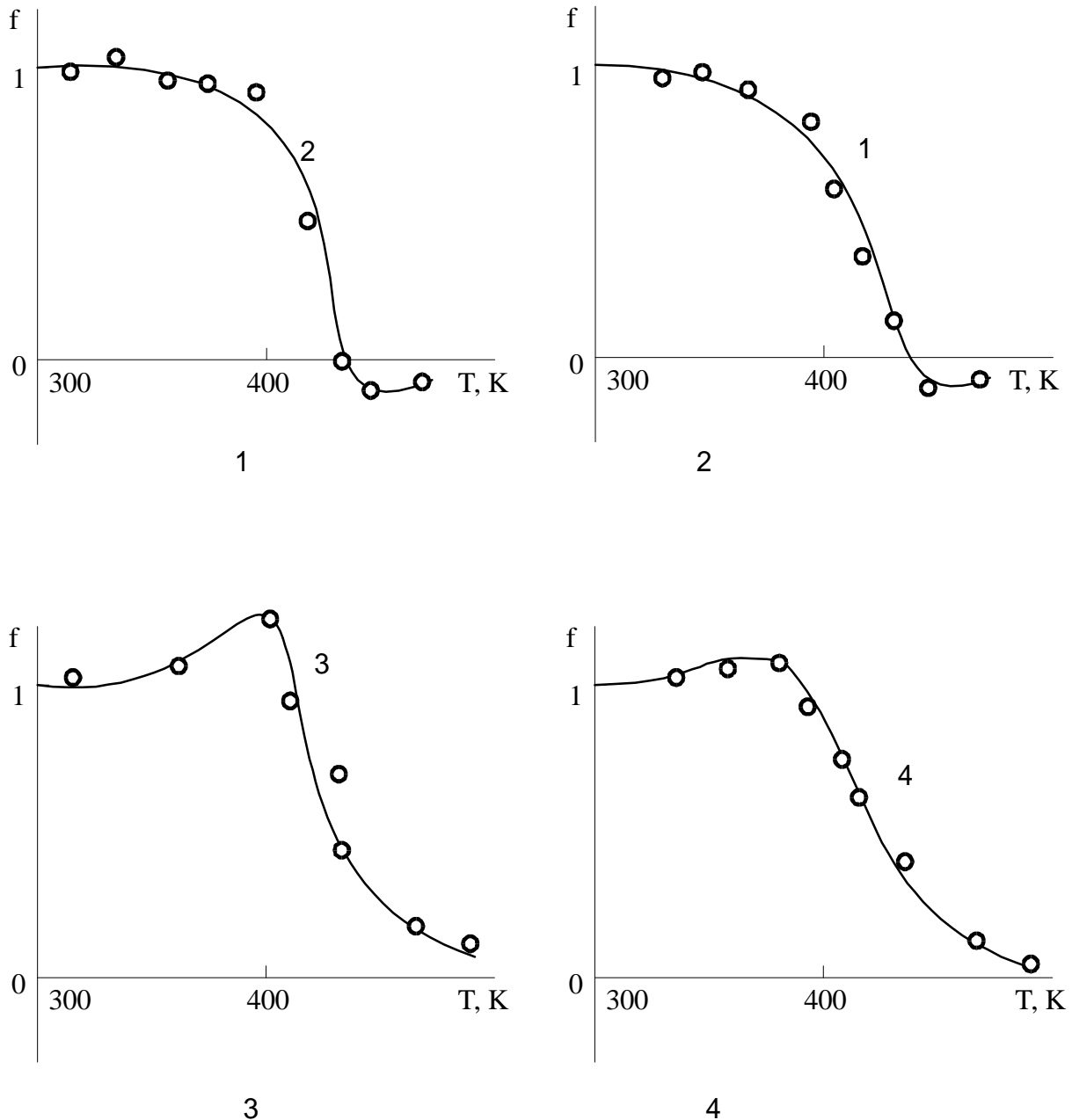


Рис. 7.7. Залежність нормованих носіїв заряду f від температури ізохронного відпалу для зразків $PbTe(Se)$ опромінених альфа-частинками. $^{\circ}$ – експериментальні значення, неперервна лінія — — розрахункова залежність. Числа біля графіків – номери зразків таблиця 7.3 [211].

Перший доданок у правій частині позначає концентрацію позитивного зв'язаного заряду, який дає пара халькогену, другий доданок – концентрацію негативного заряду, який дає пара свинцю, і третій доданок – це некомпенсована початкова концентрація дірок.

Експериментальні дані апроксимуються віднормованою залежністю (7.27), що представляє собою умову електронейтральності одиниці об'єму зразка:

$$f = (n - p + p_0)/(n_{\Phi} + p_0) \quad (7.28)$$

Експериментальні точки і розрахункові залежності приведені на рис. 7.7. З цього рисунку видно, що експериментальні точки розташовуються на таких залежностях, що мають принаймні два екстремуми. В розрахункових залежностях така властивість якраз і передбачена. Видно, що на початку відпалу концентрація електронів зростає, проходить через максимум, далі відбувається інверсія типу провідності, досягається мінімум, і значення прямують до початкових перед опроміненням.

Параметри розрахункових залежностей, які описують експериментальні точки, приведені в таблиці 7.3. Після опромінення альфа-частинками плівки відпалювались на повітрі при 320-480 К в ізохронному режимі. Крок по температурі складав 20 К, а час одного кроку відпалу 600 с. Початок і закінчення кожної стадії відпалу контролювались секундоміром і фіксувались механічною перестановкою зразків з холодного ($T = 300$ К) мідного диску на гарячий диск з регульованою температурою і в зворотньому напрямку.

Таблиця 7.3.

Параметри зразків до опромінення n_0, μ_0 після опромінення n_{Φ}, μ_{Φ} і після відпалу n_T, μ_T [211].

Номер зразка	1	2	3	4
Сполука	n-PbTe	n-PbSe	p-PbSe	p-PbSe
$n_0(p_0), 10^{18} \text{см}^{-3}$	0,39	0,113	9,40	2,53
$n_{\Phi}(p_{\Phi}), 10^{18} \text{см}^{-3}$	0,59	0,162	9,77	1,25
$n_T(p_T), 10^{18} \text{см}^{-3}$	0,37	0,109	8,40	2,48
$\mu, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	3000	28000	720	13000
$\mu, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	8000	30000	500	5000
$\mu, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	3600	29000	700	12000

Електричні параметри плівок до, після опромінення і після відпалу приведені в таблиці 7.4. Розглядаються плівки n-типу PbTe і PbSe, а також p-типу PbSe. Підчас опромінення 3-го зразка відбулася інверсія типу провідності при потоці $4 \cdot 10^{12} \text{см}^{-2}$. При відпалі цього зразка відбувся зворотній процес при температурі 400 К. З таблиці видно, що значення рухливостей підчас ізохронного відпалу практично повертаються до своїх попередніх величин до опромінення.

Для зручності співставлення різних результатів на рис. 7.9 представлені віднормовані експериментальні значення концентрації носіїв заряду згідно виразу (7.28). З рисунка видно, що на кривих, якими апроксимуються експериментальні точки, спостерігаються екстремуми, які пояснюються протіканням одночасно двох процесів, що дають зворотні ефекти щодо концентрації носіїв заряду. Значення енергії активації процесів відпалу для n- PbTe (зразок 1, таблиця 7.4) практично співпадають зі значеннями параметрів (для зразка 4 таблиця 7.4), хоча величина K_{01} відрізняється на три порядки. Як видно з таблиці 7.4 процес відпалу в обох підгратках характеризується другим порядком реакції ($\gamma = 2$), що означає рекомбінацію френкелівських пар з рівною концентрацією реагуючих складових, або $\gamma = 2'$ з відмінною концентрацією реагентів. Як вже вказувалось раніше K_0 пропорційні D_0 – коефіцієнтам дифузії. Одержані результати приведені в останніх двох лінійках таблиці 7.4. Для дифузії селену одержано $D_0 = (1 \pm 0,7) 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $E = 1,03 \pm 0,5 \text{ eV}$; для дифузії свинцю $D_0 = (2 \pm 1,5) 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $E = 0,83 \pm 0,5 \text{ eV}$. Одержані величини близькі до значень параметрів дифузії компонент в PbSe, які відомі у літературі [3]. Таке співпадання говорить про достовірність вибраної моделі процесу відпалу, про правильний вибір зарядових станів дефектів і про несуперечливість одержаних значень параметрів.

Таблиця 7.4.

Параметри процесу відпалу: порядок реакції (γ), енергія активації (E), передекспоненційний множник (K_0) і коефіцієнт дифузії (D_0) [211].

Номер зразка	1	2	3	4
γ_1	2'	2'	2	2
γ_2	2	2	2'	2'
$E_1, \text{ eV}$	0,69	1,03	1,03	1,03
$E_2, \text{ eV}$	0,86	0,78	0,86	0,78
$K_{01}, \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
$K_{02}, \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$7,3 \cdot 10^{-12}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$
$D_{01}, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$D_{02}, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М: Мир, 1969. – 654 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962.
3. Brebrick R.F. //J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – V 24. – № 1. – P. 27.
4. Brebrick R. F. Progress in Solid State Chemistry. –V 3. H. Reiss (Ed.). N. Y.: Pergamon Press, 1966. – 217 p.
5. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 194 с..
6. Brebrick R. F., Strauss A. J. // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 41. – № 1. – P. 197.
7. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
8. Kobayashi K.L, Kato Y., Komatsubara K.F // Progr. Cryst. Growth Charact. – 1978. – V. 1. – P. 117-149.
9. Новоселова А.В., Пашинкин А.С Давление пара легколетучих халькогенидов металлов.– М.: Наука, 1978. – 110 с.
10. Miller E, Komarek K. L. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1966. – V. 236. – № 6. – P. 832.
11. Kullerud G. Carnage Inst. Washington Year Book, 1964–1965. –V. 64. – 195 p.
12. Friederich K, Leroux A. // Metallurgie. – 1905. V. 2. – P. 536.
13. Blanks R. F., Wills G. M. In: Physical Chemistry of Process Metallurgy. Part 2. N. Y.: Interscience Publications, 1961. – 991 p.
14. Bloem J., Kröger F.A. // Z. Phys. Chem. – 1956. – V. 7. – № 6. – P. 794.
15. Ненсберг Е. Д., Петров А. В. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1965. – V. 1. – № 9. – С. 1498.
16. Strauss A.J. // Trans. Metalurg. Soc. AIME. – 1967. – V. 239. – № 6. – P. 794.
17. Chou N., Komarek K., Miller E. // Trans. Metalurg. Soc. AIME. – 1969. – V. 245. – № 7. – P. 1553.
18. Novoselova A.V., Zlomanov V.P., Karanov S.G., Matveyev O.V., Gas'kov A.M. Progress in Solid State Chemistry. H. Reiss, J. O. McCaldin. Oxford: Pergamon Press, 1972. – 85 p.
19. Novoselova A.V., Zlomanov V.P. Thermodynamics and imperfections in lead chalcogenides // Current topics in material science. – 1981. – V. 7. – P. 643-710.
20. Siedman D.N. // Trans. Metalurg. Soc. AIME. – 1966. – V. 236. – № 9. – P. 1361.

21. Siedman D.N., Caffod I., Komarek K., Miller E. // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* – 1961. – P. 221. – № 6. – P. 1269.
22. Goldberg A.E., Mitchell G.R. // *J. Chem. Phys.* – 1954. – V. 22. – № 2. – P. 220.
23. Nozato R., Igaki K. // *Bull. Naniwa Univ.(Japan).* – 1955. – V. 3. – P. 125.
24. Brebrick R.F., Gubner E. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 36. – № 1. – P. 170.
25. Calawa A.R., Harman T.C., Finn M., Youtz P. // *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* – 1968. – V. 242. – № 3. – P. 374.
26. Ohashi N., Igaki K. // *Trans. Japan Inst. Metals.* – 1964. – V. 5. – № 2. – P. 94.
27. Ohashi N., Igaki K. // *Nippon Kenzoku Gakkaishi.* – 1964. – V. 28. – № 7. – P. 366.
28. Новоселова А.В., Зломанов В.П., Матвеев О.В. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1967. – Т. 3. – № 8. – С. 1323.
29. Зломанов В.П., Матвеев О.В., Новоселова А.В. // *Вестник МГУ. Химия.* – 1967. – № 5. – С. 81.
30. Зломанов В.П., Матвеев О.В., Новоселова А.В. // *Вестник МГУ. Химия.* – 1968. – № 6. – С. 67.
31. Elliott R. P. *Constitution of Binary Alloys. First Supplement.* – N. Y.: McGraw-Hill Book Co, 1965.
32. Равич Ю.Н., Ефимова В.А., Смирнова В.А. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.* – М.: Наука, 1968. – 383 с.
33. Miller E., Komarek K. // *I. Cadoff. Trans. Metallurg. Soc. AIME.* – 1959. – V. 215. – № 6. – P. 882.
34. Brebrick R.F., Allgaier R.C. // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 32. – № 6. – P. 1826.
35. Miller E., Komarek K. // *I. Cadoff. Trans. Metallurg. Soc. AIME.* – 1960. – V. 218. – № 2. – P. 382.
36. Fritts R.W. *Thermoelectric materials and devices.* – N. Y.: Reinhold Publ. Co., 1960. – 143 p.
37. Brebrick R.F., Gubner E. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 36. – № 5. – P. 1283.
38. Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // *Вестник МГУ. Химия.* – 1970. – Т. 11. – № 1. – С. 49.
39. Акчурин Р.Х., Уфимцев В.В. // *Физ. химия.* – 1979. – Т. 53. – № 6. – С. 1441-1445.
40. Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1979. – Т. 15. – № 8. – С. 1476-1478.

41. Гаськов А.М., Матвеев О.В., Зломанов В.П., Новоселова А.В. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5. – № 11. – С. 1889.
42. Fujimoto M., Sato Y. // Japan J. Appl. Phys. – 1966. – V. 5. – № 2. – P. 128.
43. Brebrick R.F., Strauss A.J. // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 40. – № 11. – P. 3230.
44. Бойкин Н.И., Кутолин С.А. Физико-химические свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$, пироэлектриков и основы технологии изготовления ИК-приемников. Микроэлектроника. 1979. – № 1. – С. 67.
45. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднева Е.И., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967. – 219 с.
46. Lawson W.D. // J. Appl. Phys. – 1951. – V. 22. – № 12. – P. 1444-1952. – V. – 23. – № 4. – P. 495.
47. Brady E.L. // J. Electrochem. Soc. – 1954. – V. 101. – № 8. – P. 466.
48. Казенков Б.А. // Сб. «Рост кристаллов». М.: «Наука». – 1965. – Т. 4. – P. 101.
49. Yabumoto T // J. Phys. Soc. Japan. – 1958. – V. 13. – № 6 – P. 559.
50. Van Den Dries L.O.A.M., Lieth R.M.A. // Phys. Status Solidi. – 1971. – V. 5. – № 3. – P. 171.
51. Albers W., Schol K. // Philips Res. Repts. – 1961. – V. 16. – № 4. – P. 329
52. Ross L., Bourgon M. // J. Canad. Chem. – 1969. – V. 47. – № 14. – P. 2555
53. Каркина М.И., Аблова М.С., Муждаба В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 5. – С. 985.
54. Houston B.V., Norr M.K. // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31. – P. 615.
55. Cracker A.J. // Brit. J. Appl. Phys. – 1966. – V. 17. – № 3. – P. 433.
56. Norr M.K. // J. Electrochem. Soc. – 1962. – V. – 109. – № 5. – P. 433.
57. Буджак Я.С. // Сб. «Рост кристаллов» М.: «Наука» . – 1965. – Т. 6. – С. 229.
58. Аверьянов И.С., Маркина Н.П., Волкова Ф.П., Перцев Г.П., Чащин С.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1968. – V. – 4. – № 6. – С. 825.
59. Norr M.K. // J. Electrochem. Soc. – 1962. – V. 109. – № 11. – P. 1113.
60. Cronin O.R., Morton E.J., Wilson O. // J. Electrochem. Soc. – 1963. – V. 110. – № 6. – P. 582.
61. Weller P.E. // J. Electrochem. Soc. – 1966. – V. 113. – № 1. – P. 90.
62. Metz E.P., Miller R.C., Mazelsky R. // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – № 6. – P. 2016.
63. Baughman R.J., Lefever R.A. // Mater Res. Bull. – 1969. – V. 4. – № 10. – P. 721.
64. Sagar A. //J. Faust. Prakt. Metallogr. – 1966. – V. 3. – № 1. – P. 27.

65. Процессы роста и выращивания монокристаллов. Под. ред. Шефтля Н.Н. ИЛ., 1963. – 251 с.
66. Bloem J., Kroger F.A., Vink H.L // Report Conf. on Defects in Crystal Solids (Bristol, 1954). London. Phys. Soc. – 1955. – P. 273.
67. Prior A.C // J. Electrochem. Soc. – 1961. – V. 108. – № 1. – P. 82.
68. Igaki K., Suzuki T. // J. Japan Inst. Metals. – 1969. – V. 33. – № 2. – P. 190.
69. Suzuki T., Ohashi N., Igaki K. // J. Japan Inst. Metals. – 1969. – V. 33. – № 2. – P. 194.
70. Mateika D. // J. Cryst. Growth. – 1971. – V. 9. – № 5. – P. 249-254.
71. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высшая школа, 1983. – 271 с.
72. Zoutendyk J., Akutagawa W. // J. Cryst. Growth. – 1982. – V. 56. – № 2. – P. 245-253.
73. Hiscocks S.E.R. // J. Crystal Growth. – 1972. – V. 17. – P. 222.
74. Зломанов В.П., Матвеев О.В., Новоселова А.В. // Ж. неорган. химии. – 1965. – 10. – Вып. 7. – С. 1758.
75. Wiedemeier H., Irene E.A., Chandhuri A.K. // J. Crystal Growth. – 1972. – V. 13/14. – P. 393.
76. Nitsche R., Bolsterli H.U., Lichtensfeiger M. // J. Phys. Chem. Solids. – 1961. – V. 21. – № 3/4. – P. 199.
77. Zemel J.N. // J. Luminescence. – 1973. – V. 7. – P. 524-541.
78. Lopez-Otero A. // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 26. – № 8. – P. 470-472.
79. Borkowska D., Rogalski A., Zienuk H. // Biul. Wojskowej Akademii Technicznej im. J. Dabrowskiego. – 1978. – № 10. – P. 83-91.
80. Фреик Д.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 8. – С. 1237- 1248.
81. Фреик Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Изд-во Львовского университета, 1988. – 152 с.
82. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Борик Л.И. // Заводская лаборатория. – 1983. – № 1. – С. 95-96.
83. Фреик Д.М., Лопянко М.А., Прокопив В.В., Борик Л.И., Галушак М.А. // Физическая электроника. – Львов. – 1985. – Вып. 31. С. 73-78.
84. Фреик Д.М., Рувинский М.А., Лопянко М.А., Прокопив В.В. // Заводская лаборатория. – 1985. – № 5. – С. 60-62.
85. Фреик Д.М. Физико-химические свойства и кристаллическая структура эпитаксиальных слоёв соединений группы $A^{IV}B^{VI}$. Дис. ... докт. хим. наук. – Москва: МХТИ. – 1982. – 438 с.

86. Прокопів В.В. Процеси вирощування з парової фази тонких плівок халькогенідів свинцю і олова та вплив технологічних факторів на їх властивості. – Дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці: ЧДУ – 1996. – 190 с.
87. Фреик Д.М., Воропай В.А., Лопянко М.А., Павлюк М.Ф., Прокопів В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 8. – С. 1261-1264.
88. Фреик Д.М., Чобанюк В.М., Шперун В.М., Павлюк М.Ф. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19. – № 4. – С. 566-569.
89. Фреик Д.М., Павлюк М.Ф., Чобанюк В.М., Перкатюк И.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 4. – С. 573-577.
90. Фреик Д.М., Августинов В.Л., Чобанюк В.М., Шперун В.М., Павлюк М.Ф. // Электронная техника. Материалы. – 1982. – Вып. 2. – С. 48-51.
91. Фреик Д.М., Лопянко М.А., Павлюк М.Ф., Чобанюк В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 6. – С. 930-933.
92. Фреик Д.М., Перкатюк И.И., Павлюк М.Ф., Чобанюк В.М., Борик Л.И., Масляк Н.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21. – № 7. – С. 1121-1123.
93. Сизов Ф.Ф. // Зарубежная электронная техника. – 1977. – № 24. – С. 3-48.
94. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // УФЖ. – 1991. – Т. 36. – № 11. – С. 1692-1713.
95. Bloem J. // Philips Res. Repts. – 1956. – V. 11. – P. 273.
96. Sato Y., Fujimoto M., Kobayashi A. // Japan J. Appl. Phys. – 1963. – V. 2. – P. 683.
97. Kreger F.A. // J. Phys. Chem. Solids. – 1965. – V. 26. – № 12. – P. 1712.
98. Seltzer M.S., Wagner S.B. // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – V. 24. – № 2. – P. 1525.
99. Sirkovich G., Wagner B. // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – № 6. – P. 1368.
100. Seltzer M.S., Wagner J.B. // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36. – № 1. – P. 130.
101. George T. D., Wagner B. // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – № 1. – P. 220.
102. Gornes M.P., Stevenson D.A., Huggins R.A. // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V. 32. – № 2. – P. 335.
103. Seltzer M., Wagner J.B. // J. Phys. Chem. Solids. – 1965. – V. 26. – № 2. – P. 233.
104. Bar Y., Wagner S.B. // J. Appl. Phys. – 1970. – V. 41. – № 7. – P. 2818.

105. Gobrecht H., Richter A. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1965. – V. 26. – № 12. – P. 1889.
106. Albers W., Haas C., Vink H. // *Philips Res. Repts.* – 1963. – V. 18. – № 4. – P. 372.
107. Scanlon W. W. // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 126. – № 2. – P. 509.
108. Brebrick R.F // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – V. 32. – № 3. – P. 551.
109. Bis R.F., Dixon J.R. // *J. Appl. Phys.* – 1969. – V. 40. – № 4. – P. 1918.
110. Parada N.J., Pratt O.W. // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – V. 22. – № 5. – P. 180-182.
111. Hemsleet L.A. // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12 – № 4. – P. 1212-1216; V. 11. – № 6. – P. 2260-2270.
112. Волков Б.А., Панкратов О.А. // *ЖЭТФ.* – 1985 – Т. 88. – Вып. 1. – С. 280-293
113. Волков Б.А., Панкратов О.А. // *ДАН СССР.* – 1980. – Т. 255. – № 1 – С. 93-97.
114. Панкратов О.А., Поваров П.П. // *ФТТ.* – 1989. – Т. 31. – Вып. 8 – С. 9-12.
115. Pankratov O.A., Povarov P.P. // *Phys. Lett. A.* – 1989. – V. 134 – № 6. – P. 339-342.
116. Pankratov O.A., Povarov P.A. // *Solid State Communs.* – 1988. – V. 66. – № 8. – P. 847-853.
117. Панкратов О.А., Поваров П.П. // *ФТТ.* – 1988 – Т. 30. – Вып. 3. – С. 880-882.'
118. Heinrich H. // *Led. Notes Phys.* – 1980. – V. 133. – P. 407-426.
119. Панкратов О.А., Поваров П.Я. // *ФТТ.* – 1985. – Т. 27. – Вып. 8. – С. 2325-2333.
120. Lent O.S., Bowen M.A., Allgaier R.S. // *Solid State Communs.* – 1987. – V. 61. – № 2. – P. 83-87.
121. Breschi R., Camanzi A., Fano V. // *J. Cryst. Growth.* – 1982. – V. 58. – № 2. – P. 399-408.
122. Muhlberg M., Hesse D. // *Phys. status solidi A.* – 1983. – V. 76. – № 2. – P. 513-524.
123. Schenk M., Berger H., Klimakov A. // *Cryst Res. and Technol.* – 1988. – V. 23. – № 1. – P. 77- 84.
124. Дедегкаев Т.Т., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б., Яськов Д.А. // *Письма в ЖТФ.* – 1980. – Т. 6. – Вып. 17. – С. 1030-1033.
125. Gille P., Muhlberg M., Partheir L., Rudolph P. // *Cryst. Res. and Technol.* – 1984. – V. 19. – № 7. – P. 881-891.
126. Watanabe T., Kinoshita K. // *J. Cryst. Growth.* – 1987. – V. 80. – № 2. – P. 391-399.

127. Калюжная Г.А., Мамедов Т.С., Киселева К.В., Бритое А.Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1979. – Т. 15. – № 2. – С. 231-234.
128. Старик П.М., Микитюк В.И., Иванчук Р.Д., Лотоцкий В.Б. // ФТП. – 1982. – Т. 16. – Вып. 3. – С. 511-513.
129. Вейс А. Н. // ФТП. – 1983. – Т. 17. – Вып. 2. – С. 363-366.
130. Старик П.М., Микитюк В.И., Заячук Д.М., Иванчук Р.Д. // ФТП. – 1984. – Т. 18. – Вып. 11. – С. 2101-2104.
131. Заячук Д.М., Микитюк В.И., Старик П.М. // ФТП. – 1986. – Т. 20. – Вып. 9. – С. 1679-1684.
132. Петрова О.А., Несмелова И.М., Барышев Н.С., Аверьянов И.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25. – № 6. – С. 1045-1047.
133. Цалый З.П., Старик П.М., Заячук Д.М. // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Черновцы. – 1986. – Т. 2. – С. 235.
134. Шендеровский А.В., Старик П.М., Микитюк В.И. // ДАН УССР. Сер. А. – 1989. – № 2. – С. 60-64.
135. Старик П.М., Заячук Д.М. // УФЖ. – 1986. – Т. 31. – № 9. – С. 1377-1378.
136. Старик П.М., Заячук Д.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25. – № 1. – С. 158-160.
137. Zayachuk D.M., Starik P.M., Shenderovskii V.A. // Phys. status solidi A. – 1988. – V. 107. – № 1. – P. 95-99
138. Заячук Д.М., Иванчук Д.Д., Иванчук Р.Д. // ФТП. – 1989. – Т. 23. – Вып. 9. – С. 1654-1657.
139. Zayachuk D.M., Ivanchuk D.D., Ivanchuk R.D. // Phys. status solidi A. – 1990. – V. 119. – № 1. – P. 215-219.
140. Заячук Д.М., Микитюк В.И., Шендеровский В.А. // ДАН УССР. Сер. А. – 1990. – № 8. – С. 57-59.
141. Заячук Д.М., Микитюк В.И. // Письма в ЖТФ. – 1990. – Т. 18. – Вып. 18. – С. 64-66.
142. Заячук Д.М., Микитюк В.И. // ЖПС. – 1991. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 98-102.
143. Strauss A.J., Brebrick R.F. // J. Phys. Colloq. – 1968. – V. 29. – C4, suppl. № 11, 12, 21.
144. Сидоров Ю.Г., Сабина И.В. // Ж. физической химии. – 1985. – Т. 59. – Вып. 11. – С. 2717-2722.
145. Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. – М.: Воен. изд-во Мин-ва обороны СССР, 1982. – 208 с.
146. Brebrick R.F., Strauss A.J. // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 41. – № 1. – P. 197-205.
147. Harman A.L. // J. Nonmetals. – 1973. – V. 1. – № 3. – P. 183-194..

148. Bloem J., Kroger F.A., Vink H.J. // Report on the Conference on Defects in Crystalline Solids. – London. – 1955. – P. 273.
149. Seltzer M., Bruce Wagner J.// J. Chem. Phys. – 1962. – V. – 36. – P. 130.
150. Holloway H.// J. Chem. Phys. – 1962. – V. – 36. – P. 2820.
151. Brebrick R.F. // J. Phys. Chem. Solids. – 1959. – V. 11. – P. 43.
152. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. –ИЛ. – 1964.
153. Theimer O. // Phys. Rev. – 1958. – V. 112. – P. 1875.
154. Bloem J., Kroger F.A. // Phillips Res. Rep. – 1957. – V. 12. – P. 281.
155. Simcovich G., Bruce Wagner J.// J. Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – P. 1368.
156. Brebrick R.F. // Bull. Am. Phys. Soc. – 1960. – V. 5. – P. 263; J. Phys. Chem. Solids. – 1961. – V. 18. – P. 166.
157. Guggenheim E.A. Thermodynamics. Amsterdam. – 1957. – P. 219-225.
158. Kroger F.F., Stieltjes F.H., Vink H.J. // Phillips Res. Rep. – 1959. – V. 14. – P. 557.
159. Hodkinson R.J. // J. Electronics. – 1956. – V. 1. – P. 612.
160. Зломанов В.П., Гаськов А.М. // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск. – 1984. – Ч. 2. – С. 116-133.
161. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Межиловская Л.И. // Ж. физической химии. – 1988. – Т. 42. – № 11. – С. 2906-2910.
162. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Кланичка В.М., Остапчук А.И., Межиловская Л.И. // Физическая электроника. – Львов. – 1990. – Вып. 40. – С. 60-65.
163. Фреик Д.М., Павлюк М.Ф., Школьный А.К., Прокопив В.В., Огородник Я.В., Лопяно М.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 264-269.
164. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Межиловская Л.И., Школьный А.К., Брык Е.Б. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – № 1. – С. 55-59.
165. Фреик Д.М., Межиловская Л.И., Огородник Я.В. Прокопив В.В. // Физико-химические свойства многокомпонентных полупроводниковых систем. Эксперимент и моделирование. Тезисы докладов Всесоюзного семинара. – Новосибирск. – 1990. – С. 57.
166. Фреик Д.М., Салий Я.П., Прокопив В.В. // ЖТФ. – 1994. – Т. 64. – № 1. – С. 197-200.
167. Freik D.M., Prokopiv V.V., Nych A.V., Titova L.V., Shepetyuk V.A. // Вісник Івано-Франківського крайового відділення ІФТ та Прикарпатського університету. – 1995. – № 3. – С. 67-76.

168. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Матеїк Г.Д., Запухляк Р.І // Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук. – 1996. – Вип. 2. – С. 79-90.
169. Фреїк Д.М., Шепетюк В.А., Добровольська А.М., Ліщинський І.М., Кирста С.Д., Мельник В.М // Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка. – 1996. – Вип. 31. – С. 173-179.
170. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Салий Я.П., Матеик Г.Д., Лищинский И.М., Добровольская А.М. // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32. – № 5. – С. 546-550.
171. Freik D.M., Prokopiv V.V., Nych A.V., Shepetyuk V.A., Tytova L.V. // Materials Science and Engineering. – 1997. – V. 48. – P. 226-228.
172. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Матеїк Г.Д., Запухляк Р.І // Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук. – 1996. – Вип. 2. – С. 79-90.
173. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Запухляк Р.И., Матеик Г.Д., Мельник В.М. // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34. – № 1. – С. 103-105.
174. Фреик Д.М., Солоничный Я.В., Масляк Н.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13. – №12. – С. 2165-2168.
175. Lopez-Otero A., Hoas L.D. // Thin Solid Films. – 1974. – V. 23. – № 1. – P. 1-6.
176. Фреик Д.М., Бродин И.И., Августимов В.Л., Ныч Б.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14. – № 12. – С. 2181-2183.
177. Фреик Д.М., Бродин И.И., Шперун В.М., Солоничный Я.В. // Физ. и хим. обработки материалов. – 1980. – № 3. – С. 153-155.
178. Фреик Д.М., Раренко И.М., Прокопив В.В., Шперун В.М. // Физическая электроника. – 1979. – № 19. – С. 136-138.
179. Прокопів В.В. // Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук. – 1999. – Вип. 4. – С. 79-90.
180. Фреик Д.М., Миколайчук А.Г., Шперун В.М. Процессы старения и окисления полупроводниковых плёнок. Учеб. пособие для физ. спец. – Львов: ЛГУ, “Вища школа”, 1978. – 104 с.
181. Фреик Д.М., Макарюнас К.В., Солоничный Я.В., Балтрунас Д.И., Бродин И.И., Амулявичус А.П., Кланичка В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15. – № 8. – С. 1375-1377.
182. Амулявичус А.П., Балтрунас Д.И., Бродин И.И., Макарюнас К.В., Солоничный Я.В., Фреик Д.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15. – № 8. – С. 1378-1380.
183. Amulevicius A., Baltrunas D., Brodin I., Freik D., Makariunas K., Solonichnyj J. // International Conference on Mössbauer Spectroscopy. – Portoros. – 1979. – P. 159.

184. Фреик Д.М., Солоничный Я.В., Августинов В.Л., Перкатюк И.И., Павлюк М.Ф. // Электронная техника. Серия 6. Материалы. – 1981. – С. 37-40.
185. Фреик Д.М., Балтрунас Д.И., Солоничный Я.В., Воропай В.А. // Физика твёрдого тела. – Киев-Донецк. – 1983. – Вып. 13. – С. 66-69.
186. Фреик Д.М., Костик Б.Ф., Борик Л.И., Алиев Ф.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20. – № 5. – С. 756-758.
187. Фреик Д.М., Костик Б.Ф., Перкатюк И.И., Борик Л.И., Воропай В.А. // УФЖ. – 1985. – Т. 30. – № 6. – С. 946-948.
188. Фреик Д.М., Костик Б.Ф., Ткачук Р.З., Борик Л.И. // УФЖ. – 1987. – Т. 32. – № 5. – С. 780-781.
189. Фреик Д.М., Собкович Р.И., Прокопий В.В., Лопянко М.А., Рошкевич А.Б. // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – № 2. – С. 1-2.
190. Немов С.А., Прошин В.И., Абайдулин Т.Г. // ФТП. – 1996. – Т. 30. – № 7. – С. 1285-1292.
191. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. // ФТП. – 1994. – Т. 28. – С. 369.
192. Гладкий С.В., Рудаков В.И., Саунин И.В., Сергеева Я.В. // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 3. – С. 333-336.
193. Немов С.А., Равич Ю.И., Житинская М.К., Прошин В.И. // ФТП. – 1992. – Т. 26. – № 8. – С. 1493-1499.
194. Абрамян Ю.А., Папазян К.З., Стафеев В.И. // ФТП. – 1992. – Т. 26. – № 2. – С. 257-263.
195. Lischka K. // Physica status solidi (b). – 1986. – V. 133. – № 1. – P. 17-46.
196. Александров О.В., Калюжная Г.А., Киселева К.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14. – № 7. – С. 1277-1279.
197. Фреик Д.М., Салий Я.П., Лищинский И.М. // Ж. физической химии. – 1997. – Т. 71. – № 12. – С. 2135-2137.
198. Freik D.M., Salij Ja.P., Mateik G.D., Semegen A.V. // Physics and Technology of thin Films. VI International Conference. – Ivano-Frankivsk. – 1997. – P. 82.
199. Бойков Ю.А., Кутасов В.А. // ФТТ. – 1981. – Т. 23. – № 8. – С. 2527-2529.
200. Бойков Ю.А., Кутасов В.А. // ФТТ. – 1986. – Т. 28. – № 5. – С. 297-300.
201. Фреїк Д.М., Рувінський Б.М., Рувінський М.А., Матеїк Г.Д. // УФЖ. – 1998. – Т. 43. – № 1. – С. 77-79.
202. Рувінський Б.М., Фреїк Д.М., Рувінський М.А. // УФЖ. – 1998. – Т. 43. – № 1. – С. 100-101.
203. Заячук Д.М. Дефекты структуры и электронные процессы в халькогенидах свинца и олова. Дис....д-ра физ.-мат. наук. Черновцы: ЧГУ, 1992. – 285 с.

204. Материаллы, используемые в полупроводниковых приборах. Под ред. Когарта К. – М.: Мир, 1968. – 349 с.
205. Левченко В.И., Постнова Л.И. // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32. – № 9. – С. 1066-1068.
206. Petritz R.L. // Phys. Rev. – 1958. – V. 116. – № 6. – P. 1254-1256.
207. Фреик Д.М., Салий Я.П., Фреик А.Д., Собкович Р.И. // Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т. 15. – № 23. – С. 49-53.
208. Матеїк Г.Д. Атомні дефекти у тонких плівках $A^{IV}B^{VI}$. Дис...канд. фіз.-мат. наук. – Луцьк: Волинський держуніверситет, 1998. – 150 с.
209. Школьний А.К. Вплив умов одержання і радіаційної обробки на електричні властивості і структуру плівок $A^{IV}B^{VI}$. – Дис...канд. фіз.-мат. наук. – Львів: ЛДУ, 1990. – 145 с.
210. Ліщинський І.М. Модифікація властивостей тонких плівок телуриду свинцю в процесі вирощування, радіаційного опромінення та легування. Дис...канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці: ЧДУ, 1997. – 139 с.
211. Салій Я.П. Дефектоутворення в плівках халькогенідів свинцю і олова під впливом радіаційного опромінення. – Дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці: ЧДУ, 1994. – 160 с.
212. Freik D.M. // Фізика і хімія твердих тіл. – 1998. – № 6. – С. 4-12.
213. Фреїк Д.М., Возняк О.М., Салій Я.П., Матеїк Г.Д., Лоп'яно М.А., Ліщинський І.М. // УФЖ. – 1995. – Т. 40. – № 8. – С. 746-749.
214. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Перкатюк І.Й., Ліщинський І.М., Матеїк Г.Д., Купчак В.М. // УФЖ. – 1995. – Т. 40. – № 9. – С. 951-953.
215. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Кирста С.Д., Мельник В.М., Матеїк Г.Д. // Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук. – 1995. – Вип. 1. – С. 79-84.
216. Фреик Д.М., Салий Я.П., Матеик Г.Д., Перкатюк. И.Й., Лищинский И.М., Купчак В.Н. // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 5. – С. 913-915.
217. Freik D.M., Salij Ja.P. // Ukrainian-French symposium. Condensed Matter Science and Industry. – 1993. – Lviv. – P 20-27.
218. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Межиловська Л.Й., Лутчин Р.В. // Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем. Тези доповідей I Укр. конф. – Львів. – 1993. – Ч. 2. – С. 52.
219. Фреїк Д.М., Огородник Я.В., Купчак В.М., Межиловська Л.Й., Дідик В.Ю. // Фізичний збірник. – Т. 1. – Львів. – Наукове товариство ім. Т.Шевченка. – 1993. – С. 256-259.
220. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Чобанюк В.М., Межиловська Л.Й., Ліщинський І.М. // УФЖ. – 1993. – Т. 38. – № 3. – С. 433-436.
221. Фреик Д.М., Салий Я.П., Огородник Я.В., Собкович Р.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28. – С. 1617-1621.

222. Фреик Д.М., Школьный А.К., Огородник Я.В., Межиловская Л.И., Михальчук Я.И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия Радиационная техника. – 1992. – Вып. 1. – Ч. 4. – С. 85-88.
223. Фреик Д.М., Салий Я.П., Возняк О.М., Межиловская Л.И. // УФЖ. – 1991. – Т 36. – № 3. – С. 419-421.
224. Фреїк Д.М., Огородник Я.В., Межиловска Л.И., Галушак М.О., Купчак В.М. // Вісник Львівського університету. Фізика конденсованих систем. – Вип. 24. – С. 115-119.
225. Фреик Д.М., Огородник Я.В., Школьный А.К., Остапчук А.И., Салий Я.П. // Поверхность. – 1990. – С. 157-159.
226. Фреїк Д.М., Остапчук А.И., Ткачук Р.З., Школьный А.К., Межиловська Л.И. // Вісник Львівського університету. Твердотільна електроніка. Серія фізика. – 1990. – Вип. 23. – С. 84-87.
227. Фреик Д.М., Прокопів В.В., Кланичка В.М., Остапчук А.И., Межиловская Л.И. // Физическая электроника. – Львов. – 1990. – Вып. 40. – С. 60-65.
228. Фреик Д.М., Миколайчук А.Г., Огородник Я.В., Межиловская Л.И., Перкатуєк И.И. // Физическая электроника. – Львов. – 1990. – Вып. 42. – С. 129-134.
229. Фреик Д.М., Миколайчук А.Г., Огородник Я.В., Салий Я.П., Фреик А.Д. // ФТТ. – 1990. – Т. 32. – № 9. – С. 2742-2745.
230. Фреик Д.М., Остапчук А.И., Огородник Я.В., Школьный А.К., Межиловская Л.И. // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 1. – С. 19-22.
231. Фреик Д.М., Школьный А.К., Салий Я.П., Межиловская Л.И., Огородник Я.В., Павлюк М.Ф. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – № 12. – С. 2498-2502.
232. Фреїк Д.М., Остапчук А.И., Ткачук Р.З., Школьный А.К., Межиловська Л.И. // Вісник Львівського університету. Твердотільна електроніка. Серія фізика. – 1990. – Вип. 23. – С. 84-87.
233. Фреик Д.М., Прокопів В.В., Кланичка В.М., Остапчук А.И., Межиловская Л.И. // Физическая электроника. – Львов. – 1990. – Вып 40. – С. 60-65.
234. Фреик Д.М., Миколайчук А.Г., Огородник Я.В., Межиловская Л.И., Перкатуєк И.И. // Физическая электроника. – Львов. – 1990. – Вып. 42. – С. 129-134.
235. Фреик Д.М., Остапчук А.И., Огородник Я.В., Школьный А.К., Межиловская Л.И. // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 1. – С. 19-22.

236. Фреик Д.М., Школьный А.К., Салий Я.П., Межиловская Л.И., Огородник Я.В., Павлюк М.Ф. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – № 12. – С. 2498-2502.
237. Фреик Д.М., Салий Я.П., Межиловская Л.И., Собкович Р.И., Школьный А.К., Огородник Я.В. // ФТП. – 1989. – Т. 23. – Вып. 6. – С. 1015-1018.
238. Фреїк Д.М., Остапчук А.І., Салій Я.П., Школьний А.К., Межиловська Л.І. // Вісник Львівського університету. Фізика. – 1989. – Вип. 22. – С. 76-81.
239. Фреик Д.М., Школьный А.К., Салий Я.П., Остапчук А.И., Межиловская Л.И., Ткачук Р.З. // УФЖ. – 1989. – Т. 34. – № 9. – С. 1392-1393.
240. Фреик Д.М., Салий Я.П., Прокопів В.В., Школьний А.К., Остапчук А.И., Кравец В.И. // Моделирование на ЭВМ структурных дефектов в кристаллах. – Ленинград: ФТИ, 1988. – С. 159.
241. Фреик Д.М., Салий Я.П., Рувинский М.А., Горичок И.Я., Фреик А.Д., Добровольская А.М. // ФТП. – 1992. – Т. 26. – Вып. 12. – С. 2103-2106.
242. Фреик Д.М., Огородник Я.В., Межиловская Л.И., Купчак В.Н. // Кристаллография. – 1992. – Вып. 4. – Т. 37. – С. 1048-1058.
243. Фреик Д.М., Миколайчук А.Г., Огородник Я.В., Салий Я.П., Фреик А.Д. // ФТТ. – 1990. – Т. 32. – № 9. – С. 2742-2745.
244. Gover M.P., Stevenson P.A., Hujins R.A. // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V. 32. – P. 335-344.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
----------------	---

I. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ ОЛОВА І СВИНЦЮ

1.1. Система Sn-Te.....	5
1.2. Система Pb-S.....	9
1.3. Система Pb-Se.....	14
1.4. Система Pb-Te.....	17

II. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ СПОЛУК $A^{IV}B^{VI}$

2.1. Одержання полікристалічних зразків	27
2.2. Вирощування монокристалів із розплаву.....	28
2.3. Вирощування кристалів під контрольованим тиском пари.....	34
2.4. Вирощування тонких плівок $A^{IV}B^{VI}$ з парової фази методами гарячих стінок.....	38
2.5. Вплив технологічних факторів вирощування на властивості плівок.....	40
2.5.1 Плівки селеніду свинцю.....	40
2.5.2. Плівки телуриду свинцю.....	42
2.5.3. Плівки телуриду олова.....	44

V. III. ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У КРИСТАЛАХ $A^{IV}B^{VI}$

3.1. Вид і зарядовий стан атомних дефектів.....	46
3.2. Моделі енергетичних рівнів власних точкових дефектів.....	55
3.3. Власні дефекти типу преципітатів.....	57
3.4. Керування власними дефектами в монохалькогенідах свинцю.....	62
3.4.1. Ізотермічний відпал.....	63
3.4.2. Двотемпературний відпал.....	67

VI. КРИСТАЛОХІМІЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У СПОЛУКАХ $A^{IV}B^{VI}$

4.1. Рівновага власних атомних дефектів у монохалькогенідах свинцю.....	69
4.2. Визначення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів.....	73
4.3. Розрахунок поверхонь вільної енергії для сульфіду свинцю.....	90

VII. ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ $A^{IV}B^{VI}$ ПРИ ЇХ ВИРОЩУВАННІ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

- 5.1 Термодинамічний p-n-перехід та зарядовий стан власних точкових дефектів у тонких плівках халькогенідів свинцю.....99
- 5.2. Дефектоутворення у тонких плівках телуриду олова.....109
- 5.3. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами.....111
 - 5.3.1. Термодинамічний опис процесу виділення фаз.....111
 - 5.3.2. Врахування виділення фаз компонентів при розрахунку концентрації носіїв заряду.....116

VI. ДОМІШКОВІ ДЕФЕКТИ У ПЛІВКАХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ ПРИ ЛЕГУВАННІ У ПРОЦЕСІ ВИРОЩУВАННЯ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

- 6.1. Процеси дефектоутворення в плівках за участю кисню.....120
- 6.2. Зарядовий стан та розмір легуючого комплексу домішки індію.....124
- 6.3. Генераційно-рекомбінаційний механізм ізотермічного відпалу дефектів тонких плівок у вакуумі129

VII. МОДЕЛІ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ $A^{IV}B^{VI}$ ТА ЇХ ЕВОЛЮЦІЯ

- 7.1. Розподіл радіаційних дефектів по товщині тонких плівок.....134
 - 7.2. Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів у плівках халькогенідів свинцю.....137
 - 7.3. Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів у плівках телуриду олова.....141
 - 7.4. Відпал радіаційних дефектів у тонких плівках.....144
- ЛІТЕРАТУРА.....149**

**Дмитро Михайлович Фреїк,
Володимир Васильович Прокопів,
Мар'ян Олексійович Галушак,
Михайло Васильович Пиц,
Галина Дмитрівна Матеїк**

**Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у
сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.**

Літературний редактор
Набір та комп'ютерна верстка
Обкладинка

**Прокопів Ю.В.
Пиц М.В.
Куцій О.Л.**

Підписано до друку 29.12.1999 р. Формат 60×84/16.
Друк. аркушів 10,25. Наклад 300.

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025
тел. (03422) 96-4-26
(03422) 96-4-77