ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 758-761

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 758-761

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

В.П. Махній, М.Ф. Павлюк

Аналіз поведінки ізовалентних домішок у халькогенідах свинцю

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна

На основі аналізу впливу ізовалентних домішок на фізичні властивості халькогенідів свинцю обговорюються можливості практичного використання таких матеріалів у напівпровідниковій електроніці.

Ключові слова: ізовалентна домішка, халькогеніди свинцю.

Стаття поступила до редакції 15.04.2004; прийнята до друку 19.09.2004.

I. Вступ

IV-VI сполуки є перспективними матеріалами для створення різноманітних термоелектричних, гальваномагнітних та оптотоелектронних приладів ІЧ-діапазону спектра [1]. Разом з тим, сучасна електроніка вимагає не лише більш широкого впровадження тонкоплівкових технологій, але й розширення функціональних можливостей використовуваних матеріалів та приладів на їх основі. У першу чергу це стосується підвищення температурної та радіаційної стійкостей, фоточутливості та ефективності випромінювальної рекомбінації. Один з можливих і перспективних шляхів вирішення даних задач – легування напівпровідника ізовалентними домішками (ІВД), що викликають низку специфічних властивостей, яких неможливо досягти введенням інших домішок [2,3]. Оскільки на даний час відсутня послідовна теорія ІВД, то на перший план виступають експериментальні методи вивчення властивостей цих домішок у базових матеріалах електронної техніки. Звернемо увагу на відсутність таких досліджень для IV-VI сполук, що, власне, і визначає актуальність даної роботи.

II. Постановка задачі і методика розрахунків

Зауважимо, що перед проведенням експериментальних досліджень доречним є попередній якісний аналіз поведінки ІВД у конкретному матеріалі з метою коректного вибору домішки для досягнення необхідного ефекту. У даній роботі це зроблено для халькогенідів свинцю, які вже давно використовуються зокрема, у тонкоплівковому виконанні як детектори випромінювання ІЧ-діапазону [4].

Зробимо кілька попередніх зауважень щодо створення ізоелектронної ситуації у халькогенідах свинцю. Для цього необхідно, щоб домішка IV або VI групи займала місце відповідного атома свинцю або халькогену. Відомо [5], що тверді розчини заміщення підпорядковуються правилу Хагга, тобто

$$0,85 > r_Д / r_М > 1,15, \qquad (1)$$

де $r_Д$ і $r_М$ – радіуси атомів домішки і матриці відповідно. Оскільки для халькогенідів свинцю характерний змішаний зв'язок з переважаючою часткою ковалентного [5], то для оцінок слід користуватися ковалентними радіусами, величини яких подано в табл. 1.

На даний час достеменно відомо, що ІВД приводить до додаткової генерації власних точкових дефектів (ВТД). Склад ансамблю останніх визначається співвідношенням ефективних зарядів базового матеріалу Q^*_{AB} та утвореної внаслідок легування ізовалентною домішкою *C* нової сполуки $Q^*_{AC(CB)}$. Величину ж заряду будь-якої бінарної сполуки легко знайти з виразу (6).

$$Q^*_{AB} = C_0 I_{AB} = C_0\left[1-\exp\left(-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}\right)\right], \qquad (2)$$

де ступінь іонності I_{AB} матеріалу визначається різницею електронегативностей X_A-X_B його елементів. C_0 – число найближчих сусідів, тобто кількість атомів у першій координаційній сфері. Склад ансамблю ВТД зазвичай характеризують параметром β^* [6].

$$\beta^* = 1 - Q^*_{CB(AB)} / Q^*_{AB}, \qquad (3)$$

знак якого визначає тип генерованих дефектів. Якщо $\beta^* > 0$, то домінуючим процесом є утворення вакансій у катіонній підгратці V_A та міжвузловин них атомів халькогену (металоїду) B_i. При зворотній

Таблиця 1

Значення ковалентних радіусів та електронегативностей низки елементів IV та VI груп таблиці Менделєєва

параметр		елемент												
		IV група						VIгрупа						
		C	Si	Ge	Sn	Pb	Ti	O	S	Se	Te	Cr	Mo	W
r, $\overset{0}{A}$		0,77	1,17	1,22	1,40	1,46	1,44	0,66	1,04	1,16	1,37	1,25	1,40	1,40
$\frac{r_Д}{r_M}$	PbS	0,53	0,8	0,84	0,96	1	0,99	0,64	1	1,1	1,22	1,2	1,34	1,34
	PbSe	-‖-	-‖-	-‖-	-‖-	1	-‖-	0,57	0,9	1	1,1	1,08	1,2	1,2
	PbTe	-‖-	-‖-	-‖-	-‖-	1	-‖-	0,48	0,76	0,84	1	0,9	1,01	1,02
X		2,6	1,9	2,0	1,9	1,6	1,1	3,5	2,6	2,4	2,1	1,6	1,6	1,6

нерівності $\beta^* > 0$ відбувається генерація вакансій у аніонній підгратці V_B та міжвузловинних атомів металу A_i. Зауважимо, що реальна ситуація має також враховувати заповнення відповідних вакансій атомом ІВД, що повинно впливати на ансамбль ВТД та очікуваний тип провідності матеріалу. Зауважимо, що самі ізовалентні домішки є надзвичайно глибокими рівнями, енергія іонізації яких близька до E_g [2]. У зв'язку з цим, їх роль у формуванні електропровідності напівпровідника повинна бути значно меншою порівняно з власними точковими дефектами. Разом з тим, ІВД можуть ефективно зв'язувати електрони або дірки, що проявляється у вигляді екситонних смуг в оптичних спектрах. Тип самих дефектів визначається співвідношенням між електронегативностями ізовалентної домішки X_C та атома $X_{A(B)}$, який вона заміщує. Згідно критерію Хопфілда [2] для прояву донорного характеру необхідно, щоб виконувалася нерівність $X_C<X_{A(B)}$, а акцепторного – навпаки, $X_C>X_{A(B)}$.

III. Аналіз результатів

Описана вище методика з врахуванням даних табл. 1 дає змогу розрахувати параметр β^* і на підставі цього зробити конкретні висновки щодо можливих ансамблів ВТД та деяких електрофізичних параметрів сполук PbS,PbSe та PbTe з відповідною ізовалентною домішкою. Результати розрахунків зведено у табл. 2.

Нагадаємо, що вакансії металу V_{Pb} та міжвузловинні атоми халькогену (S_i, Se_i та Te_i) є акцепторами, а міжвузловинний свинець Pb_i та вакансії аніонної підгратки (V_S, V_{Se} та V_{Te}) – донорами. Дані табл. 1 свідчать про те, що для халькогенідів свинцю існує достатнє число ізовалентних домішок, які задовільняють емпіричному правилу Хагга [1]. При цьому змінюється також ансамбль ВТД (табл. 2), конкретний склад якого визначається реальною ситуацією – типи ІВД та сполуки, методи і умови легування матеріалу, наявність інших домішкових дефектів тощо. Незважаючи на це, зі всієї номенклатури ізовалентних домішок у халькогенідах свинцю все ж таки можна виділити низку найбільш важливих рис їх поведінки.

Бездомішкові тверді розчини $Pb_{1-x}Sn_xY$ (де Y = S, Se, Te) з малим $x < 0,1$ вмістом олова повинні мати електронну провідність, оскільки згідно даних табл. 2, Sn генерує ВТД донорного типу. Разом з тим, такому матеріалу, на відміну від легованого іновалентними донорами, будуть притаманні додаткові специфічні властивості (зокрема підвищені температурна та радіаційна стійкості), які пов'язані саме з ІВД [3,6]. Низький (< 0,1 мольн. проц.) вміст металоїду у сполуці із іншим типом халькогену (S, Se або Te) призводить до генерації ВТД донорного або акцепторного типу, що визначається із співвідношення їх електронегативностей, табл. 2. Зрозуміло, що при цьому також зберігаються всі позитивні риси ізовалентної домішки.

Кисень у всіх халькогенідах свинцю викликає генерацію донорних ВТД, що не узгоджуються із загальноприйнятою думкою про його акцепторні властивості IV-VI сполуках [1]. Суперечність може бути усунена використанням наступних міркувань. По-перше, на даний час відсутня достовірна інформація про позицію атомів кисню у кристалічній гратці IV-VI сполук. Оскільки, згідно даних табл. 1, для кисню відношення $r_Д/r_M \approx 0,48 \div 0,54$, то він швидше за все входить в гратку за схемою проникнення, а не заміщення. Знаходячись у міжвузловинах і маючи величину X_C більшу від електронегативностей S, Se і Te кисень повинен бути акцептором, що і спостерігається на досліді. У даному випадку, згідно визначення ІВД він не може створити ізоелектронну ситуацію і у даному сенсі не є корисним. Разом з тим можливі випадки порушення правила Хагга і кисень може входити в аніонну підгратку як ізовалентна домішка. Перша ситуація вимагає наявність вакансій халькогену у відповідній сполуці, які кисень буде "заповнювати" завдяки малому радіусу. Другий варіант – легування ІВД у процесі вирощування плівкового або об'ємного матеріалу. Найбільш показовими у цьому відношенні є кристали ZnSe<Te>, які вже давно використовують як ефективні сцинтилятори [7]. Відхилення від правила Хагга у даному випадку, призводить до того, що Te спричиняє локальну деформацію кристалічної гратки, наслідком якої є не тільки зміна ансамблю ВТД, але й значне підвищення ефективності люмінесценції та радіаційної стійкості матеріалу.

Таблиця 2

Основні параметри ІВД у халькогенідах свинцю

параметри		знак β^*			Можливий ансамбль ВТД			Характер ІВД		
елемент \ сполука		PbS	PbSe	PbTe	PbS	PbSe	PbTe	PbS	PbSe	PbTe
IV група	C	–	–	–	Pb_i,V_S	Pb_i,V_{Se}	Pb_i,V_{Te}	A	A	A
	Si	–	–	–	-||-	-||-	-||-	A	A	A
	Ge	–	–	–	-||-	-||-	-||-	A	A	A
	Sn	–	–	–	-||-	-||-	-||-	A	A	A
	Pb									
	Ti	+	+	+	V_{Pb},S_i	V_{Pb},Se_i	V_{Pb},Te_i	D	D	D
VI група	O	–	–	–	Pb_i,V_S	Pb_i,V_{Se}	Pb_i,V_{Te}	A	A	A
	S		–	–		-||-	-||-		A	A
	Se	+		–	V_{Pb},S_i		-||-	D		A
	Te	+	+		V_{Pb},S_i	V_{Pb},Se_i		D	D	
	Cr	+	+	+	V_{Pb},S_i	V_{Pb},Se_i	V_{Pb},Te_i	D	D	D
	Mo	+	+	+	-||-	-||-	-||-	D	D	D
	W	+	+	+	-||-	-||-	-||-	D	D	D

Елементи з незаповненою d-оболонкою (Ti, Cr, Mo і W), які відносяться до магнітних домішок, у всіх халькогенідах свинцю генерують ВТД акцепторного типу. Враховуючи їх позитивні риси у разі створення ізоелектронної ситуації, матеріали з такими домішками можуть бути перспективними для виготовлення оптоелектронних елементів ІЧ-діапазону спектра чутливих до магнітного поля.

На завершення відзначимо ще одну властивість ізовалентного легування яка полягає в ефекті “очищення” напівпровідника від фонових домішок. Це призводить до того, що у матеріалах з ІВД у спектрах люмінесценції домінують смуги крайового випромінювання. У деяких випадках вони мають екситонну природу і спостерігаються навіть при температурах значно вищих від кімнатних [8]. Зазначене складає гарні передумови використання халькогенідів свинцю легованих певними ІВД, для створення лазерів ІЧ-діапазону, яким притаманні високі температурна і радіаційна стійкість.

IV. Висновки

Таким чином, проведений аналіз поведінки широкого класу ізовалентних домішок у халькогенідах свинцю свідчить про можливості синтезу матеріалів з новими специфічними властивостями, що можуть знайти використання у різних областях науки і техніки. Разом з тим, необхідно розуміти, що остаточні відповіді на ці задачі дадуть лише експериментальні дослідження, які не тільки можуть внести корективи у проведений аналіз, але й відкрити нові аспекти в актуальній проблемі ізовалентних домішок.

Махній В.П. – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри радіофізики і електроніки;
Павлюк М.Ф. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

[1] Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровський. *Узкозонные полупроводники: Получение и физические свойства*. Наук. думка, Киев 256 с. (1984).
[2] В.К. Баженов, В.И. Фистуль. Изоэлектронные примеси в полупроводниках. Состояние проблемы // *ФТП*, **18**(8), сс. 1345-1362 (1984).
[3] V.P. Makhniy, V.Ye. Baranyuk, N.V. Demich at. al. Isovalent substitution: a perspective method of producing heterojunction optoelectronical devieces // *SPIE*, **4425**, pp. 272-277 (2000).
[4] Е. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*. Мир, М. 431 с. (1976).
[5] В.И. Фистуль. *Физика и химия твердого тела*. Металлургия, М. Т. 1, 480 с. (1995).

[6] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий. *Термодинамика изовалентного легирования полупроводниковых соединений A^2B^6*. ВНИИ Монокристаллов, Харьков 52 с. (1990).
[7] В.Д. Рыжиков. *Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^6*. НИИТЭХИМ, М. 135 с. (1989).
[8] П.П. Махній, М.М. Сльотов. Особливості люмінесценції шарів ізовалентного заміщення широкозонних II-VI сполук // *Тези доп. Української наук. конф. з фізики напівпровідників*. Чернівці-Вижниця, Україна. 20-24 вересня 2004 р. Т. 1, с. 197 (2004).

V.P. Makhniy, M.F. Pavlyuk

Analyses of Isovalence Impurity Behavior on Lead Chalkogenides

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

It is discuss the possibilities of the practical use of lead chalcogenides on semiconductor electronics on the basis of analysis of influencing of isovalence impurities on their physical properties.