ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 617-628

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 617-628

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, О.В. Ткачик, Б.С. Дзундза

Кристалохімія точкових дефектів і технологічні аспекти кристалів і плівок сполук $A^{IV}B^{VI}$(огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Наведено огляд робіт з питань кристалохімічного аналізу домінуючих точкових дефектів у кристалах і плівках халькогенідів свинцю. Особлива увага звернена на технологичні аспекти інженерії формування і взаємодії точкових дефектів, що визначають тип провідності і концентрацію носіїв заряду матеріалів.

Ключові слова: точкові дефекти, кристали, тонкі плівки, кристалохімія, технологія, халькогеніди свинцю.

Стаття поступила до редакції 15.02.2006; прийнята до друку 21.06.2006

Зміст

I. Вступ
II. Фазові діаграми рівноваги і технології
III. Кристалохімія точкових дефектів
IV. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів у кристалах
V. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів у плівках
VI. Фізико-хімічні властивості легованих кристалів і плівок
VII. Кристалохімія дефектів у легованих кристалах і плівках
VIII. Інші задачі аналізу процесів дефектоутворення
IX. Висновки
X. Література

I. Вступ

Сполуки групи $A^{IV}B^{VI}$ - важливі напівпровідники для виготовлення лазерів і приймачів випромінювання довгохвильової області інфрачервоного спектру (4-14 мкм) [1-4]. Для них характерна принципово велика чутливість, швидкодія відносно приймачів з домішковою провідністю, значна радіаційна стійкість, спектральна однорідність і низькі рівні шумів; можливість зміни їх спектральних характеристик через зміну складу, температури, тиску за рахунок залежності ширини забороненої зони Eg від цих параметрів, працюють при 77К [3,4]. Крім того вони є ефективними при конструюванні пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що працюють від 300 К до 800-900 К [5]. Так, зокрема потужність термогенераторів на цих матеріалах складає десятки і сотні кіловат, коефіцієнт корисної дії ~10-15%, що є близьким до теоретичного.

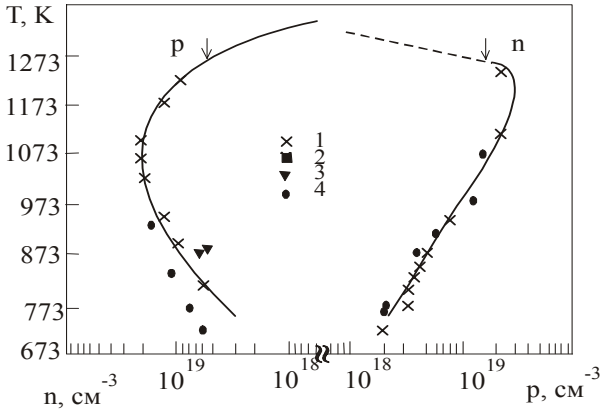


Рис. 1. T-x-проекція фазової діаграми рівноваги системи Pb-Se для області існування сполуки PbSe [2]

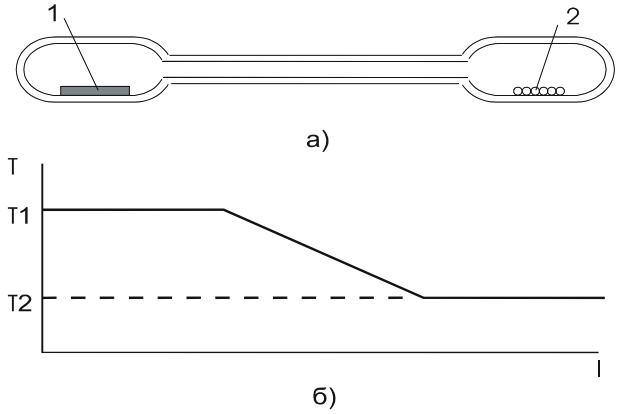


Рис. 2. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 – кристали PbSe; 2 – компоненти Se (Pb) [8].

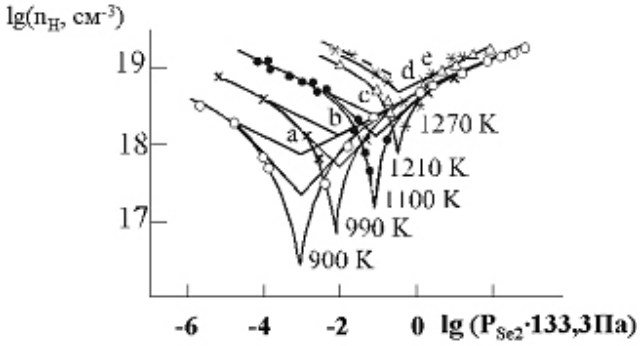


Рис. 3 Ізотерми залежності концентрації носіїв струму в PbSe від парціального тиску пари селену [2].

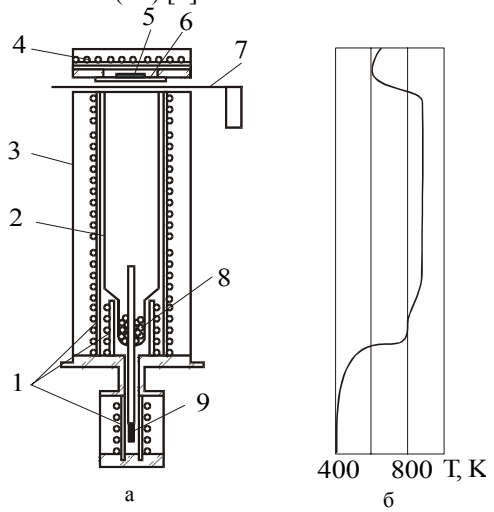


Рис. 4. Конструкція (а) і температурний профіль (б) випаровуючої комірки для одержання плівок $A^{IV}B^{VI}$ методом гарячої стінки [12]:
1– нагрівники стінок камери, основного і додаткового джерела; 2 – кварцова камера;
3 – радіаційний екран; 4 – нагрівник підкладки;
5 – підкладка; 6 – маска; 7 – механічна заслінка; 8 – джерело основного матеріалу; 9 – легуюче джерело.

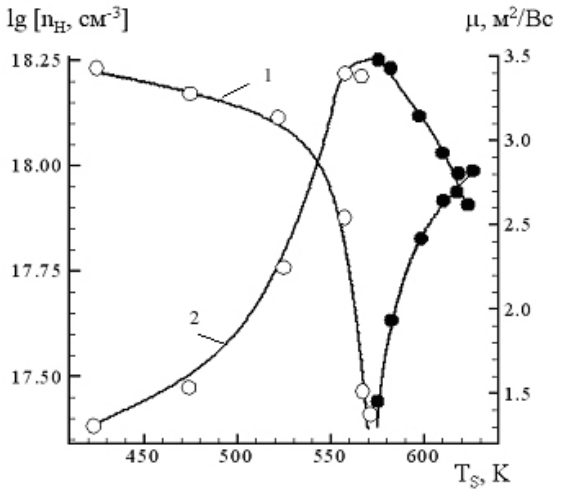


Рис. 5. Залежність концентрації (n_H - 1) і рухливості (μ - 2) носіїв струму в плівках PbSe від температури підкладки T_S (•· – p-тип, ○ – n-тип; T_e = 823 K, T_W = 863 K) [12].

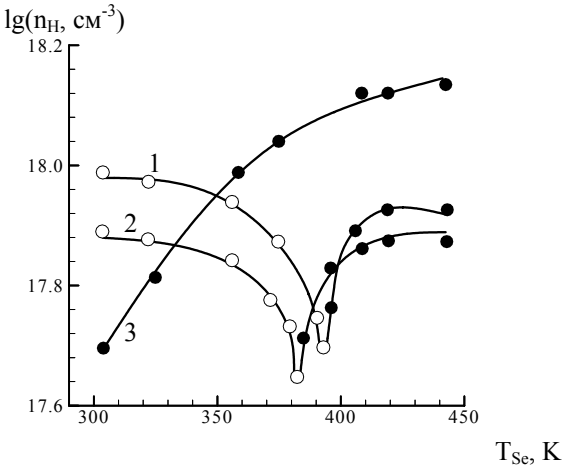


Рис. 6. Залежність концентрації n_H носіїв струму в плівках PbSe від температури додаткового джерела селену T_{Se} (• – p-тип, ○ – n-тип; T_S, K: 1 - 523, 2 - 543, 3 - 578; T_e = 823 K, T_W = 863 K) [12].

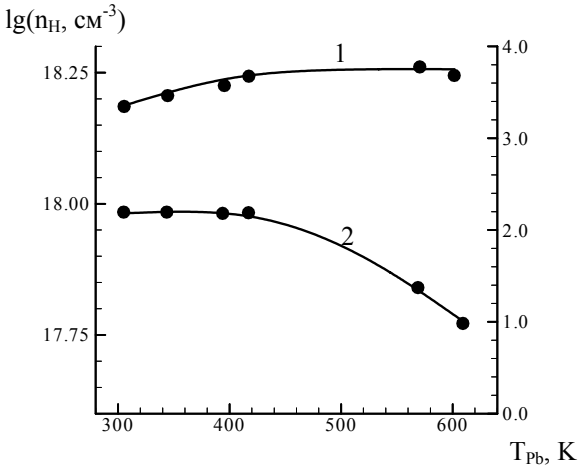


Рис. 7. Залежність концентрації (n_H - 1) і рухливості(μ - 2) носіїв струму в плівках n-PbSe від температури додаткового джерела свинцю T_{Pb} (T_S = 593 K, T_e = 823 K, T_W = 863 K) [12].

Важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур є точкові дефекти напівпровідникового матеріалу. Серед багатьох відомих методів, які описують дефектну підсистему напівпровідника слід виділити термодинамічний метод квазіхімічних реакцій, який був запропонований в роботах Ф. Креггера [6] і розвинуті дальше О.В. Новосьоловою, В.П. Зломанова [7], а також нами [8].

II. Фазові діаграми рівноваги і технології

Основою наукового аналізу рівноважного стану дефектної підсистеми напівпровідникової сполуки є фазові діаграми рівноваги. Халькогеніди свинцю PbS, PbSe, PbTe відносяться до сполук нестехіометричного складу. Область існування стабільної гомогенної фази достатньо вузька і складає біля 0,01 ат. % [2,7,8]. Вона двостороння, і їй відповідає великий діапазон зміни концентрацій носіїв заряду. Так, для селеніду свинцю, вона змінюється від 2,3 10^{19} $см^{-3}$ при надлишку металу до 2.10^{19} $см^{-3}$ при надлишку селену(рис. 1) [8].

Для управління власними точковими дефектами, тобто ступенем відхилення від стехіометрії і, таким чином, типом провідності і концентрацію носіїв, використовують метод двотемпературного відпалу у парах компонентів при заданих температурі і парціальному тиску пари компонентів (рис. 2,3). Відмітимо, що цей процес достатньо тривалий і може складати декілька десятків діб.

Дещо інша ситуація у тонкоплівковій технології. Через незначну дисоціацію сполук (~ 10%) і порівнянно низькі температури випаровування ефективним виявився квазірівноважний метод вирощування плівок із парової фози – так званий метод гарячої стінки (рис. 4) [9-12]. Використовуючи основне джерело із сполукою (PbSe) і додаткове з компонентами (Pb, Se) або легуючими домішками (Ga, In, Ta), а також змінюючи температуру осадження T_s випаровування T_e і стінки камери T_w можна управляти типом провідності, концентрацією носіїв (рис. 5,6). Вибираючи тип підкладок - аморфні або монокристалічні - змінювати окрім цього і ступінь структурної досконалості. Метод гарячої стінки забезпечує багато технологічних вимог мікроелектроніки при незначній тривалості (декілька годин) осадження плівок.

III. Кристалохімія точкових дефектів

Кристалохімічний підхід опису технологічних залежностей концентрації носіїв заряду (рис. 3,5-7) вимагає знання типу дефектів і їх зарядового стану. Основними видами точкових дефектів у структурі типу NaCl, в якій кристалізуються халькогеніди свинцю, є вакансії в катіонних і аніонних підгратках, міжвузлові атоми в тетраедричних порожнинах, які не зайняті власними іонами, а також їх комплексами (рис. 8). Головним питанням при цьому є їх зарядовий стан. Який визначають різними методиками фізичних досліджень: фотолюмінисценсия, рентгенолюмі-нісценсія, ЕПР, ЯМР та інші.

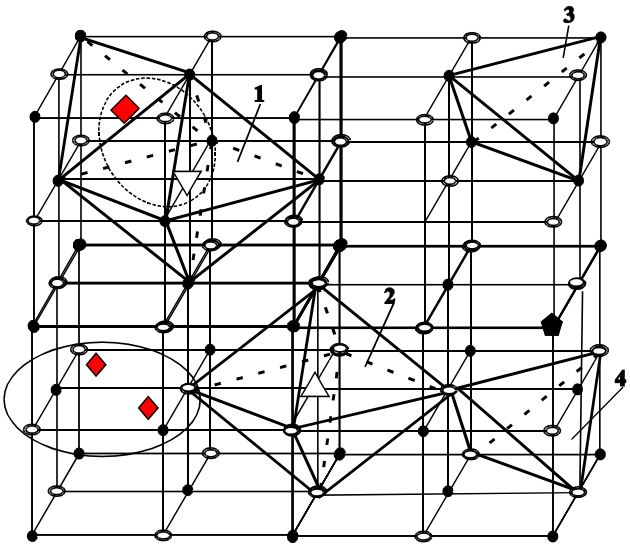


Рис. 8. Модель дефектів у кристалічній гратці селеніду свинцю:● – атом свинцю, ○ – атом селену, 1,2 – октаедричні порожнини в оточенні свинцю (селену), 3,4 – тетраедричні порожнини в оточенні свинцю (селену), ▲ – вакансія свинцю, ▼ – вакансія селена, ♦ – вкорінений елемент III групи (Ai), ⬟ – елемент третьої групи на місці свинцю, ■ – комплекс, ⬯ – окрема фаза A_2Se_3 [13].

IV. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів у кристалах

Знаючи тип дефектів і їх зарядові стани термодинамічну рівновагу кристалічної гратки при двотемпературному відпалі можна описати наступною системою квазіхімічних рівнянь [14-16].

$$PbX^S = Pb^V + \tfrac{1}{2}X_2^V,\ K_{PbX} = P_{Pb}P_{X_2}^{1/2}; \quad (1)$$

$$Pb^V = Pb_i^+ + e^-,\ K'_{Pb,V} = [Pb_i^+]nP_{Pb}^{-1}; \quad (2)$$

$$\tfrac{1}{2}X_2^V = V_{Pb}^- + X_X^0 + h^+,\ K'_{X_2,V} = [V_{Pb}^-]pP_{X_2}^{-1/2}; \quad (3)$$

$$Pb^V = Pb_i^{2+} + 2e^-,\ K''_{Pb,V} = [Pb_i^{2+}]n^2P_{Pb}^{-1}; \quad (4)$$

$$\tfrac{1}{2}X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+,\ K''_{X_2,V} = [V_{Pb}^{2-}]p^2P_{X_2}^{-1/2}. \quad (5)$$

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

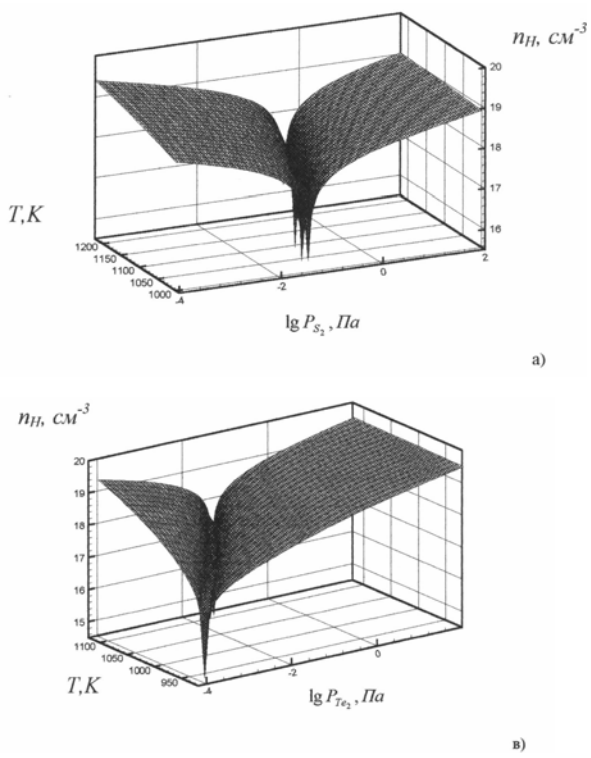
$$Pb_{Pb} = V_{Pb}^- + Pb_i^+,\ K'_F = [V_{Pb}^-][Pb_i^+]; \quad (7)$$

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

$$Pb_{Pb} = V_{Pb}^- + Pb_i^+ + e^-,\ K_F^{(e)} = [V_{Pb}^-][Pb_i^{2+}]n; \quad (9)$$

$$Pb_{Pb} = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^+ + h^+,\ K_F^{(h)} = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^+]p. \quad (10)$$

Тут реакція (1) описує розкладання сполуки в твердій фазі при температурі вірпалу T; реакції (2)-(5) – перехід металу і халькогена із газоподібної фази в тверду з утворенням у ній відповідних іонізованих дефектів; реакція (6) – власну провідність; реакції (7)-(10) – утворення пар Френкеля.



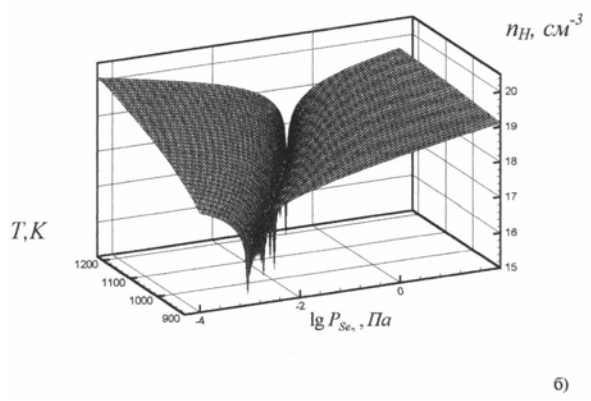


Рис. 9. P-T-n(n_H)-фазові діаграми рівноваги кристалів PbS (а), PbSe (б), PbTe (в) [13].

Система цих рівнянь разом з рівняннями повної електронейтральності (11) дають можливість знайти залежність концентрації дефектів і холлівську концентрацію n_H носіїв від температури відпалу і парціального тиску пари компонентів P_{Pb}, P_{X_2} (X-S, Se, Te) відповідно:

$$p + \left[Pb_i^+\right] + 2\left[Pb_i^{2+}\right] = n + \left[V_{Pb}^-\right] + 2\left[V_{Pb}^{2-}\right] \quad (11)$$

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0 \quad (12)$$

$$A = 2K''_{X_2,V}K'_F\left(K_{PbX}K'_{Pb,V}K'_{X_2,V}K_i\right)^{-1}P_{X_2}^{1/2}$$

$$B = 1 + K'_F\left(K_{PbX}K'_{Pb,V}\right)^{-1}P_{X_2}^{1/2}$$

$$C = K_i + K_{PbX}K'_{Pb,V}P_{X_2}^{-1/2}$$

$$D = 2K_{PbX}K''_{Pb,V}P_{X_2}^{-1/2}$$

$$\left[Pb_i^+\right] = K_{PbX}K'_{Pb,V}n^{-1}P_{X_2}^{-1/2} \quad (13)$$

$$\left[Pb_i^{2+}\right] = K_{PbX}K''_{Pb,V}n^{-2}P_{X_2}^{-1/2} \quad (14)$$

$$\left[V_{Pb}^-\right] = K'_F n\left(K_{PbX}K'_{Pb,V}\right)^{-1}P_{X_2}^{-1/2} \quad (15)$$

$$\left[V_{Pb}^{2-}\right] = K''_{X_2,V}K'_F n^2\left(K_{PbX}K'_{Pb,V}K'_{X_2,V}K_i\right)^{-1}P_{X_2}^{-1/2}, \quad (16)$$

$$n_H = n - p \quad (17)$$

На основі (11) – (17) отримано просторові P-T-n_H - діаграми (рис. 9), що визначають технологічні умови відпалу,які забезпечують отримання кристалів з наперед заданими властивостями: тип провідності, концентрація носіїв.

V. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів у плівках

Дещо інша ситуація в термодинамічній рівновазі дефектів кристалічної гратки при осадженні плівок. Тут ступінь розкладання сполуки на компоненти визначає температура основного джерела (T_e), а рівновагу в твердій фазі (конденсаті) температура осадження (T_s). Парціальний тиск пари компонентів задається температурою додаткового джерела. Маючи це на увазі, система квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів буде наступна [17-20]:

$$\tfrac{1}{2}X_2^V \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+, \quad K''_{X_2,V}(T_s) = [V_{Pb}^{2-}]\cdot p^2\cdot P_{X_2}^{-1/2}. \quad (18)$$

$$PbX^S \leftrightarrow Pb^V + \tfrac{1}{2}X_2^V, \quad K_{PbX}(T_e) = P_{Pb}\cdot P_{X_2}^{1/2}; \quad (19)$$

$$Pb^V \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-, \quad K'_{Pb,V}(T_s) = [Pb_i^+]\cdot n\cdot P_{Pb}^{-1}; \quad (20)$$

$$\tfrac{1}{2}X_2^V \leftrightarrow V_{Pb}^- + X_X^0 + h^+, \quad K'_{X_2,V}(T_s) = [V_{Pb}^-]\cdot p\cdot P_{X_2}^{-1/2}; \quad (21)$$

$$Pb^V \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^-, \quad K''_{Pb,V}(T_s) = [Pb_i^{2+}]\cdot n^2\cdot P_{Pb}^{-1}; \quad (22)$$

$$"0" = e^- + h^+, \quad K_i = n\cdot p; \quad (23)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + Pb_i^+, \quad K'_F(T_s) = [V_{Pb}^-][Pb_i^+]; \quad (24)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, \quad K''_F(T_s) = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]; \quad (25)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-, \quad K_a(T_s) = [Pb_i^+]n/[Pb_i^0]; \quad (26)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^- + h^+, \quad K_b(T_s) = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}^0]; \quad (27)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^-, \quad K'_a(T_s) = [Pb_i^{2+}]n^2/[Pb_i^0]; \quad (28)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + 2h^+, \quad K'_b(T_s) = [V_{Pb}^{2-}]p^2/[V_{Pb}^0]. \quad (29)$$

$$p + [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}]. \quad (30)$$

$$[Pb_i^+] = K_{PbX}K'_{Pb,V}n^{-1}P_{X_2}^{-1/2}; \quad (31)$$

$$[V_{Pb}^{-}] = K_F^{'} \cdot n \cdot P_{X_2}^{1/2}(K_{PbX}K_{Pb,V}^{'})^{-1}; \quad (32)$$

$$[Pb_i^0] = K_{PbX}K_{Pb,V}^{'}K_a^{-1}P_{X_2}^{-1/2}; \quad (33)$$

$$[Pb_i^{2+}] = K_{PbX}K_{Pb,V}^{''}n^{-2}P_{X_2}^{-1/2}; \quad (34)$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = K_{X_2,V}^{''}K_F^{'} \cdot n^2 \cdot P_{X_2}^{1/2}(K_{PbX}K_{Pb,V}^{'}K_{X_2,V}^{'}K_i)^{-1}; \quad (35)$$

$$[V_{Pb}^{0}] = K_F^{'}K_iP_{X_2}^{1/2}(K_{PbX}K_{Pb,V}^{'}K_b)^{-1}. \quad (36)$$

Відмітимо, що за умови p=n можна знайти і значення парціального тиску пари халькогена $P_{Se_2}^{*}$ чи температуру осадження T_{n-p}^{*}, що визначають реалізацію термодинамічного p-n переходу:

$$P_{Se_2}^{*} = \frac{K_{PbSe}K_{Pb,V}^{'}K_i^{-1/2} + 2K_{PbSe}K_{Pb,V}^{''}K_i^{-1}}{K_F^{'}K_i^{1/2}(K_{PbSe}K_{Pb,v}^{'})^{-1} + 2K_{Se_2,V}^{''}K_F^{'}(K_{PbSe}K_{Pb,V}^{'}K_{Se_2,V}^{'})^{-1}}. \quad (37)$$

Залежності різних типів дефектів для плівок PbSe від парціального тиску пари халькогена і температури осадження представлена на рис. 10, 11.

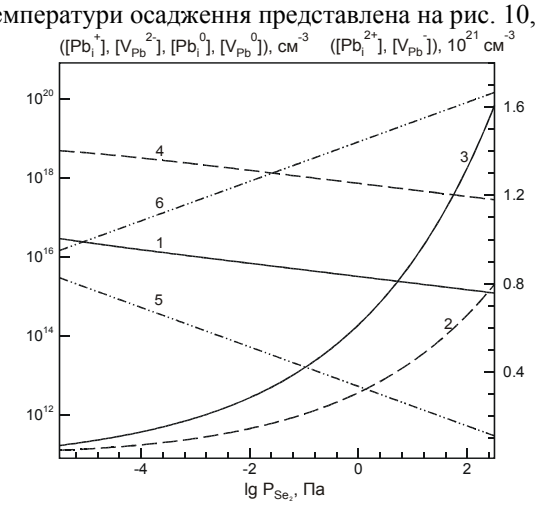


Рис. 10. Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену. Температура випаровування $T_e = 800$ K, температура осадження $T_s = 653$ K. Суцільні лінії відповідають однозарядним дефектам $[Pb_i^{+}]$ (1) та $[V_{Pb}^{-}]$ (3), пунктирні лінії – двозарядним дефектам $[Pb_i^{2+}]$ (2) та $[V_{Pb}^{2-}]$ (4), штрих-пунктирні – нейтральним дефектам $[Pb_i^{0}]$ (5), $[V_{Pb}^{0}]$ (6) [18].

Характерною рисою плівок PbSe є достатньо велика концентрація однозарядних вакансій $[V_{Pb}^{-}]$ і двозарядних міжвузловинних атомів $[Pb_i^{2+}]$ свинцю, які на декілька порядків перевищують концентрації дефектів інших зарядових станів (Pb_i^0, Pb_i^+, V_{Pb}^0, V_{Pb}^{2-}) (рис. 10). Найнижчою є концентрація нейтральних міжвузлових атомів свинцю Pb_i^0, а концентрація нейтральних вакансій V_{Pb}^0 є сумірною з концентрацією двозарядних вакансій V_{Pb}^{2-}.

Переважання в PbSe концентрації однозарядних вакансій V_{Pb}^{-} над двозарядними V_{Pb}^{2-} є наслідком меншої ентальпії ΔH утворення V_{Pb}^{-} порівняно з V_{Pb}^{2-}. Розраховані залежності концентрацій рівноважних дефектів від температури підкладки T_s показано на рис. 11. Видно, що із збільшенням температури T_s концентрація нейтральних вакансій V_{Pb}^0 зростає (рис. 11 – крива 6), а концентрації інших дефектів спадають.

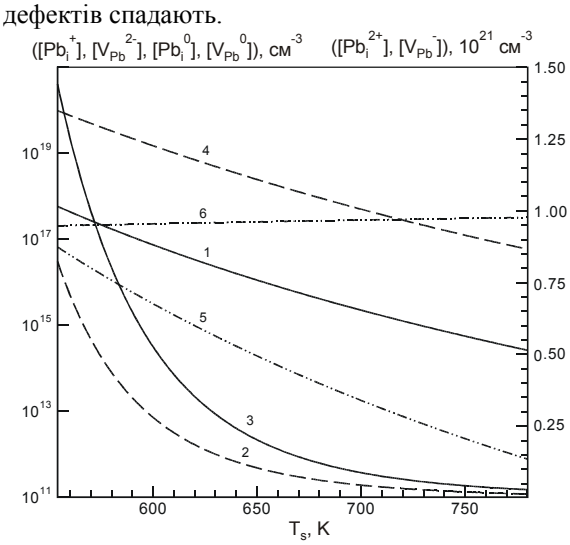


Рис. 11. Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від температури осадження T_s. $T_e = 800$K, $P_{Se_2} = 10^{-3}$ Па. Суцільні лінії відповідають однозарядним дефектам $[Pb_i^{+}]$ (1) та $[V_{Pb}^{-}]$ (3), пунктирні лінії – двозарядним дефектам $[Pb_i^{2+}]$ (2) та $[V_{Pb}^{2-}]$ (4), штрих-пунктирні – нейтральним дефектам $[Pb_i^{0}]$ (2.5), $[V_{Pb}^{0}]$ (6) [18].

VI. Фізико-хімічні властивості легованих кристалів і плівок

Особливий влив на спектр дефектної підсистеми мають легуючі домішки, серед яких найцікавішими є елементи третьої підгрупи Ga, In, Te із конфігурацією валентних електронів s^2p^1 (табл. 1). Іонні радіуси цих елементів менші або рівні у порівнянні іонними радіусами свинцю, що дає їм можливість як заміщати

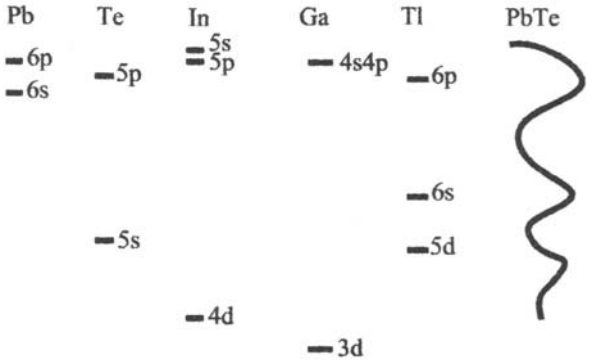


Рис. 12. Енергетичні спектри валентних електронів Pb, Te, Ga, In, Tl і PbTe [21].

Таблиця

Конфігурація валентних електронів і радіуси атомів Pb, Te, Ga, In, Tl

елементи / r, Å	Pb	Te	Ga	In	Tl
	$4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$	$4d^{10}5s^2 5p^4$	$3d^{10}4s^2 4p^1$	$4d^{10}5s^2 5p^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$
Атомні	1,81	1,42	1,30	2	2,08
Ковалентні	1,47	1,36	1,26	1,44	1,48
Іонні	1,26 (2+)	2,11 (2-)	0,62 (3+)	1,30(1+), 1,27(2+), 0,92(3+)	1,36(1+), 1,05(3+)
Октаедричні	1,62	1,64	1,16	1,27	1,64
Тетраедричні	1,46	1,34	-	-	1,55

атоми металу в катіонній підгратці, так і розміщуватися у незайнятих порожнинах тетраедрів оточення халькогену (рис. 8). Це, особливо, характерно для атомів галію (табл. 1).

Відмітимо, що згідно енергетичного спектру валентних електронів галій і індій характерні донори, а талій – акцептор (рис. 12). Це підтверджується залежностями комплексу фізико-хімічних властивостей від складу для легованих кристалів PbTe:Ga(In,Tl) (рис. 13, 14, 15).

При осадженні легованих плівок, електричними параметрами окрім цього можна управляти і іншими технологічними факторами: температура додаткового джерела з компонентами; температура осадження T_s, яка визначає коефіцієнти прилипання атомів окремих компонентів і атомів домішки (рис. 16).

VII. Кристалохімія дефектів у легованих кристалах і плівках

Для аналізу впливу домішки на можливі варіанти зміни концентрації носіїв заряду у легованому напівпровіднику корисним може бути запропонований нами кристалоквазіхімічний підхід. В основі цього методу покладено використання антиструктури основної матриці на яку накладається відповідний кластер [22]. Кристалоквазіхімічні формули як для нестихіометричної сполуки, так і легованої виразно описують дефектну підсистему [23-25]:

антиструктура PbTe – $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}$;

надстехіометрія телуру

$$\text{p-PbTe: } V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet} + Te^0 \rightarrow V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{\bullet\bullet};$$

$$(1-\alpha)Pb_{Pb}^{x}Te_{Te}^{x} + \alpha(V_{Pb}^{//}Te_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow (Pb_{1-\alpha}^{x}V_{\alpha}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{x} + 2\alpha h^{\bullet} \quad (38)$$

надстехіометрія свинцю

$$\text{p-PbTe: } V_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet} + Pb^{o} \rightarrow Pb_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet};$$

$$(1-\beta)Pb_{Pb}^{x}Te_{Te}^{x} + \beta\left(Pb_{Pb}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}\right) \rightarrow Pb_{Pb}^{x}\left(Te_{(1-\beta)}^{x}V_{\beta}^{\bullet\bullet}\right)_{Te} + 2\beta e^{/} \quad (39)$$

Для легованих кристалів p-PbTe:Ga і реалізації механізму заміщення матимемо

$$(1-x)\{[Pb_{1-\alpha}^{E}V_{\alpha}^{//}]_{Pb}Te_{Te}^{x} + 2\alpha h^{\bullet}\} + x\{Ga_{z}^{/}Ga_{1-z}^{\bullet}V_{Te}^{E}\} \rightarrow$$
$$\rightarrow [Pb_{(1-\alpha)(1-x)}^{x}V_{\alpha(1-x)}^{//}Ga_{zx}^{/}Ga_{(1-z)x}^{\bullet}]_{Pb}[Te_{1-x}^{x}V_{x}^{\bullet\bullet}]_{Te} +$$
$$+2\alpha(1-x)h^{\bullet} + 2xe^{/}. \quad (40)$$

Для вкорінення домішки p-PbTe-Ga відповідно

$$(1-E)[(Pb_{1-\alpha}^{x}V_{\alpha}^{//})_{Pb}Te_{Te}^{x} + 2\alpha h^{\bullet}] + x[V_{(1-z)Pb}^{//}Ga_{zPb}^{/}V_{Te}^{x}(Ga_{1-z}^{\bullet\bullet\bullet})_{i}] \rightarrow$$
$$\rightarrow [Pb_{(1-\alpha)(1-x)}^{x}V_{\alpha(1-x)+(1-z)x}^{//}Ga_{zx}^{/}]_{Pb}[Te_{1-x}^{x}V_{x}^{\bullet\bullet}]_{Te}(Ga_{(1-z)x}^{\bullet\bullet\bullet})_{i} +$$
$$+2\alpha(1-x)h^{\bullet} + 2xe^{/}. \quad (41)$$

Використовуючи рівняння електронейтральності можна однозначно визначити характер зміни концентрації дефектів і носіїв заряду від ступеня легування для заданого відхилення від стехіометричного складу.

Для конкретних технологічних умов вирощування плівок квазіхімічні рівняння утворення дефектів спрощуються, що дає можливість визначити дефектну підсистему і механізми утворення домінуючих дефектів. Так для легованих талієм плівок PbTe<Pb>:Tl будемо мати [13]:

$$(Tl_i^-)_{III} \Leftrightarrow (Tl_i^-)_{II}, \qquad K_{Tl} = [Tl_i^-]_{II}/[Tl_i^-]_{III};$$
$$Pb^{V} \Leftrightarrow V_{Se}^{2+} + Pb_{Pb} + 2e^-, \qquad K_{V_{Se}}^{*} = [V_{Se}^{2+}]\cdot n^2/P_{Pb};$$
$$"0" \Leftrightarrow e^- + h^+, \qquad K_i = n\cdot p;$$
$$n + [Tl_i^-]_n = p + 2\cdot[V_{Se}^{2+}].$$
$$[Tl_i^-]_{II} = K_{Tl}\cdot[Tl_i^-]_{III}.$$
$$[V_{Se}^{2+}] = K_{V_{Se}}^{*}\cdot P_{Pb}\cdot n^{-2}.$$
$$n^3 + K_{Tl}\cdot[Tl_i^-]_{III}\cdot n^2 - K_i\cdot n - 2\cdot K_{Se}\cdot P_{Pb} = 0.$$

Просторові діаграми залежності холлівської концентрації носіїв заряду для плівок PbTe:Tl від технологічних факторів наведено на рис. 17.

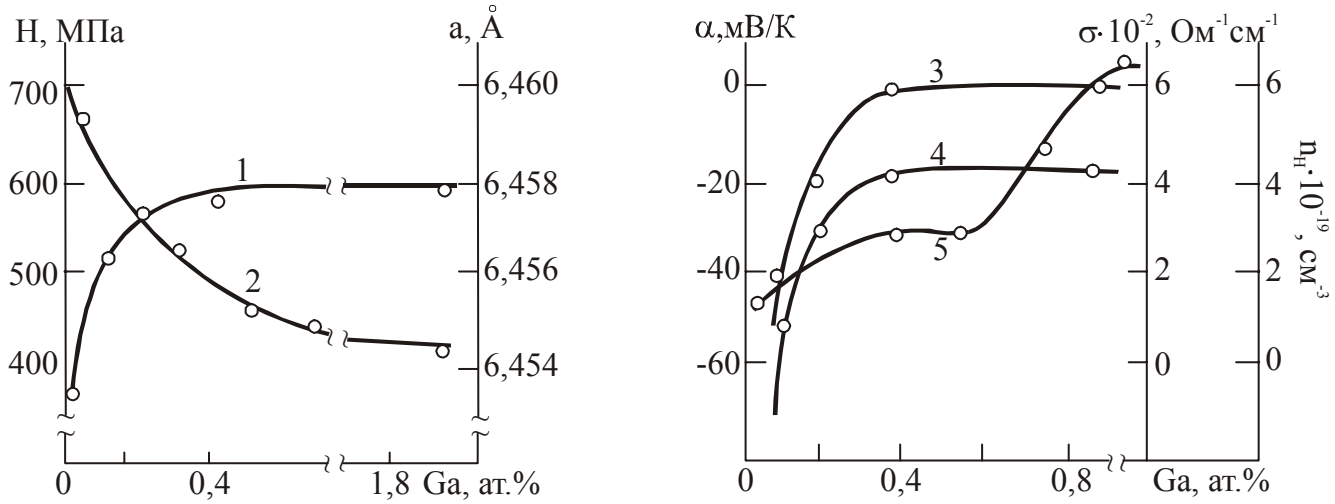


Рис. 13. Залежність мікротвердості (Н-1), параметра гратки (а-2), питомої електропровідності (σ-3), коефіцієнта термо-е.р.с. (α-4), холлівскої концентрації (n_H-5) у PbTe:Ga від вмісту галію [23].

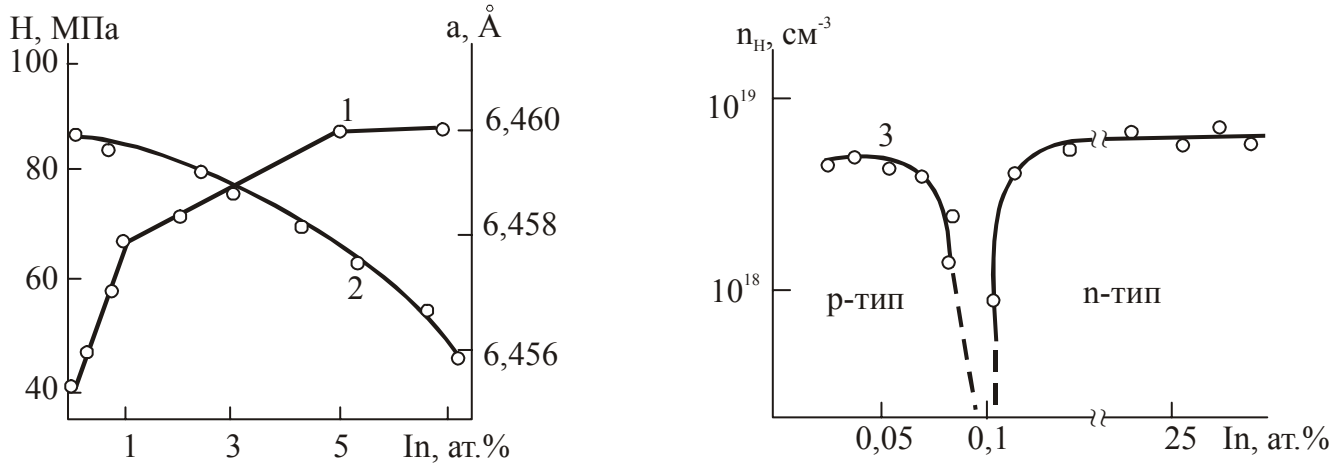


Рис. 14. Залежність мікротвердості (Н-1), параметра гратки (а-2), холлівскої концентрації (n_H-3) у PbTe:In від вмісту індія [24].

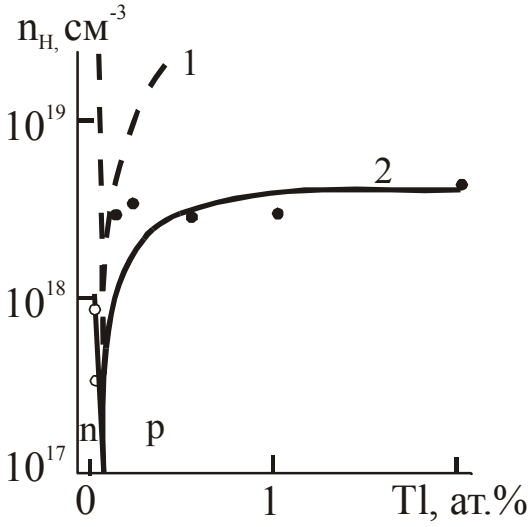
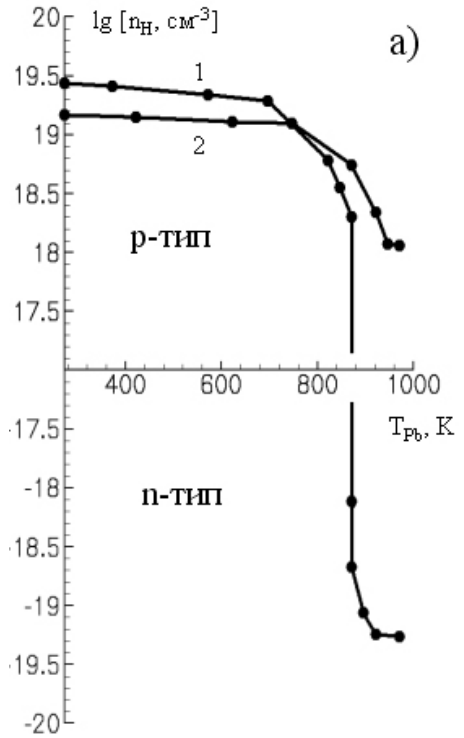


Рис. 15. Залежність концентрації носіїв струму від вмісту талію у кристалах PbTe<Pb>:Tl: 1 – розрахунок за моделлю утворення двократно заряджених вакансій телуру V_{Te}^{2+} і міжвузлових атомів талію Tl_i^{1-}; 2 – розрахунок за моделлю утворення V_{Te}^{2+}, Tl_i^{1-} і комплексів $[V_{Te}^{2+} - Tl_i^{1-}]^+$. ● ○ – эксперимент, ○ – n-тип, ● – p-тип [25].



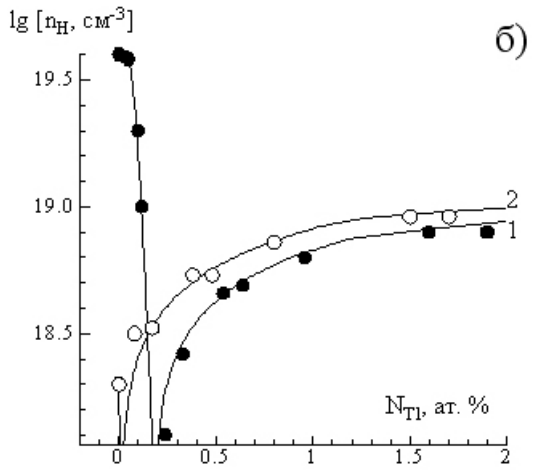
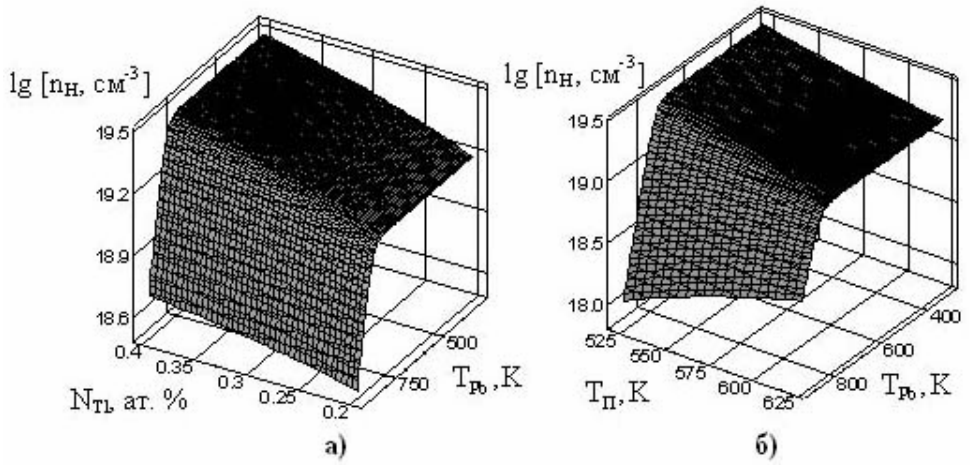


Рис. 16. Залежності холлівскої концентрації носіїв струму в плівках PbSe<Pb>:Tl від: а - температури додаткового джерела свинцю T_{Pb}. Температура підкладки T_s, К: 1 - 520 К; 2 - 670 К. Концентрація домішки в шихті N_{Tl} =0,2 ат. %; б - концентрації талія N_{Tl}, за умови граничного насичення свинцем. Температура підкладки T_s, К: 1 - 620; 2 – 520 [13].



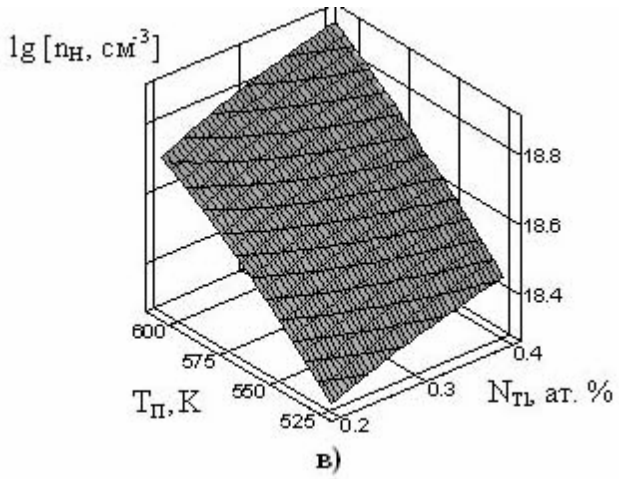


Рис. 17. Просторові залежності холлівскої концентрації (n_H) в плівках PbSe:Tl від технологічних факторів T_s, T_{Pb} і N_{Tl} : а) – T_s = 623 К,
б) – T_{Pb}=1000 К, в) – N_{Tl}= 0,2 ат. % [13].

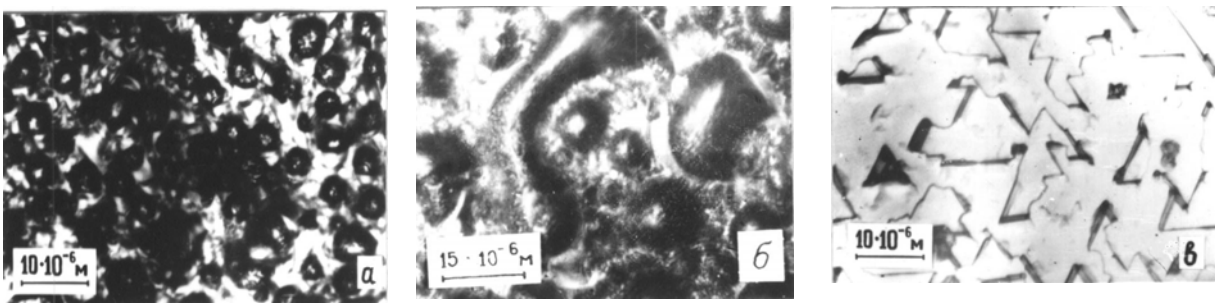


Рис. 18. Морфологія поверхні плівок PbSe, осаджених: а – із наважки стехіометричного складу; б – при пересиченні пари свинцем; в – при пересиченні пари телуром [10].

VIII. Інші задачі аналізу процесів дефектоутворення

Квазіхімічний метод опису механізмів дефектоутворення корисний при вивченні впливу залишкового кисню у вакуумній системі, при осадженні плівок, виділенні фаз компонентів, радіаційному опромінюванні. Зупинимось на їх аналізі.

7.1. Виділення фаз компонентів

Для опису виділення фаз компонентів у плівці PbX (X = Te, Se) при парофазній епітаксії у роботах [18-20] використано квазіхімічний підхід. Оскільки область можливого утворення фази металу просторово відділена від конденсату сполуки PbX^S (рис. 18), то можна розглянути квазіхімічну реакцію для системи із зародком початкової флуктуаційної неоднорідності:

$$2Pb^V + \frac{1}{2}X_2^V \leftrightarrow PbX^S + Pb_i^0 \ , \qquad (42)$$

де один із атомів пари Pb осідає на підкладку з утворенням сполуки PbX^S плівки, а другий – попадає в область локалізації майбутнього комплексу атомів Pb або виділення цілої фази металу у міжвузля гратки PbX^S. При достатньо великій концентрації $[Pb_i^0]$ у локальній області ймовірною може стати незворотна реакція

$$Pb_i^0 \rightarrow Pb_i^{4+} + 4e^- \qquad (43)$$

і концентрація вільних електронів у цій області буде рівною

$$n = 4[Pb_i^0] \ . \qquad (44)$$

Реакція (43) є характерною для утворення металічної фази при відповідній для металу концентрації $[Pb_i^0]$.

Оцінка концентрації іонів і вільних електронів виділеної фази для випадку плівок PbSe, вирощених на підкладці BaF_2 при температурі випаровування наважки $T_e = 833K$, температурі конденсації (підкладки) $T_s = 653K$ і тиску $P_{Se_2} = 4,7 \cdot 10^{-2}$ Па дає наступні значення:
$[Pb_i^{4+}] = 3,30 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, $n = 1,32 \cdot 10^{23}$ см$^{-3}$.

7.2. Вплив залишкового кисню на процеси дефектоутворення у плівках

Кисень відноситься до активних газів, який може суттєво впливати на механізми дефектоутворення як у процесі вирощування плівок, так і при їх експлуатації чи збереженні. Авторами [26-28] запропоновано моделі дефектів, які враховують як складний спектр власних, так і домішкових центрів із участю кисню.

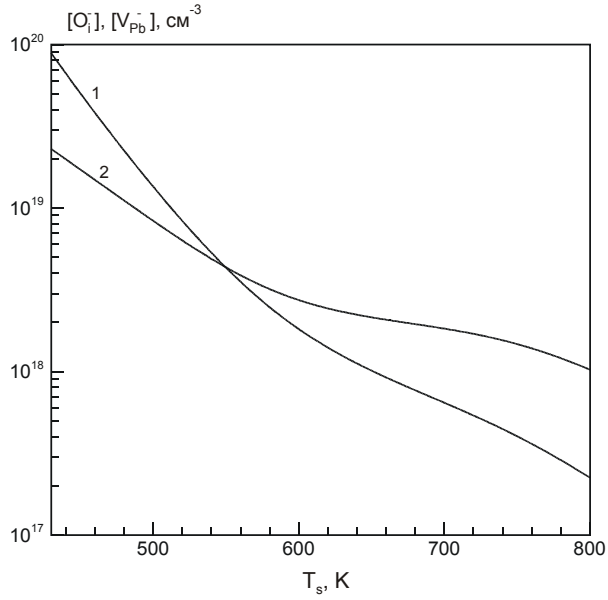


Рис. 19. Залежність концентрації дефектів $[O_i^-]$, $[V_{Pb}^-]$ від температури осадження при врахуванні наявності кисню у плівках PbSe. T_e=820K, $P_{Se_2} = 10^{-2}$ Па, $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па.

При вирощуванні плівок у вакуумі $10^{-3} - 10^{-2}$ Па, парціальний тиск залишкового атмосферного кисню складає ~ 10^{-4} Па. Останній може суттєво впливати на стан дефектної та електронної підсистем плівок. Серед можливих основних механізмів такого впливу є квазіхімічні реакції, пов'язані з двома типами взаємодії кисню з матеріалом плівок селеніду свинцю:

$$\frac{1}{2}O_2^v \leftrightarrow V_{Pb}^- + O_{Se}^0 + h^+ ,$$

$$K_{O_2,V}(T_s) = [V_{Pb}^-]\tilde{p}P_{O_2}^{-1/2} \ ; \qquad (45)$$

$$\frac{1}{2}O_2^v \leftrightarrow O_i^- + h^+ , \ K_{O_2,V}^{/}(T_s) = [O_i^-]\tilde{p}P_{O_2}^{-1/2} \ . \qquad (46)$$

Тут (45) – реакція непрямого впливу, коли утворюються вакансії свинцю і носії струму (дірки) при заміщенні селену киснем. Реакція (46) пов'язана

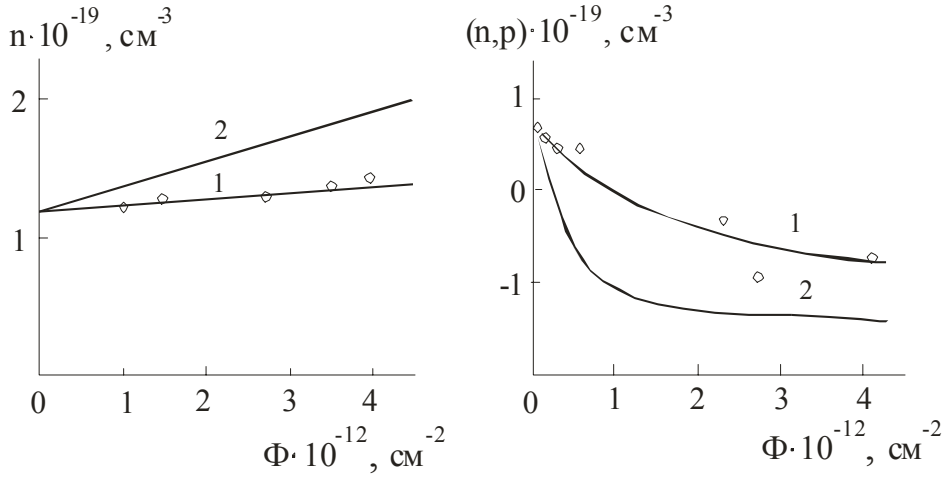


Рис. 20. Залежність концентрації носіїв заряду в плівках n-(а) і p-(б) PbSe від потоку опромінювання альфа-частинками: 1 – двозарядні і 2 - однозарядні вакансії свинцю; ○ – експеримент, — - розрахунок.

з прямою акцепторною дією кисню (легуванням плівки домішкою кисню), коли відбувається входження у міжвузля іонів кисню O_i^-, радіус яких є меншим за розміри міжвузлового простору в PbSe. Механізм реакції (46), пов'язаний з дисоціацією молекули кисню, стимулюється впливом залишкових у технологічній камері водяних парів. У прийнятому наближенні можна вважати, що зміна дефектної структури плівки PbSe пов'язана з додатковим утворенням вакансій V_{Pb}^- і міжвузлових іонів O_i^- за механізмом реакцій (45) і (46), що призводить до встановлення нового рівноважного стану в електронній підсистемі.

Залежності концентрації дефектів $[O_i^-]$ і $[V_{Pb}^-]$, індукованих киснем, від температури осадження T_s показані на рис. 19, звідки видно, що при $T_s > 550K$ ($P_{Se_2} = 10^{-2}$ Па, $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па, $T_e = 820K$) переважає механізм утворення вакансій V_{Pb}^-, а при більш низьких температурах – механізм впровадження в плівку міжвузлових іонів O_i^-.

7.3. Радіаційні дефекти в плівках

Дію α-частинок енергією ~ 5 МеВ на халькогеніди свинцю можна пояснити утворенням пар Френкеля з двократно зарядженими вакансіями халькогену і метала $[V_X^{2+}]-[X_i^0]$ $[V_{Pb}^{2-}]-[Pb_i^+]$ [29,30]. Для нескомпенсованого зразка p-PbX з початковою концентрацією дірок p0:

$$[V_{Pb}^{2-}]_0 = p_0/2, [Pb_i^+]_0 = 0,\ [V_X^{2+}]_0 = 0, [X_i^0]_0 = 0$$

процеси генерації і рекомбінації пар Френзеля можна описати наступними рівняннями:

$$\frac{d[V_{Pb}^{2-}]}{dt} = G\varphi - \mu D_{Pb}[V_{Pb}^{2-}][Pb_i^+], \quad (47)$$

$$[Pb_i^+] = [V_{Pb}^{2-}] - [V_{Pb}^{2-}]_0. \quad (48)$$

Тут G – коефіцієнт генерації, D – коефіцієнт дифузії.

Тоді зміна концентрації вакансій у катіонній підгратці буде визначатися співвідношеннями:

$$[V_{Pb}^{2-}] = \frac{1}{2}[V_{Pb}^{2-}]_0 + R\frac{1-A}{1+A}, \quad (49)$$

де $R = \left[\frac{G\varphi}{\mu D_{Pb}} + \frac{1}{4}\left\{[V_{Pb}^{2-}]_0\right\}^2\right]^{\frac{1}{2}}$,

$$A = A_1 e^{A_2 t}$$

$$A_1 = \frac{R - \frac{1}{2}[V_M^{2-}]_0}{R + \frac{1}{2}[V_M^{2-}]_0}, A_2 = -2R\mu D_M.$$

Зміна концентрації електронів для двократно заряджених вакансій металу:

$$n = 2[V_X^{2+}] + 1[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}] + 0[X_i^0]. \quad (50)$$

Зміна концентрації електронів для однократно заряджених вакансій металу:

$$n = 2[V_X^{2+}] + 1[Pb_i^+] - 1[V_{Pb}^-] + 0[X_i^0]. \quad (51)$$

Результати експериментів і розрахунку впливу α-частинок на холлівську концентрацію носіїв для плівок n- і p-PbSe новедено на рис. 20. Видно, що домінуючими дефектами у плівках є двозарядні вакансії свинцю при переважанні донорної дії радіаційного опромінення.

IX. Висновки

1. Показано, що кристалохімічний підхід до аналізу дефектоутворення за механізмом Френкеля в катіонній підгратці, який одночасно враховує складний спектр зарядових станів (Pb_i^+, Pb_i^{2+}, Pb_i^0, V_{Pb}^-, V_{Pb}^{2-}, V_{Pb}^0), одночасно описує технологічні процеси двотемпературного відпалу кристалів і процеси осадження плівок із парової фази в умовах квазізамкненого обєму.

2. Тип провідності і концентрація носіїв заряду визначаються технологічними факторами відпалу кристалів (температура, парціальний тиск пари компонентів) та осадження плівок (парціальний тиск пари халькогена, температурами осадження і випаровування), які обумовлюють характерні зміни рівноважних концентрацій дефектів різних зарядних станів.

3. Приведені квазіхімічні і кристалоквазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів у легованих кристалах і плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$, що визначають фізико-хімічні властивості.

4. Описано квазіхімічне трактування процесів дефектоутворення в плівках халькогенідів свинцю при виділенні фаз компонентів, дії кисню та радіаційного опромінення.

Робота виконувалась в рамках наукових проектів: ДФФД МОНУ д/р №0105U007494, МОНУ д/р №0106U000220 та МОНУ д/р №0106U000221

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;
Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Ткачик О.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Дзундза Б.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.* Наука, М. 384 с. (1968).
[2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIV BVI*. Наука, М. 196 с. (1975).
[3] Н.Н. Берченко, К.И. Гейман, А.В. Матвеенко. Методы получения p-n переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворов на их основе // *Зарубежная электронная техника*, **14**, сс. 3-70 (1977).
[4] Р.Р. Сизов. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // *Зарубежная электронная техника*, **2**, сс. 31-38 (1977).
[5] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Івано-Франківськ: Плай, 250 с (2000).
[6] Ф. Крегер. Химия неравновесных кристаллов. Мир, М. 654 с. (1969).
[7] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-x-диаграммы состояния системы металл-халькогены.*- Наука, М. 208 с. (1987).
[8] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$*. Плай, Івано-Франківськ 164 с. (1999).
[9] A. Lopez-Otero, L.D. Haas. High mobility of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technique // *Thin Solid Films*, 23(1) pp. 1-6 (1974).
[10] .М. Фреик. Получение пленок соединений AIVBVI// *Приборы и техника эксперимента*, 5, сс. 7-17 (1976).
[11] Д.М. Фреик. Получение пленок соединений с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема // *Изв. АН СССР. Неорганические Материалы*, 8(8), сс. 1237-1248 (1982).
[12] Д.М. Фреик, М.А. Галущак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов 152 с (1988).
[13] М.О. Галущак, А.Д. Фреїк, Л.Р. Павлюк, В.В. Прокопів, В.М. Бойчук Дефектна підсистема селеніду свинцю, легованого талієм // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 421-424 (2001).
[14] Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, В.В. Прокопів, Б.М. Рувінський, О.В. Козич. Нові підходи в поясненні механізмів дефектоутворення у кристалах і плівках халькогенідів свинцю. *Фізичний збірник НТШ*. – НТШ, Львів, 4, сс.135-141 (2001).
[15] Д.М. Фреїк, М.О. Галущак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич, Г.Д. Матеїк Особливості реалізації складної дефектної підсистеми у монохалькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла,* **1**(2), сс. 307-317 (2000).
[16] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галущак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич, Кристалохімія власних атомних дефектів і термодинамічний n-p-перехід у кристалах PbSe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 83-87 (2000).
[17] А.Д. Фреїк, М.А. Рувінський. Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках селеніду свинцю при вирощуванні із парової фази // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(4), сс. 675-681 (2002).
[18] А.Д. Фреїк. Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках халькогенідів свинцю (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(2), сс. 191-212 (2002).
[19] М.О. Галущак. Особливості процесів дефектоутворення у напівпровідникових плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(4), сс. 609-626 (2003).
[20] Б.М. Рувінський. *Вплив технологічних факторів на дефектну підсистему і електронні процеси у плівках халькогенідів свинцю PbTe, PbSe і PbS*. Авторефер. дис. ... к.ф.-м.н. Івано-Франківськ, 29 с. (2003).
[21] Смородина Т.А., Чуранов А.Н.. Исследование методов эмиссионной спектроскопии для определения величины эффективного переноса заряда и степени ионизации халькогенидов свинца, олова и германия // *Неорганические материалы*. **20**(8), сс. 1358-1361 (1984).
[22] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галущак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин В.В. Борик Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 131-134 (2000).

[23] Бойчук В.М. Кристалоквазіхімічний зміст домішки галію у телуриді свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **4**(1), сс. 133-138 (2003).
[24] Фреик Д.М., Бойчук В.М., Межиловская Л.И. Зарядовое состояние индия и атомные дефекты в легированных кристаллах теллурида свинца PbTe:In // *Неорганические материалы*. **40**(10), сс. 1171-1176(2004).
[25] Фреик Д.М., Бойчук В.М., Межиловская Л.И. Атомные дефекты и физико-химические свойства легированных таллием кристаллов теллурида свинца // Химия и химическая технология. **47**(5), сс. 116-121 (2004).
[26] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, О.Я. Довгий, М.О. Галущак Дефектна підсистема плівок PbSe при парофазній епітаксії з участю кисню // *Український фізичний журнал*, **47**(8), сс. 760-772 (2002).
[27] Б.М. Рувінський. Рівноважні концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe при вирощуванні з парової фази і окисленні // Фізика і хімія твердого тіла, **2**(4), сс. 565-577 (2001).
[28] Б.М. Рувинский, Д.М. Фреик, М.А. Рувинский. Влияние технологических факторов на дефектную подсистему пленок PbSe при парофазной эпитаксии с участием кислорода. *Сб. докладов Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»*. ИПЦ «Контраст», Харьков, сс. 125-129 (2002).
[29] Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, А.Д. Фреїк, Р.Н. Собкович. Распределение радиационных дефектов в пленках PbSe при α-облучении // *Письма в ЖТФ*, **15**(23), сс. 49-53 (1989).
[30] Д.М. Фреик, А.Г. Миколайчук, Я.В. Огородник, Я.П. Салий, А.Д. Фреик. Релаксация и накопление радиационных дефектов в эпитаксиальных пленках PbSe при α-облучении // *Физика твердого тела*, **32**(9), сс. 2742-2745 (1990).

D.M. Freik, L.Yo. Mezhylovska, O.V. Tkachyk, B.S. Dzuendza

Crystalchemistry of dot flaws and technological aspects of crystals and films $A^{IV}B^{VI}$ (review)

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

It is given survey of operations concerning crystalchemistry the analysis of dot flaws in crystals and films chalcogenide of lead. The special attention is reversed on technological aspects of engineering of formation and interaction of dot flaws which specify type of conductivity and concentration of charge carriers of materials.

Keywords: dot flaws, crystals, thin films, crystalchemistry, technology, chalcogenide of lead.