

УДК 621.315.592

Б.М. Рувінський¹, М.А. Рувінський²

Комплекси власних дефектів з киснем у плівках n-PbTe

¹ Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул.Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна,

² Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул.Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна,
bruvinsky@gmail.com

На основі уявлень про утворення і розпад у плівках телуриду свинцю нейтральних комплексів власних дефектів і легувальної домішки кисню $(V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+})^0$ і $(Pb_i^{2+}O_{2i}V_{Pb}^{2-})^0$ пояснюється кінетика концентрації електронів у плівках n-PbTe, спостережувана при низьких тисках кисню (10^{-7} - 10^{-2} Па) і кімнатній температурі. Із порівняння теоретичних і експериментальних результатів визначені кінетичні параметри двох різних типів комплексів.

Ключові слова: телурид свинцю, власні дефекти, кисень, кінетика електронів.

Стаття поступила до редакції 15.11.2012; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Взаємодія плівок халькогенідів свинцю з киснем вивчається у зв'язку із застосуванням їх в якості приймачів і джерел інфрачервоного випромінювання [1-4]. Електронні процеси, які відбуваються на поверхні або у поверхневому шарі плівок з участю кисню суттєво впливають також на термоелектричні властивості цих матеріалів [1,2].

В роботі [5] проведено детальне експериментальне дослідження кінетики поверхневої концентрації електронів у плівках PbTe при низьких тисках кисню і кімнатній температурі.

Метою роботи є вивчення кінетики електронів з урахуванням визначеного спектра зарядових станів власних атомних дефектів у плівках PbTe [6] та уявлень про комплексоутворення у напівпровідниках [2, 7-10].

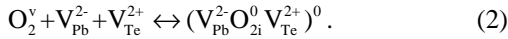
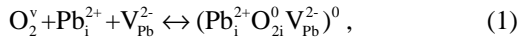
I. Кисневі комплекси власних дефектів і кінетика електронів у плівках n-PbTe при низьких тисках кисню

Плівки PbTe товщиною 50 нм вирощували у вакуумі $2,7 \cdot 10^{-8}$ Па на шлюдяних підкладках [4,5]. При швидкості росту більшу за 0,1 нм/с плівки мали концентрацію носіїв, близьку до власної. Внаслідок зменшення швидкості росту нижче 0,1 нм/с отримували плівки n-типу провідності. Регулюючи

швидкість росту, можна отримати плівки (з концентрацією електронів $1 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³) для використання в дослідях з адсорбції кисню. Кінетику адсорбції визначали за зміною концентрації носіїв у плівках під час експозиції в кисні при кімнатній температурі. При низьких тисках (10^{-7} - 10^{-2} Па) в систему напускали спеціально очищений кисень. Легувальний вплив кисню в цьому діапазоні тисків автори [5] описували за допомогою моделі "мобільних дефектів", згідно якої міжвузловинні атоми свинцю (донори) дифундують (при наявності кисню) з об'єму плівки до поверхні, де вони взаємодіють з атомами кисню. При цьому для випадку кімнатних температур припускалось достатньо велике значення коефіцієнта дифузії міжвузловинних атомів свинцю, яке суттєво перевищує дійсні значення коефіцієнта самодифузії свинцю в PbTe [1,2].

В роботі [6] на основі кристалохімічного і термодинамічного розгляду, пов'язаного із законом діючих мас, було визначено спектр зарядових станів власних атомних дефектів у катіонній підгратці плівок PbTe. Переважаючи в ній дефекти – двозарядні вакансії і міжвузловинні атоми свинцю (V_{Pb}^{2-}, Pb_i^{2+}) , їх концентрації сягають $\sim 10^{20}$ см⁻³. В аніонній підгратці важливу роль відіграють вакансії телуру V_{Te}^{2+} [2]. При легуванні домішкою кисню в цих умовах досить імовірно [10] є утворення і розпад комплексів власних атомних дефектів з киснем, що може призвести до процесів [11] з аномально великим ефективним коефіцієнтом дифузії. Для дослідження кінетики електронів і

комплексів, які будемо вважати взаємопов'язаними, використовуємо метод квазіхімічних реакцій [11,12]. Це дозволить описати експериментальні результати, не звертаючись до моделі "мобільних дефектів" з нереальним коефіцієнтом дифузії. Припустимо, що при взаємодії кисневого газу O_2 з плівкою n-PbTe утворюються нейтральні комплекси переважаючих власних дефектів плівки з молекулою кисню O_{2i}^0 у міжвуловині $(Pb_i^{2+}O_{2i}V_{Pb}^{2-})^0$ і $(V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+})^0$ – згідно реакціям:

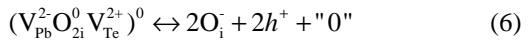
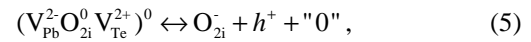
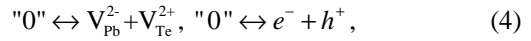


При зіставленні у подальшому результатів розрахунку кінетики електронів з експериментом виявляється, що реакції (2) з утворенням кисневих комплексів, що містять дві вакансії (по одній від кожної підгратки), характерні для області самих низьких тисків кисню $P_{O_2} \ll 10^{-4}$ Па, а при тисках $10^{-4} \text{ Па} < P_{O_2} < 10^{-2} \text{ Па}$ домінують реакції (1) з утворенням комплексів, що містять пару Френкеля у катіонній підгратці.

Розглянемо спочатку випадок самих низьких тисків кисню, що відповідає реакції (2). Кінетика цієї реакції визначається рівнянням

$$\frac{d}{dt} [V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}] = k_1 P_{O_2} [V_{Pb}^{2-}] [V_{Te}^{2+}] - [V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}] \tau_1^{-1}, \quad (3)$$

де k_1 і τ_1^{-1} – константи реакції; квадратними дужками [...] позначено концентрації компонентів реакції. Врахуємо також квазіхімічні реакції, які відбуваються в самій плівці



і пов'язані з рекомбінацією вільних вакансій і носіїв струму (4), а також з процесами розпаду комплексів за двома каналами (5) і (6). У припущенні [11], що швидкість цих процесів суттєво більша за швидкість реакції (2), яка описує взаємодію газу з плівкою, можна вважати, що концентрації компонентів в (4)-(6) в кожний момент часу дорівнюють їх стаціонарним або навіть термодинамічно рівноважним значенням при даній температурі:

$$[V_{Pb}^{2-}][V_{Te}^{2+}] = K_s; \quad (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (7)$$

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}]} = K_v; \quad \frac{[O_i^-]^2(p_0 + \Delta p)^2}{[V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}]} = K_v'; \quad (8)$$

де $K_i = n_0 p_0$, K_s , K_v і K_v' – константи реакцій (4)-(6); n_0 і p_0 – значення концентрацій носіїв струму до взаємодії плівки з киснем. Внаслідок акцепторної дії (5), (6) кисневих комплексів концентрація електронів у плівці зменшується на величину $\Delta n > 0$, а концентрація дірок збільшується на Δp .

Враховуючи умову електронейтральності, маємо:

$$[O_{2i}^-] + [O_i^-] = \Delta n + \Delta p. \quad (9)$$

Із (7) випливає, що

$$\Delta p = p_0 \Delta n / (n_0 - \Delta n). \quad (10)$$

Підставляючи з (8) значення $[O_{2i}^-]$, $[O_i^-]$ і (10) в (9), отримаємо:

$$\frac{\Delta n(n_0 + p_0 - \Delta n)}{(n_0 - \Delta n)^2} = \frac{K_v}{K_i} [V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}] + \frac{(K_v')^{1/2}}{K_i} [V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}]^{1/2}, \quad (11)$$

звідки видно, що кінетика електронів $\Delta n(t)$ визначається кінетикою комплексів, тобто рівнянням (3). Покладаючи, що при $t=0$ (початок експозиції плівки у кисні), концентрація комплексів $[V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}]_{t=0} = 0$, знаходимо:

$$[V_{Pb}^{2-}O_{2i}V_{Te}^{2+}] = \frac{P_{O_2}}{K_1} \tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1}), \quad (12)$$

де $K_1 = k_1 K_s$. Тоді з (11) і (12) випливає, що при тисках кисню $P_{O_2} \ll 10^{-4}$ Па

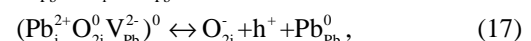
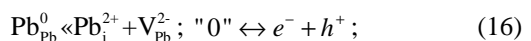
$$\Delta n(t) = \frac{1}{2} [1 + f(t)]^{-1} \{ n_0 [1 + 2f(t)] + p_0 - [(n_0 + p_0)^2 + 4n_0 p_0 f(t)]^{1/2} \}, \quad (13)$$

де

$$f(t) = A_v P_{O_2} \tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1}) + B_v (P_{O_2} \tau_1)^{1/2} (1 - e^{-t/\tau_1})^{1/2}, \quad (14)$$

$$A_v = K_i^{-1} K_v K_1, \quad B_v = K_i^{-1} (K_v' K_1)^{1/2}. \quad (15)$$

При більших тисках кисню 10^{-4} Па. $P_{O_2} \cdot 10^2$ Па, коли утворюються комплекси з парою Френкеля у катіонній підгратці згідно (1), достатньо врахувати, замість (4)-(6), такі квазіхімічні реакції в плівці:



які відбуваються швидше, ніж реакція (1). Тоді для

концентрацій учасників реакцій (16), (17) і (1) маємо:

$$[\text{Pb}_i^{2+}][\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] = K_F; (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (18)$$

$$\frac{[\text{O}_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[\text{Pb}_i^{2+}\text{O}_{2i}^0\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]} = K; [\text{O}_{2i}^-] = \Delta n + \Delta p; \quad (19)$$

$$\frac{d[\text{Pb}_i^{2+}\text{O}_{2i}^0\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]}{dt} = k_2 P_{\text{O}_2} [\text{Pb}_i^{2+}][\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}] - [\text{Pb}_i^{2+}\text{O}_{2i}^0\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]\tau_2^{-1}, \quad (20)$$

$$[\text{Pb}_i^{2+}\text{O}_{2i}^0\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}]_{t=0} = 0;$$

K_F , K , k_2 і τ_2^{-1} – константи реакцій. З (18)-(20) неважко отримати, що у вказаному діапазоні тисків кінетика електронів $\Delta n(t)$ визначається також формулою (13) із заміною тільки $f(t) \rightarrow g(t)$, де

$$g(t) = AP_{\text{O}_2} \tau_2 (1 - e^{-t/\tau_2}), \quad A = K_i^{-1} K K_2^{\%}, \quad (21)$$

$$K_2^{\%} = k_2 K_F.$$

III. Порівняння теоретичних і експериментальних результатів

На рис. 1 наведено експериментальні дані з кінетики зменшення поверхневої концентрації електронів $\Delta N(t) = \Delta n(t) \cdot d$ при взаємодії плівок n-PbTe з киснем, які відносяться до зразків з вихідною концентрацією електронів $n_0 = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температурі $T = 300 \text{ K}$.

При тисках $P_{\text{O}_2} \ll 10^{-4} \text{ Па}$, $p_0 \ll n_0$, $4p_0 \cdot f(t) \ll n_0$ формула (13) сильно спрощується:

$$\Delta N(t) = N_0 f(t) [1 + f(t)]^{-1}, \quad (22)$$

де $N_0 = n_0 \cdot d = 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Для достатньо великих часів релаксації $\tau_1 \gg t$ з (22) і (14) знаходимо:

$$\Delta N(t) \approx N_0 \cdot \frac{A_v P_{\text{O}_2} t + B_v P_{\text{O}_2}^{1/2} t^{1/2}}{1 + A_v P_{\text{O}_2} t + B_v P_{\text{O}_2}^{1/2} t^{1/2}}. \quad (23)$$

Розрахункові криві 2, 3 і 4 рис. 1 добре узгоджуються при різних тисках з експериментальними даними при значеннях кінетичних параметрів $A_v = 4.432 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $B_v = 0.386 \text{ Па}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$, $\tau_1 = 7 \cdot 10^4 \text{ с}$.

У діапазоні тисків $10^{-4} \text{ Па} < P_{\text{O}_2} < 10^{-2} \text{ Па}$ при $p_0 \ll n_0$, $4p_0 \cdot g(t) \ll n_0$ кінетика поверхневої концентрації електронів визначається формулою

$$\Delta N(t) = N_0 g(t) [1 + g(t)]^{-1} \quad (24)$$

з урахуванням (21). Крива 1 рис. 1, що відповідає тиску кисню $P_{\text{O}_2} = 1.333 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$, задовільно описує експериментальні результати при значеннях кінетичних параметрів $A = 4.432 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ і $\tau_2 = 2408 \text{ с}$. Зменшення концентрації електронів відбувається доти, поки вона не стає близькою до власної, незалежно від концентрації електронів у вихідних зразках (рис. 2, $P_{\text{O}_2} = 1.333 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$). Це також впливає з отриманих нами формул (24) і (21):

$$\frac{\Delta N(t)}{\Delta N(\infty)} = \frac{(1 + g_{\infty})(1 - e^{-t/\tau_2})}{[1 + g_{\infty}(1 - e^{-t/\tau_2})]}, \quad (25)$$

де $g_{\infty} = AP_{\text{O}_2} \tau_2$. Завершується процес у розглянутій області низьких тисків кисню досягненням власної провідності у зразках при збереженні значень рухливості носіїв струму, що свідчить про електронейтральність утворених комплексів і відсутність помітної локалізації електронів і дірок на поверхні, обумовлюючих згин зон.

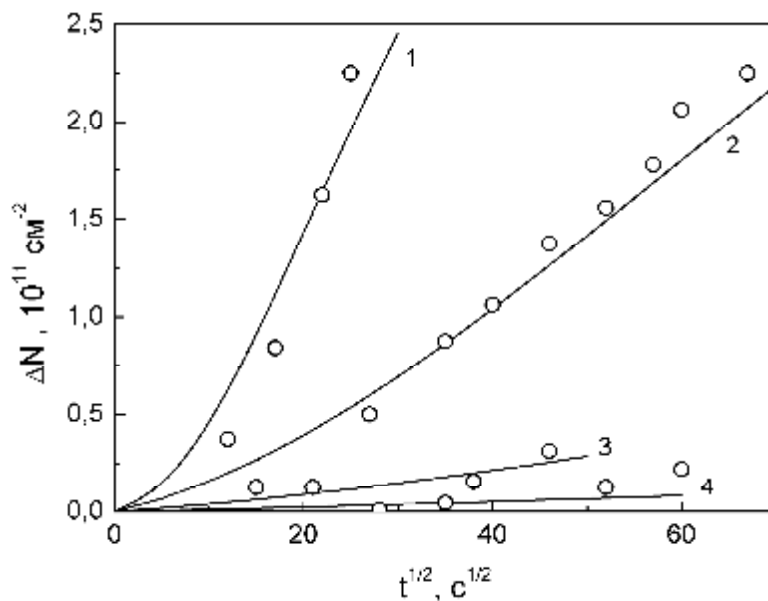


Рис. 1. Зменшення поверхневої концентрації електронів у плівці n-PbTe при різних тисках кисню: 1 – $1.333 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1.333 \cdot 10^{-5}$, 3 – $1.333 \cdot 10^{-6}$, 4 – $1.333 \cdot 10^{-7}$ Па; о – експериментальні результати [5], суцільні лінії – розрахункові криві. Вихідна концентрація електронів $n_0 = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

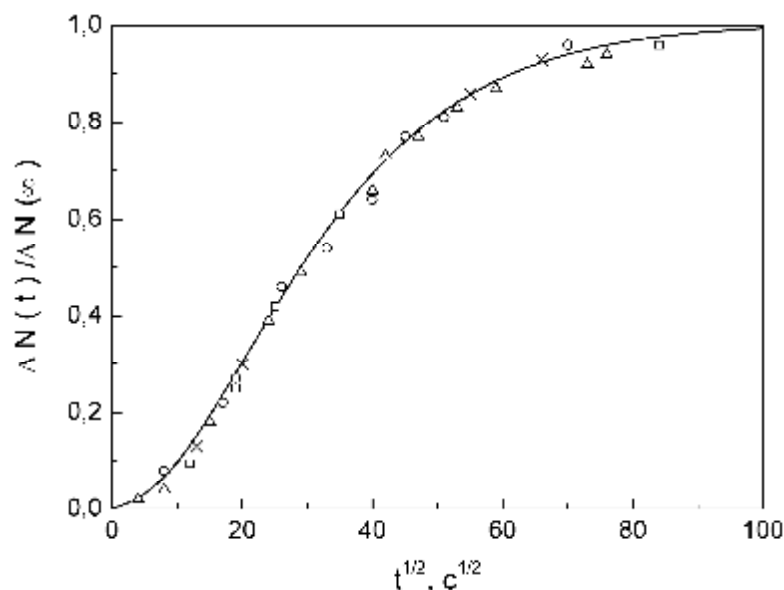


Рис. 2. Зменшення приведеної поверхневої концентрації електронів в плівках n-PbTe до рівня, що відповідає власній концентрації при тиску кисню $1.333 \cdot 10^{-4}$ Па; концентрація електронів n_0 : 1-4 – $5 \cdot 10^{16}$; 8· 10^{16} ; 9· 10^{17} ; 1,5· 10^{18} см⁻³; Δ 1, □ 2, × 3, ○ 4 – [5]. Суцільна лінія – розрахункова крива.

Висновки

Показано, що при великих концентраціях власних атомних дефектів V_{Pb}^{2-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} у плівках телуриду свинцю, взаємодіючих з кисневим газом, процеси утворення і розпаду нейтральних комплексів дефектів з молекулою кисню у

міжвузловині можуть привести до спостережуваної кінетики концентрації електронів в n-PbTe при низьких тисках кисню.

Рувінський Б.М. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики загальної та прикладної фізики;

Рувінський М.А. – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Ju.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov. *Metody issledovanija poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe, PbSe, PbS* (Nauka, Moskva, 1968).
- [2] D. Khokhlov. *Lead Chalcogenides: Physics and Applications* (Gordon and Breach, New York, 2000).
- [3] F.F. Vol'kenshtejn. *Fiziko-himija poverhnosti poluprovodnikov* (Nauka, Moskva, 1973).
- [4] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhiловskaja. *Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok* (Vishha shkola, L'vov, 1988).
- [5] E. Parker, D. Williams. *Thin Solid Films* 35(3), 373 (1976).
- [6] M.A. Ruvinskij, D.M. Freik, B.M. Ruvinskij, V.V. Prokopiv. *Pis'ma v ZhTF* 26(15), 6 (2000).
- [7] V.M. Babich, N.N. Bleckan, E.F. Venger. *Kislород v monokristalah kremnija* (Interpres LTD, Kiev, 1997).
- [8] S.V. Buljarskij, V.V. Svetuhin, P.E. L'vov. *FTP* 34(4), 385 (2000).
- [9] V.P. Zlomanov. *Sorosovskij Obrazovatel'nyj Zhurnal* 7(5), 29 (2001).
- [10] V.P. Kajdanov, Ju.I. Ravich. *UFN* 145(1), 51 (1985).
- [11] V.I. Fistul'. *Novye materialy. Sostojanie, problemy, perspektivy* (MISIS, Moskva, 1995).
- [12] F. Kreger. *Himija nesovershennyh kristallov* (Mir, Moskva, 1969).

В.М. Ruvinskii¹, М.А. Ruvinskii²

The Complexes of Native Defects with Oxygen in n-PbTe Films

¹ *Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,*

² *Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
bruvinsky@gmail.com*

On the basis of notion about formation and destruction of neutral complexes of own defects and oxygen dopant $(V_{Pb}^{2+}O_{2i}^0V_{Te}^{2+})^0$ and $(Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2+})^0$ in lead telluride films the explanation of kinetics of an electron concentration being observed at low pressures of oxygen and room temperature in n-PbTe films is proposed. The kinetic parameters of two different types of complexes had been determined from matching theoretical and experimental results.