

Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський

## КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОНІВ У ПЛІВКАХ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ ПІД ВПЛИВОМ НИЗЬКИХ ТИСКІВ КИСНЮ

*На основі уявлень про утворення і розпад у плівках телуриду свинцю нейтральних комплексів власних дефектів і легувальної домішки кисню  $(V_{Pb}^{\bullet} O_{Te}^{\bullet})^0$  і  $(Pb_{Te}^{\bullet} O_{Pb}^{\bullet})^0$  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.*

### I. 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.

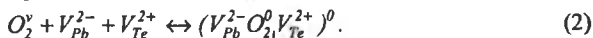
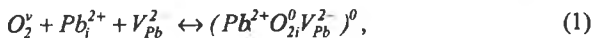
Метою нашої роботи є вивчення кінетики електронів з урахуванням нещодавно визначеного спектра зарядових станів власних атомних дефектів у плівках PbTe [6] і сучасних уявлень про комплексоутворення у напівпровідниках [2, 7-10].

### II. Кінетика електронів і комплекси власних дефектів з киснем у плівках n-PbTe

Плівки PbTe товщиною 50 нм вирощували у вакуумі  $2,7 \cdot 10^{-8}$  Па на слюдяних 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<sup>-3</sup>) для використання в дослідах з адсорбції кисню. Кінетику адсорбції визначали за зміною концентрації носіїв у плівках під час експозиції в кисні при кімнатній

температурі. При низьких тисках ( $10^1$ - $10^2$  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 півки 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 погляду, пов'язаного із законом діючих мас, було визначено спектр зарядових станів власних атомних дефектів у катіонній підґратці півнок *PbTe*. Переважаючі в ній дефекти – двозарядні вакансії і міжвузловинні атоми свинцю ( $V_{Pb}^{2+}$ ,  $Pb_i^{2+}$ ), їх концентрації сягають  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. В аніонній підґратці важливу роль відіграють вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$  [2]. При легуванні домішкою кисню в цих умовах досить ймовірним [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 уникнути експериментальні результати, не звертаючись до моделі "мобільних дефектів" з нереальним коефіцієнтом дифузії. Припустимо, що при взаємодії кисневого газу  $O_2$  з півковою *n-PbTe* утворюються нейтральні комплекси переважаючих власних дефектів півки з молекулою кисню  $O_2^0$  у міжвуловині  $(Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-})^0$  і  $(V_{Pb}^{2+}(O_{2i}^0V_{Te}^{2+})^0)$  – згідно реакціям:

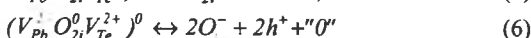
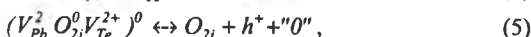
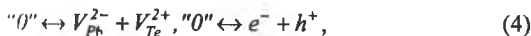


При зіставленні у подальшому результатів розрахунку кінетики електронів з експериментом виявляється, що реакції (2) з утворенням кисневих комплексів, що містять дві вакансії (по одній від кожної підґратки), характерні для області самих низьких тисків кисню  $P_{O_2} = 10^{-4}$  Па, а при тисках  $10^{-4}$  Па.  $P_{O_2} = 10^3$  Па домінують реакції (1) з утворенням комплексів, що містять пару Френкеля у катіонній підґратці.

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

$$\frac{d}{dt} [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] = k_1 P_{O_2} [V_{Pb}^{2-}] [V_{Te}^{2+}] - [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] \tau_i^{-1}, \quad (3)$$

де  $k_1$  і  $\tau_i^{-1}$  – 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:

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

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]} = K_v; \frac{[O_i^-]^2 (p_0 + \Delta p)^2}{[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]} = K_v'; \quad (8)$$

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  $\Delta p$ .

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:

$$\frac{\Delta n (n_0 + p_0 - \Delta n)}{(n_0 - \Delta n)^2} = \frac{K_v}{K_i} [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] + \frac{(K_v')^{1/2}}{K_i} [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]^{1/2}, \quad (11)$$

звідки видно, що кінетика електронів  $\Delta n(t)$  визначається кінетикою комплексів, тобто рівнянням (3). Покладаючи, що при  $t=0$  (початок

впливі півки у кисні), концентрація комплексів  $[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]_{t=0} = 0$ , знаходимо:

$$[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] = \bar{k}_1 P_{O_2} \tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1}), \quad (12)$$

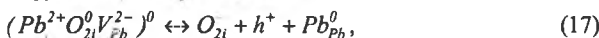
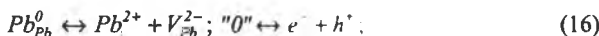
де  $k_1 = k_1 K_s$ . Тоді з (11) і (12) випливає, що при тисках кисню  $P_{O_2} \approx 10^{-4}$  Па

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

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

$$A_v = K_i^{-1} K_v \bar{k}_1, \quad B_v = K_i^{-1} (K_v \bar{k}_1)^{1/2}. \quad (15)$$

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



які відбуваються швидше, ніж реакція (1). Тоді для концентрацій учасників реакцій (16), (17) і (1) маємо:

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

$$\frac{[O_{2i}](p_0 + \Delta p)}{[Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}]} = K; \quad [O_{2i}] = \Delta n + \Delta p; \quad (19)$$

$$\frac{d}{dt} [Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}] = k_2 P_{O_2} [Pb_i^{2+}][V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}] \tau_2^{-1}, \quad (20)$$

$$[Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}]_{t=0} = 0;$$

А,  $K$ ,  $k_2$  і  $\tau_2^{-1}$  – 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

$$g(t) = A P_{O_2} \tau_2 (1 - e^{-t/\tau_2}), \quad A = K_i^{-1} K \bar{k}_2, \quad (21)$$

$$\bar{k}_2 = k_2 K_F.$$

### III. Порівняння теоретичних і експериментальних результатів

На рис. 1 наведено експериментальні дані з кінетики зменшення поверхневої концентрації електронів  $\Delta N(t) = \Delta n(t) d$  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  $P_{O_2} \ll 10^{-4} \text{ Па}$ ,  $p_0 \ll n_0$ ,  $4p_0 f(t) \ll n_0$  формула (13) сильно спрощується:

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

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

$$\Delta N(t) \approx N_0 \frac{A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}{1 + A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}. \quad (23)$$

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

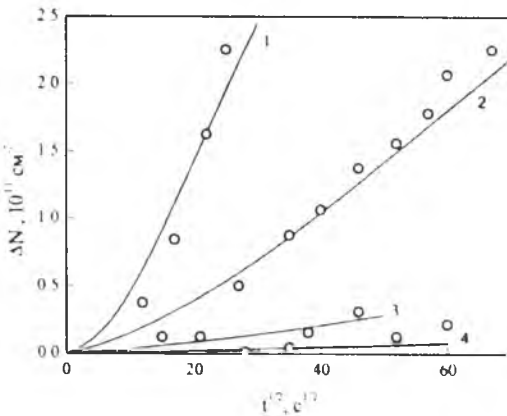


Рис. 1. Зменшення поверхневої концентрації електронів у плівці *n-PbTe* при різних тисках кисню: 1 –  $1.333 \cdot 10^{-4}$ , 2 –  $1.333 \cdot 10^{-5}$ , 3 –  $1.333 \cdot 10^{-6}$ , 4 –  $1.333 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$ ; о – експериментальні результати [5], суцільні лінії – розрахункові криві. Вихідна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

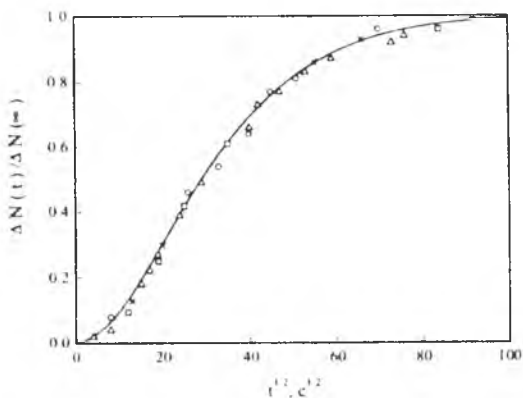


Рис. 2. Зменшення приведеної поверхневої концентрації електронів в плівках  $n\text{-Te}$  до рівня, що відповідає власній концентрації при тиску кисню  $1.333 \cdot 10^4$  Па; концентрація електронів  $n_0$ : 1-4 –  $5 \cdot 10^{16}$ ;  $8 \cdot 10^{16}$ ;  $9 \cdot 10^{17}$ ;  $1.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>3</sup>;  $\Delta$  1, 2,  $\times$  3,  $\circ$  4 – [5]. Суцільна лінія – розрахункова крива.

У діапазоні тисків  $10^4$  Па.  $P_{O_2} \cdot 10^2$  Па при  $p_0 \ll n_0$ ,  $4p_0g(t) \ll n_0$  кінетика поверхневої концентрації електронів визначається формулою

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

з урахуванням (21). Кривая 1 рис. 1, що відповідає тиску кисню  $P_{O_2} = 1,333 \cdot 10^4$  Па, задовільно описує експериментальні результати при значеннях кінетичних параметрів  $A = 4.432$  Па<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> і  $\tau_2 = 2408$  с. Зменшення концентрації електронів відбувається доти, поки вона не стає близькою до власної, незалежно від концентрації електронів у вихідних зразках (рис. 2,  $P_{O_2} = 1,333 \cdot 10^4$  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  $g_\infty = AP_{O_2}\tau_2$ . 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.

#### IV. 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.

*On the basis of notion about formation and destruction of neutral complexes of own defects and oxygen dopant  $(V_{Pb}^{2-}O_{2x}V_{Te}^{2+})^0$  and  $(Pb_i^{2+}O_{2x}V_{Pb}^{2-})^0$  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.*

- [1]. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ . – М.: «Наука», 1968. – 384 с.
- [2]. Lead Chalcogenides: Physics and Applications, ed. by D.Khokhlov. N.Y.: "Gordon and Breach", 2000.
- [3]. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: «Наука», 1973. – 399 с.
- [4]. Фреик Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: «Вища школа», 1988. – 152 с.
- [5]. Parker E., Williams D. The kinetics and electrical effects of oxygen sorption on uncontaminated  $PbTe$  thin films // Thin Solid Films. – 1976. – V.35, – №3, – P.373-395.
- [6]. Рувинский М.А., Фреик Д.М., Рувинский Б.М., Прокопів В.В. О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в пленках теллурида свинца // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т.26. – №15. – С.6-11.
- [7]. Бабич В.М., Блецкан Н.Н., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. – К.: «Интерпрес ЛТД», 1997. – 240 с.
- [8]. Булярский С.В., Светухин В.В., Львов П.Е. Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках // ФТП. – 2000. – Т.34. – №4. – С.385-388.
- [9]. Зломанов В.П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – Т.7. – №5. – С.29-35.
- [10]. Кайданов В.П., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$  // УФН. – 1985. – Т.145. – №1. – С.51-86.
- [11]. Фистуль В.И. Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы. – М.: «МИСИС», 1995. – 141 с.
- [12]. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: «Мир», 1969. – 654 с.