

В.В. Прокопів

ВИДІЛЕННЯ ФАЗ КОМПОНЕНТІВ ПРИ СИНТЕЗІ ПЛІВОК
ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ КВАЗІРІВНОВАЖНИМИ МЕТОДАМИ

Запропоновано кристалохімічну модель процесу вирощування з парової фази методом гарячої стінки тонких плівок халькогенідів свинцю, яка враховує процес виділення фаз компонентів. Розраховано залежність концентрації носіїв заряду від технологічних умов вирощування плівок з врахуванням виділення фаз компонентів.

Is offered crystallochemical model of process growing from a steam phase a thin films of the halcogenedes of lead by hot wall method. It takes into account process of allocation of component phases. Calculate a relation of concentration of charge carriers to technological conditions grow with allowance for allocation of component phases.

1. Термодинамічний опис процесу виділення фаз

Одна із особливостей синтезу плівок в умовах квазізамкнутого об'єму – виділення фаз компонентів [1, 2]. Так, плівки PbTe, одержані із наважки після п'ятигодинного випаровування, на поверхні мають вкраплення металу до 0,2 мкм (рис. 1, а).



Рис. 1. Морфологія поверхні плівок PbTe, одержаних осадженням пари, насиченої Pb (а) і Te (б) [3].

Найбільш можливими причинами, які сприяють виділенню фаз компонентів, треба вважати дисоціацію сполук при випаровуванні. Відомо, що халькогеніди свинцю в парі дисоціюють по реакції:



Тому, крім сполуки, осідають і компоненти (свинець, халькоген). Для аналізу виділення фаз компонента вибираємо парціальне пересичення [2], яке запишемо у вигляді

$$\Psi = \frac{\rho_i(T)}{\rho_{\text{ін}}(T_{\text{П}})}, \quad (2)$$

де $\rho_i(T)$ – густина пари компоненту (PbNa, Na₂, Pb) при заданій температурі; $\rho_{\text{ін}}(T_{\text{П}})$ – густина насиченої пари при температурі підкладки.

Використовуючи рівняння стану ідеального газу, одержимо

$$\Psi = \frac{P_i \cdot T}{P_{\text{ін}} \cdot T_{\text{П}}}, \quad (3)$$

де P_i – парціальний тиск пари при температурі T ; $P_{\text{ін}}$ – тиск насиченої пари при $T_{\text{П}}$. Парціальний тиск компонентів визначаємо за законом діючих мас

$$K_{\text{PbNa}} = P_{\text{Pb}} P_{\text{Na}_2}^{1/2}. \quad (4)$$

Константа $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$, де K^0 – і ΔH ефективні значення, які мало залежать від температури.

Підвищення температури пари сприяє зростанню парціального пересичення (рис. 2).

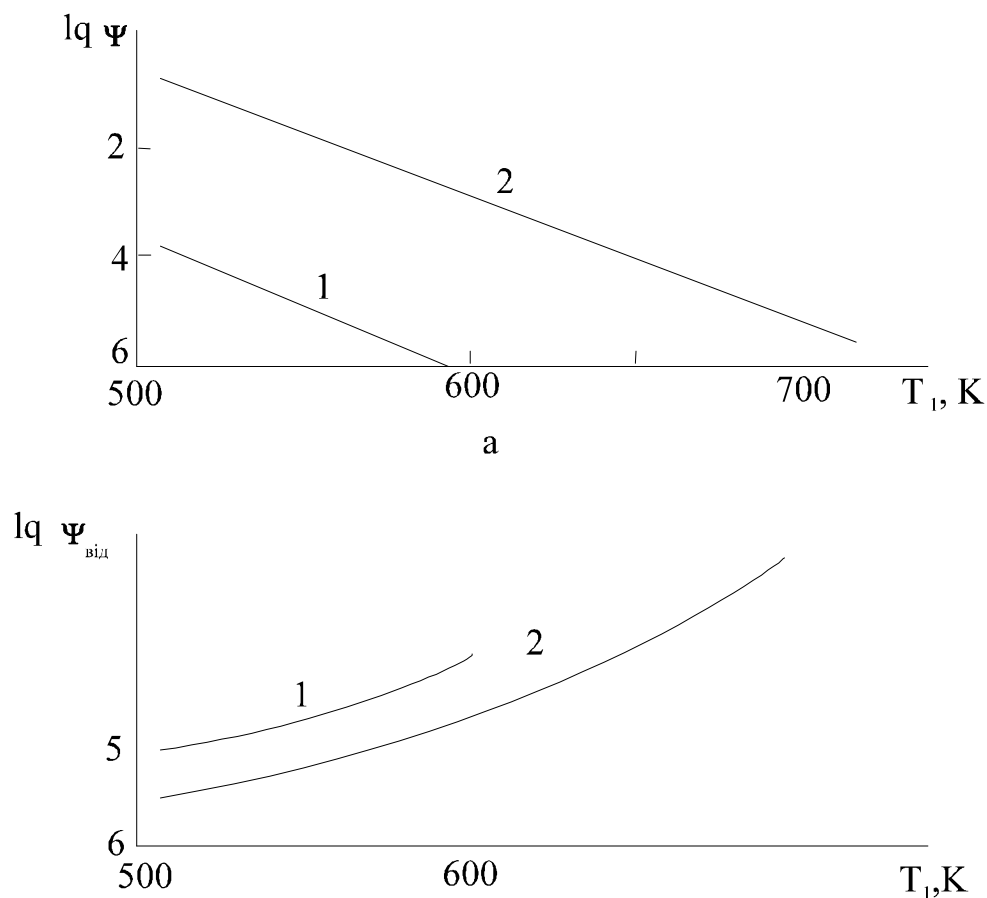


Рис. 2. Залежність парціального (а) і відносного (б) пересичення свинцю від температури осадження $T_{\text{П}}$ для PbSe при $T_{\text{В}}$: 800 К (1) і 1000 К (2).

Це пояснюється збільшенням ступеня дисоціації сполук. Зменшення пересичення внаслідок підвищення температури 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. 2, а). При $T_{\Pi} = 500 \dots 800$ К парціальне пересичення селену близьке до нуля. Це свідчить про те, що халькоген в чистому вигляді практично не осідає.

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:

$$\Psi_{\text{від}} = \Psi_i / \Psi_{\text{PbNa}} \quad (5)$$

де

$$\Psi_{\text{PbNa}} = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T)} = \frac{P(T) \cdot T_{\Pi}}{P_H(T_{\Pi}) \cdot T}$$

Результати розрахунку для PbSe подано на рис. 2.

Збільшення температури підкладок T_{Π} сприяє зростанню $\Psi_{\text{відн}}$ і збільшенню частки фази свинцю в конденсаті, що підтверджено експериментально. Отже, з підвищенням T_{Π} швидкість осідання металу зростає швидше, ніж сполуки.

Збільшення температури випаровування зменшує $\Psi_{\text{відн}}$ і знижує ймовірність осідання Pb по відношенню до сполуки.

2. Врахування виділення фаз компонентів при розрахунку концентрації носіїв заряду.

Для опису фізико-хімічних процесів, що проходять при вирощуванні плівок використали квазіхімічний метод [4, 5]. Припускалося, що концентрація носіїв заряду плівок визначається іонізованими дефектами по Френкелю. При двократно іонізованій вакансії свинцю V_{Pb}^{2-} і однократно іонізованому міжвузловому атому свинцю Pb_i^+ у вибраній нами моделі процес вирощування плівок описується системою квазіхімічних реакцій (таблиця).

Тут реакція (I) описує випаровування сполуки при температурі T_B і враховує його розклад при переході з твердої (S) фази в пару (V); (II) і (III) – реакції утворення власних атомних дефектів при температурі конденсації T_{Π} : атомів свинцю в міжвузлі Pb_i^+ і вакансій свинцю V_{Pb}^{2-} . Рівняння (IV) і (V) відповідальні за проявлення власної провідності і електронейтральності відповідно.

Концентрація електронів через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск халькогену при цьому визначається з кубічного рівняння

$$2 \cdot K_{\text{Ha}_{2,v}}(T_{\Pi}) \cdot K_i^{-2}(T_{\Pi}) \cdot P_{\text{Ha}_2}^{1/2} \cdot n^3 + n^2 - \left(K_{\text{Pb,v}}(T_{\Pi}) \cdot K_{\text{PbHa}}(T_B) \cdot P_{\text{Ha}_2}^{-1/2} + K_i(T_{\Pi}) \right) = 0. \quad (6)$$

Таблиця. Реакції та константи рівноваги $K=K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення переважаючих атомних дефектів у плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні із парової фази

Реакція	Константа рівноваги	K_0 , (см^{-3} , Па)		ΔH , еВ	
		PbTe	PbSe	PbTe	PbSe
$\text{PbHa}^s = \text{Pb}^v + \frac{1}{2} \text{Ha}_2^v$	$K_{\text{PbHa}}(T_B) = P_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{Ha}_2}^{1/2}$	$1.4 \cdot 10^{18}$	$6.42 \cdot 10^{16}$	3.51	3.70
$\text{Pb}^v = \text{Pb}_i^+ + e^-$	$K_{\text{Pb},v}(T_{\Pi}) = [\text{Pb}_i^+] \cdot n \cdot P_{\text{Pb}}^{-1}$	$5.45 \cdot 10^{38}$	$5.99 \cdot 10^{29}$	-1.01	-1.64
$\frac{1}{2} \text{Ha}_2^v = V_{\text{Pb}}^- + \text{Ha}_{\text{Ha}}^0 + h^+$	$K'_{\text{Ha}_2,v} = [V_{\text{Pb}}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{\text{Ha}_2}^{-1/2}$	$1.17 \cdot 10^{30}$	$9.96 \cdot 10^{40}$	0.25	0.36
"0" = $e^- + h^+$	$K_i(T_{\Pi}) = n \cdot p$	$1.06 \cdot 10^{41}$	$7.76 \cdot 10^{41}$	0.58	0.95

$$n + 2[V_{\text{Pb}}^{2-}] = p + [Pb_i^+]$$

Врахуємо виділення фаз компонентів (метал, халькоген) в процесі осадження плівок халькогенідів свинцю при розрахунку концентрації носіїв заряду. Як відмічено в статті [6] і видно з рис. 3 при низьких тисках халькогену і сталій температурі підкладки концентрація електронів залишається незмінною при зміні $P_{\text{На}_2}$. Ця сталість пояснюється виділенням фази вільного свинцю.

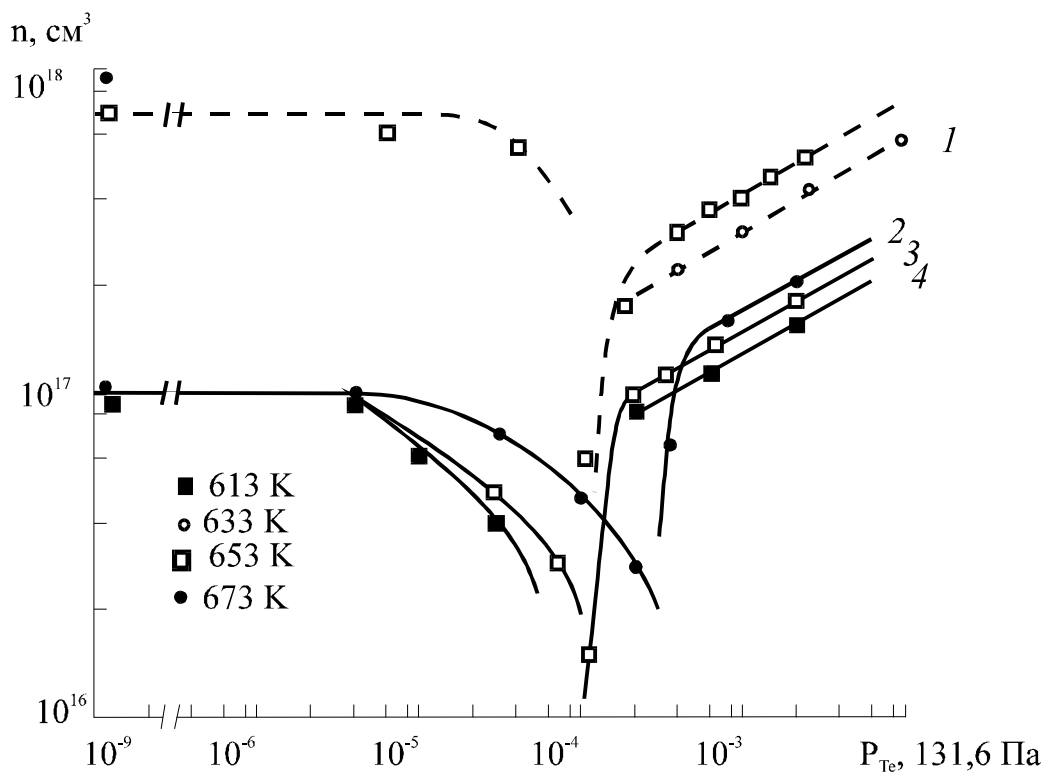
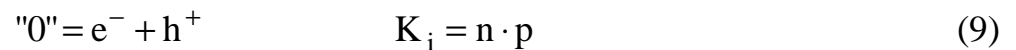
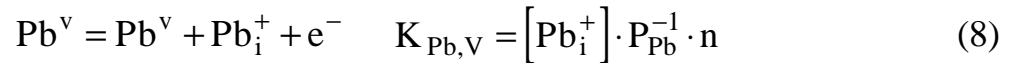
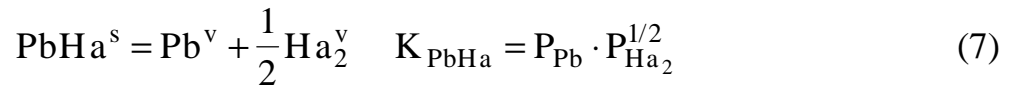


Рис. 3. Залежність концентрації носіїв заряду плівок телуриду свинцю від парціального тиску пари телуру [6]: 1-4 – температура підкладок $T_{\text{п}}$, К: 633; 673; 653; 613 відповідно (підкладки: - - - BaF_2 , $\frac{3}{4} \text{NaCl}$).

Для аналізу можливості появи фази вільного свинцю вибираємо парціальне пересичення (3). Будемо вважати, що фаза вільного свинцю буде виділятися при

умові $\lg \Psi > 0$. При цьому осадження плівок халькогенідів свинцю буде описуватись такою кристалохімічною моделлю:



$$n = [\text{Pb}_i^+] \quad (10)$$

Константи рівноваги визначали з виразів $K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right)$ Використовуючи

рівняння (8) можна знайти концентрацію електронів через константи рівноваги і парціальні тиски компонентів. Для цього у рівняння (10) необхідно підставити вираз для концентрації міжвузлових атомів: Pb_i^+

$$[\text{Pb}_i^+] = \frac{K_{\text{Pb,V}}}{P_{\text{Pb}}^{-1} \cdot n} \quad (11)$$

Підставимо (11) у рівняння електронейтральності :

$$n = \frac{K_{\text{Pb,V}}}{P_{\text{Pb}}^{-1} \cdot n} \quad (12)$$

$$n^2 = \frac{K_{\text{Pb,V}}}{P_{\text{Pb}}^{-1}} \quad (13)$$

Тиск свинцю у формулі (13) беремо рівним тиску чистого свинцю при температурі підкладки, який можна обчислити з формули :

$$\lg P_{\text{Pb}} = -\frac{16000}{T} + 13.6 \quad (14)$$

Значення K^0 і ΔH для константи $K_{\text{Pb,V}}$ визначали з експерименту. Покажемо спосіб знаходження цих величин у випадку осадження PbTe. Будемо розглядати частину графіка, яка відповідає виділенню фази вільного свинцю (рис. 3). Температурі підкладки $T_{\Pi_1} = 673 \text{ K}$ відповідає концентрація електронів $n_{(1)} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а температурі $T_{\Pi_2} = 653 \text{ K}$ – $n_{(2)} = 8.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

$$K_{\text{Pb,V}} = K^0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{k \cdot T_{\Pi}}\right). \quad (15)$$

$$\text{З формули (14) } K_{\text{Pb,V}} = n^2 / P_{\text{Pb}}. \quad (16)$$

Використовуючи (15) і (16) складемо систему двох рівнянь з невідомими K^0 і ΔH :

$$\begin{cases} K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{k \cdot T_{\Pi_1}}\right) = \frac{n_{(1)}^2}{(T_{\Pi_1})} \\ K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{k \cdot T_{\Pi_2}}\right) = \frac{n_{(2)}^2}{P_{\text{Pb}} \cdot (T_{\Pi_2})} \end{cases} \quad (17)$$

Розв'язки цієї системи матимуть вигляд

$$\Delta H = -k \frac{T_{\Pi_2} \cdot T_{\Pi_1}}{T_{\Pi_2} - T_{\Pi_1}} \ln \left\{ \frac{n_{(1)}^2 \cdot P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_2})}{n_{(2)}^2 \cdot P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_1})} \right\} \quad (18)$$

$$K^0 = \frac{n_{(1)}^2}{P_{\text{Pb}}(T_{\Pi_1})} \exp\left(\frac{\Delta H}{k \cdot T_{\Pi_1}}\right) \quad (19)$$

Підставивши всі необхідні значення у вирази (18) і (19) одержимо значення K^0 і ΔH .

PbTe		PbSe	
K^0	$\Delta H, \text{eV}$	K^0	$\Delta H, \text{eV}$
$7.89 \cdot 10^{14}$	-3.73	$4.64 \cdot 10^{16}$	-3.61

Отже, ми одержали квадратне рівняння (12) для розрахунку концентрації електронів в залежності від констант рівноваги і парціального тиску компонент, враховуючи процес виділення фази вільного свинцю.

Одержані залежності концентрації носіїв заряду від тиску халькогену при сталій температурі підкладки для плівок PbTe і PbSe показані на рис. 4, 5.

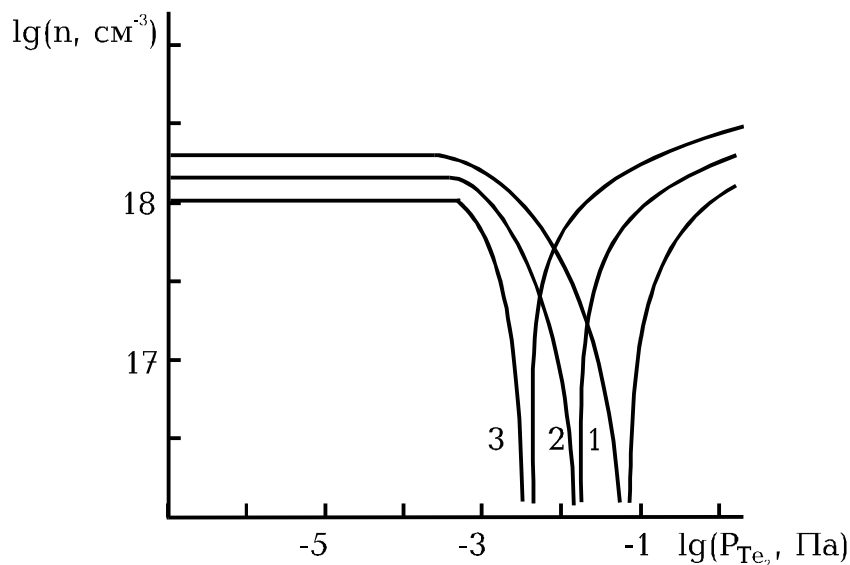


Рис. 4. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках PbTe від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при врахуванні процесу

виділення фази вільного свинцю для температури підкладки $T_{\text{П}}$, К: 530 (1), 550 (2), 570 (3); $T_{\text{В}} = 820$ К

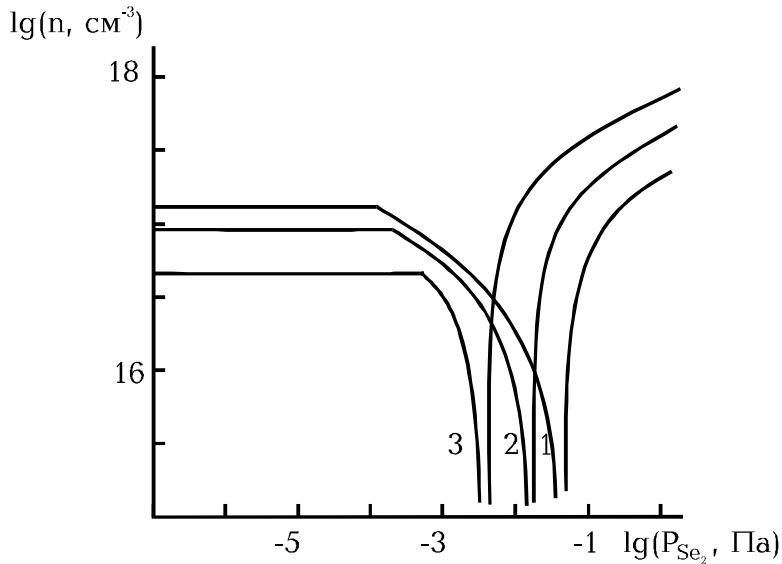


Рис. 5. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_{H} в тонких плівках PbSe від парціального тиску пари селену P_{Se_2} при врахуванні процесу виділення фази вільного свинцю для температури підкладки $T_{\text{П}}$, К: 545 (1), 560 (2), 575 (3); $T_{\text{В}} = 820$ К

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 $P_{\text{На}_2}^*$ відбудеться повна компенсація надлишкового свинцю. З цього моменту, при збільшенні тиску халькогену $P_{\text{На}_2}$ вже спостерігається зменшення концентрації електронів, відбувається

термодинамічний n-p-перехід, тобто зміна типу провідності, і далі концентрація дірок зростає.

1. Фреик Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок.- Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1988. – 152 с.
2. Фреик Д.М., Раренко И.М., Прокопів В.В., Шперун В.М. Выделение фаз компонентов при синтезе пленок $A^{IV}B^{VI}$ // Физ. электроника. – 1979. – № 19. – С. 136-138.
3. Lopez-Otero A., Hoas L.D. High mobility of as-grown PbTe Films Prepared by the hot-wall technique // Thin Solid Films. 1974. – V. 23. – № 1. – P. 1-6.
4. Фреик Д.М., Прокопів В.В., Салий Я.П., Матеик Г.Д., Лищинский И.М., Добровольская А.М. Зарядовое состояние собственных атомных дефектов и термодинамический n-p-переход в пленках селенида свинца // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 1-5.
5. Freik D.M., Prokopiv V.V., Nych A.B., Shepetyuk V.A., Tytova L.V. Directed Synthesis and Formation of the Defects in Thin Films of PbTe. - Materials Science and Engineering. B. – 1997. – V. 48. – P. 226-228.
6. Lopez-Otero A. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 26. – № 8. – P. 470-472.