

УДК 621.315.592

Б.М.Рувінський¹, Д.М.Фреїк¹, М.А.Рувінський¹, М.О. Галушак²
**Утворення металічної фази при синтезі плівок
халькогенідів свинцю квазірівноважними методами**

¹Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
76025, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

²Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу,
76000, Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15

Досліджено виділення фази вільного свинцю при вирощуванні плівок халькогенідів свинцю методом гарячої стінки. На основі кристалохімічної моделі запропоновано механізм утворення металічної фази в квазірівноважних умовах, пов'язаний з дисоціацією сполук при випаровуванні і накопленням міжвузлових атомів свинцю в конденсаті. Для плівок PbTe і PbSe розраховано концентрації іонів свинцю і електронів у виділеній фазі, які відповідають металічному характеру фази.

Ключові слова: тонкі плівки, халькогеніди свинцю, квазіхімічні реакції, металічні фази.

Стаття постуила до редакції 3.10.2000; прийнята до друку 3.12.2000

I. Вступ

В роботах [1,2] теоретично досліджувалась можливість існування рівноважної дисперсної фази напівпровідникових систем, яка містить металічні частинки. Гетерогенні стани такого типу пов'язувались з флуктуаційною неоднорідністю неідеальних кристалів, з перерозподілом електронів і йонів та виділенням їх в просторово розділені області у напівпровіднику, в якому стає можливим фазовий перехід першого роду. У напівпровідниках з великими статичними діелектричними проникностями (до яких, зокрема, відносяться халькогеніди свинцю) зміна кулонівської енергії при перерозподілі заряджених частинок може бути невеликою, і області утвореної металічної фази є достатньо малими.

Експериментально виділення фази вільного свинцю при вирощуванні плівок PbTe і PbSe методом гарячої стінки у

квазірівноважних умовах спостерігалось в [3-5] при низьких парціальних тисках пари халькогену (або підвищених тисках пари свинцю).

Термодинамічний опис деяких рис процесу виділення фаз компонентів плівок здійснено в [4,6]. Проведений в [6] кристалохімічний розрахунок концентрації носіїв струму в плівці з врахуванням виділення фаз вимагав додаткового визначення з експерименту [3] нової квазіхімічної сталої, відповідальної за утворення фази вільного свинцю. При цьому вважалось [3,6], що вказана концентрація повністю визначається утворенням при малих тисках халькогену металічної фази. В той же час експериментальні баричні залежності [3] концентрації носіїв струму в плівці можна пояснити [7] і без припущення про виділення окремих фаз, які займають дуже малий об'єм порівняно з об'ємом всієї плівки.

Крім експериментального виявлення і

дослідження металічної фази в плівках PbTe і PbSe, отриманих методом гарячої стінки, завдання нашої роботи полягало також в тому, щоб теоретично, на основі відомих квазіхімічних сталей [8-10], які визначають процес вирощування плівок [7], показати можливість виникнення в них при низьких тисках халькогену саме металічної фази свинцю (з відповідними характерними параметрами) і з'ясувати основний механізм її утворення, нехтуючи принципово неважливими деталями.

II. Методика експерименту і результати

Тонкі плівки телуриду і селеніду свинцю вирощували із парової фази методом гарячої стінки (рис.1) [4]. Наважками для випаровування були наперед синтезовані кристали PbTe і PbSe n-типу провідності з концентрацією носіїв $n=(2-4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В якості підкладок використовувалися свіжі сколи (111) і (100) монокристалів ВаF₂ і NaCl відповідно. Парціальні тиски сполук P_{PbX} (X=Te, Se), а також складових

компонентів P_{X₂}, P_{Pb} у зоні осадження задавалися температурами основного T_e=820 К і додаткових T_a=400-600 К джерел із наважками сполук та чистих елементів відповідно. Осадження плівок проводилося при температурах T_s=400-700 К. Температура стінок камери складала T_w=850 К. Швидкість росту плівок була ~3 нмс⁻¹, а їх товщина – 5-8 мкм.

Морфологія поверхні плівок контролювалася металографічно і електронно-мікроскопічно. Фазовий і хімічний склади досліджували рентгенографічно, електронно-зондовим методом, а також оже-електронною спектроскопією. Електричні параметри плівок визначалися компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях.

Проведені дослідження показали, що електричні властивості та фазовий склад плівок PbTe і PbSe суттєво залежать від технологічних факторів вирощування [4]. Так, для плівок телуриду свинцю при температурах T_s=400-620 К і парціальних тисках телуру P_{Te₂}=10⁻⁷-1,3·10⁻² Па на

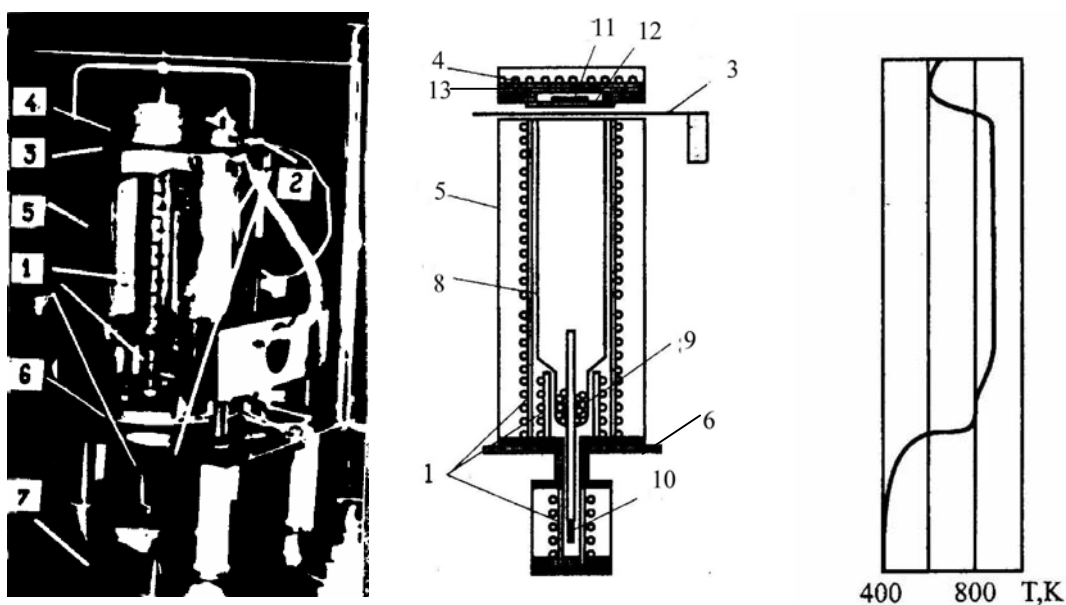


Рис. 1. Загальний вигляд (а), схема (б) і розподіл температури (в) у реакторі для вирощування плівок методом гарячої стінки [4]: 1 – нагрівники основного 9, додаткового 10 джерел; стінок камери 8; 2 – термopара; 3 – заслінка; 4 – нагрівник підкладки; 5 – радіаційний екран; 6 – основа реактора; 7 – плита; 11 – підкладка; 12 – маска; 13 – тримач підкладки.

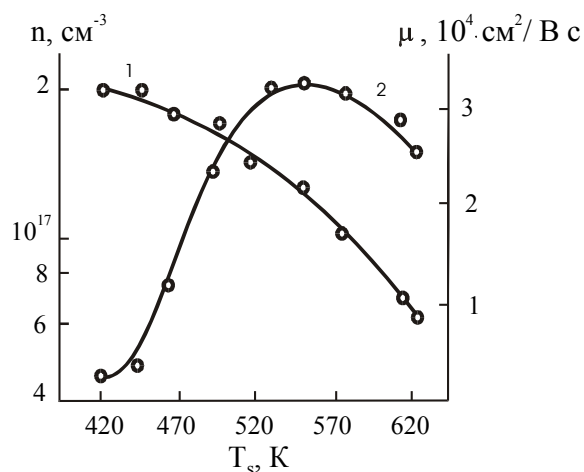


Рис. 2. Залежність концентрації n (1) і рухливості μ (2) носіїв струму у плівках PbTe від температури осадження T_s (метод гарячої стінки; підкладка – сколи (111) BaF₂; $T_e=820$ K; $T_w=850$ K; $P_{Te_2}=1,3 \cdot 10^{-2}$ Па).

сколах (111) BaF₂ осаджується матеріал тільки n-типу провідності (рис.2). При цьому виявлено, що плівки n-PbTe, одержані із наважок після п'ятигодинного випаровування, мають на поверхні вкраплення металу (рис.3,а) [5]. Додаткове підживлення пари свинцем призводить до збільшення вільного металу на поверхні плівок (рис.3,б). Зауважимо також, що при температурах осадження $T_s > 660$ K навіть значні пересичення пари телуrom не приводять до зміни n-типу провідності плівок. На поверхні плівок n-PbTe при цьому з'являється вільна фаза чистого телуру (рис.3,б) [5].

Аналогічна картина характерна і для процесу осадження плівок селеніду свинцю (рис.4,5). Слід зауважити, що плівки при

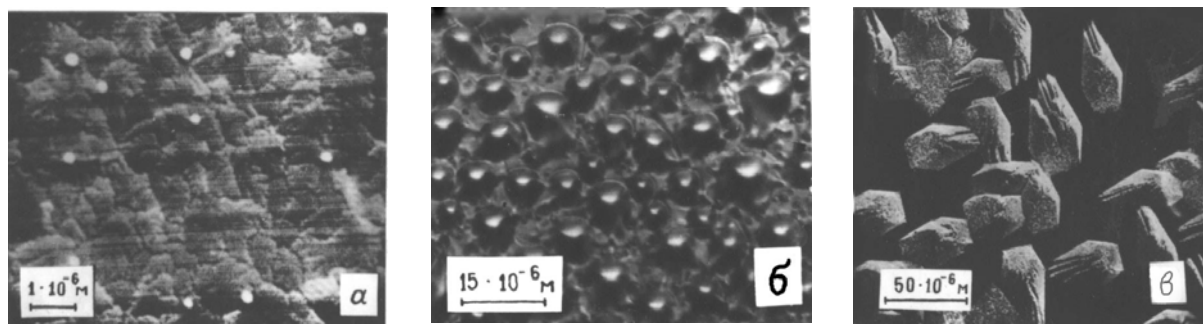


Рис.3. Морфологія поверхні плівок PbTe, осаджених: *a* – із наважки стехіометричного складу; *б* – при пересиченні пари свинцем; *в* – при пересиченні пари телуrom.

зміні температури осадження, за умови мінімального тиску пари селену, можуть мати як n-, так і р-тип провідності (рис.4). В області значень технологічних факторів, що відповідають осадженню плівок n-PbSe (рис.4) у ряді випадків на їх поверхні спостерігаються вкраплення металу (рис.5,а). Збільшення долі свинцю у наважці сприяє росту розмірів областей вільної фази свинцю на поверхні основної матриці (рис.5,б). Вирощування плівок при значному пересиченні пари селену веде до зменшення металічної фази, а також повного її зникнення на поверхні плівок. Це

характерно при осадженні за умов, що відповідають термодинамічному n-p-переходу (рис.4). При цьому поверхня плівок має чітко виражену морфологічну структуру із границями росту зерен (рис.5,в) і плівки характеризуються високою рухливістю носіїв струму (рис.4).

III. Квазіхімічний опис виділення металічної фази

Для опису фізико-хімічних процесів в плівці PbX (X=Te, Se) при парофазній

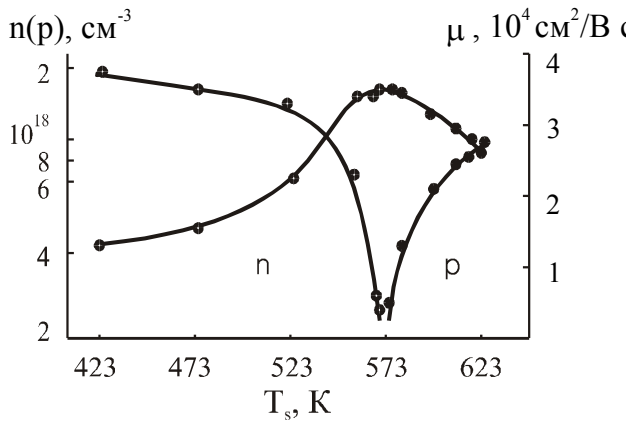
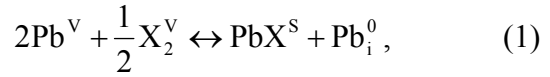


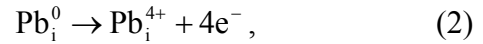
Рис.4. Залежність концентрації n (1) і рухливості μ (2) носіїв струму у плівках PbSe від температури осадження T_s (метод гарячої стінки; підкладка – сколи (111) ВаF₂; $T_e=820$ К; $T_w=850$ К; $P_{Se_2}=10^{-3}$ Па).

епітаксії ми використали квазіхімічний підхід [11]. Оскільки область можливого утворення фази металу просторово відділена від конденсату сполуки PbX^S , то можна розглянути квазіхімічну реакцію для системи із зародком початкової

флуктуаційної неоднорідності:



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 міжвузловину ґратки PbX^S ; на місце вакансії халькогену у вигляді антиструктурних дефектів, нещодавно виявлених в PbTe [12]; у мікропорожнину – агрегат вакансій Pb і X). При достатньо великій концентрації $[Pb_i^0]$ в локальній області ймовірно може стати незворотна реакція [13]



і концентрація вільних електронів в цій області

$$n = 4[Pb_i^0]. \quad (3)$$

Реакція (2) є характерною для утворення металічної фази при відповідній для металу концентрації $[Pb_i^0]$.

Константа рівноваги квазіхімічної реакції (1)

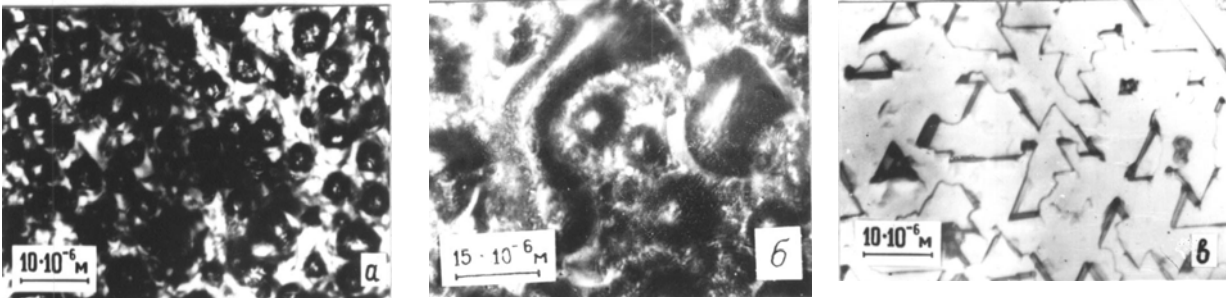


Рис.5. Морфологія поверхні плівок PbSe, осаджених: *a* – із наважки стехіометричного складу; *b* – при пересиченні пари свинцем; *v* – при умовах реалізації термодинамічного n-p-переходу.

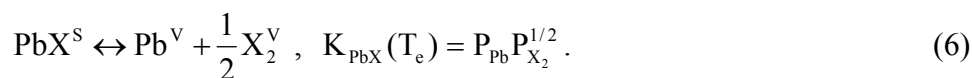
$$K_0(T_s) = [Pb_i^0] \cdot P_{Pb}^{-2} \cdot P_{X_2}^{-1/2}, \quad (4)$$

звідки

$$[Pb_i^0] = K_0(T_s) \cdot P_{Pb}^2 \cdot P_{X_2}^{1/2}, \quad (5)$$

де T_s – температура осадження (підкладки), P_{Pb} і P_{X_2} – парціальні тиски пари свинцю і

халькогену біля підкладки, зумовлені у квазірівноважних умовах випаровуванням наважки PbTe. Для реакції рівноваги “наважка-пар” при розкладанні твердого PbX у випаровувачі з температурою T_e маємо:



Враховуючи, що при розглянутих тисках пар можна вважати ідеальним газом, для квазірівноважного стану “пар-конденсат”

$$K_{\text{PbX}}(T_s) = K_{\text{PbX}}(T_e) \left(\frac{T_s}{T_e} \right)^{3/2}. \quad (7)$$

Парціальні тиски P_{Pb} і P_{X_2} в (5) (біля підкладки) визначається сталою (7). При цьому

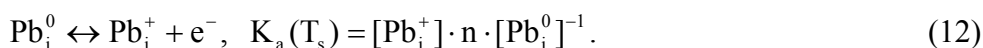
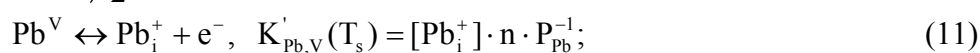
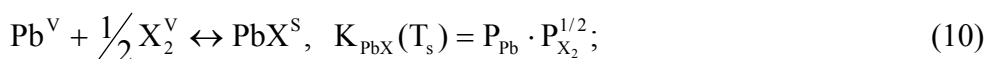
$$P_{\text{Pb}} = K_{\text{PbX}}(T_s) P_{\text{X}_2}^{-1/2}. \quad (8)$$

З (8) і (5) одержимо, що

$$[\text{Pb}_i^0] = K_0(T_s) K_{\text{PbX}}^2(T_s) P_{\text{X}_2}^{-1/2}, \quad (9)$$

тобто концентрація $[\text{Pb}_i^0]$ зростає при малих тисках халькогену P_{X_2} .

Стан рівноваги “пар-конденсат” при температурі T_s описується квазіхімічними реакціями [7]:



З (10)-(12) випливає, що

$$K'_{\text{Pb,V}} K_{\text{PbX}}^{-1} K_a^{-1} = [\text{Pb}_i^0] P_{\text{Pb}}^{-2} P_{\text{X}_2}^{-1} = K_0. \quad (13)$$

Отже, константу K_0 реакції (1) можна визначити через відомі квазіхімічні сталі [8-10], значення яких наведено в таблиці. З (9) і (13) маємо шукану концентрацію свинцю у вільній фазі

$$[\text{Pb}_i^0] = K_{\text{PbX}}(T_s) K'_{\text{Pb,V}}(T_s) K_a^{-1}(T_s) P_{\text{X}_2}^{-1/2}. \quad (14)$$

При виконанні (2) і (3)

$$[\text{Pb}_i^{4+}] = [\text{Pb}_i^0] = \frac{1}{4} n. \quad (12)_{(15)}$$

IV. Розрахунок концентрації носіїв вільної фази

Оцінимо концентрації йонів і вільних електронів виділеної фази для випадку плівок PbTe [3], вирощених на підкладці ВаF₂. При температурі випаровування наважки $T_e = 833\text{K}$, температурі конденсації (підкладки) $T_s = 653\text{K}$ і парціальному тиску

Таблиця.

Константи рівноваги квазіхімічних реакцій
 $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$.

Константи	K_0		$\Delta H, \text{eV}$	
	PbTe	PbSe	PbTe	PbSe
$K_{\text{PbX}}(T_e), \text{Па}^{3/2}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	$6,42 \cdot 10^{16}$	3,51	3,70
$K'_{\text{Pb,V}}(T_s), \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{30}$	$1,73 \cdot 10^{27}$	-1,01	-1,82
$K_a(T_s), \text{см}^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{20}$	$1,75 \cdot 10^{21}$	0,14	0,14

телуру $P_{Te_2} = 2,9 \cdot 10^{-3}$ Па [7]

$$[Pb_i^{4+}] = 3,29 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}, n = 1,32 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}, \quad (16)$$

що відповідає осадженню фази вільного свинцю [3,13]. При тих же температурних умовах і тиску $P_{Te_2} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ Па [7] для плівок, вирощених на підкладці NaCl [3], одержимо:

$$[Pb_i^{4+}] = 2,05 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}, n = 8,20 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}. \quad (17)$$

Для випадку плівок PbSe при тих же температурах T_e , T_s і тиску $P_{Se_2} = 4,7 \cdot 10^{-2}$ Па одержимо оціночні значення параметрів металічної фази свинцю:

$$[Pb_i^{4+}] = 3,30 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}, n = 1,32 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}. \quad (18)$$

V. Висновки

Показано, що основний механізм виділення фази металу при вирощуванні плівок халькогенідів свинцю методом гарячої стінки пов'язаний з дисоціацією сполук при випаровуванні у квазірівноважних умовах і накопленням міжвузлових атомів свинцю в локальних областях плівки.

- [1] М.А.Кривоглаз, А.И.Карасевский. О возможности существования равновесной дисперсной фазы, содержащей металлические частицы // *ЖЭТФ*, **63** (2), сс. 670-683 (1972).
- [2] М.А.Кривоглаз. *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах*. – Киев: Наукова думка (1984).
- [3] A.Lopez-Otero. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films // *Appl. Phys. Lett.* **26** (8), pp.470-472 (1975).
- [4] Д.М.Фреїк, М.А.Галушак, Л.И.Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. – Львов: Вища школа (1988).
- [5] A.Lopez-Otero, L.D.Naas. High mobility of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technique // *Thin Solid Film*, **23** (1), pp.1-6 (1974).
- [6] В.В.Прокопів. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами // *Вісник Прикарпатського університету, Математика. Фізика. Хімія*, **2**, сс. 41-49 (1999).
- [7] Б.М.Рувінський, Д.М.Фреїк, М.А.Рувінський. Кристаллохимия собственных дефектов в плёнках халькогенидов свинца с учетом механических напряжений и рода подложек // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1** (2), сс. 185-193 (2000).
- [8] В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. *P-T-x – диаграммы состояния системы металл-халькоген*. – М.: Наука (1987).
- [9] В.П.Зломанов. *P-T-x – диаграммы двухкомпонентных систем*. – Москва: МГУ (1980).
- [10] А.М.Гаськов, В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **15** (8), сс. 1476-1478 (1979).
- [11] Ф.Крөгер. *Химия несовершенных кристаллов*. – М.: Мир (1969).
- [12] В.Ф.Мастеров, С.И.Бондаревский, Ф.С.Насрединов, Н.П.Серегин, П.П.Серегин. Антиструктурные дефекты в полупроводниках типа PbTe // *ФТП*, **33**(7), сс.772-773 (1999).
- [13] Н.Ашкрофт, Н.Мермин. *Физика твердого тела, Том. 1*. М.:Мир, (1979).

B.M.Ruvinskii¹, D.M.Freik¹, M.A.Ruvinskii¹, M.O.Galuschak²

The formation of a metal phase at the synthesis of lead chalcogenides films in quasi-equilibrium methods

*Physics-Chemical Institute at the Precarpathian university named by V.Stefanyk,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Ivano-Frankivsk State University of the Oil and Gas, Karpatska str., 15, 76025, Ukraine

The separation of a phase of free lead has been investigated during the growth of lead chalcogenides films in the hot-wall method. The mechanism of the formation of a metal phase under quasi-equilibrium conditions concerned with the compounds dissociation under the evaporation and the accumulation of interstitial atoms of lead within the condensate has been proposed on the basis of the crystallochemical model. The ionic and electron concentrations within precipitated phase corresponding to the metal character of phase have been calculated for PbTe and PbSe films.