

УДК 621.315.592

Б.М. Рувінський

Рівноважні концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe при вирощуванні з парової фази і окисленні

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Запропоновано і розраховано кристалохімічну модель утворення дефектної підсистеми у плівках PbSe з урахуванням складного характеру спектра зарядових станів дефектів за Френкелем у катіонній підгратці. В залежності від різних технологічних факторів визначено рівноважні концентрації носіїв струму, нейтральних, одно- і двозарядних вакансій і міжвузлових атомів у плівках PbSe при вирощуванні з парової фази і окисленні. Результати чисельного розрахунку добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: кристалохімія, плівки PbSe, дефекти, константи рівноваги, n-p-перехід, кисень.

Стаття поступила до редакції 5.09.2001; прийнята до друку 12.09.2001.

I. Вступ

Селенід свинцю використовується [1] для виготовлення лазерів, термогенераторів і фотоопорів. Електрофізичні властивості плівок PbSe визначаються складом речовини, відхиленням від стехіометрії і спектром дефектної підсистеми, яка виникає при певних технологічних умовах вирощування плівок і змінюється при відпалі, окисленні і легуванні. В роботах [2,3] було запропоновано новий підхід у кристалохімії власних атомних дефектів халькогенідів свинцю, який полягає у спільному розгляді і врахуванні складного спектра зарядових станів дефектів за Френкелем у катіонній підгратці. В [3] цей підхід було реалізовано для випадку плівок PbTe. На даний час немає єдиної думки про механізми дефектоутворення у плівках PbSe при парофазній епітаксії і окисленні. В роботі [4] було досліджено процес дефектоутворення у плівках PbSe при вирощуванні із парової фази з участю кисню

на основі спрощеної моделі, яка враховувала тільки однозарядні дефекти і один із можливих механізмів впливу кисню. При відсутності кисню в [5] були розглянуті моделі з комбінацією двох різних зарядових станів дефектів.

В даній роботі проведено більш загальний кристалохімічний і термодинамічний розгляд. Враховано одночасну наявність різних зарядових станів власних атомних дефектів у катіонній підгратці плівок PbSe. При вирощуванні плівок з парової фази методом гарячої стінки отримано залежності рівноважних концентрацій носіїв струму і дефектів від технологічних факторів (парціального тиску пари селену P_{Se_2} , кисню P_{O_2} , температур випаровування T_e і осадження T_s). Проаналізовано основні механізми прямого і непрямого впливу кисню і знайдено константи відповідних квазіхімічних

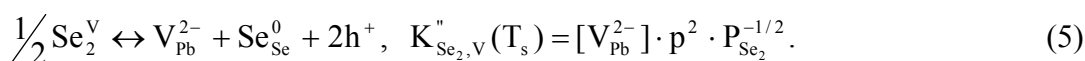
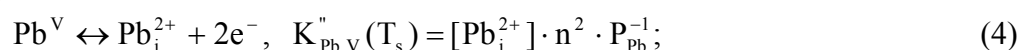
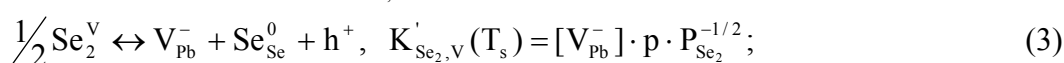
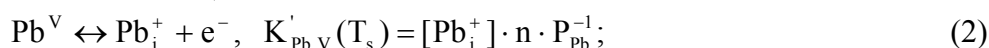
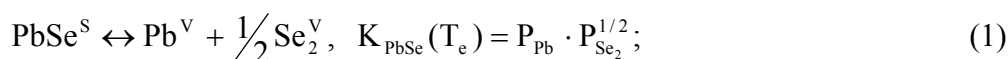
реакцій. Теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними.

II. Кристалохімія і термодинаміка дефектоутворення у плівках PbSe (при відсутності кисню)

Розглянемо кристалохімічну модель, яка враховує можливість стану термодинамічної рівноваги при відсутності кисню з

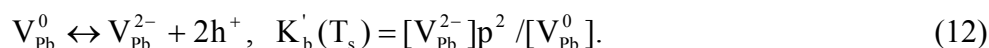
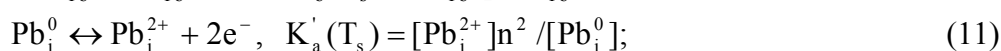
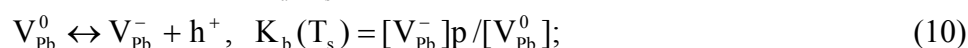
утворенням різних зарядових станів власних точкових дефектів у катіонній підґратці плівок PbSe: міжвузлових атомів і вакансій свинцю (Pb_i^+ , Pb_i^{2+} , Pb_i^0 , V_{Pb}^- , V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^0).

При отриманні плівок PbSe з парової фази в технології гарячої стінки рівновагу систем “наважка-пара” і “пара-конденсат” можна описати за методом Крегера [6] системою квазіхімічних реакцій:



Тут рівняння (1) визначає рівновагу системи “наважка-пара” при розкладанні твердого PbSe у випарнику при температурі випаровування T_e . Реакції (2)-(5) характеризують рівновагу “пара-конденсат”,

відповідальну за утворення власних атомних дефектів при температурі осадження (підкладок) T_s . Прояви власної провідності і різних процесів іонізації і рекомбінації дефектів відображені рівняннями:



Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}]. \quad (13)$$

З (1)-(13) отримаємо рівняння для визначення концентрації носіїв (n) через

константи рівноваги квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари селену P_{Se_2} :

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0, \quad (14)$$

де

$$\begin{aligned} A &= 2K''_{Se_2,V} K'_F \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot (K_{PbSe} K'_{Pb,V} K'_{Se_2,V} K_i)^{-1}; \\ B &= 1 + K'_F \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot (K_{PbSe} K'_{Pb,V})^{-1}; \\ C &= K_i + K_{PbSe} K'_{Pb,V} \cdot P_{Se_2}^{-1/2}; \end{aligned} \quad (15)$$

$$D = 2K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}'' \cdot P_{\text{Se}_2}^{-1/2}.$$

Концентрація носіїв струму, яку експериментально можна визначити з ефекту Холла,

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (16)$$

Рівноважні концентрації заряджених і електронейтральних дефектів дорівнюють:

$$\begin{aligned} [\text{Pb}_i^+] &= K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}' n^{-1} P_{\text{Se}_2}^{-1/2}; \\ [\text{Pb}_i^{2+}] &= K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}'' n^{-2} P_{\text{Se}_2}^{-1/2}; \\ [V_{\text{Pb}}^-] &= K_F' \cdot n \cdot P_{\text{Se}_2}^{1/2} (K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}')^{-1}; \\ [V_{\text{Pb}}^{2-}] &= K_{\text{Se}_2,V}'' K_F' \cdot n^2 \cdot P_{\text{Se}_2}^{1/2} (K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}' K_{\text{Se}_2,V}' K_i)^{-1}; \\ [\text{Pb}_i^0] &= K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}' K_a^{-1} P_{\text{Se}_2}^{-1/2}; \\ [V_{\text{Pb}}^0] &= K_F' K_i P_{\text{Se}_2}^{1/2} (K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}} K_b)^{-1}. \end{aligned} \quad (17)$$

Для константи власної провідності (в рівнянні (16)) слід врахувати відомі температурні залежності ширини забороненої зони $E_g(T)$ і ефективної маси густини станів $m(T)$ [1,7]:

$$K_i = N_c \cdot N_v \cdot e^{-E_g/kT}. \quad (18)$$

$$N_c = N_v = 2(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2},$$

$$\begin{cases} m(T) = g_c^{2/3} \bar{K}^{1/3} \cdot 0,101 \cdot m_0 \sqrt{T/300}, \\ g_c = 4, \bar{K} = m_{\parallel} / m_{\perp} = 1.7 (T \geq 300\text{K}), \end{cases} \quad (19)$$

$$E_g(T) = 0,172 + 4 \cdot 10^{-4} (T - 77)(\text{eV}),$$

$$(T \geq 77\text{K}),$$

\bar{K} – константа анізотропії ефективних мас електронів в зоні провідності і легких дірок у валентній зоні, m_0 – маса вільного

електрона.

Константу K_F' знаходимо з умов рівноваги

$$K_F' = K_{\text{PbSe}}(T_s) K_{\text{Pb,V}}'(T_s) K_{\text{Se}_2,V}'(T_s) K_i^{-1}(T_s) \quad (20)$$

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

$$K_{\text{PbSe}}(T_s) = K_{\text{PbSe}}(T_e) \cdot \left(\frac{T_s}{T_e} \right)^{3/2}. \quad (21)$$

Використані у даній роботі константи реакцій наведено в таблиці і узяті із раніше визначених для кристалів PbSe [8, 5].

Тиск пари селену $P_{\text{Se}_2}^*$, при якому відбувається перехід від n- до p-типу провідності плівок, знайдемо з умови $n = p$:

$$P_{\text{Se}_2}^* = \frac{K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}' K_i^{-1/2} + 2K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}'' K_i^{-1}}{K_F' K_i^{1/2} (K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}')^{-1} + 2K_{\text{Se}_2,V}'' K_F' (K_{\text{PbSe}} K_{\text{Pb,V}}' K_{\text{Se}_2,V}')^{-1}} \quad (22)$$

Результати розрахунків концентрації носіїв струму $n_H = n - p$ від парціального тиску селену P_{Se_2} при фіксованій температурі підкладки і двох різних температурах випаровування показано на рис. 1. При певних значеннях $P_{\text{Se}_2}^*$ відбувається зміна типу провідності з n- на p-тип і подальший ріст концентрації дірок.

Баричні залежності $n_H(P_{\text{Se}_2})$ супроводжуються певними змінами рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових станів (рис. 2). Характерною рисою плівок PbSe є достатньо велика концентрація однозарядних вакансій і двозарядних міжвузлових атомів свинцю (V_{Pb}^- і Pb_i^{2+}), які на кілька порядків

Таблиця

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

Константа	K_0	$\Delta H, \text{eV}$
$K_{\text{PbSe}}, \text{Па}^{3/2}$	$1,61 \cdot 10^{19}$	3,86
$K'_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{19} \cdot T^{3/2}$	-1,9
$K'_{\text{Se}_2,V}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2}$	$7,07 \cdot 10^{35} \cdot T^{3/2}$	0,13
$K''_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{47}$	-1,68
$K''_{\text{Se}_2,V}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1/2}$	$1,57 \cdot 10^{58}$	0,49
$K_a, K_b, \text{см}^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{21}$	0,14

перевищують концентрації дефектів інших зарядових станів ($\text{Pb}_i^0, \text{Pb}_i^+, V_{\text{Pb}}^0, V_{\text{Pb}}^{2-}$). 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-} . Для пояснення інверсії типу

провідності (рис. 1) побудуємо баричні залежності алгебраїчної густини заряду (в одиницях елементарного заряду), пов'язані із сумірними за порядком величини концентраціями заряджених дефектів: $2[\text{Pb}_i^{2+}] - [V_{\text{Pb}}^-]$ і $[\text{Pb}_i^+] - 2[V_{\text{Pb}}^{2-}]$ (рис. 3).

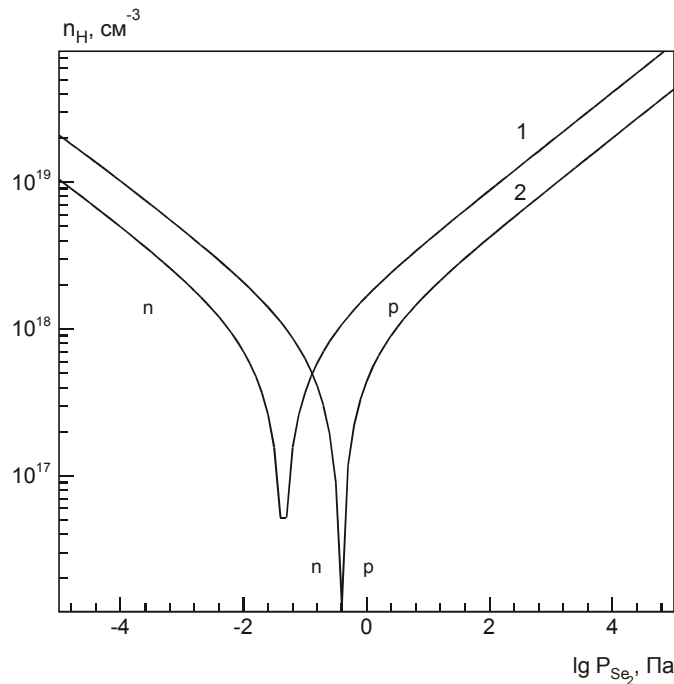


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв заряду n_H в плівках PbSe від тиску пари селену. Температура випаровування $T_e = 800 \text{ K}$ (1), 833 K (2); температура осадження $T_s = 653 \text{ K}$.

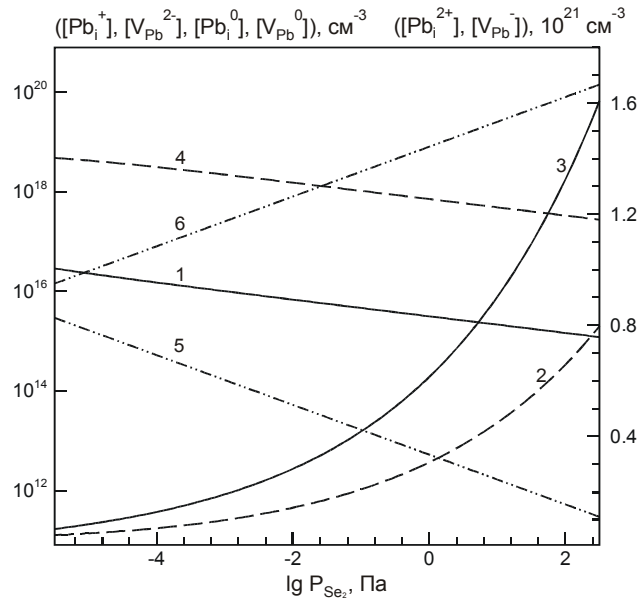


Рис. 2. Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену. Температура випаровування $T_e = 800$ К, температура осадження $T_s = 653$ К. Суцільні лінії відповідають однозарядним дефектам $[Pb_i^+]$ (1) та $[V_{Pb}^-]$ (3), пунктирні лінії – двозарядним дефектам $[Pb_i^{2+}]$ (2) та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

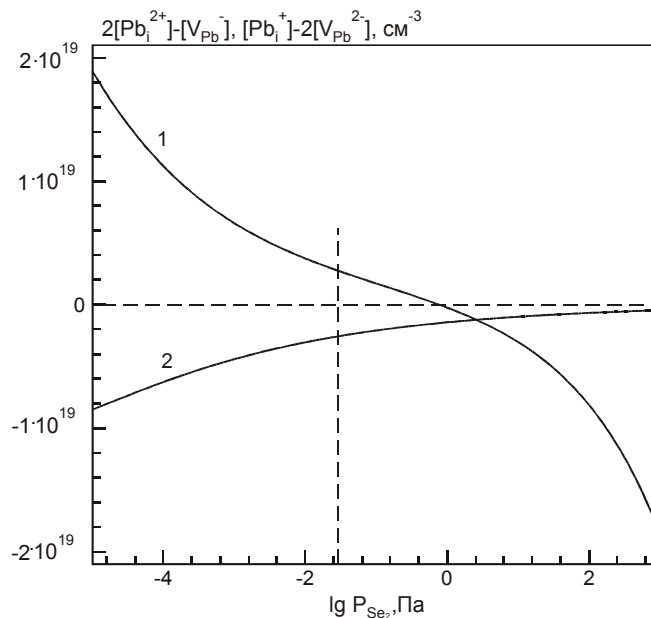


Рис. 3. Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену. $T_e = 800$ К, $T_s = 653$ К. Лінія (1) відповідає $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-]$, лінія (2) – $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]$.

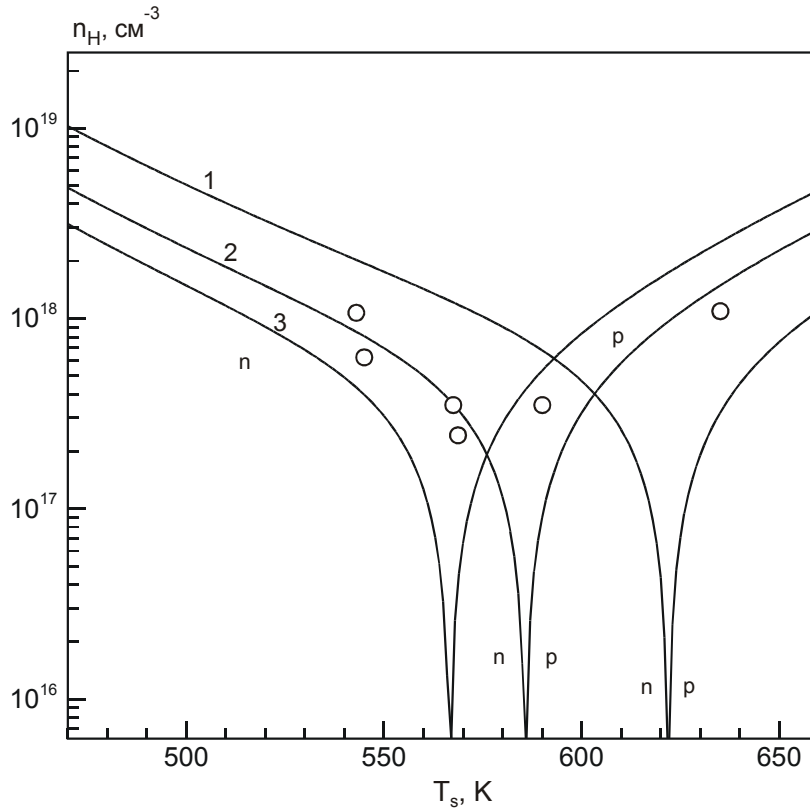


Рис. 4. Залежність концентрації носіїв заряду n_H в плівках PbSe від температури осадження T_s ,
 ○ – експериментальні результати [5]; (1) – $P_{Se_2} = 1 \text{ Па}$, $T_e = 820 \text{ К}$; (2) – $P_{Se_2} = 10 \text{ Па}$,
 $T_e = 820 \text{ К}$; (3) – $P_{Se_2} = 10 \text{ Па}$, $T_e = 800 \text{ К}$.

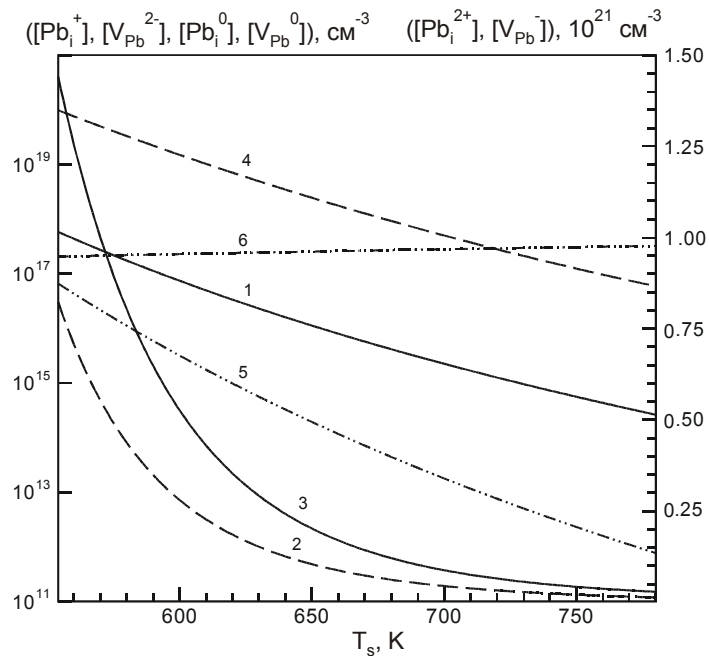


Рис. 5. Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від температури осадження T_s .
 $T_e = 800 \text{ К}$, $P_{Se_2} = 10^{-3} \text{ Па}$. Суцільні лінії відповідають однозарядним дефектам $[Pb_i^+]$ (1) та
 $[V_{Pb}^-]$ (3), пунктирні лінії – двозарядним дефектам $[Pb_i^{2+}]$ (2) та $[V_{Pb}^{2-}]$ (4), штрих-пунктирні
 – нейтральним дефектам $[Pb_i^0]$ (5), $[V_{Pb}^0]$ (6).

розглянутому діапазоні тисків P_{Se_2} $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}] < 0$ (рис. 3, крива 2), що сприяє виникненню р-типу провідності, але з ростом тиску $|[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]|$ суттєво зменшується. В області низьких тисків $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-] > 0$, що сприяє провідності n-типу; при збільшенні тиску цей вираз змінює свій знак на протилежний, зростаючи за абсолютною величиною і діючи вже в напрямку р-типу провідності (рис. 3, крива 1). Отже, точка n-p-переходу відповідає тиску $P_{Se_2}^*$, при якому

$$2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-] = -([Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}])$$

(вертикальна лінія на рис. 3), що відповідає n=p, як це впливає з умови електронейтральності (13).

На рис. 4 представлені залежності концентрації носіїв струму n_H від

температури підкладки T_s (при різних фіксованих значеннях тиску селену P_{Se_2} і температури випаровування T_e , що свідчать також про існування термодинамічного n-p-переходу при певних температурах підкладки T_s^*). Приклад розрахованих залежностей концентрацій рівноважних дефектів від температури підкладки T_s подано на рис. 5, на основі яких можна, як і з баричних залежностей рис. 3, пояснити виникнення інверсії типу провідності в плівці. Рис. 6 містить просторове зображення залежності значень тиску пари селену $P_{Se_2}^*$ від температур T_s^* і T_e , при яких відбувається зміна типу провідності, що дає можливість визначити технологічні умови для формування плівки PbSe із наперед заданими електричними властивостями.

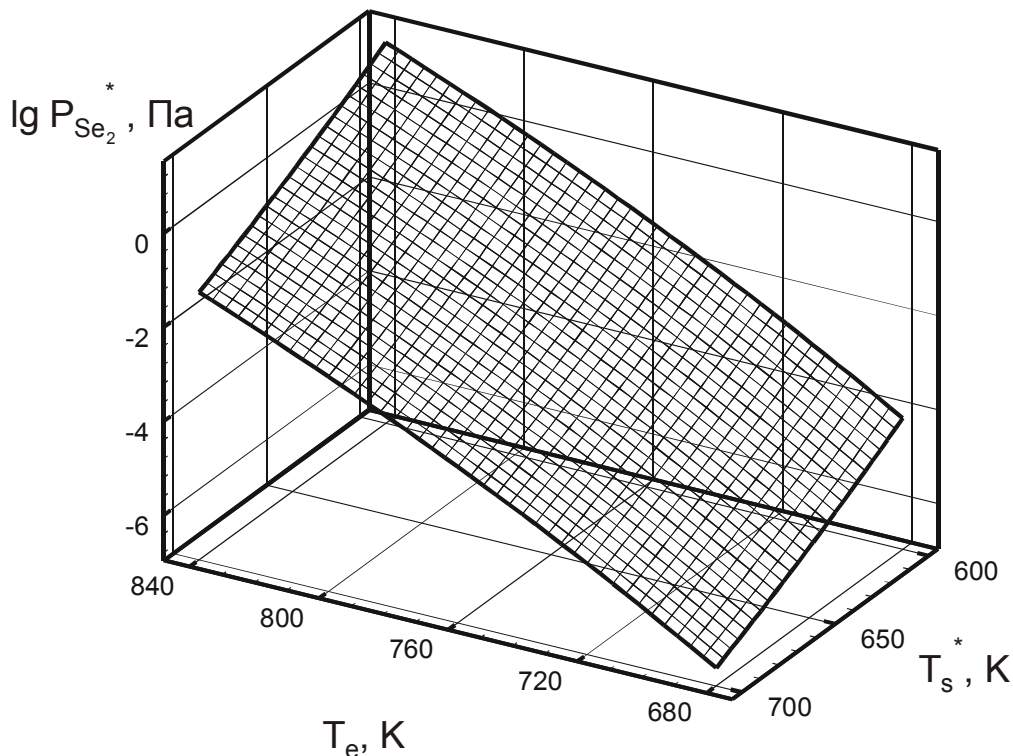
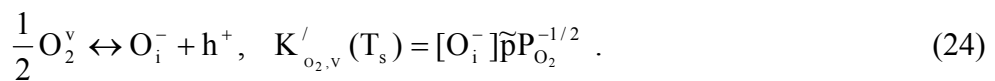
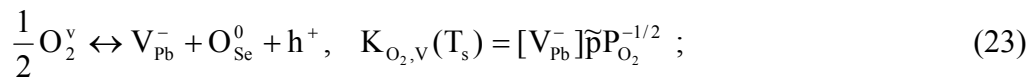


Рис. 6. Залежність тиску $P_{Se_2}^*$, що відповідає n-p-переходу від температур осадження T_s^* і випаровування T_e .

III. Вплив кисню. Обговорення теоретичних і експериментальних результатів

Якщо вирощування плівки PbSe відбувається у вакуумі $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ Па, то це забезпечує доступ кисню з парціальним тиском $P_{O_2} \sim 10^{-4}$ Па, що суттєво змінює властивості плівки і призводить до її поступового окислення. При відпалі плівки

PbSe в атмосфері кисню відбуваються більш інтенсивні процеси, як зміни її властивостей, так і окислення, тобто утворення оксиду свинцю PbO. Зміна властивостей плівки PbSe під впливом кисню зумовлена в основному додатковим утворенням в ній дефектів і носіїв струму. Серед можливих механізмів такого впливу розглянемо, на наш погляд, найважливіші, які пов'язані з квазіхімічними реакціями:



Тут (23) – реакція непрямого впливу [4], коли утворюються вакансії свинцю і носії струму (дірки) при входженні кисню у вузол ґратки на місце селену. Цей непрямий механізм виявився важливим також і при окисленні сполук $A^{II}B^{VI}$ (напр., ZnS) [9]. Реакція (24) пов'язана з прямою акцепторною дією кисню (легуванням плівки домішкою кисню), коли впроваджуються міжвузлові іони O_i^- , радіус яких є меншим за розміри міжвузлового простору в PbSe. Отже, імовірність реакції (24) є достатньо великою. Властивості плівки в значній мірі визначаються конкуренцією цих двох механізмів.

Взаємодія із залишковим киснем в технологічній камері відбувається повільніше, ніж ріст плівки PbSe і становлення її квазірівноважного стану (при відсутності кисню). В цьому наближенні будемо вважати, що зміна дефектної структури плівки PbSe пов'язана з додатковим утворенням вакансій V_{Pb}^- і міжвузлових іонів O_i^- за механізмом реакцій (23) і (24), що призводить до встановлення нового рівноважного стану в електронній підсистемі (з концентраціями електронів \tilde{n} і дірок \tilde{p}), а перерозподілом дефектів, утворених при відсутності кисню, можна нехтувати. Подібне наближення

використовуємо і при взаємодії з киснем вже сформованої плівки. При відпалі плівки в атмосфері кисню це справедливо лише при відносно невеликих проміжках часу відпалу.

Внаслідок утворення додаткових дефектів концентрація дірок в плівці зростає на величину $\Delta p = \tilde{p} - p$, а концентрація електронів зменшується на величину $\Delta n = n - \tilde{n} > 0$, де $\tilde{p} = K_i / \tilde{n}$.

Тоді умова електронейтральності має простий вигляд:

$$[V_{Pb}^-] + [O_i^-] = \Delta n + \Delta p. \quad (25)$$

Концентрація носіїв струму, яку експериментально можна знайти за ефектом Холла, дорівнює

$$\tilde{n}_H = \tilde{n} - \tilde{p} = ny - K_i (ny)^{-1}, \quad (26)$$

де

$$y \equiv \tilde{n} / n, \quad (27)$$

n – рівноважна концентрація електронів при відсутності кисню, визначена з рівняння (14).

Концентрації дефектів, зумовлених киснем,

$$[V_{Pb}^-] = K_{O_2,v} ny P_{O_2}^{1/2} / K_i, \quad (28)$$

$$[O_i^-] = K'_{O_2,v} ny P_{O_2}^{1/2} / K_i. \quad (29)$$

Величину y знаходимо з (25), враховуючи (27)-(29):

$$y = \left\{ n - K_i n^{-1} + \left[(n - K_i n^{-1})^2 + 4(x + K_i) \right]^{1/2} \right\} / 2n(xK_i^{-1} + 1), \quad (30)$$

де

$$x = (K_{O_2,v} + K'_{O_2,v}) P_{O_2}^{1/2} . \quad (31)$$

З умови $\tilde{n} = \tilde{p}$ можна знайти

$$K_{O_2,v}(\tilde{T}_s^*) + K'_{O_2,v}(\tilde{T}_s^*) = [K_i(\tilde{T}_s^*) / P_{O_2}]^{1/2} n_H(\tilde{T}_s^*, \tilde{P}_{Se_2}^*, T_e) , \quad (32)$$

де \tilde{T}_s^* і $\tilde{P}_{Se_2}^*$ – температура підкладки і парціальний тиск селену, для яких відбувається “кисневий” n-p-перехід при фіксованих значеннях тиску кисню P_{O_2} і температури випаровування наважки T_e ; n_H визначається теоретично з (14)-(16).

На рис. 7 наведено експериментальну залежність [4] \tilde{T}_s^* від $\tilde{P}_{Se_2}^*$ (при $T_e = 820$ К і

співвідношення, якому задовольняють шукані квазіхімічні сталі реакцій (23), (24):

$P_{O_2} = 10^{-4}$ Па), на основі якої і формул (32), (14)-(16) можна відтворити дослідну температурну залежність суми $K_{O_2,v} + K'_{O_2,v}$ (див. рис. 8). Апроксимуючи цю залежність гладкою кривою за методом найменших квадратів, знайдемо, що

$$K_{O_2,v}(T) + K'_{O_2,v}(T) = K_0 e^{\frac{\Delta H}{kT}} + K'_0 e^{\frac{\Delta H'}{kT}} , \quad (33)$$

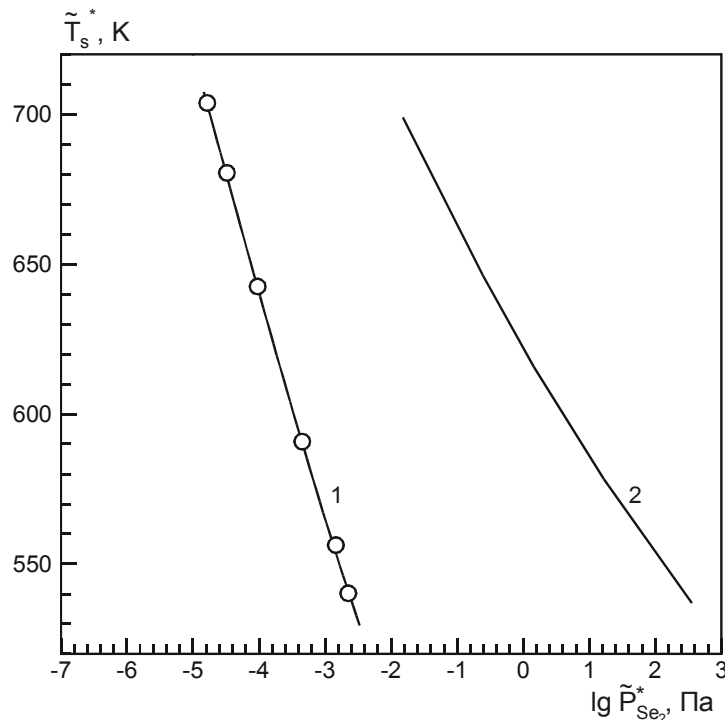


Рис. 7. Залежність температури \tilde{T}_s^* термодинамічного n-p – переходу від парціального тиску пари селену в плівках PbSe. Температура випаровування $T_e = 820$ К, тиск пари кисню $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па.
 ○ – експериментальні результати; 1 і 2 – розрахункові криві із врахуванням і без врахування кисню, відповідно.

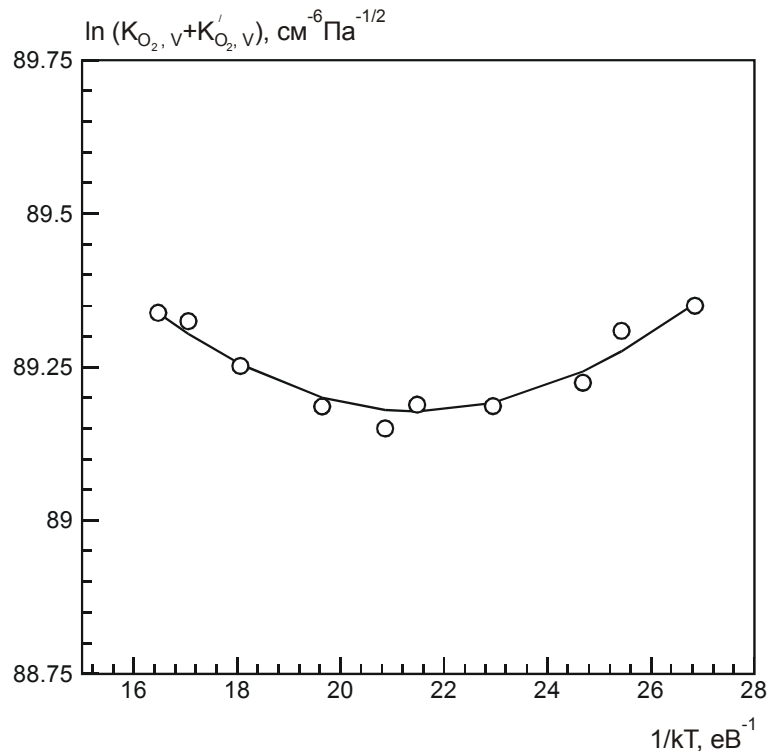


Рис. 8. Залежність логарифма суми квазіхімічних сталих $K_{O_2,V}$ та $K'_{O_2,V}$ від $1/kT$.
 ○ – експериментальні результати.

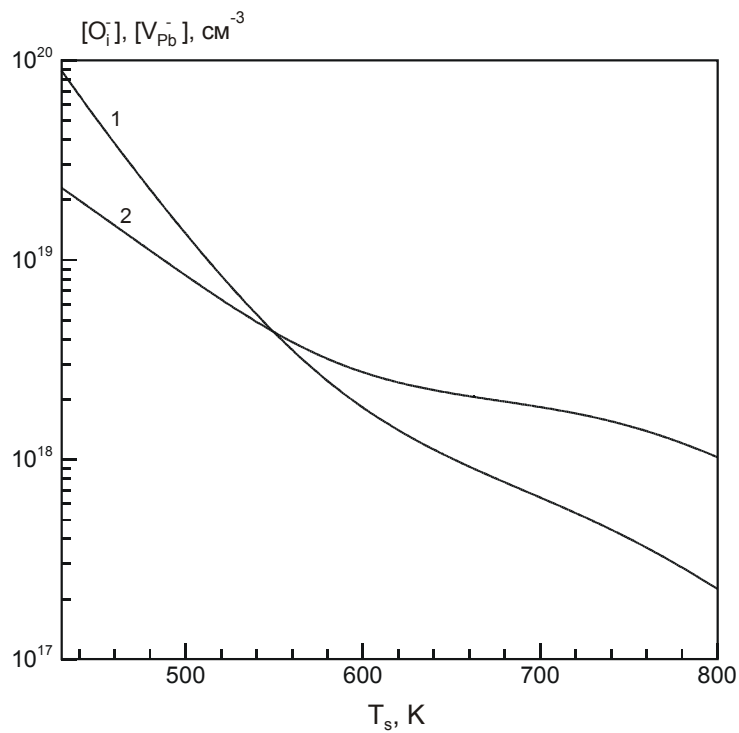


Рис. 9. Залежність концентрації дефектів $[O_i^-]$, $[V_{Pb}^-]$ від температури осадження при врахуванні наявності кисню у плівках PbSe. $T_e = 820K$, $P_{Se_2} = 10^{-2} Pa$, $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$.
 (1) та (2) – концентрації $[O_i^-]$ та $[V_{Pb}^-]$ відповідно.

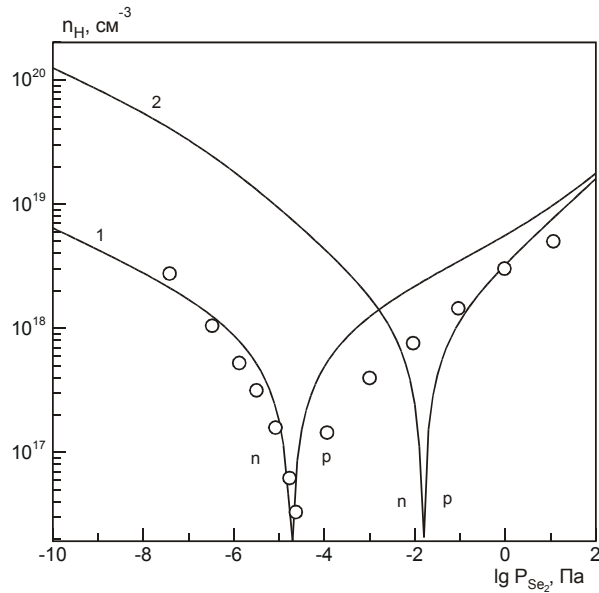


Рис. 10. Залежність концентрації n_H від тиску пари селену при врахуванні наявності кисню у плівках PbSe. Температура випаровування $T_e=820$ К, температура осадження $T_s=700$ К, тиск пари кисню $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па. \circ – експериментальні результати [4]; 1 і 2 – розрахункові криві відповідно із врахуванням і без врахування кисню.

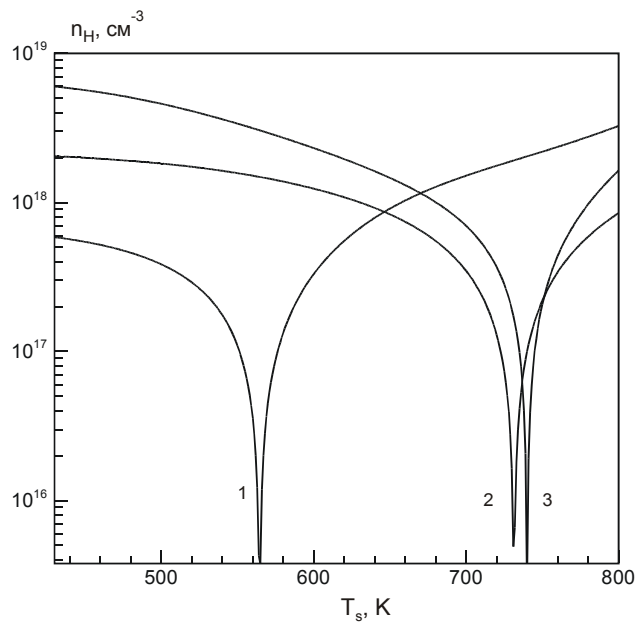


Рис. 11. Залежність концентрації n_H від температури осадження при врахуванні наявності кисню у плівках PbSe. Температура випаровування $T_e=820$ К.

- (1) – тиск пари селену $P_{Se_2} = 10^{-3}$ Па, тиск пари кисню $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па,
- (2) – тиск пари селену $P_{Se_2} = 10^{-5}$ Па, тиск пари кисню $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па,
- (3) – тиск пари селену $P_{Se_2} = 10^{-3}$ Па, тиск пари кисню $P_{O_2} = 10^{-6}$ Па.

де $K_0 = 3,38 \cdot 10^{39} \text{ см}^{-6} \text{ Па}^{-1/2}$, $\Delta H = 0,12 \text{ eV}$,
 $K'_0 = 2,63 \cdot 10^{37} \text{ см}^{-6} \text{ Па}^{-1/2}$, $\Delta H' = -0,11 \text{ eV}$.
 Перший доданок в цій сумі з додатним

значенням ΔH природно розглядати як константу реакції (23), відповідальну за утворення вакансій V_{Pb}^- , а другий – з від'ємним значенням $\Delta H'$ – як константу

реакції (24) для міжвузлових домішкових центрів O_i^- . Подібна інтерпретація для вакансій і міжвузловин є характерною для більшості квазіхімічних сталих халькогенідів свинцю [8]. Залежності концентрації дефектів $[O_i^-]$ і $[V_{Pb}^-]$, індукованих киснем, від температури осадження T_s показані на рис. 9, звідки видно, що при $T_s > 550\text{K}$ ($P_{Se_2} = 10^{-2}\text{Па}$, $P_{O_2} = 10^{-4}\text{Па}$, $T_e = 820\text{K}$) переважає механізм утворення вакансій V_{Pb}^- , а при більш низьких температурах – механізм впровадження в плівку міжвузлових іонів O_i^- . Теоретична крива для залежності холлівської концентрації \tilde{n}_H від парціального тиску селену P_{Se_2} в основному добре узгоджується з експериментом (рис. 10), як і розрахункова крива $\tilde{T}_s^*(\tilde{P}_{Se_2}^*)$ для температури і тиску n-p – переходу із врахуванням кисню (рис. 7, крива 1). На рис. 11 показані теоретичні залежності \tilde{n}_H від температури осадження при різних фіксованих значеннях парціальних тисків пари селену і кисню для випадку температури випаровування $T_e = 820\text{K}$. При

збільшенні парціального тиску кисню n-p – перехід відбувається при більш низьких температурах осадження. Якщо не враховувати вплив кисню, то n-p – перехід має місце при більш високих значеннях парціального тиску селену (рис. 10).

III. Висновки

Показано необхідність для пояснення термодинамічного n-p – переходу в плівках PbSe врахування складного спектра зарядових станів дефектів при вирощуванні плівок і впливу кисню на процес дефектоутворення за механізмами непрямой і прямої дії (з утворенням вакансій свинцю V_{Pb}^- і домішкових акцепторних центрів O_i^-). При більш високих температурах осадження переважає механізм непрямой дії. Знайдено квазіхімічні сталі обох механізмів впливу кисню в плівках PbSe:

$$K_{O_2,v} = 3,38 \cdot 10^{39} e^{\frac{\Delta H}{kT}} \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2},$$

$$\Delta H = 0,12 \text{eV};$$

$$K'_{O_2,v} = 2,63 \cdot 10^{37} e^{\frac{\Delta H'}{kT}} \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2},$$

$$\Delta H' = -0,11 \text{eV}.$$

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. (1968).
- [2] М.А. Рувінський, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, Г.Д. Матеїк. Нові підходи у кристалохімії власних атомних дефектів халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **1**(1), сс. 125-130 (2000).
- [3] М.А. Рувінський, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, В.В. Прокопів. О механізме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в плёнках теллурида свинца // *Письма в ЖТФ*. **26**(15), сс.6-11 (2000).
- [4] Д.М. Фреїк, Р.И. Собкович, В.В. Прокопів, М.А. Лопянка, А.Б. Рошкевич. Дефектообразование в пленках PbSe при выращивании из паровой фазы с участием кислорода // *Неорган. материалы*. **3**(2), сс. 275-276 (1994).
- [5] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плаї, Івано-Франківськ. (2000).
- [6] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристалов*. Мир, М. (1969).
- [7] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*. Мир, М. (1976).
- [8] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-x диаграммы состояния системы метал-халькоген*. Наука, М. (1987).
- [9] *Фізика соединений $A^{IV}B^{VI}$* (Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана). Наука, М. (1986).

B.M. Ruvinskii

Equilibrium Concentrations of Current Carriers and Defects in PbSe Films under Growing from Vapour-Phase and Oxidation

Prekarpathian University named by V.Stefanyk, 76000, Ivano-Frankivsk, Shevchenko str., 57

The crystallochemical model of formation of the defective subsystem in PbSe films has been proposed and calculated with taking into account of the complicated nature of charged state spectrum of Frenkel defects in a cationic sublattice. The equilibrium concentrations of current carriers, neutral, singly charged and doubly charged vacancies and internodal atoms in PbSe films depending on technological factors have been determined under growing from vapour-phase and oxidation. The results of numerical calculation agree well with the experimental data.