

УДК 535.3.535.51

М.О. Галушак¹, Л.Р. Павлюк¹, А.Д. Фреїк², В.В. Нижникевич¹, Г.Д. Матеїк¹
Кристалохімія дефектів у легованих талієм плівках PbSe

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Україна, 76000 м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15
²Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
Україна, 76000 м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

Запропонована кристалохімічна модель утворення дефектної підсистеми у плівках селеніду свинцю легованих талієм при надлишку свинцю. Теоретично розраховано залежність концентрації дефектів і носіїв струму у плівках PbSe:Тl від температури осадження, вмісту легуючої домішки і тиску парів свинцю.

Ключові слова: селенід свинцю, тонкі плівки, легування, дефекти.

Стаття постуила до редакції 12,08,2001; прийнята до друку 18.09.2001

1. Селенід свинцю характеризується достатньо вузькою двосторонньою областю гомогенності, яка складає до 0.1 ат. % свинцю і селену відповідно [1]. Останнє визначає різний тип провідності матеріалу і високу концентрацію носіїв струму ($\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) [2]. Легування талієм обумовлює появу вузької полоси домішкових станів у валентній зоні, яка відповідає концентраціям дірок $5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [3]. Виявлене у роботах [3,4] явище самокомпенсації, як у кристалах, так і в плівках PbSe:Тl, тобто утворення додаткових донорних вакансій селену V_{Se}^{2+} , дає можливість одержати матеріал із достатньо низькими значеннями концентрації носіїв $10^{12} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Тому дослідження механізмів дефектоутворення у легованому PbSe є актуальною задачею.

2. Тонкі плівки PbSe:Тl, згідно [4], вирощували методом термічного випаровування у вакуумі. Підкладками служили орієнтовані кристали ВаF₂ {111}. Температура випаровування сполуки складала $T_B = 970 \text{ К}$, а температура осадження (підкладок) $T_{II} = 520 - 670 \text{ К}$.

Крім того використовували додаткове

джерело із чистим свинцем, температура якого варіювалася у межах $T_{\text{Pb}} = 370 - 970 \text{ К}$.

Експериментально встановлено, що при низьких температурах додаткового джерела із свинцем концентрація носіїв у плівках не залежить від T_{Pb} , а визначається тільки вмістом талію й температурою підкладки T_{II} .

При цьому із збільшенням вмісту свинцю у плівках (підвищення температури додаткового джерела T_{Pb}) має місце р-п-перехід (рис. 1) [4].

Виявлені області насичення носіїв струму у плівках (рис. 1) автори [4] пояснюють переважаючим впливом легуючої домішки талію ($[N_{\text{Tl}}^-] = p$ – при низьких T_{Pb}) і свинцю ($[V_{\text{Se}}^{2+}] = n$ – при високих T_{Pb}) відповідно.

Перехідна область термодинамічного р-п-переходу авторами [4] не досліджувалася.

3. Для пояснення експериментальних результатів (рис. 1) нами використано кристалохімічний підхід [2,5]. Вважали, що дефектний стан у плівках PbSe:Тl при насиченні їх свинцем можна описати наступними квазіхімічними реакціями.

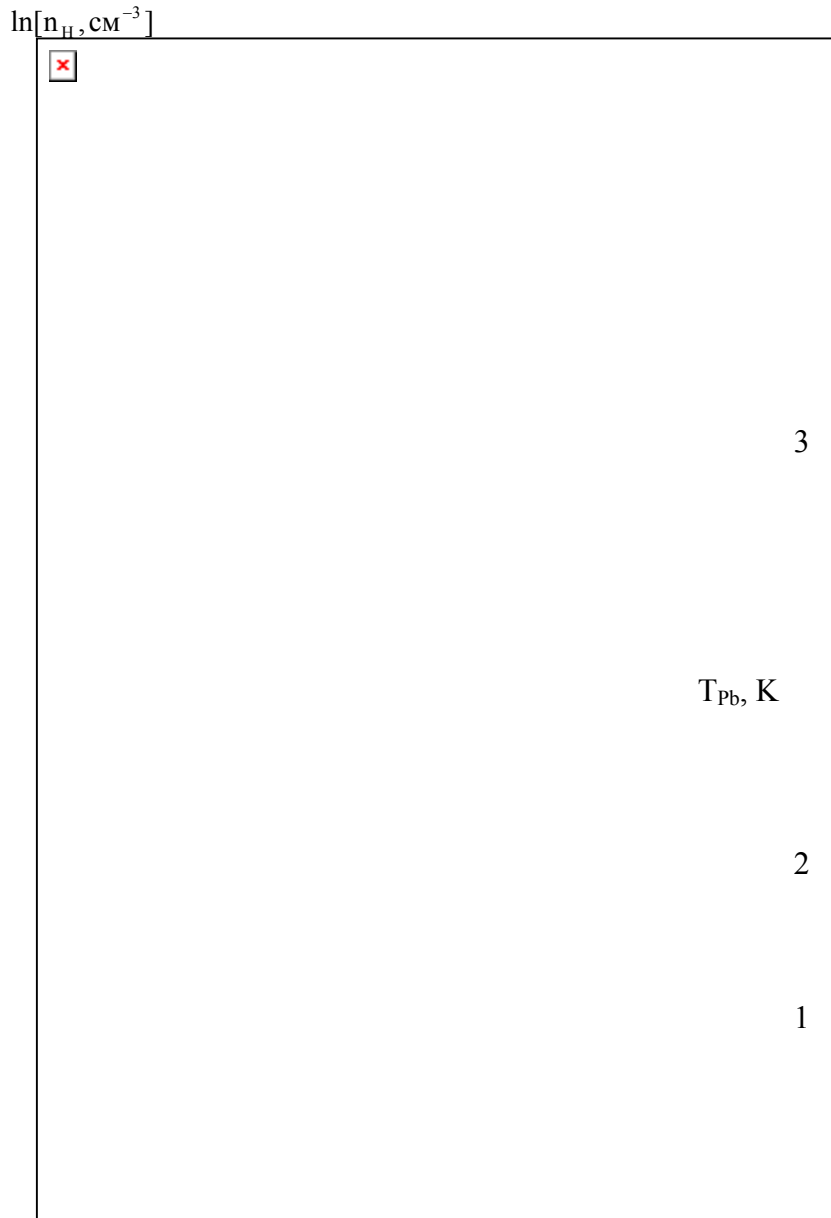
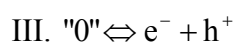
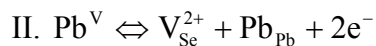
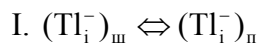


Рис. 1. Експериментальні залежності концентрації носіїв струму у плівках PbSe:Tl від температури додаткового джерела T_{Pb} .

Температура підкладки $T_{П}$, К: 523 (1); 573 (2); 623 (3).

Концентрація домішки талію у шихті $[N_{Tl}] = 0,2\text{ат.}\%$. [3].



$$K_{Tl} = [Tl_i^-]_{п} / [Tl_i^-]_{ш}$$

$$K_{V_{Se}}^* = [V_{Se}^{2+}] \cdot n^2 / P_{Pb}$$

$$K_i = n \cdot p.$$

Тут реакція I описує перехід акцепторної легуючої домішки Tl із наважки $(Tl_i^-)_{ш}$ у плівку $(Tl_i^-)_{п}$. $K_{Tl}(T_{П})$ – коефіцієнт перенесення, який залежить від температури осадження. Згідно даних [4] він змінюється від 0,82 до 0,44 при $T_{П}=520\text{-}620$ К. Реакція II

визначає утворення вакансій селену V_{Se}^{2+} у плівках за рахунок насичення свинцем при температурі осадження $T_{П}$, а III – рівняння прояву власної провідності. Тиск свинцю у зоні осадження P_{Pb} задається температурою додаткового джерела T_{Pb} . Його значення можна оцінити згідно [6]:

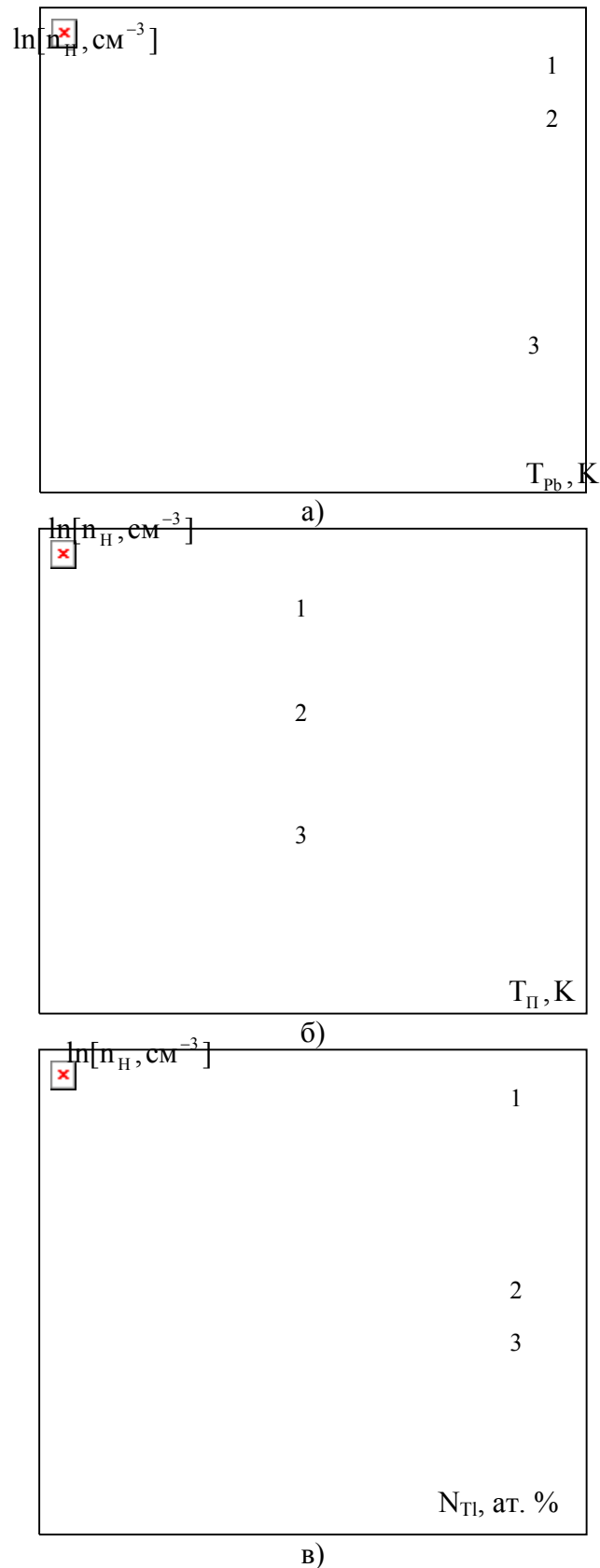


Рис. 2. Залежність холівської концентрації ($n_H - 3$) і концентрації дефектів ($[V_{Se}^{2+}] - 2$)

і ($[Tl_i^-] - 1$) у плівках PbSe : Tl від технологічних факторів T_{Π} , T_{Pb} і N_{Tl} .

а) $T_{\Pi}=623$ К, $N_{Tl}=0,2$ ат. %;

б) $T_{Pb}=973$ К, $N_{Tl}=0,2$ ат. %;

в) $T_{\Pi}=623$ К, $T_{Pb}=973$ К;

Δ – експеримент [3].

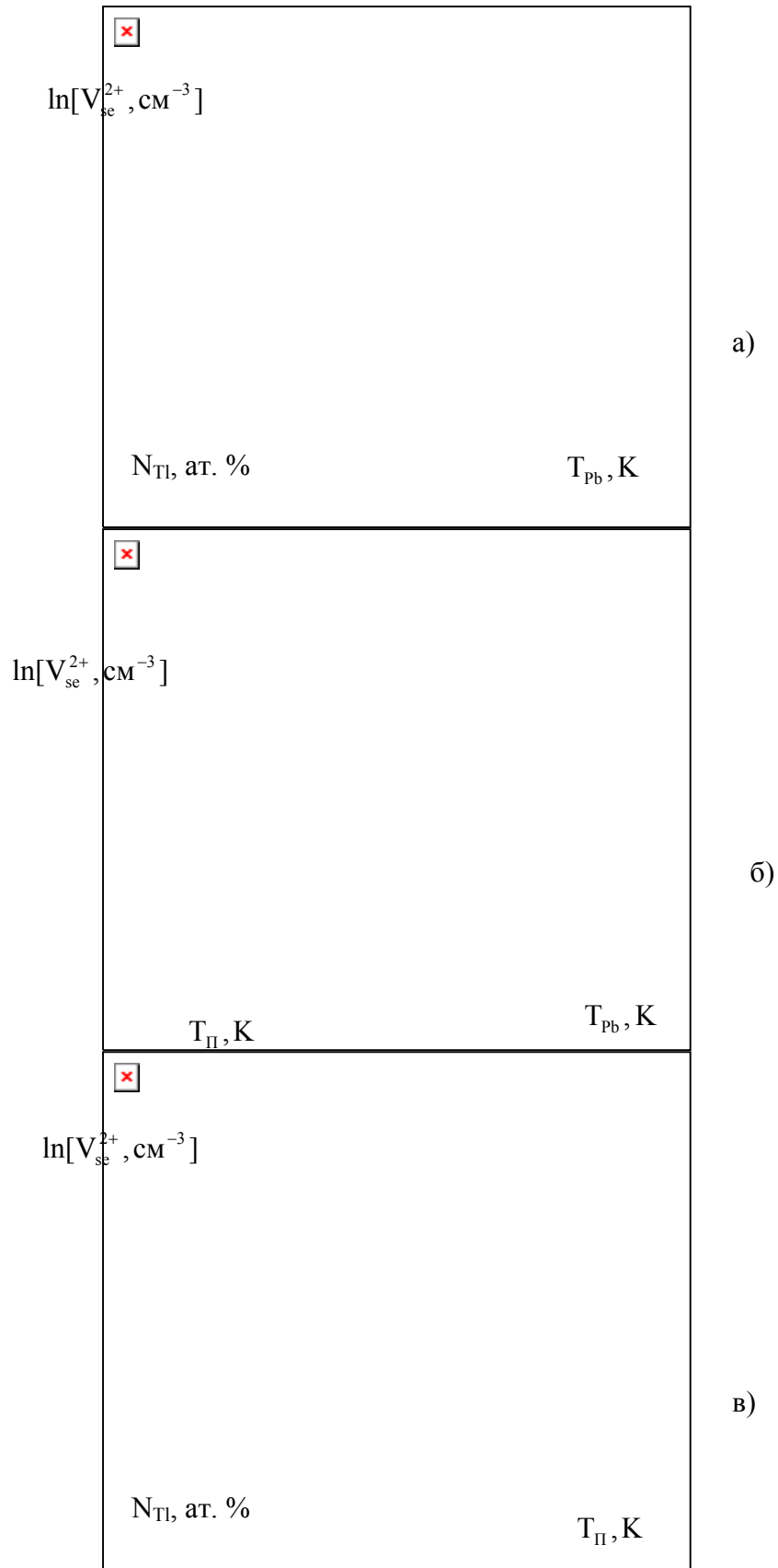


Рис. 3. Просторові залежності розрахованих значень концентрації вакансій селену (V_{Se}^{2+}) у плівках PbSe: Tl від технологічних факторів T_{II} , T_{Pb} і N_{Tl} :
а) – $T_{II}=623 \text{ K}$, б) – $T_{Pb}=1003 \text{ K}$, в) – $N_{Tl}=0,2 \text{ ат. \%}$.

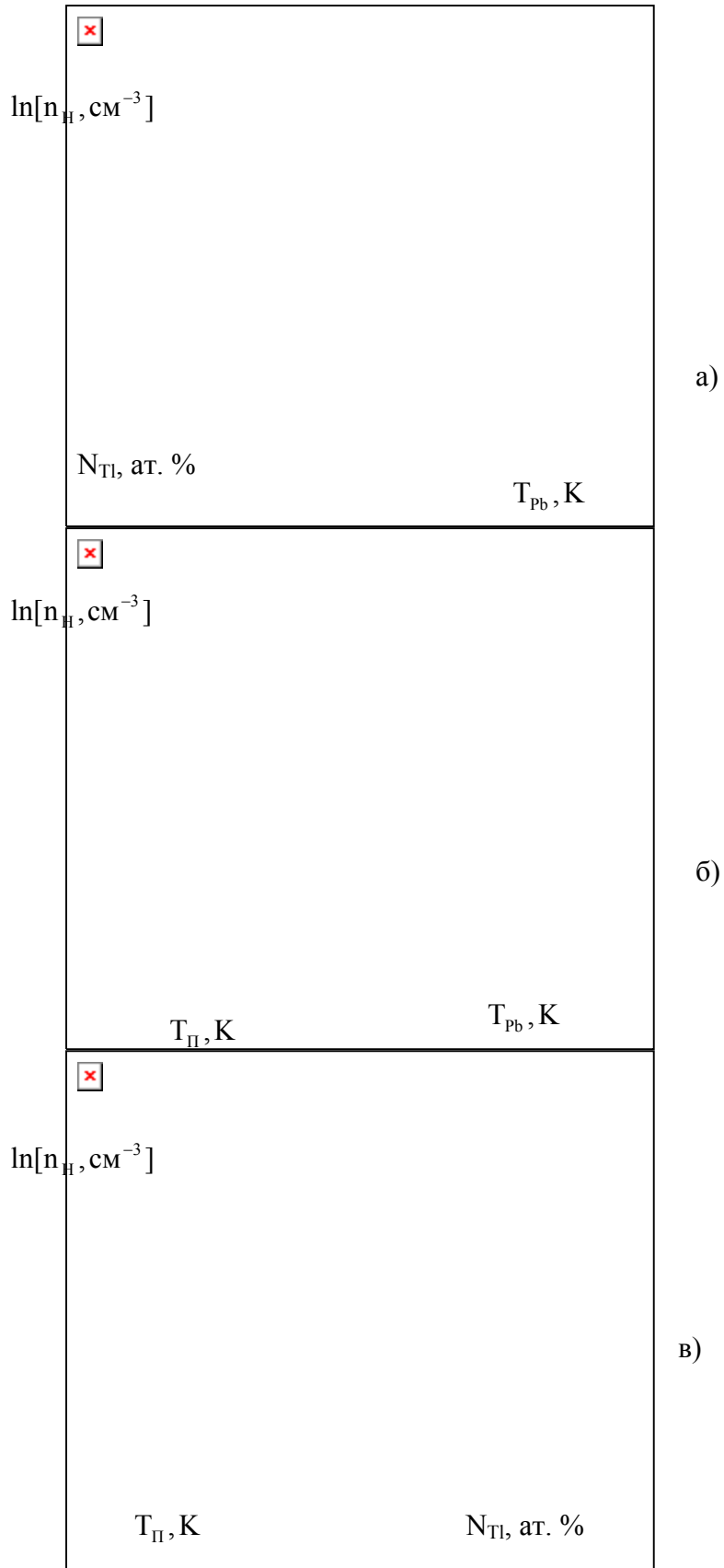


Рис. 4. Просторові графіки залежності холівської концентрації (n_H) у плівках PbSe: Tl від технологічних факторів T_{II} , T_{Pb} і N_{Tl} : а) – $T_{II}=623 \text{ K}$, б) – $T_{Pb}=1003 \text{ K}$, в) – $N_{Tl}=0,2 \text{ ат. \%}$.

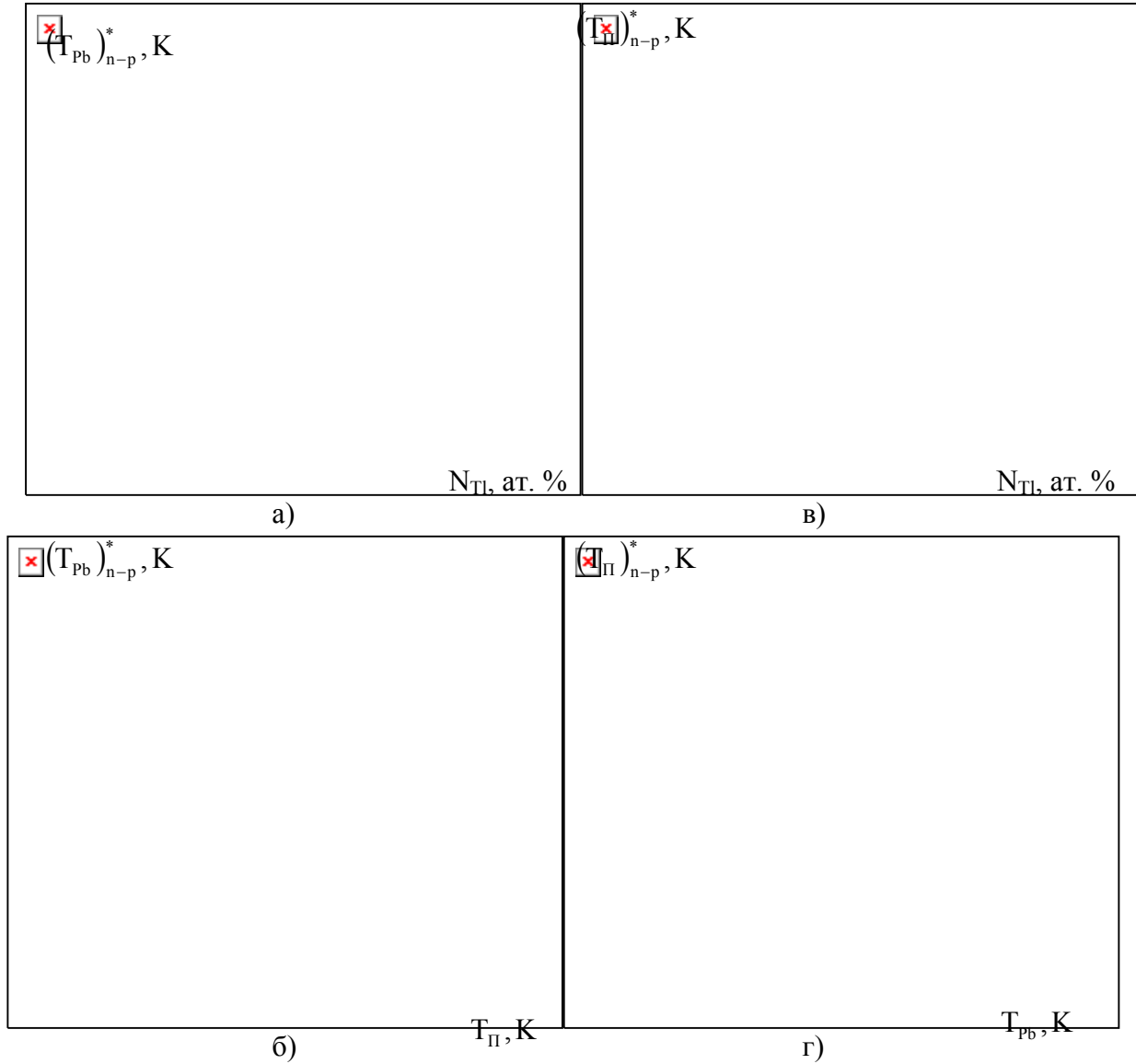


Рис. 5. Залежність температур термодинамічного n-p-переходу $(T_{Pb})_{n-p}^*$ і $(T_{Tl})_{n-p}^*$

для плівок PbSe: Tl від технологічних факторів $T_{Tl}(T_{Pb})$ і N_{Tl} :

а) $T_{Tl}=623$ К;

б) $N_{Tl}=0,2$ ат. %;

в) $T_{Pb}=1003$ К;

г) $N_{Tl}=0,2$ ат. % .

$$\lg[P_{Pb}, Pa] = \left(-\frac{16000}{T_{Pb}} + 13.6 \right). \quad (1)$$

За умови реалізації дефектної підсистеми у плівках PbSe:Tl, згідно I-III, рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

$$n + [Tl_i^-]_{II} = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]. \quad (2)$$

Отримані співвідношення дають

можливість визначити як рівноважні концентрації дефектів у плівках $[Tl_i^-]_{II}, [V_{Se}^{2+}]$, так і концентрацію носіїв:

$$[Tl_i^-]_{II} = K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_{III}, \quad (3)$$

$$[V_{Se}^{2+}] = K_{V_{Se}}^* \cdot P_{Pb} \cdot n^{-2}, \quad (4)$$

$$n^3 + K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_{III} \cdot n^2 - K_i \cdot n - 2 \cdot K_{Se} \cdot P_{Pb} = 0. \quad (5)$$

$K_{V_{Se}}^*$ і K_i – константи рівноваги реакцій, значення яких визначалися із співвідношення $K=K_0 \exp(-\Delta H/kT)$. Для K_i $K_{O_i} = 1.13 \cdot 10^{40} \text{ см}^{-6}$, $\Delta H_i = 0.59 \text{ eV}$ [2]. Константа рівноваги утворення вакансій селену у легованих плівках PbSe:Тl $K_{V_{Se}}^*$ визначалася методом найменших квадратів на основі мінімізації результатів теорії і експерименту (рис. 2) Одержано наступні значення

$$K_{OV_{Se}}^* = 6,1 \cdot 10^{58} \text{ см}^{-3}, \Delta H_{V_{Se}} = 0,29 \text{ eV}.$$

Концентрація носіїв струму, яку експериментально визначають з ефекту Холла, дорівнює

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (6)$$

Тиск свинцю $(P_{Pb})_{n-p}$ і температуру осадження $(T_{II})_{n-p}^*$, при якому має місце перехід від р- до n-типу провідності плівок, знайдемо із умови $n=p$:

$$(P_{Pb})_{n-p} = K_i \cdot K_{Tl} \cdot [TI_i^-]_{ш} / 2 \cdot K_{V_{Se}} \quad (7)$$

$$(T_{II})_{n-p}^* = (\Delta H_{Tl} + \Delta H_i + \Delta H_{V_{Se}}) / (k \cdot \ln(K_{OTl} \cdot [TI_i^-]_{ш} \cdot K_{O_i} / (2 \cdot K_{OV_{Se}} \cdot P_{Pb}))) \quad (8)$$

4. Результати проведених розрахунків, згідно даних (1)-(8) приведені на рис. 2-6. Видно, зокрема, що для плівок PbSe:Тl із концентрацією наважки талію у шихті $[N_{Tl}] = 0,2 \text{ ат. \%}$ – до температур додаткового джерела свинцю $T_{Pb} = 750 \text{ K}$ концентрація носіїв визначається в основному, легуючою домішкою (рис. 2,а – криві 1, 3). Різний склад концентрації дірок при $T_{Pb} > 750 \text{ K}$ пов'язаний із зростанням вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ (рис. 2,а – крива 2). За сталого значення вмісту свинцю ($T_{Pb} = \text{const}$), як підвищення температури осадження T_{II} , так і вмісту талію у шихті N_{Tl} ведуть до зростання холлівської концентрації носіїв n_H (рис. 2,б,в – криві 3). Зауважимо, що залежності концентрації дефектів $[TI_i^-]_п$ і $[V_{Se}^{2+}]$ від T_{II} і N_{Tl} ведуть себе по різному (рис. 2, б, в – криві 1, 2). Так, якщо температура осадження T_{II} обумовлює зменшення концентрації талію і вакансій свинцю у плівках PbSe:Тl (рис. 2,б – криві 1, 2), то збільшення вмісту талію – до зростання $[TI_i^-]_п$ і $[V_{Se}^{2+}]$ (рис. 2,в – криві 1, 2) відповідно. Характерною особливістю при цьому є одинарний характер зміни концентрації цих дефектів (рис. 2,б,в – криві 1, 2). Це однозначно відповідає реалізації явища самокомпенсації.

Описані особливості у зміні концентрації вакансій селену і носіїв струму у плівках PbSe:Тl від технологічних

факторів вирощування T_{II} , T_{Pb} і N_{Tl} зображено також і на просторових діаграмах (рис. 3, 4).

Важливою технологічною задачею є визначення умов реалізації термодинамічного n-p-переходу у легованих талієм плівках PbSe. Згідно умов (7), видно, що збільшення вмісту талію N_{Tl} веде до зростання значення тисків пари свинцю $(P_{Pb})_{n-p}$ при яких здійснюється цей перехід (рис. 5,а). До аналогічної залежності веде і зростання температури осадження T_{II} (рис. 5,б). Цю залежність відображено на просторові діаграмі (рис. 6,а). Одержаний результат легко зрозуміти, поскільки підвищення T_{II} і збільшення N_{Tl} обумовлюють зростання концентрації дірок, які необхідно компенсувати донорними вакансіями селену за рахунок збільшення вмісту свинцю.

Залежності температури осадження $(T_{II})_{n-p}^*$, при якій має місце n-p-перехід, від технологічних факторів T_{Pb} і N_{Tl} зображені на рис. 5,в,г і рис. 6,б. Їх можна пояснити таким чином. Зростання концентрації талію у плівках PbSe обумовлює збільшення дірок (рис. 2,в – крива 2), що компенсуються вакансіями селену V_{Se}^{2+} за рахунок зменшення температури осадження T_{II} (рис. 2, б – крива 2). Це і призводить до зменшення $(T_{II})_{n-p}$ із зростанням N_{Tl} (рис. 5,в; 6,б). Зростання вакансій селену,

що могло би мати місце при підвищенні T_{Pb} основними дефектами у легованих плівках $PbSe:Ti$ зрівноважується зриваються акцепторні однозарядні

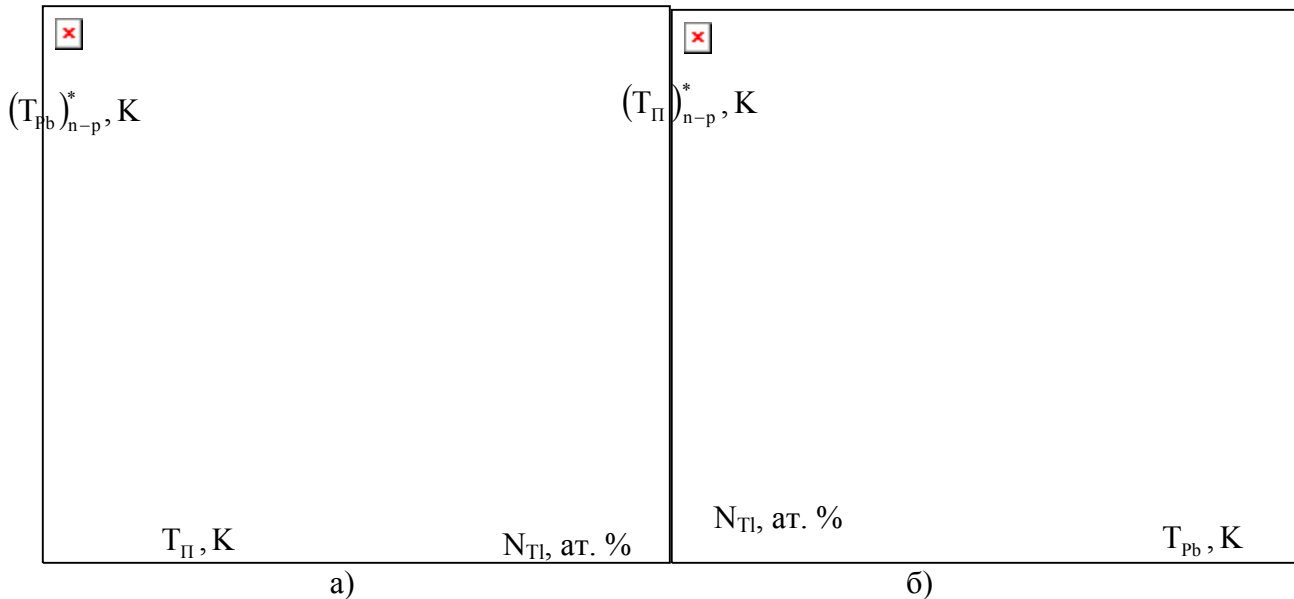


Рис. 6. Просторові графіки залежності температур термодинамічного n-p переходу $(T_{Pb})_{n-p}^*$ і $(T_{Pi})_{n-p}^*$ для плівок $PbSe:Ti$ від технологічних факторів $T_{Pi}(T_{Pb})$ і N_{Ti} .

зміщенням реакції (II) вліво за рахунок збільшення $K_{Se}(T_{Pi})$ при підвищенні T_{Pi} (рис. 2,б – крива 2). Тому і зростання парціального тиску свинцю T_{Pb} веде до підвищення $(T_{Pi})_{n-p}$ (рис. 5,г; рис. 6,б).

5. Таким чином, виконані дослідження дають можливість підтвердити, що

атоми талію $[Ti^-]$ і вакансії селену $[V_{Se}^{2+}]$. Підвищення тиску пари свинцю у зоні осадження обумовлює зростання вакансій селену у плівках, що веде до зменшення концентрації дірок і реалізацію n-p-переходу. Збільшення вмісту талію і підвищення температури осадження ведуть до зростання концентрації основних носіїв.

[1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. (1975).
 [2] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ. (2000).
 [3] Л.И. Бытинський, В.Н. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация акцепторов вакансиями в сульфиде и селениде свинца, легованих таллием // *Физика и техника полупроводников*, **14**(1), сс. 74-79 (1980).
 [4] В.А. Зыков, Т.А. Гавриков, С.А. Немов, П.А. Осинев. Явление самокомпенсации в тонких слоях $PbSe:Ti$ // *Физика и техника полупроводников*, **33**(1), сс. 27-30 (1999).
 [5] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристалов*. Мир, М. (1969).
 [6] А.Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. АН СССР, М. (1961).

M.O. Galuschak¹, L.R. Pavlyuk¹, A.D. Freik², V.V. Nyzhnykevych¹, G.D. Mateik¹

Crystallochemistry of Defects in Thallium Doped Thin Films of PbSe

¹*Ivano-Frankivsk State University of the oil and gas,
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

²*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University,
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: prk@pu.if.ua*

It is offered the crystallochemistry model of defective subsystem formation in lead selenide thin films doped of thallium at surplus of lead. The theoretically designed dependence of concentration both of defects and carriers of a current in thin films PbSe:Tl from temperature of deposition, contents doped of an admixing and pressure of lead vapour.