

А.М. Яцура

Дефекти у плівках $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{Bi}$

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, кафедра фізики і хімії твердого тіла,
вул. Галицька 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Запропоновано квазіхімічні рівняння утворення дефектів у легованих вісмутом плівках PbSe , вирощених у вакуумі за умов насичення пари свинцем. Показано, що при температурах додаткового джерела із свинцем $T_d = 400\text{--}650\text{ K}$ крім амфотерного впливу домішки $(\text{Bi}_{\text{Pb}}^+)$, $(\text{Bi}_{\text{Se}}^-)$ домінують дефекти, пов'язані з утворенням міжвузлового свинцю (Pb_i^+) .

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

Стаття постуила до редакції: 05.01.2004. Прийнята до друку: 21.06.2004.

I. Вступ

Роль домішки вісмуту, елемента п'ятої групи Періодичної системи із конфігурацією валентних електронів $6s^26p^3$, у селеніді свинцю на цей час є достатньо невизначена. Встановлено, що характер впливу домішки на електричні властивості халькогенідів свинцю у значній мірі залежить від взаємодії із власними дефектами. Селенід свинцю кристалізується в структурі тупи NaCl із двосторонньою областю гомогенності. При цьому відхилення від стехіометричного складу на бік свинцю обумовлює вакансії у аніонній підгратці і n -тип провідності, а на бік селену – вакансії свинцю і p -тип провідності [1,2]. У ряді робіт [3,4] стверджується те, що вісмут у PbSe виявляє амфотерні властивості. Дійсно, розміщуючись у катіонній підгратці основної матриці на вакансіях свинцю із електронною конфігурацією $6s^26p^2$ вісмут буде донором, так як має один електрон у надлишку, а у аніонній підгратці – акцептором, бо одного електрона не вистачає ($\text{Se-}4s^24p^4$).

Електрична активність Bi у плівках селеніду свинцю суттєво залежить від технологічних процедур приготування конденсату [5-9]. У роботі [5] відхилення складу від стехіометричного у плівках $\text{PbSe}:\text{Bi}$ контролювалося шляхом введення в парову фазу, при напиленні надлишкового селену чи свинцю через додаткові випарники. При цьому було отримано, що збільшення парціального тиску пари селену приводить до зростання концентрації електронів. Це, на перший погляд, дивно, так як у чистому PbSe надлишок Se є джерелом акцепторних центрів. Отриманий факт автори [5] пов'язують із

переходом вісмуту у вакантні місця катіонної підгратки, де домішка виявляє донорні властивості, за рахунок передачі одного електрона від одного атома Bi у зону провідності. У більш новій роботі [6] показано, що у залежності від значення парціального тиску селену вісмут виявляє амфотерні властивості і що деяка його частина може перебувати і в аніонній підгратці. Детальний квазіхімічний аналіз такої взаємодії вісмуту виконано авторами робіт [7-9].

Для плівок з надлишком свинцю згідно [5] роль вісмуту у $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{Bi}$ є складнішою. При малих значеннях парціального тиску свинцю домінуючі дефекти пов'язані із міжвузловими атомами свинцю, які є донорами. При значному надлишку свинцю плівки мали p -тип, що пов'язують з переходом вісмуту у підгратку халькогену Bi_{Se} .

Предметом цієї роботи є обговорення дефектної підсистеми у легованих вісмутом плівках селеніду свинцю, осаджених у вакуумі при різному насиченні пари свинцем $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{Bi}$.

II. Експеримент і його результати

Тонкі плівки $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle:\text{Bi}$ одержували методом молекулярних пучків випаровуванням із двох незалежних випарників: із $\text{PbSe}\langle\text{Bi}\rangle$ і Pb [5]. В якості підкладок служили свіжі сколи по площині (111) кристалів BaF_2 , температура яких підтримувалась $T_{\text{п}} = (500\text{--}650)\text{ K}$. Парціальний тиск пари свинцю P_{Pb} у зоні осадження контролювалася температурою додаткового джерела із елементарним Pb . Електричні параметри плівок вимірювались компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях при кімнатній температурі.

Експериментальні залежності концентрації носіїв заряду плівок PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела із свинцем при різних температурах осадження наведено на рис. 1. Видно, що із збільшенням вмісту свинцю у парі зростає концентрація електронів у плівках із початковим n - типом провідності (рис. 1- крива 1). Для плівок р - PbSe із ростом парціального тиску пари свинцю P_{Pb} спочатку спостерігається зменшення концентрації дірок з наступною реалізацією р - n-переходу і подальшим зростанням концентрації електронів (рис.1 – крива 2).

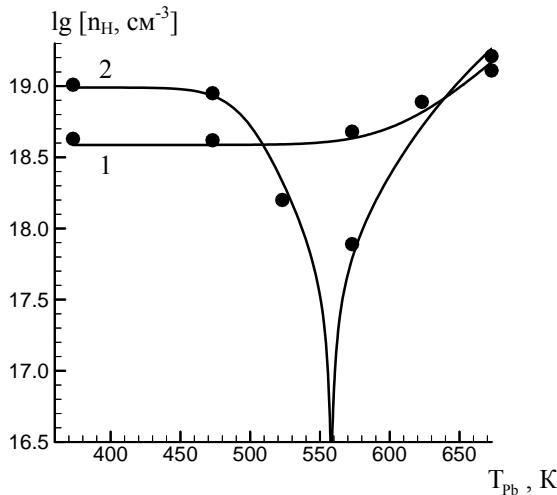


Рис.1. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю (T_{Pb}). Температура підкладок T_п,К: 520(1), 620(2).
● - експеримент[5]

III. Квазіхімічні рівняння утворення атомних дефектів

При формуванні плівок за умов надлишкового свинцю у парі дефектна підсистема пов'язана із розміщенням надстехіометричного Pb у міжвузлях – тетраедричних порожнинах щільної упаковки атомів телуру основної матриці. В загальному випадку весь спектр точкових дефектів у легованих плівках PbSe<Pb>:Bi можна описати системою квазіхімічних реакцій, які подані у таблиці 1. Тут реакція (I) описує перехід селену із пари (Se₂^v) у вузол аніонної підгратки (Se_{Se}) з утворенням нейтральних вакансій свинцю (V_{Pb}⁰). Реакції (II), а також (III), (V) є відповідальними за рівновагу дефектів за Шотткі та їх іонізацію як у катіонній (4) так і аніонної (5) підграток відповідно. Рівняння (III) визначає власну провідність. Рівняння (6) відповідає за амфотерну дію домішки вісмуту, який розміщується як у катіонній Bi_{Pb}⁺, так і аніонній Bi_{Se}⁻ підгратках з утворенням вакансій (V_{Se}⁰) і (V_{Pb}⁰) відповідно. Реакція (7) визначає перехід свинцю із пари у міжвузля. Рівняння електронейтральності в розглядуваному нами випадку буде мати вигляд:

$$n + 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^{-}] = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] + [Pb_i^{+}] + [Bi_{Pb}^{+}]. \quad (1)$$

Система рівнянь I-VII (табл.1), а також рівняння електронейтральності (1) дає можливість визначити концентрацію дефектів.

$$[Bi_{Se}^{-}] = \frac{N_{Bi}}{R + 1}, \quad [Bi_{Pb}^{+}] = \frac{R \cdot N_{Bi}}{R + 1},$$

$$\text{де } R = \frac{[V_{Pb}^{2-}] \cdot p^5}{K_b^{1/2} \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n}. \quad (2)$$

Таблиця 1

Квазіхімічні рівняння, константи рівноваги (K) утворення дефектів у плівках селеніду свинцю легованих вісмутом та насичених свинцем PbSe<Pb>:Bi

№	реакція	константа
I	$\frac{1}{2} Se_2^v = Se_{Se} + V_{Pb}^0$	$K_{Se} = \frac{[V_{Pb}^0]}{P_{Se_2}^{1/2}}$
II	"0" = V _{Se} ⁰ + V _{Pb} ⁰	$K_{Sh} = [V_{Se}^0] \cdot [V_{Pb}^0]$
III	"0" = e ⁻ + h ⁺	$K_i = n \cdot p$
IV	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2 \cdot h^+$	$K_b' = \frac{[V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2}{[V_{Pb}^0]}$
V	$V_{Se}^0 = V_{Se}^{2+} + 2 \cdot e^-$	$K_a' = \frac{[V_{Se}^{2+}] \cdot n^2}{[V_{Se}^0]}$
VI	$Bi_{Pb}^+ + V_{Se}^0 + e^- = Bi_{Se}^- + V_{Pb}^0 + h^+$	$K_{Bi} = \frac{[V_{Pb}^0] \cdot [Bi_{Se}^-] \cdot p}{[V_{Se}^0] \cdot [Bi_{Pb}^+] \cdot n}$
VII	$Pb^v = Pb_i^+ + e^-$	$K_{Pb} = \frac{[Pb_i^+] \cdot n}{P_{Pb}}$

Таблиця 2

Константи рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ і ентальпії (ΔH) утворення дефектів для PbSe

№ реакції	константа	K_0	ΔH , еВ
1	$K_{Se} = \frac{[V_{Pb}^0]}{P_{Se_2}^{1/2}}$	$1,57 \cdot 10^{58}, \text{см} \cdot 3 \text{Па} \cdot 1$	0,49
2	$K_{Sh} = [V_{Se}^0] \cdot [V_{Pb}^0]$	$6,71 \cdot 10^{39}, \text{см}^{-6}$	2,11
3	$K_i = n \cdot p$	$1,13 \cdot 10^{40}, \text{см}^{-6}$	0,59
4	$K'_b = \frac{[V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2}{[V_{Pb}^0]}$	$4,5 \cdot 10^{40}, \text{см}^{-6}$	0,28
5	$K'_a = \frac{[V_{Se}^{2+}] \cdot n^2}{[V_{Se}^0]}$	$4,5 \cdot 10^{40}, \text{см}^{-6}$	0,28
6	$K_{Bi} = \frac{[V_{Pb}^0] \cdot [Bi_{Se}^-] \cdot p}{[V_{Se}^0] \cdot [Bi_{Pb}^+] \cdot n}$	$8,56 \cdot 10^{85}$	9,18
7	$K_{Pb} = \frac{[Pb_i^+] \cdot n}{P_{Pb}}$	$1,73 \cdot 10^{27}, \text{см}^{-3}$	-1,82

$$[V_{Pb}^0] = K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2}, \quad [V_{Se}^0] = \frac{K_{Sh}}{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2}} \quad (3)$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = \frac{[V_{Pb}^0] \cdot K'_b}{p^2} = \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K'_b}{p^2} = \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K'_b}{K_i^2} n^2, \quad (4)$$

$$[Pb_i^+] = \frac{P_{Pb} \cdot K_{Pb}}{n},$$

$$[V_{Se}^{2+}] = \frac{[V_{Se}^0] \cdot K'_a}{n^2} = \frac{[V_{Se}^0] \cdot K'_a}{n^2} = \frac{K_{Sh} \cdot K'_a}{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot n^2} \quad (5)$$

За умови, що $N_{Bi} = [Bi_{Se}^-] + [Bi_{Pb}^+]$, а також враховуючи (4), вирази для концентрації вісмуту (2) в обох підгратках селеніду свинцю можна перетворити наступним чином:

$$[Bi_{Se}^-] = \frac{N_{Bi}}{\frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4} + 1},$$

$$[Bi_{Pb}^+] = \frac{N_{Bi}}{\frac{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4}{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3} + 1} \quad (6)$$

Концентрацію електронів знайдемо, підставивши у рівняння електронейтральності (1) вирази для концентрації дефектів (3)-(6) через константи рівноваги (табл. 2) і парціальний тиск пари селену P_{Se_2} :

$$n + 2 \cdot \frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K'_b}{K_i^2} n^2 + \frac{N_{Bi}}{\frac{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3}{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4} + 1} =$$

$$= \frac{K_i}{n} + 2 \cdot \frac{K_{Sh} \cdot K'_a}{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot n^2} + \frac{N_{Bi}}{\frac{K'_b \cdot K_{Sh} \cdot K_{Bi} \cdot n^4}{K_{Se} \cdot P_{Se_2}^{1/2} \cdot K_i^3} + 1} + \frac{P_{Pb} \cdot K_{Pb}}{n} \quad (7)$$

Враховуючи, що холлівська концентрація n_H , що визначається на експерименті (рис.1), рівна $n_H = n - p$,

а також те, що згідно (III) (табл.1) $K_i = n \cdot p$, одержимо вираз для її розрахунку на основі квазіхімічних рівнянь:

$$n_H = n [1 - K_i (T_n) / n]. \quad (8)$$

IV. Обговорення результатів досліджень

Результати розрахунків концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв заряду згідно квазіхімічних рівнянь (3)-(8) для плівок $PbSe < Pb > : Bi$ при різних температурах осадження від температури додаткового джерела із елементарним свинцем T_{Pb} наведено на рис. 2. Аналіз приведених розрахунків свідчить про те, що із збагаченням пари у зоні осадження на свинець, що ідентично підвищенню температури додаткового джерела T_{Pb} , обумовлює зростання концентрації міжвузлового свинцю $[Pb_i^+]$ (рис. 2 – криві 2), які відповідальні за донорні центри в основній матриці. При цьому зміна концентрації амфотерної домішки від T_{Pb} залежать від температури осадження. Так, зокрема, якщо при низьких $T_p = 520 \text{ K}$ до початку зростання міжвузлового свинцю ($T_{Pb} = 530 \text{ K}$) $[Bi_{Se}^-]$ і $[Bi_{Pb}^+]$ майже не змінюється, то при подальшому підвищенні температури додаткового джерела T_{Pb} кількість вісмуту на місці селену зростає (рис. 2,а – крива 3), а на місці свинцю – зменшуються (рис. 2,а – крива 4). Особливо різке зростання донорних центрів має місце при $T_{Pb} > 600 \text{ K}$ (рис. 3), яке обумовлене зростанням концентрації міжвузлового свинцю $[Pb_i^+]$ (рис. 4,а – крива 3).

Парціальні коефіцієнти компенсації інших донорних центрів $[V_{Se}^{2+}]$ і $[Bi_{Pb}^+]$ у цій області температур зменшується (рис.4,а – криві 1,2).

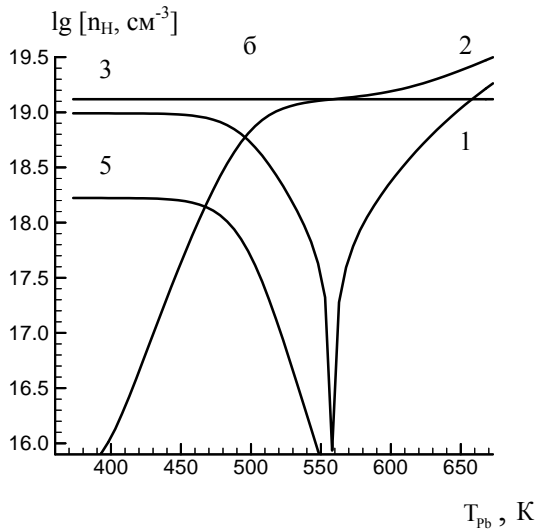
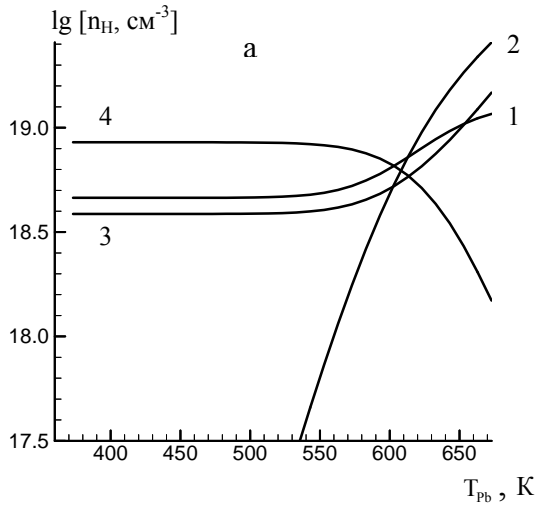


Рис.2 Залежність концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю (T_{pb}): n_H-1 , $[Pb_i^+]-2$, $[Bi_{Se}^-]-3$, $[Bi_{Pb}^+]-4$, $[V_{Se}^{2+}]-5$. Температура підкладок T_p, K : 520(a), 620(б).

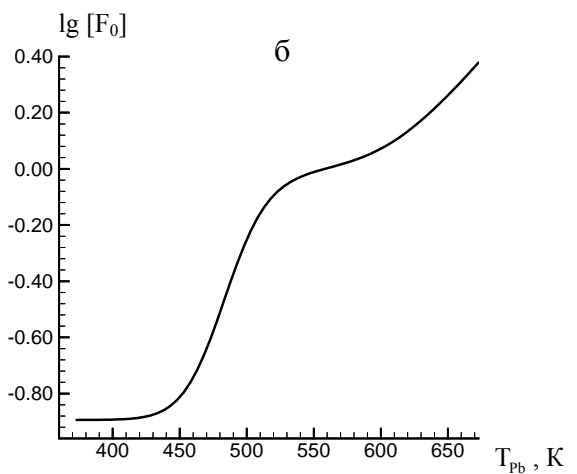
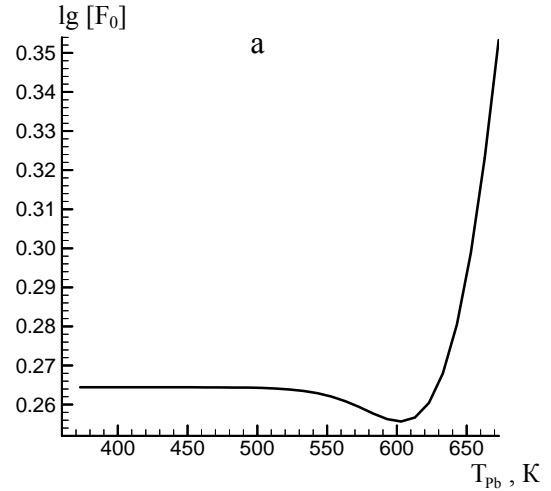


Рис.3 Залежність інтегрального коефіцієнта компенсації $\frac{[V_{Se}^{2+}] + [Bi_{Pb}^+] + [Pb_i^+]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-]}$ у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю. Температура підкладок T_p, K : 520(a), 620(б).

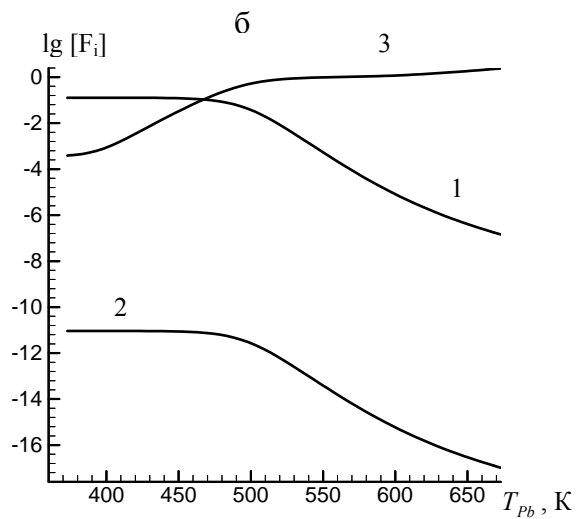
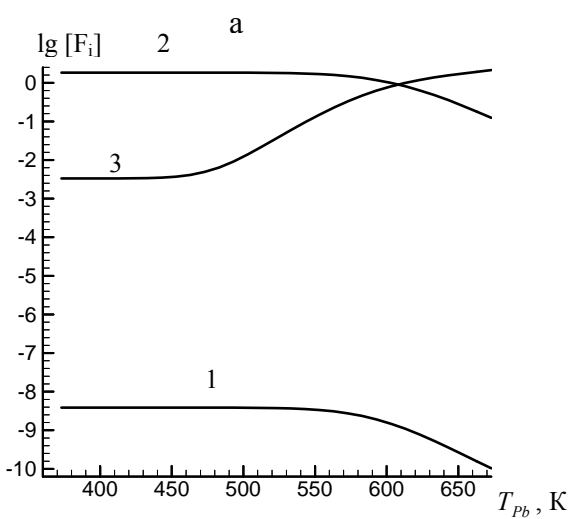


Рис.4 Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації $\frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-]}$ (1), $\frac{[Bi_{Pb}^+]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-]}$ (2), $\frac{[Pb_i^+]}{[V_{Pb}^{2-}] + [Bi_{Se}^-]}$ (3) у плівках PbSe<Pb>:Bi від температури додаткового джерела свинцю. Температура підкладок T_p, K : 520(a), 620(б).

Зауважимо, що концентрації нейтральних вакансій незначні $[V_{Pb}^0] \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $[V_{Se}^0] \approx 10^9 \text{ см}^{-3}$. Заряджені вакансії у підгратці металу і халькогену складають $[V_{Pb}^{2-}] = 10^7 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$ і $[V_{Se}^{2+}] = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ відповідно.

Тепер відносно плівок $\text{PbSe}\langle\text{Bi}\rangle$: Pb, осаджених при $T_p = 620 \text{ K}$ (рис. 2,б). Зразу зауважимо, що концентрація вісмуту у катіонній підгратці, на відміну від попереднього випадку (рис. 2,а-крива 4), значно менша і складає всього $[Bi_{Pb}^+] = 10^4 - 10^8 \text{ см}^{-3}$. Концентрація вісмуту в аніонній підгратці $[Bi_{Se}^-]$ є достатньо високою $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ з деякою тенденцією до спадання із ростом T_p (рис. 2,б-крива3). При цьому, якщо в області низьких тисків пари свинцю (до $T_p \approx 550 \text{ K}$) переважають акцепторні центри, то при вже вищих T_p - донорні (рис. 3,б). Вони також пов'язані із зростанням міжвузлового свинцю, парціальний коефіцієнт компенсації якого при цьому зростає (рис. 4,б-крива3).

V. Висновки

Запропоновано квазіхімічні реакції утворення точкових дефектів у легованих вісмутом плівках селеніду свинцю вирощених у вакуумі при насиченні пари свинцем $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle$:Bi.

Показано, що переважаючими дефектами у плівках $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle$:Bi є міжвузловий свинець який є донором.

Встановлено, що перерозподіл амфотерної домішки Bi у плівках визначається як температурою осадження, так і величиною парціального тиску пари у зоні осадження.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження і наукову консультацію, а також доц. Павлюку Л.Р. за допомогу при проведенні розрахунків.

Яцура А.М. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука.М.194с.(1975).
- [2] Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, М.О.Галушак, М.В.Пиц, Г.Д.Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай.Івано-Франківськ.164с.(1999).
- [3] С.А.Немов, Т.А.Гаврикова, В.А.Зыков, П.А.Осипова, В.И.Прошин. Особенности электрической компенсации примеси висмута в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **32** (7).с.775-777.(1998).
- [4] С.А.Немов, П.А.Осипова. Примесь Bi в PbSe // *Физика и техника полупроводников*, **35** (6).с.731-733. (2001).
- [5] В.А.Зыков Т.А.Гаврикова, С.А.Немов. Амфотерное поведение висмута в пленках селенида свинца// *Физика и техника полупроводников*, **29** (2).с.309-315. (1995).
- [6] В.А.Зыков Т.А.Гаврикова, В.И.Ильин, С.А.Немов, П.В.Савинцев. Влияние примеси висмута на концентрацию носителей тока в эпитаксильных слоях PbSe:Bi:Se // *Физика и техника полупроводников*, **35** (11). с.1311-1315. (2001).
- [7] А.М.Яцура. Амфотерна поведінка вісмуту у легованих плівках $\text{PbSe}\langle\text{Se}\rangle$:Bi// *Фізика і хімія твердого тіла*, **4** (3), сс.510-514 (2003).
- [8] Д.М.Фреїк, А.М.Яцура. Дефектоутворення в чистих і легованих вісмутом плівках PbSe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5** (2), сс.286-291(2004).
- [9] Д.М.Фреїк, А.М.Яцура. Атомні дефекти і явища самокомпенсації у легованих кристалах і плівках селеніду свинцю $\text{PbSe}[\text{Pb}]:\text{Ti}$, $\text{PbSe}[\text{Pb},\text{Se}]:\text{Bi}$ // *2-га Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*. Матеріали конференції. Чернівці: Рута. сс.75-76 (2004)

А.М. Yatsura

Defects on $\text{PbSe}\langle\text{Pb}\rangle$:Bi Films

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, phys. and chem. of solid state dept., 201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail:freik@pu.if.ua

The quasichemical equation of defect formation on bismuth alloying PbSe films, grown on vacuum at the lead pair saturation is proposed. It is show the dominant defects with formation of interlattice lead (Pb_i^+) except for atmosphere influence of (Bi_{Pb}^+), (Bi_{Se}^-) alloys at the addition lead source temperatures $T_a = 400-650 \text{ K}$.