

Д.М. Фреїк, В.М. Кланічка, Л.Й. Межиловська, В.Ф. Пасічняк

## Процеси дефектоутворення у плівках халькогенідів свинцю, вирощених із парової фази

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

На основі аналізу фізико-хімічних процесів і використання квазіхімічного та термодинамічного підходів розглянуто механізми дефектоутворення у тонких плівках халькогенідів свинцю PbX (X-S, Se, Te) при вирощуванні із парової фази. Вперше враховано складний спектр зарядових станів дефектів у катіонній підґратці. Розраховано баричні і температурні залежності концентрації дефектів і носіїв струму.

**Ключові слова:** тонкі плівки, халькогеніди свинцю, точкові дефекти, квазіхімічні рівняння.

*Стаття поступила до редакції 11.09.2005; прийнята до друку 16.12.2005.*

### Вступ

Халькогеніди свинцю – вузькощілинні напівпровідники [1]. Вони перспективними матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів енергії, які функціонують в інтервалі температур 300-950 К, а також фотоприймальних і випромінювальних структур інфрачервоного діапазону оптичного спектру [2-6].

Тонкі плівки цих сполук привертають увагу дослідників вже тривалий час. Так, зокрема, у роботах Земеля [6], Лопес-Отеро [7], Фреїка Д.М. [8,9] розроблені і систематизовані ефективні вакуумні методи вирощування плівок із парової фази. Монографія Фреїк Д.М., Галушак М.О., Межиловська Л.Й. [10], у певній мірі, підсумовує досягнуті на той час успіхи у технології тонких плівок. Детальні дослідження формування тонких плівок і їх структури проведені у працях Палатніка Л.С., Косевича В.М., Сорокіна В.К. [11-13], а також Семілетова С.О. [14]. Спектр практичного використання плівок халькогенідів свинцю розкрито в оглядах Холлоуея [15], Сизова Ф.Ф. [4], Берченка М.М. [3].

Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур є дефекти кристалічної будови базового матеріалу [2,5]. Зауважимо, що на даний час недостатньо вивчена природа точкових дефектів. Так, зокрема, при вивченні процесів дефектоутворення у плівках  $A^{IV}B^{VI}$  виникає необхідність в одночасному врахуванні більш широкого спектра зарядових станів власних точкових дефектів [16]. Наукова сторона питання потребує належної систематизації

експериментальних результатів та їх теоретичного обґрунтування.

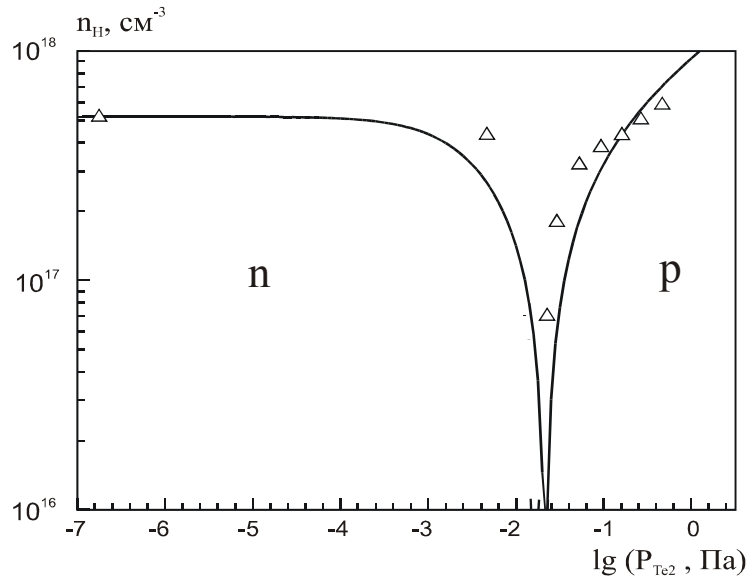
У даній роботі виконано аналіз теоретичних і експериментальних досліджень процесів дефектоутворення у плівках сполук  $A^{IV}B^{VI}$  при вирощуванні з парової фази з метою націленої модифікації властивостей матеріалу, необхідних для потреб опто- і мікроелектроніки.

### I. Методика експерименту і результати

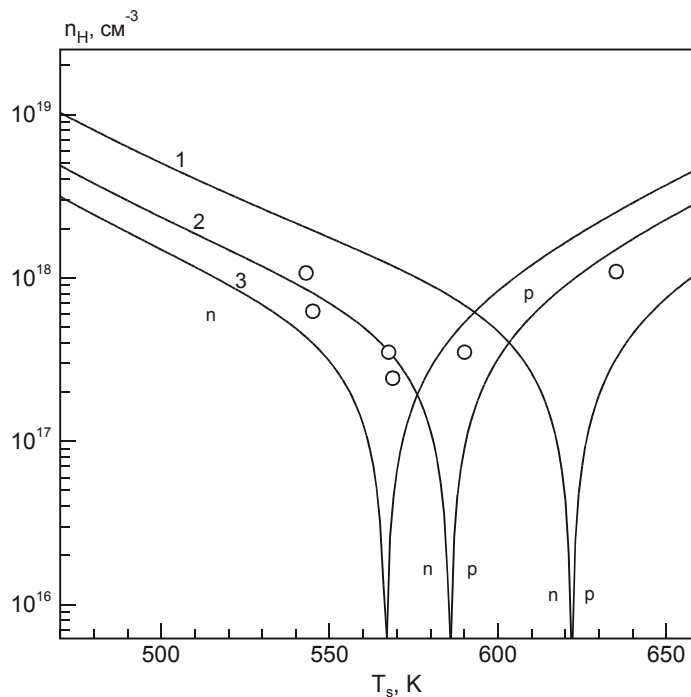
Плівки халькогенідів свинцю вирощували з парової фази методом гарячої стінки [8,9]. В якості основної наважки використовували наперед синтезовані кристали з початковою концентрацією носіїв  $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для додаткового джерела служив порошок чистого халькогену. Підкладками були свіжі сколи (111)  $\text{BaF}_2$ . Температура основного джерела – температура випаровування – була  $T_e = 820\text{K}$ , температура стінок камери –  $T_w = 850\text{K}$ . Температуру підкладок  $T_s$  варіювали в межах  $T_s = 420 - 700\text{K}$ . Температурою додаткового випарника можна було змінювати парціальний тиск пари халькогену  $P_{X_2}$  (X – S, Se, Te) у зоні осадження плівок. Швидкість росту плівок складала  $\sim 3 \text{ \AA s}^{-1}$ , а їх товщина 2-5 мкм.

Структура плівок досліджувалася методом двокристалічної рентгенівської дифрактометрії, а електричні властивості – компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях.

Результатами експериментів встановлено, що



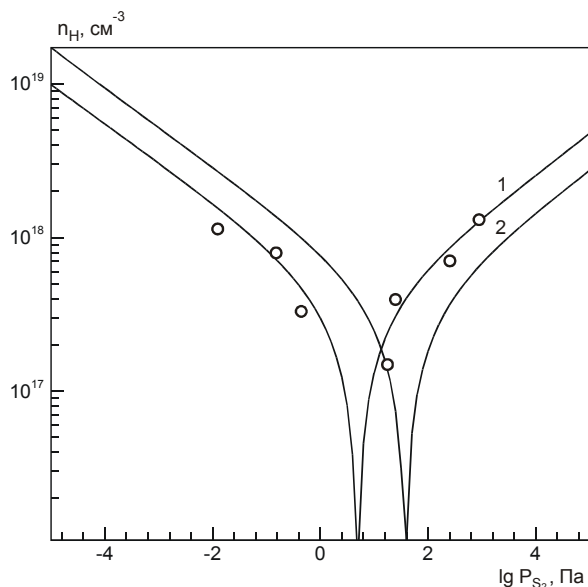
**Рис. 1.** Залежності концентрації носіїв струму  $n_H$  у плівках PbTe від номінального тиску пари телуру ( $T_s = 653\text{K}$ ,  $T_e = 833\text{K}$ ).  $\Delta$  – експеримент, — – розрахунок.



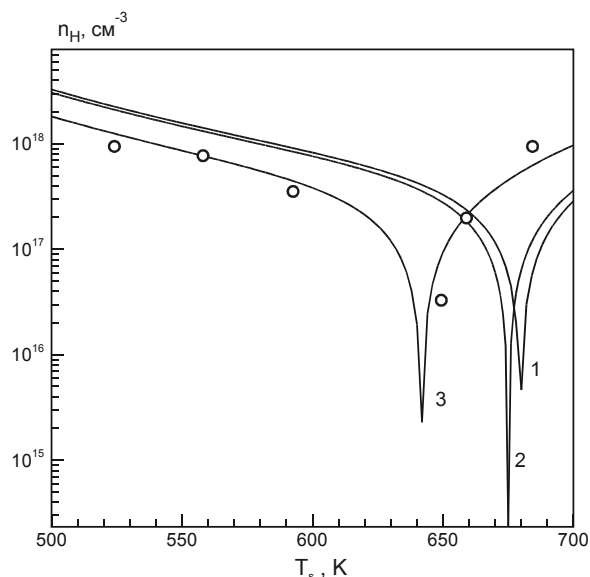
**Рис. 2.** Залежність концентрації носіїв заряду  $n_H$  в плівках PbSe від температури осадження  $T_s$ :  
 (1) –  $P_{Se_2} = 1\text{Па}$ ,  $T_e = 820\text{K}$ ; (2) –  $P_{Se_2} = 10\text{Па}$ ,  $T_e = 820\text{K}$ ; (3) –  $P_{Se_2} = 10\text{Па}$ ,  $T_e = 800\text{K}$ ,  
 $\circ$  – експериментальні результати; — – розрахунок.

плівки осаджуються у вигляді мозаїчних кристалів із середніми лінійними розмірами 0,2-0,5 мм, які орієнтовані площинами (111) паралельно до поверхні підкладки. Тип провідності і концентрація носіїв заряду плівок визначаються технологічними факторами вирощування. Так, для плівок PbTe при низьких тисках пари телуру  $P_{Te_2} = (10^{-7} - 10^{-2}) \text{Па}$

формується плівки n-типу (рис. 1). Подальше підвищення тиску пари халькогену у зоні осадження призводить до зменшення концентрації електронів та інверсії типу провідності з наступним зростанням концентрації дірок. Підвищення температури осадження  $T_s$ , при постійному значенні тиску халькогена, обумовлює аналогічні зміни. Такі ж



**Рис. 3.** Ізотерми концентрації носіїв заряду  $n_H$  в плівках PbS при температурі випаровування  $T_s = 653$  К,  $T_e = 770$  К (1), 800 К (2).  
о – експеримент, — – розрахунок.



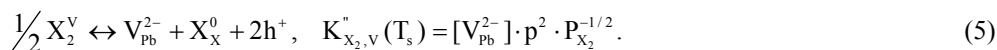
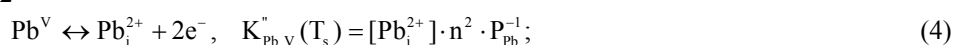
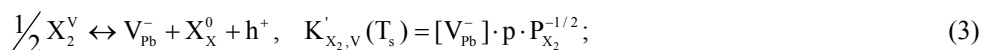
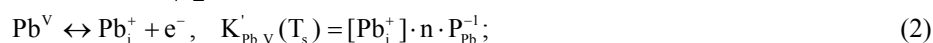
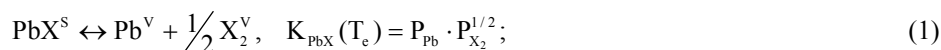
**Рис. 4.** Ізобари концентрації носіїв заряду  $n_H$  в плівках PbS: (1) –  $P_{S_2} = 1$  Па,  $T_e = 770$  К; (2) –  $P_{S_2} = 10$  Па,  $T_e = 800$  К; (3) –  $P_{S_2} = 10$  Па,  $T_e = 770$  К.  
о – експеримент, — – розрахунок.

результати отримано для плівок PbSe і PbS (рис. 2-4).

Так, тип провідності і концентрація носіїв заряду плівок PbS (рис. 3, 4) визначаються технологічними факторами вирощування. При низьких тисках пари сірки  $P_{S_2} = (10^{-4} - 10)$  Па формуються плівки n-типу (рис. 3). Подальше підвищення тиску пари халькогену у зоні осадження призводить до зменшення концентрації електронів та інверсії типу провідності з наступним зростанням концентрації дірок (рис. 3). Такі ж зміни обумовлює і підвищення температури осадження  $T_s$  при постійному значенню  $P_{S_2}$  (рис. 4).

## II. Квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів з врахуванням складного спектра їх зарядових станів

Нами запропонована квазіхімічна модель, яка враховує можливість утворення різних зарядових станів власних точкових дефектів у катіонній підґратці плівок PbX: міжвузловинних атомів і вакансій свинцю ( $Pb_i^+$ ,  $Pb_i^{2+}$ ,  $Pb_i^0$ ,  $V_{Pb}^-$ ,  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Pb}^0$ ). Припускається, що склад зразків у зоні випаровування відповідає мінімуму загального тиску. Тоді при одержанні плівок PbX з парової фази в технології гарячої стінки рівновагу систем „наважка-пара” і „пара-конденсат” можна описати згідно закону діючих мас [17] системою квазіхімічних реакцій:



Тут  $n$  – концентрація електронів,  $p$  – концентрація дірок, квадратними дужками [...] позначено концентрацію дефектів, індекс „s”

відноситься до твердої фази, „v” – до парової.  $P_{Pb}$  і  $P_{X_2}$  – парціальні тиски парів свинцю і халькогену

відповідно,  $e^-$  – електрони,  $h^+$  – дірки,  $K$  – константи рівноваги. Рівняння (1) визначає рівновагу системи „наважка-пара” при розкладі твердого  $PbX$  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 та рекомбінації дефектів описуються рівняннями:

$$"0" = e^- + h^+, \quad K_i = n \cdot p; \quad (6)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + Pb_i^+, \quad K'_F(T_s) = [V_{Pb}^-][Pb_i^+]; \quad (7)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, \quad K''_F(T_s) = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]; \quad (8)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-, \quad K_a(T_s) = [Pb_i^+]n/[Pb_i^0]; \quad (9)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^- + h^+, \quad K_b(T_s) = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}^0]; \quad (10)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^-, \quad K'_a(T_s) = [Pb_i^{2+}]n^2/[Pb_i^0]; \quad (11)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + 2h^+, \quad K'_b(T_s) = [V_{Pb}^{2-}]p^2/[V_{Pb}^0]. \quad (12)$$

Загальна умова електронейтральності має вигляд:

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

З (1)-(13) одержимо рівняння для визначення концентрації носіїв ( $n$ ) через константи рівноваги квазіхімічних реакцій  $K$  і парціальний тиск пари халькогену  $P_{X_2}$ :

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

де

$$A = 2K''_{X_2,V} K'_F \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot (K_{PbX} K'_{Pb,V} K'_{X_2,V} K_i)^{-1};$$

$$B = 1 + K'_F \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot (K_{PbX} K'_{Pb,V})^{-1};$$

$$C = K_i + K_{PbX} K'_{Pb,V} \cdot P_{X_2}^{-1/2}; \quad (15)$$

$$D = 2K_{PbX} K''_{Pb,V} \cdot P_{X_2}^{-1/2}.$$

Експериментально визначена з ефекту Холла концентрація носіїв струму  $n_H$  буде рівною

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

Рівноважні концентрації заряджених і електронейтральних дефектів визначаються виразами:

$$[Pb_i^+] = K_{PbX} K'_{Pb,V} n^{-1} P_{X_2}^{-1/2};$$

$$[Pb_i^{2+}] = K_{PbX} K''_{Pb,V} n^{-2} P_{X_2}^{-1/2};$$

$$[V_{Pb}^-] = K'_F \cdot n \cdot P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX} K'_{Pb,V})^{-1};$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = K''_{X_2,V} K'_F \cdot n^2 \cdot P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX} K'_{Pb,V} K'_{X_2,V} K_i)^{-1}; \quad (17)$$

$$[Pb_i^0] = K_{PbX} K'_{Pb,V} K_a^{-1} P_{X_2}^{-1/2};$$

$$[V_{Pb}^0] = K'_F K_i P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX} K'_{Pb,V} K_b)^{-1}.$$

Отримані загальні формули (14), (15) і (17) дають можливість розрахувати концентрації носіїв струму і дефектів у залежності від технологічних факторів (парціального тиску пари халькогену  $P_{X_2}$  в зоні осадження і температурних умов вирощування) врахованих у моделі квазіхімічних реакцій. У таблицях 1, 2, 3 наведено константи  $K$  і ентальпії утворення дефектів для  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$ .

Тиск пари халькогена  $P_{X_2}^*$ , при якому відбувається перехід від  $n$ - до  $p$ -типу провідності, знайдено з умови  $n = p$ :

$$P_{X_2}^* = \frac{K_{PbX} K'_{Pb,V} K_i^{-1/2} + 2K_{PbX} K''_{Pb,V} K_i^{-1}}{K'_F K_i^{1/2} (K_{PbX} K'_{Pb,V})^{-1} + 2K''_{X_2,V} K'_F (K_{PbX} K'_{Pb,V} K'_{X_2,V})^{-1}}. \quad (18)$$

### III. Рівноважна концентрація дефектів

Розрахунки показують, що баричні залежності  $n_H(P_{X_2})$  супроводжуються певними змінами рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових станів (рис. 5). Характерною рисою плівок  $PbSe$  є достатньо велика концентрація однозарядних вакансій  $[V_{Pb}^-]$  і двозарядних міжвузловинних атомів  $[Pb_i^{2+}]$  свинцю, які на кілька порядків перевищують концентрації дефектів інших зарядових станів ( $Pb_i^0$ ,  $Pb_i^+$ ,  $V_{Pb}^0$ ,  $V_{Pb}^{2-}$ ). Найнижчою є концентрація нейтральних міжвузловинних 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 на рис. 6

побудовано баричні залежності алгебраїчної суми заряду (в одиницях елементарного заряду), пов'язані із сумірними за порядком величини концентраціями заряджених дефектів:  $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-]$  і  $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]$ . В розглянутому діапазоні тисків  $P_{Se_2}$   $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}] < 0$  (рис. 6 – крива 2), що сприяє виникненню  $p$ -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  $p$ -типу провідності (рис. 6 – крива 1). Отже, точка  $n$ - $p$ -інверсії відповідає тиску  $P_{Se_2}^*$ , при якому  $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-] = -([Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}])$  (вертикальна лінія на рис. 6).

Таблиця 1

Константи рівноваги  $K$  і ентальпії  $\Delta H$   $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$  квазіхімічних реакцій утворення дефектів для PbS.

Константа	$K_0$	$\Delta H, \text{eV}$
$K_{\text{PbS}}, \text{Па}^{3/2}$	$1,88 \cdot 10^{17}$	3,7
$K'_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$0,61 \cdot 10^{22} \cdot \text{T}^{3/2}$	-2,17
$K'_{\text{S}_2,\text{V}}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2}$	$2,075 \cdot 10^{32} \cdot \text{T}^{3/2}$	0,1
$K''_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1}$	$0,77 \cdot 10^{37} \cdot \text{T}^3$	-2,17
$K''_{\text{S}_2,\text{V}}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1/2}$	$2,62 \cdot 10^{47} \cdot \text{T}^3$	0,2
$K_a, K_b, \text{см}^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{15} \cdot \text{T}^{3/2}$	0,01

Таблиця 2

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

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

Таблиця 3

Константи рівноваги  $K$  і ентальпії  $\Delta H$   $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$  квазіхімічних реакцій утворення дефектів для PbTe.

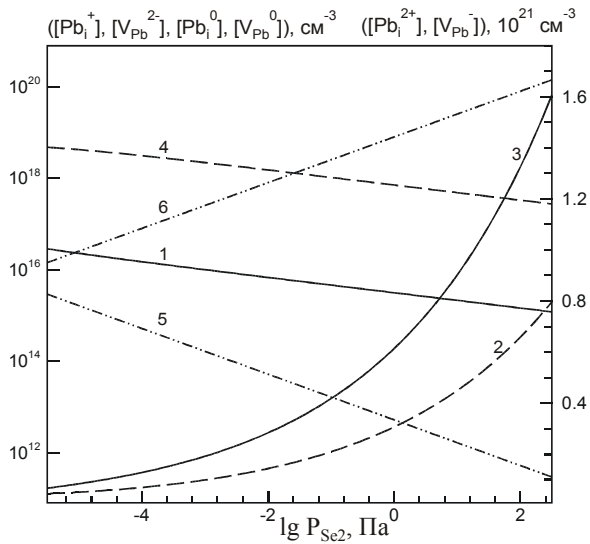
Константа	$K_0$	$\Delta H, \text{eV}$
1	2	3
$K_{\text{PbTe}}, \text{Па}^{3/2}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	3,51
$K'_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{30}$	-1,01
$K'_{\text{Te}_2,\text{V}}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2}$	$1,2 \cdot 10^{38}$	0,25
$K''_{\text{Pb,V}}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{51}$	-0,87
$K''_{\text{Te}_2,\text{V}}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1/2}$	$1,5 \cdot 10^{59}$	0,39
$K_a, K_b, \text{см}^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{20}$	0,14

Переважає в PbSe концентрації однозарядних вакансій  $V_{\text{Pb}}^-$  над двозарядними  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  є наслідком меншої ентальпії  $\Delta H$  утворення  $V_{\text{Pb}}^-$  порівняно з  $V_{\text{Pb}}^{2-}$ , що відображено в уточненому значенні константи рівноваги  $K'_{\text{Se}_2,\text{V}}$  (табл. 2).

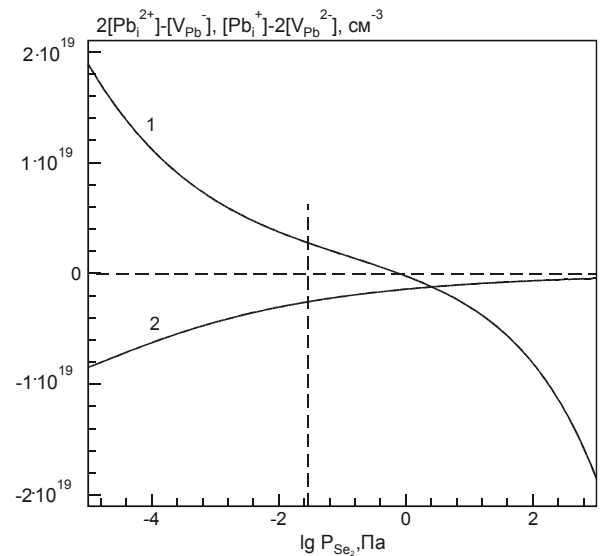
Розраховані залежності концентрацій рівноважних дефектів від температури підкладки  $T_s$  для плівок PbSe показано на рис. 7. Тут із збільшенням температури  $T_s$  концентрація нейтральних вакансій  $V_{\text{Pb}}^0$  зростає (рис. 2.5 – крива б), а концентрації інших дефектів спадають.

Для плівок PbTe із збільшенням номінального

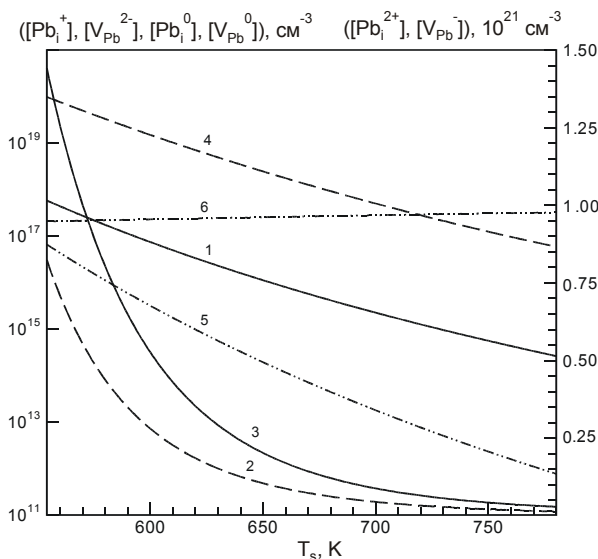
тиску  $P_n$  (тиску, який визначається та контролюється незалежним від наважки PbTe при фіксованій температурі  $T_c$  джерелом чистого телуру) зростає концентрація однозарядних вакансій свинцю і зменшується концентрація однозарядних міжвузловинних атомів свинцю. Двократно заряджені дефекти виявляються сильно компенсованими. За розрахунками, їх концентрація є досить великою і складає  $\sim (1-6) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , що на один-два порядки перевищує концентрацію однозарядних дефектів, яка в свою чергу переважає концентрацію електронейтральних дефектів  $\text{Ce}$  узгоджується з припущенням про тенденцію переважання багатозарядних вакансій і



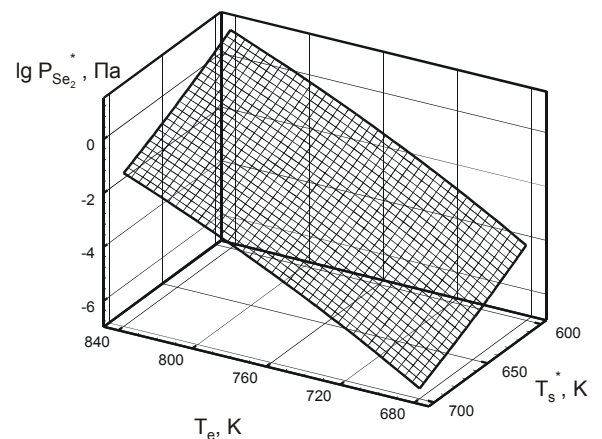
**Рис. 5.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену.  $T_e = 800$  K,  $T_s = 653$  K. Суцільні лінії відповідають однозарядним дефектам  $[Pb_i^+]$  (1) та  $[V_{Pb}^-]$  (3), пунктирні лінії – двозарядним дефектам  $[Pb_i^{2+}]$  (2) та  $[V_{Pb}^{2-}]$  (4), штрих-пунктирні – нейтральним дефектам  $[Pb_i^0]$  (5),  $[V_{Pb}^0]$  (2.6).



**Рис. 6.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від тиску пари селену.  $T_e = 800$  K,  $T_s = 653$  K. Лінія (1) відповідає  $2[Pb_i^{2+}] - [V_{Pb}^-]$ , лінія (2) –  $[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}]$ .



**Рис. 7.** Залежність концентрації дефектів у плівках PbSe від температури осадження  $T_s$ .  $T_e = 800$  K,  $P_{Se_2} = 10^{-3}$  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  $[Pb_i^0]$  (2.5),  $[V_{Pb}^0]$  (2.6).



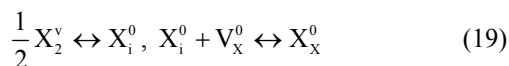
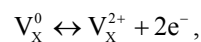
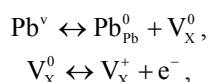
**Рис. 8.** Залежність тиску  $P_{Se_2}^*$ , що відповідає n-p – інверсії провідності для плівок PbSe від температур осадження  $T_s^*$  і випаровування  $T_e$ .

міжвузловинних атомів, здатних до іонізації різної кратності при наявності досить мілких акцепторних і донорних рівнів. Внаслідок сильної, але не повної компенсації двозарядних дефектів суттєву та сумірну з ними роль у зміні концентрації носіїв струму в плівках відіграють також однозарядні дефекти.

Аналогічні результати отримані і для плівок PbS.

Таким чином отримані експериментальні дані і теоретичні розрахунки концентрації носіїв струму підтверджують модель розупорядкування катіонної підґратки PbX за механізмом Френкеля. Так, наприклад, залучення до розгляду додаткових квазіхімічних реакцій, пов'язаних з дефектами в аніонній підґратці (заряджені вакансії халькогену

$V_X^{2+}$ ,  $V_X^+$  та електронейтральні вакансії  $V_X^0$  і міжвузловинні атоми  $X_i^0$ )



при загальній умові електронейтральності

$$[V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] + p + [V_X^+] + 2[V_X^{2+}] \quad (20)$$

і відомих значеннях констант рівноваги [2] призводять лише до незначних змін холлівської концентрації носіїв струму.

Залежність тиску  $P_{Se_2}^*$  відповідає інверсії типу провідності від температури осадження  $T_s^*$  і випаровування  $T_e$  показано на просторовій діаграмі (рис. 8).

Отримані закономірності дають можливість визначити технологічні умови для формування плівки із наперед заданими електричними властивостями.

## Висновки

1. На основі запропонованої кристалохімічної і термодинамічної моделі дефектоутворення за механізмом Френкеля у катіонній підґратці вперше враховано складний спектр зарядових станів дефектів ( $Pb_i^+$ ,  $Pb_i^{2+}$ ,  $Pb_i^0$ ,  $V_{Pb}^-$ ,  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Pb}^0$ ) у плівках халькогенідів свинцю.
2. Показано, що тип провідності і концентрація носіїв заряду у плівках PbS, PbSe, PbTe визначаються технологічними факторами вирощування (парціальним тиском пари халькогену, температурами осадження  $T_s$  і випаровування  $T_e$ ),

які спричинюють також характерні зміни рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових станів.

3. Встановлено, що переважаючими дефектами у плівках PbTe і PbS виявляються двократно заряджені  $V_{Pb}^{2-}$  і  $Pb_i^{2+}$ , а в плівках PbSe – однозарядні вакансії  $V_{Pb}^-$  і міжвузловинні атоми свинцю  $Pb_i^{2+}$ . Дано пояснення інверсії типу провідності за участю як однозарядних, так і двозарядних дефектів.

*Робота частково фінансується департаментом науково-технологічного розвитку ДФФД МОН України (проект №10.02/030, державний реєстраційний номер 0105U007494).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Кланічка В.М.** – кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри експериментальної і теоретичної фізики;

**Межиловська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Пасічник В.Ф.** – молодший науковий співробітник.

- [1] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений AIV BVI*. Наука, М. 196 с. (1975).
- [3] Н.Н. Берченко, К.И. Гейман, А.В. Матвеевко. Методы получения p-n переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворов на их основе // *Зарубежная электронная техника*, **14**, сс. 3-70 (1977).
- [4] Р.Р. Сизов. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // *Зарубежная электрон. техника*, **2**, сс. 31-38 (1977).
- [5] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Івано-Франківськ: Плай, 250 с (2000).
- [6] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films. // *J. Luminescence*, **7**, pp. 524-541 (1973).
- [7] A. Lopez-Otero, L.D. Naas. High mobility of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technique // *Thin Solid Films*, **23(1)** pp. 1-6 (1974).
- [8] Д.М. Фреїк. Получение пленок соединений AIVBVI // *Приборы и техника эксперимента*, **5**, сс. 7-17 (1976).
- [9] Д.М. Фреїк. Получение пленок соединений с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, **8(8)**, сс. 1237-1248 (1982).
- [10] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов 152 с (1988).
- [11] Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. Тонкие пленки полупроводниковых соединений // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **5(5)**. сс. 822-852 (1969).

- [12] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. *Механизм образования и структура конденсированных пленок*. Наука, М. 320 с. (1972).
- [13] Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. *Основы плёночного полупроводникового материаловедения*. Энергия, М. 295 с. (1973).
- [14] С.А. Семилетов, И.П. Воронина. Получение, структура и свойства монокристаллических пленок PbTe // *ДАН СССР*, 152(6), сс. 1350-1355 (1963).
- [15] Н. Holloway. Thin Films IV-VI semiconductor photodiodes // *Physics thin films*. New York. 11, pp. 105-203 (1980).
- [16] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI. Плай, Івано-Франківськ (2000).
- [17] Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. - М.: Мир, 1969. - 654 с.

D.M. Freik, V.M. Klanichka, L.Y. Mezhylovska, V.F. Pasichnyak

### **Defect Formation Processes in Lead Chalkogenides Films Grown by Vapor Phases**

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

On the bases of the physical-chemical analyzes and from the quasi-chemistry and thermal-dynamics there are shown defect formation processes in lead chalkogenides thin films at the growth from vapor phase. There are calculated the charge states spectrum of defects on cationic sublattice and pressure and temperature dependence on the both defect and charge carriers concentrations in PbX (X – S, Se, Te) thin films.