

УДК 621.315.592; 539.213; 537.311.1; 535.32; 535.534

ISSN 1729-4428

М.О. Галушак

Механізми дефектоутворення та модифікація властивостей напівпровідникових плівок сполук $A^{IV}B^{VI}$ (ОГЛЯД)

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна*

Розглянуто вплив внутрішніх механічних напружень, а також залишкового кисню на процеси дефектоутворення у плівках халькогенідів свинцю, осаджених на різні підкладки. З'ясовано механізм утворення металічної фази при вирощуванні плівок з парової фази. Розглянуто кінетику поверхневої концентрації електронів з врахуванням комплексоутворення власних дефектів з киснем.

Ключові слова: тонкі плівки, халькогеніди свинцю, атомні дефекти, комплексоутворення.

Стаття поступила до редакції 27.08.2003; прийнята до друку 23.11.2003

Зміст

- I. Вступ
- II. Внутрішні механічні напруження і власні атомні дефекти у плівках
 - 2.1. Розрахунки внутрішніх механічних напружень у плівках
 - 2.2. Залежність парціального тиску пари халькогену від роду підкладок
 - 2.3. Концентрація носіїв заряду і атомні дефекти у плівках
- III. Утворення металічної фази при вирощуванні плівок із парової фази
 - 3.1. Експериментальні результати
 - 3.2. Квазіхімічний опис виділення металічної фази
- IV. Вплив залишкового кисню на процеси дефектоутворення у плівках
- V. Комплекси власних дефектів з участю кисню у плівках
- VI. Висновки
- VII. Література

I. Вступ.

Халькогеніди свинцю і олова – вузькощілинні напівпровідники [1]. З однієї сторони – вони незмінні модельні об'єкти для наукових досліджень [1,2], а з другої – базові матеріали для створення пристроїв електроніки [3,4]. Це, зокрема, термоелектричні перетворювачі, які функціонують в інтервалі температур 300-950 К, а також фотоприймальні і випромінювальні структури інфрачервоного діапазону оптичного спектру. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання ($10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) та статичної діелектричної проникності (декілька сотень) дають можливість використовувати тонкі плівки для створення багатоелементних матриць.

Халькогеніди свинцю, як гомогенна фаза,

існують як із надлишком металу відносно стехіометричного складу, так із надлишком халькогену [1, 2]. Так, максимальна протяжність області гомогенності телуриду свинцю відмічена при 1048К від 49,994 до 50,013 % атомного вмісту телуру [5]. Халькогеніди свинцю можуть бути як електронної так і діркової провідності. Велике значення рухливості носіїв у n-PbTe і значна термо-е.р.с., а також сприятливе відношення рухливості носіїв до ґраткової теплопровідності визначають високу термоелектричну добротність матеріалу [5].

Тонкі плівки сполук $A^{IV}B^{VI}$ 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. Тут слід відмітити серію робіт, виконаних Фреїком Д.М., Рувінським М.А., Галушаком М.О., Прокоповим В.В. [16-40] у Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника і Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу, результати яких підсумовано у монографії [41] та огляді [42].

Зауважимо, що на даний час недостатньо вивчена природа атомних дефектів у тонкоплівковому матеріалі. 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 [17]. Наукова сторона питання потребує належної систематизації експериментальних результатів та їх теоретичного обґрунтування.

Таким чином, проблеми, пов'язані з дослідженням дефектоутворення в тонких плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ і розробкою фізичних основ керування їх видом за умов вирощування, легування, відпалу та радіаційної дії є актуальними. Їх розв'язання може відкрити нові можливості ефективного використання халькогенідів свинцю і олова в мікрооптоелектроніці.

В огляді виконано аналіз теоретичних і експериментальних досліджень процесів дефектоутворення у плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ при вирощуванні та під впливом зовнішніх факторів для напрямленої модифікації властивостей матеріалу, необхідних для потреб опто- і мікроелектроніки.

II. Внутрішні механічні напруження і власні атомні дефекти у плівках

Фізичні властивості плівок у значній мірі залежать від типу підкладок, які використовуються при вирощуванні плівок. Це підтверджується і при дослідженні холлівської концентрації носіїв n_H для плівок PbTe, вирощених з парової фази методом „гарячої стінки” на підкладках NaCl і BaF₂ [7] (рис. 2.1).

Відзначені особливості можна пояснити впливом внутрішніх механічних напружень, які виникають в процесі вирощування плівок на різних підкладках. Кількість інформації про вплив підкладки на деформаційні ефекти у плівках $A^{IV}B^{VI}$ є невеликою.

У роботі [43] запропоновано якісну модель зміни зонної структури плівок PbTe на поверхні (111) BaF₂ при низьких температурах, а в [44] вплив підкладки пов'язано з утворенням недосконалоостей ґратки

(групи вакансій, дефектів за Шотткі і Френкелем і т.п.) внаслідок відмінності температурних коефіцієнтів розширення. Авторами [45] розглянуто механічні напруження в гетероепітаксціальних плівках $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-z}Dz$ ($D = Se$ і S), обумовлені взаємодифузцією елементів і зміною параметрів ґратки. Нами [18] вперше запропонована кількісна теорія, яка враховує особливості процесів дефектоутворення в плівках при осадженні на різні підкладки. Зупинимося більш детально на її основних моментах.

2.1. Розрахунки внутрішніх механічних напружень у плівках. Відомо, що повне напруження P , що зазнає тіло, складається з так званого „теплого” тиску $P^{(T)}$ [46,47], який відповідає вільному тепловому розширенню тіла, і статичного (пружного) напруження $P^{(e)}$. Для плівки повне напруження

$$P_f = P_f^{(T)} + P_f^{(e)}, \quad (2.1)$$

для підкладки

$$P_s = P_s^{(T)} + P_s^{(e)}, \quad (2.2)$$

причому на межі плівка-підкладка $P_s^{(e)} = P_f^{(e)}$. Як правило, товщина підкладки значно перевищує товщину плівки, і деформацією підкладки можна знехтувати. Тому покладемо, що повне напруження підкладки $P_s = 0$, $P_s^{(e)} = P_f^{(e)}$ по всій товщині плівки, при цьому повне напруження плівки виявляється однорідним і визначається різницею „теплових” тисків плівки і підкладки

$$P_f = P_f^{(T)} - P_s^{(T)}. \quad (2.3)$$

При температурах, які значно перевищують температури Дебая матеріалів плівки і підкладки згідно [46,47], маємо

$$P_i^{(T)} \approx \frac{\gamma_i kT}{\beta_i r_i^2}, \quad i = f, s, \quad (2.4)$$

де β_i – коефіцієнт квазіпружної сили, γ_i – коефіцієнт ангармонічності відповідно для плівки ($i = f$) і підкладки ($i = s$); r_i – відстань між найближчими сусідніми атомами в ґратках; k – стала Больцмана, T – абсолютна температура. Коефіцієнт лінійного теплового розширення [46]

$$\alpha_i \approx \frac{\gamma_i k}{r_i \beta_i^2}, \quad (2.5)$$

звідки з урахуванням (2.4) маємо

$$P_i^{(T)} = \frac{\alpha_i \beta_i}{r_i} T. \quad (2.6)$$

З (2.3) і (2.6) виходить, що повне напруження плівки визначається внутрішнім тиском

$$P_f = \left(\frac{\alpha_f \beta_f}{r_f} - \frac{\alpha_s \beta_s}{r_s} \right) T, \quad (2.7)$$

здатним спричинити, наприклад, зміну ширини забороненої зони

$$\Delta E_g \approx \frac{\partial E_g}{\partial P_f} P_f \quad (2.8)$$

і вплив на рівноважні концентрації носіїв струму і дефектів у плівці.

У випадку плівок PbTe для знаходження коефіцієнта квазіпружної сили β_f скористаємося потенціалом Леннарда-Джонса

$$V_f(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.9)$$

який відповідає характеру хімічного зв'язку в PbTe [48]. Параметр σ визначається з умови мінімуму $V_f(r)$; ϵ можна знайти з експериментальних значень енергії зв'язку, причому

$$\beta_f = \frac{72\epsilon}{r_f^2}. \quad (2.10)$$

В якості підкладок розглянемо іонні кристали NaCl і BaF₂, для яких використовуємо модельний потенціал [48,49]

$$V_s(r) = -\frac{A(e^*)^2}{r} + \frac{C}{r^9}, \quad (2.11)$$

звідки

$$\beta_s = \frac{8A(e^*)^2}{r_s^3}, \quad (2.12)$$

де e^* – ефективний найменший заряд іона у ґратці, A – стала Маделунга [49,50].

Оцінимо, внутрішнє напруження P_f у плівках, вирощених на підкладках NaCl і BaF₂, і відповідні зміни ширини забороненої зони ΔE_g плівок. Для підкладки NaCl при $T_s = T_f = 653$ К, $\alpha_s = 45 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $r_s = 2,82 \cdot 10^{-10}$ м, [51], $A = 1,7476$ [50], $e^* = 0,893e$ [52], $\alpha_f = 19,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $r_f = 3,226 \cdot 10^{-10}$ м, $\epsilon \approx 4,085 \cdot 10^{-19}$ Дж [51,53], згідно (2.7), (2.10) і (2.12), маємо $P_f = -6,125 \cdot 10^8$ Па, що відповідає розтягу плівки PbTe. З (2.8) випливає, що при $(\partial E_g / \partial P_f) \approx -8,163 \cdot 10^{-11}$ еВ/Па [1] ширина забороненої зони зростає за рахунок деформації плівки на величину $\Delta E_g \approx 0,05$ еВ. Неважко показати, що при дальшому охолодженні плівки (напр., до кімнатних температур) на підкладках з NaCl плівки будуть підлягати додатковому стиску, встановленому експериментально [44]. Але при цьому плівка залишається розтягнутою: при $T=300$ К, величина $P_f \approx -2,814 \cdot 10^8$ Па і $\Delta E_g \approx 0,023$ еВ.

Для випадку підкладки BaF₂ при тій же температурі 653К, $\alpha_s = 18,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $r_s = (\sqrt{3}/4) a_s$, $a_s = 6,196 \cdot 10^{-10}$ м [51,53,54] (стала ґратки BaF₂), $A = 5,0387$ [50], $e^* = 0,709e$ [52] і наведених вище значеннях параметрів PbTe отримаємо $P_f \approx 4,900 \cdot 10^8$ Па і $\Delta E_g \approx -0,04$ еВ,

тобто стиск плівки приводить до зменшення ширини забороненої зони. При охолодженні до температури $T=300$ К плівка на підкладці BaF₂ зазнає додаткового розтягу, залишаючись при цьому стиснутою: $P_f \approx 2,251 \cdot 10^8$ Па і $\Delta E_g \approx -0,018$ еВ.

2.2. Залежність парціального тиску пари халькогену від роду підкладок. Оскільки в методі гарячої стінки [7-10] використовуються два незалежних джерела, то результуючий тиск парів телуру

$$P_{Te_2} = P_n + P_{cj}, \quad (2.13)$$

де P_{cj} – парціальний тиск Te₂ біля підкладки j , створений лише наважкою PbTe, P_n – номінальний тиск парів телуру, який визначається незалежним джерелом чистого Te. Покажемо, що у квазірівноважних умовах при одних і тих же температурах випаровування наважки Te і підкладки T_s значення P_{cj} залежать від матеріалу підкладки j . Константа рівноваги „пара-конденсат”, де єдиним первинним джерелом парів є наважка PbTe, рівна

$$K_{PbTe}(T_s) = P_{Pbj} P_{cj}^{1/2}. \quad (2.14)$$

Відношення парціальних тисків парів свинцю біля підкладок ($j = 1,2$), що знаходяться в однакових умовах, визначиться як

$$\frac{P_{Pb1}}{P_{Pb2}} = \frac{\delta_1}{\delta_2} = \lambda, \quad (2.15)$$

де δ_1 і δ_2 – коефіцієнти відбивання (або „випаровування”) атомів свинцю від різних підкладок ($\delta_1 \neq \delta_2$, $\lambda \neq 1$). При однаковому сумарному тиску, створеному наважкою PbTe біля підкладок,

$$P_{Pb1} + P_{c1} = P_{Pb2} + P_{c2} \quad (2.16)$$

з (2.14)-(2.16) випливає, що

$$P_{c1} = (K_{PbTe} / (\lambda + 1))^{2/3} \lambda^{-2/3}, \quad (2.17)$$

$$P_{c2} = (K_{PbTe} / (\lambda + 1))^{2/3} \lambda^{4/3}. \quad (2.18)$$

У формулах (2.17) і (2.18) враховано можливу відмінність коефіцієнтів відбивання Pb (δ_j) і Te₂ (Δ_j). Завдяки (2.14) і (2.16), в (2.17), (2.18) можна ввести лише одну величину $\lambda = \delta_1 / \delta_2$, пов'язану з Pb. З (2.14), (2.15) випливає рівність $\delta_1 \Delta_1^{1/2} = \delta_2 \Delta_2^{1/2}$, яка не припускає обов'язкової рівності $\delta_j = \Delta_j$. Визначення δ_1 і δ_2 являє собою дуже складну і незалежну задачу мікроскопічної теорії взаємодії газу з поверхнею твердих тіл [55], ще далекої від свого завершення, головним чином, внаслідок нестачі відомостей про структуру поверхневих шарів, потенціал взаємодії атомів або молекул газу з молекулами твердого тіла і багатоманітні процеси на поверхні.

Для достатньо тонких плівок товщиною d_f , які задовільняють нерівність $n_f \sigma_f d_f \ll 1$, (де σ_f –

поперечний переріз розсіяння атомів газу плівкою, n_f – концентрація центрів розсіяння в плівці), можна вважати, що плівка екранує потенціал взаємодії атомів газу з поверхнею підкладки. Тобто для оцінок можна використати наближення твердих сфер, яке вже застосовувалось в теорії взаємодії газу з поверхнею твердих тіл (див., напр., [55]).

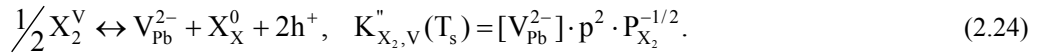
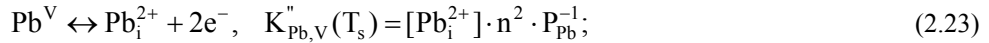
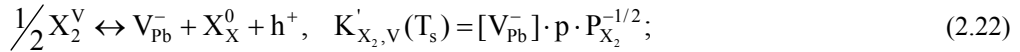
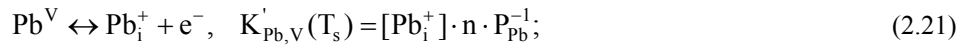
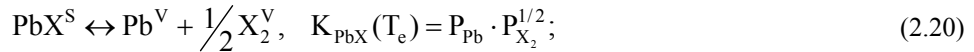
Оцінимо відносну величину коефіцієнтів відбивання атомів свинцю $\lambda = \delta_1 / \delta_2$, як відношення поперечних перерізів пружного розсіяння твердих сфер з радіусом нейтрального атома свинцю ($R_{Pb} = 1,75 \cdot 10^{-10}$ м [52]) на сфері з сумарним іонним радіусом $R_1 = R_{Na^+} + R_{Cl^-}$ для підкладки NaCl ($j = 1$) ($R_{Na^+} = 0,95 \cdot 10^{-10}$ м, $R_{Cl^-} = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м [48, 49, 53]) і на сфері з радіусом $R_2 = R_{Ba^{2+}} + 2R_{F^-}$ для підкладки BaF₂ ($j = 2$) ($R_{Ba^{2+}} = 1,47 \cdot 10^{-10}$ м [53], $R_{F^-} = 1,36 \cdot 10^{-10}$ м [49]). Тоді отримуємо $\lambda \approx 0,576$. Використовуючи (2.17) і (2.18), неважко оцінити тиск телуру,

створений наважкою PbTe, біля різних підкладок. При температурі випаровування наважки $T_e = 833$ К і температурі конденсації (підкладки) $T_s = 653$ К, які використані в [56], знаходимо

$$P_{c1} \approx 7,492 \cdot 10^{-3} \text{ Па}, P_{c2} \approx 2,490 \cdot 10^{-3} \text{ Па}. \quad (2.19)$$

Отже, при одному і тому ж контрольованому експериментально номінальному тиску P_n парів телуру фактичний парціальний тиск P_{Te_2} залежить від типу підкладки j . Із зростанням товщини плівки ця залежність повинна суттєво зменшуватись. Повне і детальне дослідження цього питання є утрудненим при сучасному стані теорії та експерименту.

2.3. Концентрація носіїв заряду і атомні дефекти у плівках. При одержанні плівок PbX ($X = \text{Te}$) з парової фази в технології гарячої стінки рівновагу систем „наважка-пара” і „пара-конденсат” можна описати згідно закону діючих мас системою квазіхімічних реакцій [57, 16-20]:



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 (2.20) визначає рівновагу системи „наважка-пара” при розкладі твердого PbX у випарнику при температурі випаровування T_e . Реакції (2.21)-(2.24) 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:

$$"0" = e^- + h^+, \quad K_i = n \cdot p; \quad (2.25)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + Pb_i^+, \quad K'_F(T_s) = [V_{Pb}^-][Pb_i^+]; \quad (2.26)$$

$$Pb_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, \quad K''_F(T_s) = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]; \quad (2.27)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^+ + e^-, \quad K_a(T_s) = [Pb_i^+]n/[Pb_i^0]; \quad (2.28)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^- + h^+, \quad K_b(T_s) = [V_{Pb}^-]p/[V_{Pb}^0]; \quad (2.29)$$

$$Pb_i^0 \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^-, \quad K'_a(T_s) = [Pb_i^{2+}]n^2/[Pb_i^0]; \quad (2.30)$$

$$V_{Pb}^0 \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + 2h^+, \quad K'_b(T_s) = [V_{Pb}^{2-}]p^2/[V_{Pb}^0]. \quad (2.31)$$

Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [Pb_i^+] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}]. \quad (2.32)$$

З (2.20)-(2.32) одержимо рівняння для визначення концентрації носіїв (n) через константи рівноваги квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари халькогену P_{X_2} :

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0, \quad (2.33)$$

де

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

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

$$C = K_i + K_{PbX} K'_{Pb,V} \cdot P_{X_2}^{-1/2}; \quad (2.34)$$

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

Експериментально визначена з ефекту Холла концентрація носіїв струму

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (2.35)$$

Рівноважні концентрації заряджених і електронейтральних дефектів дорівнюють:

$$\begin{aligned}
 [Pb_i^+] &= K_{PbX} K'_{Pb,V} n^{-1} P_{X_2}^{-1/2}; \\
 [Pb_i^{2+}] &= K_{PbX} K''_{Pb,V} n^{-2} P_{X_2}^{-1/2}; \\
 [V_{Pb}^-] &= K'_F \cdot n \cdot P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX} K'_{Pb,V})^{-1}; \\
 [V_{Pb}^{2-}] &= K''_{X_2,V} K'_F \cdot n^2 \cdot P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX} K'_{Pb,V} K'_{X_2,V} K_i)^{-1}; \\
 [Pb_i^0] &= K_{PbX} K'_{Pb,V} K_a^{-1} P_{X_2}^{-1/2}; \\
 [V_{Pb}^0] &= K'_F K_i P_{X_2}^{1/2} (K_{PbX} K'_{Pb,V} K_b)^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{2.36}$$

Отримані загальні формули (2.33), (2.34) і (2.36) дають можливість розрахувати концентрації носіїв струму і дефектів у залежності від технологічних факторів. Для константи власної провідності K_i для плівок PbTe (в рівнянні (2.25)) слід врахувати не тільки відомі температурні залежності ширини забороненої зони $E_g(T)$ і ефективної маси густини станів $m(T)$ [1, 58].

$$K_i = N_c \cdot N_v \cdot e^{-E_g/kT}. \tag{2.37}$$

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

$$\begin{cases} m(T) = g_c^{2/3} \bar{K}^{1/3} \cdot 0,048 \cdot m_0 \sqrt{T/300}, \\ g_c = 4, \bar{K} = m_{\parallel} / m_{\perp} = 9 \quad (T \geq 300K), \end{cases} \tag{2.38}$$

$$E_g(T) = 0,217 + 4,5 \cdot 10^{-4} (T - 77) (\text{eV}), \quad (T \geq 77K),$$

але також і отриману вище залежність (2.8) ширини забороненої зони від внутрішнього напруження плівки P_f , яке виначається формулою (2.26). В (2.38) \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 умови рівноваги

$$K'_F = K_{PbTe}(T_s) K'_{Pb,V}(T_s) K'_{Te_2,V}(T_s) K_i^{-1}(T_s). \tag{2.39}$$

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

$$K_{PbTe}(T_s) = K_{PbTe}(T_c) \cdot \left(\frac{T_s}{T_c} \right)^{3/2}. \tag{2.40}$$

Використані константи реакцій наведено в таблиці 2.1 і узяті із раніше визначених для кристалів PbTe [59, 60], а парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} визначали згідно (2.32), (2.38) для кожної підкладки.

Результати розрахунку залежності концентрації носіїв струму $n_H = n - p$ і дефектів у плівках PbTe від номінального тиску пари телуру P_n при осадженні на підкладках NaCl і BaF₂ в методі гарячої стінки при $T_s = 653K$ наведено на рис. 2.1 і 2.2. Видно (рис. 2.1), що достатнє збільшення P_n призводить до суттєвого зменшення концентрації електронів. При деякому значенні P_n^* і фіксованій температурі підкладки T_s відбувається зміна типу провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок. Слід відзначити, що вказана зміна концентрації носіїв струму (рис. 2.1) супроводжується зміною концентрації вакансій і міжвузловинних атомів свинцю (рис. 2.2). Значення тиску телуру P_n^* , при якому $n = p$ на рис. 2.1, цілком відповідає цьому випадку на рис. 2.2 (уявна невідповідність пов'язана з урахуванням різних зарядових станів дефектів). Із збільшенням P_n зростає концентрація однозарядних вакансій свинцю (рис. 2.2, криві 1) і зменшується концентрація однозарядних міжвузловинних атомів свинцю (рис. 2.2, криві 2). Двократно заряджені дефекти виявляються сильно компенсованими. За розрахунками (рис. 2.2, криві 3,4), 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 (рис. 2.2, криві 5, 6). Це узгоджується з припущенням про тенденцію переважання багатозарядних вакансій і міжвузловинних атомів, здатних до іонізації різної кратності при наявності досить мілких акцепторних і донорних рівнів [61]. Внаслідок сильної, але не повної компенсації двозарядних дефектів (рис. 2.2,

Таблиця 2.1.

Константи рівноваги K і ентальпії ΔH квазіхімічних реакцій утворення дефектів $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ для PbTe, PbSe, PbS [59, 60, 61].

Константа	K_0	$\Delta H, \text{eV}$
1	2	3
PbTe		
$K_{PbTe}, \text{Па}^{3/2}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	3,51
$K'_{Pb,V}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{30}$	-1,01
$K'_{Te_2,V}, \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1/2}$	$1,2 \cdot 10^{38}$	0,25
$K''_{Pb,V}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{51}$	-0,87
$K''_{Te_2,V}, \text{см}^{-9} \text{Па}^{-1/2}$	$1,5 \cdot 10^{59}$	0,39
$K_a, K_b, \text{см}^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{20}$	0,14

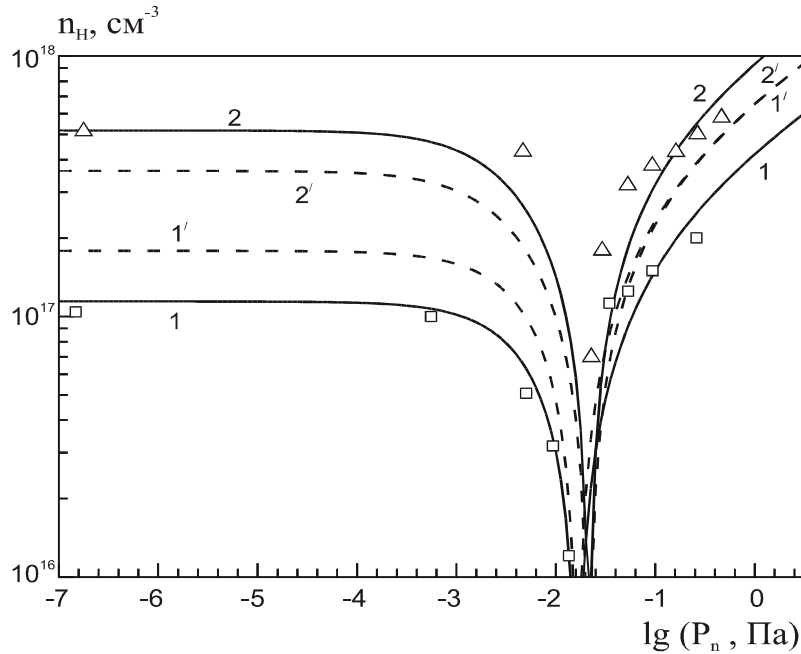


Рис. 2.1. Залежності концентрації носіїв струму n_H у плівках PbTe від номінального тиску пари телуру ($T_s = 653\text{K}$, $T_e = 833\text{K}$); підкладки:

\square , 1, 1' – NaCl (100); Δ , 2, 2' – BaF₂ (111); \square , Δ – експеримент; 1, 2 – розрахунок з урахуванням внутрішнього напруження плівок, 1', 2' – без нього [18].

криві 3, 4) суттєву та сумірну з ними роль у зміні концентрації носіїв струму в плівках відіграють також однозарядні дефекти. Наведені результати отримано з урахуванням впливу деформаційних ефектів, які виникають при вирощуванні плівок на різних підкладках NaCl і BaF₂.

Експериментальні вимірювання n_H в [56] для плівок, вирощених при $T_s = 653\text{K}$, виконані при кімнатних температурах. Порівняння з розрахунковими залежностями має зміст лише в

межах застосовності концепції заморожених дефектів, коли $n_H = n - p$ при $T = 300\text{K}$ визначається концентраціями дефектів, які виникли при $T_s = 653\text{K}$ (див. (2.1.13)). З рис. 2.1 видно, що узгодження з експериментальними залежностями [56] концентрації носіїв струму від номінального тиску парів телуру P_n при осадженні плівок PbTe на підкладках NaCl і BaF₂ є можливим лише при врахуванні внутрішніх напружень плівок. Деформація розтягу плівки, вирощеної на NaCl,

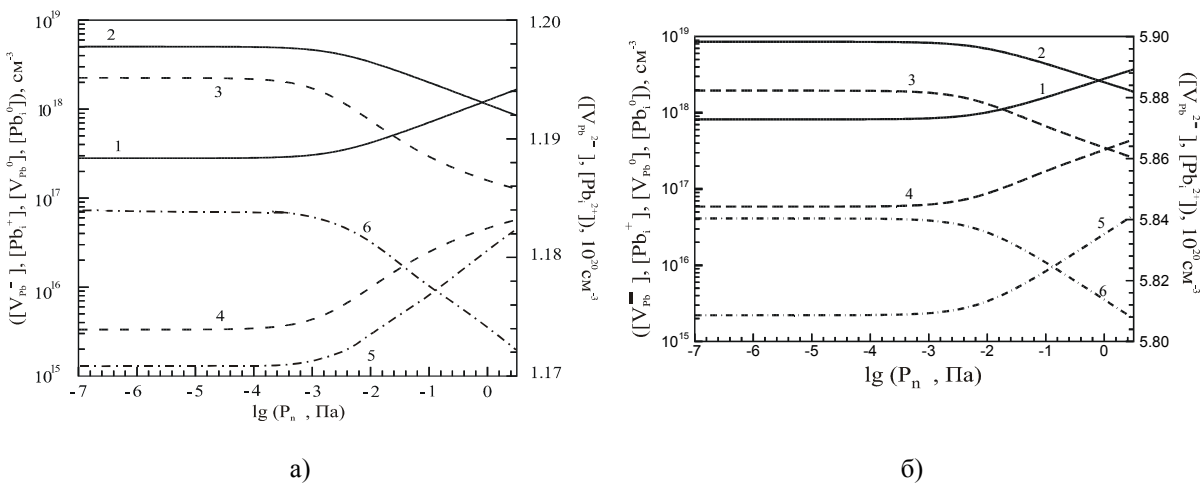


Рис. 2.2. Залежності розрахованих значень концентрацій дефектів у плівках PbTe, вирощених на підкладках BaF₂ (а) і NaCl (б) від номінального тиску пари телуру ($T_s = 653\text{K}$, $T_e = 833\text{K}$); 1 і 2 – однозарядні дефекти $[V_{Pb}^-]$ і $[Pb_i^+]$, 3 і 4 – двократно заряджені дефекти $[V_{Pb}^{2-}]$ і $[Pb_i^{2+}]$, 5 і 6 – електронейтральні дефекти $[V_{Pb}^0]$ і $[Pb_i^0]$ відповідно [18].

призводить до зменшення рівноважної концентрації носіїв струму. Стиск плівки на BaF_2 збільшує концентрацію носіїв струму. Криві 1', 2' рис. 2.1 отримано без урахування деформаційних ефектів. Зауважимо, що оцінка впливу внутрішніх напружень на зміну ΔE_g з урахуванням різниці температур синтезу плівки та температури вимірювань приводить до невеликого розходження з експериментом [56], що свідчить на користь заморожування дефектів.

З рис. 2.2 випливає, що концентрація точкових дефектів у плівці, осадженої на NaCl , виявляється більшою, ніж на BaF_2 , при одних і тих же фіксованих умовах вирощування плівок. Ця обставина також пов'язана з відмінністю в характерах деформації плівок на двох підкладках. При розтягу (на NaCl) збільшується об'єм плівки, а при стиску (на BaF_2) – зменшується. При будь-якому механізмі швидкість іонізації не залежить від об'єму, в той час як швидкість рекомбінації обернено пропорційна об'єму (див., напр., [62]). В межах розглянутої термодинамічної і кристалохімічної моделі, що враховує процеси іонізації і рекомбінації дефектів, приходимо до результатів, які цілком відповідають уявленню фізичної кінетики про швидкість іонізації та рекомбінації. Це свідчить про правильний вибір констант квазіхімічних реакцій [59, 60].

Отже, урахування внутрішніх напружень у плівках і складного спектра зарядових станів точкових дефектів, а також відмінності парціального тиску парів компонентів біля різних підкладок, приводять до кількісного узгодження з експериментальними результатами.

III. Утворення металічної фази при вирощуванні плівок із парової фази

В роботах [63, 64] 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.

3.1. Експериментальні результати. Експериментально виділення фази вільного свинцю при вирощуванні плівок халькогенідів свинцю методом гарячої стінки у квазірівноважних умовах спостерігалось в [10, 56] при низьких парціальних

тисках пари халькогену (або підвищених тисках пари свинцю).

Тонкі плівки халькогенідів свинцю вирощували із парової фази методом гарячої стінки [10]. Наважками для випаровування були наперед синтезовані кристали 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 BaF_2 і NaCl відповідно. Парціальні тиски сполук PbX ($X = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$), а також складових компонентів P_{X_2} , P_{Pb} у зоні осадження задавалися температурами основного $T_e = 820 \text{ K}$ і додаткових $T_a = 400 - 600 \text{ K}$ джерел із наважками сполук та чистих елементів відповідно. Осадження плівок проводилося при температурах $T_s = 400 - 700 \text{ K}$. Температура стінок камери складала $T_w = 850 \text{ K}$. Швидкість росту плівок була $\sim 3 \text{ нмс}^{-1}$, а їх товщина – 5-8 мкм.

Проведені дослідження показали, що для плівок телуриду свинцю при температурах $T_s = 400 - 620 \text{ K}$ і парціальних тисках телуру $P_{\text{Te}_2} = 10^{-7} - 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ на сколах (111) BaF_2 осаджується матеріал тільки n-типу провідності (рис. 3.1,а). При цьому виявлено, що плівки n-PbTe, одержані із наважок після п'ятигодинного випаровування, мають на поверхні вкраплення металу (рис. 3.2,а) [7]. Додаткове підживлення пари свинцем призводить до збільшення вільного металу на поверхні плівок (рис. 3.2,б). Зауважимо також, що при температурах осадження $T_s > 660 \text{ K}$ навіть значні пересичення пари телуром не приводять до зміни n-типу провідності плівок. На поверхні плівок n-PbTe при цьому з'являється вільна фаза чистого телуру (рис. 3.2,в) [7].

Аналогічна картина характерна і для процесу осадження плівок селеніду свинцю (рис. 3.1,б, 3.3). Слід зауважити, що плівки при зміні температури осадження, за умови мінімального тиску пари селену, можуть мати як n-, так і p-тип провідності (рис. 3.1,б), що пояснюється впливом залишкового кисню $P_{\text{O}_2} = 10^{-4} \text{ Па}$ (див. нижче рис. 3.1). В області значень технологічних факторів, що відповідають осадженню плівок n-PbSe (рис. 3.1,б) у ряді випадків на їх поверхні спостерігаються вкраплення металу (рис. 3.3,а). Збільшення долі свинцю у наважці сприяє росту розмірів областей вільної фази свинцю на поверхні основної матриці (рис. 3.3,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 термодинамічній n-p-інверсії (рис. 3.1,б). При цьому поверхня плівок має чітко виражену морфологічну структуру із границями росту зерен (рис. 3.3,в) і плівки характеризуються високою рухливістю носіїв струму (рис. 3.1,б).

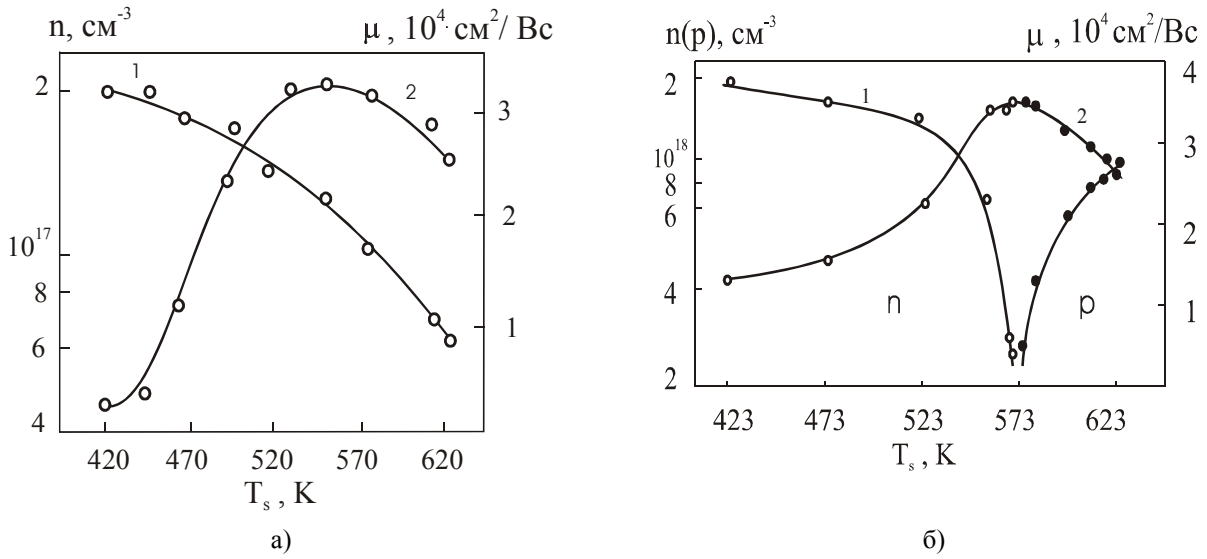


Рис. 3.1. Залежність концентрації n (1) і рухливості μ (2) носіїв струму від температури осадження T_s (метод гарячої стінки; підкладка – сколи (111) BaF_2 ; $T_c = 820\text{K}$; $T_w = 850\text{K}$: (а) – для плівок PbTe , $P_{\text{Te}_2} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{Па}$, (б) – для плівок PbSe , $P_{\text{Se}_2} = 10^{-3} \text{Па}$ [10].

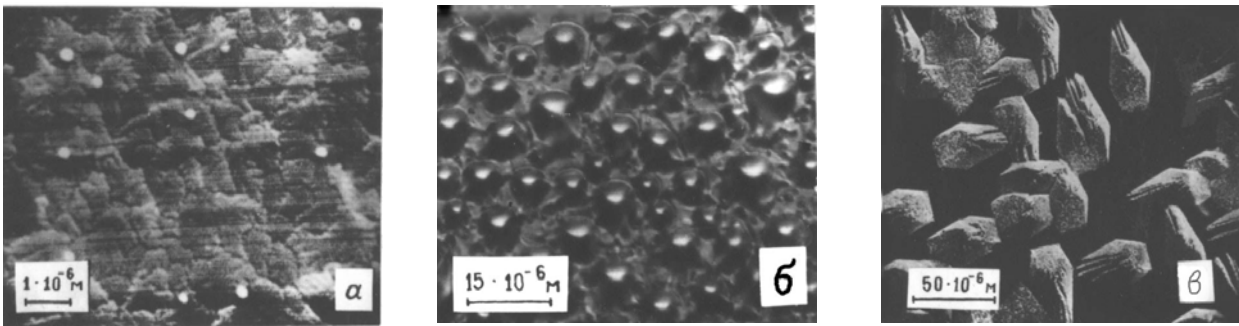


Рис. 3.2. Морфологія поверхні плівок PbTe , осаджених: а – із наважки стехіометричного складу; б – при пересиченні пари свинцем; в – при пересиченні пари телуром [10].

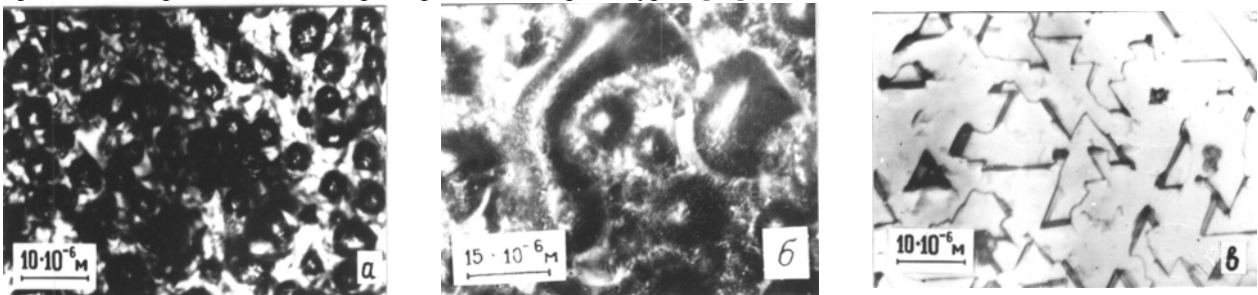
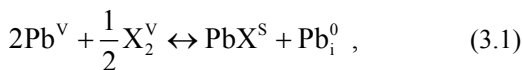
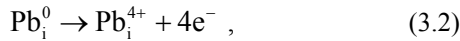


Рис. 3.3. Морфологія поверхні плівок PbSe , осаджених: а – із наважки стехіометричного складу; б – при пересиченні пари свинцем; в – при пересиченні пари телуром [10].

3.2. Квазіхімічний опис виділення металічної фази. Для опису фізико-хімічних процесів в плівці PbX ($X = \text{Te}, \text{Se}$) при парофазній епітаксії використано квазіхімічний підхід [57]. Оскільки область можливого утворення фази металу просторово відділена від конденсату сполуки PbX^S , то можна розглянути квазіхімічну реакцію для системи із зародком початкової флукуаційної 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 [65]; у мікропорожнину – агрегат вакансій Pb і X). При достатньо великій концентрації $[\text{Pb}_i^0]$ в локальній області ймовірно може стати незворотна реакція [49]



і концентрація вільних електронів в цій області

$$n = 4[\text{Pb}_i^0]. \quad (3.3)$$

Реакція (3.2) є характерною для утворення металічної фази при відповідній для металу концентрації $[\text{Pb}_i^0]$.

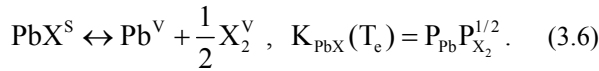
Константа рівноваги квазіхімічної реакції (3.1)

$$K_0(T_s) = [\text{Pb}_i^0] \cdot P_{\text{Pb}}^{-2} \cdot P_{\text{X}_2}^{-1/2}, \quad (3.4)$$

звідки

$$[\text{Pb}_i^0] = K_0(T_s) \cdot P_{\text{Pb}}^2 \cdot P_{\text{X}_2}^{1/2}, \quad (3.5)$$

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-пара” при розкладанні твердого PbX у випаровувачі з температурою T_e маємо:



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

$$\tilde{K}_{\text{PbX}}(T_s) = K_{\text{PbX}}(T_e) \left(\frac{T_s}{T_e} \right)^{3/2}. \quad (3.7)$$

Парціальні тиски P_{Pb} і P_{X_2} в (3.5) (біля підкладки) визначаються сталою (3.7). При цьому

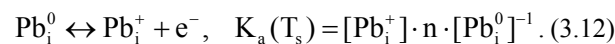
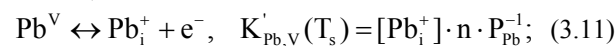
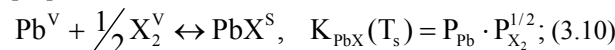
$$P_{\text{Pb}} = \tilde{K}_{\text{PbX}}(T_s) P_{\text{X}_2}^{-1/2}. \quad (3.8)$$

З (3.8) і (3.5) одержимо, що

$$[\text{Pb}_i^0] = K_0(T_s) \tilde{K}_{\text{PbX}}^2(T_s) P_{\text{X}_2}^{-1/2}, \quad (3.9)$$

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

Стан рівноваги “пара-конденсат” при температурі T_s описується квазіхімічними реакціями [18]:



З (3.10)-(3.12) випливає, що

$$K'_{\text{Pb},V} K_{\text{PbX}}^{-1} K_a^{-1} = [\text{Pb}_i^0] P_{\text{Pb}}^{-2} P_{\text{X}_2}^{-1/2} = K_0. \quad (3.13)$$

Отже, константу K_0 реакції (3.1) можна визначити через відомі квазіхімічні сталі [59, 60], значення яких для PbTe [59, 60] і PbSe [66-68] наведено в табл. 2.1. З (3.9) і (3.13) маємо шукану концентрацію свинцю у вільній фазі

$$[\text{Pb}_i^0] = \tilde{K}_{\text{PbX}}^2(T_s) K_{\text{PbX}}^{-1}(T_s) K'_{\text{Pb},V}(T_s) K_a^{-1}(T_s) P_{\text{X}_2}^{-1/2} \quad (3.14)$$

При виконанні (3.2) і (3.3)

$$[\text{Pb}_i^{4+}] = [\text{Pb}_i^0] = \frac{1}{4} n. \quad (3.15)$$

Оцінимо концентрації іонів і вільних електронів виділеної фази для випадку плівок PbTe [56], вирощених на підкладці BaF₂. При температурі випаровування наважки $T_e = 833\text{K}$, температурі конденсації (підкладки) $T_s = 653\text{K}$ і парціальному тиску телуру $P_{\text{Te}_2} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{Па}$ [18]

$$[\text{Pb}_i^{4+}] = 3,29 \cdot 10^{22} \text{см}^{-3}, \quad n = 1,32 \cdot 10^{23} \text{см}^{-3}, \quad (3.16)$$

що відповідає осадженню фази вільного свинцю [56]. При тих же температурних умовах і тиску $P_{\text{Te}_2} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{Па}$ [18] для плівок, вирощених на підкладці NaCl [56], одержимо:

$$[\text{Pb}_i^{4+}] = 2,05 \cdot 10^{22} \text{см}^{-3}, \quad n = 8,20 \cdot 10^{22} \text{см}^{-3}. \quad (3.17)$$

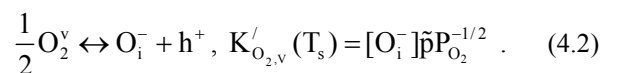
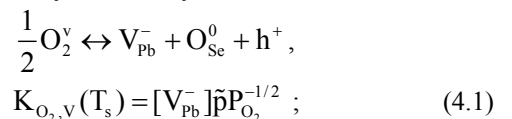
Для випадку плівок PbSe при тих же температурах T_e , T_s і тиску $P_{\text{Se}_2} = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{Па}$ одержимо оціночні значення параметрів металічної фази свинцю:

$$[\text{Pb}_i^{4+}] = 3,30 \cdot 10^{22} \text{см}^{-3}, \quad n = 1,32 \cdot 10^{23} \text{см}^{-3}. \quad (3.18)$$

IV. Вплив залишкового кисню на процеси дефектоутворення у плівках

Кисень відноситься до активних газів, який може суттєво впливати на механізми дефектоутворення як у процесі вирощування плівок, так і при їх експлуатації чи збереженні. У літературі відомі багато чисельні публікації з питань вивчення взаємодії плівок із киснем [69-77]. Але на даний час достатньої ясності у цій проблемі не існує. Авторами [32, 78, 79] запропоновано моделі дефектів, які враховують як складний спектр власних, так і домішкових центрів із участю кисню.

При вирощуванні плівок у вакуумі $10^{-3} - 10^{-2} \text{Па}$, як у нашому випадку, парціальний тиск залишкового атмосферного кисню складає $\sim 10^{-4} \text{Па}$. Останній може суттєво впливати на стан дефектної та електронної підсистем плівок. Серед можливих основних механізмів такого впливу розглянемо квазіхімічні реакції, пов'язані з двома типами взаємодії кисню з матеріалом плівок. Для плівок селеніду свинцю будемо мати:



Тут (4.1) – реакція непрямого впливу, коли утворюються вакансії свинцю і носії струму (дірки) при заміщенні селену киснем. Реакція (4.2) пов'язана з прямою акцепторною дією кисню (легуванням плівки домішкою кисню), коли відбувається входження у міжвузля іонів кисню O_i^- , радіус яких є меншим за розміри міжвузлового простору в PbSe.

Механізм реакції (4.2), пов'язаний з дисоціацією молекули кисню, стимулюється впливом залишкових у технологічній камері водяних парів. У прийнятому наближенні будемо вважати, що зміна дефектної структури плівки PbSe пов'язана з додатковим утворенням вакансій V_{Pb}^- і міжвузловинних іонів O_i^- за механізмом реакцій (4.1) і (4.2), що призводить до встановлення нового рівноважного стану в електронній підсистемі (з концентрацією електронів \tilde{n} і дірок \tilde{p}).

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:

$$[V_{Pb}^-] + [O_i^-] = \Delta n + \Delta p \quad (4.3)$$

$$y = \left\{ n - K_i n^{-1} + \left[(n - K_i n^{-1})^2 + 4(x + K_i) \right]^{1/2} \right\} / 2n(x K_i^{-1} + 1), \quad (4.8)$$

де

$$x = (K_{O_2,v} + K'_{O_2,v}) P_{O_2}^{1/2}. \quad (4.9)$$

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

$$K_{O_2,v}(\tilde{T}_s^*) + K'_{O_2,v}(\tilde{T}_s^*) = \left[K_i(\tilde{T}_s^*) / P_{O_2} \right]^{1/2} n_H(\tilde{T}_s^*, \tilde{P}_{Se_2}^*, T_e), \quad (4.10)$$

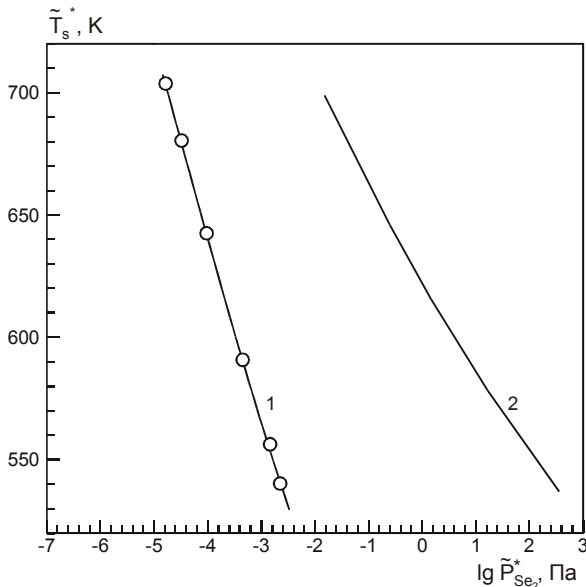


Рис. 4.1. Залежність температури \tilde{T}_s^* термодинамічної n-p – інверсії від парціального тиску пари селену в плівках PbSe. $T_e = 820K$, $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$. \circ – експериментальні результати; 1 і 2 – розрахункові криві відповідно із врахуванням і без врахування кисню [22, 78].

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

$$\tilde{n}_H = \tilde{n} - \tilde{p} = ny - K_i (ny)^{-1}, \quad (4.4)$$

де

$$y \equiv \tilde{n} / n, \quad (4.5)$$

n – рівноважна концентрація електронів при відсутності кисню, визначена з рівнянь (2.33), (2.34) моделі із складним спектром зарядових станів дефектів при $X=Se$.

Концентрації дефектів, зумовлених киснем, дорівнюють

$$[V_{Pb}^-] = K_{O_2,v} ny P_{O_2}^{1/2} / K_i, \quad (4.6)$$

$$[O_i^-] = K'_{O_2,v} ny P_{O_2}^{1/2} / K_i. \quad (4.7)$$

Величину y знаходимо з (4.3), враховуючи (4.5)-(4.7):

якому задовольняють шукані квазіхімічні сталі реакцій (4.1), (4.2):

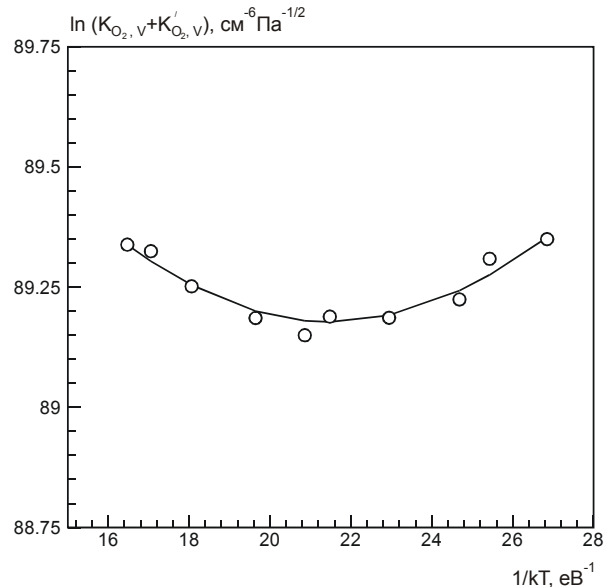


Рис. 4.2. Залежність логарифма суми квазіхімічних сталих $K_{O_2,v}$ та $K'_{O_2,v}$ від $1/kT$. \circ – експериментальні результати [22, 78].

де \tilde{T}_s^* і $\tilde{P}_{Se_2}^*$ – температура підкладки і парціальний тиск селену, для яких відбувається “киснева” n-p – інверсія при фіксованих значеннях тиску кисню P_{O_2} і температури випаровування наважки T_e ; n_H визначається теоретично з (2.33)-(2.35).

На рис. 4.1 наведено експериментальну залежність \tilde{T}_s^* від $\tilde{P}_{Se_2}^*$ (при $T_e = 820K$ і $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$), на основі якої і формул (4.10), (2.33)-(2.35) можна відтворити дослідну температурну залежність суми $K_{O_2,v} + K'_{O_2,v}$ (див. рис. 4.2).

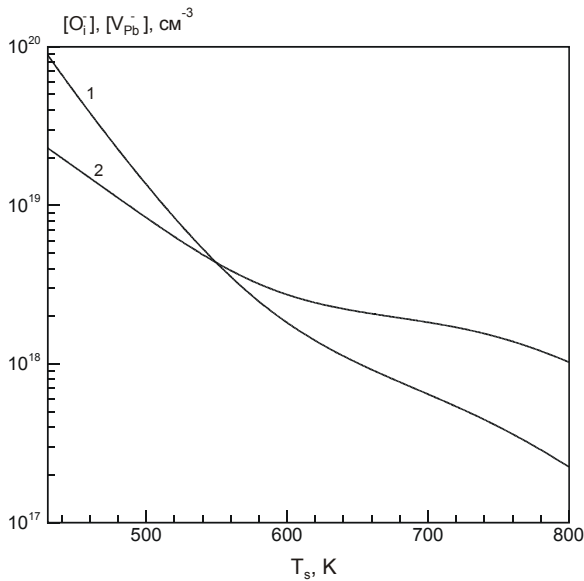
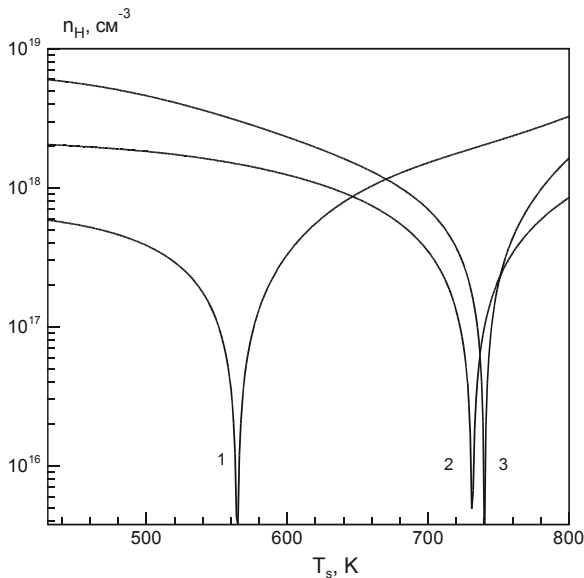


Рис. 4.3. Залежність концентрації дефектів $[O_i^-]$, $[V_{Pb}^-]$ від температури осадження при врахуванні наявності кисню у плівках PbSe. $T_e = 820K$, $P_{Se_2} = 10^{-2} Pa$, $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$. (1) та (2) – концентрації $[O_i^-]$ та $[V_{Pb}^-]$ відповідно [22].



Апроксимуючи цю залежність гладкою кривою за методом найменших квадратів, знайдемо, що

$$K_{O_2,v}(T) + K'_{O_2,v}(T) = K_0 e^{\frac{\Delta H}{kT}} + K'_0 e^{\frac{\Delta H'}{kT}}, \quad (4.11)$$

де $K_0 = 3,38 \cdot 10^{39} cm^{-6} Pa^{-1/2}$, $\Delta H = 0,12 eV$,
 $K'_0 = 2,63 \cdot 10^{37} cm^{-6} Pa^{-1/2}$, $\Delta H' = -0,11 eV$.
 Перший доданок в цій сумі з додатним значенням ΔH природно розглядати як константу реакції (4.1), відповідальну за утворення вакансій V_{Pb}^- , а другий – з від'ємним значенням $\Delta H'$ – як константу реакції (4.2) для міжвузловинних домішкових центрів O_i^- .

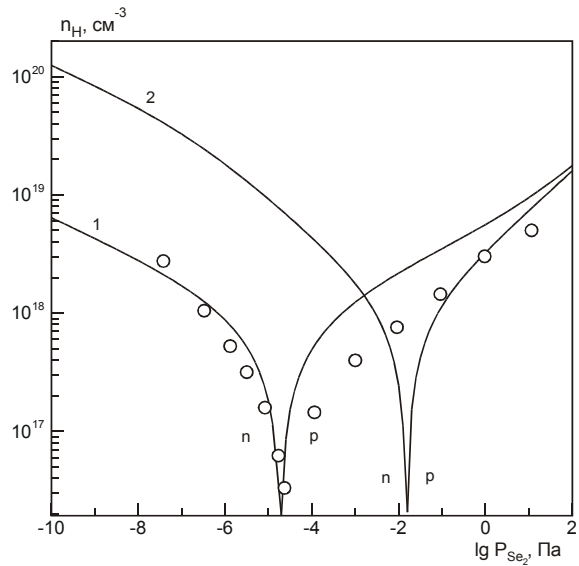


Рис. 4.4. Залежність концентрації n_H від тиску пари селену при врахуванні наявності кисню у плівках PbSe. $T_e = 820K$, $T_s = 700K$, $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$.
 ○ – експериментальні результати; 1 і 2 – розрахункові криві відповідно із врахуванням і без врахування кисню [22].

Рис. 4.5. Залежність концентрації n_H від температури осадження при врахуванні наявності кисню у плівках PbSe. $T_e = 820K$.

- (1) – $P_{Se_2} = 10^{-3} Pa$, $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$.
- (2) – $P_{Se_2} = 10^{-5} Pa$, $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$.
- (3) – $P_{Se_2} = 10^{-3} Pa$, $P_{O_2} = 10^{-6} Pa$ [22].

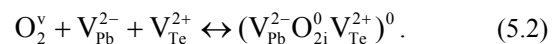
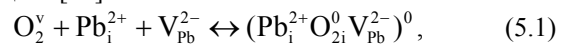
Подібна інтерпретація для вакансій і міжвузловин є характерною для більшості квазіхімічних сталих халькогенідів свинцю [59]. Залежності концентрації дефектів $[O_i^-]$ і $[V_{Pb}^-]$, індукованих киснем, від температури осадження T_s показані на рис. 4.3, звідки видно, що при $T_s > 550K$ ($P_{Se_2} = 10^{-2}$ Па, $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па, $T_c = 820K$) переважає механізм утворення вакансій V_{Pb}^- , а при більш низьких температурах – механізм впровадження в плівку міжвузловинних 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. 4.4), як і розрахункова крива $\tilde{T}_s^*(\tilde{P}_{Se_2}^*)$ для температури і тиску п-р – переходу із врахуванням кисню (рис. 4.1 - крива 1). На рис. 4.5 показані теоретичні залежності \tilde{n}_H від температури осадження при різних фіксованих значеннях парціальних тисків пари селену і кисню для випадку температури випаровування $T_c = 820K$. Акцепторна дія кисню обумовлює зміщення області п-р-інверсії на бік менших значень парціальних тисків селену P_{Se_2} (рис. 4.4 - крива 1). В області низьких значень тиску селену 10^{-8} Па $< P_{Se_2} < 10^{-5}$ Па переважаючий вплив на процеси дефектоутворення має кисень. На це, зокрема, вказує добре співпадання результатів експерименту із теоретичними розрахунками (рис. 4.4 - крива 1). При значних тисках пари селену ($P_{Se_2} > 10^{-4}$ Па) вплив залишкового кисню на процеси дефектоутворення у плівках PbSe незначний. За цих умов переважаючий внесок у формуванні дефектної підсистеми дає надстехіометричний селен (рис. 4.4 - крива 2). Зауважимо, що механізм взаємодії кисню із тонкоплівковим матеріалом визначається і температурою осадження T_s . Встановлено, що при $T_s > 550K$ ($P_{Se_2} = 10^{-2}$ Па, $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па, $T_c = 820K$) переважає механізм заміщення селену киснем і утворення вакансій свинцю згідно квазіхімічного рівняння (4.2). При нижчих значеннях температур осадження переважає механізм впровадження кисню у міжвузля (4.3).

V. Комплекси власних дефектів з участю кисню у плівках

В роботі [74] проведено детальне експериментальне дослідження кінетики поверхневої концентрації електронів у плівках PbTe при низьких тисках кисню і кімнатній температурі. Плівки PbTe товщиною 50 нм вирощували у вакуумі $2,7 \cdot 10^{-8}$ Па на слюдяних підкладках [74]. При швидкості росту

більше за 0,1 нм/с плівки мали концентрацію носіїв, близьку до власної. Внаслідок зменшення швидкості росту нижче 0,1 нм/с отримували плівки n-типу провідності. Регулюючи швидкість росту, можна отримати плівки (з концентрацією електронів $1 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³) для використання в дослідах з адсорбції кисню. Кінетику адсорбції визначали за зміною концентрації носіїв у плівках під час експозиції в кисні при кімнатній температурі. При низьких тисках ($10^{-7} - 10^{-2}$ Па) в систему напускали спеціально очищений кисень. Легувальний вплив кисню в цьому діапазоні тисків автори [74] описували за допомогою моделі „мобільних дефектів”, згідно якої міжвузловинні атоми свинцю (донори) дифундують (при наявності кисню) з об'єму плівки до поверхні, де вони взаємодіють з атомами кисню. При цьому для випадку кімнатних температур припускалось достатньо велике значення коефіцієнта дифузії міжвузловинних атомів свинцю, яке суттєво перевищує дійсні значення коефіцієнта самодифузії свинцю в PbTe [1].

Розглянемо кінетику електронів з урахуванням складного спектра зарядових станів власних атомних дефектів у плівках PbTe і сучасних уявлень про комплексоутворення у напівпровідниках [80-82]. Переважаючі дефекти в плівці – двозарядні вакансії і міжвузловинні атоми свинцю (V_{Pb}^{2-} , Pb_i^{2+}), їх концентрації сягають $\sim 10^{20}$ см⁻³. В аніонній підгратці важливу роль відіграють вакансії телуру V_{Te}^{2+} [80]. При легуванні домішкою кисню в цих умовах досить імовірним є утворення і розпад комплексів власних атомних дефектів з киснем, що може призвести до процесів з аномально великим ефективним коефіцієнтом дифузії [83]. Для дослідження кінетики електронів і комплексів, які будемо вважати взаємопов'язаними, використовуємо метод квазіхімічних реакцій. Це дозволить описати експериментальні результати, не звертаючись до моделі „мобільних дефектів” з нереальним коефіцієнтом дифузії. Припустимо, що при взаємодії кисневого газу O_2 з плівкою n-PbTe утворюються нейтральні комплекси переважаючих власних дефектів плівки з молекулою кисню O_{2i}^0 у міжвузловині $(Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-})^0$ і $(V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+})^0$ – згідно реакціям [84]:

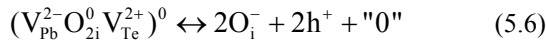
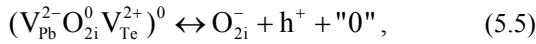
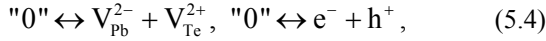


При зіставленні у подальшому результатів розрахунку кінетики електронів з експериментом виявляється, що реакції (5.2) з утворенням кисневих комплексів, що містять дві вакансії (по одній від кожної підгратки), характерні для області самих низьких тисків кисню $P_{O_2} \ll 10^{-4}$ Па, а при тисках 10^{-4} Па $< P_{O_2} < 10^{-2}$ Па домінують реакції (5.1) з утворенням комплексів, що містять пару Френкеля у катіонній підгратці.

Розглянемо спочатку випадок самих низьких тисків кисню, що відповідає реакції (5.2). Кінетика цієї реакції визначається рівнянням

$$\frac{d}{dt}[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}] = k_1P_{O_2}[V_{Pb}^{2-}][V_{Te}^{2+}] - [V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]\tau_1^{-1} \quad (5.3)$$

де k_1 і τ_1^{-1} – константи реакції. Врахуємо також квазіхімічні реакції, які відбуваються в самій плівці



і пов'язані з рекомбінацією вільних вакансій і носіїв струму (5.4), а також з процесами розпаду комплексів за двома каналами (5.5) и (5.6). У припущенні [83], будемо вважати, що концентрації компонентів в (5.4)-(5.6) в кожний момент часу дорівнюють їх стаціонарним або навіть термодинамічно рівноважним значенням при даній температурі:

$$[V_{Pb}^{2-}][V_{Te}^{2+}] = K_s; \quad (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (5.7)$$

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]} = K_v; \quad \frac{[O_i^-]^2(p_0 + \Delta p)^2}{[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]} = K'_v, \quad (5.8)$$

де $K_i = n_0p_0$; K_s , K_v і K'_v – константи реакцій (5.4)-(5.6); n_0 и p_0 – значення концентрацій носіїв струму до взаємодії плівки з киснем. Внаслідок акцепторної дії (5.5), (5.6) кисневих комплексів концентрація електронів у плівці зменшується на величину $\Delta n > 0$, а концентрація дірок збільшується на Δp .

Враховуючи умову електронейтральності, маємо:

$$[O_{2i}^-] + [O_i^-] = \Delta n + \Delta p. \quad (5.9)$$

Із (5.7) випливає, що

$$\Delta p = p_0 \Delta n / (n_0 - \Delta n). \quad (5.10)$$

Підставляючи з (5.8) значення $[O_{2i}^-]$, $[O_i^-]$ і (5.10) в (5.9), отримаємо:

$$\frac{\Delta n(n_0 + p_0 - \Delta n)}{(n_0 - \Delta n)^2} = \frac{K_v}{K_i}[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}] + \frac{(K'_v)^{1/2}}{K_i}[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]^{1/2}, \quad (5.11)$$

звідки видно, що кінетика електронів $\Delta n(t)$ визначається кінетикою комплексів. Покладаючи, що при $t=0$ (початок експозиції плівки у кисні), концентрація комплексів $[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}]|_{t=0} = 0$, знаходимо:

$$[V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+}] = \tilde{k}_1 P_{O_2} \tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1}), \quad (5.12)$$

де $\tilde{k}_1 = k_1 K_s$. Тоді з (5.11) і (5.12) випливає, що при тисках кисню $P_{O_2} \ll 10^{-4}$ Па

$$\Delta n(t) = \frac{1}{2}[1 + f(t)]^{-1} \{n_0[1 + 2f(t)] + p_0 - [(n_0 + p_0)^2 + 4n_0p_0f(t)]^{1/2}\}, \quad (5.13)$$

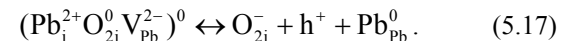
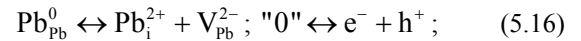
де

$$f(t) = A_v P_{O_2} \tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1}) + B_v (P_{O_2} \tau_1)^{1/2} (1 - e^{-t/\tau_1})^{1/2}, \quad (5.14)$$

$$A_v = K_i^{-1} K_v \tilde{k}_1, \quad B_v = K_i^{-1} (K'_v \tilde{k}_1)^{1/2}. \quad (5.15)$$

При більших тисках кисню 10^{-4} Па < P_{O_2} < 10^{-2} Па, коли утворюються

комплекси з парою Френкеля у катіонній підґратці достатньо врахувати, замість (5.4)-(5.6), такі квазіхімічні реакції в плівці:



Тоді для концентрацій учасників реакцій (5.16), (5.17) маємо:

$$[Pb_i^{2+}][V_{Pb}^{2-}] = K_F; \quad (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (5.18)$$

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-}]} = K; \quad [O_{2i}^-] = \Delta n + \Delta p; \quad (5.19)$$

$$\frac{d}{dt}[Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-}] = k_2 P_{O_2} [Pb_i^{2+}][V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-}]\tau_2^{-1} \quad (5.20)$$

$$= k_2 P_{O_2} [Pb_i^{2+}][V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-}]\tau_2^{-1}$$

$$[Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-}]|_{t=0} = 0,$$

де K_F , K , k_2 і τ_2^{-1} – константи реакцій. З (5.18)-(5.20) неважко отримати, що у вказаному діапазоні тисків кінетика електронів $\Delta n(t)$ визначається також формулою (5.13) із заміною тільки $f(t) \rightarrow g(t)$, де

$$g(t) = A P_{O_2} \tau_2 (1 - e^{-t/\tau_2}), \quad A = K_i^{-1} K \tilde{k}_2, \quad (5.21)$$

$$\tilde{k}_2 = k_2 K_F.$$

На рис. 5.1 наведено експериментальні дані з кінетики зменшення поверхневої концентрації електронів $\Delta N(t) = \Delta n(t) \cdot d$ при взаємодії плівок n-PbTe з киснем, які відносяться до зразків з вихідною концентрацією електронів $n_0 = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температурі $T = 300\text{K}$.

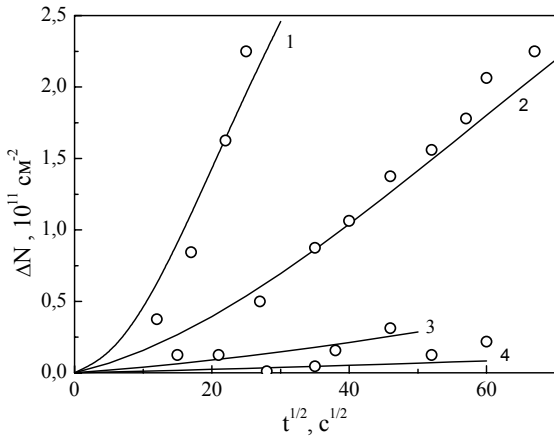


Рис. 5.1. Зменшення поверхневої концентрації електронів у плівці n-PbTe при різних тисках кисню: 1 – $1,333 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1,333 \cdot 10^{-5}$, 3 – $1,333 \cdot 10^{-6}$, 4 – $1,333 \cdot 10^{-7}$ Па; о – експериментальні результати, суцільні лінії – розрахункові криві. Вихідна кон-центрація електронів $n_0 = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [84].

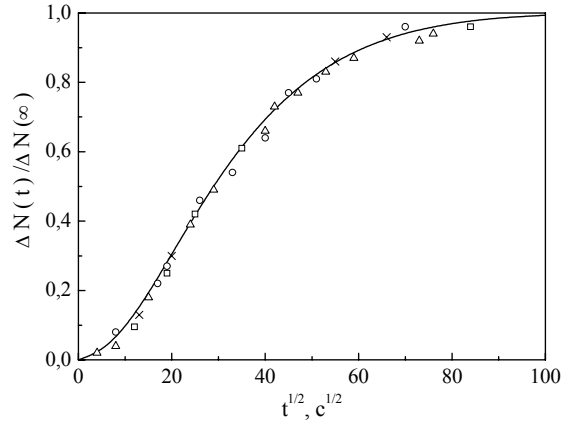


Рис. 5.2. Зменшення приведеної поверхневої концентрації електронів в плівках n-PbTe до рівня, що відповідає власній концентрації при тиску кисню $1,333 \cdot 10^{-4}$ Па; концентрація електронів n_0 : 1-4 – $5 \cdot 10^{16}$; $8 \cdot 10^{16}$; $9 \cdot 10^{17}$; $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; Δ-1, □-2, ×-3, о-4. Суцільна лінія – розрахункова крива [84].

При тисках $P_{O_2} \ll 10^{-4} \text{ Па}$, $p_0 \ll n_0$, $4p_0 f(t) \ll n_0$ формула (5.13) сильно спрощується:

$$\Delta N(t) = N_0 f(t) [1 + f(t)]^{-1}, \quad (5.22)$$

де $N_0 = n_0 \cdot d = 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Для достатньо великих часів релаксації $\tau_1 \gg t$ з (5.22) і (5.14) знаходимо:

$$\Delta N(t) \approx N_0 \cdot \frac{A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}{1 + A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}. \quad (5.23)$$

Розрахункові криві 2, 3 і 4 рис. 5.1 добре узгоджуються при різних тисках з експериментальними даними при значеннях кінетичних параметрів $A_v = 4.432 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $B_v = 0.386 \text{ Па}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$, $\tau_1 = 7 \cdot 10^4 \text{ с}$.

У діапазоні тисків $10^{-4} \text{ Па} < P_{O_2} < 10^{-2} \text{ Па}$ при $p_0 \ll n_0$, $4p_0 g(t) \ll n_0$ кінетика поверхневої концентрації електронів визначається формулою

$$\Delta N(t) = N_0 g(t) [1 + g(t)]^{-1} \quad (5.24)$$

з урахуванням (5.21). Крива 1 рис. 5.1, що відповідає тиску кисню $P_{O_2} = 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$, задовільно описує експериментальні результати при значеннях кінетичних параметрів $A = 4.432 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ і $\tau_2 = 2408 \text{ с}$. Зменшення концентрації електронів відбувається доти, поки вона не стає близькою до власної, незалежно від концентрації електронів у вихідних зразках (рис. 5.2, $P_{O_2} = 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$). Це також впливає з отриманих нами формул (5.24) і (5.21):

$$\frac{\Delta N(t)}{\Delta N(\infty)} = \frac{(1 + g_\infty)(1 - e^{-t/\tau_2})}{[1 + g_\infty(1 - e^{-t/\tau_2})]}, \quad (5.25)$$

де $g_\infty = A P_{O_2} \tau_2$. Завершується процес у розглянутій області низьких тисків кисню досягненням власної провідності у зразках при збереженні значень рухливості носіїв струму, що свідчить про електронейтральність утворених комплексів і відсутність помітної локалізації електронів і дірок на поверхні, обумовлюючих згин зон.

Отже, при великих концентраціях власних атомних дефектів V_{Pb}^{2-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} у плівках телуриду свинцю, взаємодіючих з кисневим газом, процеси утворення і розпаду нейтральних комплексів дефектів з молекулою кисню у міжвузловині можуть привести до спостережуваної кінетики концентрації електронів в n-PbTe при низьких тисках кисню.

VI. Висновки

1. Запропоновано кристалохімічну і термодинамічну модель дефектоутворення за механізмом Френкеля в катіонній підгратці з одночасним урахуванням складного спектра зарядових станів власних точкових дефектів, внутрішніх механічних напружень півки і роду підкладок при виروشванні методом гарячої стінки плівок халькогенідів свинцю.

2. Досліджено експериментально виділення фази вільного свинцю при виروشванні плівок халькогенідів свинцю із парової фази методом гарячої стінки. Показано, що утворення металічної фази пов'язано з дисоціацією сполук при випаровуванні і накопленням міжвузловинних атомів свинцю в конденсаті. Для плівок PbTe і PbSe розраховано концентрацію іонів свинцю і електронів у виділеній фазі, які відповідають металічному

характеру фази.

3. Встановлено, що для пояснення отриманих баричних і температурних залежностей концентрації носіїв струму та інверсії типу провідності у плівках PbSe, вирощених методом гарячої стінки з парової фази із залишковим киснем, необхідно враховувати як складний спектр зарядових станів, так і вплив кисню з утворенням вакансій свинцю V_{Pb}^- і домішкових акцепторних центрів O_i^- .

4. Показано, що при температурі осадження $T_s > 550K$, парціальних тисках селену $P_{Se_2} = 10^{-2} Pa$ і кисню $P_{O_2} = 10^{-4} Pa$ та температурі випаровування $T_c = 820K$ переважає механізм заміщення селену киснем і утворення вакансій свинцю згідно квазіхімічної реакції $\frac{1}{2}O_2^v \leftrightarrow V_{Pb}^- + O_{Se}^0 + h^+$. При більш низьких температурах осадження переважає механізм $\frac{1}{2}O_2^v \leftrightarrow O_i^- + h^+$, який стимулюється залишками водяних парів у технологічній камері. Знайдено константи рівноваги і ентальпії реакцій для обох

механізмів взаємодії кисню з тонкоплівковим матеріалом PbSe.

5. На основі уявлень про утворення і розпад у плівках PbTe нейтральних комплексів власних дефектів і легувальної домішки кисню $(V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+})^0$ і $(Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-})^0$ отримано пояснення кінетики поверхневої концентрації електронів у плівках n-PbTe, спостережуваної при низьких тисках кисню ($10^{-7} - 10^{-2} Pa$) і кімнатній температурі. Із порівняння теоретичних і експериментальних результатів визначені кінетичні параметри двох різних типів комплексів.

Автор висловлює вдячність проф. **Фреїку Д.М.** та **Рувінському М.А.** за надані консультації, **Никирую Л.І.** за допомогу при оформленні роботи.

Галушак М.О. – директор Інституту фундаментальних дисциплін, професор.

- [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. Haas. High mobility of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technique // *Thin Solid Films*, **23(1)** pp. 1-6 (1974).
- [8] .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. Неорганич. 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. Неорганич. 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] N. Holloway. Thin Films IV-VI semiconductor photodiodes // *Physics thin films*. New York. **11**, pp. 105-203 (1980).
- [16] М.А. Рувинский, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувинский, В.В. Прокопів. О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в пленках теллурида свинца // *Письма в ЖТФ*, **26(15)**, сс.6-11 (2000).

- [17] Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, В.В. Прокопів, Б.М. Рувінський, О.В. Козич. Нові підходи в поясненні механізмів дефектоутворення у кристалах і плівках халькогенідів свинцю. *Фізичний збірник НТШ*. – НТШ, Львів, 4, сс.135-141 (2001).
- [18] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський, М.А. Галушак, О.Я. Довгий. Влияние внутренних напряжений на дефектообразование в пленках теллурида свинца при парофазной эпитаксии // *Журн. физ. Химии*, **76**(2), сс.362-368 (2002).
- [19] А.Д. Фреїк, М.А. Рувінський. Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках селеніду свинцю при вирощуванні із парової фази // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(4), сс. 675-681 (2002).
- [20] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський, М.О. Галушак, І.В. Калитчук. Атомні дефекти у плівках сульфїду свинцю при паро фазній епітаксії // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(1), сс. 43-47 (2003).
- [21] Д.М. Фреїк, Я.В. Солоничний, Н.Т. Масляк, М.А. Галушак. Влияние этапов испарения навески на свойства плёнок соединений $A^{IV}B^{VI}$ // *Фізика и химия обработки материалов*, **7**, сс. 159-161 (1979).
- [22] М. Фреїк, Б.М. Рувінський, О.Я. Довгий, М.О. Галушак. Дефектна підсистема плівок PbSe при парофазній епітаксії з участю кисню // *Український фізичний журнал*, **47**(8), сс. 760-772 (2002).
- [23] D.M. Freik, M.O. Galushchak, I.M. Ivanyshyn, V.M. Shperun, R.I. Zapukhlyak, M.V. Pyts Thermoelectric properties of solid solutions based on tin telluride // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics. Optoelectronics*, **3**(3), pp. 287-290 (2000).
- [24] M.O. Galushchak, D.M. Freik, I.M. Ivanyshyn, A.V. Lisak, M.V. Pyts Thermoelectric properties and defective subsystem in doped telluride of tin // *Journal of Thermoelectricity*, **1**, pp. 42-50 (2000).
- [25] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич, Г.Д. Матеїк Особливості реалізації складної дефектної підсистеми у монохалькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 307-317 (2000).
- [26] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, О.В. Козич, Кристалохімія власних атомних дефектів і термодинамічний n-p-перехід у кристалах PbSe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 83-87 (2000).
- [27] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин В.В. Борик Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 131-134 (2000).
- [28] Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин, М.А. Галушак, Термоелектрические свойства и кристаллоквазіхімія дефектної підсистеми в сплавах на основі теллуридів олова // *Термоелектрика*, **2**, сс. 61-67 (2001).
- [29] М.О. Галушак, Л.Й. Межиловська, М.В. Пиц, В.В. Борик, Г.Д. Матеїк Процеси окислення плівок телуриду олова в атмосфері кисню // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 213-215 (2001).
- [30] М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, А.Д. Фреїк, В.В. Нижникевич, Г.Д. Матеїк Кристалохімія дефектів у легованих талієм плівках PbS // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 631-639 (2001).
- [31] М.О. Галушак, А.Д. Фреїк, Л.Р. Павлюк, В.В. Прокопів, В.М. Бойчук Дефектна підсистема селеніду свинцю, легованого талієм // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 421-424 (2001).
- [32] Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, О.Я. Довгий, М.О. Галушак Дефектна підсистема плівок PbSe при парофазній епітаксії з участю кисню // *Український фізичний журнал*, **47**(8), сс. 760-772 (2002).
- [33] Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калитчук Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 711-718 (2002).
- [34] D.M. Freik, M.A. Ruvinskii, M.O. Galushchak Crystallochemistry of defects in lead telluride Films // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics*, **4**(1), pp. 5-8 (2002).
- [35] Б.М. Рувінський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, М.О. Галушак Утворення металічної фази при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 153-159 (2001).
- [36] Б.М. Рувінський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, М.О. Галушак Вплив випаровування у вакуумі на при поверхневий шар плівок халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс. 241-246 (2002).
- [37] М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, В.М. Бойчук, Г.Д. Матеїк, А.М. Яцура Квазіхімія дефектів у телуриді свинцю, легованих талієм // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(1), сс. 131-139 (2002).
- [38] Д.М. Фреїк, Л.Р. Павлюк, М.О. Галушак Атомні дефекти і явище самокомпенсації у кристалічному $PbTe<Te>:In$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(3), сс. 429-437 (2002).
- [39] Д.М. Фреїк, Л.Р. Павлюк, М.О. Галушак, В.М. Бойчук, А.М. Яцура Атомні дефекти і електричні властивості епітаксійних плівок $PbTe<Te>:In$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(2), сс. 31-40 (2002).
- [40] М., Фреїк О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калинчук, Ю.В. Кланічка Вакуумний відпал і напрямлені неоднорідності електричних параметрів плівок n- і p-PbTe // *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*, **37**, сс. 99-105 (2002).
- [41] 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 164 с. (1999).
- [42] А.Д. Фреїк. Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках халькогенідів свинцю (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(2), сс. 191-212 (2002).

- [43] *Плёночные термоэлементы: Физика и применение* / Под. ред. Лидоренка Н.С. Наука, М. 232 с. (1985).
- [44] Дж.Н. Земел. Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственных соединений. / С.317-428. *В сб.: Поверхностные свойства твердых тел*. Под ред. М.Грина. Мир, М. 432с. (1972).
- [45] Ю.В. Кочетков, В.М. Никифоров, О.Н. Васильева, А.М. Гаськов. Механические напряжения в гетероэпитаксиальных пленках A_4V_6 // *Вестник Моск. ун-та Сер.3. Физика. Астрономия*, **35(2)**, сс.68-74 (1994).
- [46] Я.И. Френзель. *Введение в теорию металлов*. ГИФМЛ, М. 368 с. (1958).
- [47] Г. Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*. ГИФМЛ, М.-Л. 312 с. (1963).
- [48] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников*. Наука, М. 419с. (1968).
- [49] Н. Ашкрофт, Н. Мерин. *Физика твердого тела*. Т.2. Мир, М. 424с. (1979).
- [50] М. Борн, Х. Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток*. ИЛ,М. 488с. (1958).
- [51] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова и др. *Акустические кристаллы*. Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М.632с. (1982).
- [52] *Физическая энциклопедия*. / Гл. Ред. А.М. Прохоров. Т.2. Советская энциклопедия, М. 704с. (1990).
- [53] *Таблицы физических величин*. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. 1007с. (1976).
- [54] А.М. Стоунхэм *Теория дефектов в твердых телах. Электронная структура дефектов в диэлектриках и полупроводниках*. Т.1. Мир, М. 571с. (1978).
- [55] К. Черчиньяни. *Теория и приложения уравнения Больцмана*. Мир, М. 496 с. (1978).
- [56] 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).
- [57] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. - М.: Мир, 1969. - 654 с.
- [58] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*. Мир, М. 432с. (1976).
- [59] В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *P-T-х-диаграммы состояния системы металл-халькогены*.- Наука, М. 208 с. (1987).
- [60] А.М. Гаськов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **15(8)**, сс.1476-1478 (1987).
- [61] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. *Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках*. Наук. думка, К. 188с. (1969).
- [62] Р. Пайерлс. *Сюрпризы в теоретической физике*. - М.: Наука, 1988. - 176с.
- [63] М.А. Кривоглаз, А.И. Карасевский. О возможности существования равновесной дисперсной фазы, содержащей металлические частицы // *ЖЭТФ*, **63(2)**, сс.670-683 (1972).
- [64] М.А. Кривоглаз. *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах*. Наук. думка, Киев 288с. (1984).
- [65] 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).
- [66] В.П. Зломанов, О.В. Матвеев, А.В. Новоселова. Физико-химическое исследование селенида свинца // *Вестник Моск. ун-та. Химия*, **5**, сс. 81-89 (1967).
- [67] В.П. Зломанов, О.В. Матвеев, А.В. Новоселова. Определение констант равновесия дефектов в селенида свинца // *Вест. Моск. унив.*, **6**, сс. 67-71 (1967).
- [68] В.В. Прокопів. Уточнення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів в селеніді свинцю // *Укр. хім. журн.*, **67(6)**, сс.81-83 (2001).
- [69] P.F. Egerton, C. Juhasz. The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films // *Thin Solid Films*, **4(4)**, pp.239-253 (1969).
- [70] S.R.L. Mclashan, R.M. King, E.H.C. Parker. Modification to PbTe and their interactions with oxygen produced by localized electron irradiation // *Proc. of Sixth annual Conference on the Physics of Compound Semiconductor Interfaces. Pacific Grove. Calif. 30 Jan. 1 Febr.*, **16(5)**, pp.1174-1177 (1979).
- [71] G. Mclane, J.N. Zemel. Surface interaction of H and O₂ on thin PbTe epitaxial films // *Thin Solid Films*, **7(3-4)**, pp. 229-246 (1971).
- [72] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов. Влияние адсорбированного кислорода на электрофизические свойства пленок PbTe // *ФТП*, **25(4)**, сс.1248-1251 (1983).
- [73] В.В. Горбачев, З.М. Дашевский, Т.М. Ерусалименная и др. Влияние кислорода на барьерные эффекты в блочных монокристаллических пленках p-PbTe // *ФТП*, **18(6)**, сс.1118-1120 (1984).
- [74] E.H. Parker, D. Williams. The kinetics and electrical effects of oxygen sorption on uncontaminated PbTe thin films // *Thin Solid Films*, **35(3)**, pp. 373-395 (1976).
- [75] А.М. Гаськов, А.А. Гольденвейзер, И.А. Соколов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Оже-электронный микроанализ окисленного поликристаллического слоя сульфида свинца // *ДАН СССР*, **26(3)**, сс. 607-609 (1983).

- [76] В.И. Левченко, Л.И. Постнова, В.В. Дикарева. Некоторые особенности абсорбции кислорода пленками сульфида свинца // *ФТП*, **28**(5), сс.861-866 (1994).
- [77] J.J. Joung, J.N. Zemel. Kinetics of the hydrogen effect on PbSe epitaxial films // *Thin Solid Films*, **31**(1), pp.25-37 (1976).
- [78] Б.М. Рувінський. Рівноважні концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe при вирощуванні з парової фази і окисленні // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 565-577 (2001).
- [79] Б.М. Рувинский, Д.М. Фрейк, М.А. Рувинский. Влияние технологических факторов на дефектную подсистему пленок PbSe при парофазной эпитаксии с участием кислорода. *Сб. докладов Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»*. ИПЦ «Контраст», Харьков, сс. 125-129 (2002).
- [80] *Lead Chalcogenides: Physics and Applications (Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices)*, ed. by D. Khokhlov. Taylor & Francis, – 720p. (2002).
- [81] С.В. Булярский, В.В. Светухин, П.Е. Львов. Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках // *ФТП*, **34**(4), сс. 385-388 (2000).
- [82] В.М. Бабич, Н.Н. Блецкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния*. Интерпрес ЛТД, К. 240с. (1997).
- [83] В.И. Фистуль. *Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы*. МИСИС, М. 141с. (1995).
- [84] Б.М. Рувинский. Вплив технологічних факторів на дефектну підсистему і електронні процеси у плівках халькогенідів свинцю PbTe, PbSe і PbS. *Дис. на здобуття наукового ступеня канд. ф.-м. наук*. Івано-Франківськ, 138 с. (2002).

M.O. Galushchak

Defect Formation Mechanisms and Modification of Properties of the $A^{IV}B^{VI}$ Compounds Semiconductor Films (Review)

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine*

Influence of inlying mechanical tensions, and also remaining oxygen on processes of defect formation in films of lead chalcogenides, grown on different substrates is considered. It is cleared up mechanism of formation of metallic phase in case of films growing from the vapour phase. A kinetics of surface concentration of electrons taking into account the complex formation of own defects with oxygen is considered.

Keywords: thin films, lead chalcogenides, atomic defects, complex formation.