

ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ СОБСТВЕННЫХ АТОМНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛЕНКАХ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

Д.М.Фреих, Я.П.Салий, В.В.Прокопие

Прикарпатский университет им. В.С.Стефаника,
285025, Ивано-Франковск, Украина
(Поступило в Редакцию 16 декабря 1993 г.)

1. Известно [1,2], что для халькогенидов свинца, изменяя концентрацию и тип собственных дефектов в области гомогенности, можно управлять их электрическими свойствами. Результаты сопоставления рентгенографической и пикнометрической плотности селенида свинца [3], изучение ионной имплантации атомов свинца и теллура в теллуриде свинца [4], а также исследования коэффициентов самодиффузии [5] убедительно подтверждают модель разупорядочения в катионной подрешетке халькогенидов свинца по механизму Френкеля: избыточные (по сравнению со стехиометрическим составом) атомы свинца размещаются в междоузлиях (Pb_i), а избыточные атомы халькогена приводят к образованию вакансий атомов свинца (V_{Pb}). Атомные дефекты в зависимости от их зарядового состояния при ионизации дают определенное количество носителей заряда в разрешенную зону. Если междоузельные атомы свинца большинство исследователей считают однократно ионизированными донорами Pb_i^+ [1,2,6-8], то относительно зарядового состояния вакансий свинца существуют противоречивые данные. В работах [1,2,6-8] анализ диаграмм состояний и процессы отжига объясняются с позиций однократно заряженных акцепторов V_{Pb}^- , авторы [9,10] стоят на позициях двукратно ионизированных дефектов V_{Pb}^{2-} .

В настоящей работе впервые на основании физико-химического анализа закономерностей изменения концентрации носителей заряда в пленках селенида свинца, полученных из паровой фазы от технологических факторов, уточнено зарядовое состояние атомных дефектов.

2. Пленки выращивали из паровой фазы методом горячей стенки на монокристаллических подложках BaF_2 , сколотых по плоскости (111) непосредственно перед помещением в вакуумную камеру. Варьируемыми технологическими факторами выбраны температуры конденсации ($400 \leq T_c \leq 620$ К), испарения ($750 \leq T_e \leq 870$ К) и стенок камеры ($830 \leq T_w \leq 980$ К), а также парциальное давление халькогена ($10^{-6} \leq P_{Se_2} \leq 10$ Па) (дополнительный источник селена) [11]. Электрические параметры пленок измеряли при 77 К потенциометрически в постоянных электрических и магнитных полях.

3. Для описания физико-химических процессов, происходящих при выращивании пленок, использован квазихимический метод по Креггеру [12]. Предполагалось, что концентрация носителей заряда пленок определяется ионизированными дефектами по Френкелю [1,2]. В выбранной нами модели процесс выращивания пленок описывается системой кристаллохимических реакций. Рядом приведены константы равновесия

$K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$. В случае однократноионизированных дефектов ($Pb_i^+ - V_{Pb}^-$) будем иметь

$$PbSe^s = Pb^v + \frac{1}{2}Se_2^v, \quad K_{PbSe} = P_{Pb}P_{Se_2}^{1/2}, \quad (1)$$

$$Pb^v = Pb_i^+ + e^-, \quad K_{Pb,v} = [Pb_i^+] n P_{Pb}^{-1}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}Se_2^v = V_{Pb}^- + Se_{Se}^0 + h^+, \quad K_{Se_2,v} = [V_{Pb}^-] p P_{Se_2}^{-\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$0 = e^- + h^+, \quad K_i = n \cdot p, \quad (4)$$

$$n + [V_{Pb}^-] = p + [Pb_i^+]. \quad (5)$$

Номер реакции	K^0 , Па·см ⁻³	ΔH , эВ
1	$6.42 \cdot 10^{16}$	3.70
2	$5.99 \cdot 10^{29}$	1.64
3	$9.96 \cdot 10^{40}$	0.36
4	$7.76 \cdot 10^{41}$	0.95

Здесь реакция (1) описывает испарение соединения при температуре T_e и учитывает его разложение при переходе из твердой (5) фазы в пар v ; реакции (2) и (3) — равновесие собственных атомных дефектов в пленках при температуре конденсации T_n — атомов свинца в междоузлии Pb_i^+ и вакансии свинца V_{Pb}^- . Уравнения (4) и (5) ответственны за проявление собственной проводимости и полной электронейтральности соответственно. Концентрация электронов через константы квазихимических реакций и парциальное давление пара селена выражается как

$$n^2 = \frac{K_{Pb,v} K_{PbSe} P_{Se_2}^{-1/2} + K_i}{K_{Se_2,v} P_{Se_2}^{1/2} K_i^{-1} + 1}. \quad (6)$$

Учитывая, что экспериментально определяемая из эффекта Холла концентрация носителей заряда равна $n_H = n - p$, так как $n \cdot p = K_i$, окончательно получили

$$n_H = n - K_i n^{-1}. \quad (7)$$

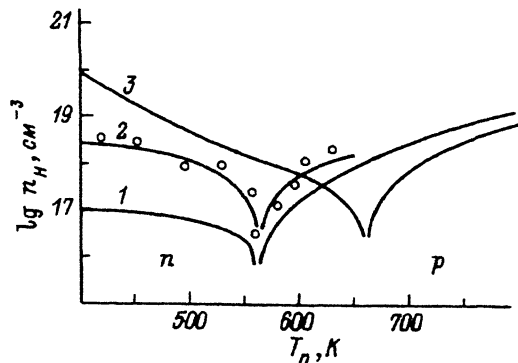
В случае двукратноионизированной вакансии свинца V_{Pb}^{2-} и Pb_i^+ уравнения (3) и (5) в системе кристаллохимических реакций (1)–(5) примут вид

$$\frac{1}{2}Se_2^v = V_{Pb}^{2-} + Se_{Se}^0 + 2h^+, \quad K'_{Se_2,v} = [V_{Pb}^{2-}] p^2 P_{Se_2}^{-\frac{1}{2}}, \quad (3')$$

$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] = p + [Pb_i^+], \quad (5')$$

$\Delta H = 0.50$ эВ, $K_0 = 2.11 \cdot 10^{61}$ Па^{-1/2}·см⁻⁹.

Зависимость концентрации носителей заряда n_H в пленках селенида свинца от температуры осаждения T_c при различных зарядовом состоянии дефектов: $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ (1), \circ — экспериментальные результаты (2), $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$ (3).



Концентрация электронов при этом определяется из кубического уравнения

$$2K'_{Se_2, V} K_i^{-2} P_{Se_2}^{\frac{1}{2}} n^3 + n^2 - \left(K_{Pb, V} K_{PbSe} P_{Se_2}^{-\frac{1}{2}} + K_i \right) = 0. \quad (8)$$

4. Некоторые результаты зависимости концентрации носителей заряда в пленках селенида свинца от технологических факторов, полученные из эксперимента и расчетов, согласно (6) и (8), представлены на рисунке. Следует отметить, что экспериментальные результаты (см. рисунок, кривая 2) качественно удовлетворительно объясняется как однозарядовым состоянием дефектов (кривая 3), так и моделью дефектов $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ (кривая 1). Согласно полученным данным, с повышением температуры конденсации T_c наблюдается первоначальное уменьшение концентрации электронов. При некотором значении T_c^* происходит инверсия типа проводимости ($n-p$ -переход), в дальнейшем растет концентрация дырок. Это соответствует тому, что при заданном составе пара ($P_{Se_2}, T_H = \text{const}$) с ростом T_c увеличивается количество вакансий и уменьшается количество междоузельных атомов свинца. Хорошее количественное совпадение экспериментальных результатов (см. рисунок, кривая 2) с расчетными (кривая 1) наблюдается только для двукратноионизированных вакансий свинца V_{Pb}^{2-} и однократнозаряженных междоузельных атомов свинца Pb_i^+ . В предположении реализации этих атомных дефектов при выращивании пленок селенида свинца имеет место совпадение экспериментальных и расчетных температур конденсации T_c^* , при которых происходит термодинамический $n-p$ -переход (см. рисунок, кривые 1, 2). При этом если увеличение парциального давления селена P_{Se_2} приводит к понижению температуры T_c^* , то повышение температуры испарения T_e соединения обуславливает ее рост. Это связано с тем, что в первом случае более эффективно инициируется образование V_{Pb}^{2-} , а во втором — Pb_i^+ .

Список литературы

- [1] Зломанов В.П., Новоселова А.В. $P-T$ - x -диаграммы двухкомпонентных систем. М.: Наука, 1980. 120 с.
- [2] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^IV B^VI$. М.: Наука, 1975. 195 с.
- [3] Gobrecht H., Richter A. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. Vol. 26. N 12. P. 1889-1893.

- [4] *Gresslehner K.H., Yantsch W., Lischka K., Palmatshofer L.* // *Physica of Narrow Gap Semiconductors*. Warszawa: Polishsci. Publ. 1978. P. 205-210.
- [5] *Смирский Ю.М., Фирсова Л.П., Зломанов В.П.* // *ДАН СССР*. 1979. Т. 247. № 6. С. 1395-1399.
- [6] *Зломанов В.П., Гаськов А.Н.* // *Рост полупроводниковых кристаллов и пленок*. Новосибирск: Наука, 1984. С. 116-133.
- [7] *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* *P-T-x*-диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987.
- [8] *Schenk M., Berger H., Kimakov A.* // *Cryst. Res. and Technol.* 1988. Vol. 23. N 1. P. 77-84.
- [9] *Dlubeck G., Krause R., Mülberg M., Schenk M.* // *Phys. St. Sol. A*. 1987. Vol. 102. N 2. P. K67-K70.
- [10] *Сизов Ф.Ф.* // *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.* 1988. Т. 24. № 12. С. 1972-1976.
- [11] *Фреих Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И.* *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Львов: Выща школа, 1988. 152 с.
- [12] *Крегер Ф.* *Химия несовершенных кристаллов*. М.: Мир, 1969. 654 с.

02;10;12
© 1994 г.

Журнал технической физики, т. 64, в. 11, 1994

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КЛАСТЕРОВ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ НЕОДНОРОДНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

А.П.Бесоогонов, А.В.Бонштедт, С.В.Кузьмин

Институт прикладной механики, Уральское отделение РАН,
426001, Ижевск, Россия
(Поступило в Редакцию 17 июня 1992 г.
В окончательной редакции 18 января 1994 г.)

Одним из основных способов, используемых в современной масс-спектрометрии, является способ пространственного разделения частиц, ионов с учетом отношения их масс и зарядов. Заряженные или ионизированные частицы, проходя через отклоняющую систему, фиксируются в различных точках регистрирующего устройства. Известны масс-спектрометры типа "ионной ловушки", позволяющие регистрировать различные ионы за счет удержания в постоянном и переменном электрических полях с гиперболическим распределением потенциала [1]. Время удержания ионов в таких ловушках может достигать нескольких суток. Указанный метод можно применить и для удержания заряженных дисперсных частиц, кластеров, полученных плазмодинамическим способом с целью их регистрации и последующего разделения по массе.

Для расчета параметров полей, обеспечивающих устойчивое удержание, рассмотрим динамику отдельной частицы в аксиально-симметричных постоянном и переменном неоднородных электрических полях и поле силы тяжести. Аппроксимируем распределение полей в области удержания квадратичными функциями координат. С учетом уравнения Лапласа запишем выражения для кинетической и потенциальной энергии

$$T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2),$$