

01;06

О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в пленках теллурида свинца

© М.А. Рувинский, Д.М. Фреик, Б.М. Рувинский, В.В. Прокопив

Физико-химический институт при Прикарпатском университете
им. В. Стефаника, Ивано-Франковск

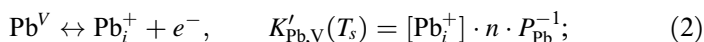
Поступило в Редакцию 11 января 2000 г.

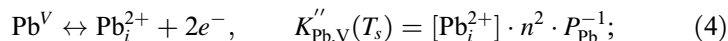
Предложена кристаллохимическая модель парофазной эпитаксии пленок теллурида свинца, предполагающая одновременное образование как однозарядных, так и двухзарядных дефектов Френкеля в катионной подрешетке. Результаты численного расчета находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

1. Известно [1–4], что в халькогенидах свинца изменением состава в пределах области гомогенности можно управлять электрическими свойствами: типом проводимости и концентрацией носителей тока. Однако сейчас нет единого мнения о преобладающем виде собственных дефектов в $A^{IV}B^{VI}$ и их зарядовом состоянии [4–7].

2. Для объяснения зависимости концентрации носителей тока в пленках теллурида свинца, выращенных из паровой фазы методом горячей стенки, от технологических факторов (парциального давления пара теллура P_{Te_2} в зоне осаждения [8]) нами впервые предложена модель разупорядочения металлической подрешетки по механизму Френкеля с одновременным образованием как однократно, так и двукратно заряженных дефектов: междоузельных атомов свинца Pb_i^{2+} , Pb_i^+ и вакансий свинца V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^- .

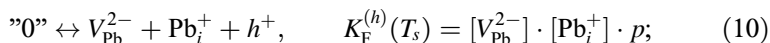
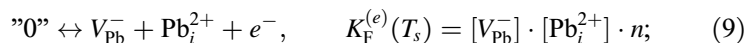
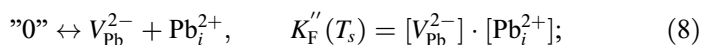
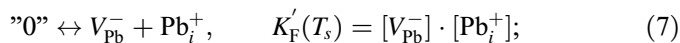
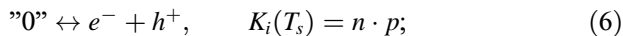
3. Равновесие "навеска–пар" и "пар–конденсат", руководствуясь методологией [9], можно описать квазихимическими реакциями:





Здесь уравнение (1) характеризует равновесие системы "навеска-пар" при разложении теллурида свинца в испарителе при температуре испарения T_e . Реакции (2)–(5) определяют равновесие "пар-конденсат", ответственное за образование собственных атомных дефектов при температуре T_s .

Проявление собственной проводимости и ионизация дефектов Френкеля описываются уравнениями (6) и (7)–(10):



$$K_j = K_{0j} \exp(-\Delta H/kT).$$

Общее условие электронейтральности имеет вид:

$$p + [\text{Pb}_i^+] + 2 \cdot [\text{Pb}_i^{2+}] = n + [V_{\text{Pb}}^-] + 2 \cdot [V_{\text{Pb}}^{2-}]. \quad (11)$$

Концентрация носителей (n) через константы равновесия квазихимических реакций и P_{Te_2} , согласно (1)–(11), определяется уравнением:

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0. \quad (12)$$

Здесь

$$A = 2 \cdot K''_{\text{Te}_2,V} \cdot K'_F \cdot P_{\text{Te}_2}^{1/2} \cdot (K_{\text{PbTe}} \cdot K'_{\text{Pb},V} \cdot K'_{\text{Te}_2,V} \cdot K_i)^{-1},$$

$$B = 1 + K'_F \cdot P_{\text{Te}_2}^{1/2} \cdot (K_{\text{PbTe}} \cdot K'_{\text{Pb},V})^{-1},$$

$$C = K_i + K_{\text{PbTe}} \cdot K'_{\text{Pb},V} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-1/2}, \quad D = 2 \cdot K_{\text{PbTe}} \cdot K''_{\text{Pb},V} \cdot P_{\text{Te}_2}^{-1/2}.$$

Экспериментально определяемая из эффекта Холла концентрация носителей тока n_H равна:

$$n_H = n - p = n - K_i n^{-1}. \quad (13)$$

В предлагаемой модели можно также определить и концентрации заряженных дефектов.

4. Константу собственной проводимости K_i находили с учетом температурных зависимостей ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ и эффективной массы плотности состояний $m(T)$ [10]:

$$K_i(T) = N_C \cdot N_V \cdot \exp(-E_g/kT), \quad (14)$$

где

$$N_C = N_V = 2 \cdot (mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2},$$

$$\begin{cases} m(T) = g_C^{3/2} \cdot K^{1/3} \cdot 0.048 \cdot m_0 \sqrt{T/300}, \\ g_C = 4, \quad K = m_{\parallel}/m_{\perp} = 9 \quad (T \geq 300 \text{ К}); \end{cases}$$

$$E_g = 0.217 + 4.5 \cdot 10^{-4}(T - 77) \text{ (eV)} \quad (T \geq 77 \text{ К}).$$

Константу K'_F определяли из условий равновесия

$$K'_F(T_s) = K_{\text{PbTe}}(T_s) \cdot K'_{\text{Pb,V}}(T_s) \cdot K'_{\text{Te}_2,\text{V}}(T_s) \cdot K_i^{-1}(T_s). \quad (15)$$

При выполнении идеальности пара

$$K_{\text{PbTe}}(T_s) = K_{\text{PbTe}}(T_e) \cdot (T_s/T_e)^{3/2}.$$

Константы реакций K_{PbTe} , $K'_{\text{Pb,V}}$, $K'_{\text{Te}_2,\text{V}}$, $K''_{\text{Pb,V}}$ и $K''_{\text{Te}_2,\text{V}}$ были взяты из работ [2,11] (см. таблицу).

Константа реакции	K_0	$\Delta H, \text{eV}$
$K_{\text{PbTe}}, \text{Pa}^{3/2}$	$1.4 \cdot 10^{18}$	3.51
$K'_{\text{Pb,V}}, \text{cm}^{-6} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{30}$	-1.01
$K'_{\text{Te}_2,\text{V}}, \text{cm}^{-6} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	$1.2 \cdot 10^{38}$	0.25
$K''_{\text{Pb,V}}, \text{cm}^{-9} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{51}$	-0.87
$K''_{\text{Te}_2,\text{V}}, \text{cm}^{-9} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	$1.0 \cdot 10^{59}$	0.39

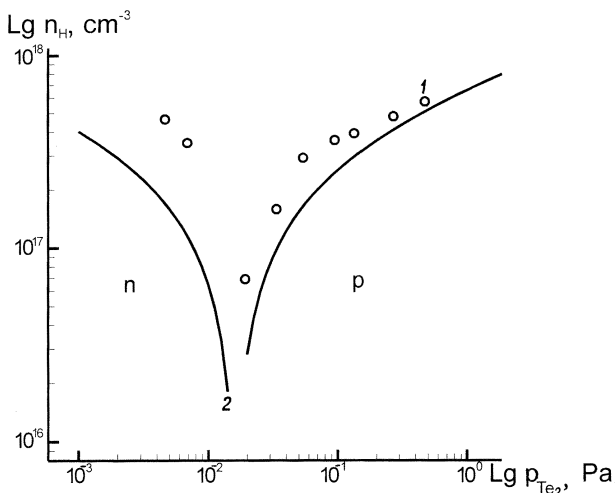


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей тока в пленках теллурида свинца от парциального давления пара теллура: 1 — эксперимент [8]; 2 — расчет согласно (12), (13). Подложки — сколы (111) BaF_2 , $T_e = 833 \text{ K}$, $T_s = 653 \text{ K}$.

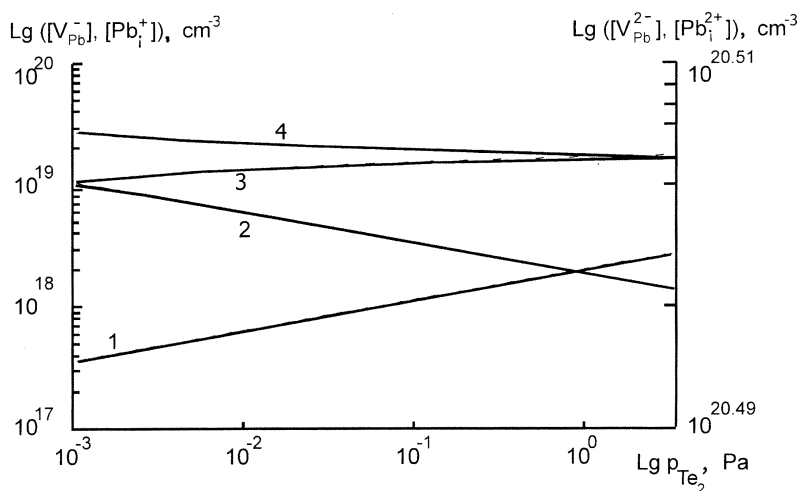


Рис. 2. Зависимость расчетных значений концентраций заряженных дефектов в пленках теллурида свинца от парциального давления пара теллура: 1 — $[V_{\text{Pb}}^-]$, 2 — $[Pb_i^+]$, 3 — $[Pb_i^{2+}]$, 4 — $[V_{\text{Pb}}^{2-}]$ ($T_e = 833 \text{ K}$, $T_s = 653 \text{ K}$).

5. Экспериментальные и расчетные зависимости концентрации дефектов и носителей заряда в пленках PbTe от парциального давления пара теллура P_{Te_2} в зоне осаждения представлены на рис. 1, 2. Видно (рис. 2), что концентрации двухзарядных дефектов $[Pb_i^{2+}]$ и $[V_{Pb}^{2-}]$ в пленках намного превосходят концентрации однозарядных. Это согласуется с качественной тенденцией, отмеченной в работах [12,13], о преобладании многозарядных вакансий и междоузельных атомов, способных к ионизации различной кратности при наличии достаточно мелких акцепторных и донорных уровней. Однако из-за частичной степени компенсации двухзарядных дефектов существенную роль в изменении (от технологических факторов) концентрации носителей тока в пленках PbTe играют также однозарядные дефекты Pb_i^+ и V_{Pb}^- (рис. 2). При повышении давления P_{Te_2} наблюдается первоначальное уменьшение концентрации электронов, инверсия проводимости с n - на p -тип и дальнейший рост концентрации дырок (рис. 1). Это соответствует тому, что увеличивается концентрация однозарядных акцепторных вакансий свинца $[V_{Pb}^-]$ и уменьшается концентрация донорных однозарядных междоузельных атомов свинца $[Pb_i^+]$ (рис. 1).

Таким образом, можно утверждать, что в пленках PbTe равновесное состояние дефектной подсистемы достаточно сложное. Только предположением о наличии как однократно, так и двукратно заряженных дефектов в катионной подрешетке можно удовлетворительно объяснить экспериментальные результаты.

Список литературы

- [1] *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 196 с.
- [2] *Зломанов В.П.* Р-Т-Х диаграммы двухкомпонентных систем. М.: МГУ, 1980. 132 с.
- [3] *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
- [4] *Parada N.J., Pratt G.W.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 180–182.
- [5] *Schenk M., Berger H., Kimakov A.* // Cryst. Res. and Technol. 1988. V. 23. N 1. P. 77–84.
- [6] *Заячук Д.М., Шендеровский В.А.* // УФЖ. 1991. Т. 36. № 11. С. 1692–1713.

- [7] *Freik D.M., Prokopiv V.V., Nych A.V.* et al. // Mater. Science and Engineering. 1997. V. B48. P. 226–228.
- [8] *Lopez-Otero A.* // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26. N 8. P. 470–472.
- [9] *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [10] *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. 432 с.
- [11] *Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 8. С. 1476–1478.
- [12] *Kröger F.A.* // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. P. 1717–1724.
- [13] *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наук. думка, 1969. 188 с.