Волинський державний університет
імені Лесі Українки

Фреїк
Андрій Дмитрович

УДК 539.216.2: 621, 315, 592

Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси в епітаксійних плівках селеніду свинцю

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Луцьк – 2004

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла Прикарпатського університету імені Василя Стефаника Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор
Рувінський Марк Аунович,
професор кафедри фізики твердого тіла Прикарпатського університету імені Василя Стефаника МОН України,
м. Івано-Франківськ

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Власенко Олександр Іванович,
заступник директора, завідувач відділом дефектоутворення і нерівноважні процеси у складних напівпровідниках Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України,
м. Київ

заслужений діяч науки і техніки України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Раренко Іларій Михайлович,
завідувач кафедри напівпровідникової мікроелектроніки Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича МОН України,
м. Чернівці.

Провідна установа:

Інститут фізики НАН України,
м. Київ

Захист відбудеться 20.02.2004 року о 14^{00} год, на засіданні спеціалізованої вченої ради К.32.051.01 при Волинському державному університеті імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України за адресою: *43025, м. Луцьк, вул. Потапова, 9, ауд.101*.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Волинського державного університету імені Лесі Українки (*43025, м. Луцьк, вул. Винниченка, 30*).

Автореферат розісланий 16.01.2004 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради **Божко В.В.**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Халькогеніди свинцю є базовим матеріалом для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру. Для нових областей сучасної електронної техніки актуальною залишається тонкоплівкова реалізація властивостей матеріалу. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання (10^3–10^4 $см^{-1}$) та статичної діелектричної проникності (декілька сотень) дають можливість використовувати тонкі плівки для створення багатоелементних матриць [1*, 2*].

Селенід свинцю кристалізується у структурі типу NaCl із змішаним іонно-ковалентно-металічним хімічним зв'язком і існує як з надлишком металу відносно стехіометричного складу, так і з надлишком халькогену, що обумовлює електронну чи діркову провідність, відповідно. Область гомогенності PbSe при 1170 К пролягає від 49,96 до 50,08 % атомного вмісту селену [3*].

Атомні дефекти кристалічної структури як власних, так і легованих напівпровідників у значній мірі визначають їх фізико-хімічні властивості [4*, 5*]. Тому дослідження фізики, хімії та інженерії дефектної підсистеми напівпровідникових сполук залишаються актуальними проблемами матеріалознавства. При одержанні тонких плівок із парової фази за ефективним і поширеним методом „гарячої стінки" [6*] технологічні фактори відіграють вирішальну роль у формуванні кристалічної структури і фізичних властивостей конденсату. Дефектна підсистема плівок, крім того, істотно змінюється під дією зовнішніх полів.

Незважаючи на численні публікації [1] у цьому напрямку, на даний час ряд важливих питань залишається ще нез'ясованими. Наукова сторона проблеми потребує належної систематизації експериментальних результатів та їх теоретичного обґрунтування. Таким чином, дослідження природи атомних дефектів і керування їх видом і концентрацією – важлива задача тонкоплівкового матеріалознавства як сполук $A^{IV}B^{VI}$ в цілому, так і селеніду свинцю зокрема.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у рамках програми Міністерства освіти і науки України: „Дефектоутворення у тонких плівках халькогенідів свинцю та олова" (проект 4.3/424), Вплив зовнішніх факторів на електронні процеси в тонких напівпровідникових плівках халькогенідів свинцю і олова (додаток №2 до наказу № 330 від 13.12. 1996 р.) та тематичних планів „Власні атомні дефекти у кристалах та тонких плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ та їх роль у формуванні матеріалів для приладів ІЧ-техніки" (наказ № 08-01-109 від 20.03.2001 р., реєстраційний номер № 0101V002448) та „Механізми розсіювання носіїв струму та оптимізація електричних властивостей кристалів і плівок халькогенідів свинцю для пристроїв оптоелектроніки" (наказ № 633 від 05.11.2002 р., реєстраційний номер № 0103V005787), державної програми "Фундаментальні та

прикладні дослідження, розробка та впровадження термоелектричних ресурсозберігаючих та відновлювальних джерел тепла та електричної енергії" (№ 1-14/259 від 25.04.1997 р.).

У названих наукових проектах дисертантом виконані дослідження, пов'язані із процесами дефектоутворення у плівках селеніду свинцю n- і p-типу та їх впливом на фізико-хімічні властивості.

Об'єктом дослідження є епітаксійні плівки PbSe, отримані із парової фази методом гарячої стінки на свіжих сколах (111) монокристалів BaF_2.

Предметом дослідження є процеси дефектоутворення та їх вплив на структуру та електричні властивості плівок селеніду свинцю під дією технологічних факторів при парофазній епітаксії, термічному відпалу в атмосфері кисню, легуванні, радіаційному опроміненні.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні моделей переважаючих атомних дефектів у тонких плівках селеніду свинцю при вирощуванні із парової фази, відпалі в атмосфері кисню, радіаційному впливі, легуванні і розкритті механізмів їх утворення та взаємодій, що визначають основні фізико-хімічні процеси і властивості матеріалу.

Відповідно до мети роботи розв'язувалися такі основні **наукові завдання**:

– проведено комплекс експериментальних досліджень впливу технологічних факторів вирощування плівок селеніду свинцю з парової фази методом гарячої стінки, температури і часу їх відпалу в атмосфері кисню, величини потоку опромінення альфа-частинками і вмісту гетеровалентних домішок на структуру та електричні властивості конденсату;

– запропоновано механізми фізичних процесів, що мають місце при вирощуванні плівок та наступного впливу зовнішніх полів;

– методами квазіхімічного і термодинамічного аналізу описано процеси дефектоутворення у плівках та визначено константи рівноваги і ентальпії утворення атомних дефектів;

– оптимізовано технологічні фактори, що визначають структурну досконалість, тип провідності і електричні властивості плівок, які необхідні для практичних потреб оптоелектроніки.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі використовувався цілий комплекс таких теоретичних і експериментальних методів дослідження: метод гарячої стінки для вирощування плівок; металографічні і електронно-мікроскопічні методи контролю морфології поверхні; Оже-електронна спектроскопія, Х-променеграфія та топографія для визначення хімічного складу і структурної досконалості плівок; компенсаційний метод визначення електричних параметрів у постійних електричних і магнітних полях; статистичні методи комп'ютерної обробки результатів експерименту; методи квазіхімічних реакцій утворення дефектів, кристалохімії і термодинаміки; механізми генерації, рекомбінації і дифузії дефектів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Запропонована нова модель процесів дефектоутворення у катіонній підгратці, яка враховує складний спектр зарядових станів власних атомних дефектів, що дозволило пояснити отримані експериментально залежності концентрації носіїв струму, включаючи конверсію типу провідності, від технологічних факторів вирощування плівок у методі гарячої стінки (парціальний тиск халькогену, температури у зоні осадження і випаровування).
2. Встановлено, що при вирощуванні плівок селеніду свинцю з парової фази із залишковим киснем у вакуумній системі основну роль відіграють механізми акцепторної дії кисню: заміщення селену киснем з утворенням вакансій свинцю (V_{Pb}^{-}) і входження іонів кисню O_i^- у міжвузля.
3. Показано, що радіаційне опромінення альфа-частинками епітаксійних плівок обумовлює релаксацію нерівноважних структурних станів, розпад і гомогенізацію крупномасштабних дефектів на границях зерен (при малих потоках опромінення до ~ 10^{11}см$^{-2}$), а також накопичення радіаційних дефектів, що є причиною виникнення мікронапруг, росту мозаїчності, густини дислокацій (при великих потоках опромінення $2\cdot10^{11}$-10^{13} см$^{-2}$).
4. На основі квазіхімічних моделей, а також результатів термодинамічних розрахунків і проведених експериментів визначено переважаючий вид дефектів, а також константи рівноваги і ентальпії їх утворення в легованих плівках PbSe<Pb>:Tl.
5. Зміну концентрації носіїв струму плівок селеніду свинцю при альфа-опроміненні пояснено генераційно-рекомбінаційним механізмом утворення дефектів Френкеля як у аніонній, так і катіонній підгратках $\left[V_{Pb}^{2-}\right]-\left[Pb_i^{+}\right]$, $\left[V_{Se}^{2-}\right]-\left[Se_i^{0}\right]$.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновані моделі дефектоутворення і розроблені комп'ютерні програми дають можливість оптимізувати технологічні фактори вирощування, легування, відпалу і радіаційної обробки для отримання плівок селеніду свинцю n- і p-типу провідності із заданими значеннями концентрації і рухливості носіїв струму, необхідними для реалізації конкретних практичних потреб оптоелектроніки.

Розроблені способи вирощування кристалічного PbSe n- і p-типу провідності захищено патентами України.

Особистий внесок здобувача. Теоретичні та експериментальні дослідження, наведені у роботі, виконані автором особисто або за його безпосередньою участю. Зокрема, особистий внесок дисертанта полягає: у розрахунку концентрації носіїв струму і дефектів із різним зарядовим станом від технологічних факторів при вирощуванні плівок з парової фази методом гарячої стінки – [4, 6, 11, 12]; у розробці моделей і розрахунку процесів легування плівок [7, 8, 11, 13, 16, 17]; у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів з питань радіаційного впливу на властивості тонких плівок [2, 3]; створенні моделей процесів взаємодії конденсату із киснем при вирощуванні і відпалі [5, 6, 15]. Автором самостійно зроблено літературний огляд робіт із досліджуваних питань [1]. У патентах [9, 10] автор виконав частину експерименту.

Спільно із науковим керівником проф. Рувінським М.А. було здійснено вибір об'єктів, постановку проблем та вибір методів дослідження.

При розв'язуванні окремих часткових завдань на певних етапах виконання роботи (у підготовці зразків до експерименту, проведення частини експериментальних вимірювань та чисельних розрахунків, оформленні статей та патентів) брали участь наукові співробітники і студенти кафедри фізики твердого тіла і Фізико-хімічного інституту Нижникевич В.В., Матеїк Г.Д., Павлюк Л.Р., Довгий О.Я., Бойчук В.М., Калитчук І.В. Проф. Миколайчук О.Г., Галущак М.О., Фреїк Д.М., доц. Салій Я.П., Прокопів В.В., Собкович Р.І. брали участь в обговоренні результатів досліджень.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на:

– IV, VII-IX Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок. Івано–Франківськ, Україна, 1993, 1999, 2001, 2003.

– Eight International Conference on Solid Films and Surfaces CSFS-8. Osaka. Japan. 1996.

– XIV Международный симпозиум ISTFE-14. Тонкие пленки в оптоэлектронике. Харьков. Украина. 2002.

– International Conference Proceedings. Physic on electronic materials. Kaluga. Russia. 2002.

– I Всероссийской конференции Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. Фагран-2002. Воронеж. Россия. 2002.

– Всеукраїнській конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2003. Львів, Україна. 2003, 2003.

– Международной конференции „Оптика, оптоэлектроника и технология". Ульяновск. Россия. 2003.

– II і III Міжнародних школах-конференціях "Актуальні проблеми фізики напівпровідників". Дрогобич. Україна. 2001, 2003.

Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 17 наукових роботах, з них 8 – у фахових журналах, 1 – огляд з досліджуваних проблем, 2 – патенти України, 7 у матеріалах і тезах наукових конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 143 сторінках, включаючи 51 рисунок, 13 таблиць та список бібліографічних найменувань в обсязі 142 назви.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, визначено мету дисертаційної роботи, наведено відомості про новизну, наукову та практичну цінність отриманих результатів, апробацію роботи; вказані основні публікації та висвітлено особистий внесок автора; описано структуру дисертації.

Перший розділ „**Фазові діаграми рівноваги, атомні дефекти та фізико-хімічні властивості кристалів і плівок селеніду свинцю**" містить

огляд робіт, присвячений вивченню Р-Т-х-діаграм фазових рівноваг бінарної системи свинець-селен. Розглянуто фізико-хімічні, термодинамічні і електронні властивості селеніду свинцю. Проаналізовано літературні джерела з питань природи власних атомних дефектів, а також процесів легування. Особлива увага приділена представленню сучасних поглядів на механізми утворення дефектів у тонких плівках. Обґрунтовано необхідність розгляду складного спектра зарядових станів власних дефектів та більш повного опису електронних процесів іонізації та рекомбінації дефектів. Додаткові теоретичні і експериментальні дослідження необхідні також для з'ясування ролі кисню у процесі вирощування плівок з парової фази та наступних відпалах в атмосфері кисню. Важливими залишаються питаннями уточнення механізмів утворення дефектів у плівках при їх легування та радіаційному опроміненні.

На основі проведеного аналізу у кінці розділу сформульовані основні завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі „**Атомні дефекти і властивості плівок PbSe, вирощених з парової фази**" описана технологія вирощування тонких плівок сполук $A^{IV}B^{VI}$ із парової фази методом гарячої стінки. Приведено методику вимірювання електричних параметрів плівок. Представлені результати експериментальних досліджень залежності електричних параметрів плівок від технологічних факторів вирощування у методі гарячої стінки.

Вихідним матеріалом для наважок при вирощуванні плівок служили синтезовані методом Бріджмена злитки селеніду свинцю. В якості орієнтованих підкладок використовували сколи (111) монокристалів BaF_2. З метою запобігання конденсації пари матеріалу на шляху до підкладки температура стінок камери вибиралась завжди більшою на 50-100 градусів, ніж температура основного джерела. Швидкість росту плівок складала ~ 3 нмс$^{-1}$, а їх товщина 1-10 мкм.

Встановлено, що при температурі підкладок T_S = 420-560 К, незалежно від складу вихідної шихти, конденсуються плівки тільки електронної провідності. Підвищення температури осадження у цьому інтервалі веде до зменшення концентрації електронів і збільшення їх рухливості. В області T_S = 540-580 К вони являють собою мозаїчні кристали з величиною монокристалічних фрагментів 0,7 - 1,0 см та малокутовими границями 0,8′-1,2′. В області T_S = 560-570 К спостерігається конверсія типу провідності з електронної на діркову. Подальше підвищення температури конденсації призводить до росту концентрації дірок. При цьому, максимальними значеннями рухливості носіїв характеризуються плівки, осаджені в області конверсії типу провідності.

Результати досліджень пояснено на основі більш загальної моделі розупорядкування металічної підгратки за механізмом Френкеля з одночасним утворенням різних зарядових станів точкових дефектів – від електронейтральних до двократно заряджених вакансій і міжвузловинних атомів. Рівноважну концентрацію дефектів у плівках можна описати системою таких квазіхімічних рівнянь:

I. $$PbSe^{S} \leftrightarrow Pb^{V} + \tfrac{1}{2}Se_2^{V}, \quad K_{PbSe}(T_e) = P_{Pb} \cdot P_{Se_2}^{1/2};$$

II. $$Pb^{V} \leftrightarrow Pb_i^{+} + e^{-}, \quad K'_{Pb,V}(T_s) = [Pb_i^{+}] \cdot n \cdot P_{Pb}^{-1};$$

III. $$\tfrac{1}{2}Se_2^{V} \leftrightarrow V_{Pb}^{-} + Se_{Se}^{0} + h^{+}, \quad K'_{Se_2,V}(T_s) = [V_{Pb}^{-}] \cdot p \cdot P_{Se_2}^{-1/2};$$

IV. $$Pb^{V} \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^{-}, \quad K''_{Pb,V}(T_s) = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Pb}^{-1};$$

V. $$\tfrac{1}{2}Se_2^{V} \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + Se_{Se}^{0} + 2h^{+}, \quad K''_{Se_2,V}(T_s) = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{Se_2}^{-1/2}.$$

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_{Se_2} – парціальні тиски парів свинцю і халькогену відповідно, e^{-} – електрони, h^{+} – дірки, К – константи рівноваги. Рівняння (I) визначає рівновагу системи „наважка-пара" при розкладі твердого PbSe у випарнику при температурі випаровування T_e. Реакції (II)-(V) 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:

$$"0" = e^{-} + h^{+}, \quad K_i = n \cdot p; \tag{1}$$

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

$$Pb_{Pb}^{0} = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, \quad K''_F(T_s) = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]; \tag{3}$$

$$Pb_i^{0} \leftrightarrow Pb_i^{+} + e^{-}, \quad K_a(T_s) = [Pb_i^{+}]n/[Pb_i^{0}]; \tag{4}$$

$$V_{Pb}^{0} \leftrightarrow V_{Pb}^{-} + h^{+}, \quad K_b(T_s) = [V_{Pb}^{-}]p/[V_{Pb}^{0}]; \tag{5}$$

$$Pb_i^{0} \leftrightarrow Pb_i^{2+} + 2e^{-}, \quad K'_a(T_s) = [Pb_i^{2+}]n^2/[Pb_i^{0}]; \tag{6}$$

$$V_{Pb}^{0} \leftrightarrow V_{Pb}^{2-} + 2h^{+}, \quad K'_b(T_s) = [V_{Pb}^{2-}]p^2/[V_{Pb}^{0}]. \tag{7}$$

Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [Pb_i^{+}] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^{-}] + 2[V_{Pb}^{2-}]. \tag{8}$$

Рівноважні концентрації заряджених і електронейтральних дефектів дорівнюють:

$$\begin{gathered}
[Pb_i^{+}] = K_{PbSe}K'_{Pb,V}n^{-1}P_{Se_2}^{-1/2};\\
[Pb_i^{2+}] = K_{PbSe}K''_{Pb,V}n^{-2}P_{Se_2}^{-1/2};\\
[V_{Pb}^{-}] = K'_F \cdot n \cdot P_{Se_2}^{1/2}(K_{PbSe}K'_{Pb,V})^{-1};\\
[V_{Pb}^{2-}] = K''_{Se_2,V}K'_F \cdot n^2 \cdot P_{Se_2}^{1/2}(K_{PbSe}K'_{Pb,V}K'_{Se_2,V}K_i)^{-1};\\
[Pb_i^{0}] = K_{PbSe}K'_{Pb,V}K_a{}^{-1}P_{Se_2}^{-1/2};\\
[V_{Pb}^{0}] = K'_FK_iP_{Se_2}^{1/2}(K_{PbSe}K'_{Pb,V}K_b)^{-1}.
\end{gathered} \tag{9}$$

Тиск пари селену $P_{Se_2}^{*}$, при якому відбувається перехід від n- до p-типу провідності, знайдено з умови n = p:

$$P^{*}_{Se_2} = \frac{K_{PbSe}K^{'}_{Pb,V}K_i^{-1/2} + 2K_{PbSe}K^{''}_{Pb,V}K_i^{-1}}{K^{'}_F K_i^{1/2}(K_{PbSe}K^{'}_{Pb,v})^{-1} + 2K^{''}_{Se_2,V}K^{'}_F(K_{PbSe}K^{'}_{Pb,V}K^{'}_{Se_2,V})^{-1}}. \qquad (10)$$

Баричні $n_H(P_{Se_2})$ і температурні $n_H(T_S)$ залежності супроводжуються певними змінами рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових станів. Характерною рисою для плівок PbSe є достатньо велика концентрація однозарядних вакансій $[V^{-}_{Pb}]$ і двозарядних міжвузловинних атомів $[Pb^{2+}_i]$ свинцю, які на декілька порядків перевищують концентрації дефектів інших зарядових станів (Pb^{0}_i, Pb^{+}_i, V^{0}_{Pb}, V^{2-}_{Pb}). Найнижчою є концентрація нейтральних міжвузловинних атомів свинцю Pb^{0}_i. Концентрація нейтральних вакансій V^{0}_{Pb} є сумірною з концентрацією двозарядних вакансій V^{2-}_{Pb}.

Отримані експериментальні дані і теоретичні розрахунки підтверджують модель розупорядкування катіонної підгратки селеніду свинцю за механізмом Френкеля.

На основі кристалохімічного підходу запропоновано механізм утворення металічної фази в квазірівноважних умовах, пов'язаних з дисоціацією сполук при випаровуванні, накопленням міжвузловинних атомів в конденсаті і незворотною реакцією в локальній області плівки $Pb^{0}_i \rightarrow Pb^{4+}_i + 4e^{-}$. Для плівок PbSe розраховано концентрацію іонів свинцю і електронів у виділеній фазі, які відповідають металічному стану (при температурі випаровування наважки $T_e = 833K$, температурі конденсації (підкладки) $T_s = 653K$ і тиску $P_{Se_2} = 4{,}7 \cdot 10^{-2}$ Па концентрація атомів металу у твердій фазі $[Pb^{4+}_i] = 3{,}30 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, $n = 1{,}32 \cdot 10^{23}$ см$^{-3}$).

У *третьому розділі* „**Механізми дефектоутворення і неоднорідності електричних параметрів у плівках селеніду свинцю при вирощуванні із парової фази і відпалі з участю кисню**" для пояснення отриманих експериментально баричних $n_H(P_{Se_2})$ і температурних $n_H(T_S)$ залежностей концентрацій носіїв струму та конверсії типу провідності у плівках PbSe, вирощених методом гарячої стінки з парової фази із залишковим киснем, враховано як складний спектр зарядових станів власних атомних дефектів, так і вплив кисню з утворенням вакансій свинцю V^{-}_{Pb} і домішкових акцепторних центрів O^{-}_i. Встановлено, що при температурі осадження $T_s > 550K$, парціальних тисках селену $P_{Se_2} = 10^{-2}$ Па і кисню $P_{O_2} = 10^{-4}$ Па та температурі випаровування $T_e = 820K$ переважає механізм заміщення селену киснем і утворення вакансій свинцю згідно квазіхімічної реакції $\frac{1}{2}O^{v}_2 \leftrightarrow V^{-}_{Pb} + O^{0}_{Se} + h^{+}$. При більш низьких температурах осадження переважає механізм $\frac{1}{2}O^{v}_2 \leftrightarrow O^{-}_i + h^{+}$, який стимулюється залишками водяних парів у технологічній камері. Знай-

дено константи рівноваги і ентальпії реакцій для обох механізмів взаємодії кисню з тонкоплівковим матеріалом PbSe.

Методами вимірювання ефекту Холла (R_H) та електропровідності (σ) виявлені та досліджені напрямлені неоднорідності електричних параметрів свіжовирощених із парової фази методом гарячої стінки плівок n- і p-типу провідності різної товщини, а також підданих термічному відпалу в атмосфері кисню. Побудовані профілі розподілу по товщині як ефективних, так і локальних (диференціальних) значень виміряних коефіцієнту Холла та електропровідності та розрахованих концентрації та рухливості носіїв струму. Встановлено, що для свіжо вирощених плівок PbSe із ефективною електронною провідністю на межі розділу "підкладка-плівка" виявлено шар p-типу. На поверхні плівок діркової провідності може формуватися шар n-типу. Показано, що виявлені напрямлені неоднорідності у тонкоплівковому матеріалі халькогенідів свинцю зумовлені фракціюванням наважки у процесі росту плівок, яке веде до збагачення пари на халькоген на початкових етапах осадження та процесами ревипаровування халькогену з поверхні плівок за час післяростового охолодження.

Досліджено вплив ізохронного та ізотермічного відпалів в атмосфері кисню плівок селеніду свинцю n-типу провідності на розподіл за товщиною ефективних та локальних значень електропровідності, холлівської рухливості та концентрації носіїв струму. Показано, що на початкових етапах, у результаті дифузії кисню вздовж границь зерен, утворюються заряджені центри O_2^-, що зумовлює конверсію типу провідності з n- на p-тип і формування двошарової p-n-структури.

Для заданої температури відпалу у нелегованій плівці наявні власні іонізовані дефекти: вакансії n_1 і n_2 та міжвузловинні атоми N_1 і N_2 свинцю і халькогену відповідно. За умови локальної електронейтральності при абсорбції кисню

$$n + m + n_1 = p + n_2 + N_1 \qquad (11)$$

і нестехіометрічності ($n_1 = N_1 + n_1^0$ і $n_2 = N_2 + n_2^0$), одержимо

$$n - p = n_2 - n_1^0 - m, \qquad (12)$$

де m – концентрація кисню O^-. З урахуванням лінійного рекомбінаційного механізму для концентрації m(x,t) будемо мати рівняння

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D\frac{\partial^2 m}{\partial x^2} - \alpha m\ , \qquad (13)$$

де α – коефіцієнт лінійної рекомбінації, D – коефіцієнт дифузії іонів кисню.

При обмеженні лише розгляду дифузії кисню, внаслідок просторово-часової залежності m(x,t) виникають неоднорідності власних дефектів.

Аналіз отриманого просторово-часового розподілу концентрації носіїв заряду свідчить про принципову можливість утворення двошарової p-n-структури в плівках PbSe n-типу, що спостерігається експериментально.

Четвертий розділ „**Дефектна підсистема, явище самокомпенсації електрично активних домішок і фізико-хімічні властивості легованих плівок селеніду свинцю**” присвячений аналізу експериментальних даних і результатів квазіхімічних та термодинамічних розрахунків залежності концентрації носіїв струму (n_H) і атомних дефектів у плівках від температури осадження (T_S), температури додаткового джерела із свинцем (T_{Pb}), вмісту талію (N_{Tl}) для PbSe<Pb>:Tl, вирощених методом гарячої стінки.

Дефектний стан у легованих талієм і насичених свинцем плівках PbSe<Pb>:Tl можна описати наступними квазіхімічними рівняннями:

IA. $(Tl_i^-)_ш \Leftrightarrow (Tl_i^-)_п$, $K_{Tl} = [Tl_i^-]_п / [Tl_i^-]_ш$;

IIA. $Pb^V \Leftrightarrow V_{Se}^{2+} + Pb_{Pb} + 2e^-$, $K^*_{V_{Se}} = [V_{Se}^{2+}] \cdot n^2 / P_{Pb}$;

IIIA. $"0" \Leftrightarrow e^- + h^+$, $K_i = n \cdot p$.

Тут рівняння IA описує перехід акцепторної легуючої домішки Tl із наважки $(Tl_i^-)_ш$ у плівку $(Tl_i^-)_п$. $K_{Tl}(T_S)$ – коефіцієнт перенесення, який залежить від температури осадження. Рівняння IIA визначає утворення вакансій селену V_{Se}^{2+} у плівках за рахунок насичення свинцем при температурі осадження T_S, а IIIA – рівняння прояву власної провідності.

Рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

IVA. $n + [Tl_i^-]_п = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]$,

де n і p – концентрації електронів і дірок, відповідно.

Концентрація носіїв струму і дефектів у плівках згідно (IA-IIIA) буде рівна

$$[Tl_i^-]_п = K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_ш; \quad (14)$$

$$[V_{Se}^{2+}] = K^*_{V_{Se}} \cdot P_{Pb} \cdot n^{-2}; \quad (15)$$

$$n^3 + K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_ш \cdot n^2 - K_i \cdot n - 2 \cdot K_{Se} \cdot P_{Pb} = 0. \quad (16)$$

Для любої концентрації талію [Tl] рівноважна концентрація вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ у кристалічній гратці PbSe визначається за умови мінімуму термодинамічного потенціалу, який чисельно дорівнює

$$\Phi = \Delta H_{Se} \cdot [V_{Se}^{2+}] - T \cdot S_{V_{Se}^{2+}} + \Phi_e. \quad (17)$$

Тут ΔH_{Se} – ентальпія утворення вакансії селену, $[V_{Se}^{2+}]$ – концентрація вакансій селену, $S_{V_{Se}^{2+}}$ – конфігураційна ентропія утворення вакансій. Φ_e – термодинамічний потенціал електронів в зоні провідності і валентній зоні.

На основі термодинамічних розрахунків холлівська концентрація носіїв струму чисельно рівна

$$n_H = n - p = n_i \cdot \frac{([Tl_i^-]/[Tl_i^-]^* - 1)}{\sqrt{[Tl_i^-]/[Tl_i^-]^*}}, \quad (18)$$

$[Tl_i^-]^*$ – концентрація талію, яка відповідає конверсії типу провідності (n-p = 0), n_i – власна провідність.

Тиск свинцю $(P_{Pb})_{n-p}$ і температуру осадження $(T_S)^*_{n-p}$, при якому має місце перехід від p- до n-типу провідності плівок, знайдемо із умови n = p:

$$(P_{Pb})_{n-p} = K_i \cdot K_{Tl} \cdot [Tl_i^-]_ш / 2 \cdot K_{V_{Se}}; \quad (19)$$

$$(T_S)^*_{n-p} = (\Delta H_{Tl} + \Delta H_i + \Delta H_{V_{Se}}) / (k \cdot \ln(K_{OTl} \cdot [Tl_i^-]_ш \cdot K_{Oi} / (2 \cdot K_{OV_{Se}} \cdot P_{Pb}))) \quad (20)$$

Таким чином, встановлено, що основними дефектами у легованих плівках PbSe<Pb>:Tl являються акцепторні однозарядні атоми талію $[Tl_i^-]$ і вакансії халькогену $[V_{Se}^{2+}]$. Показано, що підвищення тиску пари свинцю у зоні осадження обумовлює зростання вакансій халькогену у плівках, що веде до зменшення концентрації дірок і реалізацію n-p-переходу. Збільшення вмісту талію і підвищення температури осадження ведуть до зростання концентрації основних носіїв.

Визначено константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів, встановлено, що компенсація легуючої дії домішки талію в епітаксійних плівках PbSe<Pb>:Tl добре описується в рамках явища самокомпенсації.

У *п'ятому розділі* „**Атомні дефекти у плівках PbSe при радіаційному опроміненні**" описана радіаційна установка для опромінення плівок альфа-частинками і методика дослідження субструктурних параметрів методом Х-променевої двокристальної дифрактометрії (ширина дифракційних кривих відбивання $\beta^{\theta-2\theta}$, β^{ω}; мікронапруги ε; мозаїчність α; області когерентного розсіювання (ОКР) L_1, L_2; густини дислокацій ρ_ε і ρ_L) Х-променевою двокристальною дифрактометрією. Виявлено дві області, що відповідають малим (до ~ 10^{11} см$^{-2}$) і великим ($2\cdot10^{11}$-10^{13} см$^{-2}$) потокам опромінення. Показано, що ці області пов'язані із конкуруючим впливом процесів релаксації структурних ростових дефектів на границях зерен і накопиченням радіаційних дефектів відповідно. При цьому „більш дефектні" плівки (малі рухливості і великі концентрації носіїв струму) є чутливішими до опромінення і структурні зміни настають при менших потоках альфа-частинок, ніж для „більш досконалих" плівок (великі рухливості і малі концентрації носіїв струму).

Визначено параметри розподілу дефектів по товщині у плівках PbSe при опроміненні їх ізотропним потоком альфа-частинок. Показано, що профіль розподілу дефектів має немонотонний характер з різким краєм. Встановлено, що радіаційне опромінення призводить до переважаючого утворення донорних центрів. Для пояснення експериментальних залежностей концентрації носіїв струму у плівках n- і p-PbSe від потоку альфа-частинок запропоновано генераційно-рекомбінаційний механізм утворення радіаційних дефектів.

У випадку утворення пар Френкеля із двозарядними вакансіями халькогену і металу $\left[V_X^{2+}\right]-\left[X_i^0\right]$, $\left[V_{Pb}^{2-}\right]-\left[Pb_i^+\right]$ для нескомпенсованого зразка p-PbSe процеси генерації та рекомбінації френкелівських пар, зміну у часі концентрації дефектів можна описати диференціальними рівняннями:

$$\frac{d\left[V_{Pb}^{2-}\right]}{dt} = G\varphi - \mu D_{Pb}\left[V_{Pb}^{2-}\right]\left[Pb_i^{+}\right], \qquad (21)$$
$$\left[Pb_i^{+}\right] = \left[V_{Pb}^{2-}\right] - \left[V_{Pb}^{2-}\right]_0,$$

для концентрації вакансій і міжвузловинні атомів металу відповідно. Тут G – коефіцієнт генерації власних дефектів, φ – густина потоку α-частинок, μ – коефіцієнт рекомбінації, D_M – коефіцієнт дифузії металу.

Аналіз розрахованої холлівської концентрації носіїв заряду від потоку альфа-частинок вказує на достатньо добре співпадання із результатами експерименту для випадку утворення пар Френкеля із двозарядовими вакансіями свинцю V_{Pb}^{2+}. Результати моделювання радіаційного дефектоутворення однозарядних вакансій свинцю V_{Pb}^{+} містять суттєві кількісні відмінності від результатів експерименту.

Запропоновано двопроцесовий дифузійно-рекомбенаційний механізм відпалу радіаційних дефектів у плівках селеніду свинцю. Промодельовно зміну залежностей холлівської концентрації носіїв від технологічних параметрів відпалу. На основі експериментальних даних визначено енергії активації процесів відпалу дефектів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Здійснене у роботі комплексне теоретичне і експериментальне дослідження атомних дефектів та електронних процесів в епітаксійних плівках селеніду свинцю при їх вирощуванні, наступних термічній і радіаційній обробках, а також легуванні дозволило встановити такі нові факти і закономірності та пояснити фізико-хімічні процеси:

1. Вперше запропонована модель дефектоутворення у плівках PbSe, вирощених з парової фази, яка враховує одночасну реалізацію складного спектру зарядових станів у катіонній підґратці **(**Pb_i^{+}, Pb_i^{2+}, Pb_i^{0}, V_{Pb}^{-}, V_{Pb}^{2-}, V_{Pb}^{0}**)**. Показано, що ця модель дає добре узгодження експериментальних і теоретичних результатів для залежності холлівської концентрації носіїв струму плівок від технологічних факторів вирощування методом гарячої стінки.
2. Встановлено, що тип провідності і концентрація носіїв струму у досліджуваному матеріалі визначаються технологічними факторами вирощування (парціальним тиском пари халькогену, температурами осадження T_S і випаровування T_E), які спричиняють також характерні зміни рівноважних концентрацій дефектів різних зарядових станів. Встановлено, що переважаючими дефектами у плівках PbSe є двократно заряджені міжвузловинні атоми свинцю (Pb_i^{2+}) і однозарядні вакансії свинцю (V_{Pb}^{-}). Дано пояснення конверсії типу провідності за участю як однозарядних, так і двозарядних дефектів.

3. Показано, що отримані експериментально баричні і температурні залежності концентрацій носіїв струму та конверсію типу провідності у плівках халькогенідів свинцю можна пояснити в рамках запропонованої моделі, яка враховує два основні механізми взаємодії з киснем. Встановлено, що для плівок PbSe, вирощених методом гарячої стінки з парової фази із залишком кисню (парціальні тиски кисню $P_{O_2}=10^{-4}$ Па і селену $P_{Se_2}=10^{-2}$ Па) при температурі осадження $T_S>550$K, переважає механізм заміщення халькогену киснем з утворенням вакансій свинцю $\left(1/2O_2^V \leftrightarrow V_{Pb}^- + O_X^0 + h^+\right)$, а при більш низьких температурах осадження – входження іонів кисню у міжвузловину $\left(1/2O_2^V \leftrightarrow O_i^- + h^+\right)$, який стимулюється залишками водяної пари у технологічній камері. Отримано константи рівноваги і ентальпії реакцій для обох механізмів взаємодії кисню з тонкоплівковим матеріалом.

4. Виявлено напрямлені неоднорідності електричних параметрів свіжовирощених із парової фази методом гарячої стінки плівок PbSe n- і p-типу. Встановлено, що для плівок із ефективною електронною провідністю на межі розділу "підкладка-плівка" формується шар p-типу, а на поверхні плівок із дірковою провідністю може утворюватися шар n-типу. Показано, що ці напрямлені неоднорідності у тонкоплівковому матеріалі зумовлені фракціюванням наважки у процесі осадження, який веде до збагачення пари халькогеном на початкових етапах росту та процесами ревипарування халькогену з поверхні за час післяростового охолодження.

5. Встановлено, що основними дефектами у плівках PbSe<Pb>:Tl являються акцепторні однозарядні атоми талію $\left[Tl_i^-\right]$ і вакансії халькогену $\left[V_{Se}^{2+}\right]$ відповідно. При цьому, підвищення тиску пари свинцю у зоні осадження обумовлює зростання вакансій халькогену, що веде до зменшення концентрації дірок і конверсії провідності з n- на p-тип. Збільшення ж вмісту талію і підвищення температури осадження ведуть до зростання концентрації дірок. На основі квазіхімічного і термодинамічного аналізу показано, що легуюча дія домішки талію в епітаксійних плівках добре описується у рамках явища самокомпенсації дефектів.

6. Вперше при опроміненні плівок PbSe високоенергетичними (~ 5МеВ) альфа-частинками виявлено: явище релаксації нерівноважних структурних станів, розпад і гомогенізацію крупномасштабних дефектів на границях зерен при малих потоках опромінення ($\sim 10^{11}$см$^{-2}$); накопичення радіаційних дефектів, що обумовлює ріст мікронапруг, мозаїчності, густини дислокацій – при великих потоках опромінення ($10^{12}-10^{13}$см$^{-2}$).

7. Одержано аналітичні вирази для концентрації носіїв струму у плівках PbSe n- і p-типу від потоку альфа-опромінення. Показано, переважаючу донорну дію альфа-опромінення можна пояснити утворенням пар Френкеля як у катіонній, так і аніонній підгратках $\left[V_{Pb}^{2-}\right]-\left[Pb_i^+\right]$, $\left[V_X^{2-}\right]-\left[X_i^0\right]$.

8. Моделлю взаємної рекомбінації френкелівських пар в бінарній сполуці пояснено залежності концентрації носіїв струму радіаційно опромінених

альфа-частинками тонких плівок PbSe від температури ізохронного відпалу. Визначено енергії активації процесу і порядок реакції.

9. Розроблені способи та оптимізовані технологічні умови вирощування плівок селеніду свинцю n- і p-типу із наперед заданими значеннями електричних параметрів і структурною досконалістю, необхідних для розв'язання практичних задач оптоелектроніки, новизна яких захищена патентами України.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ У РОБОТАХ

I. Статті

1. Фреїк А.Д. Фізика і інженерія атомних дефектів у тонких плівках халькогенідів свинцю (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4. – № 2. – С. 191-212.

2. Фреик Д.М., Салий Я.П., Фреик А.Д., Собкович Р.И. Распределение радиационных дефектов в пленках PbSe при α-облучении. – Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т.15. – № 23 – с. 49–53.

3. Фреик Д.М., Миколайчук А.Т., Огородник Я.В., Салий Я.П., Фреик А.Д. Релаксация и накопление радиационных дефектов в эпитаксиооных слоях PbSe при α-облучении // Физика твердого тела. – 1990. – т. 32. – № 9. – с. 2742–2745.

4. Фреїк А.Д., Рувінський М.А. Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси у тонких плівках селеніду свинцю при вирощуванні із парової фази // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3. – № 4. – С. 675-681.

5. Фреїк А.Д., Довгий О.Я., Рувінський Б.М., Калитчук І.В., Галущак М.О., Межиловська Л.Й. Напрямлені неоднорідності електричних параметрів і атомні дефекти у тонких плівках халькогенідів свинцю, відпалених в атмосфері кисню // Укранський фізичний журнал. – 2003. – Т. 48. – № 10. – С. 1085-1089.

6. Фреїк А.Д., Рувінський Б.М., Довгий О.Я., Галущак М.О. Дефектна підсистема тонких плівок PbSe при паро фазній епітаксії з участю кисню // Український фізичний журнал. – 2002. – т.47. – №8. – с. 769 – 772.

7. Галущак М.О., Фреїк А.Д., Павлюк Л.Р., Прокопів В.В., Бойчук В.М. Дефектна підсистема селеніду свинцю легованих талієм // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – т.2. – № 3. – с. 361 – 368.

8. Галущак М.О., Павлюк Л.Р., Фреїк А.Д., Нижникевич В.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія дефектів у легованих талієм плівках PbSe // Фізика і хімія твердого тіла – 2001. – т.2. – №4. – с. 601–610.

II. Патенти

9. Пат. № 50176А Україна, 7 С 30В11/02. Спосіб отримання легованих плівок PbSe n- і p-типу: Пат. № 50176А Україна, 7 С 30В11/02 / М.О. Галущак, Л.Р. Павлюк, А.Д. Фреїк, О.Я. Довгий, В.В. Нижникевич (Україна); Прикарпатський університет. – № 2001117560; Заявл. 06.11.2001; Опубл. 15.10.02; Бюл. № 10.

10. Пат. № 57565А Україна, 7 С 30В11/02. Спосіб отримання кристалічного PbSe n- і p-типу провідності: Пат. № 57565А Україна, 7 С 30В11/02 / А.Д. Фреїк, Л.Р. Павлюк, Л.І. Никируй (Україна); Прикарпатський університет. – № 2002053912; Заявл. 14.05.2002; Опубл. 16.06.03; Бюл. № 6.

III. Матеріали конференції

11. Фреїк А.Д. Вплив технологічних факторів на дефектну підсистему і властивості тонких плівок селеніду свинцю // Фізика і технологія тонких плівок. IX Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок. Івано-Франківськ, Україна. – 2003. – С. 238-240.

12. Фреїк А.Д. Атомні дефекти і властивості плівок PbSe // Всеукраїнська конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2003. Львів, Україна. – 2003. – С. 147.

13. Галущак М.О., Павлюк Л.Р., Фреїк А.Д. Термодинаміка і кристалохімія дефектів у легованому селеніді свинцю // Фізика і технологія тонких плівок. VIII Міжнародна конференція. МКФТТП – VIII. Івано-Франківськ. Україна. – 2001. – с. 258.

14. Фреик А.Д., Галущак М.А., Павлюк Л.Р., Бойчук В.М., Термодинамика и квазихимия дефектов легированных пленок селенида свинца // Тонкие пленки в оптоэлектронике. XIV Международный симпозиум. ISTFE – 14. – Харьков. Украина. – 2002. – с. 157 – 162.

15. Ruvinskii M.A., Ruvinskii B.M., Freik A.D., Boichuk V.M. Defect formation in PbSe films under vapor-phase epitaxy with oxygen and hydrogen // Physics of electronic materials. International Conference Proceedings Kaluga, Russia, October 1 – 4. 2002. – P. 163.

16. Galuschak M.O., Pavlyuk L.R., Freik A.D., Yatsura A.M., Mateik G.D. Quasychemistry of defects and electrical properties of PbSe:Te, PbTe:Te, PbTe:In doped crystals and layers // Physics of electronic materials. International Conference Proceeding Kaluga. Russia, October 1-4. 2002. – P.203.

17. Фреик Д.М., Павлюк Л.Р., Фреик А.Д., Яцура А.М. Дефектообразование и электрические свойства пленок халькогенидов свинца, легированных таллием // I Всероссийская конференция Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. Фагран-2002. Воронеж. Россия. 2002. – С. 366.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1*. Zemel J.N. Recent developments in epitaxial IV-VI films. // J. Luminescence. –1973. –V. 7. –P. 524-541.

2*. Берченко Н.Н., Гейман К.И., Матвеенко А.В. Методы получения p-n переходов и баръеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворов на их основе. // Зарубежная электронная техника. –1977. –№ 14. –С. 3-70.

3*. Абрикосов Н.Х, Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 195 с.

4*. Сизов Ф.Ф. Нестехиометрические дефекты в узкощелевых полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т.24. – №12. – С.1972-1976.

5*. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. фіз. журн. – 1991. – Т.36. – №11. – С.1692-1713.

6*. Lopez-Otero A. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V.26. – N8. – P.470-472.

Анотація

Фреїк А.Д. Атомні дефекти і фізико-хімічні процеси в епітаксійних плівках селеніду свинцю. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Волинський державний університет імені Лесі Українки, Луцьк, 2004.

Описана технологія вирощування тонких плівок сполук $A^{IV}B^{VI}$ із парової фази методом гарячої стінки. Представлені результати експериментальних досліджень залежності електричних параметрів плівок від технологічних факторів пояснено на основі моделі розупорядкування металічної підгратки за механізмом Френкеля з одночасним утворенням різних зарядових станів точкових дефектів – від електронейтральних до двократно заряджених вакансій і міжвузловинних атомів.

Досліджено неоднорідності електричних параметрів за товщиною (їх профілі) у плівках при їх вирощуванні, які пов’язані із процесами фракціювання наважки, взаємодії конденсату із залишковим киснем і реви паруванням халькогену. Запропоновані механізми взаємодії залишкового кисню із плівками PbSe при їх вирощуванні: заміщення киснем селену з утворенням вакансій свинцю і входження іонів кисню у міжвузля. Показано, що при відпалі плівок PbSe в атмосфері кисню мають місце процеси амбіполярної дифузії вакансій халькогену і електронів, а також кисню по міжзеренних границях відповідно.

Запропоновано моделі дефектів у плівках PbSe<Pb>:Tl і виконано розрахунок зміни рівноважної концентрації носіїв струму та атомних дефектів від вмісту надстехіометричного компоненту (Pb) та легуючої домішки (Tl), визначено енергетичні параметри, які характеризують дефекти кристалічної структури.

На основі генераційно-рекомбінаційного механізму дефектоутворення у плівках селеніду свинцю при радіаційному опроміненні, який враховує дефекти Френкеля у катіонній $\left[Pb_i^+\right]-\left[V_{Pb}^{2-}\right]$ і аніонній $\left[Se_i^0\right]-\left[V_{Se}^{2-}\right]$ підгратках пояснено донорну дію альфа-частинок.

Моделлю взаємної рекомбінації френкелівських пар в бінарній сполуці пояснено залежності концентрації носіїв струму радіаційно опромінених альфа-частинками тонких плівок PbSe від температури ізохронного відпалу. Визначено енергії активації процесу і порядок реакції.

Ключові слова: тонкі плівки, селенід свинцю, атомні дефекти, метод гарячої стінки.

Аннотация

Фреик А.Д. Атомные дефекты и физико-химические процессы в эпитаксиальных пленках селенида свинца. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Волынский государственный университет имени Леси Украинки, Луцк, 2004.

Тонкие пленки PbSe выращивали из паровой фазы методом горячей стенки. Представлены результаты экспериментальных исследований зависимости электрических параметров пленок от технологических факторов выращивания. Полученные данные объяснены на основании более общей модели разупорядочения металлической подрешетки за механизмом Френкеля с одновременным образованием различных зарядовых состояний точечных дефектов – от электронейтральных к двукратно заряженным вакансиям и междоузельным атомам. Методом квазихимических реакций образования дефектов найдены теоретические зависимости концентрации носителей тока, а также концентрации дефектов от температуры осаждения и парциального давления пара халькогена. Рассчитаны константы равновесия и энтальпии образования дефектов. Показано, что преобладающими дефектами в пленках PbSe, выращенных из паровой фазы являются двукратно заряженные междоузельные атомы свинца (Pb_i^{2+}) и однозарядные вакансии свинца (V_{Pb}^{-}).

Изучены неоднородности электрических параметров по толщине (их профили) в тонких пленках при их выращивании из паровой фазы, которые связаны с фракционированием навески, взаимодействием конденсата с остаточным кислородом в системе при его выращивании, а также послеростовыми процессами. Предложены два основных механизма взаимодействия пленок селенида свинца с остаточным кислородом во время осаждения: замещение халькогена кислородом с образованием вакансий свинца $\left(1/2O_2^V \leftrightarrow V_{Pb}^{-} + O_{Se}^{0} + h^{+}\right)$; вхождение ионов кислорода в междоузлие $\left(1/2O_2^V \leftrightarrow O_i^{-} + h^{+}\right)$. Показано, что при температуре осаждения пленок $T_S > 550$ K преобладает первый механизм, а при более низких T_S – второй, который стимулируется остатками водяного пара в системе.

Сделан анализ экспериментальных данных и результатов квазихимических и термодинамических расчетов зависимости концентрации носителей тока (n) и атомных дефектов в пленках PbSe<Pb>:Tl от температуры осаждения (T_S), температуры дополнительного источника со свинцом (T_{Pb}) и содержания таллия (N_{Tl}). Определены преобладающие дефекты в легированных пленках, а также константы и энтальпии их образования.

Впервые в пленках PbSe, облученных высокоэнергетическими (~ 5МэВ) альфа-частицами выявлены и объяснены процессы: релаксации неравновесных структурных состояний, распада и гомогенизации крупномасштабных

дефектов на границах кристаллитов при малых потоках ($\sim 10^{11}$см$^{-2}$); накопления радиационных дефектов, которые обуславливают рост величины микронапряжений, мозаичности, плотности дислокаций при больших потоках (10^{12}-10^{13} см$^{-3}$).

Определен профиль радиационных дефектов в облученных альфа-частицами пленках PbSe. Показано, что облучение приводит к образованию пар Френкеля как в катионной $\left[Pb_i^+\right]-\left[V_{Pb}^{2-}\right]$, так и анионной $\left[Se_i^0\right]-\left[V_{Se}^{2-}\right]$ подрешетках соответственно. Предложена генерационно-рекомбинационная модель механизма образования радиационных дефектов в пленках n- и p-PbSe при облучении альфа-частицами.

Моделлю взаимной рекомбинации френкелевских пар в бинарном соединении объяснены зависимости концентрации носителей тока радиационно облученных альфа-частицами пленок PbSe от температуры изохронного отжига. Определены энергии активации процесса и порядок реакции.

Ключевые слова: тонкие пленки, селенид свинца, атомные дефекты, метод горячей стенки.

Annotation

Freik A.D. Atomic defects and physical-chemical processes on lead selenide epitaxial films. - Manuscript.

Thesis on obtaining to scientific degree of candidate of the physics-mathematical sciences behind specialty 01.04.10 – Semiconductors and Dielectrics Physics. – Lesya Ukrainka Volynj State University, Lutsk, 2004.

The technology of growing AIVBVI thin films halving from the vapour phase by method of hot wall are described. There are presented results of experimental researches of dependence of electric parameters of films from the technological factors. The results of researches it is accounted on basis of more general model of disorder of metallic sublattice after the Francle's mechanism with the simultaneous formation of different charge states of point defects – from electrical-neutral to the double charged vacancies and interlattice atoms.

Heterogeneities of electric parameters are considered after thickness (their types) in the thin films in case of their growing, which related to the processes of factious of plate, interaction of condensate with the remaining oxygen and by re-evaporation of chalkogen. The mechanisms of the interaction of remaining oxygen with PbSe films at their grown: by replacement of oxygen with formation of the lead vacancy and entering of ionic of the oxygen on the interlattice. In the last cases take place processes of ambipolar diffusion of chalkogen vacancies and electrons, and also oxygen on inter-grain border accordingly.

The models of defects formation in the PbSe<Pb>:Tl films are offered a computation of equilibrium concentration of current carriers and atomic defects in dependence on maintenance of under-stoichiometrical components (Pb) and alloying impurities (Tl) is executed, the energy parameters, which characterize the defects of crystalline structure, are definite.

The defect formation processes on lead selenide films at the radiation irradiation, that include Francle defects on cation and anion sublattices $\left[Pb_i^+\right]-\left[V_{Pb}^{2-}\right]$ and $\left[Se_i^0\right]-\left[V_{Se}^{2-}\right]$ on bases of generation-recombination model the donor action of alpha-particles are explain.

The described model of lasing-recombinational process, which takes place during the irradiation. The recurrence formula are got for process of the isochronous annealing of defects in both sublattice. The modeling data are applied for explanation of processes, that take place in case of irradiation of PbSe epitaxial films by α-particles.

Keywords: thin films, lead selenide, atomic defects, “hot-wall” method.

Підписано до друку 12.01.2004 р. Формат 60×90/16. Папір офсетний.
Друк на ізографі. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарбо-відб. № 38
Тираж 100 прим. Зам. № 302

Друкарня видавництва „Плай” Прикарпатського університету
імені Василя Стефаника, 76000, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57