

ІМ. ЛЕСІ УКРАЇНКИ

Матеїк Галина Дмитрівна

УДК 539.216.2: 621 315 592

АТОМНІ ДЕФЕКТИ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ $A^{IV}B$

01.04.10 - фізика напівпровідників та діелектриків

rv.,vi

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Луцьк 1998

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі **фізики Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу, Міністерство освіти України.**

Науковий керівник:

*кандидат фізико-математичних наук,
професор*
Галушак Мар'ян Олексійович
Івано-Франківський державний технічний
університет нафти і газу, професор кафедри
фізики;

Офіційні опоненти: *лауреат Державної премії України в галузі науки і
техніки, доктор фізико-математичних наук, професор*

Дмитрук Микола Леонтійович Інститут
фізики напівпровідників НАН України,
завідувач відділом поляритонної
оптоелектроніки, м.Київ;

*кандидат фізико-математичних наук,
доцент*
Богданюк Микола Сергійович
Волинський державний університет імені
Лесі Українки, декан фізичного
факультету, м.Луцьк.

Провідна організація: Чернівецький державний університет ім. Юрія
Федьковича, кафедра напівпровідникової
мікроелектроніки, Міністерство освіти
України, м.Чернівці.

Захист відбудеться "16" жовтня 1998 року о 15.00 год. на засіданні
спеціалізованої вченої ради К.32.051.01 при Волинському державному університеті
ім.Лесі Українки за адресою: 263021, м.Луцьк, вул.Потапова, 9.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Волинського державного
університету (263021, м.Луцьк, вул.Винниченка, 30). Автореферат
розісланий "П" вересня 1998 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Божко В.В.

Актуальність теми

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

Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових
структур є дефекти кристалічної будови базового матеріалу. Найпростіша
модель, що використовується для опису дефектів у сполуках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ і оцінок
перспектив їх практичного використання - модель точкових дефектів : вакансії
металу (V_{Me}) і халькогену (V_{X}), міжвузлові атоми (Me_{X} , X_{Me}), антиструктурні
дефекти, та їх комплекси. Зауважимо, що на даний час відсутня єдина думка
щодо переважаючого виду цих дефектів та їх зарядового стану у
монокристалах. Недостатньо вивчена також природа атомних дефектів у
тонкоплівковому матеріалі.

Таким чином, проблеми, пов'язані з дослідженням дефектоутворення в
тонких плівках сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ і розрокою фізичних основ керування їх складом,
структурою і властивостями за умов вирощування, легування ;ї радіаційної дії
є актуальними. їх розв'язання може відкрити нові можливості ефективного
використання халькогенідів свинцю і олова в мікро- і оптоелектроніці.

Об'єктом дослідження є епітаксійні плівки монохалькогенідів свинцю і
телуриду олова, вирощені з парової фази на сколах (111) кристалів BaF_2 .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась в рамках програми Міннауки України

"Дефектоутворення в тонких плівках халькогенідів свинцю і олова" (проект

І 4.3/424) та тематичного плану НДДКР міно освіти України "Вплив зовнішніх
факторів на електронні процеси в тонких напівпровідникових плівках
халькогенідів свинцю і олова" (додаток № 2 до наказу Міністерства Освіти
України від 13.12.1996 р. № 330)

Робота виконана при частковому сприянні Міжнародної Соросцьї.
Програми підтримки освіти в галузі точних наук, гранти № PSU062064. О*
PSU062064.

Мета і задачі дослідження

Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні моделей утворення
переважаючих атомних дефектів тонких плівок монохалькогенідів свинцю і
телуриду олова, що визначають їх основні електричні властивості.

Для досягнення поставленої мети розв'язані такі задачі:

- проведено експериментальні дослідження впливу технологічних факторів вирощування у методі гарячих стінок, легування, окислення, термічного відпалу та радіаційного опромінення на електричні властивості плівок;
- розроблено кристалохімічні моделі процесів вирощування, легування та окислення тонкоплівкового матеріалу;
- запропоновані моделі утворення радіаційних дефектів та генераційно-рекомбінаційний механізм їх взаємодії;
- змодельовано механізми ізохронного та ізотермічного відпалів атомних ДСфк^{ГІВ}

Наукова новизна одержаних результатів

1. Змодельовано вплив атомних дефектів-вакансій, міжвузлові атоми, пари Френкеля - на зміну періоду ґратки ГЦК-кристалів. На основі порівняння розрахункових і експериментальних результатів зроблено висновок про переважаючий вид власних дефектів у тонких плівках $A^{IV}B^{VI}$.
2. Показано, що переважаючими атомними дефектами у плівках халькогенідів свинцю при вирощуванні з парової фази методом гарячих стінок є однозарядні міжвузлові атоми свинцю Pb^* і двозарядні вакансії свинцю $V_{J^{\wedge}}$. В плівках $SnTe$ переважають двозарядні вакансії олова акцепторного типу $V.T$. Досліджено явище виділення фаз компонентів (метал, халькоген) при осадженні плівок халькогенідів свинцю.
3. Запропонований кристалохімічний механізм процесів легування плівок при впрошуванні з парової фази Встановлено, що легування інідієм обумовлює дефекти IPr_b при двократно іонізованих вакансіях свинцю $V_{J^{\wedge}}$ (у випадку $PbTe$). Кисень, займаючи вакансії халькогена в аніонній підґратці, ініціює утворення негативно заряджених вакансій свинцю і вільних позитивних зарядів (для халькогенідів свинцю).
4. Дозові залежності концентрації носіїв плівок MeX при альфа-опроміненні пояснено генераційно-рекомбінаційним механізмом на основі утворення дефектів Френкеля $[U_r^{\wedge}]-[PbP]$, $[V_x \sim HX]_h$ У випадку халькогенідів свинцю і $[Sn'-H^{+}si71> f^{Te'}H^{+}rel \sim \gamma^{TM} SnTe$ Співставленням експериментальних і розрахункових залежностей визначено коефіцієнти генерації та дифузії точкових дефектів і розміри області їх рекомбінації,
5. Показано, що розподіл за товщиною концентрації носіїв струму і утворення р-п структур в ізотермічно відпалених у вакуумі тонких плівок PbX р-типу можна пояснити генераційно-рекомбінаційним механізмом та амбіполярною дифузією вакансій халькогену і неосновних носіїв (електронів).

Практичне значення одержаних результатів

1. Встановлені моделі атомних дефектів, а також визначені константи їх квазіхімічних реакцій утворення дають можливість прогнозувати умови одержання плівок монохалькогенідів свинцю із низькою концентрацією вільних носіїв заряду, придатних для створення активних елементів оптоелектронних перетворювачів.

2. Розроблений спосіб та визначені технологічні умови створення р-п переходів у плівках монохалькогенідів свинцю р-типу провідності за рахунок радіаційного опромінення альфа-частинками та термічного відпалу у вакуумі

3. Реалізовано комп'ютерні програми для розрахунку залежності концентрації носіїв заряду та величини електричного струму в тонких плівках монохалькогенідів свинцю від технологічних факторів вирощування, легування, окислення, відпалу та радіаційного опромінення.

Результати роботи використані при проведенні пошукових досліджень та експериментів на ВАТ "Родон" (м. Івано-Франківськ), що підтверджено відповідним актом.

Наукові положення, що виносяться на захист

1. Моделі атомних дефектів у тонких плівках $A^{IV}B^V$ при вирощуванні їх з парової фази, легуванні, окисненні, радіаційному опроміненні та термічних відпалах.
2. Механізми утворення, взаємодії та еволюції дефектів у тонких плівках $A B$ при радіаційному опроміненні (генераційно-рекомбінаційний) та термічних відпалах (дифузійно-рекомбінаційний).
3. Методи створення р-п-переходів у тонких плівках монохалькогенідів свинцю р-типу провідності радіаційним опроміненням альфа-частинками та термічним відпалом у вакуумі.

Особистий внесок здобувача

Теоретичні та практичні дослідження, наведені в даній роботі, виконані автором особисто або за його безпосередньою участю. Зокрема, особистий внесок дисертанта полягає: у розробці моделей атомних дефектів при вирощуванні плівок з парової фази - [1,3-5,9-14,17]; у розробці моделей розрахунку процесів термічного відпалу плівок у вакуумі [6,8] та легуванні [7,16]; у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів з питань радіаційного впливу на властивості плівок [2,4,8,10,12,15].

Апробація результатів дисертації

Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на: ■ 1V-VI Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1993, 1995, 1997).

- 1 international conference Mametial Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors (Chernivtsi, 1994).
- VIII науково-технічній конференції "Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов" (Ужгород, 1994).
- Науково-технічній конференції "Техника и физика электронных систем и устройств" (Сумы, 1995).
- International workshop on Advanced technologies of multicomponent Solid Films and Structuris and Their Application in Photonics (Uzhorod, 1996).
- Eighth International Conference on Solid Films and Surfaces [CSFS-8] (Osaka, 1996).

Публікації. Результати виконаних досліджень відображені у 17 друкованих роботах.

Ізрукіура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, списку використаної літератури. Основний зміст роботи викладений на 149 сторінках друкованого тексту, ілюстрованого 50 рисунками і 11 таблицями. Список літератури містить 207 найменувань.

Перший розділ має оглядово-аналітичний характер. У *другому* розділі наведені спосіб вирощування тонкоплівкового матеріалу і результати експериментальних досліджень його властивостей. Кристалохімічний механізм процесів вирощування плівок з парової фази розглядається у *третьому* розділі роботи. *Четвертий* розділ присвячений дефектоутворенні у плівках при окисленні, легуванні, термічному видпалі у вакуумі. У *п'ятому* розділі розглянуто питання механізмів дефектоутворення у плівках при радіаційному опроміненні та відпалі радіаційних дефектів.

Основний зміст роботи

Дисертаційна робота містить огляд літературних джерел, в яких висвітлені питання, що стосуються природи дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. У халькогенідах свинцю, змінюючи концентрацію та вид власних атомних дефектів в області гомогенності, можна керувати електричними властивостями. Відносно їх виду та зарядового стану існують протирічливі твердження. Якщо одні автори вважають їх однозарядними ($Pb_j \setminus V_{Pb}, V_x$), то інші - двозарядними ($Pb \setminus V_{Pb}$). Область гомогенності телуриду олова повністю зміщена на боці надлишку телуру відносно стехіометричного складу. Огляд літератури обґрунтовує завдання дисертаційного дослідження.

Моделювання атомних дефектів ГЦК-кристалів

З метою ідентифікації виду власних дефектів змодельовано кристал з ГДК-граткою типу $A^{IV}B^{VI}$ за методом Віньярда. Для реалізації моделі вибрано потенціал міжатомної взаємодії 6-12 Леннарда-Джонса. Одержано гістограми зміщень міжплощинних відстаней (Da/ao) для дефектних кристалів з вакансіями.

міжвузловими атомами і френкелірськими парами. Розрахунки показали, що збільшення концентрації дефектів приводить як до зміщення основного максимуму, так і до зростання інтенсивності додаткових максимумів. При цьому вакансії обумовлюють зменшення сталої ґратки, а міжвузлові атоми - її зростання; У випадку пар Френкеля маємо залежність подібну до вакансій, тільки дещо крутішу.

Порівняння модельних розрахунків із експериментальними результатами дає можливість визначити вид переважаючих дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. Так, для плівок SnTe збільшення концентрації дірок і, відповідно, дефектів N_D веде до зменшення періоду ґратки, близького до вакансійного механізму дефектоутворення. Останнє пов'язане з ростом вакансій олова при збільшенні вмісту телуру.

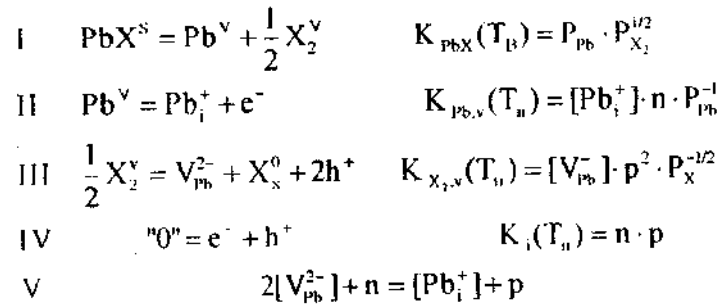
Електрично заряджені дефекти обумовлюють зміну концентрації носіїв заряду. Так, при утворенні пар Френкеля $[Pb^{\Delta}-V_{Pb}^{\Delta}]$, $[X^{\circ}-V_J^{\Delta}]$ у халькогенідах свинцю зміна концентрації носіїв заряду, $n = n + \Delta n$ ($\Delta n = 2[V^{\Delta}] - 2[V_{Pb}^{\Delta}] + Of X^{\circ}] + [Pb^{\Delta}]$) від концентрації дефектів ($N_D = [V^{\Delta}] + [I\%] + [X^{\circ}] + [Pb^{\Delta}]$) для плівок n-типу веде до збільшення концентрації електронів, а р-типу - зменшення концентрації дірок і інверсії типу провідності з р- на п-тип. Аналогічні зміни мають місце при утворенні одиничних донорних дефектів $[Pb^{\Delta}]$ чи $[V_x^{\Delta}]$. Акцепторні дефекти $[V_{Pb}]$ в плівках n-типу обумовлюють зменшення концентрації електронів і інверсію типу провідності з п- на р-тип. Для матеріалу р-типу при цьому має місце збільшення концентрації дірок.

Кристалохімічна модель атомних дефектів при вирощуванні з парової фази

Важливими технологічними факторами, які визначають фізичні властивості епітаксійних плівок $A^{IV}B^{VI}$, вирощених з парової фази методом гарячої стінки є: температура випаровування (T_v), температура осадження (T_o), парціальний тиск парів компонентів чи легуючої домішки у зоні конденсації (P_x).

Встановлено, що плівки халькогенідів свинцю на сколах (111) кристалів BaF_2 при $T_o = 420-520$ К (для PbSe) при $T_v = 420-620$ К (для PbTe) при $T_o = 820$ К мають електронну провідність. Підвищення температури осадження T_o для визначених інтервалів приводить до зменшення концентрації електронів. При $T_o = 540-570$ К для плівок селеніду свинцю має місце інверсія типу провідності (з п- на р-тип) і подальший ріст концентрації дірок ($T_o = 580-620$ К). Компенсуюча дія парів халькогену ($P_{x_1} = P_{x_2}$, P_{Te_2}) визначається температурою осадження. За умов формування тонкоплівкового матеріалу електронної провідності підвищення P_x обумовлює зменшення концентрації вільних носіїв заряду, інверсно типу провідності і ріст концентрації дірок. При T_o , що відповідають вирощуванню плівок р-типу, підвищення парціального тиску пари халькогену веде тільки до зростання концентрації основних носіїв.

З метою встановлення природи атомних дефектів, відповідальних за описані залежності електричних властивостей плівок халькогенідів свинцю від технологічних факторів запропонована кристалохімічна модель утворення атомних дефектів. На основі аналізу утворення можливих моделей атомних дефектів і їх зарядових станів дійшли висновку, що експериментальні залежності добре пояснюються моделлю дефектів Френкеля в металевій підґратці $Pb^{\wedge}-V_{Pb}$:



Тут реакція I описує випаровування сполуки при температурі T_B і враховує його дисоціацію при переході із твердої фази (S) у пару (V), а реакції II і III - рівновагу власних атомних дефектів у конденсаті при T_n . Рівняння IV і V є відповідальними за власну провідність і електронейтральність відповідно. Концентрація носіїв заряду n і температура термодинамічного п-р-переходу T_n^* через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари халькогену P_X , визначаються згідно:

$$2K_{X,v}(T_n)P_{X_2}^{1/2}K_i^{-1}(T_n)n^3 + n^2 - K_i(T_n) - K_{Pb,v}(T_n)K_{PbX}(T_B)P_{X_2}^{-1/2} = 0, \quad (1)$$

$$I_{00} = \frac{0.5\Delta H_{X_2} + \Delta H_{PbX} - \Delta H_{X,v}}{k} \left[\ln \frac{K_{Pb,v}^0 K_{PbX}^0 (K_i^0)^{1/2}}{2K_{X,v}^0 P_{X_2}^{1/2}} - \frac{\Delta H_{PbX}}{kT_B} \right]^{-1}, \quad (2)$$

З приведених результатів ((1), (1) та рисі) можна зроюити висновок, що підвищення температури осадження T_n приводить до зростання концентрації вакансій свинцю $[V_{Pb}^{2-}]$ і зменшення концентрації міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^+]$. Збільшення парціального тиску пари халькогену веде до утворення V_{Nb} , а підвищення температури випаровування T_B - до $Pb^{\wedge}$.

Екпериментальні результати для плівок SnTe пояснюються моделлю двозарядних вакансій олова V_s^{2-} . При цьому підвищення температури осадження приводить до зменшення концентрації вакансій олова, а збільшення тиску парів телуру P_{Te} - до їх зростання.

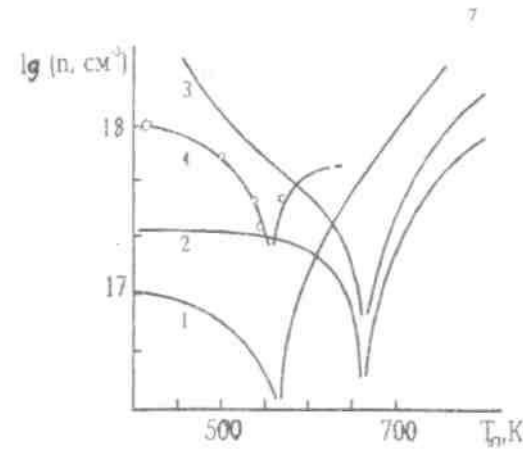
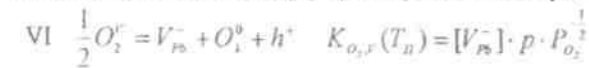


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв заряду тонких плівок PbSe від температури осадження T_n для різних зарядових станів атомних дефектів: 1- $Pb^{\wedge}$ - Uu , 2- Pb_i^+ - $V&$ (2), 3- Pb_i^+ - V_{Nb} , (4)-експеримент. Метод гарячої стінки: температура випаровування $T_B = 820K$; парціальний тиск пари селену $P^{\wedge} = 10^{-10}$ Па, підкладки (III)BaPг.

Досліджено явище виділення фаз компонентів (метал, халькоген) при осадженні плівок халькогенідів свинцю. Показано, що в якості термодинамічного параметру, який визначає ступінь виділення фаз є величина парціального пересичення.

Моделі дефектів у плівках халькогенідів свинцю при окисненні та легуванні

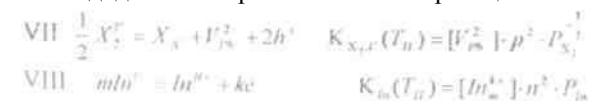
Дефектоутворення з участю кисню можна врахувати, додавши до системи кристалохімічних рівнянь (I-V) реакцію утворення вакансій свинцю при



менш імовірний Врахування участі кисню у процесах дефектоутворення добре пояснює експериментальні дані.

Особливий інтерес для мікроелектроніки може мати поєднання відомих переваг гонкоплівкової технології гарячої стінки із можливостями легування матеріалу безпосередньо у процесі росту. Тут відкриваються перспективи незалежного контролю градієнта концентрації домішок і глибини залягання р-п-переходу. Домішка In - ефективний донор. Тому за умов вирощування плівок р-типу підвищення парціального тиску індію в зоні осадження приводить до зменшення концентрації основних носіїв, зміни типу провідності з р- на п-тип і дальшого зростання концентрації електронів.

Процес вирощування легованих плівок у порівнянні з (I—V) описується системою додаткових кристалохімічних реакцій:



Концентрація носіїв заряду p та тиск пари індію P_i^* , що відповідає р-п-

$$kK_{ie}(T_n) \cdot p^{k+1} K_i^{k+2}(T_n) + p^3 - K_i(T_n) \cdot p - 2K_{x,x}(T_n) \cdot P_{x_i}^1 = 0, \quad (3)$$

$$\lg P_{x_i}^* = \lg \left[2k^{-1} \cdot T_{x,x}(T_n) K_i^{k+1}(T_n) K_{ie}^1(T_n) \right] + (2m)^{-1} \cdot \lg P_{x_i} \quad (4)$$

переходу визначаються із співвідношень (3) і (4) відповідно:

Найкраще співпадання експериментальних і розрахункових концентрацій носіїв заряду спостерігається у випадку утворення комплексу In^* ($k=1$, $m=1$), тобто In^+ . Для прийнятої нами моделі $PbTe:In$ підвищення P_i , при постійному тиску пари телуру, веде до росту концентрації зарядженої домішки $[In^+]$. Останнє пов'язано із компенсацією легуючої дії індію власними дефектами - явище самокомпенсації.

Механізм ізотермічного вакуумного відпалу дефектів у тонких плівках

Ізотермічний відпал у вакуумі є одним із простих і ефективних технологічних способів створення р-п-переходів у тонкоплівковому матеріалі. Нами запропонована модель і одержано вираз для просторово-часового розподілу концентрації носіїв заряду у тонких плівках халькогенідів свинцю під час їх ізотермічного вакуумного відпалу. Вважали, що у зразках р-типу концентрація вакансій халькогену $[V_x]$ і неосновних носіїв (електронів) на межі з вакуумом більша ніж у об'ємі і вирішальну роль у формуванні профілю концентрації носіїв заряду відіграє дифузія вакансій халькогену. За умов реалізації лінійного генераційно-рекомбінаційного механізму процес відпалу

$$\frac{\partial [V_x]}{\partial t} = \lambda + D \frac{\partial^2 [V_x]}{\partial x^2} - a[V_x]$$

Тут λ - швидкість теплового утворення вакансій халькогену, D - коефіцієнт дифузії вакансій халькогену як менш рухомої компоненти в разі амбіполярної дифузії (порівняно з електронами), a - коефіцієнт лінійної рекомбінації. Точне розв'язання диференціального рівняння (5) з врахуванням крайових умов дає розв'язок, який у прийнятому наближенні добре пояснює експериментальні результати (рис.2).

Розглянута модель формування двошарової р-п-структури підтверджується фазовою Р-Т-х-діаграмою систем свинець-халькоген. Так, в разі наближення парціального тиску халькогена до нуля (що спостерігається під час відпалу у вакуумі) відбувається збіднення поверхневого шару плівки халькогеном, вакансії якого є електрично активними і генерують вільні електрони. Внаслідок утворення градієнта концентрації, вакансії халькогена та електрони дифундують в об'єм плівки, що і приводить до поширення п-області від вільної поверхні плівки до підкладки із збільшенням часу відпалу.

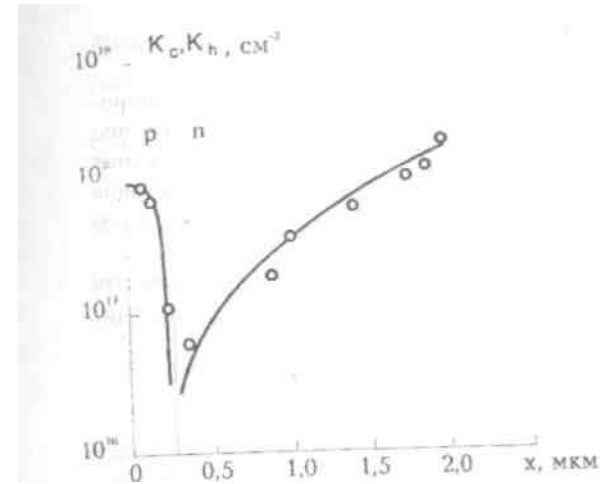


Рис. 2 Профіль розподілу концентрації носіїв струму $K_c = i - p i K_h = p$ -пза товщиною x іпідатсійної плівки PbS р-типу, відпаленої у вакуумі протягом $t = 1,5$ год при температурі $T = 643$ К ($x = 0$ відповідає межі підкладки - плівка, $\circ$ експеримент, - - розрахунок).

Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів

Радіаційна обробка напівпровідників є важливим технологічним фактором модифікації їх властивостей.

Нами для пояснення дозових залежностей концентрації носіїв заряду у плівках А В запропоновано генераційно-рекомбінаційний механізм утворення радіаційних дефектів. Проаналізовано вплив їх зарядових станів на дозові залежності концентрації носіїв струму. Показано, що експериментальні результати узгоджуються з розрахунковими в разі утворення пар Френкеля:

$[PbP] - [V_j], [X^0] - [V^{*+}]$ для халькогенідів свинцю PbX ; $[Snf] - [V_j]$,

Процеси генерації та рекомбінації френкелівських пар, зміну у часі концентрації дефектів для некомпенсованого зразка р - PbX з початковою концентрацією дірок p_0 , ($[V^+]/p_0 = p_0/2$, $[PbPo] = 0$, $[V^{*+}]_0 = 0$, $[X^0]_0 = 0$) можна описати диференціальними рівняннями:

$$\frac{d[V_{x_i}^+]}{dt} = G\phi - \mu D_{x_i} [V_{x_i}^{*+}] [Pb_i^+], \quad \text{для концентрації вакансій і міжвузлових атомів халькогену.}$$

$$[Pb_i^+] = [V_{x_i}^+] - [V_{x_i}^{*+}]_0$$

Тут G - коефіцієнт генерації власних дефектів, ϕ - густина потоку а частинок, μ - коефіцієнт рекомбінації, D_{x_i} і D_x - коефіцієнти дифузії свинцю, халькогену в дпов.дно.

$$\frac{d[V_{x_i}^{*+}]}{dt} = G - \mu D_x [V_{x_i}^{*+}] [X_i^0]$$

$$[X_i^0] = [V_{x_i}^{*+}] - [V_{x_i}^{*+}]_0$$

Розв'язками диференціальних рівнянь (6), (7) є вирази, що визначають залежності концентрації дефектів від часу.

Аналіз дозових залежностей концентрації носіїв заряду в радіаційно-опромінених альфа-частинками плівках PbSe і PbTe п- і р-типу свідчить про добре узгодження результатів експерименту і розрахунків у випадку утворення пар Френкеля з двозарядовими вакансіями свинцю. Результати моделювання радіаційного дефектоутворення однозарядних вакансій свинцю містять суттєві кількісні відмінності теоретичних розрахунків з експериментом.

На відміну від халькогенідів свинцю для SnTe експериментальні результати добре узгоджуються з розрахунковими для моделі утворення двозарядних вакансій олова і телуру акцепторного типу $[Sn^+ - [V_n^+], [Te_t] - [V_r^-]]$,

Основні результати роботи та висновки

Вивчені на основі експерименту та кристалохімічного аналізу залежності концентрації вільних носіїв заряду і струму у тонких плівках монохалькогенідів свинцю і телуриду олова від технологічних факторів вирощування, легування, окислення, радіаційної дії та термічних відпалів характеризують діапазон зміни гальваноманітних властивостей, умови формування р-п-переходу, а також дають можливість прогнозувати умови формування плівок із низькою концентрацією вільних носіїв заряду, придатних для створення активних елементів оптоелектронних перетворювачів. При цьому і

1. Встановлено, що для плівок селеніду і телуриду свинцю підвищення температури осадження 420 К < Tп < 620 К як і парціального тиску халькогену 10^8 Па < P_x < 1 Па (у методі гарячої стінки) приводять до зменшення концентрації електронів, інверсії типу провідності з п- на р-тип і подальшому росту концентрації дірок. Під впливом радіаційного опромінення від джерела альфа-частинок з енергією -5.5 MeV дозами до 10^{13} см² для плівок з початковим р-типом провідності має місце зменшення концентрації дірок, конверсія типу провідності з р- на п-тип і ріст концентрації електронів. У плівках з початковим п-типом провідності концентрація електронів зростає. Вакуумний відпал тонких плівок р-типу провідності веде до конверсії типу провідності у приповерхневій області і утворення двошарової р-п-структури, параметри якої визначаються температурою і часом відпалу.

Тонкі плівки телуриду олова при всіх значеннях технологічних факторів у методі гарячих стінок мають тільки діркову провідність. Підвищення Ti приводить до зменшення, а підвищення T_v до росту концентрації дірок. Збільшення потоку опромінення альфа-частинками плівок р-SnTe веде до зростання концентрації дірок.

2. Моделювання впливу нестехіометричних атомних дефектів — вакансії, міжвузлові атоми -, а також пар Френкеля на зміну концентрації носіїв заряду та зміщень міжплощинних відстаней у ГЦК- кристалах стверджує вакансійний механізм утворення дефектів у плівках сполук A^{IV}B^{VI} при їх вирощуванні з

парової фази, термічному відпалі у вакуумі та утворенні пар Френкеля при радіаційній обробці.

3. Кристалохімічним аналізом процесів випаровування та осадження сполук A^{IV}B^{VI} з парової фази у методі гарячої стінки встановлено, що переважаючими дефектами є двозарядні вакансії свинцю (Vp⁺) і однозарядні міжвузлові атоми свинцю (Pb*) (у випадку PbX де X — S, Se, Te). Підвищення температури осадження Ti приводить до зростання [V_p⁺] і зменшення [Pb*]; збільшення P_x ініціює утворення V_p, а підвищення температури випаровування T_v — [Pb*].

Для плівок телуриду олова має місце утворення двозарядних вакансій олова акцепторного типу Vg⁻. Підвищення T_c веде до "заліковування" вакансій олова, а T_{сп} і T_v — до зростання [V_s⁻].

4. На основі запропонованого кристалохімічного аналізу процесів легування тонких плівок халькогенідів свинцю PbX встановлено, що кисень, займаючи вакансії халькогену в аніонній підгратці, обумовлює утворення негативно заряджених вакансій свинцю і вільних позитивних зарядів а індій виступає як ір_p при двократно іонізованих вакансіях свинцю Vp⁺. Отримані значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій (K₀ = 7.66·10⁻⁴ см²Па⁻¹, DН₀ = -0.684 eV — для кисню; K_h = (5±6)·10⁴² см²Па⁻² при 700 К — для індію) дають добре співпадання для експериментальних і розрахункових функціональних залежностей концентрацій електронів в області термодинамічного п-р-переходу.

5. Розподіл за товщиною концентраті носіїв струму і утворення р-п-структури в ізотермічно-відпалених у вакуумі тонких плівках PbX р-типу можна пояснити генераційно-рекомбінаційним механізмом та амбіполярною дифузією вакансій сірки і неосновних носіїв.

6. На основі кінетичних рівнянь зміни концентрації дефектів одержано аналітичний вираз для концентрації носіїв заряду в плівках A^{IV}B^{VI} від потоку альфа-опромінення. Показано, що приймаючи зарядовий стан френкелівських

$$p_{\text{J}} - \frac{p_{\text{O}}}{V_{\text{b}}} \text{ пар } P^{\wedge} X \text{ і } T^{\wedge} \text{ для халькогену } D^{\wedge} B \text{ свинцю і } |V|_{\text{n}} \text{ I-Snf,}$$

!V_r-, - для телуриду олова можна пояснити переважаючу донорну дію

альфа-опромінення у PbX і акцепторну у SnTe.

Моделлю взаємної рекомбінації френкелівських пар в бінарній сполуці пояснено залежності концентрації носіїв заряду радіаційно опромінених альфа-частинками тонких плівок A^{IV}B^{VI} від температури ізохронного відпалу. Визначено енергії активації процесу і порядок реакції.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах.

1. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Перкатюк І.Й., Ліщинський І.М., Матеїк Г.Д., Купчак В.М. Моделювання атомних дефектів у ГЦК кристалах A^IVB^VI // Укр. фіз. журн.-1995.-Т. 40-№9.-С951-953.
2. Фреїк Д.М., Возняк О.М., Салій Я.П., Матеїк Г.Д., Лоп'янко М.А., Ліщинський І.М. Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів у шарах PbSe // Укр. Фіз.журн.-1995. Т.40,-Х»8,- С 746-749.
3. Френк Д.М., Прокопів В.В., Запухляк Р.Н., Матеїк Г.Д., Мельник В.М. Собственные дефекты в тонких слоях SnTe, выращенных из паровой фазы.//Неорганические материалы. 1998.-Т.38.-№1.- С. 103-105.
4. Фреик Д.М., Салий Я.П., Матеик Г.Д., Перкатюк И.И., Лишинский И.М., Купчак В.П. Моделирование и идентификация атомных дефектов в слоях A^IVB^VI при α -облучении // Кристаллография- 1995. - Т.40-№5.-С. 913-915.
5. Фреик Д.М., Прокопів В.В., Салій Я.П., Матеїк Г.Д. Лишинский И.М., Добровольская А.М. Зарядовое состояние собственных атомных дефектов и термодинамический р-п-переход в пленках селенида свинца // Неорганические материалы,-1996.- Т. 32- №5.- С. 546-550.
6. Фреїк Д.М., Рувінський Б.М., Рувінський М.А., Матеїк Г.Д. Профіль концентрації носіїв струму у тонких плівках PbS при ізотермічному підпалі. // Укр. фіз. журн., - 1998. - Т. 43. - №1. - С. 77-80.
7. Salij Y.P., Lishynsky I.M., Galushchak M.O., Mateik G.D. Formation and self-compensation Defects in the process of Doping of PbTe Thin Films by in during their Growth from vapour Phase // Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення УФТ та Прикарпатського ун-ту- 1998-№6.-С. 80-86.
8. Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Салій Я.П., Ліщинський І.М.,Матеїк Г.Д., Белей М.І., Шепетюк В.А. Власні радіаційні дефекти та електричні властивості плівок $AlV BVI$ // Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення УФТ та Прикарпатського університету.-1994.-№2.-С. 35-43.
9. Лоп'янко М.А., Перкатюк І.Й., Матеїк Г.Д., Кирста С.Д., Козич О. В. Математичне планування при вирощуванні тонких плівок $PbTe$ з парової фази // Фізика і хімія твердих тіл. Вісник крайового відділення УФГ та Прикарпатського університету- 1995- №3,- С. 77—86.
10. Фреїк Д.М., Салій Я.Н., Кирста С.Д., Мельник В.М., Матеїк Г.Д. Вплив власних атомних дефектів на параметр ґратки ГЦК - кристалів AB // Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук.-1995. Вип. 1.-С.79-84.
11. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Матеїк Г.Д., Запухляк Р.І. Вплив технологічних факторів на процеси формування дефектної структури в тонких

шарах телуриду олова // Вісник Прикарпатського університету. Секція прирнчно-математичних наук.- 1996.- Вип.2.-С.79-90.

12. Фреїк Д.М., Возняк О.М., Салій Я.П., Прокопів В.В., Матеїк Г.Д. Стехіометричні дефекти у плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні та радіаційній обробці // В кн.: Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов. Тези доп. 8 науково-техн. конференції- Ужгород-1994.- С.92.

13. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Возняк О.М., Матеїк Г.Д., Белей М.І., Межніювська Л.І. Фізико-хімічний механізм утворення власних дефектів у тонких шарах сполук A^IVB^VI при вирощуванні з парової фази // В кн.: Физика и химия электронных систем и устройств. Тези доп. науково-техн. конференції.- Суми- 1995.-С.53.

14. Salij Y.P., Vozniak O.M., Mateik G.D., Zapuhliak R.I., Fedorak R.M., Titova L.V. The Egnilibrium concentration of point defects in epitoxial PbSnTe Grown from vapour Phase // In Buk.: International workshop on advanced Technologies of Multicomponents Solid Films and Structures an their Applicationin photonics,- Uzhgorod,-1996,- С.47.

15. Матеїк Г.Д. Вид і зарядовий стан власних атомних дефектів у тонких плівках халькогенідів свинцю при вирощуванні з парової фази і радіаційній обробці // В кн.: Physics and Tecnology of Thin Films. VI International conference.- Ivano-Frankivsk.- 1997.- Р.50.

16. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Ліщинський І.М., Матеїк Г.Д., Семнґеї А.Л. Зарядовий стан і розмірність легуючого кластеру домішки індію в телуриді свинцю // В кн.: Physics and Tecnology of Thin Films. VI International conference.- Ivano-Frankivsk.-1997.- Р.82.

17. Галушак М.О., Матеїк Г.Д. Моделювання та ідентифікація власних атомних дефектів у телуриді олова // В кн.: Праці науково-технічних конференцій професорсько-викладацького складу Івано-Франківського державного технічного університету нафти і газу. Тез. доп. - Івано-Франківськ. - 1996.-С.18.

Анотації

Матеїк Г.Д. Атомні дефекти у тонких плівках A^IVB^VI . - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня $\blacksquare \langle ? * \blacksquare \rangle \pounds$ математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників та діелектриків. - Волинський державний університет. Луцьк. ПЛ*.

Проведено експериментальні і теоретичні дослідження впливу технологічних факторів впрошування у метод, гарячих стінок, ОТМ», окислення, термічного відпалу та радіаційного опромінення па процеси дефекттоорення в тонких плівках халькогеніду свинцю , Т«ЧФВДММ0«». Показано, що переважаючими дефектами у пл.вках халькогешдів свинцю с однозарядні міжвузлові атоми свинцю Pbf, і двозарядні вакансії свинцю V_{Pb} В

плівках SnTe переважають вакансії олова акцепторного типу V_{Jn} . Легування індієм обумовлюють дефекти $Ip^\wedge$, при двократно іонізованих вакансіях свинцю V_{Pb} . Дозові залежності концентрації носіїв заряду при опроміненні альфа-частинками пояснено-генераційно-рекомбінаційним механізмом утворення пар Френкеля: $[V, \wedge, J-(Pb^*)]$, $[V_{X\sim}]-[X'']$ у випадку халькогенідів свинцю: $[So, *]-!^v s, \wedge$ $! \bullet P^e, j- [V_{r\sim}]$ - для SnTe. Термічний відпал тонких плівок у вакуумі р-піму і утворення р-п-переходу пояснено генераційно-рекомбінаційним механізмом та амбіполярною дифузією вакансій халькогену і електронів.

Ключові слова: тонкі плівки, халькогеніди свинцю, телурид олова, дефекти, вирощування, легування, окислення, радіаційне опромінення, термічний відпал, генераційно-рекомбінаційний механізм.

Матеик Г'Д. Атомные дефекты в тонких пленках А В . - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. - Вольшский государственный университет. Луцк. 1998.

Проведені експериментальні і теоретичні дослідження впливу технологічних факторів вирощування в методі гарячих стенок, легирования, окислення, термического отжига и радиационного облучения на протекание образования дефектов в тонких пленках халькогенидов свинца и теллурида олова. Показано, что преобладающими дефектами в пленках халькогенидов свинца являются однозарядные междоузельные атомы свинца Pb^f і двухзарядные вакансии свинца $V^\wedge$. В пленках SnTe преобладают вакансии олова акцепторного типа V_{Sn} . Легирование индием обуславливает дефекты IP_{Pb} при двукратно ионизированных вакансиях свинца V_{Pb} . Дозовые зависимости концентрации носителей заряда при облучении альфа-частицами объяснены генерационно-рекомбинационным механизмом образования пар Френкеля: $[V_{Pb\sim}]-[Pb^+]$, $[V_{X\sim}J-[Xf]$ а нео-аа халькогенидов свинца, $fSn^+]-f^v s \ll] > [Te'']-[V^\wedge]$ - для SnTe Термический отжиг тонких пленок в вакууме р-шпа и образование р-п-перехода объяснены генерационно-рекомбинационным механизмом и амбиполярной диффузией вакансии халькогена и электронов.

Ключевые слова: тонкие пленки, халькогениды свинца, телурид олова, дефекты, выращивание, легирование, окисление, радиационное облучение, термический отжиг, генерационно-рекомбинационный механизм.

Mateik G.D. Atomic defects in thin films of A B ' compounds. - Manuscript.

Theses for candidate of physical and mathematical sciences on speciality 01.04.10 - physics of semiconductors and dielectrics. - Volynsky State University. Lutsk. 1998.

There have been carried out the experimental and theoretical studies of the influence of the technological growth conditions in hot wall method, doping, oxidation, thermal roasting, and radiation upon the processes of the defects formation in thin films of the lead chalcogenide and tin telluride. It has been showed that the single-charged interstitial lead atoms Pb^* , and double-charged vacancies of lead $V_j^\wedge$ are the predominant in thin films of lead chalcogenide. The acceptor type vacancies of tin $V_{?}''$ predominate in thin films of SnTe. Doping by indium causes the defects $In,^\wedge$ in presence of double-ionized lead vacancies $V_{,,b}$. The dependencies of the charge carriers concentration after the treatment by alpha-particles upon the dose is explained by the generation and recombination mechanism of the Frenkel pairs formation: $[^*и, r [Pb^\wedge], [VJ'']-[X-']$ for the lead chalcogenide, and $[Sn^\wedge H^v s^* J. l^{Te}; i^H^V TcJ \sim$ for SnTe. Thermal vacuum roasting of the p-type thin films and the formation of the p-n junction is explained by the generation and recombination mechanism, and by the ambipolar diffusion of the electrons and chalcogenide vacancies.

Key words: thin films, lead chalcogenides, tin telluride, defects, growth, doping, oxidation, radiation treatment, thermal roasting, generation and recombination mechanism.