

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМ. ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису

ПРОКОПІВ Володимир Васильович

**ПРОЦЕСИ ВИРОЩУВАННЯ З ПАРОВОЇ ФАЗИ ТОНКИХ  
ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ І ОЛОВА ТА ВПЛИВ  
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ**

01.04.07- фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

ЧЕРНІВЦІ - 1996

548  
539

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00743881 (V)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла  
Прикарпатського університету ім. В.Стефаника

Науковий керівник: заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор хімічних наук, професор  
ФРЕЙК ДМИТРО МИХАЙЛОВИЧ

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,  
професор ФОДЧУК ІГОР МИХАЙЛОВИЧ

лауреат Державної премії України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор ДОВГОШЕЙ МИКОЛА ІВАНОВИЧ

Провідна організація: Інститут фізики НАН України

Захист відбудеться "20" грудня 1996 р. о 15<sup>00</sup> год.  
на засіданні спеціалізованої вченої Ради Д 07.01.06 при  
Чернівецькому університеті ім. Ю.Федьковича  
274012 м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2  
Чернівецький університет, вченому секретарю.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці  
Чернівецького державного університету (м.Чернівці,  
вул. Л.Українки, 23).

Автореферат розісланий "18" листопада 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Курганецький М.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність і ступінь дослідженості тематики дисертації. Вузкощілинні напівпровідникові сполуки  $A^{IV}B^{VI}$ , маючи ряд особливих фізико-хімічних властивостей, посідають одне із чільних місць при створенні джерел і приймачів інфрачервоної (ІЧ) області оптичного спектру. Так, для них характерна сильна непараболічність і анізотропність енергетичного спектру носіїв заряду, багатодолинність, нетрадиційна температурна залежність ширини забороненої зони, висока діелектрична проникність. Крім того, для твердих розчинів є можливість неперервної зміни ширини забороненої зони в залежності від складу, температури, тиску, магнітного поля і, таким чином, спектральних характеристик у широкому інтервалі довжин хвиль.

Потреби оптоелектроніки вимагають розв'язання проблем спрямованого синтезу монокристалів і, особливо, епітаксійних плівок з наперед заданим комплексом властивостей. Складність вирощування епітаксійних плівок  $A^{IV}B^{VI}$  зумовлена їх хімічною, кристалохімічною і термодинамічною специфіками (нестехіометричність, ретроградний характер ліній солідуса, активна взаємодія з киснем), які визначають підвищену концентрацію носіїв заряду, тип провідності, структурну досконалість, а також їх зміну з часом.

Найбільш вдалимими вважаються парофазні методи вирощування тонких плівок сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , оскільки за їх допомогою можна досягнути найкращих результатів. Але для успішного їх впровадження необхідні розробка і обґрунтування різних варіантів методик, різносторонні і глибокі дослідження впливу механізмів сублімації та осадження на фізико-хімічні властивості тонкоплівкового матеріалу. На даний час відсутні також систематичні дані, що визначають взаємозв'язок технологічних факторів вирощування з процесами формування ансамблю власних точкових дефектів у плівках сполук  $A^{IV}B^{VI}$ .

Враховуючи всі ці аспекти, сформульована мета роботи і основні завдання дисертації.

Мета роботи. Вивчення процесів вирощування з парової фази методами молекулярно-променевої епітаксії, газодинамічного потоку та гарячої стінки тонких плівок  $A^{IV}B^{VI}$ , та

впливу технологічних факторів на їх фізико-хімічні властивості.

Основні завдання наукового дослідження.

1. Розробити науково обгрунтовані способи синтезу тонких плівок на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$  із механічної суміші компонентів при реалізації парофазних методів.

2. Провести теоретичний аналіз і експериментальні дослідження процесів випаровування та осадження халькогенідів свинцю і олова, а також твердих розчинів на їх основі при вирощуванні тонких плівок у відкритому вакуумі - методом молекулярно-променевої епітаксії.

3. Здійснити розрахунок основних параметрів профілю газодинамічного потоку пари для різних технологічних режимів вирощування та вивчити їх вплив на закономірності росту, субструктури і орієнтації тонких плівок халькогенідів свинцю.

4. Розробити кристалохімічні моделі процесів вирощування в паровій фазі методом гарячої стінки тонких плівок халькогенідів свинцю та телуриду олова. Проаналізувати вплив виду та зарядового стану власних атомних дефектів у тонких плівках на залежність концентрації носіїв заряду від технологічних факторів.

5. Виконати систематичні дослідження властивостей тонких плівок сполук  $A^{IV}B^{VI}$  при вирощуванні різними парофазними методами. Встановити вплив технологічних факторів на структуру і електричні властивості тонкоплівкового матеріалу.

Дисертаційне дослідження є складовою частиною комплексних державних науково-технічних програм в пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки ДКНТ України - проєкт 06.44.08/127A-93 "Розробка прогресивних технологій складних напівпровідникових плівок на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$  для пристроїв електроніки".

Наукова новизна роботи.

I. Запропонований і обгрунтований метод вирощування тонких плівок  $A^{IV}B^{VI}$  і твердих розчинів на їх основі в

парової фази, особливістю якого є те, що в одному циклі об'єднано три процеси: синтез сполук заданого складу із механічної суміші компонентів у реакторі квазізамкнутого типу; випаровування синтезованої сполуки - відкрите або перенесення пари у другий квазізамкнутий об'єм із нагрітими стінками; осадження пари на підкладки при малих значеннях пересичення. З метою одержання плівок заданого і відтворюваного складу рекомендовано на шляху парового потоку із реактору створювати зону додаткового підігріву ("тепловий затвор").

Показано, що технологія піддається автоматизації, забезпечує добру повторюваність результатів і може бути використана для розв'язання ряду важливих практичних задач тонкоплівкового напівпровідникового матеріалознавства.

2. На основі молекулярно-кінетичної теорії розраховано зміну складу тонких плівок твердих розчинів при випаровуванні монохалькогенідів олова і свинцю із двох ефузійних комірок з незалежним підігрівом та ізотермічного випарника. Одержано аналітичні вирази, які визначають склад пари, наважки і середній склад конденсату від долі випаровуваної речовини з наважки.

3. Розраховано основні параметри (пересичення -  $\nu$ , коефіцієнт конденсації -  $\alpha$ , результуюча швидкість конденсації -  $\omega$ ), а також нормовані значення густини, тиску, витрат та швидкості потоку) газодинамічного потоку пари телуриду свинцю і визначені їх залежності від технологічних факторів (температури випаровування  $T_v$ , градієнту температури вздовж стінок  $dt/dx$ ) та розмірів камери. Вивчено вплив параметрів пари на закономірності росту, субструктуру і орієнтації тонких плівок на сколах (OOOI) слюди мусковіт. Встановлені оптимальні технологічні умови росту монокристалічних плівок.

4. Виявлено і досліджено явище виділення фаз компонентів (метал, халькоген) при осадженні тонких плівок халькогенідів свинцю і твердих розчинів на їх основі за умов квазізамкнутого об'єму. Показано, що в якості термодинамічного параметра, який визначає ступінь виділення фаз, є величина парціального пересичення. Вивчені залежності процесу виділення фаз компонентів від умов випаровування (температура випаровування  $T_v$ , температура конденсації  $T_c$ ) і

складу наважок. Оцінено критичні температури  $T_n$ , вище яких парціальне пересичення близьке до нуля і процес виділення фаз термодинамічно неможливий.

5. Зроблено кристалохімічний аналіз процесів випаровування і конденсації телуридів свинцю і олова та селеніду свинцю при термодинамічно рівноважних умовах у методі гарячої стінки. Одержано аналітичні вирази, що визначають залежність концентрації носіїв заряду та температури термодинамічного n-p-переходу від парціального тиску пари халькогену  $P_{на_2}$ , температур випаровування  $T_n$ , осадження  $T_n$ . На основі порівняння теоретичних розрахунків і експерименту зроблено висновок про переважаючий вид дефектів та їх зарядовий стан.

6. Показано, що при випаровуванні плівок селеніду свинцю з парової фази методом гарячої стінки підвищення  $T_n$ , як і збільшення  $P_{на_2}$  приводять до зростання концентрації вакансія свинцю  $V_{Pb}^{2-}$  і зменшення концентрації міжвузлових атомів свинцю  $Pb_i^+$ . Це ініціює зменшення концентрації електронів у матеріалі n-типу, інверсію типу провідності і подальший ріст концентрація дірок. Максимальну рухливість носіїв заряду мають епітаксіальні плівки, вирощені за умов, що відповідають термодинамічному n-p-переходу.

7. Підвищення парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  при вирощуванні плівок  $PbTe$  методом гарячої стінки приводить до зростання рівноважної концентрації вакансія свинцю в  $PbTe$ , що і обумовлює зменшення концентрації електронів. До аналогічних змін веде і зростання температури осадження  $T_n$ . Підвищення температури випаровування  $T_n$  приводить до збільшення концентрації міжвузлового свинцю і змусує термодинамічний n-p-перехід в область більш високих значень  $P_{Te_2}$ . Переважаючими дефектами при вирощуванні плівок  $PbTe$  з парової фази є однозарядні міжвузлові атоми свинцю  $Pb_i^+$  і двозарядні вакансії свинцю  $V_{Pb}^{2-}$ .

8. Тонкі плівки телуриду олова при всіх використовуваних технологічних факторах ( $400 K \leq T_n \leq 800 K$ ,  $750 K \leq T_n \leq 1000 K$ ,  $800 K \leq T_n \leq 1100 K$ ) у методі гарячої стінки мають діркову провідність. Показано, що

експериментальні результати можна пояснити утворенням двозарядних вакансій олова акцепторного типу  $V_{Sn}^{2-}$ . Підвищення температури осадження сприяє процесу заліковування вакансій олова і деякому зменшенню концентрація дірок. Підвищення температури випаровування і парціального тиску пари телуру приводять до зростання концентрації дірок за рахунок додаткового утворення вакансій металу.

Результати опромінення тонких плівок  $SnTe$   $\alpha$ -частинками добре узгоджуються з розрахунками генераційно-рекомбінаційного механізму утворення двозарядних вакансій олова і телуру акцепторного типу  $Sn_{L}^{0}-V_{Sn}^{2-}$ ,  $Te_{L}^{c}-V_{Te}^{2-}$ .

#### Практична цінність дослідження.

1. Розроблено технологічне обладнання і оптимізовані технологічні процеси вирощування тонких плівок сполук групи  $A^{IV}B^{VI}$  з парової фази методами молекулярно-променевої епітаксії, газодинамічного потоку та гарячої стінки з високими структурними (величина монокристалічних блоків  $\approx 1$  см, мозаїчність - 0.9-1.5') і електричними (концентрація  $\approx 8 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  і рухливість  $\approx 4.2 \cdot 10^4$  см $^2$ V $^{-1}$ c $^{-1}$  носіїв заряду при 77 K) параметрами n- і p-типу провідності.

2. Одержані у роботі фундаментальні кристалохімічні характеристики і закономірності утворення власних атомних дефектів у епітаксійних плівках халькогенідів свинцю і олова дають можливість прогнозувати умови вирощування тонкоплівкового матеріалу із низькою концентрацією вільних носіїв заряду, а також напрямлено формувати p-p-переходи при створенні активних елементів інфрачервоного діапазону оптичного спектру.

3. Результати теоретичних і експериментальних досліджень з питань технології вирощування тонких плівок сполук групи  $A^{IV}B^{VI}$  парофазними методами використані в монографії "Фізика и технология полупроводниковых пленок". Львов. Вища школа. 1988. 156 с., а також у лекційних курсах для студентів і аспірантів фізичних спеціальностей Прикарпатського університету імені В. Стефаника.

#### На захист виноситься:

1. Розроблені способи синтезу тонких плівок  $A^{IV}B^{VI}$  з

механічної суміші компонентів при реалізації парофазних методів та результати теоретичних і експериментальних досліджень зміни складу тонких плівок твердих розчинів сполук  $A^{IV}B^{VI}$  при випаровуванні із ефузійних комірок з незалежним підігрівом та ізотермічного випарника.

2. Розрахунок параметрів профілю газодинамічного потоку пари та їх вплив на закономірності росту тонких плівок халькогенідів свинцю і олова та пояснення процесів виділення фаз чистих компонентів.

3. Кристалохімічну модель процесів вирощування з парової фази методом гарячої стінки тонких плівок телуридів свинцю і олова, селеніду свинцю.

4. Уточнення виду і зарядового стану дефектів в епітаксialних плівках  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $SrTe$  при вирощуванні з парової фази та залежність їх концентрації від технологічних факторів.

#### Конкретний особистий внесок дисертанта в одержанні нових результатів.

Дисертант розробив теоретичні основи, а також важливі елементи обладнання для реалізації парофазних методів вирощування тонких плівок  $A^{IV}B^{VI}$  із механічної суміші компонентів. Розрахував зміну складу плівок твердих розчинів при випаровуванні з двох комірок. Провів теоретичне і експериментальне дослідження зміни складу плівок в процесі випаровування наванки з ізотермічного випарника. На основі складених дисертантом програм виконано розрахунок параметрів пари газодинамічного потоку. Як автор кристалохімічної моделі процесів вирощування тонких плівок з парової фази, брав участь при постановці завдань дисертаційного дослідження, виконанні експерименту, обговоренні результатів та написанні статей.

Характеристика методології, методи дослідження предмету і об'єкта. Вирощування плівок телуридів свинцю і олова, селеніду свинцю та твердих розчинів на їх основі на монокристалічних підкладках (сколах  $(III) BaF_2$ ,  $(OOO)$  слюди-мусковіт) проводилося парофазними методами: молекулярно-променевою епітаксією, газоподібний потік, гаряча

стінка. При синтезі плівок із механічної суміші компонентів (Pb, Sn, Te, Se) використовувалася сировина класу чистоти В3, В4. Фазові і структурні дослідження виконували методами рентгенографії (двокристальна спектрометрія і топографія), електронно-зондового аналізу, електронної мікроскопії та електронного ОМЕ-аналізу. Електричні параметри плівок визначалися компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях. Моделювання фізико-хімічних процесів при вирощуванні плівок з парової фази, статистичну обробку результатів експерименту здійснювали з використанням комп'ютерної техніки.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідалися на: II-V Національних конференціях з фізики і технології тонких плівок складних напівпровідників (Ужгород, 1975-1992), I-X Національних семінарах з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1975-1993), i-V Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1981-1995), VII конференції з процесів росту і синтезу напівпровідникових кристалів і плівок (Новосибірськ, 1986), VII симпозиумі з напівпровідників з вузькою забороненою зоною. (Львів, 1986) II Міжнародній науково-технічній конференції "Матеріалознавство халькогенідних і кислородосодержащих полупроводников" (Чернівці, 1986), XXVII Міжнародному семінарі "Моделирование на ЭВМ структурных дефектов в кристаллах" (Ленінград, 1988), III Міжнародній конференції "Матеріалознавство халькогенідних полупроводников" (Чернівці, 1991), Уральській конференції (Свердловськ, 1986), семінарі з фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних напівпровідникових систем (Новочеркаськ, 1990), VIII науково-технічній конференції "Хімія, фізика і технологія халькогенідів" (Ужгород, 1994), I Міжнародній конференції "Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors" (Чернівці, 1994), науково-технічній конференції "Техніка і фізика електронних систем и устройств", (Суми, 1995). Міжнародній науковій конференції присвяченій 150-річчю від дня народження І. Пулюя (Львів, 1995), International Conference on Crystal Growth XI (Holland, Amsterdam, 1995).

Публікації. Результати дисертаційної роботи відображені в 46 друкованих статтях і тезах та матеріалах конференцій, основні з яких зазначені у кінці автореферату. Значна частина дисертаційних досліджень ввійшла до монографії "Физика и технология полупроводниковых пленок" // Львів: Вища школа, 1988 - 152 с.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, де подані актуальність, мета, обґрунтування та постановка задач, наукова і практична цінність, положення, що захищаються, апробація, п'яти розділів, основних результатів і висновків, списку літератури.

Загальний об'єм роботи 190 сторінок, включаючи 37 рисунків, 22 таблиці.

Список літератури складається з 139 найменувань.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, відзначені мета та ті положення, що виносяться на захист, відмічені наукова новизна і практична цінність проведених досліджень. Коротко подано структуру дисертації і відомості про апробацію роботи.

У першому розділі міститься огляд літературних даних з фізико-хімічних, електричних властивостей халькогенідів свинцю, олова і твердих розчинів на їх основі.

Проведений аналіз багаточисельних робіт з дослідження кристалів халькогенідів свинцю і олова дає можливість сформулювати основні завдання дисертаційного дослідження.

У другому розділі описана технологія вирощування епітаксіальних плівок сполук  $A^{IV}B^{VI}$  і твердих розчинів на їх основі з парової фази відкритим випаровуванням у вакуумі, які об'єднують у одному циклі три процеси: синтез сполуки заданого складу із механічної суміші компонентів у реакторі квазізамкнутого типу; відкрите випаровування синтезованої сполуки; осадження пари на підкладки. Для здійснення запропонованої технології розроблені і виготовлені нові конструкції вакуумних комірок і камер, вакуумних мікропічок та нагрівачів. Показано, що технологія піддається

автоматизації, забезпечує добру повторюваність результатів і може бути використана для розв'язання ряду важливих практичних задач тонкоплівкового напівпровідникового матеріалознавства.

Описані закономірності зміни складу пари і плівок твердих розчинів на основі сполук групи  $A^{xv}B^{vx}$  при відкритому випаровуванні наважки у вакуумі.

Проведено теоретичний аналіз зміни складу плівок твердого розчину при випаровуванні монохалькогенідів металів із двох ефузійних комірок з незалежним підігрівом ( $T_1, T_2$ ) за рахунок флуктуація температур ( $\Delta T_1, \Delta T_2$ ) випарників. Зміна складу конденсату при цьому має вигляд

$$\Delta X_1 = \pm \frac{J_1/J_2}{(J_1/J_2 + 1)^2} \left[ \frac{\Delta H_1 \Delta T_1}{RT_1^2} + \frac{\Delta H_2 \Delta T_2}{RT_2^2} \right], \quad (1)$$

де  $J = A(2\pi MT)^{-1/2} P$  - молекулярний потік випаровуваної речовини.

Показано, що однорідність складу плівок можна значно покращити (більше як на два порядки) за умови, що флуктуації температури відбуваються у фазі, тобто, використовуючи ізотермічний випарник. Це неважко здійснити практично, виготовляючи дві комірки як одне ціле з матеріалу з доброю теплопровідністю. Зміна складу конденсату представиться у вигляді

$$\Delta X_2 = \pm \frac{J_1/J_2}{(J_1/J_2 + 1)^2} \left[ \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT^2} \right] \Delta T. \quad (2)$$

Приведені результати теоретичного і експериментального дослідження закономірностей зміни складу тонких плівок при випаровуванні наважки із ізотермічного випарника. Одержані вирази для визначення складу наважки і пари в заданий момент часу:

$$N_1^{1/3} - bN_2^{1/3} = \frac{(N_1^0)^{1/3} - b(N_2^0)^{1/3}}{\left[ 1 - \frac{m_1}{m_0} \right]^{1/3}}, \quad (3)$$

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{N_1'}{N_2'} = b \left( \frac{N_1}{1-N_1} \right)^{2/3}$$

а також середній склад плівок від долі випаровуваної речовини у наважці:

$$\left[ N_1^0 - \tilde{N}_1 \frac{m'}{m_0} \right]^{1/3} - b \left[ N_2^0 - \tilde{N}_2 \frac{m'}{m_0} \right]^{1/3} = (N_1^0)^{1/3} - b(N_2^0)^{1/3} \quad (4)$$

Встановлено, що при випаровуванні наважки ефект зміни складу конденсату визначається термодинамічними властивостями компонентів твердого розчину і співвідношенням розмірів їх частинок у випарнику.

Проведено систематичні дослідження структури та електричних властивостей тонких плівок одержаних випаровуванням у відкритому вакуумі. Зокрема вивчено залежність концентрації і рухливості носіїв заряду від умов вирощування та хімічного складу (для твердих розчинів). Встановлені значення складів твердих розчинів  $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{PbSe})_x$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  та температур осадження, при яких формується плівковий матеріал з різним типом провідності.

У третьому розділі описано розроблені технології вирощування тонких плівок із механічної суміші компонентів у подвійному квазізамкненому об'ємі, із температурно-градієнтними стінками та "під тепловим затвором". Показано, що створення різного розподілу температур вдовж реактора і на виході з нього сприяють зменшенню потоку пари і запобігають збідненню наважки на легколеткі складові на стадії синтезу сполуки.

Складена програма для машинного, на ЕОМ, розрахунку параметрів пари газодинамічного потоку і побудовані їх просторові діаграми. Встановлено загальні закономірності зміни характеристик пари газодинамічного потоку від технологічних параметрів і конструктивних особливостей випарної комірки. Визначено оптимальні хіміко-технологічні умови синтезу плівок.

Вперше вивчено вплив параметрів пари газодинамічного потоку на зародження і ріст тонких плівок монохалькогенідів свинцю і олова, а також твердих розчинів на їх основі на

підкладках, розміщених як паралельно, так і перпендикулярно до потоку пари. Встановлено, що при конденсації газодинамічного потоку пари на сльоді переважаючим способом росту плівок є механізм Фольмера-Вебера.

Дослідженою явище виділення фаз компонентів (метал, халькоген) при осадженні плівок халькогенідів свинцю.

Показано, що в якості термодинамічного параметра, який визначає ступінь виділення фаз, можна вважати величину парціального пересичення. Вивчено залежності процесу виділення фаз компонентів від умов вирощування плівок (температура випаровування, температура конденсації) і складу наважок.

Четвертий та п'ятий розділи дисертаційного дослідження присвячені детальному вивченню тонких плівок  $A^{IV}B^{VI}$ , вирощених в паровій фазі методом гарячої стінки. Для реалізації способу сконструйована камера до складу якої входять реактор для випаровування основної наважки ( $T_n$ ), нагрівач підкладок ( $T_n$ ) і стінок камери ( $T_c$ ), а також додаткове джерело для випаровування компонентів (халькоген, метал:  $T_d$  ( $P_d$ )). Технологія забезпечує вирощування тонкоплівкового матеріалу у рівноважних умовах з наперед заданою структурною досконалістю та електричними параметрами.

На основі використання методу математичного планування та оптимізації способу вирощування, одержані рівняння регресії, що визначають залежність електричних параметрів плівок від технологічних факторів.

При вирощуванні тонких плівок PbTe підвищення температури  $T_n$ , як і температури випаровування  $T_n$  та стінок камери  $T_c$ , зменшують концентрацію електронів у плівковому матеріалі. Більш суттєву роль при цьому відіграють фактори  $T_n$  і  $T_c$ .

Виявлено дію парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  в зоні конденсації на електричні властивості тонких плівок телуриду свинцю. Показано, що плівки n-типу конденсується при низьких тисках телуру ( $P_{Te_2} < 10$  Па), а р-типу - при  $P_{Te_2} > 10$  Па. Тиск, при якому проходить інверсія провідності, залежить від температури і роду підкладок.

Тонкі плівки телуриду олова при всіх використовуваних технологічних факторах ( $435 \text{ K} \leq T_n \leq 623 \text{ K}$ ,  $758 \text{ K} \leq T_n \leq 878 \text{ K}$ ,  $835 \text{ K} \leq T_c \leq 983 \text{ K}$ ) мають діркову провідність, що зв'язано із зміщенням області гомогенності SnTe на T-x-діаграмі Sn-Te в бік телуру. Підвищення температури осадження  $T_n$  приводить до деякого зменшення концентрації та рухливості дірок. Підвищення температури випаровування  $T_n$  веде до збільшення концентрації дірок і зменшення сталої ґратки. Це пояснюється тим, що у першому випадку область гомогенності SnTe зміщується до металу, а у другому - до халькогену.

Епітаксіальні плівки PbSe незалежно від складу вихідної наважки (n- або p-тип) при  $T_n = 823 \text{ K}$  і  $T_n = 423 - 523 \text{ K}$  на (III) BaF<sub>2</sub> мають електронну провідність. Подальше підвищення температури осадження  $T_n^* = 543 - 573 \text{ K}$  приводить до інверсії типу провідності (з n- на p-тип) і росту концентрації дірок ( $T_n = 583 - 623 \text{ K}$ ). Максимальну рухливість носіїв заряду мають епітаксіальні плівки, вирощені при  $T_n^*$ , яка відповідає термодинамічному n-p-переходу.

Осадження плівок селеніду свинцю при використанні компенсуючого джерела із селеном характеризується такими особливостями: із підвищенням тиску пари халькогену зменшується не тільки концентрація вільних носіїв заряду, але і зростає ступінь компенсації плівок; максимальні рухливості носіїв заряду має матеріал, осаджений при значеннях тиску парів халькогену, який відповідає області інверсії типу провідності.

Виявлено, що збільшення парціального тиску пари металу під час осадження плівок p-PbSe приводить до зменшення концентрації дірок і росту холлівської рухливості.

На основі кристалохімічного підходу виконано аналіз процесів випаровування та осадження сполук  $A^{IV}B^{VI}$  з парової фази у методі гарячої стінки (п'ятий розділ). Нами запропонована модель кристалохімічних реакцій, яка описує ці процеси. Одержані узагальнені рівняння, які встановлюють зв'язок між концентрацією носіїв заряду (n) в тонкоплівковому матеріалі, інверсійною (n-p-перехід) температурою ( $T_n^*$ ) і температурою випаровування наважки ( $T_n$ ), тиском пари складових компонентів ( $P_{T_n}$ ), температурою конденсації ( $T_n$ ).

У вибраній моделі температура випаровування  $T_n$  визначає розклад сполуки на компоненти. Температура осадження (підкладки) ( $T_n$ ) визначає рівноважну концентрацію власних атомних дефектів у тонкоплівковому матеріалі.

Через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск пари халькогену знайдено вирази для концентрації носіїв заряду. У випадку утворення однократно іонізованих дефектів виду  $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$  вираз для концентрації електронів  $n$  буде мати вигляд:

$$n^2(T_n, P_{Na_2}, T_n) = \frac{K_{Pb,v}(T_n) \cdot K_{PbNa}(T_n) \cdot P_{Na_2}^{1/2} + K_i(T_n)}{K_{Na_2,v}(T_n) \cdot P_{Na_2}^{1/2} \cdot K_i(T_n) + 1} \quad (5)$$

Для двократно іонізованої вакансії свинцю  $V_{Pb}^{2-}$  і однократно іонізованого міжвузлового атома свинцю  $Pb_i^+$  концентрація електронів визначається з кубічного рівняння

$$2K_{Na_2,v}(T_n) K_i^2(T_n) P_{Na_2}^{1/2} n^3 + n^2 - [K_{Pb,v}(T_n) K_{PbNa}(T_n) P_{Na_2}^{1/2} + K_i(T_n)] = 0 \quad (6)$$

Для двократно іонізованих вакансій свинцю  $V_{Pb}^{2-}$  і міжвузлового свинцю  $Pb_i^{2+}$  концентрацію електронів можна визначити з рівняння четвертого степеня

$$2K_{Na_2,v}(T_n) K_i^2(T_n) P_{Na_2}^{1/2} n^4 + n^3 - K_i(T_n) n + + 2K_{Pb,v}(T_n) K_{PbNa}(T_n) P_{Na_2}^{1/2} = 0 \quad (7)$$

Із рівнянь електронейтральності можна знайти вирази для температури підкладок (осадження)  $T_n^*$ , що відповідає умовам вирощування тонких плівок в області термодинамічного п-р-переходу.

Так, для однократно ( $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ ) і двократно іонізованих ( $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$ ) дефектів умови електронейтральності запишуться  $[Pb_i^+] = [V_{Pb}^{2-}]$  і  $[Pb_i^{2+}] = [V_{Pb}^{2-}]$ , а температура п-р-переходу визначається як

$$T_n^* = \frac{\Delta H_{Pb,v} - \Delta H_{Na_2,v}}{k} \left[ \ln \frac{K_{Pb,v}^0 K_{PbNa}^0}{K_{Na_2,v}^0 P_{Na_2}} - \frac{\Delta H_{PbNa}}{kT_n} \right]^{-1} \quad (8)$$

$$T_n^* = \frac{\Delta H_{Pb,v}^{\cdot} - \Delta H_{Na_2,v}^{\cdot}}{k} \left[ \ln \frac{K_{Pb,v}^{\cdot} K_{PbNa}^{\cdot}}{K_{Na_2,v}^{\cdot} P_{Na_2}} - \frac{\Delta H_{PbNa}}{kT_n} \right]^{-1} \quad (9)$$

Температура n-p-переходу при утворенні дефектів типу  $Pb_i^{-} V_{Pb}^{2-}$  буде дорівнювати

$$T_n^* = \frac{0.5\Delta H_i + \Delta H_{Pb,v}^{\cdot} - \Delta H_{Na_2,v}^{\cdot}}{k} \times \left[ \ln \frac{K_{Pb,v}^{\cdot} K_{PbNa}^{\cdot} (K_i^{\cdot})^{1/2}}{2K_{Na_2,v}^{\cdot} P_{Na_2}} - \frac{\Delta H_{PbNa}}{kT_n} \right]^{-1} \quad (10)$$

По одержаних формулах проведено термодинамічний розрахунок рівноваги власних атомних дефектів у плівках  $A^{IV}B^{VI}$ . Так, для плівок селеніду свинцю встановлено, що переважачими дефектами є двозарядні вакансії свинцю ( $V_{Pb}^{2-}$ ) і однозарядні міжвузлові атоми свинцю ( $Pb_i^{\cdot}$ ).

Для плівок селеніду і телуриду свинцю підвищення температури осадження приводить до зростання концентрації вакансій свинцю  $V_{Pb}^{2-}$  і зменшенню концентрації міжвузлових атомів свинцю  $Pb_i^{\cdot}$ . Збільшення парціального тиску пари халькогену ініціює утворення  $V_{Pb}^{2-}$ , а підвищення температури випаровування  $T_n - Pb_i^{\cdot}$ .

Найвні експериментальні результати для плівок телуриду олова можна пояснити утворенням двозарядних вакансій олова акцепторного типу  $V_{Sn}^{2-}$ . Підвищення температури осадження приводить до деякого зменшення концентрації дірок, що обумовлено заліковуванням вакансій олова. Підвищення температури випаровування і парціального тиску пари телуру приводить до зростання концентрації дірок за рахунок зміщення області гомогенності  $SnTe$  на бік телуру і утворенням вакансій у металевій підґратці.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

I. Обґрунтовані фізико-хімічні основи вирощування епітаксійних плівок сполук  $A^{IV}B^{VI}$  і твердих розчинів на їх основі з парової фази і запропонований спосіб їх реалізації

шляхом проведення в єдиному технологічному циклі синтезу матеріалу із механічної суміші вихідних компонентів у реакторі квазізамкнутого типу, перенесення пари від джерела до підкладки (метод молекулярно-променевої епітаксії, газодинамічний потік) і осадження речовини на орієнтованій підкладці при регулюванні парціального тиску пари халькогену (металу чи легуючої домішки).

Використовувані технології дають можливість вирощування епітаксialних плівок з високими структурними (величина монокристалічних блоків  $\approx 10^{-2}$  м, мозаїчність - 0.9-1.5') і електричними (концентрація  $\approx 6 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  і рухливість  $\approx 4.2 \cdot 10^4$  см $^2$ В $^{-1}$ с $^{-1}$  носіїв заряду при 77 К) параметрами n- і p-типу провідності.

2. Проведено теоретичні і експериментальні дослідження процесів випаровування і конденсації твердих розчинів у вакуумі. Підтверджено процес зміни складу на різних етапах випаровування наважок. Одержано вирази, які визначають склад пари і наважки, а також середнього складу конденсату від долі випаровуваної речовини у навазці. Виконано розрахунок зміни складу тонких плівок твердих розчинів на основі  $A^{IV}B^{VI}$  при випаровуванні монохалькогенідів олова і свинцю із двох ефузіяних комірок з незалежним нагрівом і ізотермічного випарника за рахунок флуктуація температур ефузіяних комірок. Показано, що використання ізотермічного джерела підвищує однорідність складу конденсату.

3. Вивчено процеси епітаксialного росту і реальної структури тонких плівок  $A^{IV}B^{VI}$ , вирощених методом газодинамічного потоку пари на підкладках - сколах (OOO) слюди-мусковіт, розмішених як у напрямі руху потоку пари, так і перпендикулярно до нього при варіюванні умов осадження. Показано, що переважачим механізмом росту плівок є механізм фольмера-Вебера.

4. Досліджено явище виділення фаз чистих компонентів (метал, халькоген) при осадженні тонких плівок халькогенідів свинцю і твердих розчинів на їх основі за умов квазізамкнутого об'єму. Визначено значення технологічних факторів - температури випаровування  $T_n$ , температури осадження  $T_{os}$ , а також хімічного складу наважки, при яких

парціальне пересичення близьке до нуля і процес виділення фаз термодинамічно неможливий.

5. Методами термодинаміки та кристалохімії описано процеси вирощування з парової фази при квазірівноважних умовах у методі гарячої стінки телуридів свинцю і олова та селеніду свинцю. Одержано аналітичні вирази, що визначають залежність концентрації носіїв заряду та температури термодинамічного n-p-переходу від технологічних факторів - парціального тиску пари халькогену  $P_{\text{на}}$ , температур випаровування  $T_{\text{в}}$  та осадження  $T_{\text{п}}$ .

Показано, що для плівок PbSe і PbTe підвищення температури осадження ( $T_{\text{п}} = 425-626 \text{ K}$ ), як і парціального тиску халькогену ( $P_{\text{на}}$ ) приводить до зменшення концентрації електронів, інверсії типу провідності з n-типу на p-тип і дальшого росту концентрації дірок. Тонкі плівки SnTe при всіх використовуваних технологічних факторах ( $400 \text{ K} \leq T_{\text{п}} \leq 800 \text{ K}$ ,  $750 \text{ K} \leq T_{\text{в}} \leq 1000 \text{ K}$ ,  $800 \text{ K} \leq T_{\text{с}} \leq 1100 \text{ K}$ ) мають тільки діркову провідність. Підвищення  $T_{\text{п}}$  приводить до зменшення, а підвищення  $T_{\text{в}}$  - до збільшення концентрації дірок.

6. На основі порівняння теоретичних розрахунків для залежності концентрації носіїв заряду і термодинамічного n-p-переходу від технологічних факторів із експериментом зроблено висновок про переважаючий вид та зарядовий стан дефектів у тонкоплівковому матеріалі  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$  при вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки. Так, для тонких плівок PbSe та PbTe переважають двозарядні вакансії свинцю  $V_{\text{Pb}}^{2-}$  і міжвузлові однозарядні атоми свинцю  $Pb_i^+$ . Підвищення температур осадження  $T_{\text{п}}$  і парціального тиску халькогену  $P_{\text{на}}$  приводять до зростання концентрації вакансій свинцю і зменшення концентрації міжвузлових атомів свинцю. Підвищення температури випаровування  $T_{\text{в}}$  стимулює зростання концентрації міжвузлового свинцю і змінює термодинамічний n-p-перехід в область вищих значень  $T_{\text{п}}$  і  $P_{\text{на}}$ .

Для плівок телуриду олова характерними є утворення двозарядних вакансій олова акцепторного типу  $V_{\text{Sn}}^{2-}$ .

#### ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

І. Фрейж Д.М., Прскопів В.В., Салия Я.П., Матеїк Г.Д.,

- Лищинский И.М., Дюбровольская А.М. Зарядовое состояние собственных атомных дефектов и термодинамический п-р-переход в пленках селенида свинца // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1986. - Т. 32. - № 4. - С. 1-5.
2. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Межиловская Л.И. Термодинамический п-р-переход в пленках халькогенидов свинца // Журнал физ. химии. - 1988. - Т. 42. - № II. - С. 2906-2910.
3. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Межиловская Л.И., Школьный А.К., Брык Е.Б. Квазикимический расчет равновесия собственных дефектов в пленках PbSe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1990. - Т. 28. - № I. - С.55-59.
4. Фреик Д.М., Салий Я.П., Прокопив В.В. Зарядовое состояние собственных атомных дефектов в пленках селенида свинца // Ж. техн. физики. - 1994. - Т. 64. - № I. - С. 197-200.
5. Фреик Д.М., Павлюк М.Ф., Школьный А.К., Прокопив В.В., Огородник Я.В., Лопянка М.А. Пленки системы PbTe-SnSe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1990. - Т. 28. - №2. - С. 264-269.
6. Фреик Д.М., Собкович Р.И., Прокопив В.В., Лопянка М.А., Рощкевич А.Б. Дефектообразование в пленках PbSe при выращивании из паровой фазы с участием кислорода // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1994. - Т.30. - № 2. - С. 1-2.
7. Фреик Д.М., Воропай В.А., Лопянка М.А., Павлюк М.Ф., Прокопив В.В. Электрические свойства пленок PbSe на полиимидной подложке // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - Т. 23. - № 8. - 1987. - С. 1261-1264.
8. Фреик Д.М., Собкович Р.И., Прокопив В.В., Лопянка М.А., Добровольська Г.М., Матеїк Г.Д., Нич А.Б. Зміна типу провідності в тонких плівках PbSe і зарядовий стан власних точкових дефектів // Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Прикарпатського у-ту. Ів.-Франківськ. - 1994. - № 2. С. 25-34.
9. Фреик Д.М., Лопянка М.А., Прокопив В.В., Воропай В.А. Использование методов планирования эксперимента при исследовании свойств пленок // Заводская лаборатория. - 1987. - Вып. 7. - С. 64-65.
10. Фреик Д.М., Прокопив В.В., Борик Л.И. Оптимизация способа получения пленок теллурида свинца на полиимиде

- методом математического планирования эксперимента // Заведская лаборатория. - 1988. - № I. - С. 85-88.
11. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Лоплянка М.А., Павлюк М.Ф. Исследование свойств пленок теллурида свинца на полиимиде с применением метода математического планирования эксперимента // Физ. электроника. - 1989. - Вып. 39. - С. 3-8.
12. Фрейк Д.М., Рувинский М.А., Лоплянка М.А., Прокопів В.В. Оптимизация технологии эпитаксиальных слоев твердых растворов теллурид свинца - селенид свинца методом математического планирования эксперимента // Заведская лаборатория. - 1985. - № 5. - С. 60-62.
13. Фрейк Д.М., Лоплянка М.А., Прокопів В.В., Борик Л.И., Галушак М.А. Математическое планирование и оптимизация получения пленок  $\text{SnTe-PbTe}$  методом горячей стенки // Физ. электроника. - Вып. 31. - 1985. - С. 73-78.
14. Олеськів С.П., Прокопів В.В. Программно-управляемый синтез многокомпонентных веществ // Электронная техника. 1990. - Сер. 6. - Вып. 8.(253).
15. Фрейк Д.М., Шперун В.М., Прокопів В.В. Определение оптимальных физико-технологических условий получения пленок теллуридов металлов IVB подгруппы в квазизамкнутом объеме // Ред. журн. Изв. вузов. Физика. Томск. 1977. - Деп. в ВИНТИ № 2853.
16. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Шперун В.М., Фрейк Л.И. Использование P-T - проекция P-T x-диаграмм при получении пленок сложного состава // Ред. ВИМИ Техника, технология, экономика, - 1979. - Деп. в ЦНИИ Электроника. № 6494.
17. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Шперун В.М. X-X' діаграми і їх використання при синтезі плівок // Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. - 1979. - № 14. - С. 92-95.
18. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Кланічка В.М., Остапчук А.К., Межиловская Л.И. Термодинамика получения пленок халькогенидов свинца из паровой фазы // Физ. электроника. - 1990. - № 40. - С. 60-65.
19. Фрейк Д.М., Шперун В.М., Прокопів В.В. Физико-химические основы управления параметрами пленок соединений на основе  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Ред. Изв. вузов. Физика.

1978. - Деп. в ВИНТИ № 3254.
20. Фреик Д.М., Раренко И.М., Прокопий В.В., Клэничка В.М. Термодинамический анализ взаимодействия соединений  $A^{IV}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI}$  // Ред. журн. Изв. вузов. Физика. - Томск. - 1979. - Деп. в ВИНТИ № 8466.
21. Фреик Д.М., Раренко И.М., Прокопий В.В., Шперун В.М. Выделение фаз компонентов при синтезе пленок  $A^{IV}B^{VI}$  // Физ. электроника. - 1979. - №19. - С. 136-138.
22. Фреик Д.М., Василишин Б.В., Цидыло К.В., Грушич А.И., Прокопий В.В. Фракционное изменение состава пленок в процессе испарения // Физ. электроника. - 1977. - Вып. 14. С. 61-64.

Prokopiy V.V. The Processes of the Growth from the Vapour Phase and the Impact of the Technological Factors on the Properties of the Thin Films of Lead (Pb) and Tin (Sn) Chalcogenids.

The Dissertation for Candidate of Sciences (Physics and Mathematics) Degree in 01.04.07 (Solid State Physics).

46 scientific works are defended. They include the results of: a) theoretical and experimental study of the evaporation and condensation processes as well as fractionation of the constitution of thin layers of solid solutions of  $A^{IV}B^{VI}$  compounds; b) the calculation of the parameters of gasodynamical vapour flow profile and their influence on the laws of growth of thin films of Pb and Sn chalcogenids; c) the cristal-chemical model of the processes of the growth of PbTe, SnTe, PbSe thin films in the hot wall method, which provides the possibility to refine the condition, the charge state and the concentration of the own point defects in the produced films and their dependency on technological factors.

Прокопий В.В. Процессы выращивания из паровой фазы тонких пленок халькогенидов свинца и олова и влияние технологических факторов на их свойства.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 -

фізика твердого тела, Черновицький гоо. ун-т ім. Ю.Федьковича, Черновці, 1996.

Захищається 48 наукових робіт, які містять результати: а) теоретичних і експериментальних досліджень процесів випаровування і осадження а також фракціонування складу тонких шарів твердих розчинів сполук  $A^{IV}B^{VI}$ ; б) розрахунок параметрів профілю газодинамічного потоку пари і його вплив на закономірності зростання тонких плівок халькогенідів свинцю і олова; в) кристаллохімічну модель процесів вирощування методом гарячої стінки тонких плівок теллуриду свинцю і олова, селеніду свинцю, яка дає можливість уточнити вид, зарядовий стан і концентрацію власних точкових дефектів в отримуваних плівках і їх залежність від технологічних факторів.

Ключові слова: епітаксія; плівки; халькогеніди свинцю і олова; технологічні фактори; точкові дефекти; квазіхімічні реакції.

Зам.3085. Наклад 100

Колективне підприємство фірма «ЛІС»  
284000, м.Івано-Франківськ,  
вул.Василянок,48

437117

**AB 36.128**