

Я.П. Салій

Формування підсистеми дефектів структури і електричні властивості плівок сполук IV-VI

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Стаття присвячена дослідженню кінетики формування підсистеми дефектів при вирошуванні, легуванні, опроміненні, термічному відпалі та її впливу на електричні властивості тонких напівпровідникових плівок на основі сполук IV-VI зі структурою типу NaCl експериментальними, теоретичними і методами комп'ютерного моделювання процесів. Для моделювання методом молекулярної динаміки кристалів та їх дефектної підсистеми однозначно вибрано потенціал міжатомної взаємодії з використанням запропонованого безрозмірного параметру. Встановлено, що кластери бінарної сполуки з протилежно зарядженими йонами набувають структури типу NaCl. Розраховано рівноважні концентрації дефектів у плівках PbSe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, PbTe<In> і PbTe<Ga> з апріорних сталих рівноваги квазіхемічних реакцій, взятих з зонної теорії. У рамках моделі захоплення рухливих міжвузловинних атомів на пастки пояснено потокові залежності електричних властивостей в α -опроміненних полікристалічних плівках p-PbSe, досліджено температурні залежності електричних властивостей опроміненних монокристалічних плівок n-PbSe. У наближенні теорії кінетики квазіхемічних реакцій визначені характерні часи і енергії активації процесів міграції дефектів під час ізотермічного відпалу на повітрі в полікристалічних плівках n-PbTe. На основі дифузійної кінетики пояснена неоднорідність розподілу концентрації дефектів в ізотермічно відпалених у вакуумі плівках p-PbS. Для обґрунтування розмірних ефектів запропоновано електротехнічну модель плівки. Методом кліткових автоматів змодельовано і досліджено процеси формування поверхневих острівців з фрактальною межею.

Ключові слова: плівки, сполуки IV-VI, дефектоутворення, сталі рівноваги, електричні властивості, кінетика, відпал, легування, хемічний зв'язок, молекулярна динаміка, моделювання, розмірний ефект.

Ya.P. Saliy

The Kinetics of Defects Subsystem Formation and Electrical Properties of Films on the basis of IV-VI Compounds

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The dissertation is devoted to complex investigations of the kinetics of defects subsystem formation and electrical properties of films on the basis of IV-VI compounds. The kinetics of unstable crystal defects on the growth, annealing or by radiation influences is investigated both experimental, theoretical methods and the computer simulation of processes.

To study the structural and energetical parameters of the crystal and its defect subsystem by molecular – dynamics simulations it is necessary to define the interaction potentials and interacting structural particles. It is proposed the parameter K to determine the model of the potential – particle to investigate lead and tin chalcogenide crystals with the structure of NaCl. This parameter is calculated using the experimental data what are the nearest – neighbour distance, the lattice energy and the bulk modulus. The influence of the central interatomic potential on formation of the stable structure: NaCl and BaF₂ have been investigated. The type of structures produced depends on the charge of ions.

The equilibrium concentrations of vacancies and interstitial metal atoms in PbSe films have been calculated as a function of the precipitation. The calculation has been carried out on the basis of quasi-chemical reactions with a priori and posterior constants of the equilibrium of reactions. The equilibrium concentrations of donor and acceptor levels in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ films have been calculated as a function of the precipitation temperature. The calculation has been carried out on the basis of electro-physical relations for the alone dominant singly charged defects. The band parameters of semiconductor films have been determined on the basis of experimental technological data. This parameters are agreed with parameters of voluminous samples. The crystal-chemical mechanisms of the atomic defects formation in PbTe thin films

doped with In in the process of their growth from the vapour phase have been studied. The dependencies of the charge carriers concentration upon the equilibrium constants have been obtained.

The spatial distribution of ionization and nuclear energy loss of fast α -particle in IV-VI semiconductor are calculated. Effects α -particle bombardment (5.5 MeV) on the temperature dependencies of electrical properties of n-type PbSe have been investigated. The carrier density in most cases increased due to the bombardment. Mobilities of charge carriers decreased in samples that had lower initial density. Kinetic mechanism of electrical properties of p-type PbSe polycrystal films under low energy α -particle bombardment have been investigated. The carrier density p decreases and mobilities μ^{-1} increases linear over $\Phi^{1/2}$, Φ is a dose of α -particles. This behaviour are explained by a capture of interstitials on linear defects, that is dislocation and grain boundaries.

To define the characteristic relaxation time and the activation energy of migration processes of own unstable point defects in n - PbTe are used the approach of velocity quasi - chemical reactions theory and X-ray diffractometry data of isothermal annealing films on air. It is shown that the dominant atomic defects in films are both donor lead interstitials, Pb_i , and acceptor tellurium vacancies, V_{Te} , before annealing and acceptor lead vacancies, V_{Pb} , after annealing on air. It is shown that the thickness distribution of the defect concentration and formation of the p - n-structure in isothermally vacuum-annealed thin PbS films of p-type can be explained both by the fast diffusion of electrically neutral sulphur interstitials, by the low diffusions of electrically charged sulphur and lead vacancies and by the reactions between these defects. The defect evolution is described by the system of diffusion equations, that is solved numerically. The values of basic kinetic parameters of the vacuum isothermal annealing process are obtained by the comparison of theoretical and experimental results.

A new electro technical conductivity model of the size effect description in thin polycrystalline semiconductor films was proposed. It is assumed that a crystalite consists of the grains which are formed two regions with different electro physical properties. They regions are the core and surface. The development of this model allowed us to separate of the share of both one grain and grain surface electron scattering on size effect of conductivity of PbTe polycrystalline films. Simulation by cellular automata models of the epitaxial growth of films clusters and space correlations effects in the processes controlled by atom capture are considered. The influences of sink distribution upon the space distribution of immobile and mobile atoms and their capture rates have been studied. Fractal parameters of the brain line of the cluster are calculated. There signed this line is like on the Koch's curve.

Key words: films, semiconductors, IV-VI compounds, defects, constant of balance, electrical properties, kinetics, defects formation, annealing, doping, chemical bonding, molecular dynamics, simulation, size effect.

Стаття постуила до редакції 25.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Вузькозонні напівпровідники типу IV-VI, зокрема халькогеніди Pb та Sn, відносяться до числа перспективних і на даний час базових матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів, які функціонують в інтервалі температур 300–950 K, а також фотоприймальних і випромінювальних структур широкого діапазону інфрачервоного спектру 3,0–50,0 мкм [1–4]. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання ($10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) та статичної діелектричної проникливості дають можливість використовувати плівки цих сполук для створення багатоелементних матриць, гетероструктур різного типу, включаючи надгратки. На даних матеріалах реалізовані лазерні джерела випромінювання, спектрометри з високою роздільною здатністю та великою швидкістю.

2. Відомо, що структура та електронні властивості тонких плівок на основі сполук IV-VI у значній мірі визначаються технологічними факторами, що призводить до необхідності вивчення впливу на них умов вирощування та експлуатації. У тих ділянках концентрацій носіїв заряду і температур, які є робочими для приладо-

вих структур, електронні властивості самих матеріалів дуже чутливі до характеру і концентрації різного роду дефектів структури кристалу. Дефекти атомної кристалічної структури суттєво впливають на електрофізичні властивості власних і легованих напівпровідників [4–6]. Актуальними є фундаментальні дослідження кінетики формування – утворення, взаємодії, дифузії, просторового розподілу – підсистеми атомних дефектів з метою створення нових плівкових функціональних матеріалів під час епітаксійного вирощування, легування, радіаційного та термічного впливів.

3. Комп'ютерне моделювання класичних і квантових систем відкрило широкі можливості вивчення фізико-хемії поверхні твердого тіла і плівкового матеріалу. Узгодження результатів моделювання з перших принципів із даними експерименту може забезпечити глибоке розуміння фізичних процесів у досліджуваних об'єктах. Важливим моментом є побудова моделей, що змогли б пояснити процеси і явища, що спостерігаються, оперуючи кінетикою дефектів, їх здатностями мігрувати, поглинатись та рекомбінувати, змінюючи при цьому концентрацію і рухливість вільних носіїв заряду.

4. Точкові дефекти – вакансії і міжвузловинні атоми – дуже рухливі за кімнатної і нижчих температур, утворюючи комплекси з донорними і акцепторними домішками часто змінюють їх тип. Дефекти у напівпровідниках у більшості випадків характеризуються сильною деформацією кристалічної ґратки, малим радіусом хвильової функції локалізованого носія порядку сталої ґратки і відсутністю насичення хемічного зв'язку поблизу дефекту [7–9].

5. Аналіза стану проблеми становлення та еволюції підсистеми власних точкових дефектів халькогенідів Pb та Sn із структурою типу NaCl і їх впливу на електричні та термоелектричні властивості даних матеріалів, а також опис деяких методів комп'ютерного моделювання підсистеми дефектів привела до таких висновків:

А. Сьогоднішні уявлення про електричну активність власних дефектів у сполуках типу IV-VI базуються на розрахунку енергетичного спектра вакансій металу і халькогену в PbTe, виконаного з використанням функції Гріна, з якого слідує, що вакансії є двократними акцепторами і донорами, відповідно. Пізніше ці висновки були підтверджені кластерними та аналітичними розрахунками. Однак на даний час немає повної інформації щодо переважаючого типу дефектів у цих сполуках та зарядовий стан інших дефектів та їх комплексів. Часто для пояснення експериментальних результатів використовується певна модель, а іншими можливими дефектами нехтується.

Б. Формування вихідної підсистеми дефектів суттєво визначається технологією отримання матеріалу. Серед методів одержання плівкових структур широкого поширення набув метод вирощування епітаксійних шарів з парової фази, важливим параметром якого на стадії осадження конденсату на підкладку є її температура. Температурою в значній мірі визначається не тільки структурна досконалість шарів, але й ступінь відхилення від стехіометрії плівкового матеріалу і, таким чином, тип і концентрація власних дефектів, а отже і електричні властивості шарів.

В. Реалізувати нові методи керування підсистемою дефектів та надавати передбачуваних у широких межах властивостей напівпровідникам IV-VI дозволяє легування. Так, легування первнями третьої групи In та Ga характеризується зміною валентності та стабілізацією рівня Фермі в плумбум телурид. Однак, кожна з домішок має свої індивідуальні особливості. Кристали, що леговані In, є виключно просторово однорідними за концентрацією носіїв заряду, високо стабільні за властивостями і слабо чутливі до інших домішок і дефектів. Галій є єдиною домішкою, яка дає можливість реалізувати в PbTe напівізолюючий стан. Домішка Ga в PbTe дозволяє одержувати концентрації електронів на порядок більші ніж домішка In. У системі PbTe-GaTe при вмісті Ga 0,5 ат. % концентрація електронів, як правило,

значно менша концентрації атомів Галію, а в ряді випадків зразки мають діркову провідність. Уведення надстехіометричного Pb урівнює концентрації електронів і атомів Галію.

Г. Оскільки суттєві фізичні обмеження ефективності термоелектричного перетворення невідомі, пошуку нових способів покращення параметрів термоелектричних матеріалів приділяється зараз дуже велика увага. Питання полягає, проте, в тому, яким чином можна досягти збільшення ефективності перетворення.

Один з найпростіших технологічних прийомів використовується метод поліпшення термоелектричних властивостей напівпровідникового матеріалу шляхом вибору оптимального рівня легування, тобто такого, який забезпечує максимальне значення термоелектричної добротності. Відмічалось двократне збільшення термо-е.р.с. у спечених полікристалічних зразках PbTe p-типу при зменшенні розміру зерен від 4 до 0,7 мкм. При цьому провідність і теплопровідність зменшувалися, а термоелектрична добротність збільшувалася. Її максимальне значення в дрібнозернистих зразках стало приблизно на 15 % вище, ніж у грубозернистих зразках з тією ж концентрацією носіїв заряду (близько $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Цей позитивний результат зв'язувався, в основному, із зростанням термо-е.р.с. завдяки розсіянню електронів на потенційних бар'єрах біля меж зерен у спечених зразках. Такі бар'єри, мабуть, утворюються локалізованими станами, пов'язаними з точковими дефектами і дислокаціями на межах зерен.

Г. Технологічні можливості радіаційних методів у застосуванні до напівпровідникових кристалів і структур значні, можна сказати, що їх використання лише починається. У літературі вже з'явився термін «інженерія дефектів», означений як нерівновагова модифікація дефектно-домішкової підсистеми з метою отримання нової якості кристала, структури або приладів шляхом формування потрібних активних центрів або нанокластерів. Особливо цікавих результатів слід чекати під час формування радіаційними методами систем з нанооб'єктами. Звичайно, це вимагає нових досліджень, підвищення загального рівня технології, розробки нових методик і прийомів створення елементної бази твердотільної електроніки нового покоління.

Д. Дослідження кінетики і динаміки кристалічних дефектів здійснюють нарівні з експериментальними і теоретичними також методами комп'ютерного моделювання процесів. Нерівновагові точкові дефекти утворюються як при вирощуванні, легуванні, так і при радіаційному опроміненні або швидкому охолодженні нагрітих зразків, вони зумовлюють міграцію власних і домішкових атомів.

Для комп'ютерного моделювання твердого тіла з дефектами методом молекулярної динаміки

задають потенціали міжатомної взаємодії, умови для межових атомів кристаліту. Розрахунок триває від задання атомам вихідної швидкості і до затухання збурень, закінчення формування структури кристалу чи пошкодженого мікрооб'єму. Методом молекулярної динаміки було показано зокрема, що помітний вплив на просторовий розподіл дефектів, їх щільність має температура кристалу. Її збільшення веде до анізотропії порогової енергії зміщення атомів, зміни геометрії каскадів, перекриття яких змінює еволюцію радіаційного пошкодження.

Е. Вплив просторового розподілу дефектів і меж на характеристики плівки стає помітним, коли параметер розподілу, товщина плівки є порівняними з характерною довжиною. Розрізняють розмірні ефекти на довжині вільного пробігу носіїв заряду і тепла, на довжині остигання, рекомбінації нерівновагових носіїв, дебайвського екранування тощо. Зазначені ефекти вдається описати в рамках класичних уявлень із використанням кінетичного рівняння, вводячи під час його розв'язування відповідні граничні умови для нерівновагової функції розподілу.

Різноманітні розмірні ефекти по-своєму актуальні під час вивчення властивостей плівок. У плівках сполук IV-VI з великими концентраціями носіїв заряду мала довжина Дебая, дуже малі дифузійні довжини, тому складно створити помітні концентрації нерівновагових носіїв. Практично не можливо створити сильні електричні поля і розігріти електронний газ, тому спостерігати і досліджувати відповідні розмірні ефекти проблематично. Однак у плівках PbTe з $n \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вдалося спостерігати вплив розмірного ефекту на довжині вільного пробігу електрона на питому електропровідність. Вплив поверхневого розсіювання на питомий опір плівок уперше було кількісно розглянуто Фуксом (надалі теорія була удосконалена Зондхеймером).

6. Виходячи з аналітичного огляду стану проблеми, сформульовано мету і наукове завдання роботи.

7. У роботі представлено та на основі квазі-хемічних реакцій рівноваги пояснено експериментальні залежності технологічних процесів наплення і легування, з використанням кінетичних рівнянь пояснено результати радіаційного опромінення і термічного відпалу напівпровідників халькогенідів Pb та Sn. Методом молекулярної динаміки показано необхідність використання йонної взаємодії для формування структури типу NaCl і потенціалу Ленарда – Джонса для моделювання властивостей кристалів IV-VI. Дослідження впливу розмірного ефекту на електрофізичні та структурні параметри виконувались з використанням моделі розподілених параметрів і методу кліткових автоматів.

Метою роботи є встановлення закономірностей формування, виникнення та еволюції

підсистем структурних дефектів і їх впливу на електрофізичні властивості поверхні та об'єму тонких плівок напівпровідникових сполук IV-VI у процесах наплення, легування, радіаційної та термічної обробки.

Досягнення цієї мети вимагало вирішення наступних основних завдань:

- 1. Розробити** узагальнені кінетичні моделі процесу еволюції підсистем дефектів, застосувати їх для кількісного опису зміни дефектностлих електрофізичних властивостей тонких плівок сполук IV-VI.
- 2. Розробити** спосіб відбору потенціалу між-атомної взаємодії для моделювання методом молекулярної динаміки процесів вирощування сполук IV-VI і утворення дефектів в них.
- 3. Розробити** спосіб апріорного розрахунку сталих рівноваги квазіхемічних реакцій процесу наплення та легування плівок, і на їх основі розрахувати рівновагові концентрації рівнів дефектів і домішок у сполуках IV-VI.
- 4. Розглянути** можливість створення уніфікованої моделі опису електрофізичних параметрів плівок халькогенідів Pb та Sn від технологічних параметрів.
- 5. Дослідити** особливості впливу α -опромінення на електрофізичні властивості, моно- і полікристалічних плівок напівпровідників IV-VI, запропонувати моделі механізму кінетики радіаційних дефектів, розрахувати просторовий розподіл йонізаційних та ядерних втрат енергії α -частинок.
- 6. У рамках** хемічної і дифузійної кінетики точкових дефектів пояснити зміни електрофізичних параметрів плівок IV-VI у процесах ізотермічного відпалу у вакуумі і на повітрі.
- 7. Запропонувати** єдину модель опису розмірного ефекту в тонких моно- і полікристалічних напівпровідникових і металічних плівках.
- 8. Змоделювати** методом кліткових автоматів і Монте – Карло формування плоского епітаксійного острівця і його нерівновагової підсистеми дефектів.

Об'єктом дослідження були фізичні процеси у підсистемі дефектів, що обумовлені впливом опромінення, легування, термічної обробки, які проявляються в структурних та електричних властивостях приповерхневих шарів напівпровідникових плівок.

Предметом дослідження були формування підсистеми переважаючих дефектів структури та їх вплив на електрофізичні властивості тонких монокристалічних і полікристалічних плівок PbS, PbSe, PbTe, PbTe: In, PbTe: Ga, SnTe, $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$.

I. Методи дослідження

Плівки халькогенідів Pb та Sn вирощували з парової фази методом гарячої стінки на сколах кристалів BaF₂ та аморфній поліамідній стрічці

ПМ-1. У роботі використано комплекс експериментальних методів досліджень поверхонь та поверхневих шарів: хемічний та X-проміневий аналізи хемічного складу; X-проміневий фазовий, металографічний, X-проміневий топографічний та атомносилової мікроскопії для визначення фазового складу і структурної досконалості, електрофізичні вимірювання (е.р.с Холла, термо-е.р.с., електропровідність) у постійних електричних і магнітних полях. Результати досліджень надійно відтворювались, чому сприяв контроль умов і режимів епітаксійного наплення, радіаційної обробки α -опроміненням, ізотермічного та ізохронного відпалу плівок. Теоретичні дослідження і моделювання процесів генерації, рекомбінації і дифузії власних, домішкових і радіаційних атомних дефектів виконано методами: квазіхемії реакцій рівноваги, зонної теорії, молекулярної динаміки, Монте-Карло, кліткових автоматів. Обробка та аналіза результатів реальних і комп'ютерних експериментів проводилась статистичними і фрактальними методами.

II. Результати та обговорення

2.1. Моделі взаємодії властивостей.

1. Запропоновано новий підхід до дослідження підсистеми рівновагових дефектів у сполуках IV-VI методами комп'ютерного моделювання. Вказано на необхідність і важливість вибору міжатомного потенціалу взаємодії виходячи з енергії утворення кристалу, сталої ґратки, модуля всебічного стискування. Представлено результати комп'ютерного моделювання утворення і стійкості йонних кристалітів і точкових дефектів у них методом молекулярної динаміки.

2. Проведена якісна аналіза типу хемічного зв'язку на основі відомих радіусів складових сполук IV-VI. Відомо, що PbS, PbSe, PbTe і SnTe відносяться до полярних напівпровідників зі змішаним йонно-ковалентно-металічним хемічним зв'язком і структурою типу NaCl, які мають високу ґраткову поляризаційну здатність і кристалізуються зі значним відхиленням від стехіометрії. Показано, що сполуки IV-VI слід вважати скоріше всього ковалентно-металічними, бо сума адитивних октаедричних ковалентних діаметрів є близькою до сталих ґратки з відхиленням, меншим за 1%, а сума йонних діаметрів є аж на 10% меншою, також за Полінгом ступінь йонності цих сполук не перевищує 10%. Відомо, що у металічних сполуках щільну упаковку створюють атоми більших розмірів, а атоми менших розмірів заповнюють порожнини, в сполуках IV-VI ковалентні та металічні радіуси металу більші ніж халькогену, отже метал – атоми Плюмбуму або Стануму – створює щільну ГЦК упаковку, а халькоген меншого атомного радіусу заміщує октаедричні порожнини. З цього витікає те, що, по-перше, міжвузловинний Te (Se) в PbTe

(PbSe) є практично нейтральним донором, тобто у міжвузловинному тетраедричному положенні він знаходиться в атомному нейтральному стані, а Pb у цьому положенні є донором, що легко йонізується. По-друге, халькоген легко дифундує у Pb- та Sn-металічні стрічки та плівки і призводить до утворення сполуки. Підтвердженням цього є технологія спікання з наступним гомогенізуючим відпалом. По-третє, донорна дія йонізуючого випромінювання на сполуки IV-VI легко пояснюється більшою стабільністю металічної підґратки.

3. З метою моделювання методом молекулярної динаміки фізичних процесів у кристалах халькогенідів Pb та Sn розглянуто можливі варіанти взаємодії структурних частинок: йонну, ковалентну і молекулярну. Для опису взаємодії йонів використано кулонівський потенціал з відштовхувальною серцевиною у степеневій та експоненціальній (Борна – Майєра) формі, атомів і молекул – потенціал Ленарда – Джонса.

4. Кількісною характеристикою внутрішньо-молекулярних сил є енергія дисоціації D_{AB} (атомізації D'_{AB}) молекул на йони (атоми) за стандартної температури, а кількісною характеристикою міжмолекулярних сил – енергія випаровування (сублімації) S_{AB} . Енергія дисоціації молекул халькогенідів Pb та Sn перевищує енергію випаровування у ~ 2 рази. Такі ґратки за [2] доцільно називати атомно-молекулярними.

Величина $m_{AB} = D_{AB}/S_{AB}$ характеризує міру близькості ґратки до молекулярної і перехід від дисперсійного зв'язку до ковалентного. Нами вперше запропоновано використовувати для оцінки типу зв'язку безрозмірний параметр:

$$K = -N_A B R_0^3 / U_0, \quad (1)$$

де B – модуль всебічного стискування;
 R_0 – рівновагова міжатомна відстань;
 U_0 – енергія ґратки.

5. Дані теоретичні оцінки параметра K для різних типів структур і взаємодій, які можна використати під час моделювання властивостей халькогенідів Pb та Sn.

Модель 1: Йон – йонна взаємодія, структура типу NaCl. Розглянуто потенціали з двома типами відштовхувальної серцевини:

$$\begin{aligned} \Phi(R) &= \pm e^2/R + b/R^n; \\ \Phi(R) &= \pm e^2/R + \lambda \exp(-R/\rho). \end{aligned} \quad (2)$$

Відповідні величини для першого потенціалу приймають вигляд:

$$\begin{aligned} U_0 &= -N\alpha e^2(1 - 1/n)/R_0; \\ B &= \alpha e^2(n - 1)/(18 R_0^4), K = n/18, \end{aligned} \quad (3)$$

Для другого потенціалу ці величини приймають вигляд:

$$\begin{aligned} U_0 &= -N\alpha e^2(1 - \rho/R_0)/R_0; B = \alpha e^2(R_0/\rho - 2)/ \\ &/ (18 R_0^4); K = (R_0/\rho - 2)/(18(1 - \rho/R_0)), \end{aligned} \quad (4)$$

де N – число молекул;

α – стала Маделунга.

Для йон – йонних кристалів значення n або $R_0/\rho \approx 9$, а отже $K \approx 0,5$.

Модель 2: Атом – атомна ковалентна взаємодія, структура типу α -Pо, потенціал Ленарда – Джонса:

$$\Phi(R) = 4\varepsilon((\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6). \quad (5)$$

Відповідні параметри будуть рівні:

$$R_0 = (2C_{12}/C_6)^{1/6} \sigma; U_0 = -N\varepsilon C_6^2/C_{12}; \\ V = 4\varepsilon C_6^2/(C_{12}R_0^3); K = 4, \quad (6)$$

де C_n – n – а граткова сума простої кубічної чарунки.

Модель 3: Молекулярна дисперсійна взаємодія, структура типу Cu , потенціал Ленарда – Джонса. Шукані величини прийняли значення:

$$R_0 = (2C_{12}/C_6)^{1/6} \sigma; U_0 = -N\varepsilon C_6^2/(2C_{12}); \\ V = 2^{5/2} \varepsilon C_6^2/(C_{12}R_0^3); K = 2^{7/2} = 11,31. \quad (7)$$

Розрахунки показали, що найгірше узгоджена з експериментальними даними модель 1 (йон – йонної взаємодії); відношення $K_{\text{експ.}}/K_{\text{теор.}} \approx 8$. Це можна пояснити тим, що значення модуля V у типових йонних кристалах приблизно у 8 разів менші, ніж у халькогенідів Pb та Sn при умові, що інші параметри близькі за значеннями. Добре узгодженими з експериментом виявились моделі 2 і 3 (ковалентної атомної та дисперсійної молекулярної взаємодії відповідно).

6. Представлено методику комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки та її застосування під час вивчення утворення і взаємодії точкових дефектів у матеріалах. Однак виявилось, що без введення йонної взаємодії у комп'ютерне моделювання не можливо сформувавши структури характерні для йонних кристалів. Показано, що зі структури малих кластерів, утворених одно- і двозарядними катйонами з однозарядними аніонами є відповідно типу $NaCl$ і BaF_2 . Також виявлено вплив на стабільність йонної структури розміру відштовхувальної серцевини потенціалу взаємодії. Показано, що утворення великого кристаліта із стабільною конфігурацією залежить від початкової концентрації йонів, також підтверджено, що дефект вкорінення є протяжним, а не точковим порушенням.

2.2. Механізм дефектоутворення.

1. Дослідження механізму дефектоутворення та впливу власних і домішкових точкових дефектів на властивості епітаксійних шарів IV-VI, вирощених методом гарячої стінки, дозволило розрахувати рівновагові концентрації вакансій і міжвузловинних атомів металу в плівках $PbSe$, $PbTe$ в залежності від температури осадження і температури додаткового джерела халькогену на основі квазіхімічних реакцій з апіорними сталими рівноваги реакцій.

2. Низькі температури топлення сполук IV-VI, а також незначний їх розклад під час випаровування, сприяють успішному розвитку термічних вакуумних способів. Використовувався спосіб вирощування плівок з парової фази методом гарячої стінки. Складовими частинами установи для здійснення методу гарячої стінки є кварцова рурка, у нижній частині якої розміщені резервуари основного і додаткового джерел, чотири нагрівники із незалежним підігрівом (нагрівники випарних чарунок, стінок камери і підкладок), радіаційний екран, фіранка. Резервуар основного джерела виготовляли потоншенням основної рурки з використанням в якості вихідної наважки синтезованого матеріалу. Якщо наважкою служила суміш компонентів, то резервуар у вигляді квазізамкнутого об'єму виготовлявся окремо і приварювався до основної камери. Резервуари додаткових джерел виготовляли у вигляді одного або двох тиглів, які суміщали з резервуаром основного джерела. Довжина кварцових рурок додаткових джерел вибиралась таким чином, щоби звести до мінімуму вплив теплового поля основного реактора. Трубочасті нагрівники випарників і стінок камери потужністю 80 Вт, виготовлені з листового танталу, забезпечували робочі температури в діапазоні $(300 - 1200) \pm 1$ К. В якості підкладок використовувались сколи монокристалів (111) BaF_2 , а в якості навісок – синтезовані сполуки $PbSe$ та $PbTe$ n - і p -типу, $SnTe$ p -типу.

3. Вивчення електричних властивостей епітаксійних шарів проводили шляхом вимірювання електричних параметрів у постійних електричних і магнітних полях на установі з використанням потенціометера постійного струму Р363-3 класу точності 0,005, електромагніту постійного струму ФЛ-1. Геометрія зразка (чотири холлівські і два струмові зонди) давала можливість вимірювати холлівську напругу під час чотирьох комбінацій напрямку електричного і магнітного полів. Відносна похибка визначення електричних параметрів складала 5%.

4. Статистична обробка результатів експерименту полягала в апроксимації експериментальних даних теоретичними залежностями для визначення внутрішніх параметрів процесів. Розроблено програму для знаходження мінімуму функції багатьох змінних на основі комплексного методу. За допомогою цієї програми опрацьовані і проаналізовані всі експериментальні результати. Запропоновано і реалізовано на комп'ютері алгоритм розрахунку довірчого інтервалу для довільної апроксимуючої експериментальні дані нелінійної за параметрами функції.

5. Для фізико-хімічного опису процесу вирощування плівок $PbSe$ та $PbTe$ з парової фази використано квазіхімічний метод за Крегером. Вважалось, що концентрацію носіїв заряду

визначають однократноїонізовані міжвузловинні атомами і двократноїонізовані вакансії атомів Pb:

$$2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^-] + p, p_H = p - n, np = n_i^2, \quad (8)$$

де $n_i = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) – власна концентрація носіїв заряду в PbSe (PbTe) за температури вимірювання 300 К.

Іонізація міжвузловинних атомів Pb описується реакцією зі сталою рівноваги:

$$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^- - E_d, \\ K_a = N_c \exp(-E_d/kT) = [Pb_i^+] n / [Pb_i^0]. \quad (9)$$

Аналогічний зв'язок спостерігається між концентраціями заряджених і нейтральних вакансій. Щільності станів у валентній зоні N_v і зоні провідності N_c розраховано за формулою:

$$N_c = 2 g_c (2p m_c(0) kT/h^2)^{3/2}, \\ m_c(0)/m_0 = 0.117 E_g (T) K^{1/3}, g_c = g_v = 4, \quad (10)$$

де $K = 12$;

g_v, g_c – число долин у валентній зоні та в зоні провідності;

ширина забороненої зони дорівнює:

$$E_g(T) = 0.157 + 4 \cdot 10^{-4} (0.187 + 4 \cdot 10^{-4} T). \quad (11)$$

Власну концентрацію носіїв одержано за виразом:

$$K_i = np = n_i^2 = N_c N_v \exp(-E_g(T)/kT). \quad (12)$$

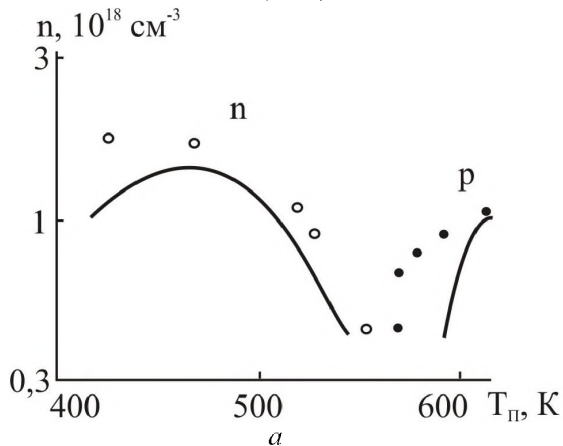
Процес проникнення атомів з газової фази Pb у міжвузловину ґратки і халькогену з утворенням металічної вакансії описується відповідними реакціями і сталими рівноваги:

$$Pb_{\Gamma} + V_{Pb}^0 = Pb_{Pb}, Pb_{Pb} = Pb_i^0 + V_{Pb}^0, \\ K_{Pb,v} = 1/[V_{Pb}^0]P_{Pb}, K_{\Gamma} = [Pb_i^0]/[V_{Pb}^0]. \quad (13)$$

$$1/2 Se_{2\Gamma} = Se_{Se} + V_{Pb}^0, K_{Se2,v} = [V_{Pb}^0]/P_{Se2}^{1/2}. \quad (14)$$

Передекспонентний множник K_F^0 у сталій рівноваги френкелівської пари рівний квадрату концентрації тетраедричних міжвузловин у структури типу NaCl:

$$K_F^0 = (4/a^3)^2, \quad (15)$$



де $a = 6,122 \cdot 10^{-8}$ ($6,452 \cdot 10^{-8}$) см – стала ґратки.

6. Результати, що представлені на рис. 1 свідчать про практичне співпадання експериментальних і розрахункових залежностей концентрації носіїв заряду від температури підкладки в інтервалі 420-620 К і від температури додаткового джерела Se для температур підкладки 520 і 580 К.

Експериментальні і розрахункові залежності концентрації носіїв заряду від температури конденсації T_{Π} і тиску пари атомів Телуру P_{Te2} зображені на рис. 2. Згідно цих розрахункових даних, при підвищенні температури і тиску спостерігається початкове зменшення концентрації електронів. При певних значеннях T_{Π}^* і P_{Te2}^* відбувається інверсія типу провідності і надалі зростає концентрація дірок. Це відповідає тому, що з ростом T_{Π} і P_{Te2} збільшується концентрація вакансій атомів Pb і зменшується концентрація міжвузловинних атомів Pb. Слід відмітити повне співпадання типу провідності і значень концентрацій в інтервалі температур підкладки 420-550 К і тисків пари Te 10^{-4} - 10^{-2} Па. Крім того, маємо добре співпадання експериментальних і розрахункових значень тиску P_{Te2}^* , при якому відбувається інверсія типу провідності.

7. Розраховано рівновагові концентрації донорних і акцепторних рівнів у плівках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в залежності від температури осадження за електрофізичними співвідношеннями в рамках моделі одного переважаючого однозарядного дефекту. Вперше за технологічними експериментальними даними визначено зонні характеристики напівпровідникових плівок, які виявились близькими до параметрів об'ємних зразків, що свідчить про адекватність вибраної моделі енергетичного положення і зарядового стану дефектних рівнів. Показано, що у сполуках з малим вмістом Sn концентрація дефектів рівна концентрації носіїв струму, а у сполуках з великим – на порядок перевищує. Вперше виявлено, що у процесі наплення плівок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ концентрація основних носіїв струму є сталою для широкого температурного діапазону 420-620 К.

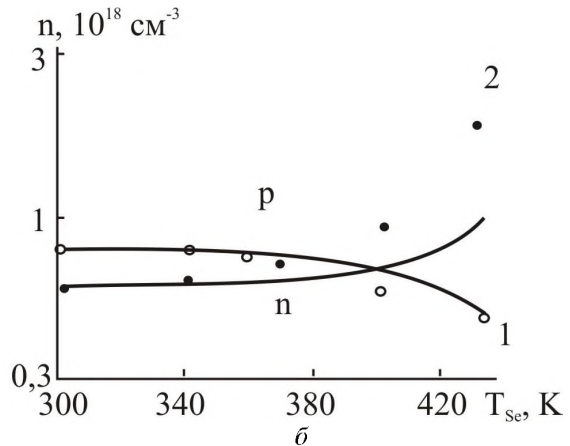


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв заряду за 300 К плівок PbSe від температури осадження T_{Π} (а) і від температури додаткового джерела Se T_{Se} (б) для температур підкладки 520 К (1) і 580 К (2). Неперервні лінії – розрахунок.

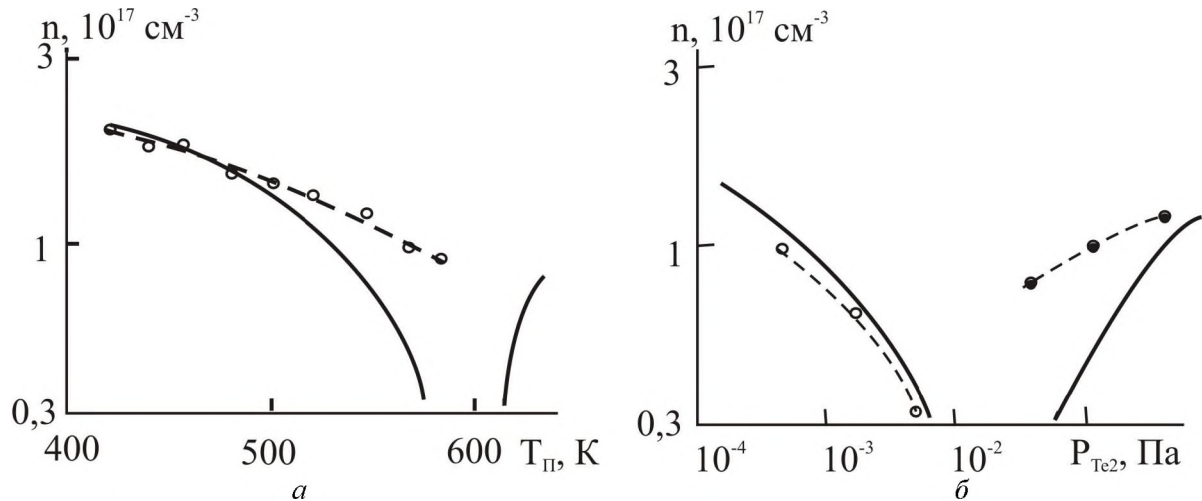


Рис. 2. Залежність концентрації носіїв заряду в плівках PbTe від: температури підкладки ($T_{\text{в}} = 820 \text{ K}$) та парціального тиску телуру ($T_{\text{п}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{в}} = 833 \text{ K}$) (б): суцільні лінії – розрахункові дані, кришковані лінії – експериментальні дані.

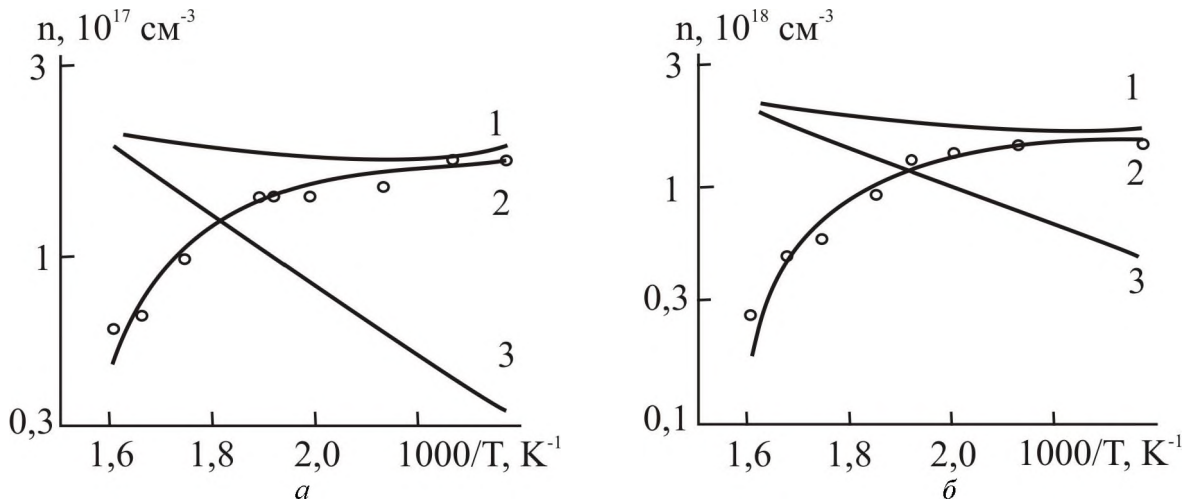


Рис. 3. Залежності концентрацій електронів (а), дірок (б) від температури вирощування плівок PbTe ($\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$): 1 – за температурою вирощування n (p); 2 – за температурою вимірювання n_{300} (p_{300}); 3 – власна концентрація електронів n_i (p_i).

8. Вважалось, що концентрація дефектів одного типу переважає і їх рівні знаходяться поблизу краю забороненої зони $E_d = 0$. Тоді умова електронейтральності і рівноваги йонізованих і нейтральних дефектів для напівпровідника n-типу, відповідно, становить:

$$n = p + N_d^+, \quad n N_d^+ = N_d^0 N_C, \quad (16)$$

де N_C густина станів у зоні провідності.

Згідно концепції про заморожування точкових дефектів під час охолодження до кімнатної температури плівок, вирощених за температури $T_{\text{п}}$ виконується умова збереження повної концентрації дефектів N_d для температури одержання і температури вимірювання:

$$N_d^0 + N_d^+ = N_d^0_{300} + N_d^+_{300} = N_d. \quad (17)$$

Концентрацію електронів знайдено за системою рівнянь (12, 16). Інші концентрації носіїв струму p і дефектів N_d^0 , N_d^+ за температури вирощування одержано за формулами:

$$N_d^+ = N_C N_d / (n + N_C), \\ N_d^0 = n N_d / (n + N_C), \quad p = n_i^2 / n. \quad (18)$$

Залежність густини станів і власної концентрації від температури описується формулами (10, 12), $E_g(x, T)$ – ширина забороненої зони, що залежить від складу і температури:

$$E_g(x, T) = 0.187 - 0.543 x + 0.02 x^2 + 4 \cdot 10^{-4} T. \quad (19)$$

9. На рис. 3, 4 представлено експериментальні дані концентрації носіїв струму, що виміряні за 300 K, в залежності від температури вирощування епітаксійних плівок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ методом гарячої стінки для трьох значень $x = 0; 0.2; 1$. Для зручної у подальшому аналізу функціонального представлення експериментальних залежностей, точки апроксимовано різницею двох експонент від оберненої температури:

$$n_{300} = N_1 \exp(-E_1/kT) - N_2 \exp(-E_2/kT). \quad (20)$$

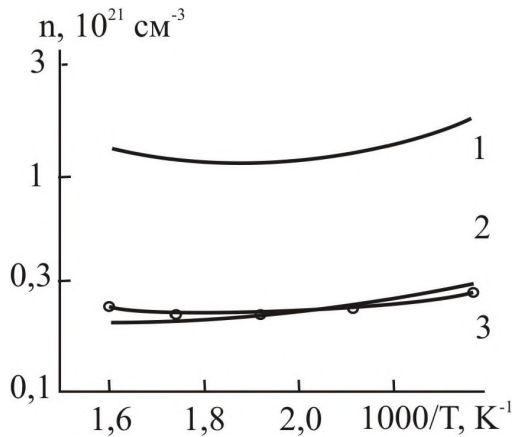


Рис. 4. Залежності концентрацій нейтральних акцепторів N_a^0 (1) і дірок від температури вирощування плівок SnTe: p – за температури вирощування (2); p_{300} – за температури вимірювання (3).

Згідно одержаних за методом найменших квадратів параметрів апроксимації для плівок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ за температурним інтервалом $T = 420-620$ К перший доданок у апроксимуючій функції для складів $x = 0; 0,2$ практично з температурою не змінюється ($E_1 \approx 0$ eV), другий доданок для $x = 1$ має знак мінус, тобто дані апроксимувались сумою експонент, що свідчить, про відмінну від перших двох випадків, поведінку температурної залежності концентрації переважаючих носіїв струму. На рис. 3, 4 також представлені концентрації переважаючих носіїв струму $n(p)$, власні концентрації n_i , концентрації йонізованих $N_d^-(N_a^+)$ для $x = 0; 0,2$ і нейонізованих дефектних станів N_a^0 для $x = 1$ у залежності від температури вирощування.

З вигляду апроксимуючої залежності одержимо:

$$n_i^2 = np = N_1 \exp(-E_1/kT) N_2 \exp(-E_2/kT) = N_C N_V \exp(-E_g(T)/kT). \quad (21)$$

Із порівняння розрахункових значень $N_C N_V$ і E_g за температур 420-620 К зі значеннями, одержаними з апроксимації експериментальних концентрацій, слідує, що розрахункові та апроксимаційні параметри близькі, що свідчить про адекватність реальній ситуації вибраного нами електрофізичного способу аналізу технологічних залежностей та моделі дефектних рівнів.

Із рис. 3, 4 видно, що, із збільшенням температури вирощування 420-620 К, концентрація дефектів у $PbTe$ і $Pb_{1-x}Sn_xTe$ зменшується в 4 і 8 разів відповідно. Про це свідчить покращення структурної досконалості плівок і зростання рухливості носіїв заряду.

Слід відмітити незмінність від температури вирощування концентрацій основних носіїв заряду, розрахованих за температури вирощування $n(T)$, $p(T)$, що, можливо, пов'язано із сталістю електрохімічного потенціалу системи пара – конденсат.

З рис. 4 видно, що в плівках SnTe концентрація нейтральних станів набагато більша за концентрацію йонізованих. З розрахунків витікає, що концентрація дірок за температури вирощування p є на два порядки більшою за власну концентрацію носіїв заряду і співпадає з концентрацією йонізованих акцепторів $N_a^-(T)$, максимальне відхилення 0,5% для температури вирощування 620 К. Також видно, що із збільшенням температури вирощування концентрація дефектів в SnTe не змінюється. Про це свідчить незмінність структурної досконалості плівок і рухливості носіїв заряду.

Так само, слід відмітити, що як і для попередніх складів, спостерігається незмінність від температури вирощування концентрації дірок розрахованої для температури вирощування. Про це можуть свідчити розраховані значення $E_1 = -0,037$ eV для $x = 0$ та $E_1 = 0,035$ eV для $x = 0,2$, які вказують на положення енергетичного рівня дефекту відносно країв забороненої зони. Про це також подано в [3].

10. Виходячи з попередніх робіт запропоновано узагальнену модель процесів дефектоутворення у плівках IV-VI під час вирощування з парової фази і на її основі аналітично представлено технологічні залежності електрофізичних параметрів плівок.

Більшість дефектів, утворених під час наплення плівки, термодинамічно нестійкі, а стан системи в цьому випадку нерівноваговий. Дефекти одних типів, взаємодіючи, можуть анігілювати або утворити інші.

11. Експериментальні залежності концентрації і рухливості вільних носіїв заряду від температури осадження плівок халькогенідів Pb та Sn розбито за складом на дві групи: перша група – солі плюмбуму; друга група – тверді розчини солей плюмбуму та стануму.

Для опису таких залежностей скористаємося функцією для концентрації дефектів, яка за видом близька до попередніх, але має ділянки незначеної зміни або насичення:

$$[M_i] = [M_i]_0 / (1 + \exp(-\Delta S_1 + \Delta H_1/kT_p)), \quad (22)$$

$$[V_M] = [V_M]_0 / (1 + \exp(-\Delta S_2 + \Delta H_2/kT_p)). \quad (23)$$

Обґрунтування залежностей здійснено у рамках активованих станів. Можливість врахування зміни ентропії ΔS у розрахунках рівновагових концентрацій запропоновано також у [2].

Подібними співвідношеннями пояснено залежності рухливості від температури осадження. По-перше, згідно правила Матіссена сумуються обернені величини до рухливостей, пов'язаних з різними процесами розсіювання. По-друге, рухливість, що пов'язана з розсіюванням на йонізованих дефектах, обернено пропорційна до їх концентрації:

$$1/\mu_i = 1/(\mu_{i0} (1 + \exp(-\Delta S_i + \Delta H_i/kT_p))). \quad (24)$$

Вважаємо, що фононова складова розсіювання не залежить від концентрації дефектів.

Виявилось, що для більшості сполук халькогенідів Pb і твердих розчинів халькогенідів Pb та Sn приріст ентропії та ентальпії визначені за концентраціями і за рухливостями практично близькі. З цих даних видно, що при заданих тисках халькогену і металу у паровій фазі зі зміною температури осадження концентрація вакансій металу слабо зростає, а міжвузловинних атомів різко зменшується. На це вказують знаки і величини змін ентальпій.

12. Для аналізу домішкових точкових дефектів у напівпровідникових плівках PbTe, легованих In, і кристалах, легованих Ga досліджено утворення атомних дефектів у тонких плівках PbTe, легованих In, на основі квазіхімічних реакцій процесу вирощування. У вибраній моделі процес вирощування плівок описується системою квазіхімічних реакцій і рівнянь з чотирма невідомими: $[V_{Pb}^{2-}]$, $[In_{Pb}^{3+}]$, n , p , преведену до кубічного рівняння:

$$K_{In} P_{In} p^2 / K_i + p^3 - K_i p - 2K_{Te2,V} P_{Te2}^{1/2} = 0. \quad (25)$$

З умов $n_H = 0$ можна знайти вираз, що зв'язує тиск пари Te, що задається у процесі росту плівок, і тиск пари In, що відповідає переходу від конденсації плівок р-типу провідності до конденсації плівок n-типу провідності ($P_{In, p-n}$):

$$\lg(P_{In, p-n}) = \lg(2K_{Te2,V} / (K_i K_{In})) + 1/2 \lg P_{Te2}. \quad (26)$$

Константи K_i , $K_{Te2,V}$ і K_{In} визначались з апроксимації експериментальних холівських концентрацій n_H (рис. 5) функціональною залежністю $n_H(P_{In})$.

13. Вибір моделі зарядового стану легуючого In серед альтернативних виконувався за мінімальним розкидом розрахованих сталей, які для трьох різних зразків PbTe мали бути однаковими, а також тим, що вони близькі до наявних у інших джерелах величин. Найменший розкид, що характеризує похибку сталей, які визначались, спостерігається для основної моделі, тобто In^{3+} . Стала $K_{In} = (0,2 - 4) \cdot 10^{43} \text{ см}^{-6} \text{ Па}^{-1}$ була визначена нами вперше. Показано, що концентрація електронів для великих тисків In змінюється за степеневим законом: $n \sim P_{In}^{1/3}$.

14. Розрахована концентрація вакансій атомів Pb зі збільшенням концентрації In, лінійно збільшується (рис. 6). Така закономірність відповідає самокомпенсації власними точковими дефектами легуючої дії домішки.

15. Розглянуто квазіхімічні моделі Ga-легуювання монокристалів PbTe, вирощених з розтопу. Одержано рівняння, що пов'язують сталі рівноваги утворення електроактивних атомних дефектів і концентрацію носіїв заряду, яку визначають експериментально. На основі співставлення розрахованих і експериментальних даних знайдені сталі рівноваги реакцій. Визначено розмір кластера атомів Ga, що входить у підгратку металу.

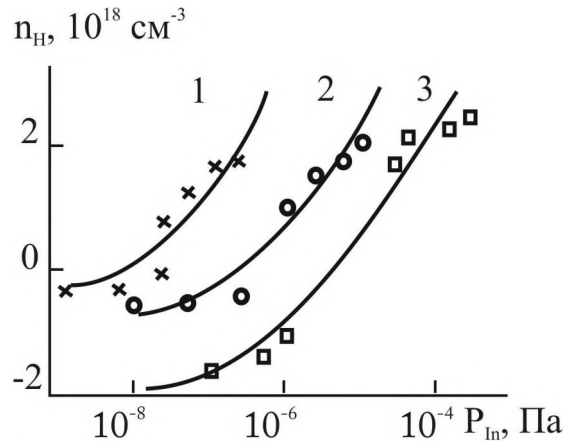


Рис. 5. Залежність різниці концентрації носіїв заряду ($n - p$) в плівках PbTe від тиску пари індію (суцільні лінії – розраховані дані; точки – експериментальні дані; номери кривих відповідають номерам зразків).

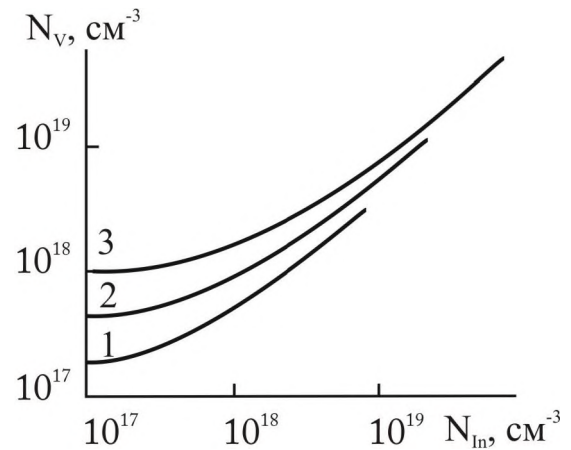
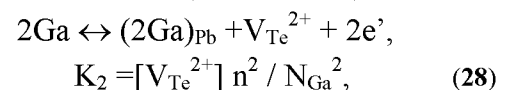
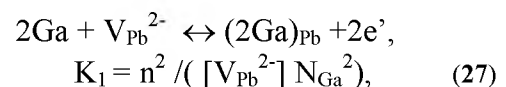


Рис. 6. Залежність концентрації двократно заряджених акцепторних вакансій атомів Pb N_V від концентрації домішки індію N_{In} в плівках PbTe (номери кривих відповідають номерам зразків).

У якості основної гіпотези приймали, що концентрація носіїв заряду визначається двократноіонізованими акцепторними вакансіями атомів Pb, донорними вакансіями атомів Te і нейтральним кластером у вигляді гантелі з двох, в силу їх малого діаметру, домішкових атомів Ga, що заміщає власний дефект гратки – вакансію атомів Pb, а при великому вмісті Ga – атоми Pb. Вплив міжвузловинних атомів Pb, що утворюються в процесі власного розвпорядкування або під час вкорінення з рідкої фази Pb, вважали несуттєвим у силу того, що надлишковим компонентом у розтопі є Te. У вибраній моделі процес легування під час вирощування кристалів описується системою квазіхімічних реакцій:



з невідомими: $[V_{Pb}^{2-}]$, $[V_{Te}^{2+}]$, n .

Концентрація електронів розраховувалась за рівнянням:

$$(K_3 + 2K_2 N_{Ga}^2 / n) / n = n(1 + 2n / (K_1 N_{Ga}^2)). \quad (29)$$

З умов $n_H = 0$ можна знайти вираз для концентрації Ga, що задається в процесі росту кристалів і відповідає переходу від вирощування кристалів р-типу провідності до вирощування кристалів n-типу провідності:

$$N_{Ga, inv} = (K_3 / (K_1 K_2))^{1/4}. \quad (30)$$

Сталі $K_1 = 1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, $K_2 = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-6}$ визначались з апроксимації експериментальних холівських концентрацій n_H (рис. 7), одержаною функціональною залежністю $n_H(N_{Ga})$.

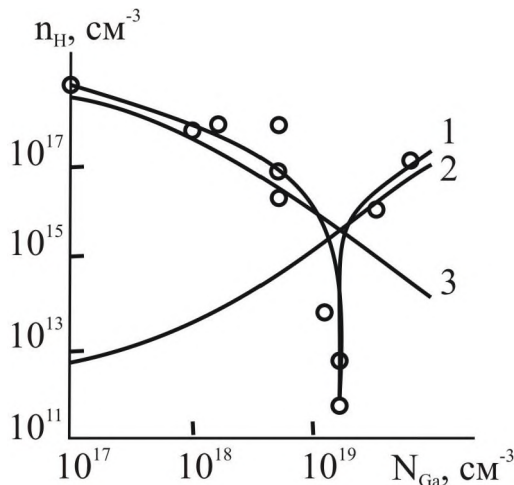


Рис. 7. Залежність холівської концентрації носіїв струму n_H (1), концентрації вакансій атомів Te (2) і Pb (3) в плівках PbTe від концентрації Ga (суцільні лінії – розрахункові дані, точки – експериментальні дані).

16. Вибір моделі розміру кластера легуючого Ga серед альтернативних виконувалась за мінімальним відхиленням від експериментальних даних, а також близькістю сталих до наявних у інших джерелах величин. Найменше відхилення, що характеризує похибку сталих, які визначались, спостерігається для основної моделі двоатомного нейтрального кластера Ga. Величини сталих K_1 і K_2 визначені нами вперше.

Як видно з рис. 7, з підвищенням концентрації Ga спостерігається початкове зменшення концентрації дірок. При певному значенні $N_{Ga, inv}$ відбувається інверсія типу провідності і подальше зростання концентрації електронів. Це відповідає тому стану, коли з ростом N_{Ga} зменшується концентрація акцепторних електричноактивних вакансій атомів Pb і збільшується концентрація донорних вакансій атомів Te. Концентрація вакансій атомів Te (крива 2) у широкій ділянці зміни концентрації атомів Ga змінюється за квадратичним степеневим законом $[V_{Te}^{2+}] \sim N_{Ga}^2$, а вакансій Pb (крива 3) – за законом: $[V_{Pb}^{2-}] \sim N_{Ga}^{-2}$.

2.3. Кінетика радіаційного дефектоутворення.

1. Розраховано і представлено просторовий розподіл йонізаційних і ядерних втрат енергії швидкими α -частинками у напівпровідниках IV-VI. Досліджено температурні залежності електричних властивостей монокристалічних плівок n-PbSe і кінетику радіаційного дефектоутворення у полікристалічних плівках p-PbSe під час опромінення α -частинками.

Радіаційна обробка плівок проводилась на установці АОІС-17Б з джерелом α -випромінювання Pu^{238} . Устава містила протяжний випромінювач з α -джерелами, камеру опромінювання з вікном для візуального спостереження, системи вакуумування камери, тримача об'єктів із системами обертання і підігріву, пульта керування, блокування і контролю. Устава була укомплектована штатним радіометричним приладом з датчиком детектування α - і γ -випромінювання. Густина потоку від радіонуклідного джерела Pu^{238} складала $5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ α -частинок з енергією 4,5-5,0 MeV.

2. Представлено розрахунки пробігів і розподіли йонізаційних та ядерних втрат енергії α -частинок у сполуках IV-VI за табличними даними та емпіричними формулами моделей Бете – Блоха для високих енергій, Лінхарда – Шарфа для низьких і Пучерова для проміжної ділянок:

$$dE/dx_{\text{Bete}} = K_1 \ln(E/K_2)/E, \text{ MeV/мкм}, \quad (31)$$

де $K_1 = 2\pi n_e Z^2 e^4 m/m_e$, MeV²/мкм, $K_2 = 1 \text{ м} / 4m_e$, $I = 13.6 \cdot 10^{-6} Z_A$,

$$dE/dx_{\text{Lindhard}} = 8\pi a_B Z^{7/6} Z_{AX} X(Z^{2/3} + Z_A^{2/3})^{-3/2} N_{at} e^2 v/v_B. \quad (32)$$

$$dE/dx_{\text{aprox}} = S_e N_{at}.$$

$$S_e = 0,235 Z_{at} Z^2 T^{0,6} \ln(b(T^2 + 0,01 Z_{at} + 0,08)/(T + 0,003 Z_{at} + 0,024)) / (T^{1,6} + a) \quad (33)$$

Залежність енергії α -частинок та йонізаційні втрати від пробігу для сполук IV-VI згідно останньої моделі представлено на рис. 8. Видно, що максимальні втрати припадають на кінець пробігу і у ~ 2 рази перевищують втрати на початку пробігу.

3. Для нормованої ядерної гальмівної здатності використано аналітичний вираз:

$$S_n' = 0,5 \ln(1 + 1,1383\varepsilon) / (\varepsilon + 0,01321 \varepsilon^{0,21226} + 0,1959 \varepsilon^{0,5}), \quad (34)$$

де $\varepsilon = E a_B M_a / (1,13 Z_a Z(Z^{2/3} + Z_a^{2/3})^{1/2} e^2 (M + M_a))$.

На рис. 9 представлені ядерні втрати у підатках металу і халькогену для PbSe, PbTe і SnTe. З рис. 9 видно, що максимум втрат на важчих первних сполуки знаходиться ближче до поверхні зразка. Ядерні втрати, що відповідають за дефектоутворення, на три порядки менші за йонізаційні.

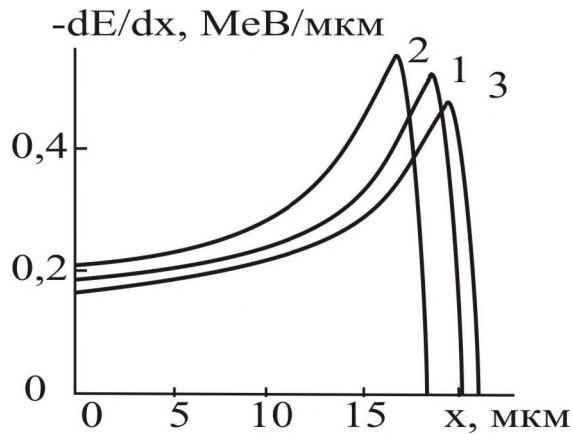


Рис. 8. Йонізаційні втрати енергії α -частинок вздовж пробігу для вихідної енергії частинок 5,5 MeV джерела Pu^{238} в PbSe – (1), PbTe – (2) і SnTe – (3).

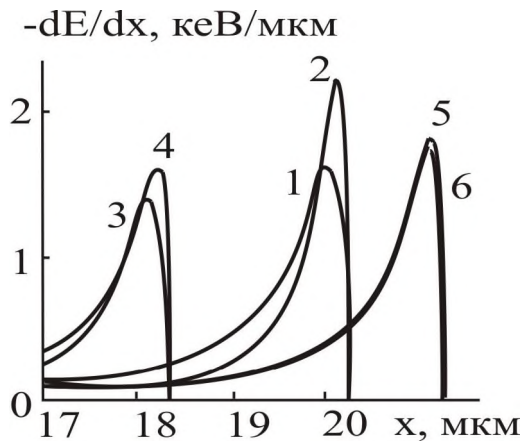


Рис. 9. Ядерні втрати енергії α -частинок у підгратках металу (1, 3, 5) і халькогену (2, 4, 6) для вихідної енергії частинок 5,5 MeV в PbSe – (1, 2); PbTe – (3, 4) і SnTe – (5, 6).

Вивчено вплив опромінення α -частинками енергією 5,5 MeV потоками до $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ на температурні залежності концентрації і рухливості носіїв заряду монокристалічних плівок n-PbSe. Ізохронний відпал проводився на повітрі для зразків, електричні параметри яких змінювалися під час опромінення. Основна стадія відпалу відбувалася у температурному діапазоні 363-413 K, в якому зразки змінювали концентрацію і рухливість до вихідних.

Результати розділені на дві групи. Зразки №30, 31 першої групи мали відносно низькі вихідні концентрації носіїв струму $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для цих зразків при достатньо низьких потоках α -частинок $1,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ концентрація збільшувалась в 1,5 рази, рухливість носіїв зменшувалась у 3 рази. Друга група включала зразки №29, 32 з вихідними концентраціями електронів $\sim 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для цих зразків зміни концентрації і рухливості носіїв практично не спостерігалось, навіть для потоків α -частинок $4,32 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

4. Експериментальні температурні залежності концентрації носіїв струму зразків першої

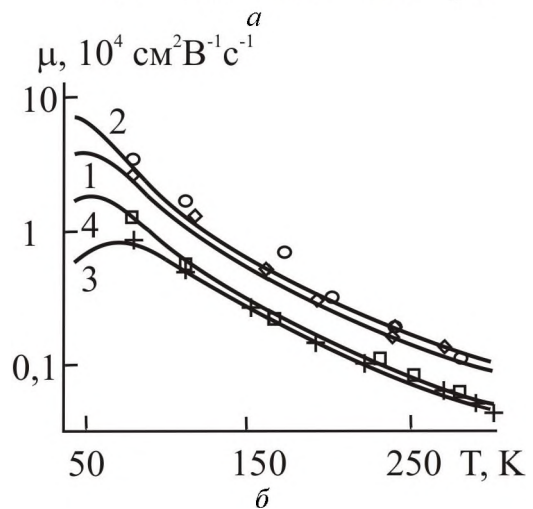
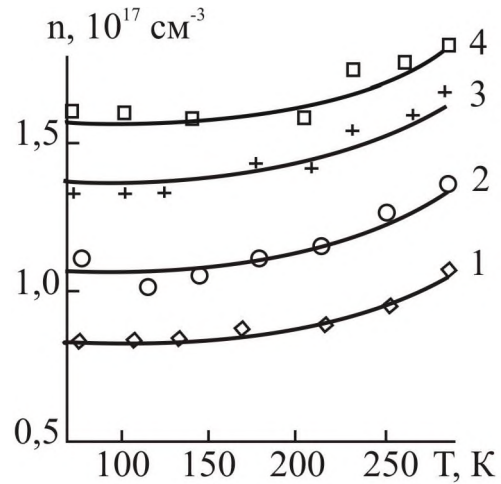


Рис. 10. Температурні залежності концентрації (а) і рухливості носіїв заряду (б) плівок n-PbSe до опромінення (1, 2) і під час опромінення α -частинками (3, 4); 1, 3 – зразок №31; 2, 4 – зразок №30.

групи до і після опромінення показані на рис. 10. Загальною закономірністю є те, що в ділянці низьких температур 77-250 K концентрація носіїв струму практично не змінюється, тобто проявляється домішкова провідність, а за більш високих температур – слабо зростає. Збільшення потоку опромінення веде до зміщення цієї залежності в сторону вищих концентрацій із стабілізацією за низьких температур. Основна зміна концентрації відбувається при малих потоках опромінення до 10^{11} см^{-2} , подальше збільшення потоку не веде до суттєвої зміни концентрації.

Одержані температурні залежності концентрації носіїв заряду можна пояснити зміною концентрації донорних рівнів N_D^+ у процесі опромінення і вкладом власної провідності за високих температур. Температурна залежність концентрації $n(T)$ одержана з рівняння електронейтральності:

$$n = N_D^+ + n_i^2(300) \exp(-(E_g(T) - E_g(300))/(kT))/n, \quad (35)$$

де ширина забороненої зони $E_g(T) = E_g(300) - 0,0004 \cdot (300 - T)$ eВ, $E_g(300) = 0,29$ eВ, $n_i(300) = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Концентрація донорних рівнів N_D^+ , визначена з апроксимації експериментальних температурних залежностей концентрації носіїв заряду. Зазначимо, що концентрація донорних рівнів у зразках першої групи збільшувалась у два рази, а в зразках другої – змінювалась слабо, причому граничне значення складає $\sim 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що відповідає зашкеленню рівня Фермі на дефектному рівні $E_D^+ = E_{FC} = -0,024$ eВ.

5. На рис. 10 також представлені рухливості для зразків з малою вихідною концентрацією носіїв струму. На всьому температурному інтервалі для зразків після опромінення спостерігається зменшення у 2-3 рази рухливості носіїв заряду. За низьких температур це зменшення пов'язано з розсіюванням на великій кількості йонізованих дефектів, а при високих – на акустичних фононах.

У зразків з високою вихідною концентрацією носіїв струму і, відповідно, дефектів велика рухливість носіїв не змінюється у процесі опромінення. Температурні залежності рухливості носіїв заряду апроксимувались згідно правилу Матісена функцією виду:

$$\mu = 1 / (A / T^{3/2} + B T^{5/2}), \quad (36)$$

де перший доданок відповідає за розсіювання на йонізованих дефектах, а другий – на акустичних фононах. Відомо, що $B \sim E_{ac}^2 / C_1$, де E_{ac} – стала деформаційного потенціалу, C_1 – усереднена швидкість поширення акустичних коливань; $A \sim N_I$, N_I – повне число йонізованих домішок як донорів, так й акцепторів [3].

Аналіза одержаних значень коефіцієнтів A і B свідчить про різну природу переважаючих дефектів в обох групах після опромінення: в першій групі переважають радіаційні дефекти, в другій групі – власні. В першій групі міжвузлові атоми, що утворюються при опроміненні, стабілізуються, в другій – рекомбінують з наявними власними вакансіями. Концентрація власних дефектів до опромінення в першій групі в два рази менше, ніж у другій. На температурну залежність концентрації носіїв заряду впливає зміна концентрації вакансій, а на залежність рухливості носіїв заряду – зміна концентрації міжвузловинних атомів.

6. Вивчено механізм кінетики електричних властивостей полікристалічних плівок р-PbSe при опроміненні α -частинками. Виявлено, що концентрація $p(\Phi)$ і рухливість $\mu(\Phi)$ носіїв заряду зменшується в наслідок опромінення. В інтервалі інтегральних потоків $10^{11} - 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ проявляється лінійна залежність p і μ^{-1} від $\Phi^{1/2}$. Ця залежність пояснюється, виходячи з припущення, що міжвузловинні Pb та Se, які частково визначають електричні властивості плівки, захоплені власними протяжними дефектами – дислокаціями, міжзернними межами.

Одержані нелінійні потокові залежності концентрації носіїв заряду можна пояснити зміною концентрації донорних вакансій атомів Se V_{Se}^{2+} і міжвузлових атомів Pb_i^+ , акцепторних вакансій атомів Pb V_{Pb}^{2-} і нейтральних міжвузлових атомів Se_i^0 у процесі опромінення. Рівняння електронейтральності свідчить про донорну дію опромінення. Однак, елементарне уявлення про те, що утворені під час опромінення пари Френкеля, не взаємодіють з дефектами інших типів, неправдиве, бо в цьому випадку концентрація дефектів повинна лінійно збільшуватися з потоком опромінення.

7. Нелінійна зміна концентрації дефектів з інтегральним потоком під час опромінення напівпровідників може відбуватися внаслідок наступних причин [4]: зміни ймовірності рекомбінації вакансії (V) і міжвузлового атому (I) при зміщенні рівня Фермі; взаємодії V та I з іншими дефектами і зміни цієї взаємодії під час зміщення рівня Фермі; зміни стійкості дефектних комплексів через їхню перезарядку.

Розглянемо модель. Для концентрації рухомих міжвузловинних атомів C_i^m і вакансій C_v кінетичні рівняння мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} dC_i^m / dt &= G\phi - R (r_t C_t + r_v C_v) C_i^m, \\ dC_v / dt &= G\phi - R r_v C_v C_i^m, \end{aligned} \quad (37)$$

де G – швидкість генерації міжвузлових атомів; ϕ – густина потоку α -частинок; r_t і r_v – радіуси захоплення міжвузлового атома пасткою і вакансією відповідно. C_t – концентрація ненасичених пасток; R – коефіцієнт, який пропорційний коефіцієнту дифузії рухомого міжвузлового атому.

Якщо міжвузлові атоми достатньо рухливі, то швидко встановлюється стаціонарний стан з $dC_i^m / dt = 0$, для якого одержимо залежність від інтегрального потоку концентрації захоплених пастками атомів:

$$C_i(\Phi) = q_t C_t [(2G\Phi / (q_t C_t) + 1)^{1/2} - 1], \quad (38)$$

де коефіцієнт $q_t = r_t / r_v$ враховує ефективність захоплення атома пасткою по відношенню до рекомбінації на вакансії.

При $G\Phi \gg q_t C_t$ розв'язок (4) приводиться до вигляду $C_i(\Phi) = (2q_t C_t G)^{1/2} \Phi^{1/2}$, а при умові $G\Phi \ll q_t C_t$ – до вигляду $C_i(\Phi) = G\Phi$.

Тому концентрація радіаційних дефектів, що збереглися від рекомбінації, а отже й концентрація носіїв струму p , згідно з (1), пропорційна або Φ або $\Phi^{1/2}$.

8. На рис. 11а представлена експериментальна залежність p від $\Phi^{1/2}$. Як видно з рис. 11, результати в цих координатах добре апроксимуються лінійною залежністю виду $p = p_0 - k \Phi^{1/2}$. Коефіцієнти p_0 і k , що визначені з експериментальних поточкових залежностей концентрації носіїв заряду для двох температур та одного зразка, близькі за величиною, що відповідає домішковій ділянці провідності.

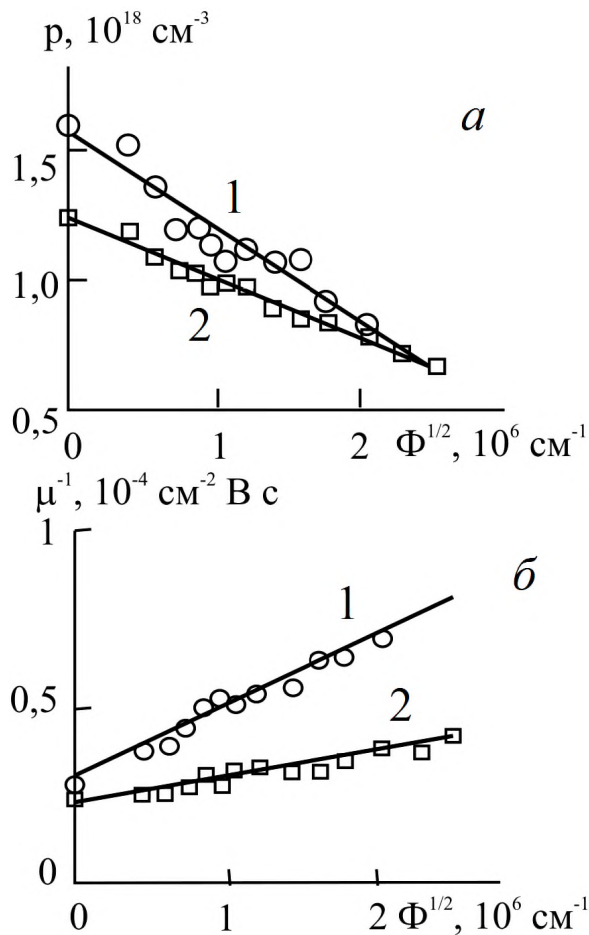


Рис. 11. Залежності концентрації p (а) і оберненої рухливості дірок μ^{-1} (б), від інтегрального потоку Φ для плівок p -PbSe, опроміненних α -частинками ($T = 77$ К): 1 – зразок №1; 2 – зразок №2.

З кореневою залежністю концентрації дефектів в опроміненних плівках пов'язана аналогічна залежність оберненої рухливості. Ці залежності від концентрації йонізованих дефектів і температури можна апроксимувати функцією виду $\mu^{-1} = A' N_I + B$, вибраною згідно правила Матієна, де перший доданок відповідає за розсіювання на йонізованих дефектах, а другий – на акустичних фонах. Відомо, що $B \sim T^{3/2}$, $A' \sim T^{-3/2}$, N_I – повне число йонізованих домішок як донорів, так і акцепторів.

За вище викладеним доданок $A' N_I = A\Phi^{1/2}$. На рис. 11б представлена експериментальна залежність μ^{-1} від $\Phi^{1/2}$. Як видно з рис. 11б, результати у цих координатах добре апроксимуються лінійною залежністю виду $\mu^{-1} = A\Phi^{1/2} + B$.

Зменшення рухливості пов'язано з розсіюванням на зрізній кількості йонізованих дефектів. За кімнатної температури зміни недостатньо помітні, так як основне розсіювання відбувається на акустичних фонах (малий кутовий коефіцієнт при $T = 300$ К), однак за низьких температур ($T = 77$ К) вклад розсіювання на йонізованих центрах починає бути відчутним.

Відношення вільних доданків B за двома температурами приблизно однакове і дорівнює 30, що відповідає $(300/77)^{5/2}$, бо фонна складова рухливості в халькогенідах Pb пропорційна $T^{-5/2}$, відношення кутових коефіцієнтів $A \sim 7,7$, що відповідає $(300/77)^{3/2}$, бо складова рухливості пов'язана з розсіюванням на короткодіючому вакансійному потенціалі в цих сполуках пропорційна $T^{-3/2}$.

Представлені результати свідчать про адекватність запропонованої моделі механізму кінетики радіаційних дефектів, що складається з захоплення рухливих міжвузловинних атомів на ненасичуваних пастках і виявляється як на потокових залежностях концентрації, так і на рухливості носіїв струму.

2.4. Кінетика ізотермічного відпалу.

Розглянуто дифузію власних, домішкових та радіаційних дефектів, кінетику ізотермічного відпалу на повітрі власних нерівновагових точкових дефектів у епітаксійних полікристалічних плівках PbTe n -типу, також розраховано профіль концентрації точкових дефектів у тонких плівках PbS під час ізотермічного відпалу.

1. На основі аналізу результатів дослідження структурних характеристик полікристалічних плівок n -PbTe, відпалених при 600–800 К на повітрі ідентифіковано нерівновагові точкові дефекти та вивчено особливості кінетики процесу їх відпалу.

2. Дифракційні спектри від епітаксійних шарів під час θ - 2θ сканування (одночасне обертання зразка і лічильника з подвоєною швидкістю) і ω -сканування (обертання зразка під час нерухомого лічильника) вимірювали на двокристальному спектрометрі ДРОН-3,0. В якості джерела X-променів використовували X-проміневі рурки типу 2.5.БСВ-29 з мідним антикатодом. Зйомки проводились із монохроматором, яким був досконалий кристал кремнію з відбиваючою гранню (111). Інтенсивність дифрагованого випромінювання реєструвалась сцинтиляційним лічильником БДС-6. Зйомки проводились за схемою ($n, -m$) в режимі симетричного відбивання за Бретгом.

Для визначення сталості ґратки епітаксійних шарів досконалої кристалічної структури використовувався метод Бонда, який забезпечує точність, близьку до точності табличних даних довжин хвиль випромінювання $1 \cdot 10^{-4}$ нм.

3. Плівки PbTe, вирощені методом парофазної епітаксії на слюдяних підкладках, відпалювались у муфельній печі за заданої температури та на протязі певного часу. Розраховані з кривих дифракційного відбивання середні неоднорідні деформації ϵ представлено у вигляді залежностей $\epsilon = f(t)$ від часу відпалу за різних температур відпалу (рис. 12).

Одержані експериментальні результати можна пояснити генераційно-рекомбінаційними та міграційними процесами еволюції нерівновагових

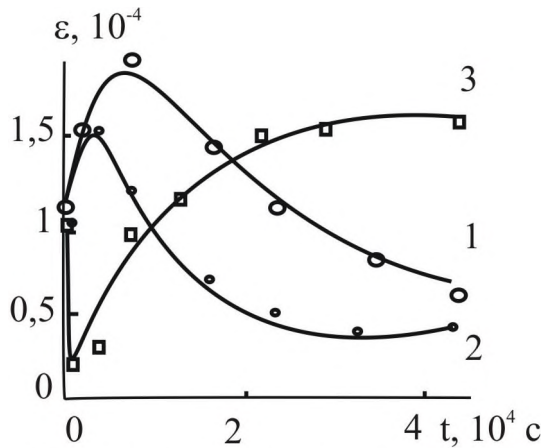
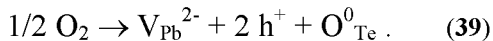


Рис. 12. Експериментальні і розрахункові залежності неоднорідної мікродеформації полікристалічних плівок п - PbTe від часу відпалу на повітрі за різних температур: 1 – 600; 2 – 630; 3 – 800 К.

точкових дефектів, що створюють різні за знаком деформації. Такими дефектами у плівках п-типу можуть бути наявні одночасно донорні міжвузловинні атоми Плюмбуму та вакансії атомів Телуру, що забезпечують відхилення від стехіометрії в бік металу.

4. Відпал призводить до міграції та рекомбінації донорних дефектів на межах зерен, дислокаціях, що проявляється у знятті деформацій відповідного знаку, при цьому Оксиген, реагуючи з PbTe, утворює акцепторні вакансії у підґратці Pb V_{Pb}^{2-} , кількість яких спочатку зростає та з часом перестає змінюватися. Кристалохемічну реакцію для останнього процесу можна записати у вигляді:



Можливість розрахунку кінетичних параметрів ґрунтується на: по-перше, співвідношеннях теорії кінетики квазіхемічних реакцій, так для мономолекулярних реакцій:

$$N = N_0 \exp(-t/\tau), \quad \tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (40)$$

де N_0 – вихідна концентрація дефектів одного типу;

τ – час існування дефекта;

E_a – енергія активації процесу міграції;

та, по-друге, твердження про те, що деформація ґратки ϵ залежить від розміру та концентрації дефектів:

$$\epsilon = \beta N, \quad (41)$$

де $\beta = [1 - (R_i/R_0)^3] N_i^{-1}/3$ – коефіцієнт стиску (розтягу) ґратки;

R_i – радіус дефекта;

R_0 – радіус атомів або міжвузловинних порожнин матриці;

N_i – концентрація вузлів (міжвузловин) матриці.

Невідомі параметри E_{ai} і τ_{0i} для трьох можливих типів дефектів одержали у результаті

апроксимації експериментальних даних ізотермічних відпалів функціональною залежністю:

$$\epsilon = \epsilon_{01} \exp(-t/\tau_1) - \epsilon_{02} \exp(-t/\tau_2) + \epsilon_{03} (1 - \exp(-t/\tau_3)), \quad (42)$$

де ϵ_{01} і ϵ_{02} – модулі вихідних парціальних деформацій викликаних вакансіями і міжвузловинними атомами відповідно;

ϵ_{03} – модуль парціальної деформації, що встановиться під впливом вакансій у підґратці Pb V_{Pb}^{2-} , генерованих киснем, який знаходиться у підґратці телуру.

Останній доданок слідує з розв'язку диференціального рівняння, що описує генерацію і рекомбінацію дефектів викликаних Оксигеном:

$$dN/dt = N_\infty/\tau - N/\tau, \quad (43)$$

де N_∞ – гранична концентрація.

5. Час релаксації τ_0 точкового дефекту визначається характерною частотою ν стрибків дефектів з одного рівновагового положення у сусіднє, відстанню між цими положеннями a та, наприклад, розмірами кристаліту b :

$$\tau_0 = (b/a)^2 1/\nu. \quad (44)$$

Максимальна частота коливань вузлових атомів залежить від маси вузлового атома M та силової сталої C :

$$\nu_{max} = (2C/M)^{1/2} / 2\pi. \quad (45)$$

Оцінку частоти $2,6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ коливань атомів PbTe одержано за температурою Дебая $\theta_D = 125 \text{ K}$. Отримані енергії активації процесів міграції корелюють із значеннями, наведеними в [5] для V_{Te} $E_a = 1,04 \pm 0,02 \text{ eV}$ і в [6] для дефектів Плюмбуму $E_a = 0,60 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Таким чином, у процесі відпалу на повітрі плівок PbTe п-типу беруть участь три типи дефектів: два типи власних донорних дефектів (Pb_i^+ та V_{Te}^{2+}), пов'язаних з надлишком атомів Pb, та один акцепторний тип (V_{Pb}^{2-}), пов'язаний з O_2 атмосфери.

6. Далі показано, що неоднорідність розподілу за товщиною концентрації точкових дефектів і пов'язане з цим утворення р-п-структури в ізотермічно відпалених у вакуумі тонких плівок PbS р-типу можна пояснити швидкою дифузиею електрично-нейтральних міжвузловинних атомів S та повільними дифузиею електрично активних вакансій Pb та S, а також реакціями між цими дефектами.

7. Методом пошарового травлення показано, що під час відпалу в глибину плівки з боку вільної поверхні поширюється ділянка п-типу. Одержані експериментальні результати якісно пояснені переважаючим утворенням донорних вакансій у підґратці халькогена в результаті випаровування у вакуум надстехіометричних атомів S.

Для одержання якісного та кількісного узгодження теоретичних залежностей з експериментальними даними запропоновано модель, що враховує взаємодію дефектів, пов'язаних з надстехіометричними атомами S, акцепторних вакансій атомів Pb V_{Pb}^- і практично нейтральними міжвузловинними атомами S_i^0 та їх дифузією на вільну поверхню, а також з дифузією стехіометричного S на цю ж поверхню, що еквівалентно зворотній дифузії донорних вакансій атомів S V_S^+ в глибину півки і одержано залежності просторово-часового розподілу концентрації точкових дефектів у тонкій моноблочній півці PbSe при її ізотермічному вакуумному відпалі.

8. З умови локальної електронейтральності однозначно визначається різниця концентрацій вільних носіїв заряду через різницю концентрацій електроактивних дефектів. Атоми Сульфуру, що спричиняють дефекти, будемо класифікувати трьома ознаками: два надстехіометричних S_{ni} і S_{nv} , що пов'язані з міжвузловинними атомами S_i^0 і вакансіями атомів Pb V_{Pb}^- , відповідно, та один стехіометричний S_{sv} , що пов'язаний з вакансіями атомів S V_S^+ . Концентрації цих частин S, позначені n_{ni} , n_{nv} і n_{sv} , пов'язані з концентраціями дефектів наступним чином:

$$[V_S^+] = n_{sv,0} - n_{sv}, [V_{pb}^-] = n_{nv}, [S_i^0] = n_{ni}.$$

Представимо кінетичні рівняння, що описують зміну концентрацій частин S через дифузії відповідних компонент і реакції переходів атомів з вузлового положення у міжвузловинне, і навпаки:

$$\begin{aligned} \partial n_{sv} / \partial t &= D_{sv} \partial^2 n_{sv} / \partial z^2 - \alpha_{sv} n_{sv} (n_{ni,0} - n_{ni}), \\ \partial n_{nv} / \partial t &= D_{nv} \partial^2 n_{nv} / \partial z^2 - \alpha_{nv} n_{nv} (n_{ni,0} - n_{ni}), \\ \partial n_{ni} / \partial t &= D_{ni} \partial^2 n_{ni} / \partial z^2 + (\alpha_{sv} n_{sv} + \alpha_{nv} n_{nv}) (n_{ni,0} - n_{ni}), \end{aligned} \quad (46)$$

де D_{sv} , D_{nv} і D_{ni} – коефіцієнти дифузії атомів S у процесі міграції, пов'язаних з вакансією атомами S, вакансією атомів Pb і міжвузловинним S, відповідно;

α_{sv} і α_{nv} – сталі реакцій прямого і зворотного переходів, стехіометричних і надстехіометричних, вузлових атомів S у міжвузловинне положення, відповідно.

Вихідні умови завдання задають рівномірний розподіл трьох компонент S: $n_{sv}(z, 0) = n_{sv,0}$, $n_{nv}(z, 0) = n_{nv,0}$, $n_{ni}(z, 0) = n_{ni,0}$, $0 < z < d$. Крайові умови на межі підкладка – півка описують відсутність потоку S: $\partial n_{sv}(0, t) / \partial z = 0$, $\partial n_{nv}(0, t) / \partial z = 0$, $\partial n_{ni}(0, t) / \partial z = 0$, $t > 0$, на межі півка – вакуум – випаровування S: $n_{sv}(d, t) = 0$, $n_{nv}(d, t) = 0$, $n_{ni}(d, t) = 0$, $t > 0$.

9. Рівняння інтегрувались чисельно, параметри підбирались за апроксимацією експериментальних залежностей розрахованими. Профіль розподілу концентрації носіїв струму за товщиною (рис. 13) визначався за вимірюваннями ефекту Холла під час пошарового травлення зразків. Точність вимірювання товщини становила

0,1 мкм, а концентрації не перевищувала 5%. З рис. 13 видно, що розрахункові та експериментальні дані добре узгоджуються, що свідчить про адекватність моделі.

Коефіцієнт дифузії атомів S за міжвузлами D_{ni} виявився найбільшим, а пов'язаний з вакансіями атомів Pb D_{nv} – найменшим. Відношення у три порядки цих коефіцієнтів дифузії є правдиве й вірне для більшості Pb-халькогенідів. Із порівняння сталих реакцій зроблено висновок, що вихід надстехіометричного S у міжвузловинне положення є у 2000 раз ймовірнішим актом, ніж стехіометричного, що також видається правдивим, бо надстехіометричний вузловий S оточують вакансії атомів Pb, які ослаблюють зв'язки цього Сульфуру.

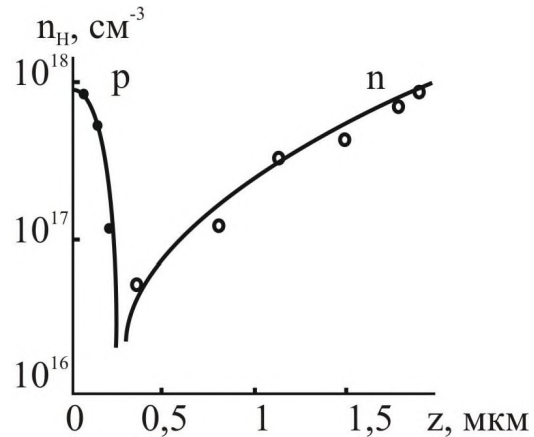


Рис. 13. Профілі експериментального розподілу концентрацій носіїв заряду за товщиною епітаксильної півки PbS р-типу провідності, віддаленої у вакуумі за температури 643 К протягом 1,5 год., і розрахованого розподілу концентрацій електроактивних дефектів ($z=0$ відповідає межі підкладка – півка).

2.5. Розподіл дефектів у тонких півках Pb-халькогенідів і атомів на їх поверхні.

1. Досліджено вплив розміру зерна на електрофізичні властивості тонких полікристалічних плівок PbTe у рамках представленої електропровідності і вивчено розподіл власних дефектів у монокристалічних епітаксійних плівках PbTe. Змодельовано клітковим автоматом ріст епітаксійного острівця та досліджено ефекти просторових кореляцій у процесах контрольованих захопленням на пастки.

2. У випадку полікристалічних плівок доцільніше досліджувати залежність параметрів не від товщини півки, а від середнього розміру зерен, оскільки розсіювання носіїв заряду буде вже визначатися сумарною поверхнею зерен у зразку, яка може на кілька порядків перевищувати поверхню півки. Вважалось, що півка однорідна і утворена з кристалітів, кубічних за формою і однакових за розмірами. Куб кристаліта із стороною l складається з центральної кубічної серцевини розміром d і оболонки. Питомий опір серцевини ρ_0 пов'язаний із розсіюванням на

фононах і дефектах, питомий опір оболонки ρ_{gb} , пов'язаний із розсіюванням на межах зерен і приміжевому дефектному шарі товщиною $h=(l-d)/2$.

Опір кристаліту розраховали, розділивши його на серцевину опором $R_0=\rho_0/d$, оболонку попереду і позаду серцевини (вздовж струму) опором $R_{gb1} = \rho_{gb}(l-d)/d^2$ і оболонку, паралельну лінії струму опором $R_{gb2} = \rho_{gb}l/(l^2 - d^2)$. Очевидно, що опори R_0 і R_{gb1} з'єднані послідовно, а опір R_{gb2} паралельний до них. Питомий опір кристаліту становитиме $\rho=RI$, де R – опір кристаліту, розрахований за трьома складовими опорів.

На рис. 14 представлено експериментальні дані залежності питомого опору полікристалічних плівок р-PbTe, отриманих методом гарячої стінки у вакуумі на поліаміді, від розмірів кристалітів і апроксимуючу криву, одержану згідно запропонованої моделі. У результаті розрахунку одержано $\rho_0 = 0,95 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $\rho_{gb} = 8,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і товщину поверхневого кристалітного шару $h = 0,135 \text{ мкм}$.

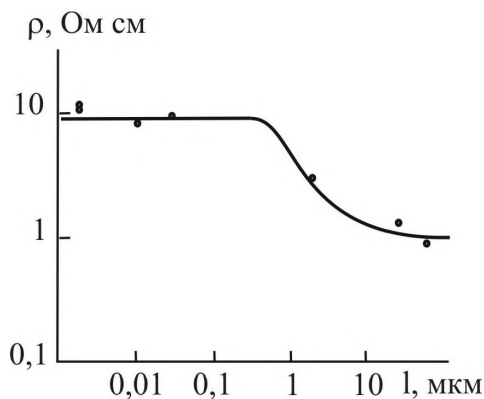


Рис. 14. Залежність питомого опору ($T=300 \text{ К}$) полікристалічних плівок PbTe від середнього розміру кристалітів (суцільна лінія – аналітична крива для електротехнічної моделі).

Розраховане значення ρ_0 перевищує відоме значення питомого опору об'ємних монокристалічних зразків PbTe всього у 5 разів, що, ймовірно, пов'язано з неоднаковістю розмірів кристалітів у різних напрямках. Величина h , що близька за значенням до довжини вільного пробігу дірок $\lambda_0 = 0,15 \text{ мкм}$ у монокристалічних об'ємних зразках.

3. Оскільки представлена модель дозволяє описати залежність σ від l у ділянці великих значень, що перевищують на два порядки вільний пробіг носіїв у PbTe, то стає зрозумілим, що розсіювання здійснюється за участю ділянок просторового заряду, які утворюються внаслідок локалізації вільних носіїв на межах зерен. Ширина шару визначається виразом:

$$L = (2\varepsilon\varepsilon_0 U_k / (e\rho_0))^{1/2},$$

де ε – діелектрична проникливість матеріалу;
 U_k – висота потенціального бар'єру;
 ρ_0 – концентрація основних носіїв заряду.

PbTe має $\varepsilon = 400$, $L = (1,0 - 1,4) \text{ мкм}$ для $\rho_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

4. Таким чином, незважаючи на значні спрощення, запропонована модель достатньо адекватно відображає суть явища і плавно описує залежність питомого опору від розміру кристалітів, а одержані у результаті апроксимації параметри мають фізично обґрунтовані значення.

Показано, що електротехнічна модель дає можливість пояснити зміни електричних властивостей полікристалічних плівок PbTe при їх ізотермічному відпалі у вакуумі. Виявлено, що зміна питомого опору пов'язана із процесами перебудови кристалітів, що утворюють плівку, визначено залежність лінійних розмірів кристалітів від часу відпалу.

Виявлено, що розмірні ефекти в монокристалічних плівках PbTe n-типу, вирощених на слюдяних підкладках методом гарячої стінки, пов'язані з розподілами як донорних станів, так і центрів розсіювання вільних носіїв заряду. Виконана апроксимація експериментальних ефективних залежностей від товщини провідності $\sigma(d)$ і добутку коефіцієнта Холла і провідності $R(d)\sigma(d)^2$ теоретичними залежностями, які є інтегралами від комбінацій локальних концентрацій $n(x)$ і рухливостей $\mu(x)$, що визначаються розподілами донорів і центрів розсіювання, представлених сумами гавсових кривих і горизонтальної прямої. Одержано просторові параметри розподілів дефектів росту на межі підкладки – плівка і дислокацій у наступному шарі.

Виходячи з шаруватої неоднорідності тонких напівпровідникових плівок PbTe, вирощених методом гарячої стінки, виявлено три шари, що збагачені вільними електронами до різних значень концентрації і два шари центрів розсіювання, пов'язаних з різними типами кристалічних дефектів: міжфазними межами, дислокаціями, точковими дефектами тощо.

Зрозуміло, що у шарувато-неоднорідному зразку, величини густини струму змінюються з координатою x по товщині плівки. Інтегруючи ліві і праві частини кінетичних рівнянь по x для ефективних коефіцієнтів можна записати вирази через усереднені по товщині у такий спосіб:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(d) &= \int_0^d \sigma(x) dx / d, \\ \bar{R}(d)\bar{\sigma}^2(d) &= \int_0^d R(x)\sigma^2(x) dx / d. \end{aligned} \quad (47)$$

Представимо ці значення через розподіли концентрацій вільних носіїв заряду $n(x)$, пов'язаних з донорними центрами, і розподілами рухливостей $\mu(x)$, пов'язаних з центрами розсіювання:

$$\bar{\sigma}(d) = \int_0^d en(x)\mu(x)dx / d,$$

$$\bar{R}(d)\bar{\sigma}^2(d) = \int_0^d en(x)\mu^2(x) dx / d. \quad (48)$$

Залежність питомої провідності і сталої Холла від товщини плівки представлена на рис. 15.

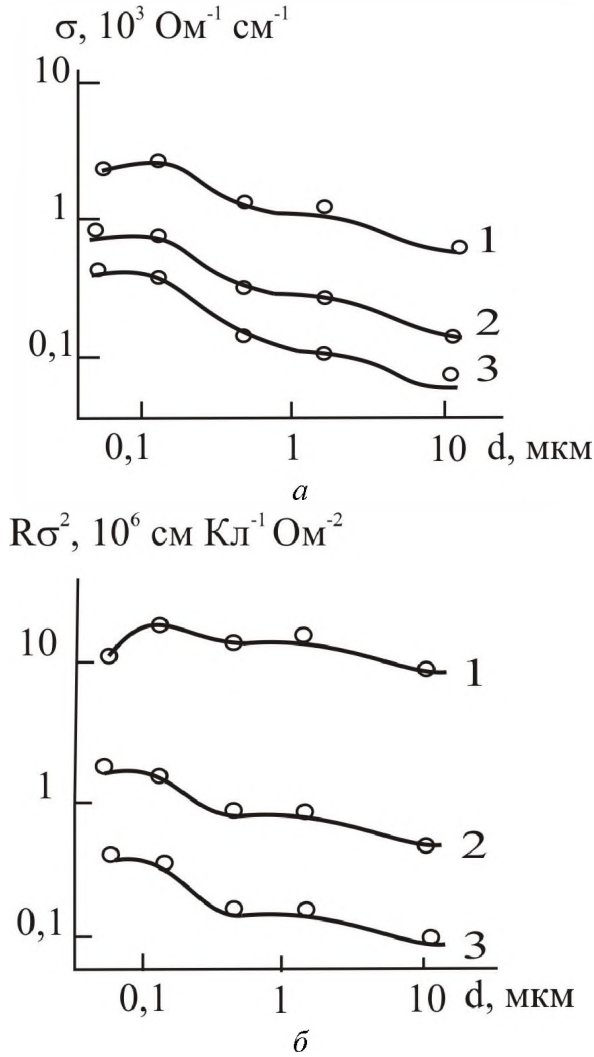


Рис. 15. Залежності провідності σ (а) і добутку коефіцієнта Холла на квадрат провідності $R\sigma^2$ (б) ($T = 100, 200$ і 300 K , криві 1, 2 і 3 відповідно) монокристалічних плівок РbТе n-типу провідності від товщини.

Згідно попередньої аналізи і відбору серед кількох моделей локальні концентрації донорних дефектних станів представлено сумою двох гавсових і рівномірного розподілів:

$$N_d(x) = N_1 \exp(-(x - d_1)^2/2b_1^2) + N_2 \exp(-(x - d_2)^2/2b_2^2) + N_3, \quad (49)$$

а локальні концентрації центрів розсіювання – одним гавсовим розподілом на однорідному фоні:

$$N_s(x) = N_4 \exp(-(x - d_3)^2/2b_3^2) + N_5. \quad (50)$$

При зазначених температурах вимірювання дефектні стани повністю йонізовані, тому концентрація вільних носіїв заряду дорівнює їх концентрації:

$$n(x) = N_d(x). \quad (51)$$

Рухливість вільних носіїв заряду обернено пропорційна до концентрації центрів розсіювання:

$$\mu_i(x) = k_i / N_i(x), \quad (52)$$

де k_i – коефіцієнт пропорційності, або:

$$\mu(x)^{-1} = \mu_1^{-1} \exp(-(x - d_3)^2/2b_3^2) + \mu_2^{-1}. \quad (53)$$

5. Одержано параметри апроксимації, з яких видно, що просторові характеристики d і b розподілів слабо залежать від температури, що проілюстровано на рис. 15. Також просторові характеристики розподілу приміжевих джерел вільних носіїв заряду і центрів розсіювання близькі за величинами. Максимуми розподілу центрів знаходяться на глибині $d_3 = 0,033 \mu\text{m}$, що у 1,5 рази ближче до підкладки, ніж максимуми розподілу джерел $d_1 = 0,050 \mu\text{m}$. Ці величини близькі за величиною до вільного пробігу носіїв струму $\lambda = 0,04 \mu\text{m}$ і дебаєвської довжини екранування $L_D = 0,025 \mu\text{m}$. Краї обох розподілів $d+b$, в яких знаходиться основна частина дефектів, розташовуються на глибині $0,1 \mu\text{m}$ від підкладки, відмінність між ними становить $0,01 \mu\text{m}$. Розподіл дефектів другого типу поширюється від $0,6$ до $2,1 \mu\text{m}$, їх амплітудна концентрація у 15 раз менша, ніж дефектів першого типу.

Концентрація донорних станів поблизу підкладки на порядок перевищує концентрацію у проміжному шарі і у ~ 20 раз – рівномірно розподілених за товщиною плівки точкових дефектів. Амплітудне значення розподілу приповерхневих центрів розсіювання з температурою змінюються інакше, ніж фонових, що вказує на їх різну природу: $\mu_1^{-1} \sim T^{1/2}$, а $\mu_2^{-1} \sim T^{3/2}$ (перший механізм – це розсіювання на поверхні плівки або дислокаціях, а другий – це фононне розсіювання).

Також досліджено ефекти, що зумовлені просторовими кореляціями центрів зародження і їх впливом на кінетику накопичення і агрегації адатомів. Запропоновано використовувати метод кліткових автоматів для моделювання росту епітаксціальних плівок.

6. Розглянуто найпростіший випадок накопичення малорухомих реагентів під час їх неконтрольованої генерації, контрольованого захопленням на центри зародження кластерів (реакція $A + B \rightarrow A$, а ймовірність заповнення поверхні центрами захоплення r_A стала). Моделювання виконано методом кліткових автоматів. Задавались λ – локальна швидкість осадження адатомів на поверхні, σ – швидкість елементарного акту реакції, v_p – об'єм ділянки захоплення.

Для хаотичного неконтрольованого розподілу центрів зародження кластерів при високій густині r_A заповнення ними поверхні, коли зони впливу

можуть перекриватись, для середньої швидкості захоплення адатомів одержано залежність $k = \lambda (1 - \exp(-\rho_A v_p))$, а у випадку корельованого розподілу центрів захоплення із зонами впливу, що не перекриваються – залежність $k = \lambda c_A v_p$, де c_A – концентрація центрів.

7. Розглянуто також інший найпростіший випадок, коли накопичення адатомів обмежено дифузійно-контрольваним захопленням на центрах із рівномірним розподілом і малою концентрацією ($c_A v_p \ll 1$). Вважали, що у квадратній ділянці із стороною L міститься в середньому один центр. Під час моделювання використано періодичні граничні умови. Встановлено, що величина коефіцієнта дифузії D суттєво впливає на форму розподілу по поверхні адатомів. Для перевірки програми у одновимірному випадку одержано стаціонарний розподіл локальної концентрації адатомів, що описується залежністю:

$$C(x) = C_{\max} \sin(\pi x/L).$$

На рис. 16 представлено концентраційну поверхню для наближеного аналітичного розв'язку, одержаного з точного для однієї пастки на необмеженій площині:

$$C(r) = \ln(r/r_p) / \ln(L_{\max}/r_p).$$

Це розв'язок рівняння Лапласа для граничних умов:

$$C(r_p) = 0 \text{ і } C(L_{\max}) = 1.$$

Наближений аналітичний розв'язок для періодичної квадратної сітки одержали як суму чотирьох розподілів для стоків розташованих у вершинах квадрата. Зазначимо, що форма розподілу залежить від двох параметрів: r_p і L_{\max} .

8. Просторова кореляція центрів захоплення у випадку нерухомих атомів, тобто за низьких температур, веде до якісних змін швидкості їх захоплення, причому, відповідний вклад зростає з ростом концентрації центрів, а у випадку рухомих атомів, тобто за високих температур, флуктуації у просторовому розподілі центрів захоплення можуть, при певних співвідношеннях кінетичних параметрів, призвести до нового якісного ефекту – локальної просторової неоднорідності розподілу адатомів і їх малих кластерів.

9. Відомо, що епітаксійний ріст здійснюється через наступні стадії: зародження центру, коалесценція, поверхневе зростання ділянок, ріст товщини плівки. Процес поверхневого росту плівки зіставлено з формуванням кластера методом кліткових автоматів. Двовимірний кластер утворюється на плоскій квадратній сітці шляхом приєднання нових частинок до наявного кластера.

Кінограми зростання клітинок кластера представлено на рис. 17, з яких видно, що змодельовані кластери мають ізомеричну колову площинну форму з дендритною структурою поверхні, внутрішня частина кластерів є суцільним бездефектним середовищем, далі назовні простягається

дефектний об'єм, який насичений вакансіями, а на межі спостерігаємо фрактальний об'єкт. За локальною концентрацією частинок можна відстежити еволюцію кластера, а також розбити його на згадані вище три ділянки.

Розраховано характерні значення довжини берегової лінії L і лінійного максимального розміру l . Довжину межевої лінії апроксимує залежність $L_{\text{аproxim}} = M_L = 5,6 l^{1,16}$, а теоретична – є такою $L_{\text{theor}} = 2\pi l^{\text{df}}$. Встановлено, що ця замкнута межева лінія подібна до регулярного фрактала – кривої Коха, що має розмірність $d_f = \ln 5 / \ln 4 = 1,16$. Даний регулярний фрактал можна утворити видаленням на кожному відрізьку четвертої частини і одночасним доповненням двома такими ж частинами у вигляді кута. Збільшення характерного лінійного розміру такого фрактала у 4 рази збільшує його довжину у 5 разів. Відома рівностороння трикутна крива Коха, що має $d_f = \ln 4 / \ln 3$, а килимок Серпінського – $d_f = \ln 8 / \ln 3$.

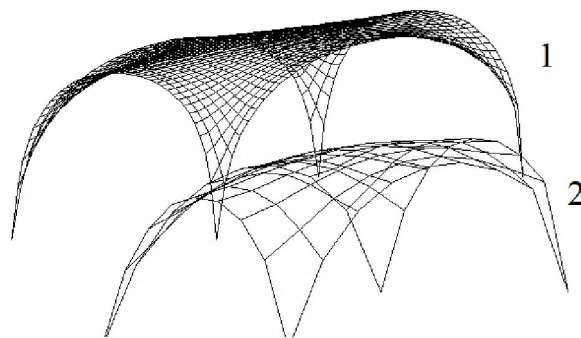


Рис. 16. Стаціонарні розподіли адатомів на площинах, які одержані для однакових умов комп'ютерним моделюванням методом ґраткових автоматів (2) та за наближеною аналітичною залежністю (1).

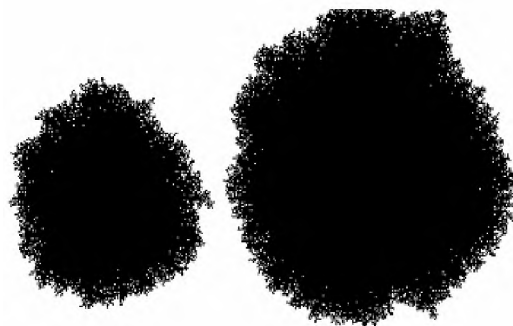


Рис. 17. Кінограми змодельованого на полі 256x256 клітинок кластера, що зростає і набуває різних характерних розмірів $l = 80, 120$.

Висновки

1. Запропоновано ряд нових аналітичних, диференціальних і дискретних моделей хемічної і дифузійної кінетики процесу формування та еволюції підсистеми дефектів і підтверджено їх застосування під час опису експериментальних

електрофізичних властивостей тонких плівок сполук IV-VI після напилення, легування, опромінення і відпалу.

2. Вперше запропоновано спосіб відбору потенціалу взаємодії, що враховує три різні фізичні величини: міжатомну відстань, енергію ґратки, модуль всестороннього стискування. Показано, що потенціал Ленарда – Джонса є добрим наближенням міжатомної взаємодії у сполуках IV-VI під час комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки, однак йонна взаємодія є необхідною для утворення стабільних кластерів із структурою типу NaCl.

3. Запропоновано використовувати параметри зонної теорії для розрахунку сталих квазіхемічної рівноваги власних атомних дефектів епітаксійних плівок PbSe, PbTe під час парофазної епітаксії за різних температур випаровування і осадження. Проведено розрахунок концентрації вільних носіїв заряду для моделі френкелівських дефектів V_{Pb}^{2-} , Pb_i^{1+} у катйонній підґратці.

4. Виконано електрофізичний розрахунок рівновагової концентрації рівнів дефектів у плівках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.2; 1$), вирощених з парової фази за різних температур підкладки з використанням зонних параметрів напівпровідникових сполук і експериментальних концентрацій носіїв заряду. Вказано на те, що дефектні акцепторні і донорні рівні в сполуках $Pb_{1-x}Sn_xTe$, пов'язані з одним і тим же дефектом – вакансією атомів Телуру, яка, у залежності від складу x , проявляє амфотерні властивості.

5. Проведено квазіхемічний розрахунок рівноваги власних атомних дефектів і легуючої домішки In для парофазної епітаксії PbTe при різних парціальних тисках пари Te та In, а також для легуючого Ga при вирощуванні з розтопу PbTe. Визначена модель зарядового стану йонів індію In^{3+} і нейтрального двохатомного кластера Ga. Вперше визначені константи втілення In і кластера Ga у катйонну підґратку.

6. Досліджено вплив α -опромінення за енергій 5,5 MeV на температурні залежності (77-300 K) електричних властивостей монокристалічних плівок n-PbSe. Ідентифіковано розсіювання на йонізованих дефектах, і акустичних фонах. Показано, що на температурну залежність концентрації носіїв заряду впливає зміна концентрації вакансій, а на залежність рухливості носіїв заряду – зміна концентрації міжвузловинних атомів. У рамках об'єднання моделей Бете – Блоха і Лінхарда – Шарфа розраховано просторовий розподіл йонізаційних і ядерних втрат енергії α -частинок у напівпровідниках IV-VI. Показано, що ядерні втрати, які відповідають за дефектоутворення, на три порядки менші за йонізаційні.

7. Запропонована модель механізму кінетики радіаційних дефектів – захоплення рухливих міжвузловинних атомів на ненасичуваних пастках – проявляється на потокових залежностях концен-

трації і рухливості носіїв струму, відповідає одержаним експериментальним потоковим залежностям α -опромінених полікристалічних плівок p-PbSe.

8. У рамках кінетики квазіхемічних реакцій на основі часових залежностей неоднорідної мікродформації за різних температур ізотермічного відпалу (600-800 K) на повітрі полікристалічних плівок n-PbTe встановлено, що переважаючими дефектами у свіжовирощених плівках n-типу можуть бути дефекти одночасно Pb_i^{1+} та V_{Te}^{2+} , а після відпалу у плівках p-типу мають переважати V_{Pb}^{2-} , що пов'язані з атмосферним киснем. Вперше розраховано характерний час та енергія активації процесів міграції власних нерівновагових точкових дефектів.

9. Пояснено утворення p-n-структури в ізотермічно відпалених у вакуумі тонких плівках p-PbS неоднорідністю розподілу за товщиною концентрації точкових дефектів, зумовленою дифузією міжвузлового Сульфуру і повільними дифузійними вакансій, а також реакціями між ними. Еволюцію дефектів описано системою неоднорідних дифузійних рівнянь. З експерименту одержано параметри процесу еволюції точкових дефектів під час вакуумного відпалу.

10. У рамках моделі вдалося відділити внески в питомий опір полікристалічних плівок p-PbTe власного об'ємного розсіювання від зерномежового, а монокристалічних – від поверхневого. Показано, що розмірні ефекти в монокристалічних плівках n-PbTe, вирощених на слюдяних підкладках, пов'язані з розподілами як донорних станів, так і центрів розсіювання вільних носіїв заряду. Температурна залежність амплітуди розподілу центрів розсіювання вказує на поверхневе або дислокаційне розсіювання у приповерхневому шарі та на фонне в об'ємі.

11. Проведено моделювання методом клітковивих автоматів накопичення малорухомих реагентів при їх некорельованій генерації, контрольованого захопленням на центри зародження кластерів. Показано, що при високих температурах флуктуації у просторовому розподілі центрів захоплення можуть, при певних співвідношеннях кінетичних параметрів, призвести до локальної просторової неоднорідності розподілу адатомів і їх малих кластерів. Змодельовано ріст плоского епітаксійного острівця моноатомної речовини, встановлено, що він має аморфно-фрактальну примежеву смугу, яка, під час переміщення межі, кристалізується. Розмірність межі 1,16 є близькою до розмірності регулярного фрактала – кривої Коха $ln5/ln4$.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Запропонована низка нових моделей хемічної і дифузійної кінетики процесу еволюції

підсистеми дефектів і підтверджено їх застосування під час опису експериментальних електрофізичних властивостей тонких плівок сполук IV-VI.

2. Розроблений новий спосіб відбору модельного потенціалу міжатомної взаємодії за запропонованим безрозмірним параметром, що містить експериментально визначені міжатомну відстань, енергію ґратки, модуль всебічного стискування. Методом молекулярної динаміки виявлено, що структури малих кластерів, утворених одно- і двозарядними катйонами з однозарядними аніонами ϵ , відповідно, типу NaCl і BaF₂.

3. Використано параметри зонної теорії для визначення сталих квазіхемічної рівноваги у розрахунках концентрації власних атомних дефектів епітаксійних плівок PbSe, PbTe, Pb_{1-x}Sn_xTe під час парофазної епітаксії.

4. Вперше показано на можливість квазіхемічного розрахунку рівноваги власних дефектів для визначення зарядового стану, розмірності кластера легуючої домішки та сталих вкорінення на прикладі PbTe<In> і PbTe<Ga>.

5. Ідентифіковано розсіювання на йонізованих дефектах та акустичних фонах α -опромінених монокристалічних плівок n-PbSe. У рамках моделі захоплення рухливих міжвузловинних атомів на ненасичуваних пастках розкриті механізми потокових залежностей концентрацій і рухливостей вільних носіїв заряду в опромінених полікристалічних плівках p-PbSe.

6. Вперше розраховано характерний час та енергія активації процесів міграції власних нерівновагових точкових дефектів під час відпалу на повітрі полікристалічних плівок n-PbTe і пояснено утворення p-n-структури в ізотермічно відпалених у вакуумі тонких плівках p-PbS неоднорідністю розподілу за товщиною концентрації точкових дефектів зумовленою дифузією міжвузловинного Сульфуру і повільними дифузійними вакансіями, а також реакціями між ними.

7. Для опису розмірного ефекту в тонких моно- і полікристалічних напівпровідникових плівках запропоновано модель кристаліту з розподіленими електрофізичними параметрами.

Практичне значення отриманих результатів

Експериментально отримані та теоретично обґрунтовані результати та виявлені ефекти, спричинені дією радіаційного опромінення та термічного впливу в вакуумі та середовищі кисню дають підстави стверджувати про перспективність застосування джерел α -випромінювання і технологій відпалу для цілеспрямованої модифікації монокристалічних та полікристалічних плівок і поверхневих шарів власних і легованих вузькозонних напівпровідникових сполук IV-VI. На основі цих результатів:

1. Оптимізовано способи вирощування з парової фази плівок халькогенідів Pb та Sn для одержання плівок n- і p-типу провідності.

2. Визначено умови технологічного процесу створення p-n-переходів у плівках халькогенідів Pb та Sn під час вирощування з парової фази методом гарячої стінки з наступним відпалом у вакуумі та середовищі кисню, а також з використанням опромінення α -частинками.

3. Запропоновано спосіб модифікації приповерхневого шару плівок халькогенідів Pb за допомогою вакуумного відпалу.

4. Розроблено способи легування плівок PbTe з високою анізотропією електрофізичних параметрів і низькою концентрацією носіїв струму.

5. Визначено розподіл радіаційних дефектів у плівках при опроміненні ізотропним потоком α -частинок, а також розроблено способи створення різких p-n-переходів (патент України).

Література

1. **Сизов Ф.Ф.** Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе / Ф.Ф. Сизов // Зарубежная электронная техника. – 1977. – Т. 24. – С. 31–48.
2. **Добровольський В.Н.** Перенос електронів і дірок у поверхні напівпровідників / В.Н. Добровольський, В.Г. Литовченко. – Київ: Наукова думка, 1985. – 192 с.
3. **Шперун В.М.** Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукляк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 300 с.
4. **Рогачова Е.И.** Температурные и концентрационные зависимости подвижности носителей заряда в твердых растворах PbTe – MnTe / Е.И. Рогачова, И.М. Кривулькин // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, № 9. – С. 1040–1044.
5. **Заячук Д.М.** Власні дефекти та електричні процеси в A^{IV}B^{VI} / Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський // Український фізичний журнал. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692–1713.
6. **Равич Ю.Н.** Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. / Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. – Москва: Наука, 1968. – 383 с.
7. **Тележкин В.А.** Теория радиационных дефектов в полупроводниках / В.А. Тележкин. – Київ: Наукова думка, 1988. – 132 с.

8. **Ормонт Б.Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – Москва: Наука, 1982. – 528 с.
9. **Структура и свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$** под ред. Ковалева А.Н. – Москва: Металлургия. – 1990. – 144 с.
10. **Фреик Д.М.** Зарядовое состояние собственных атомных дефектов в пленках селенида свинца / Д.М. Фреик, **Я.П. Салий**, В.В. Прокопів // Журнал технической физики. – 1994. – Т. 64, № 11. – С. 197–200.
11. **Фреик Д.М.** Моделирование и идентификация атомных дефектов в слоях $A^{IV}B^{VI}$ при α -облучении / Д.М. Фреик, **Я.П. Салий**, И.Й. Перкатюк, Г.Д. Матеїк, И.М. Лищинский, В.Н. Купчак // Кристаллография. – 1995. – Т. 40, № 5. – С. 913–915.
12. **Фреїк Д.М.** Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів у шарах PbSe / Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, **Я.П. Салій**, Г.Д. Матеїк, М.А. Лоп'янок, І.М. Ліщинський // Український фізический журнал. – 1995. – Т. 40, № 8. – С. 874–875.
13. **Фреїк Д.М.** Моделирование атомных дефектов у ГЦК-кристаллах $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, І.Й. Перкатюк, Г.Д. Матеїк, І.М. Ліщинський // Український фізический журнал. – 1995. – Т. 40, № 9. – С. 951–953.
14. **Фреик Д.М.** Зарядовое состояние собственных атомных дефектов и термодинамический p-n переход в пленках селенида свинца / Д.М. Фреик, В.В.Прокопів, **Я.П. Салий**, Г.Д. Матеїк, И.М. Лищинский, А.М. Добровольская // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 546–550.
15. **Фреик Д.М.** Свойства тонких пленок PbTe и квазихимическое моделирование их парофазной эпитаксии / Д.М. Фреик, **Я.П. Салий**, И.М. Лищинский // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, № 12. – С. 2135–2137.
16. **Салій Я.П.** Рівноважні концентрації точкових дефектів в плівках PbSe / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 1998. – Т. 43, № 8. – С. 968–971.
17. **Фреїк Д.М.** Розмірний ефект у температурній залежності електричного опору тонких полікристалічних плівок Cr і Cu / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, М.В. Калинюк // Український фізичний журнал. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1375–1377.
18. **Салій Я.П.** Рівноважні концентрації рівнів дефектів в плівках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2000. – Т. 45, № 2. – С. 203–206.
19. **Салій Я.П.** Свойства пленок PbTe, легированных индием, и квазихимическое моделирование их эпитаксии / Я.П. Салий // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74, №6. – С. 1060–1063.
20. **Салій Я.П.** Температурные зависимости электрических свойств монокристаллических пленок p-PbSe при облучении α -частицами / Я.П. Салий, Р.Я. Салий // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 6. – С. 667–669.
21. **Салій Я.П.** Міжатомна взаємодія у кристалах халькогенідів свинцю і олова із структурою типу NaCl / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2001. – Т. 46, № 10. – С. 1070–1072.
22. Коцюбинский В.О. Кінетика відпалу радіаційних дефектів в епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату / В.О. Коцюбинский, В.В. Немешкаленко, Б.К. Остафійчук, **Я.П. Салій**, В.Д. Федорів, П.І. Юришин // Металлофизика. Новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 11. – С. 1449–1454.
23. **Салій Я.П.** Кінетика ізотермічного відпалу на повітрі власних нерівноважних точкових дефектів в епітаксійних полікристалічних плівках телуриду свинцю n-типу / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2002. – Т. 47, № 9. – С. 852–854.
24. **Салій Я.П.** Механизм кинетики электрофизических свойств поликристаллических пленок p-PbSe при облучении α -частицами / Я.П. Салий // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 177–179.
25. **Салій Я.П.** Свойства монокристаллов PbTe, легированных галлием, и квазихимическое моделирование их выращивания / Я.П. Салий // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 2. – С. 368–370.
26. **Салій Я.П.** Профіль концентрації точкових дефектів в тонких плівках PbS при ізотермічному відпалі / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 861–863.
27. **Салій Я.П.** Утворення і активація дефектів в плівках $A^{IV}B^{VI}$ у процесі напилення / Я.П. Салій, І.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Фізика напівпровідників, квантова електроніка і оптоелектроніка. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 307–310.
28. Бабушак Г.Я. Фізичні процеси та технологічні режими формування міжелементної ізоляції на напівпровідниках АЗВ5 та А4В6 методом поліенергетичної йонної імплантації / Г.Я. Бабушак, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Л.І. Никируй, В.В. Прокопів, **Я.П. Салій** // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД. Матеріали спільних конкурсних проектів Державного фонду фундаментальних досліджень і Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень (“ДФФД – БРФФД – 2005”). – Київ: ДІА. – 2007. – С. 260–273.
29. **Saliy Y.P.** Formation and self-compensation of defects in the process of doping of PbTe thin films by In during their growth from vapour phase / Y.P. Saliy, I.M. Lishchynsky, M.O. Galuschak, G.D. Mateik //

- Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення УФТ та Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. – 1998. – № 6. – С. 80–86.
30. Салій Я.П. Зарядовий стан і розмірність кластера In в PbTe / Я.П. Салій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. – 1999. – Т. 2. – С. 62–66.
 31. Остафійчук Б.К. Радіаційні точкові дефекти в епітаксійних шарах SnTe / Б.К. Остафійчук, Я.П. Салій, В.М. Чобанюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 71–76.
 32. Фреїк Д.М. Зонна структура і механізм розсіювання носіїв струму в n-PbTe при 4.2K / Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Я.П. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 95–100.
 33. Салій Я.П. Побудова довірчої області нелінійної за параметрами залежності / Я.П. Салій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Т. 1. – С. 109–113.
 34. Салій Я.П. Розмірні ефекти в полікристалічних плівках PbTe / Я.П. Салій, П.І. Мельник, О.Я. Довгий, В.М. Калинюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 161–163.
 35. Фреїк Д.М. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калитчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 711–718.
 36. Салій Я.П. Параметри процесу міграції точкових дефектів в епітаксійних плівках n-PbTe / Я.П. Салій, І.М. Ліщинський, І.Й. Перкатюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2. – С. 309–312.
 37. Салій Я.П. Ефекти просторових кореляцій у процесах контрольованих захоплення на пастки / Я.П. Салій, Р.Я. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 653–655.
 38. Салій Я.П. Моделювання адсорбційного росту епітаксійного острівця / Я.П. Салій, Р.Я. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 485–487.
 39. Салій Я.П. Електротехнічна модель електропровідності тонких полікристалічних плівок PbTe / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 94–95.
 40. Салій Я.П. Комп'ютерне моделювання іонних кластерів із дефектами / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 428–434.
 41. Фреїк Д.М. Моделі процесів відпаду у полікристалічних плівках телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.П. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 45–49.
 42. Салій Я.П. Розподіл енергетичних витрат α -частинок в $A^{IV}B^{VI}$ / Я.П. Салій, І.М. Фреїк, І.Й. Перкатюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 253–255.
 43. Салій Я.П. Власні радіаційні дефекти та електричні властивості плівок $A^{IV}B^{VI}$ / Я.П. Салій, Л.Й. Межиловська, В.М. Чобанюк, І.М. Фреїк // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. 2007. – Т. 3. – С. 72–75.
 44. Салій Я.П. Комп'ютерне моделювання утворення і дифузії дефектів / Я.П. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 2. – С. 235–239.
 45. Салій Я.П. Деформаційні ефекти в кристалах зі структурою флюорита під час стискання / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 341–343.
 46. Saliy Ya.P. Distribution of radiation defects on thickness of IV-VI thin films at α -irradiation / Ya.P. Saliy, W. Wojcik, N.Ya. Stefaniv // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 889–892.
 47. Фреїк Д.М. Вплив власних атомних дефектів на параметри ґратки ГЦК-кристалів $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, С.Д. Кирста // Вісник Прикарпатського університету. – 1995. – Т. 1. – С. 79–94.
 48. Салій Я.П. Кристалітна модель електропровідності тонких плівок PbTe / Я.П. Салій // Вісник Прикарпатського університету. – 2001. – Т. 2. – С. 91–95.
 49. Пат. 52322 А Україна, Н01L2/00. Спосіб отримання р-n-p структури / Я.П. Салій, В.М. Кланічка; Прикарпатський університет імені Василя Стефаника. – № 2002042841; заявл. 09.04.02; опубл. 16.12.2002, Бюл. №12.
 50. Фреїк Д.М. Механізм утворення і зарядовий стан дефектів у епітаксійних шарах телуриду олова / Д.М. Фреїк, А.І. Остапчук, Я.П. Салій, Г.Д. Матеїк, Р.І. Запихляк // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 130.
 51. Фреїк Д.М. Розрахунок рівноважних концентрацій точкових дефектів у твердих розчинах $Pb_xSn_{1-x}Te$ / Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, Т.І. Озарко, В.Д. Іванішак, Р.Ф. Дуткевич // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 131.
 52. Салій Я.П. Моделювання і ідентифікація точкових дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ структурного типу NaCl / Я.П. Салій, О.М. Возняк, І.Й. Перкатюк, М.А. Лоп'янок, І.М. Ліщинський // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тези доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 160.
 53. Салій Я.П. Розрахунок впливу параметрів відпаду на зміну концентрації точкових дефектів у з'єднаннях $A^{IV}B^{VI}$ / Я.П. Салій, В.М. Кланічка, Р.І. Собкович, Р.Ф. Федорак, В.А. Шепетюк // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 161.

54. Салій Я.П. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій процесу вирощування з парової фази халькогенідів свинцю і олова / Я.П. Салій // VI Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок.”: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1997. – С. 12.
55. Салій Я.П. Моделювання ізохронного відпаду тонких плівок халькогенідів свинцю / Я.П. Салій, Р.І. Собкович, В.М. Чобанюк, І.Й. Перкатюк, Л.В. Тітова // VI Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок.”: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1997. – С. 81.
56. Фреїк Д.М. Зарядовий стан і розмірність легуючого кластеру домішки індію в телуриді свинцю / Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, І.М. Ліщинський, Г.Д. Матеїк, А.Л. Семеген // VI Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок.”: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1997. – С. 82.
57. Салій Я.П. Радіаційні дефекти в телуриді свинцю / Я.П. Салій // VII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 106.
58. Салій Я.П. Електропровідність і коефіцієнт Холла тонких монокристалічних плівок PbTe / Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, В.М. Калинюк, О.Я. Довгий // Матеріали II міжнародного Смакулового симпозіуму Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики”: тез. доп. – Тернопіль, 2000. – С. 183–184.
59. Салій Я.П. Кристалітна модель електропровідності тонких плівок PbTe / Я.П. Салій // VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 107.
60. Салій Я.П., Салій Р.Я. Довірчі області нелінійних за параметрами технологічних залежностей вирощування плівок селеніду свинцю / Я.П. Салій, Р.Я. Салій // VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ. – 2001. – С. 129.
61. Салій Я.П. Тип зв'язку у сполуках AIVBVI / Я.П. Салій // II Міжнародна конференція “Фізика неупорядкованих систем.” 14-16 жовтня, 2003 р.: тез. доп. – Львів, 2003. – С. 43–44.
62. Салій Я.П. Міжатомна взаємодія у сполуках AIVBVI / Я.П. Салій // IX Міжнародна конференція “Фізика і технології тонких плівок.” 19-24 травня, 2003 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2003. – С. 112–114.
63. Салій Я.П. Розрахунок за кінетичною теорією профілю деформації за кривою дифракційного відбивання / Я.П. Салій // IX Міжнародна конференція “Фізика і технології тонких плівок.” 19-24 травня, 2003 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2003. – С. 114–115.
64. Салій Я.П. Моделювання клітинковим автоматом росту епітаксійного острівця / Я.П. Салій, Д.М. Фреїк // Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості, 12-14 жовтня 2004 р.: тез. доп. – Київ, 2004. – С. 149.
65. Салій Я.П. Комп'ютерне моделювання іонних кластерів і дефектів в них / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технології тонких плівок.” 16-21 травня 2005 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2005. – С. 143.
66. Салій Я.П. Концентрація точкових дефектів в плівках селеніду свинцю / Я.П. Салій // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технології тонких плівок.” 16-21 травня 2005 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2005. – С. 356.
67. Салій Я.П., Прокопів В.В., Фреїк І.М. Утворення і стабілізація дефектної підсистеми при вирощуванні плівок AIVBVI / Я.П. Салій, В.В. Прокопів, І.М. Фреїк // Матеріали XI Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 7-12 травня 2007 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 141.
68. Салій Я.П. Моделювання методом Монте - Карло рівноважного стану при синтезі бінарної сполуки / Я.П. Салій, І.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Матеріали XI Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 7-12 травня 2007 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2007. – С.246.
69. Салій Я.П. Розподіл власних дефектів в монокристалічних епітаксійних плівках PbTe / Я.П. Салій, В.В. Прокопів // Матеріали XII Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 18-23 травня 2009 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 91–92.
70. Салій Я.П. Комп'ютерне дослідження деформації і руйнування кристалів із структурою флюориту при стискуванні / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Матеріали XII Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 18-23 травня 2009 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2009. – С.442.
71. Saliy Ya.P. Distribution of concentration, mobility of free charge carriers and own defects in monocrystal epitaxial films PbTe / Ya.P. Saliy, N.Ya. Stefaniv // Electronic processes in organic and inorganic materials. 8-th international conference, May 17 – 22, 2010.: abstrats. — “Synyogora residence” Ivano-Franrivs'k region, Ukraine, 2010. – P. 104–105.
72. Zukowski P. Distribution of radiation defects on thickness of IV-VI thin films at a-radiation / P. Zukowski, D.M. Freik, Ya.P. Saliy, N.Ya. Stefaniv, L.Y. Mezhylovska // Ion implantation and other applications of ions and electrons. Ion 2010 VIII-th international conference, 2010.: abstrats. – Kazimierz Dolny, Poland, 2010. – P. 127.

73. Wojcik V. Calculation of concentration and mobility of free charge carriers and own defects in monocrystal epitaxial films PbTe at α -irradiation / V. Wojcik, **Ya.P. Saliy**, P. Zukowski, D.M. Freik // Ion implantation and other applications of ions and electrons. Ion 2010 VI-th international conference, 2010.: abstrats. – Razimierz Dolny, Poland, 2010. – P. 161.
74. **Салій Я.П.** Формування підсистеми точкових дефектів у плівках сполук IV-VI / Я.П. Салій // Чотирнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська політехніка" з проблем електроніки 5-7 квітня 2011 р.: тез. доп. – Львів, 2011. – С. 58.
75. **Saliy Ya.P.** Formation of defects subsystem of films on the basis of IV-VI compounds / Ya.P. Saliy / Матеріали XIII Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем." 16-21 травня 2011 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2011. – С. 51.
76. **Saliy Ya.P.** Diffusion instability of homogeneous distribution of lead in lead tin teluride / Ya.P. Saliy, N.Ya. Stefaniv / Матеріали XIII Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем." 16-21 травня 2011 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2011. – С. 193.

Салій Я.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент катедри фізики і хемії твердого тіла.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.