

PACS numbers: 07.57.-c, 72.20.Ee, 73.25.+i, 73.50.Dn, 73.50.Jt, 73.61.Jc, 81.40.Rs

## Вплив поверхні на транспортні процеси в тонких плівках халькогенідів олова

Д. М. Фреїк, Б. С. Дзундза

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,  
76000 Івано-Франківськ, Україна*

Досліджено вплив поверхні на електричні параметри щойно вирощених та відпалених у вакуумі і на повітрі плівок халькогенідів олова  $n$ - і  $p$ -типу провідності. Результати пояснено у рамках двошарового моделю Петрица.

Influence of the surface on electrical parameters of lead chalcogenide films is studied. These fresh-grown films annealed in vacuum and in the air of  $n$ - and  $p$ -type of conductivity are investigated. Results are explained within the scope of the two-layered Petritz model.

Исследовано влияние поверхности на электрические параметры свежесвиращенных и отожженных в вакууме и на воздухе пленок халькогенидов свинца  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. Результаты объяснены в рамках двухслойной модели Петрица.

**Ключові слова:** халькогеніди олова, тонкі плівки, епітаксія, неоднорідності, модель Петрица.

*(Отримано 23 листопада 2007 р.)*

### 1. ВСТУП

Тонкі плівки халькогенідів олова — перспективні матеріали для створення детекторів та джерел випромінення в інфрачервоному діапазоні оптичного спектру.

Явища переносу у тонких напівпровідникових плівках суттєво відрізняються від монокристалів у зв'язку із впливом поверхневих ефектів: міжфазних меж («плівка–вільна поверхня», «плівка–підложжя») та дефектів росту (міжзернові межі, дислокації невідповідностей). При цьому, якщо наявність міжзернових меж еквівален-

тна у електричних властивостях послідовному з'єднанню, то між-фазні межі аналогічні до паралельного з'єднання приповерхневих областей і об'єму.

У даній роботі у рамках моделю Петріца досліджено внесок поверхні в ефективні значення коефіцієнтів переносу для тонких плівок халькогенідів оліва різного типу провідності.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджували епітаксійні плівки PbTe, PbSe, PbS *n*- і *p*-типу з концентрацією носіїв заряду ( $10^{17}$ – $10^{20}$ )  $\text{см}^{-3}$  які вирощували осадженням парової фази у вакуумі методом гарячої стінки на підкладках із кристалів фтористого барію орієнтації (111) [2, 3]. Вирощування плівок здійснювали при постійній температурі підкладок і швидкості конденсації, а також сталій для кожного технологічного процесу інтенсивності випаровування джерела халькогену. Якість плівок оцінювали методом Рентгенової дифрактометрії, топографії та Голлових мірян. Товщину плівок задавали часом осадження пари, пошарове щавлення плівок здійснювали хемічними методами.

Зразки для мірвання Голлового ефекту і електропровідності мали чотири Голлових і два струмових зонди. Мірання проводили на простому струмі у постійному магнетному полі. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнетних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів мірян при різних напрямках струму і магнетного поля. Струм, який протікав через зразок складав  $\sim 1$  мА, а магнетне поле 2,0 Тл. Похибка мірян не перевищувала 5%.

Відпал плівок здійснювали у вакуумі  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Па при температурах  $T_0 = 550$ – $700$  К. Мірання після кожного циклу відпалу проводили на повітрі при кімнатній температурі.

Поведінку ефективних значень питомої електропровідності ( $\sigma$ ) і Голлового коефіцієнта ( $R_H$ ) у плівках, можна пояснити наявністю поверхневих шарів. Аналізу електричних властивостей плівок при цьому доцільно виконувати за допомогою двошарового моделю Петріца [1], у якому тонку плівку представляють складеною з двох шарів: поверхневого (*s*) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (*b*), що характеризується аналогічними величинами  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно (рис. 1). Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

Ефективний Голлів коефіцієнт ( $R_H$ ) і питому електропровідність у цьому випадку можна виразити через питомі провідності і Голлів коефіцієнт поверхневого ( $\sigma_s$ ,  $R_s$ ) і об'ємного шарів ( $\sigma_b$ ,  $R_b$ ):

$$R_H = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d, \quad (1)$$

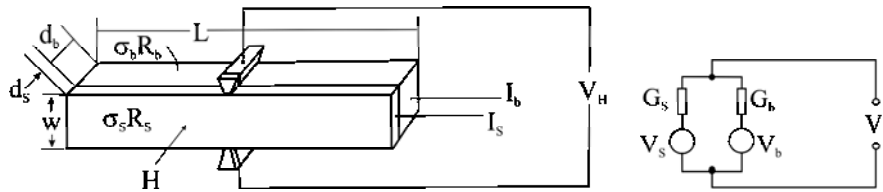


Рис. 1. Двошаровий модель Петріца і його електрична схема. Струми і Голлові напруги є паралельними [1].

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}. \quad (2)$$

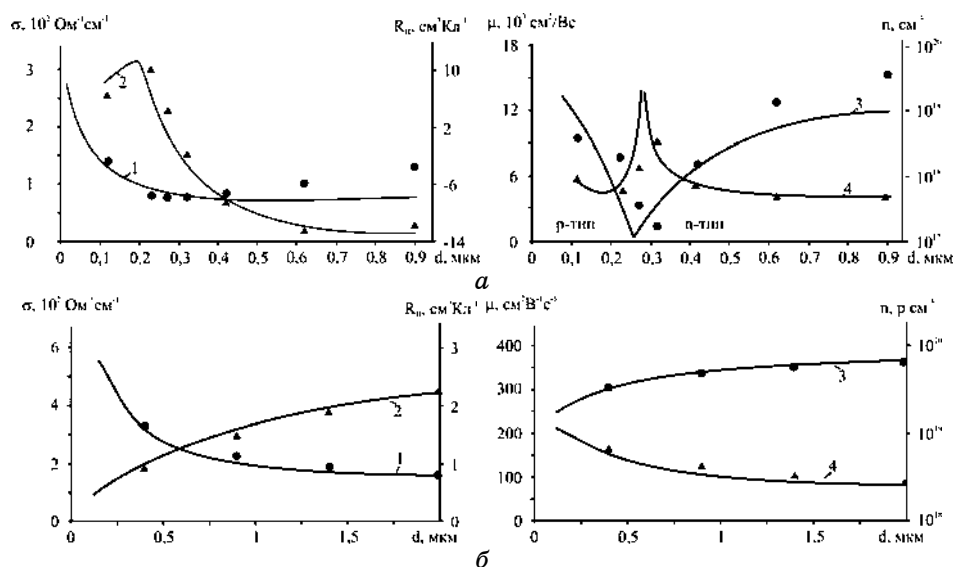
Ця конфігурація є доцільною з експериментальної точки зору за рахунок простоти реалізації, малого впливу контактів, низьких шумів.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗА

Важливими технологічними факторами, що визначають структурні характеристики плівок та їх електричні параметри є температура осадження ( $T_n$ ) та парціальний тиск пари халькогену ( $P_{X_2}$ ) у зоні осадження, як більш легкої компоненти. Ці чинники в основному формують відхилення від стехіометричного складу в області існування сполук і, таким чином, рівноважний стан точкових дефектів, які і визначають тип провідності та величину концентрації носіїв струму [4].

Досліджено залежності питомої електропровідності  $\sigma$ , Голлової сталої  $R_H$ , концентрації  $n_H$  і рухливості носіїв від товщини осаджених плівок. Результати проведених експериментальних досліджень наведено на рис. 2–4 відповідно для щойно вирощених, відпалених у вакуумі та витриманих в атмосфері кисню. Видно, що у плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, із зменшенням товщини  $d$  щойно вирощених та витриманих в атмосфері кисню плівок питома електропровідність зростає. При цьому щойно вирощені плівки  $n$ -типу при товщинах, менших за  $d \sim 1$  мкм мають область із дірковою провідністю (рис. 2, а, крива 4).

Результати розрахунків кінетичних параметрів плівок у рамках двошарового моделю Петріца наведено у таблиці. Видно, що характерною особливістю для щойно вирощених плівок із ефективною електронною провідністю є наявність шарів  $p$ -типу із збагаченою концентрацією дірок (табл.). При цьому для плівок із ефективною дірковою провідністю приповерхневі шари плівок характеризуються підвищеною концентрацією основних носіїв, які переважають об'ємну більш ніж на порядок величини (табл.).

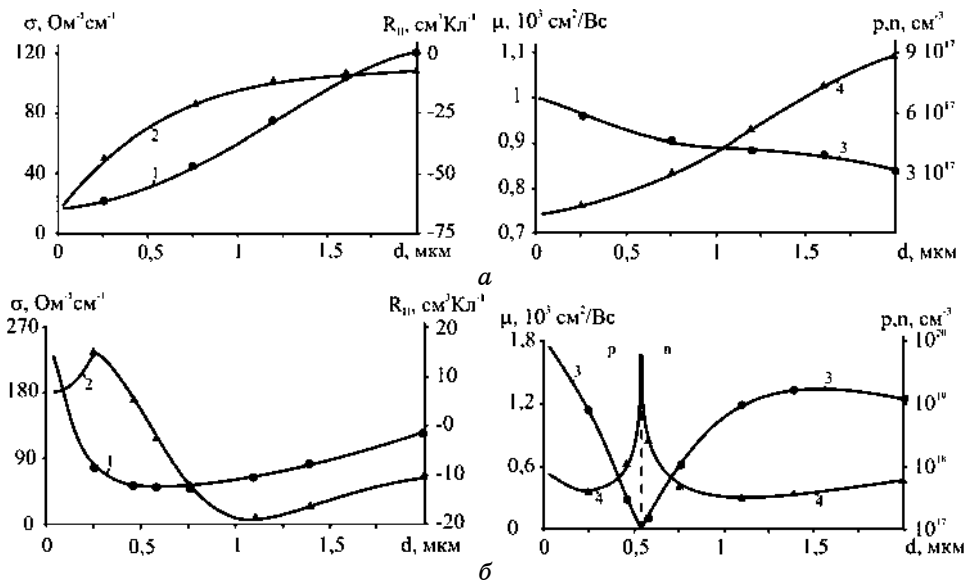


**Рис. 2.** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$  — 1), Голлової сталої ( $R_H$  — 2), рухливості ( $\mu$  — 3) та концентрації ( $n$  — 4) від товщини ( $d$ ) для щойно вирощених плівок  $n$ -PbTe (а) і  $p$ -PbTe (б).

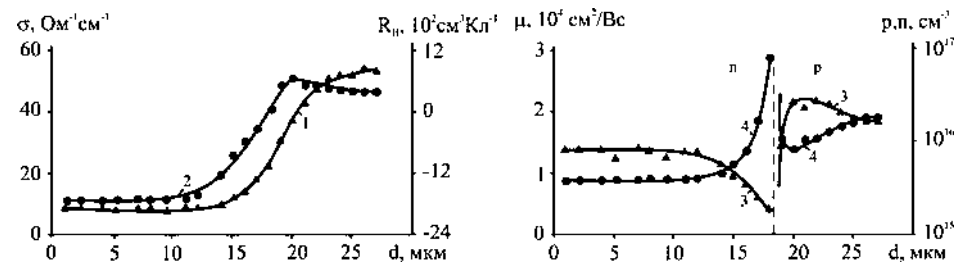
Зазначені ефекти пов'язані із інтенсивним збагаченням пари на халькогени, як більш легкі компоненти у сполуках на початкових етапах випаровування наважки. Це і обумовлює формування конденсату в області гомогенності на межі збагаченій на халькоген, який відповідальний за акцепторну дію.

Встановлено, що відпал у вакуумі плівок  $n$ -типу призводить до незначного збільшення концентрації електронів (рис. 3, а, крива 4). Деяке зростання Голлової рухливості носіїв струму на початкових етапах відпалу (рис. 3, а, крива 3) обумовлене покращенням структури епітаксійних плівок. Це і є причиною збільшення питомої електропровідності ( $\sigma$ ) з часом відпалу.

Цілком інакше поведуться плівки  $p$ -типу (рис. 3, б). Концентрація і рухливість дірок у цьому випадку значно змінюються. Спостерігається ефект конверсії типу провідності (рис. 3, б, криві 2, 4). Як видно (рис. 3, б, крива 4), у процесі відпалу концентрація швидко зростає, прямує до нескінченності, а потім також швидко зменшується. У точці розриву відбувається конверсія типу провідності (знаку Голлового коефіцієнта (рис. 3, б, криві 2, 4)), а Голлова рухливість обертається в нуль (рис. 3, б, крива 3). Залежності, які спостерігаються специфічні для структур, що складаються з двох прошарків протилежного типу провідності. Слід зауважити, що характер кінетичних кривих суттєво залежить від температури відпалу.



**Рис. 3.** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$  — 1), Голлової сталої ( $R_H$  — 2), рухливості ( $\mu$  — 3) та концентрації ( $n$  — 4) від товщини ( $d$ ) для плівок  $n$ -PbTe (а) і  $p$ -PbTe (б), відданих вакуумному відпалу при 640 К на протязі 2,5 год.



**Рис. 4.** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$  — 1), Голлової сталої ( $R_H$  — 2), рухливості ( $\mu$  — 3) та концентрації ( $n$  — 4) від товщини ( $d$ ) для плівок  $n$ -PbTe, витриманих в атмосфері кисню.

Підвищення температури відпалу, як правило, призводить до зменшення часу, протягом якого плівки із ефективного  $p$ -типу стають ефективно електронними.

Можливість формування  $n$ - $p$ -структури в процесі вакуумного відпалу прямо впливає з фазової  $P$ - $T$ - $x$ -діаграми рівноваги для халькогенідів олова при прямуванні парціального тиску халькогеніду до нуля. Фізичною причиною її утворення є збіднення приповерхневого прошарку плівок халькогеном, вакансії якого в кристалічній ґрат-

**ТАБЛИЦЯ.** Значення кінетичних параметрів приповерхневого шару ( $s$ ) і об'єму ( $b$ ) для плівок PbTe, PbSe і PbS  $n$ - і  $p$ -типу провідності, розрахованих згідно двошарового моделю Петріца.

Плівки	Щойно вирощені		Відпалені у вакуумі		Витримані у атмосфері кисню	
	PbTe- $n$	PbTe- $p$	PbTe- $n$	PbTe- $p$	PbTe- $n$	PbS- $n$
$\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	120	800	40	38	180	10
$R_s$ , см <sup>3</sup> ·Кл <sup>-1</sup>	8	0,3	-5	-15	5	4
$n_s$ , см <sup>-3</sup>	$7,8 \cdot 10^{17}$ ( $p$ )	$2,1 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	$4,2 \cdot 10^{17}$ ( $n$ )	$1,6 \cdot 10^{18}$ ( $p$ )	$1,5 \cdot 10^{18}$ ( $p$ )
$\sigma_b$ , см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	960	240	200	570	900	40
$d_s$ , мкм	0,1	0,08	0,5	0,2	0,6	0,3
$\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	70	140	76	140	40	28
$R_b$ , см <sup>3</sup> ·Кл <sup>-1</sup>	-20	2,8	-24	3	-18	-50
$n_b$ , см <sup>-3</sup>	$3,1 \cdot 10^{17}$ ( $n$ )	$2,2 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^{17}$	$2,1 \cdot 10^{18}$ ( $p$ )	$3,5 \cdot 10^{17}$ ( $n$ )	$1,3 \cdot 10^{17}$ ( $n$ )
$\sigma_b$ , см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	1400	392	1824	420	720	1400

ниці є електричноактивними донорами і генерують електрони. Таким чином, із підвищенням температури та збільшенням часу відпалу, поверхня плівки стає все більше збагачена на вакансії халькогену і концентрацію електронів. Це і обумовлює початкову компенсацію діркової провідності матеріялу, а в подальшому конверсію типу провідності з  $p$ - на  $n$ -тип і зростання концентрації електронів.

Взаємодія із киснем може призводити до істотного перерозподілу як елементного складу матеріялу, так і цілого комплексу нових фізико-хімічних властивостей матеріялу. Профіль розподілу електричних параметрів плівок відданих відпалу в кисні, подано на рис. 4. Специфічний характер зміни концентрації і рухливості носіїв заряду свідчить про утворення в процесі взаємодії з киснем двошарової  $p$ - $n$ -структури у плівках із початковою електронною провідністю (рис. 4, крива 4). Для плівок  $p$ -PbTe має місце тільки деяке зростання концентрації основних носіїв як на поверхні, так і в об'ємі плівок (табл.).

Передумовою цього є те, що плівки PbTe активно взаємодіють із киснем який є ефективним акцептором. Мігруючи по межах зерен, він проникає у глибину плівки, компенсуючи донорні центри. Внаслідок цього на поверхні плівок утворюється достатньо товстий шар  $p$ -типу провідності (рис. 4, крива 4; табл.).

#### 4. ВИСНОВКИ

1. У рамках двошарового моделю Петріца визначено значення еле-

ктричних параметрів поверхневих шарів на міжфазних межах і об'ємі плівок.

2. Встановлено, що міжфазні межі щойно вирощених плівок біля підкладок завжди збагачені на халькоген, що обумовлює їх  $p$ -тип для електронного матеріялу і збагаченого на дірки для  $p$ -типу.

3. Відпал у вакуумі плівок  $n$ -PbTe обумовлює деяке зростання концентрації електронів. Для плівок  $p$ -PbTe, біля вільної поверхні при цьому формується двошарова  $p$ - $n$ -структура, що пов'язано із випаровуванням халькогену і дифузією його вакансій у напрямку нормалі до поверхні в об'єм плівки.

6. При витримці плівок із початковою електронною провідністю в атмосфері кисню утворюється двошарова структура із приповерхневим шаром  $p$ -типу. Для конденсату  $p$ -типу формується збагачена на дірки приповерхнева область за рахунок адсорбції кисню який є активним акцептором.

Роботу частково профінансовано МОН України (державний реєстраційний номер 0106U00220) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006769).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. L. Petritz, *Phys. Rev.*, **110**, No. 6: 1254 (1958).
2. Д. М. Фреик, М. А. Галуцак, Л. Й. Межиловская, *Физика и технология тонких пленок* (Львов: Вища школа: 1988).
3. А. Г. Миколайчук, Д. М. Фреик, В. М. Шперун, *Физико-технологические основы синтеза полупроводниковых пленок: Учебное пособие для физических специальностей* (Львов: Вища школа: 1978).
4. Ю. Н. Равич, Б. А. Ефимова, Н. А. Смирнова, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (Москва: Наука: 1968).
5. Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова, *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$*  (Москва: Наука: 1975).