

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, В.М. Чобанюк
**Профілі електричних параметрів
у тонких плівках халькогенідів свинцю**

*Фізико-хімічний інститут
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Досліджено профілі ефективних і локальних значень електричних параметрів епітаксійних плівок n- і p-PbTe і PbSe, вирощених із парової фази. Показано можливість утворення в плівках n-типу провідності двошарової n-p-структури, параметри якої визначаються складом наважки, а також температурами випаровування і осадження та після конденсаційними процесами.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, тонкі плівки, епітаксія, неоднорідності.

Стаття постуила до редакції 07.01.2007; прийнята до друку 14.09.2007

Вступ

Тонкі плівки халькогенідів свинцю – перспективні матеріали для створення детекторів та джерел випромінювання в інфрачервоному діапазоні оптичного спектру [1]. Встановлено, що властивості тонких напівпровідникових плівок халькогенідів свинцю визначаються як технологічними факторами процесу вирощування, так і умовами їх наступної експлуатації [2]. У статтях [3-8] виявлено, зокрема, прояв неоднорідностей електричних параметрів за товщиною у плівках монохалькогенідів свинцю, що суттєво може вплинути на функціонування приладових структур на їх основі.

Метою цієї роботи було встановлення закономірностей зміни кінетичних параметрів за товщиною у плівках телуриду і селеніду свинцю n- і p-типу провідності.

I. Методика експерименту і результати

Досліджували епітаксійні плівки n- і p-PbTe, n-PbSe з концентрацією носіїв заряду 10^{17} - 10^{20} см⁻³ які вирощували на підкладках із кристалів фтористого барію орієнтації (111) із парової фази, а також плівки p-PbSe з концентрацією носіїв заряду 10^{17} см⁻³, вирощені на слюді [2]. Вирощування плівок здійснювали при постійних температурі підкладок і швидкості конденсації, а також сталій для кожного технологічного процесу інтенсивності випаровування джерела халькогену. Післяростове охолодження

зразків проводили в регульованому потоці пари халькогену. Якість плівок оцінювали методами рентгенівської дифрактометрії і топографії, холлівських вимірювань. Товщину плівок задавали часом осадження пари, пошарове травлення плівок здійснювали хімічними методами.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили на постійному струмі у постійному магнітному полі. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів при різних напрямках струму і магнітного поля. Струм, який протікав через зразок складав ~ 1 мА, а магнітне поле 2,0 Тл. Похибка вимірів не перевищувала 5%.

Плівки на сколах BaF₂ були монокристалічними із паралельною орієнтацією відносно поверхні підкладок. На слюді вони являли собою мозаїчні структури із орієнтацією площинами {111} і напрямками $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ паралельно до площини (001) і напрямків $\langle 100 \rangle$ та $\langle 010 \rangle$ слюди. Розміри кристалітів складали 0,1-0,5 мкм із кутом азимутальної розорієнтації до 5°.

Визначили залежності питомої електропровідності σ , сталої Холла R_H і рухливості носіїв μ від товщини осаджених плівок. Результати проведених експериментальних досліджень наведено на рис. 1.

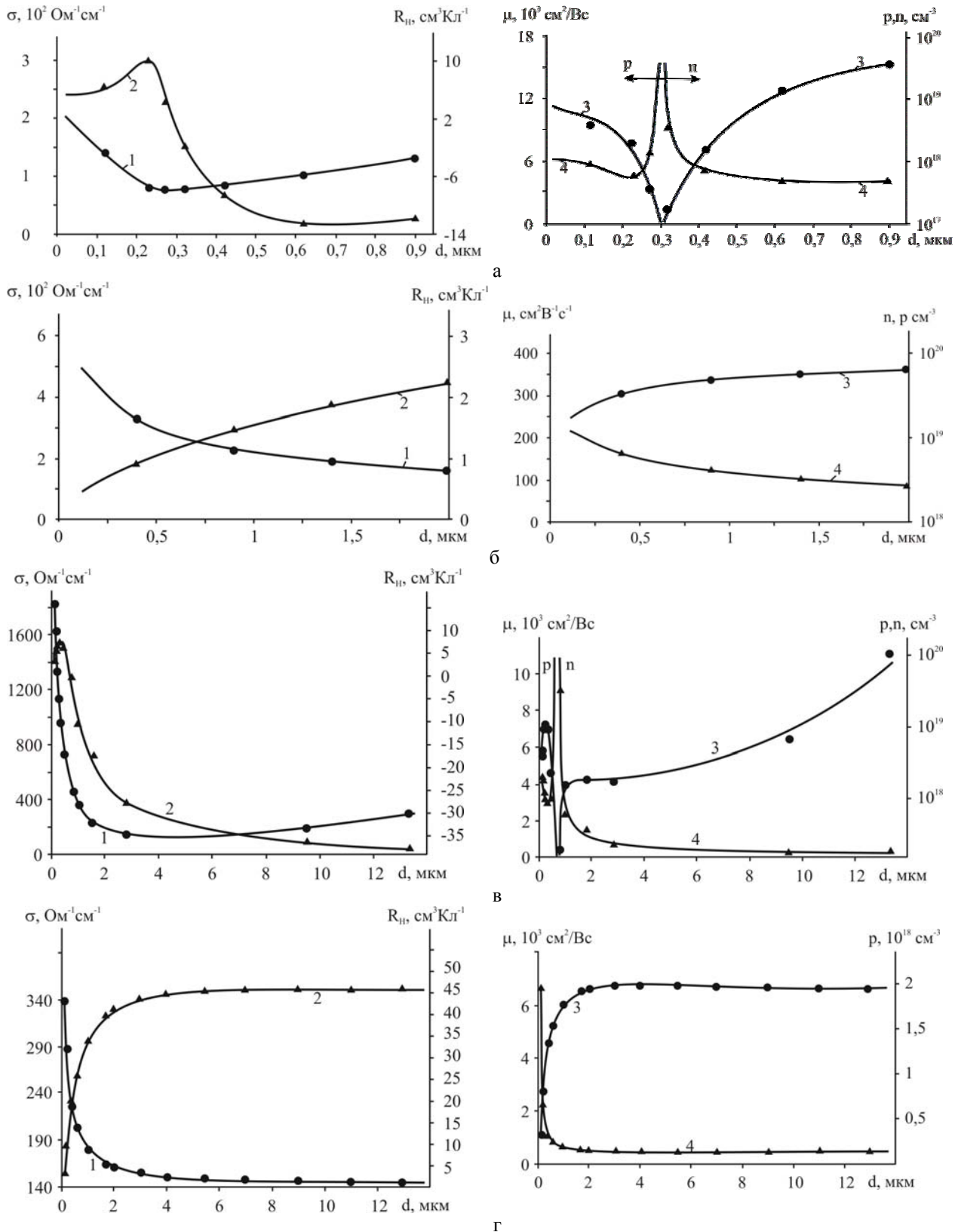


Рис. 1. Розподіл ефективних значень електричних параметрів (σ - 1, R_H - 2, μ - 3, n - 4) плівок за товщиною: n-PbTe (а); p-PbTe (б); n-PbSe (в); p-PbSe (г).

Видно (рис. 1), що у плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, із зменшенням товщини d плівок питома електропровідність зростає, особливо різко для PbSe в області $d < 2$ мкм (рис. 1, в, г – криві 1). При цьому, якщо плівки PbSe осаджені на сколах (111) монокристалів BaF₂ при товщинах менших за $d \sim 1$ мкм мають діркову провідність, то при більших значеннях товщини $d = 1-14$ мкм переважає тільки електронна провідність (рис. 1, в – крива 2). Для тонких плівок PbTe аналогічний р-п- перехід відбувається вже на товщині 0,3 мкм. Плівки селеніду свинцю на слюді мали тільки р-тип провідності (рис. 1, г – крива 2). Характерною ознакою для всіх плівок є зростання за абсолютною величиною постійної Холла R із збільшенням їх товщини d . Останнє вказує на зменшення концентрації основних носіїв згідно $R = \frac{1}{en}$ із ростом товщини плівок, що і визначає зменшення питомої електропровідності σ і зростання рухливості носіїв μ (рис. 1, 2). Зауважимо, що спостережуване зростання рухливості носіїв μ для плівок, осаджених на монокристалах BaF₂ в області малих товщин ($d < 1$ мкм) (рис. 1, 3 – крива 3), обумовлене дзеркальним відбиванням на міжфазних межах завдяки їх монокристалічній структурі.

II. Профілі ефективних і локальних значень електричних параметрів плівок (елементи теорії)

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис 1) є

деякими інтегральними величинами і залежать від профілю розподілу концентрації носіїв заряду і питомої електропровідності, тобто локальних значень. Ефективні електричні параметри плівок пов'язані з відповідними дійсними значеннями співвідношеннями [6]:

$$\sigma(d) = \int_0^d \sigma(z) dz / d; \quad (1)$$

$$R_H(d) = \frac{\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz}{d \sigma^2(d)}; \quad (2)$$

$$\mu(d) = R_H(d) \sigma(d). \quad (3)$$

Тут $\sigma(z)$, $R_H(z)$, $\mu(z)$ – дійсні значення питомої електропровідності, коефіцієнту Холла і холлівської рухливості на товщині z , а отже є функціями розподілу відповідних параметрів по товщині плівки; z – координата в напрямку нормалі до поверхні плівки ($z=0$ відповідає границі розділу підкладка-плівка); d – товщина плівки. Елементарні шари dz плівки, як видно з формули (2), вносять вклад в інтегральне значення R_H , пропорційний їх коефіцієнту Холла і питомій електропровідності, причому вклад може бути протилежним в залежності від знаку $R_H(z)$.

Якщо $d_i \pm \Delta d/2$ – товщини плівок, які відрізняються внеском наступного елементарного шару; z – координата цього шару то на основі (1-3), вважаючи, що локальні кінетичні параметри елементарних шарів товщиною Δd є в них рівнозмійними по z , отримаємо [8]:

$$\int_0^d \sigma(z) dz = \sigma(d) d;$$

$$\int_0^{d_i + \frac{\Delta d}{2}} \sigma(z) dz = \sigma \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right).$$

Інтегруючи в точках елементарного шару $d_i + \frac{\Delta d}{2}$ і $d_i - \frac{\Delta d}{2}$ отримаємо

$$\sigma(z) = \frac{\left[\sigma \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]}{\Delta d}. \quad (4)$$

Аналогічно $\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz = R_H(d) \sigma^2(d) d$;

$$R_H(z) \sigma^2(z) = \frac{R_H \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - R_H \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right)}{\Delta d}.$$

Підставивши $\sigma(z)$ одержимо

$$R_H(z) = \frac{\left[R_H \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - R_H \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right] \cdot \Delta d}{\left[\sigma \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]^2}; \quad (5)$$

$$\mu(z) = R_H(z) \cdot \sigma(z); \quad (6)$$

$$p, n(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e}. \quad (7)$$

На рис. 2, враховуючи експериментальні результати і отримані вирази (4) – (7) наведено профілі вже локальних значень кінетичних коефіцієнтів для досліджуваних плівок. З (1) видно, що елементарні шари dz плівки вносять вклад в інтегральне значення R_H , пропорційний їхньому коефіцієнту Холла і питомій електропровідності, причому знак цього внеску може бути різним у залежності від знаку $R_H(z)$. При поширенні n -шару в глибину плівки його внесок росте, а внесок p -шару падає. При деякому положенні межі шарів z_0 R_H обертається в нуль (рис. 1, 3, - крива 2), а n прямує до нескінченності (рис. 1, 3, - крива 4).

III. Аналіз результатів

З рис. 2 бачимо, що для вирощених описаним методом плівок мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, для плівок n -типу ефективні (рис. 1, а,в) і локальні (рис. 2, а,в) значення електричних параметрів виявляють біля підкладки область із дірковою провідністю. Зауважимо, що товщина p -шару визначається складом наважки, а також температурами випаровування та осадження. Встановлено, що підвищення температури підкладки, при збереженні сталими перших двох факторів, обумовлює зменшення товщини шару із дірковою провідністю.

Характерною особливістю співвідношень між ефективними та локальними значеннями електричних параметрів плівок є те, що в області реалізації p - n -переходу вони ведуть себе по різному. Ефективні значення концентрації носіїв заряду мають максимальні значення (рис. 1, а – крива 4), а їх локальні величини – мінімальні (рис. 2, а, – крива 4). В той час як зміна холлівських рухливостей відбувається у протилежному напрямку: ефективні значення зменшуються (рис. 1, а – крива 3), а локальні – зростають (рис. 2, а, – крива 3).

Іншою особливістю профілів електричних параметрів плівок n -типу є те, що в міру наближення до поверхні локальні значення концентрації електронів зростають (рис. 2, а,в – крива 4).

Ефективні і локальні електричні параметри плівок p -типу провідності подані на рис. 1, б,г і рис. 2, б,г відповідно. Для цих плівок має місце зменшення ефективних значень питомої

електропровідності (рис. 1 б,г – криві 1), концентрації носіїв струму (рис. 1, б,г, - криві 4) і зростання холлівської рухливості (рис. 1, б,г – криві 3) із збільшенням товщини плівок. Локальні електричні параметри плівок p - $PbTe$, в міру віддалення від підкладки, поводяться аналогічним чином (рис. 2, б). Локальні значення концентрації носіїв і рухливості мозаїчних плівок p - $PbSe$ мають немонотонний характер. З зростанням товщини концентрація носіїв різко спадає до товщини близько 1 мкм, при подальшому збільшенні товщини концентрація носіїв дещо зростає з виходом на насичення при товщині більше 6 мкм (рис. 2, г).

Відомо, що тип провідності у халькогенідах свинцю визначається, у першу чергу, власними точковими дефектами, пов'язаними із відхиленнями від стехіометричного складу [6]. Встановлено, що для нелегованого матеріалу надлишок свинцю обумовлює вакансії у підгратці халькогену, які є донорами і визначають концентрацію електронів n -провідності, а надлишок Телуру – відповідно вакансії у катіонній підгратці які є акцепторами і визначають концентрацію дірок.

Експериментальні і розрахункові результати досліджень профілей концентрації носіїв струму у плівках як n -, так і p -типу провідності однозначно вказують на реалізацію одного і того ж фізико-хімічного процесу. Він пов'язаний із збідненням конденсату на більш леткий компонент – халькоген у напрямку від підкладки до поверхні плівки. Це обумовлено тим, що вакансії халькогену у халькогенідах свинцю є донорами і їх збільшення призводить до зростання концентрації носіїв струму у електронному матеріалі і їх зменшення - у діркового, що і спостерігається на експерименті (рис. 1, а,в – криві 4) і (рис. 1, б,г - криві 4) відповідно. Такий напрямлений характер зміни дефектної підсистеми у тонкоплівковому матеріалі може бути зумовлений декількома факторами. Одним із найбільш важливих із них є фракціонування складу наважки при випаровуванні і її збіднення на халькоген у процесі росту плівки. Інший фактор може бути пов'язаний із зміною складу вже вирощеної плівки у процесі повільного післяростового охолодження у вакуумі при закритій заслінці – ревіпаровування халькогену із вільної поверхні.

У будь-якому випадку неоднорідність плівок варто враховувати при інтерпретації експеримента-

Профілі електричних параметрів у тонких плівках халькогенідів свинцю

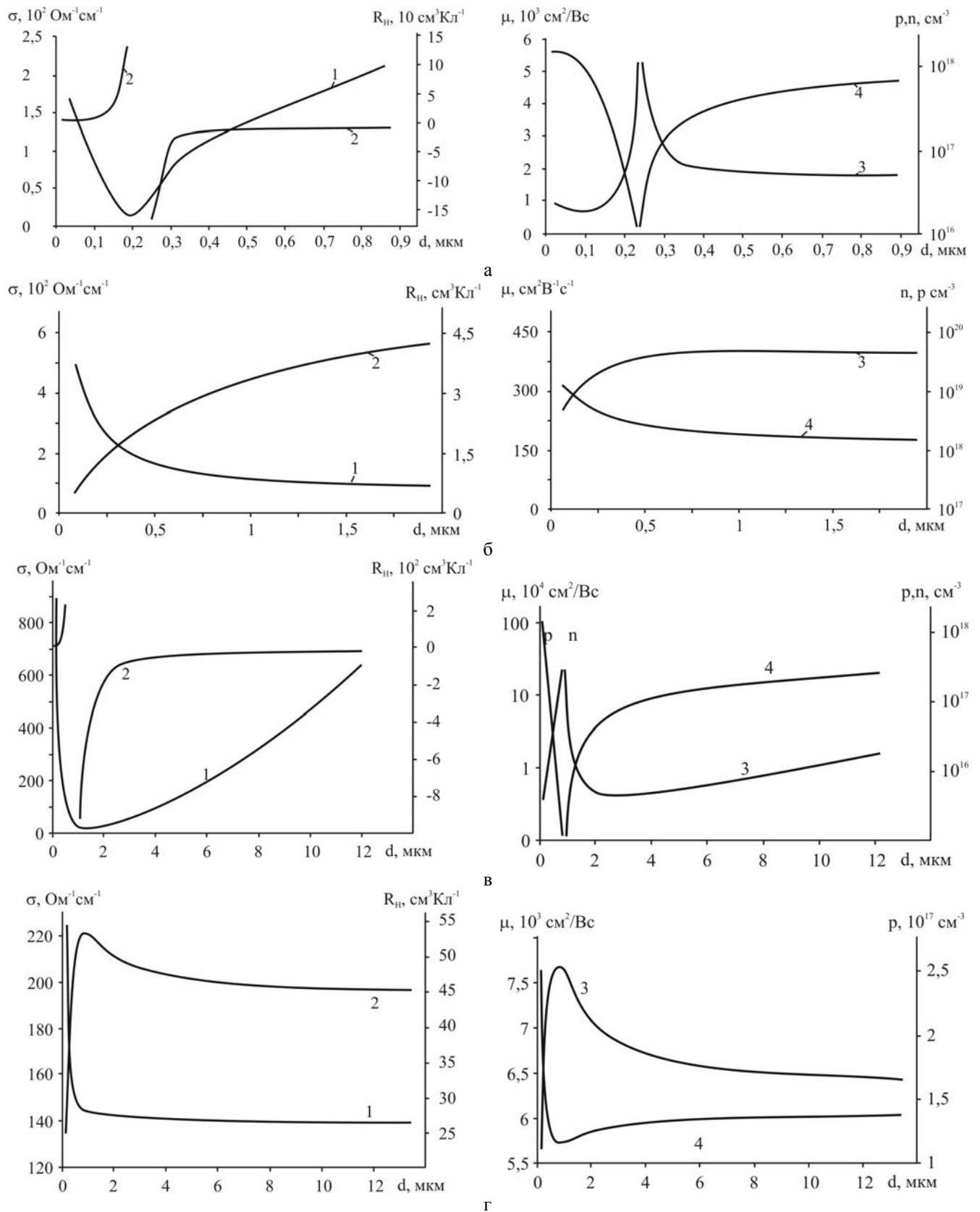


Рис. 2. Профілі розподілу локальних значень електричних параметрів (σ - 1, R_H - 2, μ - 3, n - 4) плівок: n-PbTe (а); p-PbTe (б); n-PbSe (в); p-PbSe (г).

льних результатів. Внаслідок неоднорідності провідності матеріалу по товщині, визначені з вимірювань ефекту Холла і електропровідності, концентрація і рухливість носіїв струму є деякими усередненими величинами, що залежать від профілю розподілу власних нестехіометричних дефектів. Більше того, навіть тип провідності в деяких випадках може бути усередненою величиною. Такий стан має місце, коли в плівці спостерігається р-п-перехід (рис. 1, а,б – криві 4).

Висновки

1. Досліджено розподіл за товщиною ефективних і локальних значень електричних параметрів для плівок телуриду і селеніду свинцю n- і р-типу провідності, вирощених із парової фази методом гарячої стінки на сколах монокристалів фтористого барію і слюді.

2. Для плівок із усередненою електронною провідністю на поверхні виявлено шар р-типу.

3. Показано, що виявлені напрямлені неоднорідності у тонкоплівковому матеріалі халькогенідів свинцю обумовлені фракціонування наважки у процесі росту плівок, яке веде до збагачення пари халькогеном на початкових етапах осадження і процесами ревіпарування халькогену з поверхні плівок за час післяростового охолодження.

Робота частково фінансується МОН України (реєстраційний номер 0106U00220) та ДФФД МОН України (проект № 14.1/028)

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;
Дзундза Б.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Чобанюк В.М. – кандидат фіз.-мат. наук, проректор з навчальної роботи.

- [1] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // *J. Luminescence*, **7**, pp 524-541 (1973).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. *Фізика и технология тонких пленок*. Вища школа, Львов. 182с., (1988).
- [3] А.Н. Ковалев, В.В. Остроборова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин Проявление неоднородностей в нелегированных халькогенидах свинца по гальваномагнитным свойствам // *Фізика и техника полупроводников*, **23**(11), сс. 2039-2048, (1989).
- [4] В.И. Левченко, Л.И. Постнова, В.В. Дикарева, Т.Л. Черная, И.В. Пуляева Направленные неоднородности концентрации носителей заряда в эпитаксиальных пленках сульфида свинца // *Неорганические материалы*, **29**(11), сс.1470-1472, (1993).
- [5] В.И. Левченко, Л.И. Постнова Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок сульфида свинца // *Неорганические материалы*, **32**(9), сс.1066-1068, (1996).
- [6] Фреїк Д.М., Салій Я.П., Довгий О.Я., Галушак М.О., Калитчук І.В. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **2**(4), С. 711-718 (2001)
- [7] J.D. Jensen, R.B. Schoolar. Surface charge transport in PbS_xSe_{1-x} and $Pb_{1-y}Sn_ySe$ epitaxial films // *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(4), pp. 920-925 (1976).
- [8] О.Я. Довгий Направлені неоднорідності в епітаксійних плівках телуриду свинцю при вакуумному відпалі // *Фізика і хімія твердого тіла*. **3**(4), С. 161-168 (2002).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, V.M. Chobanyuk

Profiles of Electric Parameters in the Thin Films of Lead Chalcogenides

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

Profiles effective and local value of electric parameters in epitaxial n- and p- type PbTe, PbSe grown from vapour phase are explored. It is shown, possibility of creation in films of n-types conductivity of two-layer n-p-structure, the parameters of which are determined by composition of preforms, and also temperatures of evaporation and deposition and after by condensation processes.