

ФІЗИКО-ХІМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

УДК 519.24

Ю.В. Кланічка

Механізми взаємодії кисню з тонкими плівками халькогенідів металів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Приведені результати та виконаний узагальнений аналіз досліджень хімічного і фазового складу, а також електричних властивостей тонких полікристалічних плівок п्लомбум селеніду, підданих впливу атмосферного кисню. Запропоновано механізми взаємодії кисню із матеріалом плівок. Приведені результати досліджень залежностей електричних параметрів полікристалічних плівок п्लомбум халькогенідів різної товщини ($d=(20-250)$ нм) від тиску кисню ($P_{O_2}=10^{-4} - 10^4$ Па). Виявлено два різних механізми акцепторної взаємодії кисню із поверхнею тонких плівок. Запропоновано кристалохімічні механізми адсорбції кисню, що пов'язані із заміщенням халькогену, а також вкоріненням у тетрапорожнини щільної упаковки атомів п्लомбуму кристалічної ґратки основної матриці. Досліджено товщинні залежності ефективних і локальних значень електричних параметрів епітаксійних плівок PbTe, вирощених із парової фази. Показано, що окиснення плівок на повітрі вже при кімнатних температурах призводить до знакової інверсії типу провідності з n на p.

Ключові слова: тонкі плівки, халькогеніди свинцю, кисень, адсорбція, кристалохімічні механізми, структура, електричні властивості, неоднорідності, окиснення.

Yu. V. Klanichka

Mechanisms of Interaction of Oxygen with Thin Films of Metal Chalcogenides

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The results of researches of chemical and phase composition are resulted, and also electric properties of polycrystalline thin films of lead selenide, given influencing of atmospheric oxygen. The mechanisms of co-operation of oxygen with material of films are offered. Dependence of electric parameters of polycrystalline films of lead chalcogenides from different thickness ($d = (20-250)$ nm) at the pressure of oxygen ($P_{O_2}=10^{-4} - 10^4$ Pa) are explored. Found out two different mechanisms of aktseptornoy co-operation of oxygen with the surface of thin films. The Crystal Chemistry mechanisms adsorptions of oxygen, related to substituting for chalcogenides, and also taking root in tetraporozhnini of the dense packing of atoms of lead of crystalline grate of basic matrix are offered. Investigational weight dependences effective and local values electric parameters of epitaxy films PbTe, reared from a steam phase. It is rotined that oxidation films on air already at room temperatures results in a sign inversion as conductivity from n to p.

Key words: thin films, lead of selenid, oxygen, structure, electrical properties.

Стаття постушла до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.

I. Постановка проблеми дослідження

1. Тонкі плівки п्लомбум халькогенідів мають значний спектр практичного використання в

мікро- і оптоелектроніці: детектори і джерела випромінювання в інфрачервоній ділянці оптичного спектру, термоелектричні матеріали [1-5]. Пломбум селенід кристалізується у структурі

типу NaCl ($a = 0,6122$ Нм), характерної для йонних кристалів. Ширина забороненої зони за 300 К складає $\sim 0,29$ еВ. Ділянки гомогенності сполуки двостороння і сягає максимальної протяжності (49,9-50,29) ат. %Se за 1073 К. Таке відхилення від стехіометричного складу визначає механізм провідності матеріалу і, відповідно, значну концентрацію носіїв струму (10^{18} - 10^{20}) см^{-3} [3].

Фізико-хімічні властивості кристалів і, особливо тонких плівок плюмбум селеніду, а також параметри структур на їх основі суттєво залежать від характеру впливу атмосферного кисню. Не дивлячись на значну кількість публікацій, наприклад [6,7], за цієї теми багато проблем ще залишаються дискусійними і потребують вивчення.

У роботі зроблено аналіз результатів дослідження впливу [20] кисню на комплекс фізико-хімічних властивостей тонких полікристалічних плівок, витриманих на повітрі і відпалених у вакуумі.

2. Тонкі плівки халькогенідів металів є перспективними матеріалами для створення активних елементів оптоелектроніки, що функціонують в інфрачервоній ділянці оптичного спектра [5]. Високий рівень характеристик приладів, їх стабільність і відтворюваність у значній мірі залежать від двох важливих чинників: надійності фізико-хімічних параметрів технології одержання матеріалу із наперед заданими властивостями і знання фізики поверхневих явищ при взаємодії із оточуючим середовищем – атмосферним повітрям [4,9,10].

Найбільш активним атмосферним газом, що суттєво впливає на властивості плівок плюмбум халькогенідів є кисень [4,9]. Встановлено, що адсорбція молекул кисню призводить до утворення позитивного заряду із поверхневою концентрацією $(1,7 - 6,0) \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$ і появою інверсійного шару на плівках n-типу, або збагаченого на основні носії шару у плівках р-типу провідності [11]. Зауважено, що, не дивлячись на значне число робіт, у літературі ще до цих пір ведуться дискусії відносно механізмів взаємодії кисню із поверхнею плівок. Так, зокрема, легуючий вплив кисню для тисків ($10^{-7} - 10^{-4}$) Па автори [11] пояснюють моделюванням мобільних дефектів. Згідно цієї моделі міжвузлові атоми плюмбуму, які є донорами, дифундують при наявності атомів кисню із об'єму плівки (коефіцієнти дифузії $10^{-4} \text{см}^2/\text{с}$) до її поверхні, де і взаємодіють із киснем.

У роботі [13] стверджується, що кисень взаємодіє тільки із катіонами плівки. Автори [12] вказують як на процеси проникнення кисню у матеріал плівок, так і на взаємну дифузію іонів металу до поверхні.

Дослідження властивостей плівок PbTe, вирощених у високому вакуумі $\sim 2,7 \cdot 10^{-8}$ Па і експонованих за тиском кисню $P_{\text{O}_2} = 1$ Па,

вказують, що зразки мають р-тип провідності із концентрацією дірок $\sim 10^{17} \text{см}^{-3}$, яку пов'язують з утворенням поверхневих акцепторних станів. Цей процес є зворотнім. Крім того, кисень інтенсивно адсорбується межами зерен, створюючи потенціальні бар'єри. Цей механізм є менш зворотній, так як атоми кисню тут сильніше пов'язані, ніж на поверхні.

У роботі [14] проведемо комплексні дослідження впливу атмосферного кисню на опір плівок плюмбум халькогенідів. Виявлено його акцепторну дію, яка залежить від товщини конденсату. Експериментальні результати автори пов'язують із захопленням киснем валентних електронів плюмбуму і утворенням оксидних комплексів.

У роботі [21] є уточнення механізмів взаємодії кисню із плівками плюмбум халькогенідів на основі кристалохімічних підходів.

Тонкі плівки плюмбум халькогенідів, окрім використання у матеріалах для створення детекторів та джерел випромінювання в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра [1], є перспективним як термоелектричний матеріал в середній ділянці температур (500-700 К) [4]. Встановлено, що їх властивості визначаються як технологічними чинниками процесу вирощування, так і умовами їх наступної експлуатації [17].

У роботі [22] вивчено закономірності зміни кінетичних параметрів за товщиною плівок телуриду свинцю під дією атмосферного кисню.

II. Вплив кисню на процеси деградації фізико-хімічних властивостей плівок плюмбум селеніду

2.1. Експериментальна частина

1. Тонкі плівки плюмбум селеніду отримували випаровуванням у вакуумі порошку із наперед синтезованої сполуки. В якості підкладок використовувалися скляні пластинки, попередньо хімічно очищені. Температура витримувалася біля кімнатної. Товщина плівок сягала 50-100 нм. Частина плівок після отримання виймалася із вакуумної камери і витримувалася на повітрі за кімнатної температури до одного місяця.

Хімічний і фазовий склад плівок контролювали методами електронної спектроскопії і X-променевої дифрактометрії. Параметри електричних властивостей плівок вимірювали у вакуумі компенсаційним методом.

2.2. Результати та обговорення

1. Хімічний і фазовий склад плівок

Взаємодія плівок PbSe із атмосферним киснем призводить до істотного перерозподілу як первневого складу матеріалу, так і цілого комплексу його фізико-хімічних властивостей.

Аналіз складу методом Оже-електронної

спектроскопії великої кількості плівок за товщиною дозволив встановити деякі загальні закономірності. Так, зокрема на поверхні всіх зразків (рис. 1) виявлений тонкий шар товщиною 6,5-13,0 нм, склад якого значно відрізняється від складу вихідної матриці і має домішки карбону та кисню. В ряді випадків, для плівок PbSe, поверхня збагачена домішками хлору. При стравлюванні поверхні плівки має місце безперервне зменшення концентрації карбону та кисню, збільшення концентрації основних компонентів Pb, Se (рис. 1, б). Витримка плівок на повітрі обумовлює зростання концентрації кисню на поверхні плівок (рис.2).

Результати X-променевого аналізу плівок PbSe, експонованих на повітрі (рис.3) підтверджують дані оже-спектроскопії про вплив кисню на їх фазовий склад. Так, зокрема, на дифрактограмах, крім відбивань від основної матриці (рис. 3, а,б), виявлено додатковий максимум біля кутів $2\theta \approx 27^\circ$, що відповідає міжплосинній відстані $d = 0,331$ нм (рис. 3,б), характерної для плумбум оксиду Pb_3O_4 [7].

2. Електричні властивості плівок

Експонування тонких плівок на повітрі обумовлює збільшення їх опору на 2-3 порядки величини по-відношенню до свіжовирощених. Наступний відпал таких плівок у вакуумі призводить до складної залежності провідності від температури (рис.4, крива 1а). Зокрема, після початкового зменшення питомої електропровідності, в інтервалі температур (300-360) К має місце її зростання в інтервалі температур (360-420) К із наступним різким зменшенням (420-450) К.

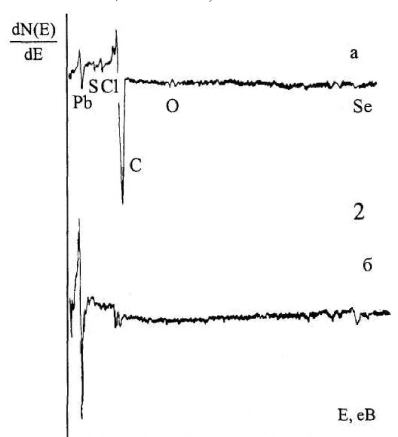


Рис. 1. Оже-спектри плівок PbSe: а – вихідні; б – протравлені на протязі 2 хв.

Крива охолодження плівки PbSe, експонованої на повітрі відповідає напівпровідниковому характеру зміни – електропровідність зменшується із пониженням температури (рис. 4, крива 1б).

При цьому початкові значення електричного опорів тонких плівок до початку нагрівання і після охолодження суттєво відрізняється. Повторний цикл нагрівання “нагрівання-охолодження”

призводить до суттєвого зменшення відносної зміни величини електричного опору (рис. 5, крива 1).

На температурних залежностях питомої електропровідності свіжовирощених неекспонованих на повітрі плівок під час нагрівання спостерігається тільки початкове зменшення провідності при наступному її зростанні (рис. 4, крива 2а). Крива охолодження має чисто напівпровідниковий характер (рис. 4, крива 2б).

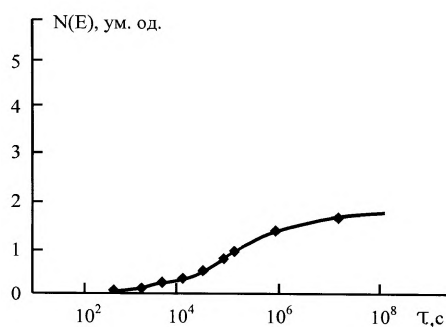


Рис. 2. Залежність інтенсивності кисню у плівках PbSe від часу експонування на повітрі.

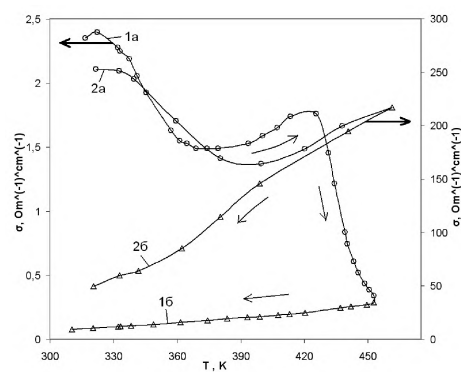


Рис. 3. X-променеві дифрактограми вихідного порошку (а) і плівок (б) PbSe, а також скляних підкладок(с) [7].

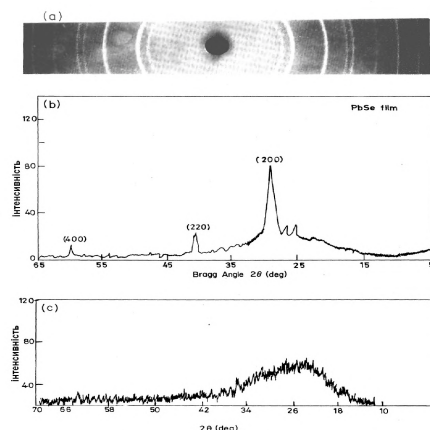


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок р-PbSe від температури відпалу у вакуумі. 1а, 2а – нагрівання; 1б, 2б – охолодження.

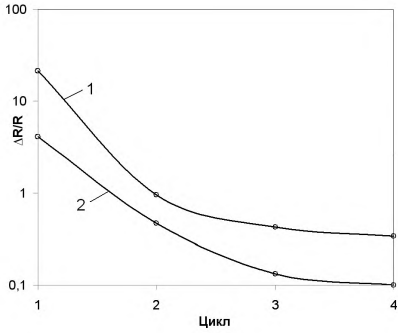


Рис. 5. Залежність величини відносної зміни електричного опору експонованих на повітрі (крива 1) і свіжовирощених (крива 2) плівок р-PbSe від порядку циклів «нагрівання-охолодження» за 330 К.

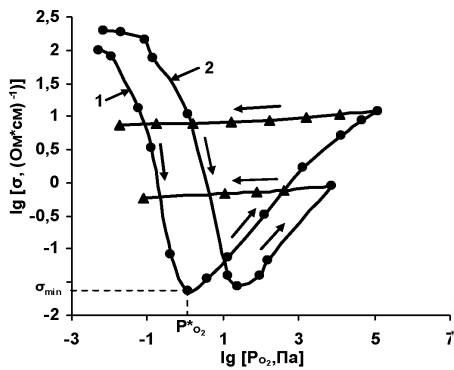


Рис. 6 Залежність питомої електропровідності (σ) тонких плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню (P_{O_2}) у процесі циклювання за 300 К. Товщина плівок $d = 20$ нм.

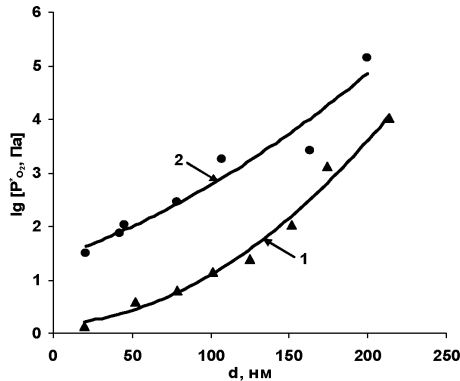


Рис. 7 Залежність парціального тиску кисню $P^*_{O_2}$, що відповідає мінімальному значенню електропровідності σ_{\min} (рис.6) для плівок PbTe(1) і PbSe(2) від товщини d .

3. Аналіз результатів досліджень впливу кисню на плівки PbSe

Суттєве спостережуване зростання опору полікристалічних плівок PbSe, витриманих на повітрі, що відповідає значному зменшенню питомої електропровідності, можна пояснити утворенням оксидних фаз (рис. 3б), які формуються, найбільш ймовірно, на межах зерен і створюють значні потенціальні бар'єри для носіїв струму. Це і обумовлює зменшення їх рухливості і, відповідно, величини провідності.

Складний характер зміни провідності плівок PbSe при нагріванні (рис. 4, крива 2а) пов'язаний із процесами десорбції кисню та проявом власної провідності.

Для PbSe селеніду свинцю акцепторний вплив кисню може здійснюватись за наступними двома механізмами [8]:

а) заміщення селену киснем і утворення вакансій свинцю:

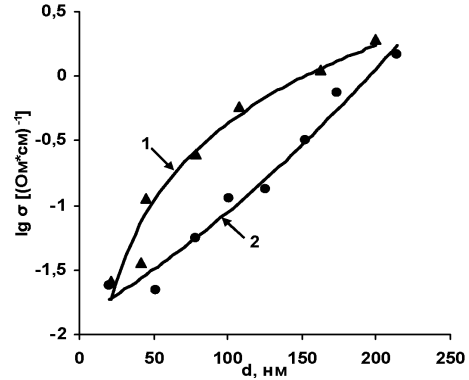
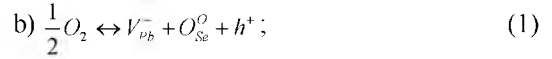


Рис. 8. Залежність мінімального значення питомої електропровідності σ_{\min} плівок PbTe(1) і PbSe(2) від їх товщини d .

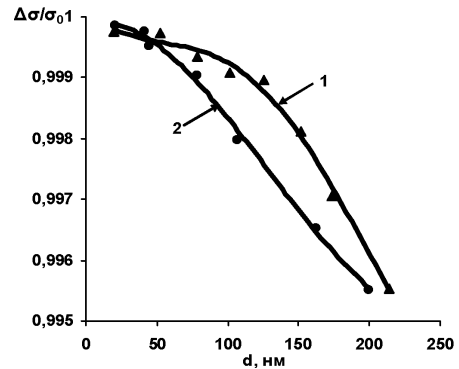


Рис. 9. Залежність відносної зміни питомої електропровідності $\Delta\sigma/\sigma_0$, що відповідає $P^*_{O_2}$ для плівок PbTe(1), PbSe(2) від їх товщини d .

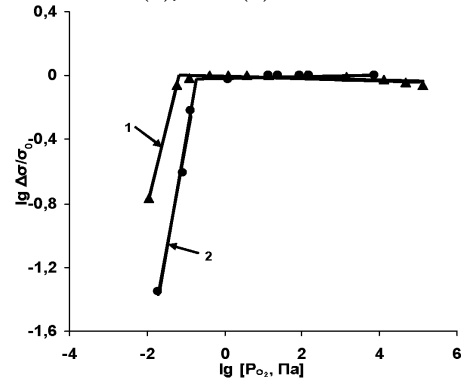


Рис. 10. Залежність відносної зміни питомої електропровідності $\Delta\sigma/\sigma_0$ плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню P_{O_2} .

б) входження кисню в міжвузля і його йонізація:



Спостережуване початкове зменшення питомої провідності плівок PbSe під час нагрівання у вакуумі (рис. 4, крива 2а) обумовлене десорбцією кисню із поверхні, який завжди присутній як у експонованих на повітрі, так і свіжо вирошених конденсатах (рис. 1). Різке зменшення питомої електропровідності при підвищених температурах витриманих на повітрі плівок PbSe (рис. 4 – крива 2а) обумовлене десорбцією кисню із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних витрат. При цьому для плівок р-PbSe, за рахунок зменшення кількості кисню у плівках, має місце значне спадання концентрації дірок, яке переважає їх зростання за рахунок власної провідності. Для свіжовирошених плівок цей процес не є характерним і тому більш явно проявляється власна провідність на кривих нагрівання (рис. 4, крива 2а). Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирошених плівок під час циклів “нагрівання-охолодження” значно менша, ніж експонованих на повітрі (рис. 5, крива 2).

III. Властивості та механізми взаємодії кисню із тонкими плівками плумбум халькогенідів

3.1. Експериментальна частина

Тонкі плівки плумбум халькогенідів отримували відкритим випаровуванням у вакуумі наважок синтезованих сполук з наступним осадженням пари на скляні підкладки. Товщина плівок варіювалася у межах (20 - 250) нм. Провідність плівок визначалася потенціометрично за різними значеннями тисків кисню $P_{O_2} = (10^{-4} - 10^4)$ Па.

3.2. Результати та обговорення

1. Результати досліджень

Результати експериментів представлено на рис. 6-10. Із рис. 6-10 видно, що, як для плівок PbTe, так і PbSe, які мали початковий n-тип провідності, при першому циклі підвищення тиску кисню P_{O_2} має місце стрімке зменшення питомої електропровідності до досягнення мінімального значення σ_{min} . У інтервалі значень тисків $P_{O_2}^*$, які відповідають σ_{min} реалізується конверсія провідності у плівках з n-типу на р-тип.

Подальше підвищення тиску кисню P_{O_2} вже для плівок n-типу обумовлює зростання їх провідності (рис. 6). Встановлено, що значення тиску кисню $P_{O_2}^*$, що відповідає конверсії типу провідності зростає із збільшенням товщини плівок (рис. 7). При цьому також зростає і величина їх питомої електропровідності, що

відповідає σ_{min} (рис. 8). Зауважимо, що наступне перевакуування кисню не призводить до суттєвих змін провідності плівок (рис. 6 – зворотні криві). Крім того, відносна зміна питомої електропровідності ($\Delta\sigma/\sigma_0$) під впливом кисню є максимальною для тонких плівок і спадає із зростанням їх товщини (рис. 9).

2. Моделі взаємодії плівок із киснем

• *Адсорбційна модель.* При контакті свіжо вирошених плівок з киснем їх поверхня заповнюється молекулами O_2 , тобто починається процес адсорбції. Поява адсорбованих молекул O_2 на поверхні призводить до зміни властивостей плівок – питомої електропровідності (рис. 6). Процеси адсорбції, у випадку якщо поверхня містить адсорбційні центри одного типу, можна описати у рамках теорії Ленгмюра [15].

Відхилення від ленгмюрівського процесу адсорбції обумовлені неоднорідністю різних адсорбційних центрів. У цьому випадку доводиться мати справу з так званою ступеневою ізотермою Фрейндліха [15]:

$$N = CP^n, \quad (3)$$

де N – поверхнева концентрація адсорбованих молекул; P – зовнішній тиск газу; C і n – сталі.

Ріст концентрації адсорбованих молекул кисню буде призводити до відповідної зміни відносного значення питомої електропровідності:

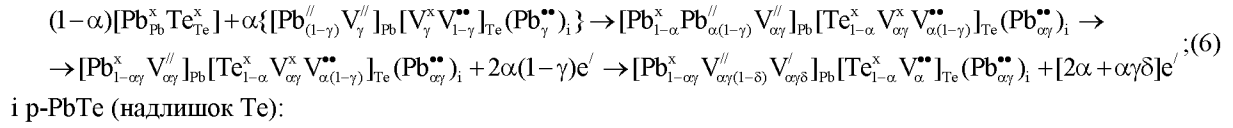
$$\Delta\sigma/\sigma = C'P_{O_2}^n \quad (4)$$

Аналіз результатів експериментів вказує (рис. 10), що існує не менше двох різних центрів адсорбції кисню поверхнями плівок PbTe і PbSe. Це,

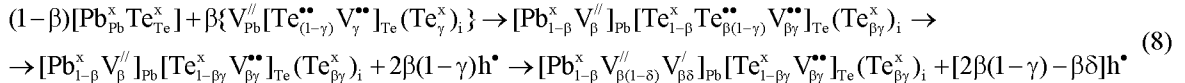
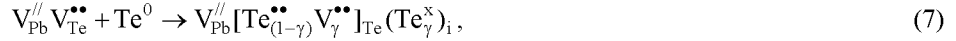
зокрема, підтверджує характер ізотерм, які мають чітко виражені дві прямолінійні ділянки у системі координат: $\lg \Delta\sigma/\sigma_0 = f(\lg P_{O_2})$ (рис. 10).

• *Кристалохімічна модель.* Адсорбовані молекули можна означати як “домішки”, що проникли на поверхню плівок – дефекти кристалічної структури. При цьому адсорбовані молекули і кристалічна гратка утворюють єдину квантовомеханічну систему, в якій електрони адсорбованих молекул беруть участь у електронній підсистемі кристалічної гратки плівок.

Наведені вище експериментальні результати (рис. 6) однозначно підтверджують акцепторну роль кисню у плівках плумбум халькогенідів. Можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із плівками можуть бути: як заміщення киснем анійонних вакансій у матеріалі n-типу, так і халькогену у плівках р-типу (механізм А), або ж вкорінення кисню у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів плумбуму основної матриці (механізм В). Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плумбум телуриду згідно [16] будуть мати вигляд відповідно для n-PbTe (надлишок Pb):



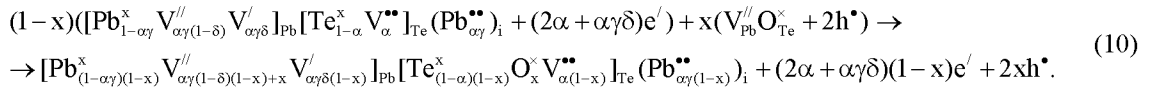
і p-PbTe (надлишок Te):



- Механізм А. Легуючий кластер для цього механізму запишеться так:



тоді кристалоквазіхімічне рівняння для n-PbTe:O буде мати такий вигляд:



Рівняння електронейтральності для (10) буде мати такий вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{Pb_i^{II}} [Pb_i^{II}], \quad (11)$$

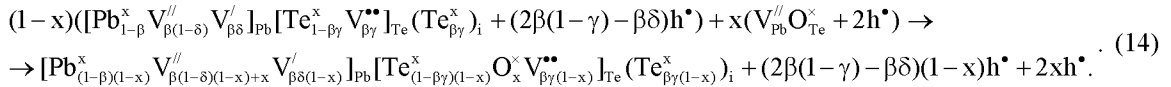
де $p = 2Ax$, $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}^{II}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + x)$, $[V_{Te}^{II}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$,

$$[V_{Te}^{II}] = A\alpha(1-x),$$

$$[Pb_i^{II}] = A\alpha\gamma(1-x), \quad q_n = q_{V_{Pb}^{II}} = q_p = 1, \quad q_{V_{Pb}^{II}} = q_{V_{Te}^{II}} = q_{Pb_i^{II}} = 2. \quad (12)$$

$$n_H = A[(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) - 2x]. \quad (13)$$

Для p-PbTe:O відповідно:



Рівняння електронейтральності у випадку (14):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}], \quad (15)$$

де $n = 0$, $p = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$, $[V_{Pb}^{II}] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + x)$, $[V_{Te}^{II}] = A\beta\delta(1-x)$,

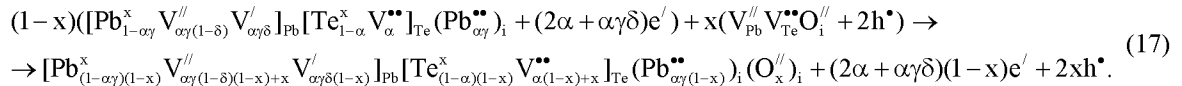
$$[V_{Te}^{II}] = A\beta\gamma(1-x),$$

$$q_n = q_{V_{Pb}^{II}} = q_p = 1, \quad q_{V_{Pb}^{II}} = q_{V_{Te}^{II}} = 2. \quad n_H = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x).$$

Механізм В. Легуючий кластер для цього випадку:



Кристалоквазіхімічне рівняння для n-PbTe:O матиме вигляд:



Рівняння електронейтральності для (17) буде мати такий вигляд:

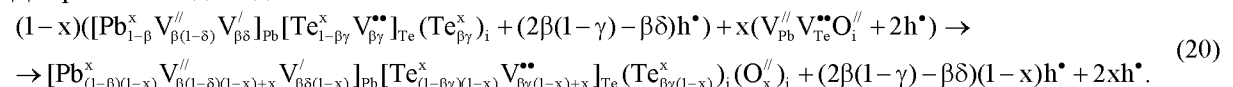
$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{O_i^{II}} [O_i^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{Pb_i^{II}} [Pb_i^{II}], \quad (18)$$

де $p = 2Ax$, $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)$, $[V_{Pb}^{II}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + x)$, $[V_{Te}^{II}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$,

$$[V_{Te}^{II}] = A(\alpha(1-x) + x), \quad [Pb_i^{II}] = A\alpha\gamma(1-x), \quad [O_i^{II}] = Ax, \quad q_n = q_{V_{Pb}^{II}} = q_p = 1, \quad q_{V_{Pb}^{II}} = q_{V_{Te}^{II}} = q_{Pb_i^{II}} = q_{O_i^{II}} = 2. \quad (19)$$

$$n_H = A[(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) - 2x]$$

Для p-PbTe:O відповідно:



Рівняння електронейтральності для випадку (20) буде мати такий вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{O_i^{II}} [O_i^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}], \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \text{де } n &= 0, \quad p = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x), \quad [V_{\text{Pb}}'] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + x), \quad [V_{\text{Pb}}''] = A\beta\delta(1-x), \\ [V_{\text{Te}}''] &= A(\beta\gamma(1-x) + x), \quad [O_i'] = Ax, \quad q_n = q_{V_{\text{Pb}}'} = q_p = 1, \quad q_{V_{\text{Pb}}''} = q_{O_i'} = q_{V_{\text{Te}}''} = 2. \\ n_{\text{H}} &= A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x). \end{aligned} \quad (22)$$

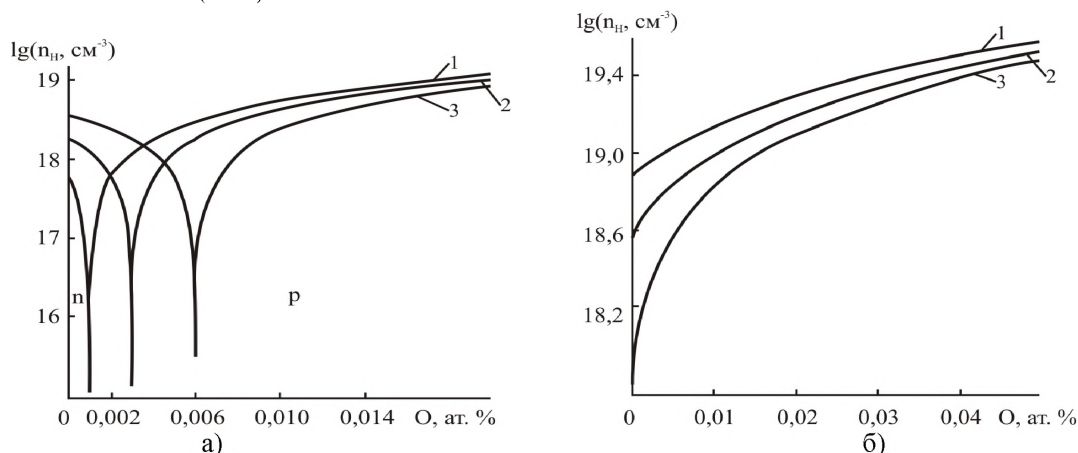


Рис 11. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду (n_{H}) від вмісту легуючої домішки (O) у кристалах: а) n-PbTe:O для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb (α , ат. %): 0,001 (1), 0,003 (2), 0,006 (3); б) p-PbTe:O для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Te (β , ат. %): 0,013 (1), 0,006 (2), 0,001 (3) для механізму А (В).

Рис. 3. Поява виключно вимушених коливань під час дії зовнішньої сили на лінійну коливальну систему [45, 46]: власні коливання системи (крискована лінія); вимушені коливання (суцільна лінія).

Результати розрахунку холлівської концентрації носіїв струму для різних механізмів (А і В) взаємодії кисню із плівками n- і р-типу зображено на рис. 6, а механізм (А) і рис. 6, механізм (В) відповідно.

IV. Обговорення результатів.

Таким чином, говорячи про взаємодію кисню з плівками пльомбум халькогенідів ми пропонуємо два кристалохімічні механізми: 1) заміщення киснем аніонних вузлів; 2) вкорінення кисню у міжвузля кристалічної ґратки основної сполуки.

Для цих двох механізмів кисень є ефективним акцептором і обумовлює зменшення концентрації електронів, конверсію провідності з n- на р-тип і подальше зростання концентрації дірок для плівок із початковою електронною провідністю (рис. 11,а).

Такий характер зміни ефективної холлівської концентрації із збільшенням вмісту кисню (рис. 11, а) повністю узгоджується із спостережуваною в експерименті зміною питомої електропровідності із ростом тиску кисню P_{O_2} (рис. 6). Так, зменшення концентрації електронів на початкових етапах експонування плівок в атмосфері кисню (рис. 11, а) є причиною зменшення питомої електропровідності (рис. 6). Мінімум питомої електропровідності σ_{min} (рис. 6) відповідає умовам конверсії типу провідності (рис. 11, а).

Подальший ріст питомої електропровідності (рис. 6) пов'язаний із збільшенням концентрації

дірок у плівках р-типу (рис. 11, а). Слід відзначити, що якщо на початкових етапах взаємодії з киснем (інтервал малих значень тиску кисню $P_{\text{O}_2} = (10^{-1} - 10)$ Па) більш імовірно реалізується механізм А (кисень займає аніонні вузли), то при значних тисках кисню ($P_{\text{O}_2} > 10$ Па) він займає міжвузлові позиції у кристалічній ґратці плівок.

При цьому, реалізація відзначених механізмів взаємодії кисню з плівками буде більш ефективною для тонкого конденсату, так як майже весь об'єм плівок бере участь у процесі взаємодії з киснем.

Той факт, що перевакуування кисню не призводить до змін у електропровідності плівок (рис. 6, зворотні криві), що пов'язано із значним хімічним зв'язком кисню із матеріалом плівок, і є характерним для хімічної адсорбції. Для матеріалу із початковим р-типом провідності кисень спричиняє тільки зростання концентрації основних носіїв – дірок (рис. 11, б).

IV. Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок пльомбум телуриду

4.1. Експериментальна чатина

Досліджувані монокристалічні тонкі плівки PbTe були отримані термічним випаровуванням наперед синтезованого матеріалу n-типу провідності. Осадження проводились на підкладці KCl (001) Вирощування плівок здійснювали за постійної температури підкладки $T_{\text{п}} = 520-570\text{K}$ [4]. Товщину плівок задавали часом осадження

пари, та вимірювали за допомогою каліброваного кварцового резонатора. Структура тонкої плівки досліджувалася за допомогою X-променевого дифрактометра.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили на постійному струмі у постійному магнітному полі 0,8 Тл. При цьому виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів забезпечували усередненням результатів вимірів за різними напрямками струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%.

Коефіцієнт термо-е.р.с. вимірювали відносно зразка міді з похибкою, яка не перевищувала 3%.

Усі вимірювання здійснювались на свіжоприготовлених зразках за кімнатних температур.

4.2. Результати досліджень та обговорення

1. Результати досліджень

Залежності питомої електропровідності σ , сталої Холла R_H , холлівської концентрації n , рухливості носіїв μ і коефіцієнта термо-е.р.с. S від товщини осаджених плівок наведено на рис. 12 [18]. Із рис. 12 видно, що у плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, за малих товщин d плівок питома електропровідність зростає, особливо різко, якщо товщина плівки $d < 100$ нм (рис. 12, а – крива 1).

Результати вимірювань S (рис. 12, в) показали, що тонкі плівка PbTe з $d \leq 125$ нм є р- типу провідності. Поряд з цими значеннями товщини d , виникає знакова інверсія у типі основних носіїв. Зі збільшенням товщини плівки, коефіцієнт термо-е.р.с. стає насиченим, досягаючи величин, які близькі до значень для масивних кристалів n-PbTe без домішок.

Результати вимірювань R_H (рис. 12, а – крива 2) підтверджують знакову інверсію типу провідності з р на n при зростанні товщини плівки. У межах товщин плівки $d \approx 150 - 250$ нм, R_H залишається практично незмінним.

2. Теоретична частина

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис. 12) є певними інтегральними величинами і залежать від профілю розподілу концентрацій носіїв заряду та питомої електропровідності, тобто локальних значень.

У загальному випадку ефективні електричні параметри плівок пов'язані з відповідними дійсними значеннями співвідношеннями [19]:

$$\sigma(d) = \int_0^d \sigma(z) dz / d; \quad (23)$$

$$R_H(d) = \frac{\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz}{d \sigma^2(d)}; \quad (24)$$

$$S(d) = \frac{\int_0^d S(z) \sigma(z) dz}{d \sigma(d)}; \quad (25)$$

$$\mu(d) = R_H(d) \sigma(d). \quad (26)$$

Тут: $\sigma(z)$, $R_H(z)$, $S(z)$, $\mu(z)$ – дійсні значення питомої електропровідності, коефіцієнта Холла, коефіцієнта термо-е.р.с. і холлівської рухливості на товщині z , а отже є функціями розподілу відповідних параметрів за товщиною плівки;

z – координата в напрямку нормалі до поверхні плівки ($z = 0$ відповідає межі розділу – плівка вільна поверхня);

d – товщина плівки.

Елементарні шари dz плівки, як видно з формули (24), вносять вклад в інтегральне значення R_H , пропорційний їх коефіцієнту Холла і питомій електропровідності (23), при чому вклад може бути протилежним у залежності від знаку $R_H(z)$. Аналогічно поводить себе вклад елементарних шарів $S(z)$ в інтегральне значення коефіцієнта термо-е.р.с. (25).

Якщо $d_i \pm \Delta d/2$ – товщини плівок, які відрізняються внеском наступного елементарного шару; z – координата цього шару, то на основі (23) – (26), вважаючи, що локальні кінетичні параметри елементарних шарів товщиною Δd є в них рівнозмірними по z , отримаємо:

$$\int_0^d \sigma(z) dz = \sigma(d) d; \quad (27)$$

$$\int_{d_i - \frac{\Delta d}{2}}^{d_i + \frac{\Delta d}{2}} \sigma(z) dz = \sigma \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right). \quad (28)$$

Інтегруючи в точках елементарного шару

$d_i + \frac{\Delta d}{2}$ і $d_i - \frac{\Delta d}{2}$ отримаємо:

$$\sigma(z) = \frac{\left[\sigma \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]}{\Delta d}. \quad (29)$$

Для холлівського коефіцієнта:

$$\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz = R_H(d) \sigma^2(d) d; \quad (30)$$

3. Аналіз та обговорення результатів

З рис. 13 бачимо, що для вирощених описаним методом плівок мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, ефективні (рис. 12) і локальні (рис. 13) значення електричних параметрів виявляють на поверхні ділянки із дірковою провідністю.

Характерною особливістю співвідношень між ефективними та локальними значеннями електричних параметрів плівок є те, що під час реалізації р-n-переходу вони ведуть себе по-різному. Ефективні значення концентрації носіїв заряду мають максимальні значення, а їх локальні величини – мінімальні (рис. 13, б – крива 4). В той

же час як зміна холлівських рухливостей відбувається у протилежному напрямку: ефективні значення зменшуються (рис. 12, б – крива 3), а локальні – зростають (рис. 13, б – крива 3).

Іншою особливістю профілів електричних параметрів плівок є те, що в міру зменшення товщини локальні значення концентрації дірок зростають (рис. 13, б – крива 4).

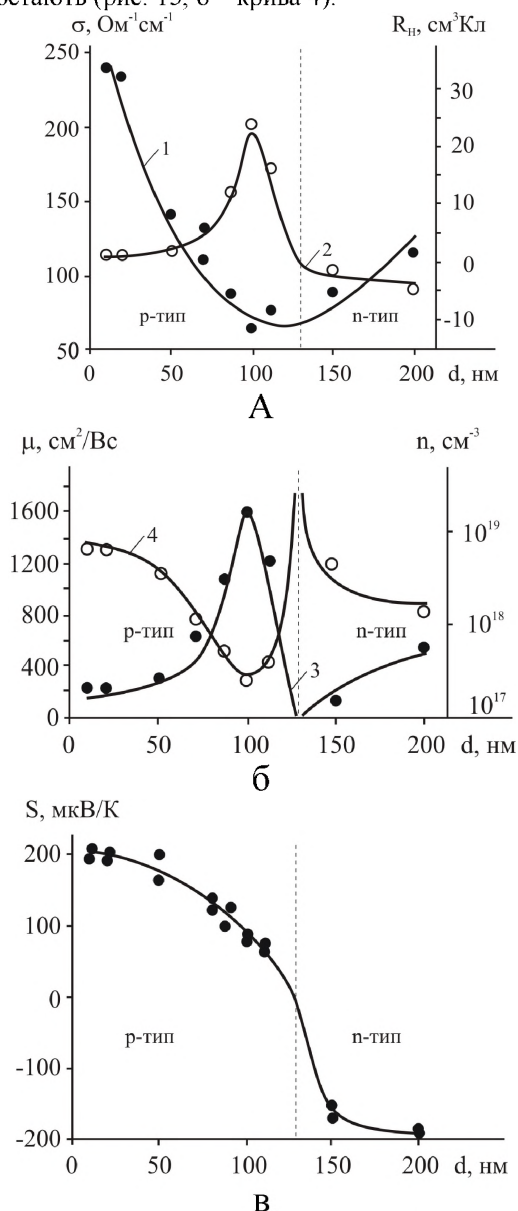


Рис. 12. Розподіл за товщиною ефективних значень електричних параметрів [(а): σ – крива 1, R_H – крива 2; (б): μ – крива 3, n – крива 4; (в) – S] плівок PbTe [18].

Отримані результати можна інтерпретувати наступним чином. Оскільки телур – це компонент, який найшвидше випаровується, то можна було б сподіватись, що плівки PbTe насичені Pb, а отже мають вищі концентрації носіїв заряду n-типу. Це наводить на думку, що носії заряду p-типу в тонких плівках PbTe виникають у результаті окиснення поверхні на повітрі за кімнатної

температури.

У будь-якому випадку неоднорідність плівок варто враховувати під час інтерпретації експериментальних результатів. Внаслідок неоднорідності провідності матеріалу за товщиною, визначені з вимірювань ефекту Холла і електропровідності концентрація і рухливість носіїв струму є певними усередненими величинами, що залежать від профілю розподілу. Більше того, навіть тип провідності в деяких випадках може бути усередненою величиною. Такий стан має місце, коли в плівці спостерігається p-n-перехід.

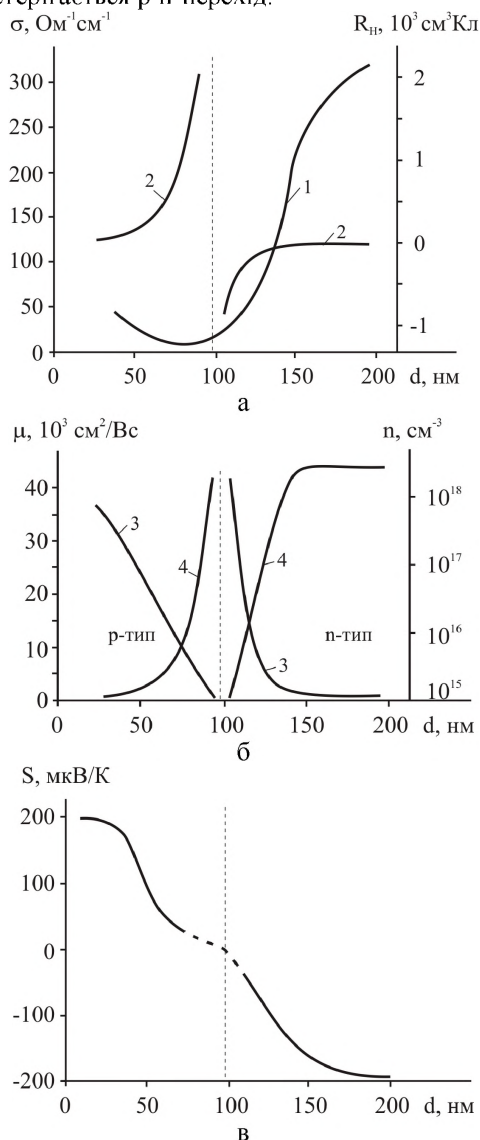


Рис. 13. Профілі розподілу за товщиною локальних значень електричних параметрів плівки PbTe: [(а): σ – крива 1, R_H – крива 2; (б): μ – крива 3, n – крива 4; (в): $-S$].

На рис. 13, враховуючи експериментальні результати і отримані вирази (29) – (36), наведено профілі локальних значень кінетичних коефіцієнтів для досліджуваних плівок.

Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок виначається за:

$$R_H(z) \sigma^2(z) = \frac{R_H\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - R_H\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right)}{\Delta d} \quad (31)$$

Підставивши $\sigma(z)$ у (31) одержимо:

$$R_H(z) = \frac{\left[R_H\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - R_H\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \right] \cdot \Delta d}{\left[\sigma\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - \sigma\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \right]^2}; \quad (32)$$

$$\mu(z) = R_H(z) \sigma(z); \quad (33)$$

$$(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e}. \quad (34)$$

Аналогічно для коефіцієнта термо-ерс :

$$\int_0^d S(z) \sigma(z) dz = S(d) \sigma(d) d; \quad (36)$$

Висновки

1. Приведено результати дослідження хімічного і фазового складу, а також електричних властивостей витриманих на повітрі полікристалічних плівок р-PbSe (р - провідності).
2. Показано, що поверхня експонованих на повітрі плівок PbSe насичена акцепторною домішкою – киснем, який, крім того, утворює оксид Pb₃O₄.
3. Вакуумний відпал витриманих на повітрі плівок р-PbSe обумовлює складний характер зміни питомої електропровідності із температурою, що пов'язано із процесами десорбції кисню і проявом власної провідності.
4. Приведено експериментальні результати залежності питомої електропровідності полікристалічних плівок PbTe і PbSe різної товщини (d = (20 – 250) нм) від тиску кисню (P_{O₂} = (10⁻⁴ – 10⁴) Па).
5. Встановлено, що кисень виявляє
6. акцепторну дію, яка веде до конверсії типу провідності для плівок n-типу.
7. Запропоновано кристалохімічні механізми взаємодії кисню із поверхнею плівок плюмбум халькогенідів.
8. Показано, що, якщо за малих тисків кисню P_{O₂} = (10⁻⁴ – 10) Па домінує механізм заміщення киснем анійонних вузлів, то за P_{O₂} > 10 Па – вкорінення кисню у міжвузля кристалічної ґратки плівок.
9. Досліджено розподіл за товщиною ефективних і локальних значень електричних параметрів для плівок PbTe, вирощених із парової фази на сколах монокристалів KCl.

Для плівок із усередненою електронною провідністю на поверхні виявлено шар р-типу. Показано, що він виникає внаслідок акцепторної дії атмосферного кисню вже за кімнатних температур.

Література

1. J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // J.Luminescence. 7, pp. 524-541 (1973).
2. Л.С. Поласоник, В.И. Сорокин. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М. 296 с. (1973).
3. Н.Н. Берченко, К.Н. Гейман, Д.В. Маневсенко. Методы получения р-п-переходов и барьеров. в халькогенидах свинца и растворов на их основе // Зарубежная электронная техника, 14, сс. 30-70 (1977).
4. Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок. Вища школа. Львов. 152 с. (1988).
5. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{IV}. Наука. М. 196 с. (1975).
6. Дж.Н. Земел. Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственных соединений. В кн. Поверхностные свойства твердых тел. Под ред. М. Грина. Мир. М, сс. 317-428 (1972).

7. V.D. Das, K.S. Bhat. Electrical conductivity of air-exposed and unexposed lead selenide thin films: Temperature and size effects // *Physical Review B*, 40 (11), pp. 7696-7703 (1989).
8. Б.М. Рувінський. Рівноважні концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe при вирощуванні з парової фази і окисленні // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), сс. 565-577 (2001).
9. Поверхностные свойства твердых тел. Под. ред. М. Грина. Мир, М., 432 с. (1972).
10. Ф.Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. Наука. М. 431с. (1987).
11. E. Parker, D. Williams. The kinetics and electrical effect of oxygen sorption on uncontaminated PbTe thin films // *The solid Films*. 35(3), pp. 373-395 (1976).
12. И.П. Воронина, С.А. Семилетов. Структура и электрические свойства монокристалльных плёнок PbTe // *Физика и техника полупроводников*, 6(6), сс. 1898-1900 (1964).
13. Л.С. Палатник, Л.Г. Петренко, Ю.А. Волков. Кристаллохимический механизм влияния O₂ и толщины монокристалльной плёнки PbS на смену типа проводимости // *Физика и техника полупроводников*. 15(5), сс. 1427-1429 (1973).
14. K. Seetharama Bhat, V. Damodara Das. Electrical-conductivity changes in PbTe and PbSe films on exposure to the atmosphere // *Physical Review B*. 32(10), pp. 6713-6719 (1985).
15. В.В. Лобанов, П.Е. Стрижак. Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. Наукова думка, Київ. 284с. (2007).
16. Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(2). – с. 366-373 (2007)
17. А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин. Проявление неоднородностей в нелегированных халькогенидах свинца по гальваномагнитным свойствам // *Физика и техника полупроводников*, 23(11), сс. 2039-2048, (1989).
18. E. I. Rogacheva, I. M. Krivulkin, O. N. Nashchekina, A. Yu. Sipatov, and V. V. Volobuev. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films // *Applied physics letters*. 78(12), pp. 1661-1663. (2001).
19. Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калинчук. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), сс. 711-718, (2001).
20. М.О. Галушак, Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, О.Л. Соколов, Я.С. Яворський. Вплив кисню на процеси деградації фізико-хімічних властивостей плівок селеніду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 8, № 2 сс. 301-304, (2007).
21. Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, Л.В. Туровська, Г.Д. Матеїк. Механізми взаємодії кисню із тонкими плівками халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 9, № 2 сс. 255-260, (2008).
22. Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Г.Д. Матеїк. Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 10, № 2, сс. 303-306, (2009).