

## ФІЗИКО-ХІМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

УДК 519.24

Ю.В. Кланічка

### Бар'єрні та розмірні ефекти у властивостях тонких плівок плюмбум халькогенідів (огляд)

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

Досліджено залежності електричного опору (електропровідності) тонких плівок PbTe різної структурної досконалості (монокристал, полікристал) від їх товщини та температури. У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду розраховано кінетичні параметри плівок. Встановлено, що для монокристалічних плівок середня довжина вільного пробігу на порядок величини перевищує її значення для полікристалу.

**Ключові слова:** тонкі плівки, плюмбум халькогеніди, розмірний ефект, електричні властивості.

Y.V. Klanichka

### Barrier and Size Effects in Properties of Thin-Films Lead of Chalcogenides (review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Chemical and phase compositions, crystalline structure, electric properties of lead teluridude films, annealed on air and vacuum has been investigated. It have been studied, that difficult character of properties changing of PbTe films is related to the processes of exposing on atmospheric oxygen on air and desorption of telurude and oxygen in a vacuum. Electric resistance dependences (electric conductivity) of thin-films PbTe different structural perfection (monocrystal, polycrystal) on their thickness and temperature are research. In the network approximation carrier middle free run the kinetic parameters of thin-films are count. It is set that for monocrystal films middle length of free run on the order exceeds its value for polycrystal. There were brought the results of analysis of magnetic resistance, thermo e.m.f. coefficient, carriers mobility of monocrystalline and polycrystalline lead selenide films, deposited from steam phase on spalling of crystals (111) BaF<sub>2</sub> and on strip of polyamide PM-1. It was obtain an influence of drift barrier in polycrystal PbSe films on transport phenomena.

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

*Стаття постуила до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.*

#### I. Постановка проблеми

Тонкі плівки плюмбум халькогенідів знайшли широке застосування в інфрачервоній техніці та термоелектриці [1-4]. Наприклад, плюмбум телурид характеризується двосторонньою ділянкою гомогенності, яка сягає за 1048 К від 49,994 до 50,013 ат. % Te [5]. Це обумовлює n-тип провідності при переважанні плюмбуму відносно стехіометричного складу, чи p-тип при надлишку

телуру [5]. Не дивлячись на вже достатньо тривалі дослідження, ще і зараз немає єдиного уявлення відносно виду і зарядового стану власних точкових дефектів [6]. Вважають, що в залежності від технологічних чинників одержання і відпалу може існувати широкий спектр зарядових станів точкових дефектів – від електронейтральних до двократно заряджених [6]. Термообробка плівок в атмосфері кисню і вакуумі суттєво впливає на зміни дефектної підсистеми та на їх властивості

[7].

У роботі [8] досліджено процеси деградації властивостей полікристалічних плівок плюмбум телуриду, які відпалені на повітрі та у вакуумі.

Обмеженість розмірів тонких плівок в одному напрямку, їх товщина ( $d$ ), та величина кристалічних зерен ( $D$ ) обумовлюють зменшення середньої довжини вільного пробігу ( $l_0$ ) носіїв електричного струму. Останнє впливає на розмірну і температурну залежності електричного опору ( $\rho$ ) [9-13]. Розрізняють зовнішній (ЗРЕ) та внутрішній (ВРЕ) розмірні ефекти [11]. Якщо у першому випадку домінує вплив товщини плівки, то у другому – поряд із ЗРЕ суттєву роль відіграє розсіювання носіїв електричного струму на межах кристалітів. Теорія ЗРЕ вперше була розроблена Фуксом (Fuchs) (1938 р.) та Зондгеймером (Sondheimer) (1950-1952 pp.) для монокристалічної плівки з використанням означення коефіцієнта дзеркальності [14]. За визначенням цей параметр дорівнює відношенню кількості носіїв електричного струму (електронів і дірок), які відбилися від поверхні плівки, до їх загальної кількості, які потрапили на поверхню. У тому випадку, коли змінюється величина імпульсу носія струму (у моделі Фукса-Зондгеймера – вільні електрони), мова йде про дифузне відбивання ( $0 \leq p \leq 1$ ). Якщо ж імпульс змінює лише напрямок, то це відповідає дзеркальному відбиванню ( $p = 1$ ). Маядас і Шацкес (Mayadas and Satzkes) (1970 р.) запропонували модель провідності для полікристалічних плівок, яка приймає до уваги домішкове і ґраткове розсіювання, поверхневе розсіювання і розсіювання на межах зерен [15, 17]. Так як вираз для розмірного ефекту у цій моделі достатньо ускладнений і важко звіряється з експериментом Тейлер (Tellier) (1977 р.) успішно запропонував модель ефективного середнього вільного пробігу, яка подібна до опису Фукса-Зондгеймера і дає можливість експериментальної перевірки [18]. Що стосується тонких плівок халькогенідів, то розмірні ефекти вивчаються у ряді робіт [19-22]. Однак залишаються поза увагою дослідження стосовно впливу структурного стану плівок на їх кінетичні параметри.

У роботі [23] зроблена спроба систематизації результатів досліджень впливу товщини плівок PbTe різної структурної досконалості на їх електропровідність та середню довжину вільного пробігу носіїв заряду.

Наявність у напівпровідникових плівках макронеоднорідностей, пов'язаних з присутністю міжблокових меж, може істотно впливати на механізми перенесення заряду в електричних і магнітних полях [24, 25]. Така поведінка плівкових структур обумовлена існуванням на межах блоків локалізованих станів, енергія яких для плюмбум халькогенідів близька до межі відповідної дозволеної зони (зони провідності для

p-типу і валентною - для p-типу). Ці стани можуть захоплювати носії заряду, які переміщуються під дією зовнішніх полів. Таким чином, виникає дрейфовий бар'єр, висота якого у вироджених напівпровідниках залежить від положення рівнів хімічного потенціалу [26, 27].

Наявність значного дрейфового бар'єру в полікристалічних плівках повинна сприяти зменшенню електропровідності, зростанню термо-е.р.с. і зміни знаку коефіцієнта поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена. Вплив бар'єрів повинен позначатися також на механізмах розсіяння носіїв заряду [28]. Відмічені особливості бар'єрних структур успішно використовують у напівпровідниковому приладобудуванні, що робить дане завдання особливо актуальним.

Тонкі плівки PbSe вигідно відрізняються тим, що незначна анізотропія поверхні Фермі не сильно впливає на енергетичний стан конденсату, обумовлений блочною структурою.

Слід також зазначити, що на величину міжзеренних бар'єрів суттєво впливає також атмосферний кисень, який є ефективним акцептором [29]. У роботі [30] приведені результати дослідження бар'єрних ефектів та транспортні процеси в плівках плюмбум селеніду.

## II. Деградація плівок PbTe при відпалі на повітрі і вакуумі

### 2.1. Експериментальна частина

Плівки плюмбум телуриду свинцю отримували випаровуванням у вакуумі порошку із наперед синтезованої сполуки [8]. В якості підкладок використовувалися скляні пластинки, попередньо хімічно очищені. Температура осадження витримувалася біля кімнатної. Товщина плівок сягала 50-100 Нм. Частина плівок, після отримання, виймалася із вакуумної камери і піддавалася відпалу на повітрі. У вакуумі проводився відпал як експонованих на повітрі плівок, так і свіжовирощених.

Хімічний і фазовий склад плівок контролювалися методами електронної Оже-спектроскопії і X-променевої дифрактометрії. Електричні властивості плівок вимірювали компенсаційним методом.

#### 2.1 . Хімічний і фазовий склад плівок

Взаємодія плівок PbTe із атмосферним киснем призводить до істотного перерозподілу як елементного складу матеріалу, так і цілого комплексу його фізико-хімічних властивостей (рис. 1 – рис. 5).

Аналіз складу методом Оже-електронної спектроскопії значної кількості плівок PbTe по товщині 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 кисню. У ряді випадків, поверхня плівок PbTe збагачена домішками хлору (рис. 1). При стравлюванні поверхні плівки має місце безперервне зменшення концентрації кисню та збільшення концентрації основних компонентів - Pb і Te (рис. 1, б). Витримка плівок на повітрі, чи тим більше їх відпал, обумовлює зростання концентрації кисню на поверхні плівок (рис. 2, 3). Це підтверджує той факт, що адсорбція кисню переважно проходить на поверхні.

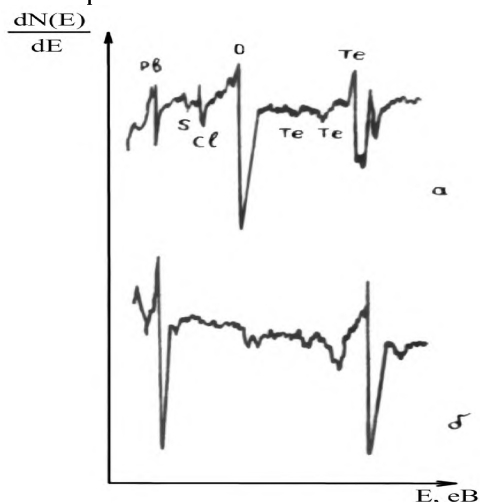


Рис. 1. Оже-спектри плівок PbTe: а - вихідні, б - протравленні 2 хв.

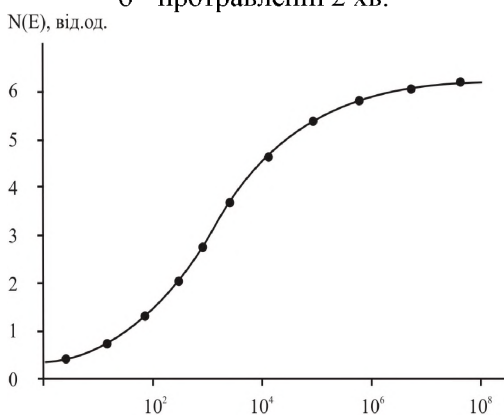


Рис. 2. Залежність інтенсивності піку  $O_{1s}$  для плівок PbTe від експозиції в кисні.

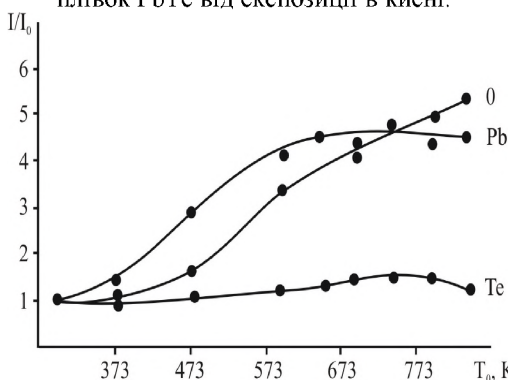


Рис. 3. Залежність відносних значень амплітуд Оже-спектрів Pb, Te і O плівок PbTe від температури ізохронного відпалу в атмосфері кисню.

Термообробка суттєво не сприяє дифузії кисню у середину плівки. Підвищення температури відпалу призводить до підвищення піку кисню на Оже-спектрах (рис. 3). При цьому, якщо інтенсивність піку Pb в Оже-спектрах зростає, то телуру майже не змінюється (рис. 3). Це можна пояснити тим, що при відпалі  $O_2$  взаємодіє переважно із Pb, концентрація якого на поверхні зростає через дифузію із глибини плівок. Результат аналізу плівок методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії вказують на те, що спектр  $Pb_{4s}$  зсувається у ділянку великих енергій, який відповідає утворенню оксиду PbO. Крім того у спектрі  $Te_{3d}$  з'являється пік, пов'язаний із  $TeO_2$  [4].

Таким чином, взаємодію кисню із плівками PbTe можна розділити на дві стадії. На першій стадії кисень адсорбується на поверхні плівок переважно на зернах. Електрони із зон або з домішкових рівнів захоплюється хімадсорбованим киснем і на поверхні утворюється негативний заряджений шар, а у приповерхневому шарі – ділянка із позитивним зарядом. Друга стадія настає при деякій критичній кількості кисню, яка спричинює розрив хімічних зв'язків Pb-Te і перебудову поверхні, аналогічно до фазового переходу. При цьому хемосорбція кисню різко зростає, що веде до утворення оксидів п्लюмбуму і телуру.

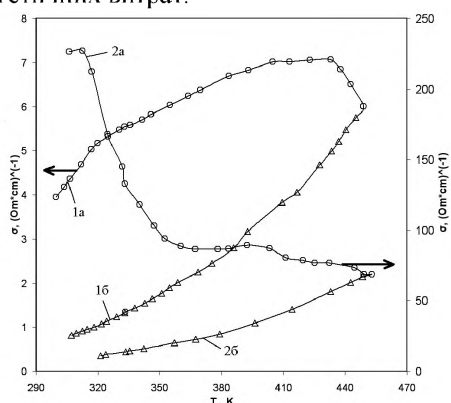
### 1.1 . Електричні властивості плівок

Експонування тонких плівок на повітрі обумовлює збільшення їх опору на 2-3 порядки величини по-відношенню до свіжовирощених (рис. 4,5). Наступний відпал таких плівок у вакуумі призводить до складної залежності від температури (рис. 4, крива 1а). Зокрема після початкового різкого зростання питомої електропровідності, в інтервалі температур (300-320) К має місце її повільніше зростання за (320-420) К із наступним різким зменшенням за (420-450) К. Крива охолодження експонованої на повітрі плівки PbTe відповідає напівпровідниковому характеру зміни – електропровідність зменшується із пониженням температури (рис. 4, крива 1б). При цьому початкові значення опорів тонких плівок до початку нагрівання і після охолодження суттєво відрізняються. Повторне “нагрівання-охолодження” призводить до зменшення абсолютної зміни величини опору (рис. 5, крива 1).

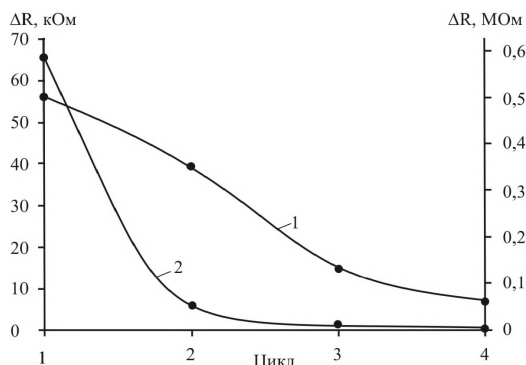
На температурних залежностях питомої електропровідності свіжовирощених неекспонованих на повітрі плівок при нагріванні спостерігається деяке початкове зростання провідності при наступному її різкому спаданні (рис. 4, крива 2а). Крива охолодження має чисто напівпровідниковий характер (рис. 4, крива 2б).

Різний характер зміни питомої електропровідності ( $\sigma$ ) свіжовирощених і

експонованих на повітрі плівок при їх нагріванні у вакуумі (рис. 4) можна пояснити процесами десорбції кисню і більш летючої компоненти – телуру. Так, зокрема, зменшення  $\sigma$  свіжовирощених плівок під час нагрівання (рис. 4, крива 2a) слід віднести за рахунок десорбції телуру із поверхні плівок, що обумовлює утворення вакансій в аніонній підґратці і зменшення концентрації дірок у p-PbTe. При цьому зменшення концентрації дірок за рахунок десорбції телуру значно перевищує їх зростання за рахунок власної провідності. Це і є причиною значного спаду питомої електропровідності. Для плівок, витриманих на повітрі через утворення на приповерхневих шарах оксидних фаз, десорбція телуру і кисню, які є акцепторами, дещо затруднена і тому ріст електропровідності із підвищенням температури переважає (рис. 4, крива 1a). Зменшення питомої електропровідності в інтервалі високих температур (420–450) К експонованих на повітрі плівок (рис. 4, крива 1a) обумовлене десорбцією кисню і телуру із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних витрат.



**Рис. 4.** Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок p-PbTe від температури відпалу у вакуумі: 1a, 2a – нагрівання; 1b, 2b – охолодження.



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

Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирощених плівок при процесах «нагрівання-охолодження» значно менша, ніж експонованих на повітрі (рис. 5).

Енергія активації, визначена із кривих охолодження для експонованих на повітрі плівок залежить від їх товщини і змінюється в межах 0,3–0,4 eV. Це пов'язано із різним характером процесів взаємодії кисню із матеріалом плівок. Для свіжовирощених плівок енергія активації складає  $\sim 0,34$  eV, що співпадає із шириною забороненої зони [5].

### III. Розмірні ефекти в електричних властивостях тонких плівок пльомбум халькогенідів

#### 3.1. Експериментальна частина

З метою отримання тонких плівок із різною структурною досконалістю використовували як різні технології, так і різні підкладки для їх осадження. Так, зокрема, монокристалічні зразки вирощували методом гарячої стінки [31], який забезпечує найбільш рівновагові умови. При цьому є можливість створювати значні тиски пари поблизу підкладки, отримувати як тонкі, так і товсті плівки, підтримувати постійний склад пари у зоні осадження при незначній різниці температур випаровування наважки і осадження (підкладки). Підкладками були сколи по площині (100) кристалів KCl.

Полікристалічний конденсат формували випаровуванням наважки із синтезованої сполуки PbTe і осадженням пари у відкритому вакуумі [32] на скляних підкладках за температури  $T_{II} = 470$  К із наступним відпалом у вакуумі за 400 К на протязі 2 год.

Крім того, реалізували технологію трьох температур [32]. Синтез плівок PbTe здійснювали із окремих компонентів – свинець, телур, – на скляних підкладках при  $T_{II} = 370$  К. Нерівновагові умови осадження пари і низькі температури підкладок забезпечували дрібнодисперсний кристалічний стан плівок.

Товщину плівок задавали часом осадження пари, її варіювали у межах 0,1 – 7 мкм за постійних технологічних чинників – температура випаровування та осадження.

Електричні властивості плівок визначали компенсаційним потенціометричним методом у постійних електричних і магнітних полях. Омичними контактами були тонкі срібні плівки отримані випаровуванням у вакуумі через спеціальні маски. Температурні залежності опору плівок різних товщин визначали в інтервалі (77–450) К.

#### 3.2. Розрахунок кінетичних параметрів

Згідно моделі Тейлера [18] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом

релаксації  $\tau_0$  таким чином, що  $l_0 = \tau_0 v$ , де  $l_0$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці,  $v$  – швидкість носіїв. Тоді

$$\rho = \rho_0 \left[ 1 + \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right] \quad (1)$$

або

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right] \quad (2)$$

Тут  $\rho_0(\sigma_0)$  – питомий опір (електропровідність) у нескінченно товстій плівці. Рівняння (1) і (2) виражають пряму лінію  $y = A \pm Bx$  у координатах  $\rho(\sigma) \sim d^{-1}$ :

$$\rho = \rho_0 + \frac{3}{8} \rho_0 l_0 (1-P) \frac{1}{d}; \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{3}{8} \sigma_0 l_0 (1-P) \frac{1}{d}, \quad (4)$$

де  $A = \rho_0(\sigma_0)$ ;  $B = \frac{3}{8} \rho_0 l_0 (1-P)$  або

$$B = -\frac{3}{8} \sigma_0 l_0 (1-P).$$

Із рівнянь (1') і (2') випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при  $d^{-1} \rightarrow 0$  у точці, що визначає  $\rho_0$  чи  $\sigma_0$ . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину, в яку входить  $l_0$ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто  $P=0$ ), то можна легко визначити  $l_0$  і  $\rho_0(\sigma_0)$ .

### 3.3. Результати дослідження та їх аналіз

Деякі із результатів експериментальних досліджень та проведених розрахунків наведено на рис. 6-11 та табл. 1-3. Відзначимо, що для всіх досліджуваних плівок характерним є розмірний ефект у електричному опорі (рис. 7,11) чи електропровідності (рис. 9). У першому випадку має місце зростання питомого опору із зменшенням товщини (зростання  $1/d$ ) (рис. 1,11), а у другому – зменшення питомої електропровідності (рис. 9). Останнє вказує на те, що міжфазні межі “плівка – підкладка”, “плівка – вільна поверхня” та міжкристалічні межі впливають на транспортні процеси. У першу чергу це пов'язано із зміною середньої довжини вільного пробігу носіїв заряду. Звертає на себе увагу співвідношення між значенням ефективних середніх довжин вільного пробігу носіїв заряду  $l_0$  для плівок, отриманих за різних технологічних умов (табл. 1-3). Так, зокрема, для монокристалічних плівок (табл. 1) вона на два порядки величини більша, ніж для полікристалічних дрібнодисперсних плівок (табл. 3). Це дає можливість стверджувати, що міжкристалічні межі є ефективними місцями розсіювання носіїв заряду, а середня зовнішня довжина вільного пробігу спів розмірна із розмірами кристалітів (D). Для монокристалічних плівок  $l_0$  на порядок величини перевищує її товщину (d) за 300 К (табл. 1).

Ефективна середня довжина вільного пробігу

носіїв заряду залежить і від температури. Як для монокристалічних, так і полікристалічних плівок  $l_0$  зростає із зменшенням температури (табл. 1-3). Особливо суттєве її збільшення характерне для структурно досконалого конденсату, осадженого у рівноважних умовах на сколи монокристалів KCl (табл. 1). Так, якщо за 300 К  $l_0 = 2,73$  мкм, то вже за 77 К вона на півтора порядки більша і складає  $l_0 = 43,3$  мкм (табл. 1-3). Для полікристалічних плівок домінуючим залишається все таки розсіювання на межах кристалітів (табл. 3).

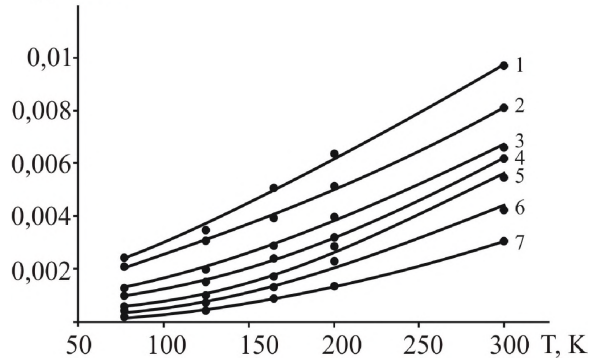


Рис. 6. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  епітаксійних плівок n-PbTe, вирощених на підкладках KCl для товщин  $d$ , мкм: 1 – 0,5; 2 – 0,8, 3 – 1; 4 – 2; 5 – 2,5; 6 – 3,5; 7 – 7.

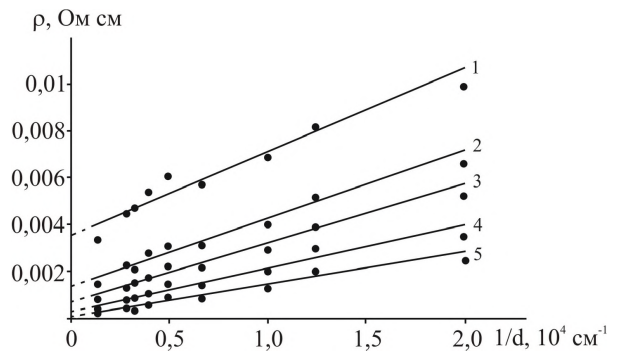


Рис. 7. Залежності питомого опору  $\rho$  від оберненої товщини  $1/d$  епітаксійних плівок n-PbTe, вирощених на підкладках KCl для температур T, К: 1 – 300; 2 – 200; 3 – 165; 4 – 125; 5 – 77.

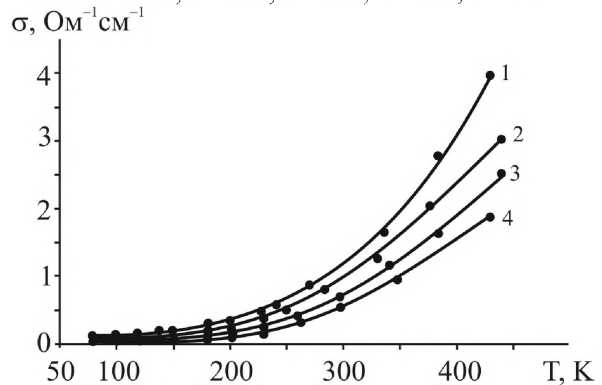
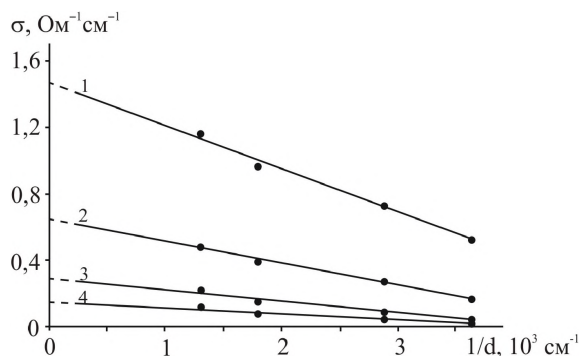


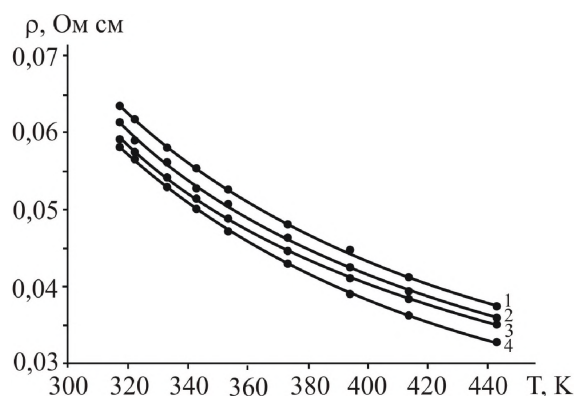
Рис. 8. Температурні залежності питомої провідності  $\sigma$  полікристалічних плівок n-PbTe,



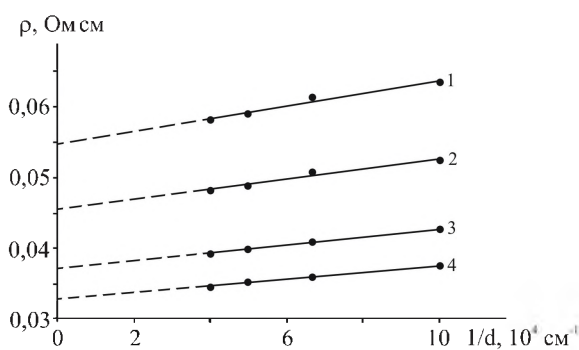
вирощених на скляних підкладках для товщин  $d$ , мкм: 1 – 7,69; 2 – 5,56; 3 – 3,46; 4 – 2,75. (Відкрите випаровування).



**Рис. 9.** Залежності питомої провідності  $\sigma$  від оберненої товщини  $1/d$  полікристалічних плівок р-PbTe, вирощених на скляних підкладках за температур  $T$ , К: 1 – 300; 2 – 230, 3 – 150; 4 – 77. (Відкрите випаровування).



**Рис. 10.** Температурні залежності питомого опору  $\rho$  полікристалічних плівок р-PbTe, вирощених на скляних підкладках для товщин  $d$ , мкм: 1 – 0,1; 2 – 0,15, 3 – 0,2; 4 – 0,25 (Метод трьох температур).



**Рис. 11.** Залежності питомого опору  $\rho$  від оберненої товщини  $1/d$  полікристалічних плівок р-PbTe, вирощених на скляних підкладках за температур  $T$ , К: 1 – 317; 2 – 353, 3 – 403; 4 – 443 (Метод трьох температур).

Зупинимося ще на одній відмінності між монокристалічними і полікристалічними плівками. Вона пов'язана із різним характером температурної залежності провідності (рис. 6,8,10). Якщо для монокристалів із підвищенням температури опір для плівок різної товщини має

металічний характер зміни – він зростає (рис. 6.), то для полікристалів характерний напівпровідниковий – провідність зростає (рис. 8), опір зменшується (рис. 10).

У монокристалах PbTe від майже 4 К до початку домішкової провідності (450 К) коефіцієнт Холла не змінюється, що вказує на сталі значення концентрації носіїв [21]. Це пов'язано з тим, що як донорні, так і акцепторні енергетичні рівні знаходяться в зоні провідності і валентній зоні відповідно і тому не виморожуються. У дослідному випадку спостережуваний ріст питомого опору з температурою у монокристалічних плівках (рис. 6), пов'язаний, в основному, із розсіюванням носіїв на коливаннях кристалічної ґратки.

Активаційний характер провідності для полікристалічних плівок (рис. 3, 5) можна пов'язати із енергетичними бар'єрами на міжзеренних межах.

**Таблиця 1**

Кінетичні характеристики монокристалічних плівок n-PbTe на підкладках KCl (метод гарячої стінки)

$T$ , К	$\rho_0$ , $10^{-3}$ Ом см	$B$ , $10^{-7}$ Ом см <sup>2</sup>	$l_0$ , $10^{-4}$ см
77	0,08	1,3	43,3
125	0,31	1,9	16,8
165	0,73	2,5	9,51
200	1,35	2,9	5,94
300	3,51	3,6	2,72

**Таблиця 2**

Кінетичні характеристики полікристалічних плівок р-PbTe на скляних підкладках (метод відкритого випаровування)

$T$ , К	$\rho_0$ , Ом см	$B$ , $10^{-4}$ Ом <sup>-1</sup>	$l_0$ , $10^{-4}$ см
77	0,15	0,35	6,47
150	0,29	0,69	6,39
230	0,65	1,32	5,45
300	1,49	2,61	4,71

**Таблиця 3**

Кінетичні характеристики полікристалічних плівок р-PbTe на скляних підкладках (метод трьох температур)

$T$ , К	$\rho_0$ , $10^{-2}$ Ом см	$B$ , $10^{-8}$ Ом см <sup>2</sup>	$l_0$ , $10^{-4}$ см
317	5,47	8,92	0,0435
353	4,54	7,22	0,0424
403	3,71	5,72	0,0411
443	3,27	4,84	0,0395

Визначені значення енергії активації із температурних залежностей  $\lg \rho(\sigma) \sim \frac{1}{T}$  для полікристалічних плівок різної товщини (рис. 8,10) складають від 0,08 до 0,11 еВ. Відзначені енергетичні бар'єри у полікристалічних плівках

можуть бути зумовлені, зокрема, акцепторним впливом атмосферного кисню.

#### IV. Бар'єрні ефекти і транспортні процеси у плівках селеніду свинцю

##### 4.1. Експериментальна частина

Для вивчення впливу потенціальних бар'єрів на перенесення заряду проводили вимірювання коефіцієнта термо-е.р.с., поперечного і повздовжнього магнітоопору, а також аналіз температурної залежності холлівської рухливості. Плівки PbSe отримували з парової фази у вакуумі на підкладках (111) BaF<sub>2</sub> і поліамідній стрічці титу ПМ-1. Плівки на BaF<sub>2</sub> були монокристалічні, з орієнтацією (111) PbSe || (111) BaF<sub>2</sub>, величина блоків складала (0,5 ... 1,0) 10<sup>4</sup> мкм з кутом розорієнтації між ними 1,0' ... 1,5'. На поліаміді плівки мали полікристалічну структуру, з двома переважними орієнтаціями кристалітів (100) і (111) PbSe паралельні до поверхні. Крім того, конденсат на ПМ-1 мав також незначну частку неорієнтованої фази. Розміри кристалітів у них істотно залежать від температури підкладки. При T<sub>п</sub> = 540 К вони знаходяться в межах (0,03 ... 0,1) мкм. Товщина шарів – (0,2 - 5,0) мкм. Для введення у зразок кисню їх піддавали відпалу на повітрі в ізотермічних умовах за різних температур в інтервалі 600...620К (фіксований час відпалу – 30 хв.). До відпалу і після виміряли кратність відношення провідності у стані залишкової провідності  $\sigma_{on}$  до темної  $\sigma_0$  при 80К (ОП). При вивченні фотопровідності використовували світлодіод АЛ106А з довжиною хвилі опромінення 0,95мкм.

##### 4.2. Анізотропія магнітоопору

Оскільки кристаліти у плівках PbSe ростуть, в основному, від підкладки до поверхні їх межі, орієнтовані перпендикулярно останній, то слід чекати анізотропію коефіцієнтів явищ переносу. Тому, у полікристалічних плівках PbSe повинен змінюватися повздовжній магнітоопір  $\Delta\rho_{\parallel}/\rho_0$ , тоді як поперечний  $\Delta\rho_{\perp}/\rho_0$  буде залишатися майже незмінним. Це пов'язано з тим, що останній визначається головним чином, властивостями внутрішнього об'єму кристалітів. Як результат анізотропія коефіцієнту магнітоопору, що характеризується відношенням  $k = \Delta\rho_{\parallel}/\Delta\rho_{\perp}$ , перевищуватиме одиницю [24].

Розглянемо експериментальну залежність  $k = \Delta\rho_{\parallel}/\Delta\rho_{\perp}$  від концентрації носіїв для моно- і полікристалічних плівок PbSe n-типу провідності, визначену за T = 77 К (рис. 12). Як бачимо, в монокристалічних плівках за всіма досліджуваними концентраціями  $k < 1$ , що свідчить про високу структурну досконалість шарів і якісно узгоджується з анізотропією масивних зразків PbSe, для яких внаслідок еліпсоїдальності їх ізоенергетичних поверхонь,  $\Delta\rho_{\parallel}$  повинно бути на

10 ... 20 % менше  $\Delta\rho_{\perp}$ . Для полікристалічних плівок PbSe, починаючи вже з мінімальних концентрацій, експериментальне значення  $k > 1$ , що пояснюється впливом міжкристалітних бар'єрів. Збільшення  $k$  із зростанням концентрації електронів у цих плівках обумовлене різким стрибком в енергетичній залежності часу релаксації носіїв при наближенні їх енергії до дрейфового бар'єру.

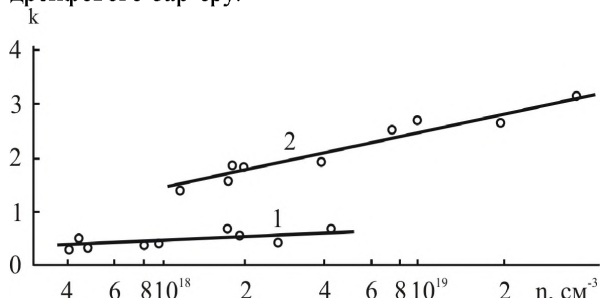


Рис. 12. Залежність коефіцієнта анізотропії магнітоопору  $k = \Delta\rho_{\parallel} / \Delta\rho_{\perp}$  від концентрації носіїв для плівок p-PbSe на підкладках BaF<sub>2</sub> (1) і ПМ-1 (2) при T = 77 К.

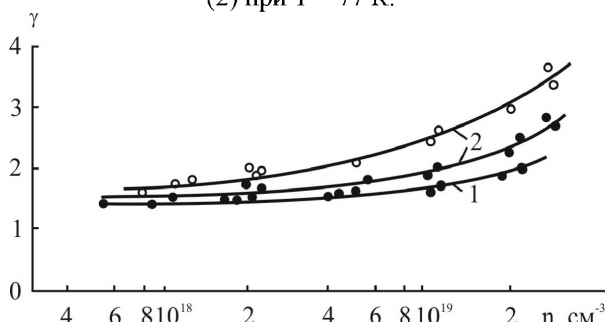


Рис. 13. Відношення коефіцієнтів термо-е.р.с.  $\gamma = \alpha_n / \alpha_m$  полі- і монокристалічних (1) плівок PbSe n (1) і p- (2) типу провідності за T - 100 К (○) і 300 К (●)

##### 4.3. Коефіцієнт термо-е.р.с.

Експериментальна залежність відношення коефіцієнтів термо-е.р.с. полі- і монокристалічних плівок  $\gamma = \frac{\alpha_n}{\alpha_m}$  приведена на рис. 13. При однаковій холлівській концентрації носіїв  $\alpha$  в полікристалічних плівках вища. Оскільки зонна структура плівок від ступеня їх кристалічної досконалості не залежить, можна вважати, що спостережувані особливості в термо-е.р.с. пов'язані з відмінністю механізмів розсіювання носіїв заряду [25].

Велика кількість міжзернових меж з локалізованими носіями створює в дрібнодисперсних зразках потенціальний бар'єр для електронів і дірок, оскільки довжина їх вільного пробігу в PbSe приблизно така ж, як і розміри кристалічних утворень (0,2 ... 0,3) мкм за T = 77 К.

Якщо висота енергетичного бар'єру близька до енергії Фермі носіїв, то такий бар'єр ефективно розсіює ті носії, енергія яких менше енергії Фермі

і значно слабкіше носії з енергією, що перевищує енергію Фермі. У результаті середня енергія у потоці носіїв збільшується, що викликає зростання коефіцієнта термо-е.р.с. при незмінних параметрах зонної структури.

Як видно з рис. 13 під час пониження температури  $\gamma = \alpha_n / \alpha_p$  збільшується. Мабуть, в полікристалічних плівках PbSe, міжзерновий дрейфовий бар'єр зменшується із зростанням температури.

#### 4.4. Дрейфовий бар'єр і рухливість носіїв

Дрейфовий бар'єр у полікристалічних плівках можна знайти, використовуючи відомий вираз Петріца для холлівської рухливості [33]:

$$\mu_H = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{k_0 T}\right), \quad (5)$$

де  $\Phi_b$  - енергія активації рухливості, яка відповідає висоті міжзернового бар'єру за 0 К. Передекспоненціальний член  $\mu_0$  слабо залежить від температури.

Для полікристалічних плівок PbSe дрейфовий бар'єр, визначений за нахилом залежності  $\lg(\mu_H T^{1/2} = f(T^{-1}))$  в ділянці низьких температур, складає (0,02...0,04) еВ.

При витримці плівок на повітрі висота бар'єру дещо змінюється внаслідок взаємодії з атмосферним киснем. Для вивчення цього процесу зразки піддавали експозиції в ізотермічній камері, заповненій повітрям за  $T_0 = (550 \dots 850)$  К. Як свідчать результати, окиснення плівок PbSe, що супроводжується утворенням поверхневої плівки товщиною 0,1 мкм, дещо підвищує висоту дрейфового бар'єру. Так, для зразка р-типу провідності товщиною 4 мкм з концентрацією дірок  $8,2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ , витриманого в камері дві години за  $T_0 = 560$  К, висота бар'єру збільшується від 0,021 до 0,023 еВ.

Наявність дрейфового бар'єру в полікристалічних плівках PbSe викликає також зміну холлівської рухливості і характеру її температурної залежності. Як приклад, приведено в логарифмічній шкалі експериментальні залежності холлівської рухливості для електронних і діркових зразків, вирошених на підкладках ВаF<sub>2</sub> і ПМ-1 (рис. 14). Для зразка р-типу провідності з концентрацією носіїв  $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , параметр  $\nu = \Delta \lg \mu_H / \Delta \lg T$  за  $T = (77 \dots 300)$  К збільшується від 1,7 до 2,5 (рис. 14, крива 2), а для зразка з  $n = 2,9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  - відповідно, від 2,3 до 3,8 (рис. 14, крива 1). Таке значення типове для солей плюмбуму [34] і пояснюється розсіянням носіїв на акустичних і оптичних фононах. Дещо менше значення має величина  $\nu$  в плівках на поліамідній підкладці. Так, для зразка n-типу з концентрацією електронів  $1,7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ,  $\nu$  рівне 0,71 і 1,07 відповідно за 77 і 300 К (рис. 14, крива 3). Таке зменшення параметра  $\nu$  в плівках на поліаміді викликане внеском додаткового механізму

розсіяння на міжкристалічних бар'єрах.

У полікристалічних зразках повний час релаксації носіїв заряду можна представити у вигляді

$$\tau^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_c^{-1}, \quad (6)$$

де  $\tau_c$  - час релаксації під час розсіювання на міжкристалічних межах;  $\tau_b$  - час релаксації носіїв всередині зерен. Використовуючи вираз для  $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$  із співвідношення (2) можна отримати

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_b} + \frac{1}{\mu_c} \quad (7)$$

де  $\mu_c = \frac{e\tau_c}{m^*}$  - рухливість, яка обумовлена розсіянням носіїв заряду на міжкристалічних межах;

$\mu_b = \frac{e\tau_b}{m^*}$  - рухливість носіїв при розсіянні всередині зерен.

Оскільки плівки на ВаF<sub>2</sub> монокристалічні і рухливість заряду в них не залежить від товщини, то для них  $\mu = \mu_b$ . Тоді, припустивши, що розсіювання носіїв всередині зерен і об'ємі у плівках ВаF<sub>2</sub> і поліаміді однакові, можна розрахувати рухливість для плівок на поліаміді.

Згідно [35],  $\frac{1}{\mu_c}$  в полікристалічних зразках в умовах виродження, виражається співвідношенням

$$\mu_c = \frac{2eb_k}{h} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3}, \quad (8)$$

де  $b_k$  - середній розмір кристалів;

$n$  - концентрація носіїв заряду.

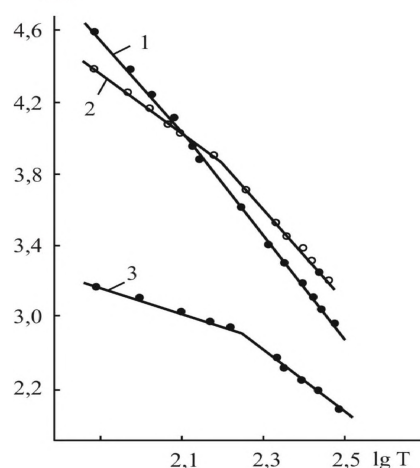


Рис. 14. Температурна залежність холлівської рухливості  $\mu_H$  у плівках PbSe на підкладках ВаF<sub>2</sub> (1,2) і ПМ-1 (3) (o – р-тип; • – n-тип провідності).

Розрахувавши  $n$  із даних ефекту Холла і підставивши у (8), отримаємо, що значення  $b_k$  складає 0,03 мкм. Воно добре співпадає з



розмірами кристалічних зерен, визначеними методом X – променевого аналізу. Таким чином, із отриманих даних випливає, що електронні розмірні ефекти у плівках n-PbSe з кристалітами менше 0,1 мкм за  $T=77-300$  К, виявляють вплив на рухливість носіїв заряду.

#### 4.5. Кисень і транспортні процеси

Як видно з рис. 15 при підвищенні температури відпалу в інтервалі  $300 \leq T_0 \leq 500$  К збільшується кратність відносної провідності (ВП)  $\sigma_0/\sigma_m$  ( $\sigma_0$  – провідність для даної температури  $T_0$ ;  $\sigma_m$  – темнова провідність), особливо для шарів n-типу провідності, зменшується рухливість носіїв заряду  $\mu_n$ . При  $T_0 > 500$  К у зразках n-типу зменшується концентрація електронів, відбувається інверсія типу провідності. Кратність ВП, досягнувши максимуму, починає різко зменшуватися, а  $\mu_n$  в плівках збільшуватися.

Отримані результати (рис. 15) можна пояснити інтенсивною дифузією кисню по міжзернових межах, велика кількість яких є у полікристалічних зразках. На межах кристалітів кисень створює акцепторні стани (АС). Для плівок n-типу провідності АС викликає інверсний згин зон на поверхні кристалів і електрони запираються в квазінейтральних об'ємах зерен p-n-переходами. При цьому відбувається ріст потенціальних бар'єрів на межах для електронів. У результаті цього кратність ВП значно збільшується, а рухливість зменшується (рис 15,а). Спостережена інверсія типу провідності плівок n-PbSe за високих температур пов'язана з появою поверхневих АС в процесі окиснення. Для плівок p-PbSe локалізація електронів на АС викликає зменшення потенціальних бар'єрів для дірок на межах зерен. Наслідком цього виявляється значне зменшення кратності ВП, ріст  $\mu_n$  (рис.15,а,б).

Деякий ріст ВП і зменшення  $\mu_n$  для плівок p-PbSe за низькотемпературного відпалу (рис. 15,б) може бути пояснено переважаючою дією кисню, адсорбованого поверхнею. Кисень, захоплюючи електрони на поверхні, заряджає її негативно, що призводить до згину енергетичних зон і при поверхневого збагачення на дірки. Це обумовлює збільшення ступеня заповнення пасток і ріст бар'єрів для дірок.

Виходячи з вище сказаного, можна стверджувати, що домішка атмосферного кисню поблизу міжзеренних меж у полікристалічних плівках приводить до зменшення потенціальних бар'єрів для дірок у p-PbSe і їх збільшенню для електронів у n-PbSe.

## Висновки

1. Приведено результати дослідження хімічного і фазового складу, а також електричних

властивостей витриманих на повітрі полікристалічних плівок p-PbTe.

2. Показано, що поверхня експонованих на повітрі плівок насичена акцепторною домішкою — киснем, який, крім того, утворює оксиди PbO і TeO.

3. Вакуумний відпал витриманих на повітрі плівок p-PbTe обумовлює складний характер зміни питомої електропровідності із температурою, що пов'язано із процесами десорбції кисню і телуру та проявом власної провідності.

4. Встановлено, що зміни електричних властивостей свіжовирощених плівок PbTe при відпалі у вакуумі обумовлені десорбцією телуру з їх поверхні та проявом власної провідності.

5. Досліджено розмірні ефекти електропровідності у тонких плівках PbTe, вирощених із парової фази методом гарячої стінки та відкритого випаровування у вакуумі.

6. У рамках моделі Тейлера, за умови дифузного відбивання, визначено середню довжину вільного пробігу носіїв заряду.

7. Показано, що, якщо у монокристалічних плівках переважає розсіювання носіїв заряду на поверхні і фонах, то для полікристалічних – на міжзеренних межах.

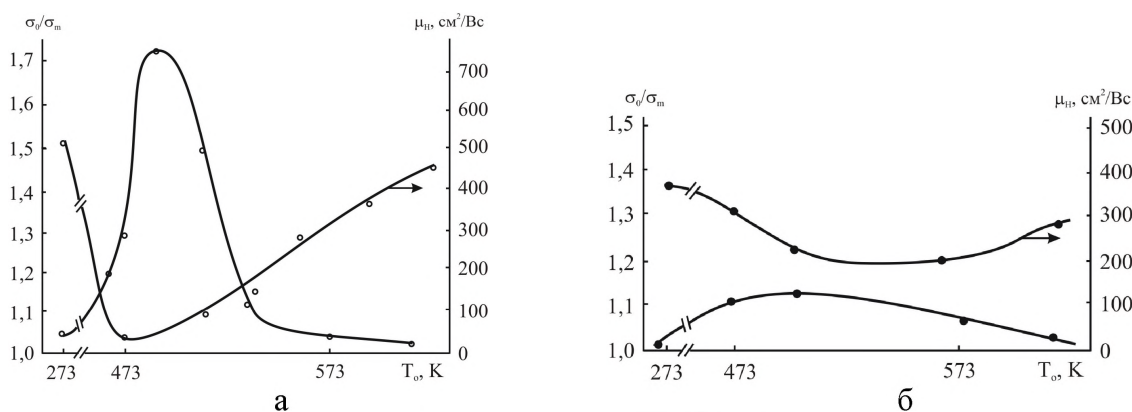
8. Встановлено, що середня довжина вільного пробігу носіїв заряду у монокристалічних плівках на один – два порядки (у залежності від температури) переважає відповідні значення для полікристалічних плівок, а підвищення температури, за рахунок впливу розсіювання на коливаннях кристалічної ґратки, зумовлює її зменшення.

9. Показано, що бар'єрні ефекти в полікристалічних плівках є домінуючою формою впливу поверхні на транспортні процеси.

10. На основі досліджень анізотропії магнітоопору і температурної залежності рухливості носіїв заряду вивчено вплив кристалічної структури на бар'єрні ефекти у плівках.

11. Визначено величину дрейфового бар'єру у полікристалічних плівках селеніду свинцю, яка складає (0,02-0,4) eV.

12. Показано, що на межах кристалітів кисень утворює акцепторні стани (АС). Для плівок n-типу провідності АС викликають інверсний згин зон біля поверхні кристалітів і електрони “запираються” в квазінейтральних областях зерен p-n-переходами. При цьому відбувається ріст потенціальних бар'єрів для електронів на міжзеренних межах. Для плівок p-типу локалізація електронів на АС викликає зменшення потенціальних бар'єрів для дірок.



**Рис. 15.** Залежність рухливості  $\mu$  і відносної провідності (ВП)  $\frac{\sigma_a}{\sigma_m}$  плівок n-PbSe (а) і p-PbSe (б) при 80К від температури відпалу (○, ●—відповідно n- і p-тип провідності).

### Література

1. Л.С. Полатник, В.И. Сорокин. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М., 296 с. (1973).
2. J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // J.Luminescence, 7, pp. 524-541 (1973).
3. Н.Н. Берченко, К.Н. Гейман, Д.В. Матвиенко. Методы получения p-n-переходов и барьеров. в халькогенидах свинца и растворов на их основе // Зарубежная электронная техника, 14, сс. 30-70 (1977).
4. Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок. Вища школа. Львів. 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. Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла 7(3). сс. 405-417 (2006).
7. V. Damodara Das, K. Seetharama Bhat. Electrical conductivity of air exposed and unexposed lead telluride thin films – temperature and size effects// J. of Phys. D: Appl. Phys., 22(1), pp. 162-168 (1989).
8. Ю.В. Кланічка, М.О. Галушак, Я.С. Яворський. Деградація плівок PbTe при відпалі на повітрі і вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла т.8 №3 сс. 517-520 (2007).
9. Поверхностные свойства твердых тел: [под. ред. М. Грина]. – М.: Мир. 432 с (1972).
10. Коник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат. М. 264 с. (1979).
11. Проценко И.Ю. Технологія та фізика тонких металічних плівок. Вид. Сум ДІ. 148 с. (2000).
12. Stasyuk Z.V. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // Journ. Phys. Studies. – 1999. – V. 3, № 1. – P. 102-106.
13. Панченко О.А., Сологуб С.В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. 4(1), С. 7-42 (2003).
14. Fuks K. The Conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // Proc. Cambridge Phil. Soc. 34. pp. 100-108 (1938).
15. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // Adv. Phys. 1. pp. 1-41 (1952).
16. Mayadas A.F., Shatzkes M. // Appl. Phys. Lett. 14. 345 (1969).
17. Mayadas A.F., Shatzkes M. // Phys. Rev. B 1. 1382 (1970).
18. Tellier C.R., Tossier A.J., Boutrix C. // Thin Solid Films 44. 201 (1977)
19. Damodara Das, K. Seetharama. Electrical conductivity of air-exposed and unexposed lead selenide thin films: temperature and size effects // Phys. Rev. 40(11), P. 7696-7703 (1989).
20. Khairnar U.P., Pawar P.H., Bhavsar G.P. Study of transport properties co – evaporated lead telluride (PbTe) thin films. // Cryst. Res. Technol 37(12) pp. 1293 – 1302 (2002).
21. P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films // Phys. Stat. Sol. (a), 87(341), pp 341-350 (1985).
22. A. B. Mandale. Transport Properties of Lead Telluride Films // Thin solid films 195, pp. 15-21 (1991).

23. Ю.В. Кланічка. Розмірні ефекти в електричних властивостях тонких плівок плюмбум халькогенідів // Фізика і хімія твердого тіла т.10 №4 сс. 819-823 (2009).
24. Бытенский Л.И., Гудкин Т.С., Казьмин С.А. Анизотропия магнитосопротивления в пленках PbSe с потенциальными барьерами // Физика и техника полупроводников. 13(2), С. 300-304 (1979).
25. Атакулов Ш.Б., Шамсидинов А.Н. Особенности образования межкристаллитных потенциальных барьеров в поликристаллических пленках полупроводников // Докл. АН УэССР. №9, С. 24-26 (1983).
26. Гольдман Е.И., Гуляев И.Б., Ждан А.Г. Полевые характеристики электропроводности полупроводниковых пленок, содержащих межгранульные барьеры // Физика и техника полупроводников. 10(11), С. 2089-2093 (1976).
27. Гольдман Е.И., Ждан А.Г. Тепловой пробой в полупроводниках с межгранульными барьерами // Физика и техника полупроводников. 11(8), С. 1620-1622 (1977).
28. Т.С. Гудкин, И.А. Дабкин, В.И. Кайданов, О.Г. Стерлядкина. Особенности рассеяния электронов в тонких пленках PbTe // Физика и техника полупроводников, 8(11), сс. 2233-2235 (1974).
29. R.F Egerton, C. Juhash The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS Films // Thin solid films 4, pp. 239-253 (1969).
30. Ю.В. Кланічка. Бар'єрні ефекти і транспортні процеси у плівках селеніду свинцю // Фізика і хімія твердого тіла т.10 №1 сс. 90-94 (2009).
31. Фрейк Д.М. Получение слоев соединений AlVbVI с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема // Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18, № 8. – С. 1237–1248.
32. Фрейк Д.М. Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Изд-во Львовского университета. 152 с. (1988)
33. R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // Phys. Rev. 110(6), P. 1254-1262 (1958).
34. Равич Ю.И., Эфимова Е.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. - М.: Наука, - 384 с. (1968).
35. Бойков Ю.А., Кутасов В.А. Температурная зависимость подвижности электронов в свежесаженных пленках PbTe // Физик твердого тела. 24(1), С. 311-314 (1982).