

УДК 539.216.2

Залежність електричних властивостей тонких шарів PbSe на поліамідній підкладці від технологічних факторів їх одержання

А.М. Добровольська*, М.А. Лоп'янко**, Л.Й. Межиловська**, Р.І. Запухляк**

*Івано-Франківська державна медична академія, вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

**Прикарпатський університет ім. В. Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Одним із перспективних способів одержання якісних тонкошарових матеріалів на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$ є метод гарячої стінки [1-3]. Експериментально встановлено [1-3], що властивості тонких шарів, одержаних за допомогою цього методу, визначають температури підкладок, випарника і стінок камери. Однак з'ясовано, що варіювання одного з факторів технологічного процесу при незмінних значеннях інших не дозволяє встановити міру їх відносного впливу на фізичні властивості шарів PbSe [4]. У цій роботі за допомогою методу математичного планування експерименту вивчено залежність електричних властивостей тонких шарів селеніду свинцю, вирощених з парової фази на поліаміді, від технологічних факторів. Вибір поліаміду в якості підкладок обумовлений особливими фізико-хімічними і механічними властивостями цього матеріалу.

Ключові слова: тонкі шари, технологічні фактори, температура, підкладка, випарник, стінка камери, параметри, концентрація, рухливість, оптимізація.

Стаття поступила до редакції 24.04.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

Тонкі шари вирощували з парової фази методом гарячої стінки на поліамідній стрічці ПМ-1. Швидкість росту шарів становила 4-12 нм/с, а їх товщина – 5-10 мкм. Хімічний і фазовий склад одержаних шарів визначали електронно-зондовим методом і рентгенографічно за методикою Берга-Баррета на відбивання, а також за допомогою методу двокристалльної спектрометрії. Електричні параметри тонких шарів вимірювали потенціометрично в постійних електричних і магнітних полях. Факторами варіювання було обрано: температури підкладок ($423\text{ K} \leq T_{\text{п}} \leq 493\text{ K}$), випарника ($708\text{ K} \leq T_{\text{в}} \leq 808\text{ K}$) і стінок камери ($783\text{ K} \leq T_{\text{с}} \leq 883\text{ K}$). Оптимізацію здійснювали для зведених значень: μ'/μ , де $\mu_0 = 10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$;

μ'/μ_0 , де $n_0 = 10^{17}\text{ cm}^{-3}$. В якості оптимального використано рототабельне планування другого порядку [5], за допомогою якого побудовано глобальні поліноміальні моделі для рухливості (μ) і концентрації носіїв (n) заряду шарів. Межі адекватності моделей визначені кубом, вписаним у сферу планування: $T_{\text{п}0} = 458\text{ K}$, $\Delta T_{\text{п}\alpha} = 60\text{ K}$; $T_{\text{в}0} = 758\text{ K}$, $\Delta T_{\text{в}\alpha} = 85\text{ K}$; $T_{\text{с}0} = 833\text{ K}$, $\Delta T_{\text{с}\alpha} = 85\text{ K}$. T_0 – нульовий рівень варіювання факторів, α - величина зіркового плеча. Розрахунки проводились на IBM PS комп'ютері за методикою [5]. Перевірка адекватності за критерієм Фішера підтвердила правомірність вибору моделі другого порядку. Перевірку значущості

коефіцієнтів регресії здійснювали за критерієм Стьюдента [6].

Матрицю планування експерименту, коефіцієнти рівнянь регресії, рівняння регресії, що описують залежність електричних параметрів тонких шарів PbSe від технологічних факторів у кодованому і явному виглядах, а також оптимальні значення параметрів і факторів наведено в табл.1-5. Графічне зображення гіперповерхонь відгуку $n, \mu = f(T_{II}, T_B, T_C)$ як функцій температури підкладки, випарника і стінок камери при фіксованому значенні однієї з температур представлено на рис.1 і 2.

$$|b_{ij}| < \Delta b_j \text{ (табл.2).}$$

Аналізуючи одержані рівняння, можна стверджувати, що зменшення концентрації електронів відбувається за рахунок збільшення температури підкладки для всієї області зміни температур випарника і стінок камери. Характер впливу температури випарника залежить від значення інших технологічних факторів. Так, для всієї області зміни температур підкладки (рис.1) при низьких температурах стінок $T_C \approx 783$ К і збільшенні температури випарника спостерігається зменшення, а при високих температурах стінок ($T_C \approx 873$ К) –

Таблиця 1

Матриця планування експерименту третього порядку при вирощуванні тонких шарів PbSe методом гарячої стінки на поліамідній підкладці

Фактори і параметри	Технологічні фактори			Зведені значення параметрів				
				Зведені концентрації		Зведені рухливості		
	T_{II}, K	T_B, K	T_C, K	$\mu'_{\text{експ.}}$	$\mu'_{\text{розр.}}$	$n'_{\text{експ.}}$	$n'_{\text{розр.}}$	
Планування 2^3	1	423	708	783	22.284	22.389	18.119	18.233
	2	493	708	783	13.792	13.533	11.835	11.755
	3	423	808	783	15.769	15.827	15.361	15.419
	4	493	808	783	5.963	5.972	19.784	19.941
	5	423	708	883	15.787	15.659	12.868	12.733
	6	493	708	883	6.281	6.103	17.291	17.255
	7	423	808	883	21.958	22.097	9.817	9.919
	8	493	808	883	11.766	11.541	25.533	25.441
Зіркові точки	9	398	758	833	21.186	21.023	11.191	11.116
	10	518	758	833	4.373	4.698	18.682	18.722
	11	458	673	833	12.872	13.084	17.705	17.793
	12	458	843	833	12.1869	12.139	22.437	22.311
	13	458	758	748	17.100	17.089	17.299	17.159
	14	458	758	918	15.944	16.114	17.055	17.159
Нульові точки	15	458	758	833	12.432	12.122	34.617	34.472
	16	458	758	833	11.921	12.122	34.262	34.472
	17	458	758	833	11.984	12.122	34.315	34.472
	18	458	758	833	12.134	12.122	34.538	34.472
	19	458	758	833	12.233	12.122	34.571	34.472
	20	458	758	833	12.044	12.122	34.509	34.472

Аналізуючи рівняння регресії для параметрів оптимізації, можна стверджувати, що для рухливості і концентрації носіїв заряду досліджуваних тонких шарів має місце ефект міжфакторної взаємодії (табл.3 і 4), оскільки в одержаних моделях деякі або всі коефіцієнти регресії

збільшення концентрації електронів. При низьких температурах підкладки ($T_{II} \approx 423$ К) для проміжних значень температур стінок ($T_C \approx 833$ К) спостерігається мінімум ізотерм концентрації (рис.1,б). Абсолютний мінімум концентрації електронів знайдено на межі області планування (табл.5).

Таблиця 2

Коефіцієнти рівнянь регресії гіперповерхонь відгуку електричних параметрів тонких шарів PbSe, вирощених з парової фази методом гарячої стінки в трьохфакторному просторі

Параметр оптимізації Y	Коефіцієнти регресії											Інтервал довіри Δb _j	Значення критерія Фішера	
	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	F _{роз.}		F _{кр.}	
Концентрація носіїв n	12,122	-4,853	-0,281	-0,291	-0,250	-0,175	3,250	0,261	0,173	1,584	0,107	3,34	5.1	
Рухливість носіїв μ	34,472	2,261	-	-6,914	-5,099	-6,122	-0,159	2,750	2,750	-	0,083	2,40	5.1	

Таблиця 3

Рівняння регресії, що описують залежність електричних параметрів тонких шарів PbSe від технологічних факторів їх вирощування методом гарячої стінки в кодованому вигляді

Параметр оптимізації Y	Рівняння регресії	Кодовані значення факторів
Концентрація носіїв n	$12.122 - 4.853 \cdot x_1 - 0.281 \cdot x_2 - 0.290 \cdot x_3 - 0.250 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.175 \cdot x_1 \cdot x_3 + 3.250 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0.261 \cdot x_1^2 + 0.173 \cdot x_2^2 + 1.584 \cdot x_3^2$	$x_1 = \frac{(T_{II} - 458) K}{35 K}$ $x_2 = \frac{(T_V - 758) K}{50 K}$
Рухливість носіїв μ	$3.472 + 2.261 \cdot x_1 + 1.343 \cdot x_2 - 6.914 \cdot x_1 \cdot x_2 - 5.099 \cdot x_1 \cdot x_3 - 6.122 \cdot x_2 \cdot x_3 + 2.750 \cdot x_1^2 + 2.750 \cdot x_2^2$	$x_3 = \frac{(T_C - 833) K}{50 K}$

де $Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2$

Таблиця 4

Рівняння регресії, що описують залежність електричних параметрів тонких шарів PbSe від технологічних факторів їх вирощування методом гарячої стінки в явному вигляді

Параметр оптимізації	Рівняння регресії
n, см ⁻³	$1.340 \cdot 10^{20} - 1.422 \cdot 10^{16} T_{II} - 1.128 \cdot 10^{17} T_V - 2.001 \cdot 10^{17} T_C - 1.429 \cdot 10^{13} T_{II} T_V - 1 \cdot 10^{13} T_{II} T_C + 1.300 \cdot 10^{14} T_V T_C + 2.131 \cdot 10^{13} T_{II}^2 + 6.920 \cdot 10^{12} T_V^2 + 6.336 \cdot 10^{13} T_C^2$
μ, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	$-2.918 \cdot 10^4 + 2.734 \cdot 10^1 T_{II} + 2.399 \cdot 10^1 T_V + 3.360 \cdot 10^1 T_C + 1.571 \cdot 10^{-2} T_{II} T_V + 1.571 \cdot 10^{-2} T_{II} T_C - 5.644 \cdot 10^{-2} T_{II}^2 - 2.040 \cdot 10^{-2} T_V^2 - 2,449 \cdot 10^{-2} T_{II}^2$

Таблиця 5

Оптимальні значення електричних параметрів тонких шарів PbSe і технологічних факторів вирощування даного матеріалу з парової фази методом гарячої стінки

Параметр Оптимізації	Передбачені значення технологічних факторів			Значення параметра оптимізації	
	T _{II} , К	T _V , К	T _C , К	експериментальне Y _{експ.} *	розраховане за формулою Y _{розр.}
n, см ⁻³	493	808	789	6.28·10 ¹⁷	5.95·10 ¹⁷
μ, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	465	767	835	365	348

Зміна рухливості носіїв заряду добре узгоджується зі зміною концентрації носіїв заряду (рис.2), що свідчить про концентраційну залежність рухливості. Передбачене за моделлю оптимальне значення рухливості добре узгоджується з

атомами металу в міжвузлях. Значення технологічних факторів під час вирощування тонких шарів тому визначають їх електричні властивості, бо саме від них залежить кількість дефектів матеріалу, що одержується.

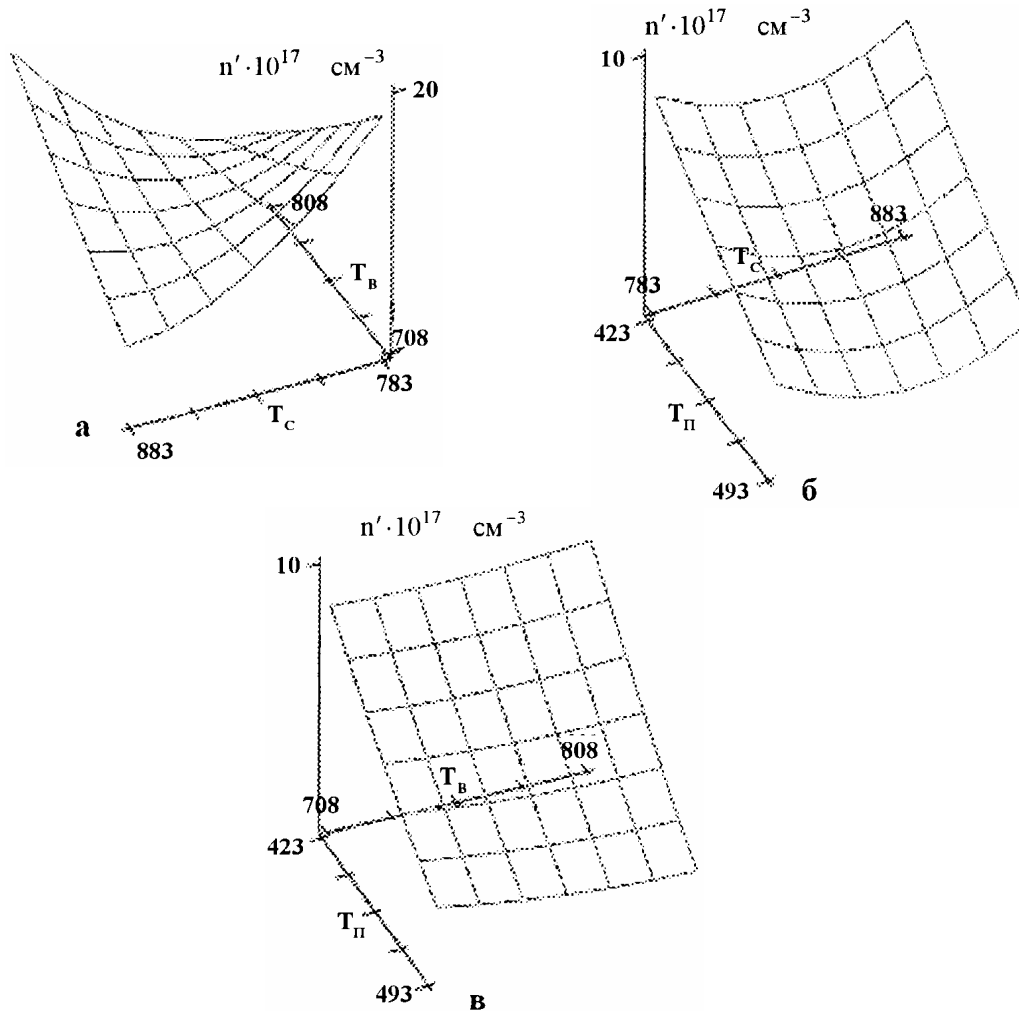


Рис. 1. Гіперповерхні відгуку для концентрації носіїв заряду тонких шарів PbSe, виготовлених на поліамідній основі при: а – $T_{п}=458$ К; б – $T_{в}=758$ К; в – $T_{с}=833$ К

експериментальними значеннями (табл.5).

Аналізуючи вище викладене можна прийти до висновку, що залежність електричних параметрів тонких шарів селеніду свинцю від технологічних факторів їх вирощування обумовлена особливостями випаровування матеріалу і сорбційними процесами, які відбуваються на підкладці.

Відомо, що в першу чергу властивості нелегованих халькогенідів свинцю визначаються концентрацією електрично активних власних дефектів [7]. У селеніні свинцю діркова провідність обумовлена вакансіями в підгратці металу, а електронна

Під час випаровування селеніду свинцю його склад зміщується в бік складу, який конгруентно випаровується, із загальним мінімальним тиском. Під час досліджень пара була збагачена металом, бо під час випаровування було використано матеріал з концентрацією носіїв заряду $n=10^{19}$ см^{-3} , і тому склад наважки зміщувався у бік зменшення концентрації електронів. За рахунок цього матеріал, який конденсувався, мав електронну провідність.

По-перше, аналізуючи р-т-проекцію р-т-х-діаграми PbSe [7], можна стверджувати, що при підвищенні температури

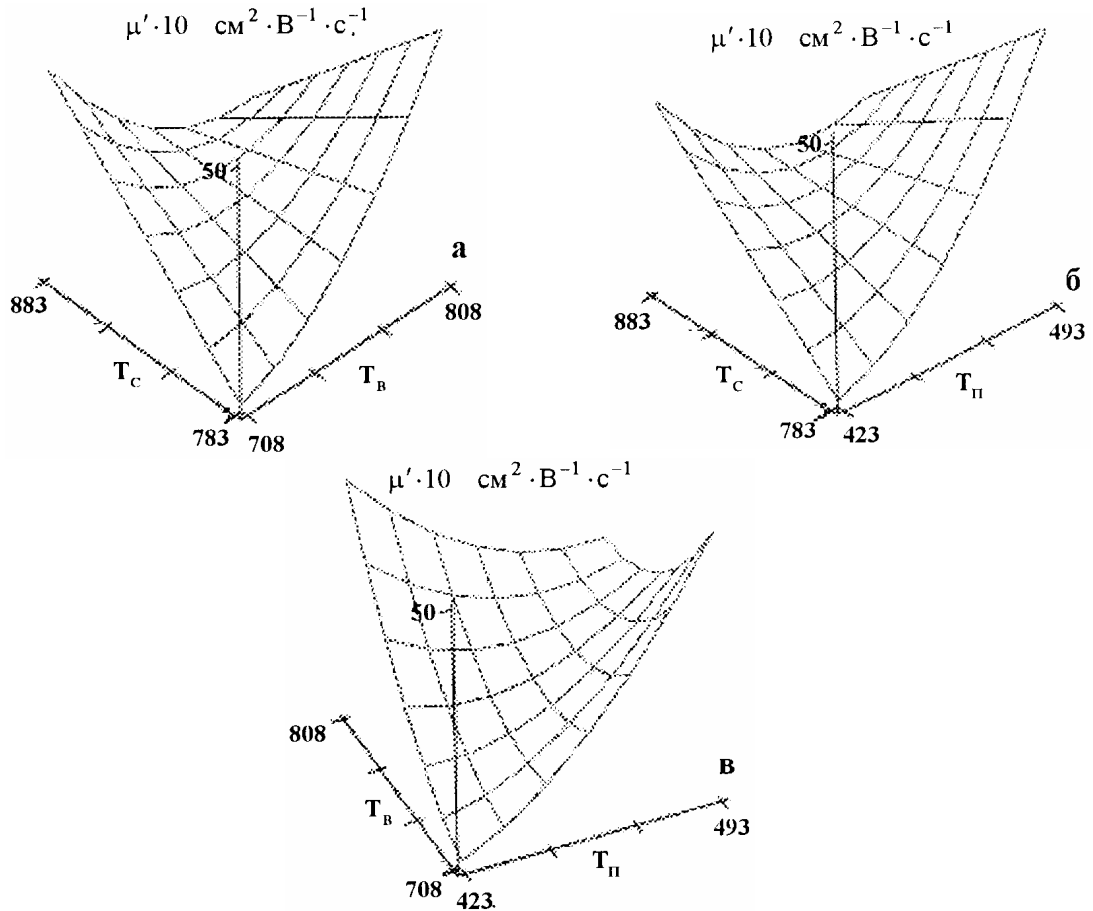


Рис. 2. Гіперповерхні відгуку для рухливості носіїв заряду тонких шарів PbSe, виготовлених на поліамідній основі при: а – $T_{II}=458$ К; б – $T_{V}=758$ К; в – $T_{C}=833$ К

конгруентно випаровується матеріал з більш високою концентрацією електронів. Тому зменшення концентрації електронів у конденсаті, що відбувається за рахунок зменшення складової металу в парі, - це результат підвищення температури випарника, при частковому випаровуванні наважки. По-друге, як слідує з [7], підвищення температури випарника є причиною зростання ступеня дисоціації PbSe. Вплив вільного селену на властивості тонких шарів був незначним, бо під час проведених досліджень коефіцієнт конденсації селену дорівнював нулю. Але коефіцієнти конденсації свинцю і селену свинцю мали кінцеві значення. Тому спостерігалось зростання концентрації електронів при збільшенні вмісту вільного свинцю в парі. При підвищенні температури підкладки значно зменшується коефіцієнт конденсації свинцю, і тому зменшуються концентрація електронів в одержаних

тонких шарах PbSe (рис.1, б і в).

Перший процес під час формування тонких шарів є переважаючим і при низьких температурах стінок камери (рис.1, а і б). При збільшенні температури стінок камери зростає дисоціація молекул селеніду свинцю, і тому переважаючим є другий процес.

Параболічний характер зміни залежності рухливості носіїв заряду від температури підкладки ($\mu=f(T_{II})$ при $T_{V}, T_{C}=\text{const}$ (рис.2, б і в)) на нашу думку можна пояснити різним ступенем структурної досконалості одержаних тонких шарів. При низьких температурах підкладки умови росту тонких шарів значно відхиляються від термодинамічно рівноважних, і тому утворюється структурно-дефектний матеріал з низькою рухливістю носіїв (рис.2, б і в). При підвищенні температур спостерігається погіршення параметрів реальної структури тонких шарів внаслідок

чого рухливість носіїв зменшується (рис.2).
Зміщення максимальних значень
рухливості носіїв заряду в бік високих
температур підкладки при зростанні

температур випарника і стінок камери
(рис.2) можна пояснити відхиленням умов
росту тонких шарів PbSe від
термодинамічно рівноважних.

- [1] Zemel J.N. Recent developments in epitaxial IV-VI Films// *J. Luminescence*, **7(3)**, P.524 (1973).
- [2] Фреик Д.М. Получение пленок соединений $A^{IV}B^{VI}$ // *ПТЭ*, **5**, С.7 (1976).
- [3] Фреик Д.М. Получение слоев соединений $A^{IV}B^{VI}$ с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема// *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, **18(8)**, с.1237 (1982).
- [4] Фреик Д.М., Шперун В.М., Солоничный Я.В., Бродин И.И. Синтез и рост пленок PbTe и PbSe// *Кристаллография*, **24(3)**, с.636 (1979).
- [5] Налимов В.В., Чернова Н.А. *Статистические методы планирования экстремальных экспериментов*. М., Наука (1965).
- [6] Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий*. М., Наука (1976).
- [7] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . М., Наука (1975).

The dependence of electrical properties of PbSe thin films at the polyamide substrate from its obtained of technological factors

A.M. Dobrovolska*, M.A. Lopianko**, L.Y. Mezhylovska**, R.I. Zapukhlyak**

*Ivano-Frankivsk State Medical Academy, Galytska str., 2, Ivano-Frankivsc, 76000, Ukraine

**Precarpathian University named by V.Stefanyk, 76025, Ivano-Frankivsc, Shevchenko str., 57

One of the perspective ways of obtaining the qualitative thin-layer materials on the base of structures $A^{IV}B^{VI}$ is a method of a hot wall [1-3]. It is experimentally established [1-3] that the properties of thin layers obtained by this method determine the temperature of substrates, evaporator and walls of the chamber. However it is defined that the variation of one of the factors of the technological process at a constant values of the other ones does not allow to establish their relative influence on the physical characteristics of PbSe layers [4]. The dependence of the electrical properties of the PbSe thin layers obtained from the vapour phase on the technology factors has been studied by the method of mathematical planning Selection of the polyamide as a substrate conditioned by the special physics-chemical and mechanical properties of this material.