ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 90-94

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 90-94

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Ю.В. Кланічка

Бар'єрні ефекти і транспортні процеси у плівках селеніду свинцю

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Приведені результати аналізу магнітоопору, коефіцієнта термо-е.р.с., рухливості носіїв монокристалічних і полікристалічних плівок селеніду свинцю, осаджених із парової фази на сколи кристалів (111) BaF_2 і поліамідну стрічку ПМ-1. Визначено вплив дрейфового бар'єру у полікристалічних плівках PbSe на транспортні процеси.

Ключові слова: тонкі плівки, селенід свинцю, транспортні процеси, дрейфовий бар'єр.

Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Наявність у напівпровідникових плівках макронеоднорідностей, пов'язаних з присутністю міжблочних меж, може істотно впливати на механізми перенесення заряду в електричних і магнітних полях [1, 2]. Така поведінка плівкових структур обумовлена існуванням на межах блоків локалізованих станів, енергія яких для халькогенідів свинцю близька до краю відповідної дозволеної зони (зони провідності для n-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 [3, 4].

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 [5]. Відмічені особливості бар'єрних структур успішно використовують у напівпровідниковому приладобудуванні, що робить дане питання 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 [6].

I. Методика експерименту

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_2 і поліамідній стрічці титу ПМ-1. Плівки на BaF_2 були монокристалічні, з орієнтацією (111) PbSe || (111) BaF_2, величина блоків складала (0,5 ... 1,0) 10^4 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 має також незначну частку неорієнтованої фази. Розміри кристалітів у них істотно залежать від температури підкладки. При $T_п$ = 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 при різних температурах в інтервалі 600...620К(фіксований час відпалу – 30 хв.). До відпалу і після виміряли кратність відношення провідності в стані залишкової провідності σ_{on} до темнової σ_o при 80К (ОП). При вивченні фотопровідності використовували світлодіод АЛ106А з довжиною хвилі опромінення 0,95мкм.

II. Анізотропія магнітоопору

Оскільки кристаліти у плівках ростуть, в основному, від підкладки до поверхні їх межі, орієнтовані перпендикулярно останній, то слід чекати анізотропію коефіцієнтів явищ переносу. Тому у полікристалічних плівках 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 [1].

Розглянемо експериментальну залежність $k = \Delta\rho_{\parallel}/\Delta\rho_{\perp}$ від концентрації носіїв для моно- і полікристалічних плівок PbSe n-типу провідності, визначену при T = 77 К (рис. 1). Як бачимо, в

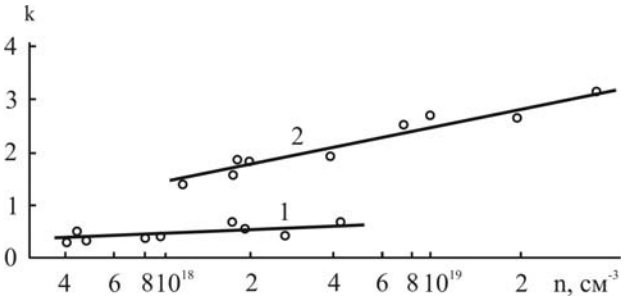

Рис. 1. Залежність коефіцієнта анізотропії магнітоопору $k = \Delta\rho_{\parallel}/\Delta\rho_{\perp}$ від концентрації носіїв для плівок p-PbSe на підкладках BaF_2 (1) і ПМ-1 (2) при T = 77 К.

монокристалічних плівках при всіх досліджуваних концентраціях 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, починаючи вже з мінімальних концентрацій, експериментальне значення k > I, 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.

III. Коефіцієнт термо-е.р.с.

Експериментальна залежність відношення коефіцієнтів термо-э.р.с, полі- і монокристалічних плівок $\gamma = \dfrac{\alpha_n}{\alpha_m}$ приведена на рис. 2 . При однаковій холлівській концентрації носіїв α в полікристалічних плівках вища. Оскільки зонна структура плівок від ступеня їх кристалічної досконалості не залежить, можна вважати, що спостережувані особливості в термо-э.р.с. пов'язані з відмінністю механізмів розсіювання носіїв заряду [2].

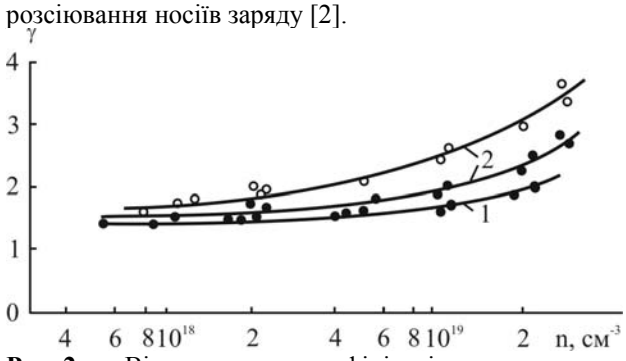

Рис. 2. Відношення коефіцієнтів термо-е.р.с. $\gamma = \alpha_n/\alpha_m$ полі (2)- і монокристалічних (1) плівок PbSe n (1) і p- (2) типу провідності при Т - 100 К (○) і 300 К (●)

Велика кількість міжзеренних 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 при Т = 77 К.

Якщо висота 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 в потоці носіїв збільшується, що викликає зростання коефіцієнта термо-э.р.с. при незмінних параметрах зонної структури.

Як видно з рис. 2 при пониженні температури $\gamma = \alpha_n/\alpha_\mu$ збільшується. Мабуть, в полікристалічних плівках PbSe, міжзеренний дрейфовий бар'єр зменшується із зростанням температури.

IV. Дрейфовий бар'єр і рухливість носіїв

Дрейфовий бар'єр у полікристалічних плівках можна знайти, використовуючи відомий вираз Петріца дня холлівскої рухливості [7]:

$$\mu_H = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi b}{k_0 T}\right), \qquad (1)$$

де Φ_b - енергія активації рухливості, яка відповідає висоті міжзеренного бар'єру при 0 К. Передекспоненціальний член μ_0 слабо залежить від температури.

Для полікристалічних плівок PbSe дрейфовий бар'єр, визначений за нахилам залежності $\lg\left(\mu_H T^{1/2} = f(T^{-1})\right)$ в області 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 при T_0 = (550 ... 850) К. Як свідчать результати, окиснення плівок, що супроводжується утворенням поверхневої плівки товщиною 0,1 мкм, дещо підвищує висоту дрейфового бар'єру. Так, для зразка p -типу провідності товщиною 4 мкм з концентрацією дірок 8,2 10^{23} $м^{-3}$. витриманого в камері дві години при 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 логарифмічному масштабі експериментальні залежності холлівської рухливості для електронних і діркових зразків, вирощених на підкладках BaF_2 і ПМ-1 (рис. 3) Для зразка p -типу провідності з концентрацією носіїв 2 10^{24} $м^{-3}$, параметр $\nu = \Delta \lg \mu_H / \Delta \lg T$ при T = (77 ... 300) К збільшується від 1,7 до 2,5 (рис. 3, крива 2), а для зразка з n= 2,9 10^{23} $м^{-3}$ - відповідно, від 2,3 до 3,8 (рис. 3, крива 1). Таке значення типове для солей свинцю [8] і пояснюється розсіянням носіїв на акустичних і оптичних фононах. Дещо менше значення має величина ν в плівках на поліамідній підкладці. Так, для зразка n-типу з концентрацією електронів 1,7 10^{24} $м^{-3}$. ν рівне 0,71 і 1,07 відповідно при 77 і 300 К (рис. 3, крива 3). Таке зменшення параметра ν в плівках на поліаміді викликане внеском додаткового механізму розсіяння на міжкристалітних бар'єрах.

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

$$\tau^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_c^{-1}, \qquad (2)$$

де τ_c –час релаксації при розсіюванні на міжкристалічних межах; τ_b – час релаксації носіїв всередині зерен. Використовуючи вираз для $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ із співвідношення (2) можна отримати

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_b} + \frac{1}{\mu_c}, \qquad (3)$$

де $\mu_c = \frac{e\tau_c}{m^*}$ –рухливість, обумовлена розсіянням носіїв заряду на міжкристалічних межах; $\mu_b = \frac{e\tau_b}{m^*}$ – рухливість носіїв при розсіянні всередині зерен.

Оскільки плівки на BaF_2 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 в плівках BaF_2 і поліаміді одинакові, можна розрахувати рухливість для плівок на поліаміді.

Згідно [9], $\frac{1}{\mu_c}$ в полікристалічних зразках в умовах виродження, виражається співвідношенням

$$\mu_c = \frac{2eb_k}{h}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{-\frac{1}{3}}, \qquad (4)$$

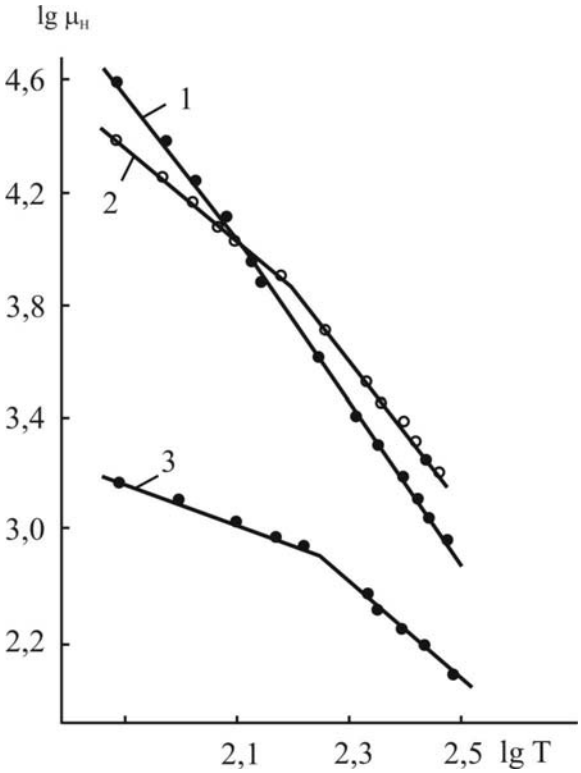

Рис. 3. Температурна залежність холлівської рухливості μ_H у плівках PbSe на підкладках BaF_2 (1,2) и ПМ-1 (3) (о – p-тип; • – n-тип провідності).

де b_k – середній розмір кристалів; n–концентрація носіїв заряду. Розрахувавши n із даних по ефекту Холла і підставивши у (4), отримаємо, що значення b_k складає 0,03 мкм. Воно добре співпадає з розмірами кристалічних зерен, визначеними методом рентгенографії. Таким чином, із отриманих даних випливає, що електронні розмірні ефекти у плівках n–PbSe з кристалітами менше 0,1 мкм при T=77-300 К, виявляють вплив на рухливість носіїв заряду.

V. Кисень і транспортні процеси

Як видно з рис. 4 при підвищенні температури відпалу в інтервалі $300 \le T_0 \le 500$ К збільшується кратність відносної провідності (ВП) σ_0/σ_m (σ_0 – провідність для даної температури T_0; σ_m – темнова провідність), особливо для шарів n-типу провідності, зменшується рухливість носіїв заряду μ_H. При T_0>500К у зразках n–типу зменшується концентрація електронів, відбувається інверсія типу провідності. Кратність ВП, досягнувши максимуму, починає різко зменшуватися, а μ_H в плівках збільшуватися.

Отримані результати 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 областях 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 4,а). Спостережена інверсія типу провідності плівок n-PbSe при високих температурах 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 μ_H (рис.4,а,б).

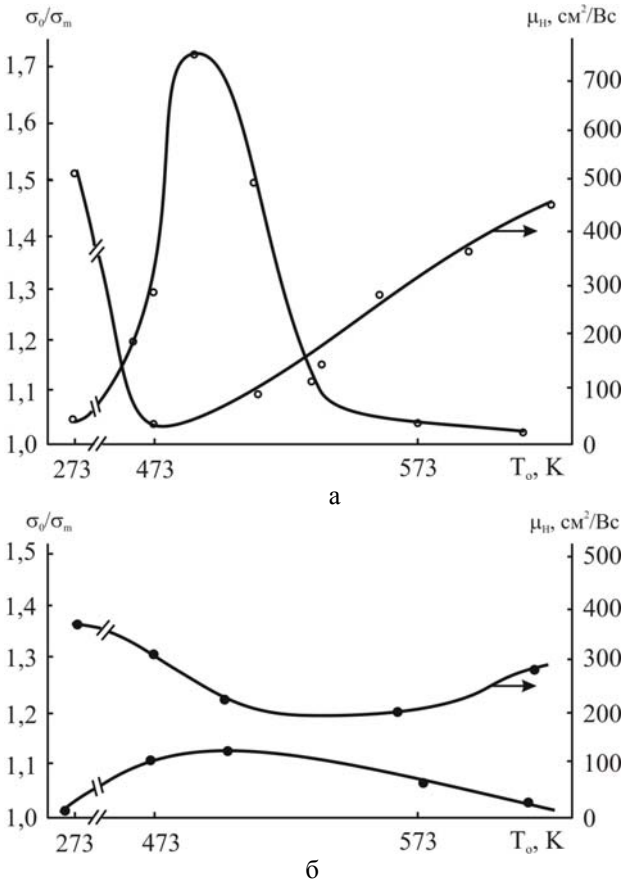

Рис. 4. Залежність рухливості μ і відносної провідності (ВП) $\frac{\sigma_o}{\sigma_m}$ плівок n-PbSe (а) і p-PbSe (б) при 80К від температури відпалу (○, ●–відповідно n- і p-тип провідності).

Деякий ріст ВП і зменшення μ_H для плівок p-PbSe при низькотемпературному відпалі (рис. 4,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 степеня 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 в n-PbSe.

Висновки

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

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

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

5. 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.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за проявлений інтерес до роботи і обговорення її результатів

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414).

Кланічка Ю.В. – науковий співробітник.

[1] 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).

[2] Атакулов Ш.Б., Шамсидинов А.Н. Особенности образования межкристаллитных потенциальных барьеров в поликристаллических пленках полупроводников // *Докл. АН УэССР*. №9, С. 24-26 (1983).

[3] 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).

[4] Гольдман Е.И., Ждан А.Г. Тепловой пробой в полупроводниках с межгранульными барьерами // *Физика и техника полупроводников*. **11**(8), С. 1620-1622 (1977).

[5] Т.С. Гудкин, И.А. Драбкин, В.И. Кайданов, О.Г. Стерлядкина. Особенности рассеяния электронов в тонких пленках PbTe // *Физика и техника полупроводников*, 8(11), сс. 2233-2235 (1974).
[6] R.F Egerton, C. Juhash The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS Files // *Thin solid films* 4, pp. 239-253 (1969).
[7] R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // *Phis. Rev*. 110(6), P. 1254-1262 (1958).
[8] 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).
[9] Бойков Ю.А., Кутасов В.А. Температурная зависимость подвижности электронов в свежеосажденных пленках PbTe // *Физик твердого тела*. **24**(1), С. 311-314 (1982).

Y.V. Klanichka

Barrier Effects and Transport Phenomena in Lead Selenide Films

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

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_2 and on strip of polyamide PM-1. It was obtain an influence of drift barrier in polycrystal PbSe films on transport phenomena.