

Ю.В. Кланічка<sup>1</sup>, Б.С. Дзундза<sup>1</sup>, Л.Т. Харун<sup>1</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>

## Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок телуриду свинцю

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [fess@pu.if.ua](mailto:fess@pu.if.ua)  
<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул.Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна

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:** телурид свинцю, тонкі плівки, неоднорідності, окиснення.

*Стаття поступила до редакції 19.01.2009; прийнята до друку 15.03.2009.*

### Вступ

Тонкі плівки халькогенідів свинцю – перспективні матеріали для створення детекторів та джерел випромінювання в інфрачервоному діапазоні оптичного спектру [1], а також як термоелектричний матеріал в середній області температур (500-700 K) [2]. Встановлено, що їх властивості визначаються як технологічними факторами процесу вирощування, так і умовами їх наступної експлуатації [3].

Метою цієї роботи було вивчення закономірностей зміни кінетичних параметрів за товщиною у плівках телуриду свинцю під дією атмосферного кисню.

### I. Методика експерименту і результати

Досліджувані монокристалічні тонкі плівки PbTe були отримані термічним випаровуванням наперед синтезованого матеріалу n-типу провідності. Осадження проводились на підкладки KCl (001) Вирощування плівок здійснювали при постійних температурах підкладок  $T_n = 520-570\text{K}$  [4]. Товщину плівок задавали часом осадження пари, та вимірювали за допомогою каліброваного кварцового резонатора. Структура тонкої плівки досліджувалася за допомогою рентгенівської дифрактометрії.

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. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів при різних напрямках струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%.

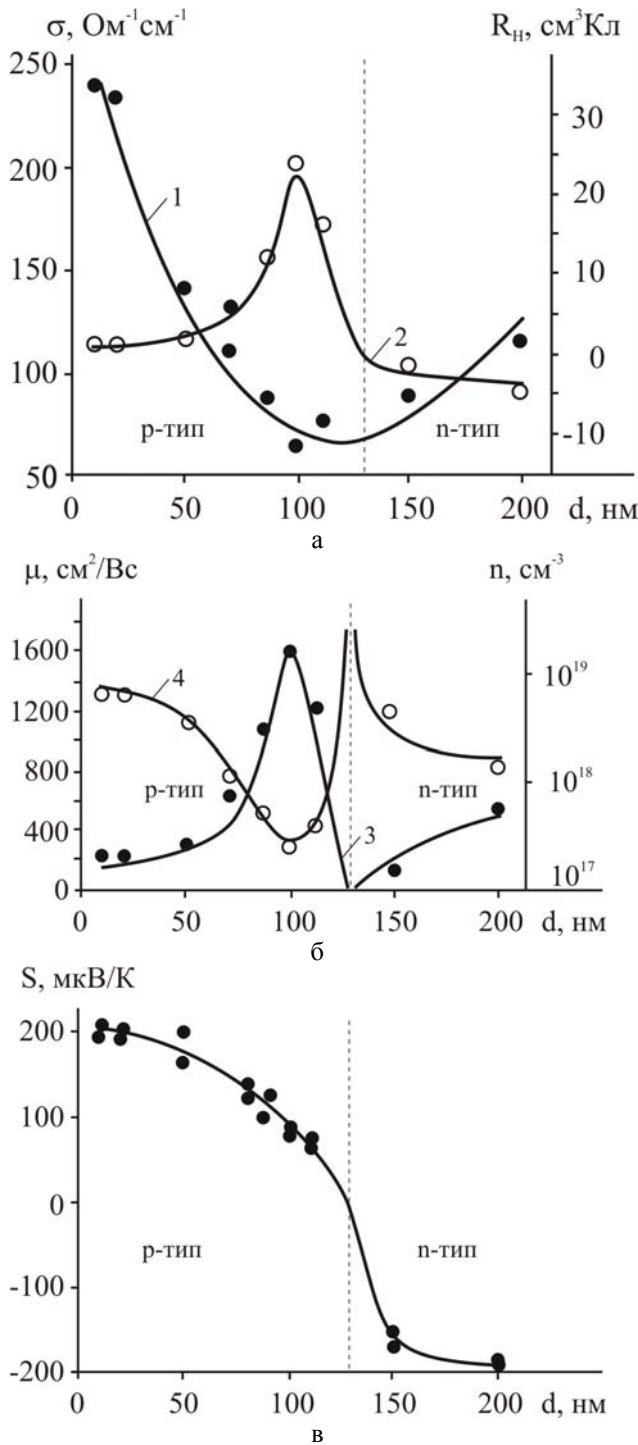
Коефіцієнт термо-е.р.с. вимірювали відносно міді з похибкою, яка не перевищувала 3%.

Усі вимірювання здійснювались на свіжоприготовлених зразках при кімнатних температурах.

Залежності питомої електропровідності  $\sigma$ , сталої Холла  $R_H$ , холлівської концентрації  $n$ , рухливості носіїв  $\mu$  і коефіцієнта термо-е.р.с.  $S$  від товщини осаджених плівок наведено на рис. 1 [4]. Видно (рис. 1), що у плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, в області малих товщин  $d$  плівок питома електропровідність зростає, особливо різко в області  $d < 100$  нм (рис. 1, а – крива 1).

Результати вимірювань  $S$  (рис. 1, в) показали, що тонкі плівка PbTe з  $d \leq 125$  нм є p- типу. Поряд з цими значеннями товщини  $d$ , виникає знакова інверсія у типі основних носіїв. Зі збільшенням товщини, 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. 1, а – крива 2) підтверджують знакову інверсію типу провідності з p на n при зростанні товщини плівки. У межах  $d \approx 150-250$  нм,  $R_H$  залишається практично незмінним.



**Рис. 1.** Розподіл за товщиною ефективних значень електричних параметрів (а:  $\sigma$  – крива 1,  $R_H$  – крива 2; б:  $\mu$  – крива 3,  $n$  – крива 4; в –  $S$ ) плівок PbTe [4].

## II. Елементи теорії

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис 1) є деякими інтегральними величинами і залежать від профілю розподілу концентрації носіїв заряду і питомої електропровідності, тобто локальних значень.

У загальному випадку ефективні електричні параметри плівок пов'язані з відповідними дійсними значеннями співвідношеннями [5]:

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

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

$$S(d) = \frac{\int_0^d S(z) \sigma(z) dz}{d \sigma(d)}; \quad (3)$$

$$\mu(d) = R_H(d) \sigma(d). \quad (4)$$

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 по товщині плівки;  $z$  – координата в напрямку нормалі до поверхні плівки ( $z=0$  відповідає границі розділу плівка вільна поверхня);  $d$  – товщина плівки. Елементарні шари  $dz$  плівки, як видно з формули (2), вносять вклад в інтегральне значення  $R_H$ , пропорційний їх коефіцієнту Холла і питомій електропровідності (1), при чому вклад може бути протилежним в залежності від знаку  $R_H(z)$ . Аналогічно поводить себе вклад елементарних шарів  $S(z)$  в інтегральне значення коефіцієнта термо-е.р.с. (3).

Якщо  $d_i \pm \Delta d/2$  – товщини плівок, які відрізняються внеском наступного елементарного шару;  $z$  – координата цього шару, то на основі (1-4), вважаючи, що локальні кінетичні параметри елементарних шарів товщиною  $\Delta d$  є в них рівнозмітними по  $z$ , отримаємо:

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

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

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

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

Для холлівського коефіцієнта  $\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz = R_H(d) \sigma^2(d) d;$

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

Підставивши  $\sigma(z)$  одержимо

$$R_H(z) = \frac{\left[ R_H\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - R_H\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \right] \cdot \Delta d}{\left[ \sigma\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - \sigma\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \right]^2}; \quad (6)$$

$$\mu(z) = R_H(z) \sigma(z); \quad (7)$$

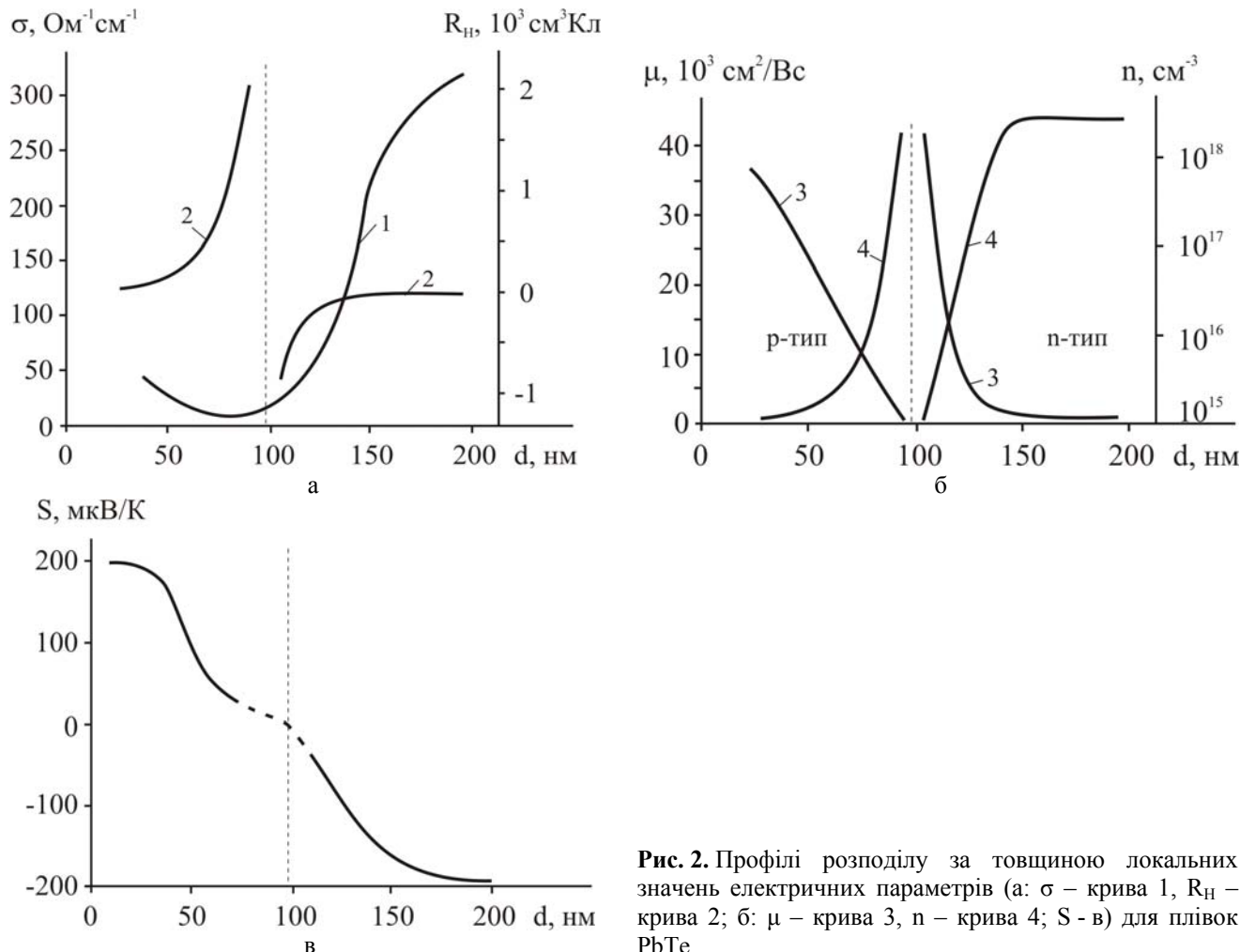
$$\rho(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e}. \quad (8)$$

Аналогічно для коефіцієнта термо-ерс  $\int S(z) \sigma(z) dz = S(d) \sigma(d) d$ ;

$$S(z) = \frac{S\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - S\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right)}{\sigma\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - \sigma\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right)}. \quad (9)$$

На рис. 2, враховуючи експериментальні результати і отримані вирази (5) – (9), наведено

профілі вже локальних значень кінетичних коефіцієнтів для досліджуваних плівок.



**Рис. 2.** Профілі розподілу за товщиною локальних значень електричних параметрів (а:  $\sigma$  – крива 1,  $R_H$  – крива 2; б:  $\mu$  – крива 3,  $n$  – крива 4; S - в) для плівок PbTe.

### III. Аналіз результатів

З рис. 2 бачимо, що для вирощених описаним методом плівок мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, ефективні (рис. 1) і локальні (рис. 2) значення електричних параметрів виявляють на поверхні область із дірковою провідністю.

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

Іншою особливістю профілів електричних параметрів плівок є те, що в міру зменшення товщини локальні значення концентрації дірок зростають (рис. 2, б – крива 4).

Отримані результати можна інтерпретувати наступним чином. Оскільки телур – це компонент, якій 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 р-типу в тонких плівках PbTe виникають в результаті окиснення поверхні у повітрі при кімнатній температурі.

У будь-якому випадку неоднорідність плівок варто враховувати при інтерпретації експериментальних результатів. Внаслідок

неоднорідності провідності матеріалу по товщині, визначені з вимірювань ефекту Холла і електропровідності концентрація і рухливість носіїв струму є деякими усередненими величинами, що залежать від профілю розподілу. Більше того, навіть тип провідності в деяких випадках може бути усередненою величиною. Такий стан має місце, коли в плівці спостерігається р-п-перехід.

### Висновки

1. Досліджено розподіл за товщиною ефективних і локальних значень електричних параметрів для плівок телуриду свинцю, вирощених із парової фази на сколах монокристалів KCl.

2. Для плівок із усередненою електронною провідністю на поверхні виявлено шар р-типу. Показано, що він виникає внаслідок акцепторної дії атмосферного кисню вже навидь при кімнатній температурі.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження і обговорення отриманих результатів.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505)

**Кланічка Ю.В.** – науковий співробітник;  
**Дзундза Б.С.** – кандидат фіз.-мат. наук, науковий співробітник;  
**Харун Л.Т.** – аспірант.  
**Матеїк Г.Д.** – кандидат фіз.-мат. наук, доцент.

- [1] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // *J. Luminescence*, 7, pp 524-541 (1973).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. *Фізика и технология тонких пленок*. Вища школа, Львов. 182с., (1988).
- [3] А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин Проявление неоднородностей в нелегированных халькогенидах свинца по гальваномагнитным свойствам // *Фізика и техника полупроводников*, 23(11), сс. 2039-2048, (1989).
- [4] 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).
- [5] 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)

Y.V. Klanichka<sup>1</sup>, B.S. Dzundza<sup>1</sup>, L.T. Harun<sup>1</sup>, H.D. Mateik<sup>2</sup>

## Oxygen Influence on the Type Electric Parameters Monocrystal Films Lead of Telluride

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

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.