

УДК 539, 234. 621. 239, 14

О.Я. Довгий

## Напрявлені неоднорідності в епітаксійних плівках телуриду свинцю при вакуумному відпалі

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Досліджено вплив вакуумного відпалу як на кінетику зміни, так і на профілі ефективних і локальних значень електричних параметрів епітаксійних плівок n- і р-PbTe, вирощених із парової фази на сколах (111) монокристалів ВаF<sub>2</sub>. У плівках ефективної діркової провідності має місце утворення двошарової р-n-структури, параметри якої визначаються температурою і часом відпалу. Показано, що спостережувані залежності можна пояснити випаровуванням халькогену з вільної поверхні плівок і дифузією його вакансій у напрямку нормалі до підкладки в об'єм плівки.

**Ключові слова:** тонкі плівки, метод гарячої стінки, телурид свинцю, вакуумний відпал, профіль, дефекти.

*Стаття постуила до редакції 21.12.2001; прийнята до друку 15.03.2002.*

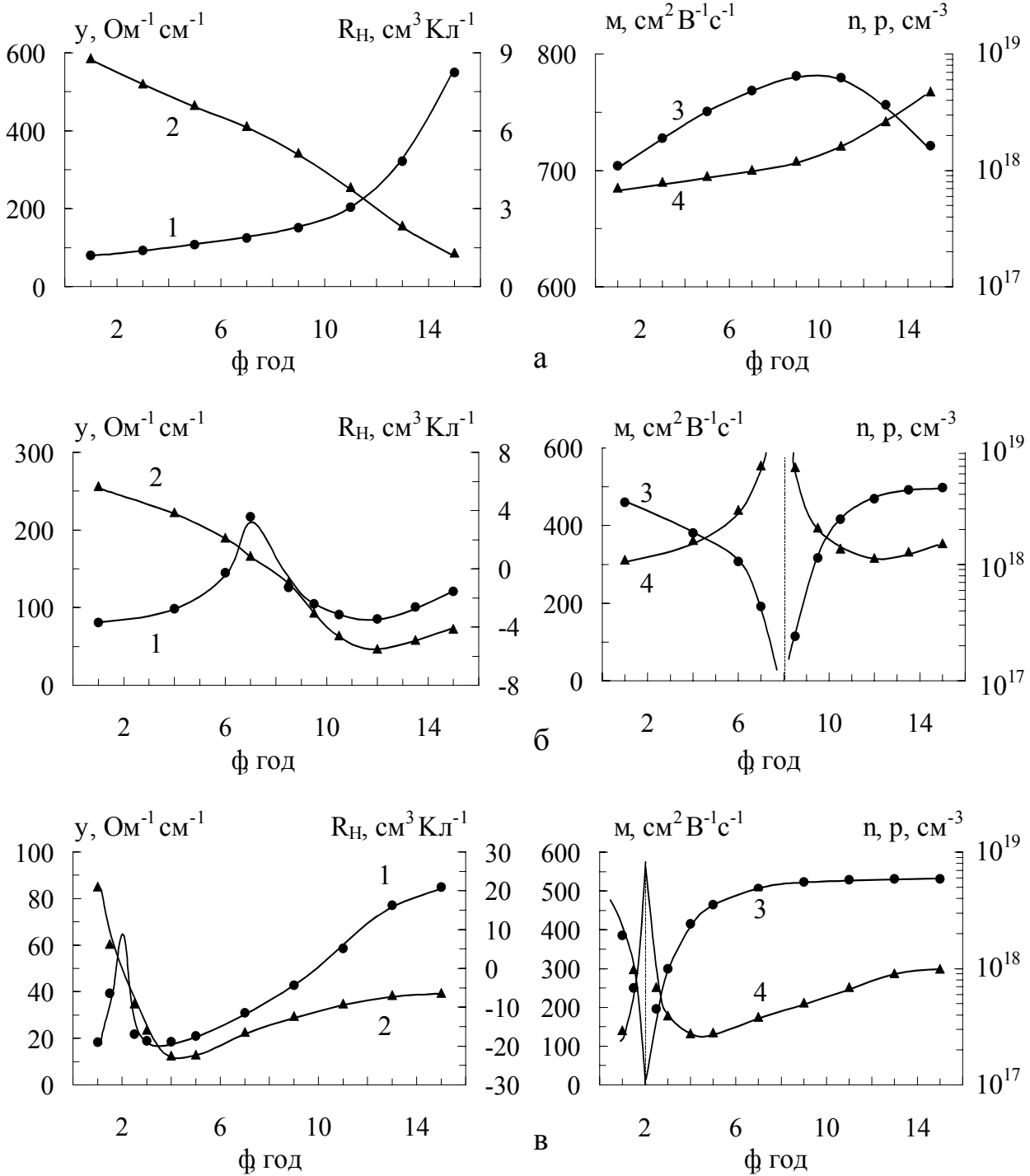
### Вступ

Вивчення закономірностей вакуумного відпалу гетероепітаксійних плівок халькогенідів свинцю пов'язане із розробкою технологічних методів виготовлення на їх основі оптоелектронних пристроїв інфрачервоної області оптичного спектра [1]. На даний час у літературі відсутні відомості про детальні дослідження з цього питання. Відомі тільки роботи, присвячені вивченню епітаксійних плівок PbS вирощених на фтористому барію [2], мозаїчних плівок PbTe на слюді [3, 4] та полікристалічних плівок PbTe на поліаміді [5]. Автором [6] зроблена спроба теоретичного пояснення процесів вакуумного відпалу плівок.

У цій роботі описані результати вивчення впливу температури і часу вакуумного відпалу на електричні властивості епітаксійних плівок телуриду свинцю.

### I. Методика експерименту

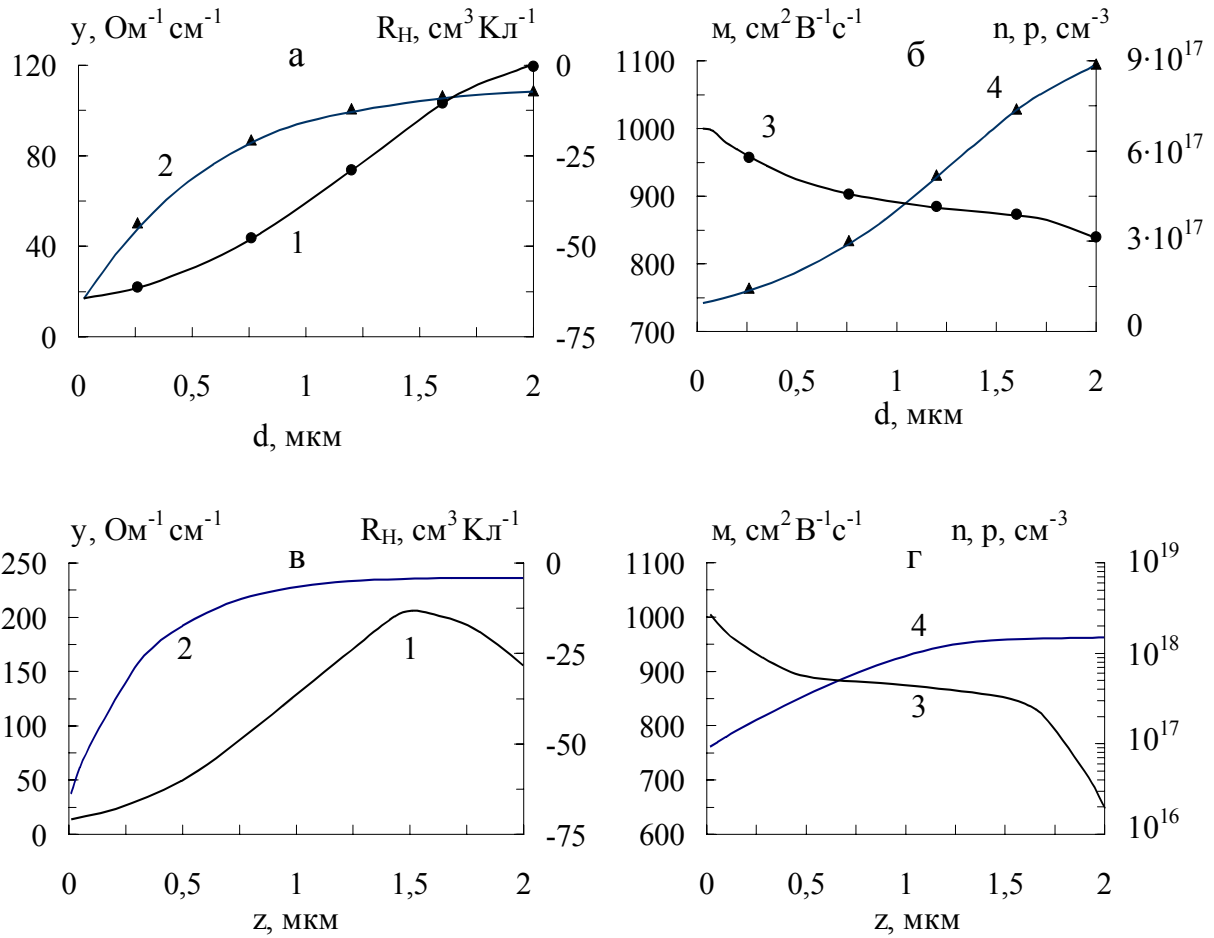
У якості вихідних зразків використовували епітаксійні плівки PbTe електронного і діркового типів провідності з концентрацією носіїв заряду  $5 \times 10^{16}$ - $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Плівки вирощували на підкладках із кристалів фтористого барію орієнтації (111) із парової фази [7]. Для забезпечення однорідності розподілу концентрації носіїв заряду по товщині плівки, що росте, вирощування здійснювали при постійних температурі і швидкості росту, а також фіксованій для кожного технологічного процесу інтенсивності джерела халькогену. Післяростове охолодження зразків для збереження однорідності епітаксійного шару по товщині проводили в регульованому потоці пари халькогену. Якість плівок оцінювали методами рентгенівської дифрактометрії і топографії, холлівських вимірювань, а також профілями розподілу концентрації



**Рис. 1.** Кінетика зміни ефективних значень електричних параметрів ( $\sigma$  - 1,  $R_H$  - 2,  $\mu$  - 3,  $n(p)$  - 4) епітаксійних плівок n-PbTe (а) і p-PbTe (б, в) у процесі вакуумного відпалу при 600 К (а, б) і 650 К (в).

носіїв заряду по товщині. Дослідження здійснювали на зразках, у яких ширини кривих дифракційного рефлексу (222) не перевищували ширини кривої відбивання відповідного рефлексу підкладки ВаF<sub>2</sub> (10'-20'). Товщину плівок задавали часом осадження пари, пошарове травлення плівок здійснювали хімічними методами.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. У якості омичних контактів використовували вольфрамову плівку. Виміри проводили на постійному струмі у постійному магнітному полі. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при



**Рис. 2.** Профілі розподілу ефективних (а, б) і локальних (в, г) значень електричних параметрів ( $\sigma$ -1,  $R_H$ -2,  $\mu$ -3,  $n$ -4) епітаксійних плівок n-PbTe, відданих вакуумному відпалу при 600 K на протязі 2 год ( $z=0$  відповідає границі розділу підкладка-плівка).

цьому забезпечували усередненням результатів вимірів при різних напрямках струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%. Відпал плівок здійснювали у вакуумі  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Па при температурах  $T_0 = 550-700$  K. Виміри після кожного циклу відпалу проводили на повітрі при кімнатній температурі.

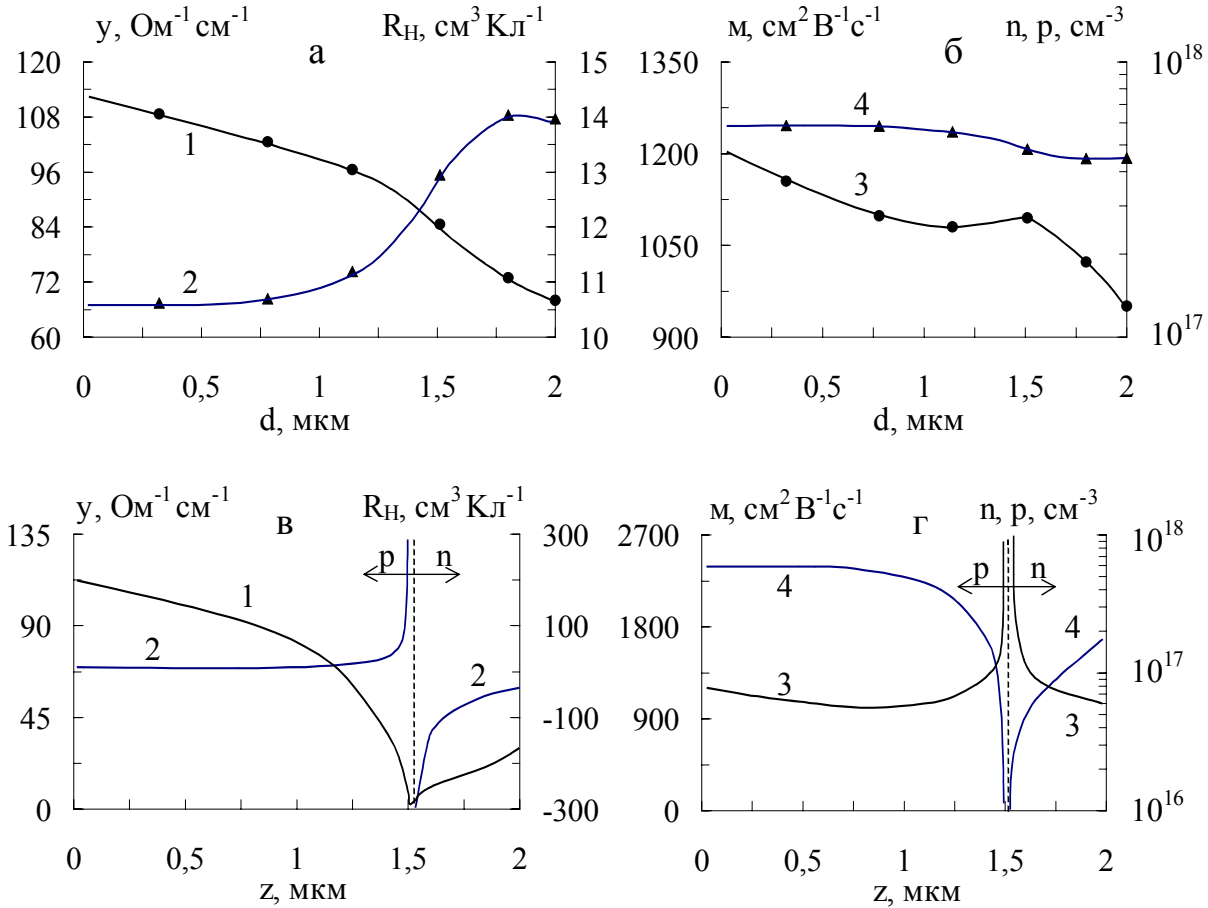
## II. Результати експерименту

### 2.1. Кінетика зміни електричних параметрів плівок.

Встановлено, що відпал плівок n-типу не приводить до істотної зміни ефективних значень електричних параметрів. Мас місце тільки незначне збільшення концентрації електронів (рис. 1, а, - крива 4). Деяке зростання холлівської рухливості носіїв струму на початкових етапах відпалу (рис. 1, а - крива 3) обумовлене покращенням

структури епітаксійних плівок. Це і є причиною збільшення питомої електропровідності ( $\sigma$ ) плівок з часом відпалу (рис. 1, а - крива 1).

Цілком інакше поведуться плівки р-типу (рис. 1, б, в). Концентрація і рухливість дірок у цьому випадку значно змінюються. Спостерігається ефект конверсії типу провідності (рис. 1, б - криві 2, 4). Як видно (рис. 1, б - крива 4), у процесі відпалу концентрація швидко зростає, прямуючи до нескінченності, а потім також швидко зменшується. У точці розриву відбувається конверсія типу провідності (знаку коефіцієнта Холла (рис. 1, б - криві 2, 4)), а холлівська рухливість обертається в нуль (рис. 1, б - крива 3). Залежності, що спостерігаються специфічні для структур, що складаються з двох прошарків протилежного типу провідності [8]. Слід зауважити, що характер кінетичних кривих



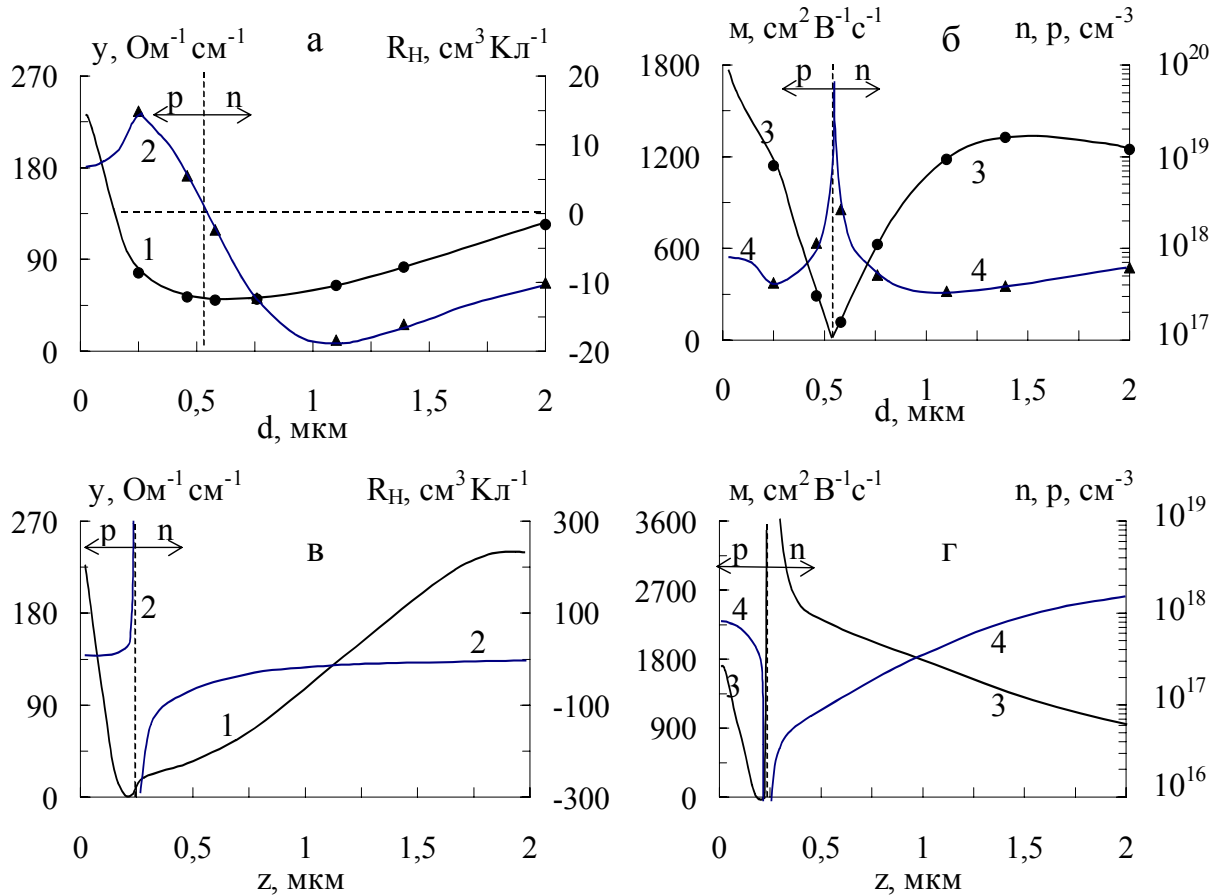
**Рис. 3.** Профілі розподілу ефективних (а, б) і локальних (в, г) значень електричних параметрів ( $\sigma$ -1,  $R_H$ -2,  $\mu$ -3,  $n(p)$ -4) епітаксійних плівок р-PbTe, відданих вакуумному відпалу при 620 К на протяжі 3 год ( $z=0$  відповідає границі розділу підкладка-плівка).

суттєво залежить від температури відпалу. Підвищення температури відпалу, як правило, призводить до зменшення часу, протягом якого плівки із ефективного р-типу стають ефективно електронними (рис. 1, б, в).

Можливість формування такої структури в процесі вакуумного відпалу прямо впливає з фазової Р-Т-х-діаграми халькогенідів свинцю при прямуванні парціального тиску халькогеніду до нуля [9]. Фізичною причиною її утворення є збідніння приповерхневого прошарку плівок халькогеном, вакансії якого в кристалічній ґратці є електрично активними донорами і генерують електрони [9]. Таким чином із підвищенням температури та збільшенням часу відпалу, поверхня плівки стає все більше збагачена на вакансії халькогену і концентрацію електронів. Це і обумовлює початкову компенсацію діркової провідності

матеріалу, а в подальшому конверсію типу провідності з р- на n-тип і зростання концентрації електронів. Що і спостерігається на експерименті (рис. 1, б, в).

**2.2. Профілі ефективних і локальних значень електричних параметрів плівок.** Результати вимірювань і розрахунку розподілу ефективних (інтегральних) і локальних значень електричних параметрів плівок n- і р-типу наведено на рис. 2-4. Слід зауважити, що їх вигляд суттєво залежить як від початкового ефективного типу провідності зразків (електронний чи дірковий), так і від температури та часу термічного відпалу у вакуумі. Для плівок n-типу має місце тільки деяке зростання концентрації електронів (рис. 2, б, г, - криві 4) та незначне зменшення рухливості (рис. 2, б, г, - криві 3) в міру наближення до вільної поверхні плівок. Для плівок



**Рис. 4.** Профілі розподілу ефективних (а, б) і локальних (в, г) значень електричних параметрів ( $\sigma$  – 1,  $R_H$  – 2,  $\mu$  – 3,  $n(p)$  – 4) епітаксійних плівок р-PbTe, відданих вакуумному відпалу при 680 K на протязі 3 год ( $z = 0$  відповідає границі розділу підкладка-плівка).

ефективного р-типу утворюється складна електрична структура з р-n-переходом (рис. 3, 4). Границя залягання р-n-переходу віддаляється від вільної поверхні плівок в міру зростання температури та часу відпалу у вакуумі плівок р-типу (рис. 3, 4).

Співвідношення між інтегральними (рис. 3, 4, а, б) і локальними (рис. 3, 4, в, г) графіками електричних параметрів плівок при вакуумному відпалі нескладно описати кількісно [5].

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис 2-4, а, б) є деякими інтегральними величинами і залежать від профілю розподілу концентрації носіїв заряду і питомої електропровідності, тобто локальних значень. Ефективні електричні параметри плівок пов'язані з відповідними дійсними значеннями співвідношеннями:

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

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

$$\mu(d) = R_H(d) \sigma(d). \quad (3)$$

Тут  $\sigma(z)$ ,  $R_H(z)$ ,  $\mu(z)$  – дійсні значення питомої електропровідності, коефіцієнту Холла 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 підкладка-плівка);  $d$  – 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, при

чому вклад може бути протилежним в залежності від знаку  $R_H(z)$ .

На основі (1-3), вважаючи, що локальні

кінетичні параметри елементарних шарів товщиною  $\Delta d$  є в них рівнозмітними по  $z$ , отримаємо:

$$\sigma(z=d) = \frac{\left[ \sigma\left(d + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d + \frac{\Delta d}{2}\right) - \sigma\left(d - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d - \frac{\Delta d}{2}\right) \right]}{\Delta d}; \quad (4)$$

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

$$\mu(z) = R_H(z) \sigma(z); \quad (6)$$

$$p, n(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e}. \quad (7)$$

З (1) видно, що елементарні шари  $dz$  плівки вносять вклад в інтегральне значення  $R_H$ , пропорційний їхньому коефіцієнту Холла і питомій електропровідності, причому знак цього внеску може бути різним у залежності від знаку  $R_H(z)$ . При поширенні  $n$ -шару в глибину плівки його внесок росте, а внесок  $p$ -шару падає. При деякому положенні межі шарів  $z_0$   $R_H$  обертається в нуль (рис. 4, а, - крива 2), а  $n$  прямує до нескінченності (рис. 4, б, - крива 4). Подальший відпал призводить до конверсії знаку  $R_H$  внаслідок переважаючого внеску прошарку  $n$ -типу провідності.

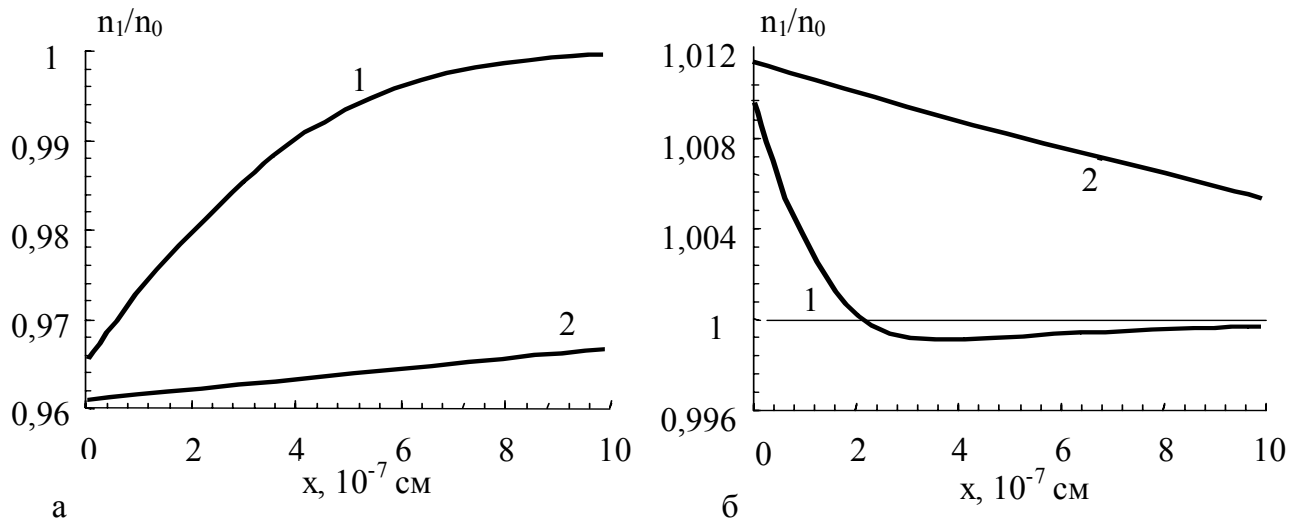
### III. Обговорення результатів дослідження

Вакуумний відпал плівок на початкових етапах призводить, в основному, до збіднення поверхні плівки на халькоген, а просторовий розподіл дефектів і концентрації носіїв заряду визначають процеси генерації вакансій халькогену, їх дифузія в об'єм плівки та процеси рекомбінації.

При достатньо тривалому вакуумному відпалі слід прийняти до уваги і процеси випаровування свинцю з поверхні плівки та

їх змінний характер для халькогену і свинцю, які суттєво впливають на просторово-часовий розподіл концентрацій компонентів приповерхневого шару плівки. Автори роботи [6] розглянули фізичну модель такого вакуумного відпалу, яка дозволяє врахувати вказані ефекти і узагальнити результати експериментів шляхом вибору відповідних граничних умов.

На рис. 5 зображено розраховані згідно [6] профілі відносних значень концентрації атомів халькогену і свинцю у приповерхневому шарі плівок  $p$ -типу, поміщених у вакуум при температурі 610 К і витриманих на протязі різного часу. Вважається [6], що процеси випаровування відбуваються на межі поверхні зразка з вакуумом ( $x = 0$ ). Видно, що при відпалі плівок у вакуумі відбувається збіднення халькогеном приповерхневого шару, причому форма профілів істотно змінюється з часом відпалу (рис. 5, а). На відміну від розподілу халькогену маємо безпосередньо біля поверхні скупчення атомів свинцю, а у більш глибокому шарі – зменшення його відносної концентрації (рис. 5, б). Така зміна стехіометричного складу приповерхневого шару плівок обумовлює зміну типу



**Рис. 5.** Залежність відносної концентрації халькогена (а) і свинцю (б) у приповерхневому шарі плівок халькогенідів свинцю при відпалі у вакуумі протігом 20 с (1) і 1 год (2) [6].

провідності на поверхні з р- на n-тип, що спостерігається експериментально (рис. 3, 4).

### Висновки

1. Досліджено вплив температури і часу відпалу у вакуумі на профілі і кінетику зміни електричних параметрів епітаксійних плівок телуриду свинцю n- і р-типу провідності.

2. Встановлено, що якщо відпал у вакуумі плівок n-PbTe обумовлює тільки

деяке зростання концентрації електронів, то у плівках р-PbTe, біля вільної поверхні формується двошарова р-n-структура.

3. Показано, що експериментальні результати пов'язані із випаровуванням халькогену і дифузією його вакансій у напрямку нормалі до поверхні в об'єм плівки.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження і обговорення результатів.

*О.Я. Довгий – аспірант кафедри фізики твердого тіла.*

- [1] Н.Н.Берченко, К.Н.Гейман, Д.В.Матвеев. Методы получения р-n-переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе // *Зарубежная электронная техника*, 14, сс. 30-77. (1997).
- [2] В.И. Левченко, Л.И. Постнова. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок сульфида свинца // *Неорганические материалы*, 32 (9), сс. 1066-1068 (1996).
- [3] Ю.А.Бойков, В.А.Кутасов Зависимость электрофизических свойств пленок теллурида свинца от процессов, протекающих на свободной поверхности // *Физика твердого тела*, 26, сс. 3316-3319 (1984).
- [4] Ю.А.Бойков, В.А.Кутасов Изменение электрофизических свойств пленок теллурида свинца, обусловленное реиспарением халькогена со свободной поверхности // *Физика твердого тела*, 28 (1), сс. 287-291 (1986)
- [5] Д.М.Фреїк, Я.П.Салій, О.Я.Довгий, М.О.Галушак, І.В.Калитчук. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2 (4), сс. 711-718 (2001).
- [6] Б.М.Рувінський. Просторово-часовий розподіл компонентів приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю при вакуумному відпалі // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*, 1, сс. 61-66 (2000).

- [7] Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская *Физика и технология тонких пленок*. Вища школа, Львов. 182с., (1988).
- [8] Я.А.Федотов. Основы физики полупроводниковых приборов. Сов. Радио. Москва (1969).
- [9] Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, М.О.Галушак, М.В.Пиц, Г.Д.Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ (2000).

О.Ya.Dovgij

## **Directed to Heterogeneity in Lead Telluride Epitaxial at Vacuum Annealing**

*Physics-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk Precarpathian University,  
57, Shevchenko St., 76000, Ivano-Frankivsk*

The influence of vacuum annealing both on kinetics of change, and on structures of effective and local values electrical parameters of n- i p- PbTe epitaxial films, brought up with a vapour phase on chips (111) monocrystals BaF<sub>2</sub> is investigated. In films with effective hole of conductivity takes place formations of two-layer p-n-structure, which parameters are determined in temperature and time of annealing. Is shown, that the dependences, which are observed, are possible to explain by evaporation chalkohen from a free film surface and by diffusion of his vacancies in normal direction to substrate in volume of film.