

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський

Вплив поверхні і міжкристалічних меж на електричні властивості тонких плівок телуриду свинцю

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

Досліджено вплив поверхні і міжкристалічних меж на електричні параметри як свіжовирощених плівок РbTe, так і витриманих на повітрі і відпалених у вакуумі. Результати пояснено у рамках моделі Петріца і бар'єрної моделі.

Ключові слова: плівки, телурид свинцю, міжкристалічні межі, модель Петріца.

Стаття постуила до редакції 07.03.2006; прийнята до друку 15.09.2006

Вступ

Властивості тонких полікристалічних плівок халькогенідів свинцю у значній мірі залежать від електронних процесів, що відбуваються в об'ємі кристалітів і міжкристалічних межах. Локалізація носіїв струму на поверхневих станах і їх захоплення обірваними зв'язками на межах кристалітів призводять до утворення біля них областей просторового заряду, концентрація і рухливість носіїв струму в яких можуть значно відрізнятися від відповідних параметрів в об'ємі. Ступінь впливу пирповерхневих областей на властивості плівок залежить від товщини останніх, структури, рівня легування, температури і т.д. [1].

I. Методика та результати експерименту

Тонкі плівки РbTe товщиною до 1 мкм вирощували методом термічного випаровування у вакуумі $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Плівки осаджувалися на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди (мусковіт) при температурах $T_n = 400\text{--}600$ К. Плівки мали мозаїчну структуру. Збільшення температури осадження T_n приводило до зростання середніх розмірів кристалітів [2].

Вимірювання електричних параметрів плівок РbTe проводили у вакуумі безпосередньо у тій камері, де вони отримувалися. Зауважимо, що тип провідності плівок як і концентрація носіїв суттєво залежать від температури осадження. Так, зокрема, при $T_n = 400\text{--}530$ К плівки мають тільки р-тип провідності, а при $T_n > 540$ К – n-тип. Останнє

пов'язано з відмінностями у температурних залежностях коефіцієнтів прилипання атомів телуру і свинцю (частина молекул РbTe, як відомо, при випаровуванні дисоціює [3]). При високих температурах осадження коефіцієнт прилипання атомів телуру суттєво зменшується, що обумовлює утворення вакансій в аніонній підгратці які є донорами [3,4]. Згаданим процесам також сприяє відпал плівок у вакуумі при температурах більших ніж температура конденсації. При цьому мають місце як процеси ревіпаровування телуру так і десорбція атомів кисню, що призводить до росту концентрації електронів [3,4].

На рис. 1, 2 показані температурні залежності електричних параметрів для досліджуваних плівок. З приведених експериментальних даних видно, що для плівок отриманих при низьких температурах осадження ($T_n = 400\text{--}530$ К) електропровідність σ зростає з температурою (рис. 1, крива \blacktriangle), в той час як коефіцієнт Холла R_H змінює знак (рис. 1, крива \square).

Для плівок осаджених при високих температурах $T_n > 540$ К підкладок температурні залежності електричних параметрів не значно відрізнялись від даних для об'ємних зразків [5]. При цьому визначальними механізмами розсіювання є взаємодія з коливаннями кристалічної ґратки і значного впливу меж кристалітів та поверхні не спостерігається [1,5]. Аналогічний вигляд мають і температурні залежності електричних параметрів для плівок відпалених у вакуумі при високих температурах (рис. 2)

II. Модель Петріца

Поведінку σ і R_H у плівках, осаджених при низьких T_n (рис. 1), можна пояснити наявністю

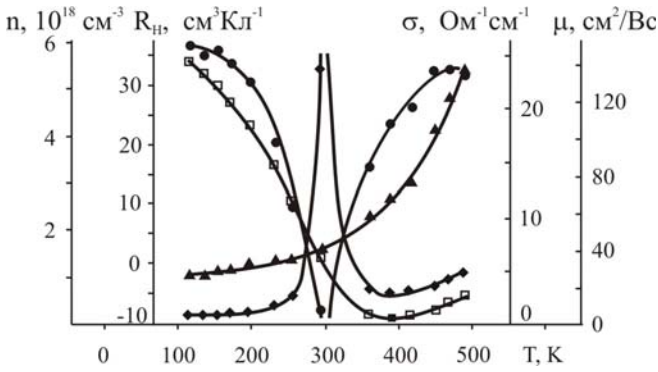


Рис. 1. Залежність концентрації (n — \blacklozenge), коефіцієнта Холла (R_H — \square), питомої електропровідності (σ — \blacktriangle) і рухливості носіїв (μ — \bullet) струму для плівок PbTe від температури, температура осадження $T_n=500$ К.

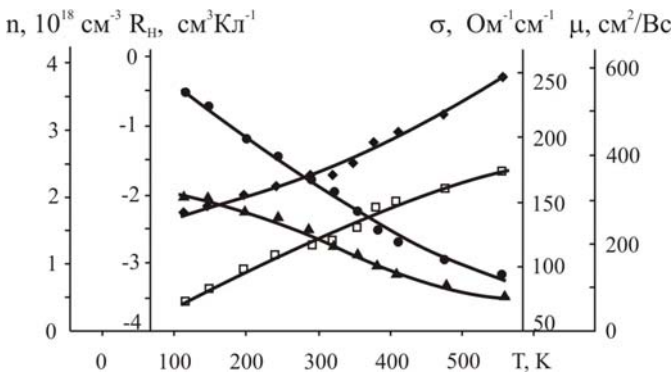


Рис. 2. Залежність концентрації (n — \blacklozenge), коефіцієнта Холла (R_H — \square), питомої електропровідності (σ — \blacktriangle) і рухливості носіїв (μ — \bullet) струму для плівок PbTe від температури, температура осадження $T_n=500$ К, відпалених у вакуумі при $T=620$ К протягом 1,5 год.

поверхневих шарів р-типу провідності. У цьому випадку аналіз електричних властивостей плівок доцільно проводити за допомогою двошарової моделі Петріца [6]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: поверхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки d_1 , концентрація носіїв струму в якому n_1 , а їх рухливість μ_1 , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами d_2 , n_2 , μ_2 які з'єднані паралельно (рис. 3). Товщина плівки $d = d_1 + d_2$

З аналізу електричної схеми (рис. 3,б) слідує, що

$$\begin{aligned} V &= \frac{I}{G}; \\ G &= G_1 + G_2; \\ I_1 &= I_1 + I_2; \\ V_H &= V_1 = V_2; \\ I_i &= V_i G_i; \\ V_H &= \frac{R_H I_H}{d} = \frac{I}{G} = \frac{V_1 G_1 + V_2 G_2}{G_1 + G_2}, \end{aligned} \quad (1)$$

де I – повний струм через зразок, G – повна провідність.

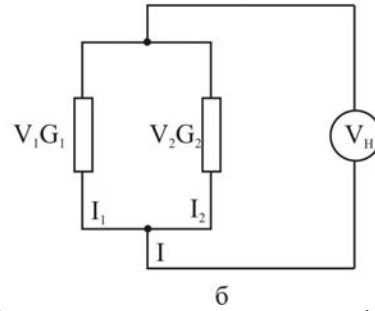
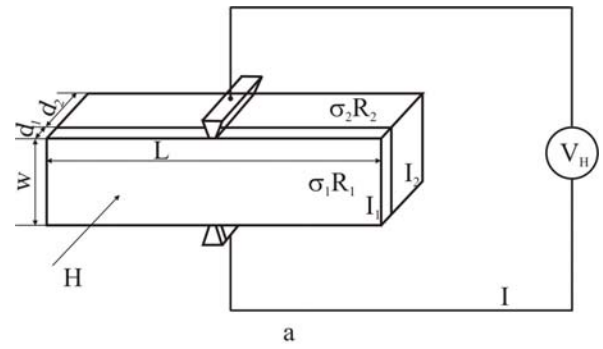


Рис. 3. Двошарова модель Петріца (а) та її електричний аналог (б).

Вирази для напруги Холла, провідності і струму в об'ємі можна представити у вигляді

$$V_2 = \frac{R_2 I_2 H}{d_2}; G_2 = \sigma_2 \frac{L d_2}{w}; I_2 = \frac{G_2}{G} = \frac{\sigma_2 d_2}{\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2} \quad (2)$$

Аналогічно для області поверхневого заряду

$$V_1 = \frac{R_1 I_1 H}{d_1}; G_1 = \sigma_1 \frac{L d_1}{w}; I_1 = \frac{G_1}{G} = \frac{\sigma_1 d_1}{\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2} \quad (3)$$

Підставивши (2) і (3) в (1) отримаємо

$$\begin{aligned} R_H I_H &= \frac{R_1 I_1 H}{d_1} G_1 \frac{L d_1}{w} + \frac{R_2 I_2 H}{d_2} G_2 \frac{L d_2}{w} = \frac{R_1 I_1 \sigma_1 + R_2 I_2 \sigma_2}{I(\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2)} I_H = \\ &= \frac{R_1 \sigma_1 \frac{\sigma_1 d_1}{\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2} + R_2 \sigma_2 \frac{\sigma_2 d_2}{\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2}}{\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2} I_H = \frac{R_1 \sigma_1^2 d_1 + R_2 \sigma_2^2 d_2}{(\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2)^2}; \end{aligned}$$

$$R_H = \frac{R_1 \sigma_1^2 d_1 + R_2 \sigma_2^2 d_2}{(\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2)^2} d; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma \frac{L d}{w} &= \sigma_1 \frac{L d_1}{w} + \sigma_2 \frac{L d_2}{w}; \\ \sigma d &= \sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2; \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2}{d} \quad (5)$$

Після підстановки (5а) в (4) одержимо, що

$$R_H = R_1 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma} \right)^2 \frac{d_1}{d} + R_2 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma} \right)^2 \frac{d_2}{d} \quad (6)$$

Модель Петріца дає можливість наближено визначити параметри поверхневого шару.

III. Аналіз отриманих результатів

Температурні залежності для плівок, осаджених

Таблиця

Електричні властивості плівок РbТе

Температура, T, К	Свіжовирощені T _п =500 К		Після 2 діб зберігання на повітрі T _п =500 К		Після 1,5 год відпалу у вакуумі при 620 К T _п =500 К	
	σ, Ом ⁻¹ см ⁻¹	R _Н , см ³ Кл ⁻¹	σ, Ом ⁻¹ см ⁻¹	R _Н , см ³ Кл ⁻¹	σ, Ом ⁻¹ см ⁻¹	R _Н , см ³ Кл ⁻¹
115	4,4	34,2	5,0	37,4	153,4	-3,6
135	4,6	31,9	5,1	34,7	—	—
155	5,0	29,5	5,6	32,0	151,2	-3,4
171	5,2	27,1	5,8	30,0	142,8	-3,1
197	5,6	23,5	6,1	25,6	—	—
231	5,9	16,6	6,4	20,8	—	—
256	6,2	10,4	6,7	15,8	137,6	-2,9
294	7,0	1,1	7,4	4,3	128,0	-2,7
361	10,1	-8,5	8,6	-4,8	108,9	-2,5
389	11,7	-9,2	10,6	-7,6	101,0	-2,2
417	13,2	-8,8	12,3	-7,6	93,6	-2,1
450	18,0	-7,6	16,7	-6,6	—	—
468	21,0	-6,6	19,6	-5,5	85,3	-1,9
488	23,6	-5,7	22,4	-4,6	—	—

при T_п = 400-530 К (рис. 1) і абсолютні значення електричних параметрів (таблиця) при низьких температурах говорять про те, що дірковий газ у приповерхневому шарі сильно вироджений. При розсіюванні на вільній поверхні і міжкристалічних межах рухливість дірок у приповерхневому шарі в умовах виродження практично не залежить від температури [1]. Зростання σ з температурою обумовлено температурною залежністю σ₂ в об'ємі плівки. Така поведінка електропровідності характерна для полікристалів, в яких процеси перенесення заряду визначаються потенціальними бар'єрами біля меж кристалітів. Рухливість носіїв струму в мозаїчних плівках з потенціальними бар'єрами у області міжкристалічних меж можна представити у вигляді [7]

$$\mu = \mu_0 \exp(-e\phi/kT), \quad (7)$$

де φ — висота потенціального бар'єру; μ₀ — величина, слабо залежна від температури.

Враховуючи (7), електропровідність плівки згідно (5) можна представити у вигляді.

$$\sigma = \frac{\sigma_1 d_1 + e n_2 \mu_{02} \exp(-e\phi/kT) d_2}{d}. \quad (8)$$

За умови, що електропровідність плівок при низьких температурах визначається тільки провідністю σ₁ приповерхневого діркового шару, а товщина цього шару має величину порядку дебаєвської довжини екранування d₁ = L = 40 нм, можна оцінити його електропровідність

$$\sigma_1 = \frac{\sigma d}{d_1} = 67,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Використовуючи співвідношення (6) і враховуючи, що при низьких температурах σ₁ >> σ₂ із експериментальних даних для R_Н можна також

оцінити ефективну концентрацію дірок у приповерхневому шарі $n_1 = \frac{1}{eR_1} = \frac{\sigma_1^2 d_1}{eR_H \sigma^2 d} \approx 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

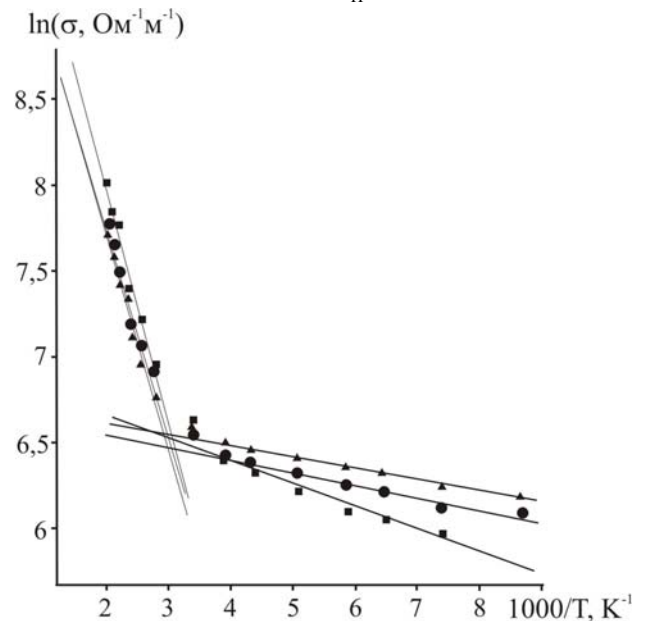


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності плівок РbТе від температури. ● – свіжо вирощені, ▲ – витримані на повітрі, ■ – відпалені у вакуумі.

Висоту потенціальних бар'єрів у плівках можна визначити використовуючи (7) з температурних залежностей електропровідності (рис. 4). Із низькотемпературної області, згідно рис. 4, для свіжо вирощених плівок одержимо φ=0.013 eВ, після витримки на повітрі φ =0.011 eВ, після відпалу у вакуумі φ=0.023 eВ.

Зміна знаку коефіцієнта Холла (рис. 1, крива □)

відбувається за умови

$$R_1 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma} \right)^2 \frac{d_1}{d} + R_2 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma} \right)^2 \frac{d_1}{d} = 0;$$

$$R_1 \sigma_1^2 d_1 = R_2 \sigma_2^2 d_2. \quad (9)$$

Концентрація електронів в об'ємі півки згідно

співвідношення (9) складає $n_2 = \frac{1}{eR_2} = \frac{n_1 \sigma_2^2 d_2}{\sigma_1^2 d_1} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Тут значення σ_2 визначаються (5).

При температурах вище 300 К на електричні параметри істотний вплив робить власна провідність об'ємної області, що призводить до падіння R_2 , і як наслідок на залежності $R_H(T)$ (рис. 1, крива □) спостерігається мінімум. Зростання електропровідності з температурою при $T > 300$ К (рис. 1, крива ▲) обумовлено як зміною рухливості носіїв струму в об'ємі кристалітів, так і зростанням їх концентрації.

При зберіганні таких плівок у атмосфері повітря протягом доби спостерігається зміна їх електричних параметрів, обумовлена захопленням електронів адсорбованими молекулами кисню. Це призводить до розширення поверхневого шару р-типу провідності і посилення його впливу на вимірювані електричні параметри внаслідок чого зміна знаку коефіцієнта Холла відбувається при вищих температурах. Оскільки при $T < 200$ К провідність визначається, в основному, провідністю поверхневого шару і $\mu_1 > \mu_2$, розширення шару 1 призводить до збільшення електропровідності півки, при $T > 300$ К $\mu_2 > \mu_1$, що і обумовлює зменшення σ (таблиця).

Для плівок, осаджених при $T_n > 540$ К і відпалених у вакуумі при 600 К рухливість у об'ємі плівок μ_2 перевищує її значення у при поверхневому шарі μ_1 ($\mu_2 > \mu_1$) і тому, що $d_2 \gg d_1$ електричні властивості визначаються процесами, що відбуваються у об'ємі плівок

Висновки

1. Досліджено електричні властивості як свіжовирощених мозаїчних плівок РbТе на слюді, так і відданих відпалу в атмосфері повітря та вакуумі.
2. Експериментальні результати пояснено у рамках двошарової моделі Петріца та бар'єрної теорії.
3. Визначено електричні параметри при поверхневого і об'ємного шарів та енергію активації міжкристалітних бар'єрів.

Робота частково виконана в рамках наукового проекту МОНУ д/р №0106U000220

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;
Дзундза Б.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Яворський Я.С. – студент фізико-технічного факультету.

- [1] *Поверхностные свойства твердых тел.* Под ред. М. Грина. Мир. М. 432 с. (1972).
- [2] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов Влияние приграничных слоев на свойства тонких пленок теллурида свинца. // *Физика твердого тела.* **25**(10), сс2984-2987 (1983)
- [3] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$.* Плай, Івано-Франківськ, 164 с. (2000).
- [4] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л. И. Межыловская. *Физика и техника полупроводниковых пленок.* Вища школа, Львов, (1988).
- [5] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.* Наука, М. 384 с. (1968)
- [6] 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), P. 1254 (1958).
- [7] С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe // *Физика и техника плупроводников.* **38**(4), сс. 473-478, (2004).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, Ya.S. Yavorsky

Influence of surface and intercrystalline boundaries on electric properties of lead telluride films

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

The Influence of surface and intercrystalline boundaries on electric parameters both the now-grown, self-passessed on air, and vacuum annealing thin films are explored. Results are accounted by model Petritsa, and barrier model.