

Ю.В. Кланічка¹, М.О. Галушак², Я.С. Яворський¹

Деградація плівок РbТе при відпалі на повітрі і вакуумі

¹Кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pi.if.ua

²Кафедра фізики новітніх технологій Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 7600, Україна.

Досліджено хімічний і фазовий склади, кристалічну структуру, електричні параметри плівок телуриду свинцю, відпалених на повітрі і вакуумі. Встановлено, що складний характер зміни цих властивостей, пов'язаний з процесами взаємодії із атмосферним киснем на повітрі та десорбцією телуру і кисню у вакуумі.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид свинцю, деградація, кисень.

Стаття поступила до редакції 10.10.2006; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Тонкі плівки телуриду свинцю знайшли широке застосування в інфрачервоній техніці та термоелектриці [1-4]. Телурид свинцю характеризується двосторонньою областю гомогенності, яка сягає при 1048 К від 49,994 до 50,013 ат. % Те [5]. Це обумовлює n-тип провідності при переважанні свинцю відносно стехіометричного складу, чи р-тип при надлишку телуру [5]. Не дивлячись на вже достатньо тривалі дослідження, ще і зараз немає єдиної думки відносно виду і зарядового стану власних точкових дефектів [6]. Вважають, що в залежності від технологічних факторів одержання і відпалу може існувати широкий спектр зарядових станів точкових дефектів – від електронейтральних до двократно заряджених [6]. Термообробка плівок в атмосфері кисню і вакуумі суттєво впливає на зміни дефектної підсистеми та їх властивості [7].

У роботі досліджено процеси деградації властивостей полікристалічних плівок телуриду свинцю, які відпалені на повітрі і вакуумі.

I. Методика експерименту

Плівки телуриду свинцю отримували випаровуванням у вакуумі порошку із наперед синтезованої сполуки. В якості підкладок використовувалися скляні пластинки, попередньо хімічно очищені. Температура осадження витримувалася біля кімнатної. Товщина плівок сягала 500-1000 Å. Частина плівок після отримання виймалася із вакуумної камери і піддавалася відпалу

на повітрі. У вакуумі проводився відпал як експонованих на повітрі плівок, так і свіжовирощених.

Хімічний і фазовий склади плівок контролювалися методами електронної Оже-спектроскопії і рентгенівської дифрактометрії. Електричні властивості плівок вимірювали компенсаційним методом.

II. Хімічний і фазовий склади плівок

Взаємодія плівок РbТе із атмосферним киснем призводить до істотного перерозподілу як елементного складу матеріалу, так і цілого комплексу його фізико-хімічних властивостей (рис. 1 – рис. 5).

Аналіз складу методом Оже-електронної



Рис. 1. Оже-спектри плівок РbТе: а - вихідні, б - протравленні на протязі 2 хв.

спектроскопії великої кількості плівок по товщині дозволив встановити деякі загальні закономірності. Так, зокрема, на поверхні всіх зразків (рис. 1) виявлений тонкий шар товщиною 65-130 Å, склад якого значно відрізняється від складу вихідної матриці і має домішки кисню. В ряді випадків, поверхня плівок PbTe збагачена домішками хлору (рис. 1). При стравлюванні поверхні плівки має місце безперервне зменшення концентрації кисню та збільшення концентрації основних компонентів - Pb і Te (рис. 1, б). Витримка плівок на повітрі, чи тим більше їх відпал, обумовлює зростання концентрації кисню на поверхні плівок (рис. 2, 3). Це підтверджує той факт, що адсорбція кисню переважно проходить

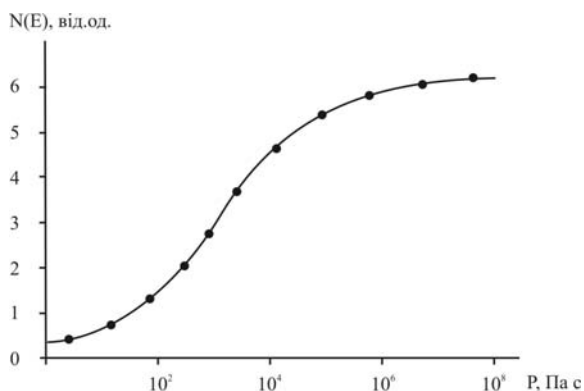


Рис. 2. Залежність інтенсивності піку O_{1s} для плівок телуриду свинцю від експозиції в кисні.

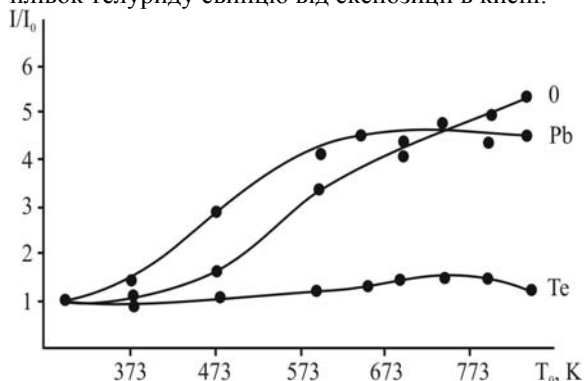


Рис. 3. Залежність відносних значень амплітуд Оже-спектрів Pb, Te і O плівок PbTe від температури ізохронного відпалу в атмосфері кисню.

на поверхні.

Термообробка суттєво не сприяє дифузії кисню у середину плівки. Підвищення температури відпалу призводить до підвищення піку кисню в Оже-спектрах (рис. 3). При цьому, якщо інтенсивність піку свинцю в Оже-спектрах зростає, то телуру майже не змінюється (рис. 3). Це можна пояснити тим, що при відпалі кисень взаємодіє переважно із свинцем, концентрація якого на поверхні зростає через дифузю із глибини плівок. Результат аналізу плівок методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії вказують на те, що спектр Pb_{45} зсувається в область великих енергій, який відповідає утворенню оксиду PbO . Крім того у спектрі Te_{3d} з'являється пік, пов'язаний із TeO_2 . [4]

Таким чином, взаємодію кисню із плівками телуриду свинцю можна розділити на дві стадії. На першій стадії кисень адсорбується на поверхні плівок переважно на зернах. Електрони із зон або з домішкових рівнів захоплюються хімадсорбованим киснем і на поверхні утворюється негативний заряджений шар, а у приповерхневому шарі – область із позитивним зарядом. Друга стадія настає при деякій критичній кількості кисню, яка спричинює розрив хімічних зв'язків Pb-Te і перебудову поверхні, аналогічно до фазового переходу. При цьому хемосорбція кисню різко зростає, що веде до утворення оксидів свинцю і телуру.

III. Електричні властивості плівок

Експонування тонких плівок на повітрі обумовлює збільшення їх опору на 2-3 порядки величини по-відношенню до свіжовирощених (рис. 4,5). Наступний відпал таких плівок у вакуумі призводить до складної залежності провідності від температури (рис. 4, крива 1а). Зокрема після початкового різкого зростання питомої електропровідності, в інтервалі температур (300-320) К має місце її повільніше зростання при (320-420) К із наступним різким зменшенням при (420-450) К. Крива охолодження експонованої на повітрі плівки PbTe відповідає напівпровідниковому характеру зміни – електропровідність зменшується із пониженням температури (рис. 4, крива 1б). При цьому початкові значення опорів тонких плівок до початку нагрівання і після охолодження суттєво відрізняються. Повторне “нагрівання-охолодження” призводить до зменшення абсолютної зміни величини опору (рис. 5, крива 1)

На температурних залежностях питомої електропровідності свіжовирощених неекспонованих на повітрі плівок при нагріванні спостерігається деяке початкове зростання провідності при

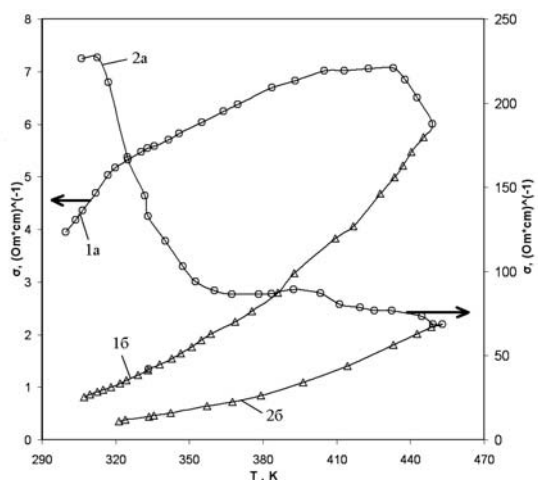


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок p-PbTe від температури відпалу у вакуумі: 1а і 2а – нагрівання; 1б і 2б – охолодження.

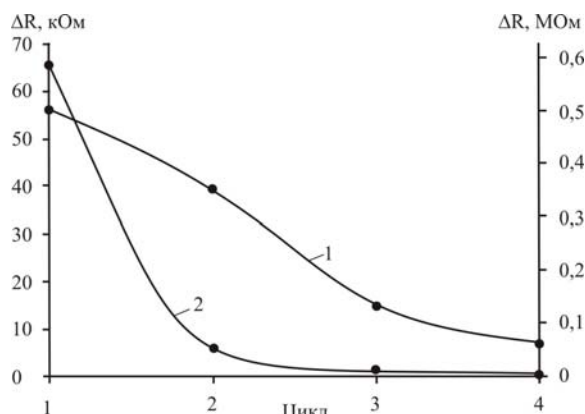


Рис. 5. Залежність величини відносної зміни опору експонованих на повітрі (крива 1) і свіжовирощених (крива 2) плівок р-PbTe від порядку циклів «нагрівання-охолодження» при 330 К.

наступному її різкому спаданні (рис. 4, крива 2а). Крива охолодження має чисто напівпровідниковий характер (рис. 4, крива 2б).

Різний характер зміни питомої електропровідності (σ) свіжовирощених і експонованих на повітрі плівок при їх нагріванні у вакуумі (рис. 4) можна пояснити процесами десорбції кисню і більш летючої компоненти – телуру. Так, зокрема, зменшення σ свіжо вирощених плівок при нагріванні (рис. 4, крива 2а) слід віднести за рахунок десорбції телуру із поверхні плівок, що обумовлює утворення вакансій в аніонній підгратці і зменшення концентрації дірок у р-PbTe. При цьому зменшення концентрації дірок за рахунок десорбції телуру значно перевищує їх зростання за рахунок власної провідності. Це і є причиною значного спаду питомої електропровідності. Для плівок витриманих на повітрі через утворення на приповерхневих шарах оксидних фаз, десорбція телуру і кисню, які є акцепторами, дещо затруднена і тому ріст електропровідності із підвищенням температури переважає (рис. 4, крива 1а). Зменшення питомої електропровідності в області високих температур (420-450) К експонованих на повітрі плівок (рис. 4,

крива 1а) обумовлений десорбцією кисню і телуру із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних затрат.

Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирощених плівок при процесах «нагрівання-охолодження» значно менша ніж експонованих на повітрі (рис. 5).

Енергія активації, визначена із кривих охолодження для експонованих на повітрі плівок залежить від їх товщини і змінюється в межах 0,3-0,4 еВ. Це пов'язано із різним характером процесів взаємодії кисню із матеріалом плівок. Для свіжовирощених плівок енергія активації складає $\sim 0,34$ еВ, що співпадає із шириною забороненої зони [5].

Висновки

1. Приведено результати дослідження хімічного і фазового складу, а також електричних властивостей витриманих на повітрі полікристалічних плівок р-PbTe.
2. Показано, що поверхня експонованих на повітрі плівок насичена акцепторною домішкою — киснем, який, крім того, утворює оксиди PbO і TeO.
3. Вакуумний відпал витриманих на повітрі плівок р-PbTe обумовлює складний характер зміни питомої електропровідності із температурою, що пов'язано із процесами десорбції кисню і телуру та проявом власної провідності.
4. Встановлено, що зміни електричних властивостей свіжовирощених плівок PbTe при відпалі у вакуумі обумовлені десорбцією телуру з їх поверхні та проявом власної провідності.

Робота частково фінансується МОН України (Державний реєстраційний номер 0106U00220) та ДФФД МОН України (проект № 14.1/028).

Автори висловлюють вдячність професору Фреїку Д.М. за інтерес до роботи і цінні зауваження.

- [1] Л.С. Полатник, В.И. Сорокин. *Основы пленочного полупроводникового материаловедения*. М., 296 с. (1973).
- [2] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // *J.Luminescence*, 7, pp. 524-541 (1973).
- [3] Н.Н. Берченко, К.Н. Гейман, Д.В. Матвиенко. Методы получения р-n-переходов и барьеров. в халькогенидах свинца и растворов на их основе // *Зарубежная электронная техника*, 14, сс. 30-70 (1977).
- [4] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа. Львів. 152 с. (1988).
- [5] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{IV}$* . Наука, М., 196 с. (1975).
- [6] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла* 7(3). сс. 405-417 (2006).
- [7] V. Damodara Das, K. Seetharama Bhat. Electrical conductivity of air exposed and unexposed lead telluride thin films – temperature and size effects // *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 22(1), pp. 162-168 (1989).

Y.V. Klanichka¹, M.O. Galuschak², Ya.S. Yavorskiy¹

Degradation of PbTe Films Under Burning on Air and Vacuum

¹*Department of physics and chemistry of solid states of Precarpathian national university named after V. Stefanyk, Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

²*Departments of physics of the newest technologies of the Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas, Carpats'ka str., 15, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.*

Chemical and phase compositions, crystalline structure, electric properties of lead teluridude films, annealed on air and vacuum has been investigated. It have been studied, that difficult character of properties changing of PbTe films is related to the processes of exposing on atmospheric oxygen on air and desorption of telurude and oxygen in a vacuum.

Key words: thin films, lead teluride, degradation, oxygen.