

Я.П. Салій, Н.Я. Стефанів

Розподіл власних дефектів у монокристалічних епітаксійних плівках PbTe

*Прикарпатський національний університет імені В. Стефаніка,
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: stefaniv12@meta.ua*

Показано, що розмірні ефекти в монокристалічних плівках PbTe n-типу, вирощених на слюдяних підкладках методом гарячої стінки, пов'язані з розподілами як донорних станів, так і центрів розсіювання вільних носіїв заряду. Виконана апроксимація експериментальних ефективних залежностей провідності $\sigma(d)$ і добутку коефіцієнта Холла і квадрату провідності $R(d)\sigma^2(d)$ від товщини теоретичними залежностями, які є інтегралами від комбінацій локальних концентрацій $n(x)$ і рухливостей $\mu(x)$, що визначаються розподілами донорів і центрів розсіювання, представлених сумами гаусових кривих і горизонтальної прямої. Одержано просторові параметри розподілів дефектів росту на межі підкладки плівка і дислокацій у наступному шарі.

Виходячи з шаруватої неоднорідності тонких напівпровідникових плівок PbTe, вирощених методом гарячої стінки, виявлено три шари збагачені вільними електронами до різних значень концентрації і два шари центрів розсіювання, пов'язаних з різними типами кристалічних дефектів: міжфазними границями, дислокаціями, точковими дефектами тощо.

Ключові слова: тонкі плівки, розмірні ефекти, халькогеніди свинцю, неоднорідність.

Стаття постуила до редакції 22.09.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Неоднорідні плівкові структури на основі халькогенідів свинцю інтенсивно вивчаються у зв'язку з можливістю їх застосування для практичних цілей інфрачервоної техніки [1-4] та оптоелектроніки [5-10], вони є базовими термоелектричними матеріалами [11-14], використовуються у джерелах електрики на космічних апаратах і в наручних годинниках, застосовуються в портативних холодильних агрегатах у побуті, в електронному, медичинському і науковому обладнанні, і навіть для кондиціонування сидінь в автомобілях вищого класу [11]. В роботах [2-4] встановлена залежність від товщини властивостей тонких плівок халькогенідів свинцю, вирощених епітаксійними методами, викликана пошаровою неоднорідністю розподілу дефектів пов'язаних з межею підкладка-плівка. Однак в цих роботах аналіз експериментальних концентрації і рухливості вільних носіїв заряду виконувався для інтегральних ефективних характеристик. Такий підхід дає інформацію про параметри плівки в цілому, але не дозволяє виділити вплив підкладки на електричні характеристики. Очевидно, що чим тонша плівка, тим більша роль підкладки при визначенні концентрації і рухливості носіїв струму. Однак природнім є аналіз саме тих інтегральних електрофізичних величин і їх комбінацій, які при вимірюванні, наприклад, провідності і сталої Холла, є дійсно пошаровими інтегралами відповідних локальних характеристик і

їх комбінацій. Крім того, в цих роботах основна увага приділяється процесам розсіювання вільних носіїв заряду, однак, не зауважується, що їх концентрація може змінюватися на порядок в плівках різної товщини. Аналіз розмірних ефектів в напівпровідникових плівках має враховувати розподіли донорних і акцепторних центрів і центрів розсіювання. Досі не встановлено ідентичності чи відмінності центрів розсіювання і центрів, що визначають концентрацію вільних носіїв у халькогенідах свинцю в області домішкової провідності..

Отже, при порівняльному вивченні властивостей плівок і об'ємних зразків та з'ясування причин їх розходження необхідно враховувати те, що значну роль може грати зміна властивостей з глибиною. Концентрація структурних дефектів, зумовлена неузгодженістю кристалічної структури конденсату і підкладки, може зменшуватися в міру віддалення від підкладки. Градієнт властивостей має місце і біля протилежної (вільної) поверхні плівки. Тут можливий помітний вплив власних дефектів, зумовлених ревіпаруванням конденсату, сегрегацією одного з компонентів, адсорбцією і дифузиею кисню з атмосфери тощо. Ці чинники впливають і на властивості приповерхневих шарів об'ємних зразків, проте в цьому випадку відносна товщина цих шарів на порядки менша, ніж для плівок, а тому менша і ступінь їхнього впливу.

Зрозуміло, що у шарувато-неоднорідному зразку, величини густини струму і потоку тепла змінюються з координатою x по товщині плівки. Інтегруючи ліві і праві частини кінетичних рівнянь по x для ефективних коефіцієнтів можна записати вирази через усереднені по товщині у такий спосіб [15]:

$$\bar{S}(d) = \frac{\int_0^d S(x) dx}{d} \quad (1)$$

$$\bar{R}(d) \bar{S}^2(d) = \frac{\int_0^d R(x) S^2(x) dx}{d} \quad (2)$$

Ми представлятимемо ці значення через розподіли концентрацій вільних носіїв заряду $n(x)$, пов'язаних з донорними центрами, і розподілами рухливостей $m(x)$, пов'язаних з центрами розсіювання:

$$\bar{S}(d) = \frac{\int_0^d en(x)m(x) dx}{d} \quad (3)$$

$$\bar{R}(d) \bar{S}^2(d) = \frac{\int_0^d en(x)m^2(x) dx}{d} \quad (4)$$

З метою вивчення розподілу електричноактивних дефектів і центрів розсіювання вільних носіїв заряду в плівках n -PbTe, а також їх розділення, удосконалено метод, використаний в [16-18] для одержання розподілу радіаційних дефектів в плівках халькогенідів свинцю і власних дефектів в металічних плівках. Одержано просторові параметри розподілу і амплітудні значення концентрацій донорних дефектів в товстій плівці, а також аналогічні значення характеристики для центрів розсіювання. Плівки вважаємо товстими, якщо їхня товщина більша за величину вільного пробігу носіїв струму і дебаєвську довжину екранування.

Плівки стехіометричного складу вирощувались у вакуумній камері методом гарячої стінки на слюдяних підкладках [4]. Температури випарника і підкладки контролювались термопарами і підтримувались сталими у процесі наповнення матеріалу з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. Товщина плівок варіювалась у діапазоні 0,05–10 мкм і вимірювалась за допомогою мікроінтерферометра із точністю 0,02 мкм. Згідно рентгенографічних і електронно-мікроскопічних досліджень плівки мали блочну монокристалічну структуру з розміром блоків 5–10 мкм, з кутковою розорієнтацією менше 1° у площині (111), паралельно поверхні підкладки. При цьому розмір блоків практично не залежав від товщини плівок. Вирощені плівки мали провідність n -типу з мінімальною концентрацією носіїв $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Виміри проводились при температурах від азотної до кімнатної при магнітному полі 1,6 Т. Залежність питомої провідності і сталої Холла від тощини плівки представлена на рис. 1.

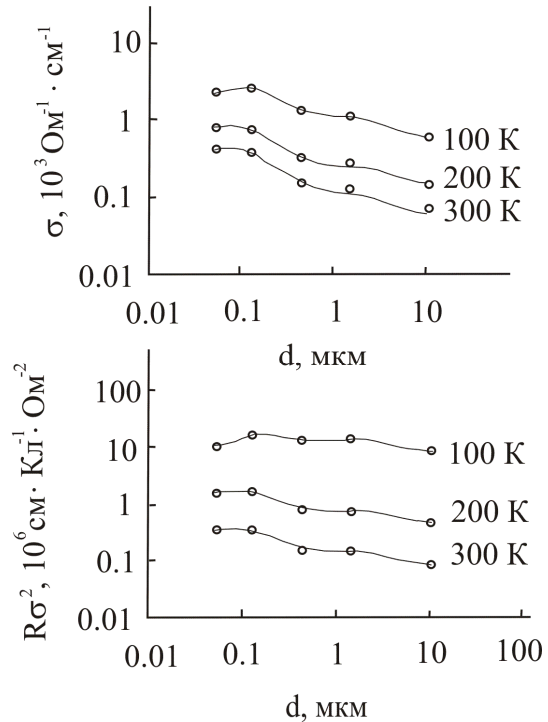


Рис. 1. Залежності провідності σ і добутку коефіцієнта Холла на квадрат провідності $R\sigma^2$ ($T = 100, 200$ і 300 К) монокристалічних плівок РЬТе n -типу провідності від товщини.

Розглянувши моделі для апроксимації експериментальних даних, які є розв'язками кількох дифузійних рівнянь з центрами, що визначають концентрацію вільних носіїв заряду нескінченної та скінченної потужності локалізованими в точці, за критерієм Фішера було відібрано оптимальну. Згідно цієї моделі локальні концентрації донорних дефектних станів представлено сумою двох нормальних розподілів на фоні рівномірного:

$$N_d(x) = N_1 \exp\left(\frac{-(x-d_1)^2}{2b_1^2}\right) + N_2 \exp\left(\frac{-(x-d_2)^2}{2b_2^2}\right) + N_3, \quad (5)$$

а локальні концентрації центрів розсіювання — одним нормальним розподілом дефектів першого сорту на однорідному фоні дефектів другого сорту:

$$N_s(x) = N_4 \exp\left(\frac{-(x-d_3)^2}{2b_3^2}\right) + N_5 \quad (6)$$

Справедливість такого припущення підтверджена результатами.

При зазначених температурах вимірювання дефектні стани повністю іонізовані, тому концентрація вільних носіїв заряду дорівнює їх концентрації $n(x) = N_d(x)$. Рухливість вільних носіїв заряду обернено пропорційна до концентрації центрів розсіювання $m_i(x) = \frac{k_i}{N_i(x)}$, де k_i - коефіцієнти пропорційності, або

$$m^{-1}(x) = m_1^{-1} \exp\left(\frac{-(x-d_3)^2}{2b_3^2}\right) + m_2^{-1}. \quad (7)$$

Параметри апроксимації представлено в табл. 1.,

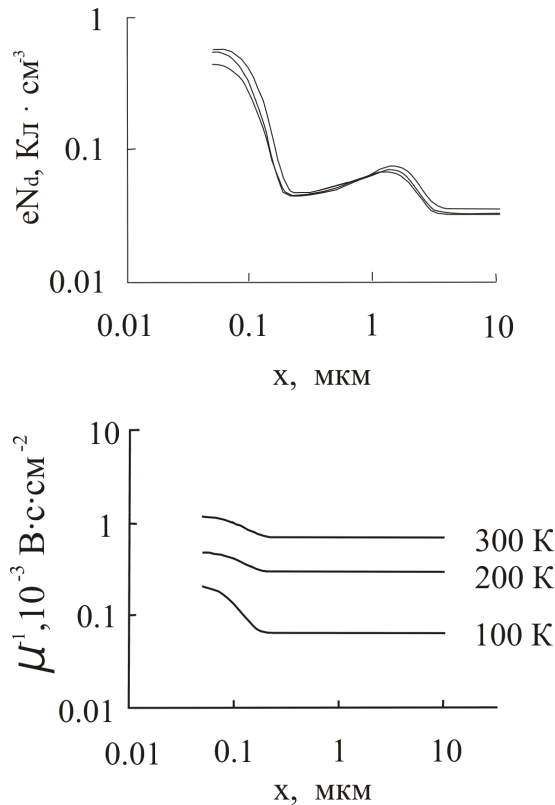


Рис. 2. Розподіли концентрації зарядів донорних центрів eN_d і оберненої рухливості μ^{-1} ($T = 100, 200$ і 300 К) в монокристалічній плівці n -PbTe від нормальної координати до поверхні плівки ($x = 0$ відповідає межі розділу підкладка/плівка).

з якої видно, що просторові характеристики розподілів d і b слабо залежать від температури, що проілюстровано на рис. 2. Також просторові характеристики розподілу приграничних центрів, що визначають концентрацію вільних носіїв заряду і центрів розсіювання близькі за величинами. Максимуми розподілу центрів розсіювання знаходяться на глибині $d_3 = 0,033$ мкм, що у 1,5 рази ближче до підкладки ніж максимуми розподілу джерел $d_1 = 0,050$ мкм. Ці величини близькі за величиною до вільного пробігу носіїв струму $l = 0,04$ мкм і дебаєвської довжини екранування $L_D =$

$0,025$ мкм [3]. Краї обох розподілів $d + b$, в яких знаходиться основна частина дефектів, розташовуються на $0,1$ мкм від підкладки, відмінність між ними становить $0,01$ мкм. Розподіл дефектів другого типу поширюється від $0,6$ до $2,1$ мкм., їх амплітудна концентрація в 15 раз менша ніж дефектів першого типу.

Концентрація донорних станів поблизу підкладки на порядок перевищує концентрацію у проміжному шарі і у ~ 20 раз — рівномірно розподілених по товщині плівки точкових дефектів.

Амплітудне значення розподілу приповерхневих центрів розсіювання з температурою змінюються по іншому, ніж фонових, що вказує на їх різну природу: $m_1^{-1} \sim T^{1/2}$, а $m_2^{-1} \sim T^{3/2}$. Згідно даних представлених в [1] перший механізм це розсіювання на поверхні плівки або дислокаціях, а другий це фоновне розсіювання.

Таблиця 1

Параметри модельних залежностей, що апроксимують експериментальні дані

T, К	100	200	300
eN_1 , Кл/см ³	0,53	0,41	0,52
d_1 , мкм	0,056	0,048	0,047
b_1 , мкм	0,050	0,048	0,047
eN_2 , Кл/см ³	0,035	0,038	0,037
d_2 , мкм	1,27	1,48	1,40
b_2 , мкм	0,77	0,74	0,71
eN_3 , Кл/см ³	0,033	0,036	0,034
μ_1^{-1} , 10^{-3} В·с·см ²	0,15	0,20	0,49
d_3 , мкм	0,033	0,033	0,031
b_3 , мкм	0,052	0,062	0,068
μ_2^{-1} , 10^{-3} В·с·см ²	0,068	0,30	0,70

Створення неоднорідного розподілу різносортих дефектів є одним із способів підвищення термоелектричної добротності матеріалів і може сприяти утворенню надгранток, властивості яких використовуються для проектування нових функціональних елементів напівпровідникових приладів мікро- та оптоелектроніки.

Салій Я.П. – канд. фіз.-мат. наук, доцент;
Стефанів Н.Я. – аспірант.

- [1] D.M. Zajachuk, V.A. Shenderovs'kij. Ukraïns'kij fizichnij zhurnal 36(11), 1692 (1991).
- [2] Ju.A. Bratashevskij, V.D. Okunev, N.N. Pafomov, Z.A. Samojlenoko. Fizika tverdogo tela 27(3), 723 (1985).
- [3] O.A. Aleksandrova, R.C. Bondakov, I.V. Saunin, Ju.M. Tairov. Fizika i tehnika poluprovodnikov 32(9), 1064 (1998).
- [4] N.S. Lidorenko, L.A. Gudkov, Z.M. Dashevskij, V.A. Kotel'nikov. Neorganicheskie materialy 250(1), 82 (1980).
- [5] Lead Chalcogenides: Physics and Application, ed. by D. Khokhlov (TaylorFrancis, N.Y., 2003).
- [6] F. Felder, M. Arnold, M. Rahim, C. Ebnetter, and H. Zogg. Appl. Phys. Lett. 91, 101102 (2007).
- [7] M. Rahim, M. Arnold, F. Felder, K. Behfar, and H. Zogg. Appl. Phys. Lett. 91, 151102 (2007).
- [8] D. Khokhlov. Int. J. Mod. Phys. B 18, 2223 (2004).
- [9] B.A. Volkov, L.I. Rjabova, D.R. Hohlov. UFN 172, 875 (2002).
- [10] V.G. Butkevich, V.D. Bochkov, E.R. Globus. Prikl. fizika 6, 66 (2001).
- [11] A.V. Dmitriev, I.P. Zvjagin. UFN 180, 821 (2010).
- [12] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B. E. La Forge. Science 297, 2229 (2002).

- [13] J.P. Heremans et al. Science 321, 554 (2008).
- [14] K. Kishimoto, T. Koyanagi. J. Appl. Phys. 92, 2544 (2002).
- [15] R.L.Petritz. Physical Review 116(6), 1254 (1958).
- [16] K.L. Chopra. Jelektricheskie javlenija v tonkih plenkah (Mir, Moskva, 1972).
- [17] D.M. Freik, Ja.P. Salij, A.D. Freik, R.I. Sobkovich. Pis'ma v zhurnal tehnichekoj fiziki 15(23), 49 (1989).
- [18] D.M. Freik, Ja.P. Salij, O.M. Voznjak, L.I. Mezhiловskaja. Ukrainskij fiziceskij zhurnal 36(3), 419 (1991).

Ya.P. Saliy, N.Ya. Stefaniv

Distribution of Own Defects in Monocrystal Epitaxial Films PbTe

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenka str., Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: stefaniv12@meta.ua*

Was shown, that dimensional effects in the monocrystal PbTe *n*-type films which has been grown on mica substrates by the method of a hot wall, connected with distributions of dopands and centres of dispersion of free charge carriers. Approximation of experimental effective dependences of conductivity $\sigma(d)$ and product of Hall coefficient and square of conductivity $R(d)\sigma^2(d)$ from a thickness by theoretical dependences was executed. Spatial parameters of distributions of defects of growth on a boundary substrate-film and dislocations in a following layer were received.

Proceeding from layered heterogeneity of the thin semiconductor PbTe films which has been grown by the method of a hot wall, were found three layers enriched free electrons to different values of concentration and two layers of the centres of dispersion connected with different types of crystal defects: interphase boundaries, dislocations, dot defects and other