

## Періодичність розподілу власних дефектів у епітаксійних плівках РbТе

Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин\*, І.М. Фреїк

Прикарпатський національний університет, вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 14.02.2013, опубліковано online 17.10.2013)

Встановлено, що розмірні ефекти в плівках РbТе *p*-типу, вирощених на поліамідній стрічці методом відкритого випаровування у вакуумі, пов'язані з періодичним розподілом донорів. Виконана апроксимація експериментальних ефективних залежностей провідності  $\sigma_d$  та добутку коефіцієнта Холла і квадрату провідності  $R_d \sigma_d^2$  від товщини теоретичними залежностями, які є інтегралами від добутку локальної концентрації  $n(x)$ , представлені синусоїдою, що визначається розподілом донорів по глибині, і незалежної від координати рухливості  $\mu$  у відповідній степені. Одержано просторові параметри розподілу точкових дефектів.

Виходячи з шаруватої неоднорідності напівпровідникових плівок РbТе, висловлено гіпотезу про дифузійну нестабільність точкових дефектів ініційовану міжфазною границею підкладки плівка.

**Ключові слова:** Тонкі плівки, Розмірні ефекти, Халькогеніди свинцю, Періодичність, Затухаючі відхилення характеристик, Методологічне усереднення, Дифузійна нестабільність.

PACS numbers: 75.50.Lw, 73.63.Hs, 73.61.Ey

### 1. ВСТУП

Плівкові структури на основі халькогенідів свинцю вивчаються з метою їх застосування у інфрачервоній техніці, оптоелектроніці та термоелектриці [1-3]. Товщина залежність характеристик тонких плівок халькогенідів свинцю, вирощених епітаксійними методами, обговорювалася неодноразово. Так в роботах [4-6] встановлено, що шарувата неоднорідність розподілу дефектів в плівках РbТе пов'язана з межею підкладки-плівка. Очевидно, що чим тонша плівка тим суттєвішим є вплив підкладки на концентрацію і рухливість носіїв струму у плівці.

Природним виявився аналіз саме тих інтегральних електрофізичних величин і їх комбінацій, які при вимірюванні, наприклад, провідності і сталої Холла є дійсно пошаровими інтегралами відповідних локальних характеристик або їх комбінацій. В роботі [4] основна увага приділялася процесам розсіювання вільних носіїв заряду, однак, не зауважувалося, що концентрація носіїв в плівках різної товщини різнилася на порядок. Аналіз розмірних ефектів в напівпровідникових плівках в [6] вже враховував розподіли донорних і акцепторних центрів та центрів розсіювання. Однак досі не встановлено ідентичності чи відмінності центрів розсіювання і центрів, що визначають концентрацію вільних носіїв, у халькогенідах свинцю при високих температурах за домішкової провідності.

Концентрація структурних дефектів, зумовлених неузгодженістю кристалічної структури конденсату і підкладки, може суттєво впливати на концентрацію точкових дефектів віддалених від підкладки в силу їх дифузійної нестабільності [7]. Джерелом дефектів може служити і вільна поверхня плівки, однак помітного впливу при кімнатній температурі дефектів, зумовлених випаровуванням і сегрегацією компонент конденсату, адсорбцією і дифузиею атмосферного кисню тощо, можна очікувати тривалий час після вирощування.

### 2. АДИТИВНІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Якщо густина струму змінюється з координатою  $x$  вздовж осі перпендикулярної до поверхні плівки як у шарувато-неоднорідному зразку, то певні ефективні коефіцієнти і їх комбінації можна виразити через усереднені по товщині локальні аналоги у такий спосіб [5]:

$$\sigma_d = d^{-1} \int_0^d \sigma(x) dx, \quad (1)$$

$$R_d \sigma_d^2 = d^{-1} \int_0^d R(x) \sigma^2(x) dx, \quad (2)$$

де  $\sigma_d$  – ефективна провідність, а  $R_d$  – ефективний коефіцієнт Холла. Виражаючи локальну провідність  $\sigma(x)$  і коефіцієнт Холла  $R(x)$ , через концентрацію вільних носіїв заряду  $p(x)$ , пов'язану з концентрацією акцепторів і донорів, і рухливість  $\mu(x)$ , пов'язану з розподілом центрів розсіювання, з (1, 2) одержимо [6]

$$\sigma_d = d^{-1} \int_0^d p(x) \mu(x) dx, \quad (3)$$

$$R_d \sigma_d^2 = d^{-1} \int_0^d p(x) \mu^2(x) dx, \quad (4)$$

Зауважимо, що середнє значення сталої величини рівне цій величині, а, наприклад, осцилюючої затухає до нуля. При усередненні вклад осцилюючої складової характеристики шару, товщина якого кратна періоду осциляції, дорівнює нульові.

### 3. ВИМІРЮВАННЯ І ПРЕДСТАВЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки стехіометричного складу вирощувались у вакуумній камері методом відкритого випаровування на поліамідні стрічки. Товщина плівок РbТе *p*-типу варіювалась у діапазоні 0,16-0,8 мкм і вимірювалась за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 із точністю 0,02 мкм. Виміри для одного зразка проводились на повітрі при кімнатній температурі для трьох інтервалів часу після вирощування  $10^3$ ,  $10^4$  і  $10^5$  с у магнітному полі 2 Т.

\* i.yurchyshyn@ukr.net

Питома провідність і стала Холла помножена на квадрат провідності для плівок різної товщини та трьох інтервалів часу наведені на рис. 1. Закономірності впливу моменту вимірювання на експериментальні величини не виявлено, тому на рис. 1 точки, що відповідають різному часу вимірювання, подано однаковими символами, а їх розкид для однієї товщини вважатимемо похибкою експерименту.

Спостерігаємо, що обидва набори експериментальних даних поведуться як затухаючі коливання з виходом на насичення для великих товщин. Можна виявити до півтора коливання.

#### 4. ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ І АПРОКСИМАЦІЙНА ФУНКЦІЯ

При високих температурах концентрація електрично-активних дефектів визначає концентрацію вільних носіїв заряду. Для аналізу експериментальних даних взяли функцію, яка є розв'язком дифузійних рівнянь для власних дефектів з врахуванням їх термічної генерації і рекомбінації [7]. Тому локальні концентрації центрів розсіювання, що визначають рухливість носіїв, і акцепторних дефектів вважаємо незалежними від координати – тривіальний розв'язок, а локальні концентрації донорів описуємо синусоїдою – нетривіальний розв'язок:

$$ep(x)\mu = e\mu(N_a - N_d \sin(2\pi x / \lambda - \varphi)), \quad (5)$$

$$ep(x)\mu^2 = e\mu^2(N_a - N_d \sin(2\pi x / \lambda - \varphi)), \quad (6)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі розподілу дефектів, а  $\varphi$  – початкова фаза.

Справедливість моделі періодичного розподілу точкових дефектів за товщиною буде підтверджена подальшими результатами.

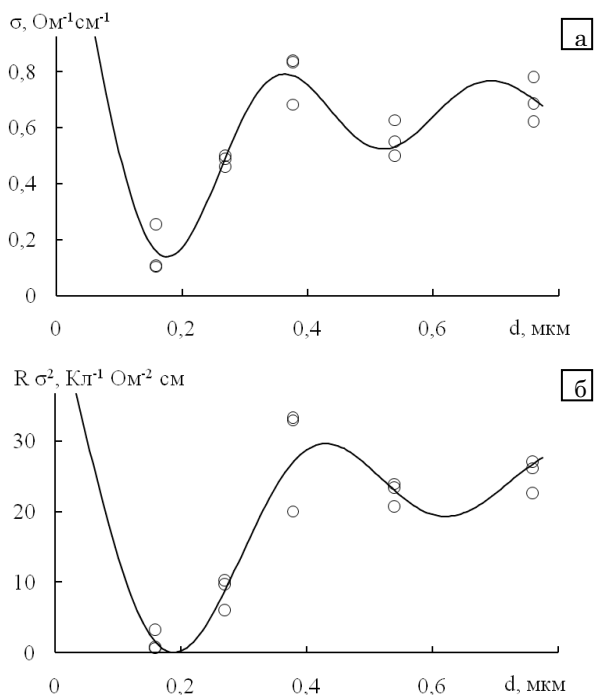


Рис. 1 – Залежності провідності  $\sigma$  (а) і добутку коефіцієнта Холла на квадрат провідності  $R\sigma^2$  (б) плівок РbТе  $p$ -типу провідності від товщини, точки – експеримент, лінії – апроксимація

При зазначених температурах вимірювання дефектні стани повністю іонізовані, тому концентрація вільних носіїв заряду дорівнює різниці їх концентрацій  $p(x) = N_a(x) - N_d(x)$ . Рухливість вільних носіїв заряду обернено пропорційна до концентрації центрів розсіювання, однак для високих температур визначається розсіюванням на фононах, розподіл яких не залежить від координати. Скориставшись формулами (3, 4) для інтегральних залежностей і (5, 6) для функцій одержимо вирази, які будуть використані при апроксимації експериментальних даних:

$$\sigma_d = e\mu N_a (1 - N_d / N_a \lambda / 2\pi d \sin(\pi d / \lambda - \varphi) \sin(\pi d / \lambda)), \quad (7)$$

$$R_d \sigma_d^2 = e\mu^2 N_a (1 - N_d / N_a \lambda / 2\pi d \sin(\pi d / \lambda - \varphi) \sin(\pi d / \lambda)), \quad (8)$$

#### 5. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ АПРОКСИМАЦІЇ

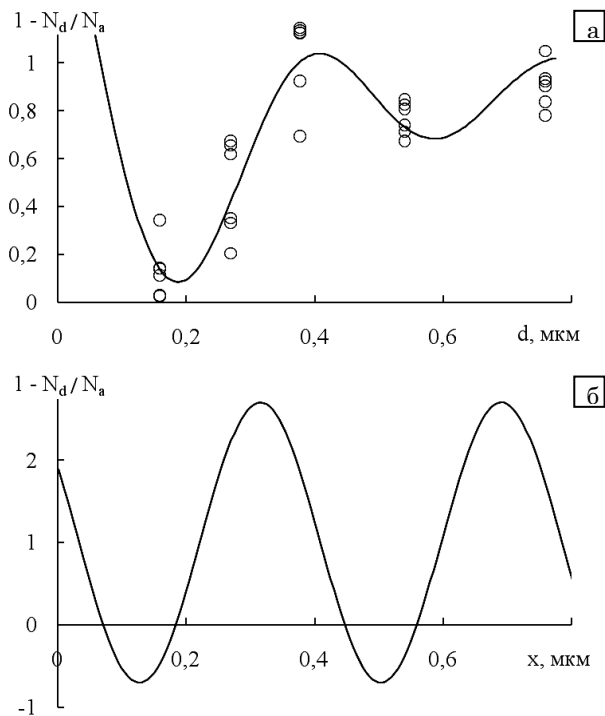
Чотири параметри апроксимаційних функцій (7, 8), одержаних методом найменших квадратів для двох наборів залежностей по 15 точок представлено в табл. 1 у першому та другому рядах. З табл. 1 видно, що просторові характеристики розподілів  $\lambda$  і  $\varphi$  у межах точності слабо залежать від набору. Відношення амплітудного значення концентрації донорів до концентрації акцепторів  $N_d / N_a$  від набору даних не залежить. Довжина хвилі розподілу донорів  $\lambda$  на порядок перевищує величину вільного пробігу носіїв струму  $l = 0,04$  мкм і дебаєвську довжину екранування  $L_D = 0,025$  мкм [3], тому не може ними визначатися. Плівки вважаємо товстими, бо їхня товщина більша за величину вільного пробігу носіїв струму і дебаєвську довжину екранування.

Таблиця 1 – Параметри залежностей, що апроксимують експериментальні дані

	$e\mu N_a$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$e\mu^2 N_a$ , Кл <sup>-1</sup> Ом <sup>-2</sup> см	$N_d / N_a$	$\lambda$ , мкм	$\varphi$ , рад
$\sigma_d - (7)$	0,74	–	1,71	0,33	0,75
$R_d \sigma_d^2 - (8)$	–	29	1,70	0,40	0,42
$1 - N_d / N_a$	–	–	1,70	0,37	0,56

Подамо товщинні залежності для коефіцієнта компенсації  $(N_a - N_d) / N_a$ , величини якого одержимо розділивши експериментальні величини, подані на рис. 1, на відповідні розмірні коефіцієнти, взяті з другої і третьої колонок табл. 1. Спільна для двох наборів залежність наведена на рис. 2. Параметр  $N_d / N_a = 1,7$  був зафіксований, а два інші параметри одержано з апроксимації для 30 точок і наведено в четвертому ряду табл. 1, з якого видно, що просторові характеристики цього розподілу  $\lambda = 0,37 \pm 0,03$  мкм і  $\varphi = 0,56 \pm 0,15$  із наведеною точністю лежать у межах значень визначених окремо для двох наборів.

На рис. 2 крім інтегрального розподілу коефіцієнта компенсації від товщини плівки  $d$  наведено і локальний від координати  $x$  вздовж осі перпендикулярної до поверхні плівки. З локального розподілу видно, що мінімуми синусоїд зміщені в область менших просторових величин у порівнянні з мінімумами затухаючих коливань інтегрального розподілу. Мінімуми відповідають областям переважання донорів, а максимуми – акцепторів.



**Рис. 2** – Розподіли коефіцієнта компенсації  $(N_a - N_d) / N_a$  інтегрального від товщини плівки  $d$  і локального від координати  $x$  вздовж осі перпендикулярної до поверхні плівки  $p$  – PbTe ( $x = 0$  відповідає межі розділу підкладки – плівка)

Відомо, що сполуки IV-VI займають провідне місце серед ефективних термоелектричних матеріалів середньої області температур і збільшення термоелектричної

добротності є надзвичайно важливим питанням. У ряді статей неодноразово вказувалося на ріст добротності в штучно сформованих надгратках PbTe /  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  [8], PbTe / PbSe [9] у порівнянні з однорідними матеріалами. Однак виявилось що періодичні структури також мимовільно утворюються при вирощуванні тонких плівок термічним осадженням PbS, PbSe і PbTe [10-12], при цьому коефіцієнт Зеебека і електропровідність відрізняється у мінімумах і максимумах товщинних залежностей у  $\sim 2$  рази. Таку періодичність з періодом  $\lambda \approx 0,03$  мкм пов'язують з розмірним квантуванням, хоча подібне пояснення періодичності  $\lambda \approx 0,2$  мкм як показано в [13] викликає сумнів.

**ВИСНОВКИ**

Затухаючі товщинні осциляції електрофізичних характеристик плівок пов'язані з періодичним розподілом дефектів.

Концентрація донорних дефектів в плівках телуриду свинцю розподілена періодично у напрямку перпендикулярному до їх поверхні. Одержано просторові параметри і амплітудні значення періодичного розподілу концентрацій дефектів в плівці.

Іонізовані центри розсіювання розподілені майже рівномірно по товщині зразка, певне відхилення спостерігається біля підкладки, де рухливість носіїв заряду трохи падає.

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

**Периодичность распределения собственных дефектов в эпитаксиальных пленках PbTe**

Я.П. Салий, Д.М. Фрейк, И.К. Юрчишин, И.М. Фрейк

*Прикарпатский национальный университет, ул. Шевченко, 57, 76000 Ивано-Франковск, Украина*

Установлено, что размерные эффекты в пленках PbTe  $p$ -типа, выращенных на полиамидной ленте методом открытого испарения в вакууме, связаны с периодическим распределением доноров. Выполнена аппроксимация экспериментальных эффективных зависимостей проводимости  $\sigma_d$  и произведения коэффициента Холла на квадрат проводимости  $R_d \sigma_d^2$  от толщины теоретическими зависимостями, которые являются интегралами от произведения локальной концентрации  $n(x)$ , представленной синусоидой, что определяется распределением доноров по глубине и независимой от координаты подвижности  $\mu$  в соответствующей степени. Получены пространственные параметры распределения точечных дефектов. Исходя из слоистой неоднородности полупроводниковых пленок PbTe, высказано гипотезу о диффузионной нестабильности точечных дефектов инициированной межфазной границей подложка-пленка.

**Ключевые слова:** Тонкие пленки, Размерные эффекты, Халькогениды свинца, Периодичность, Затухающие отклонения характеристик, Методологическое усреднения, Диффузионная нестабильность.

## Periodicity of the Distribution of Intrinsic Defects in Epitaxial PbTe Films

Ya.P. Saliy, D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, I.M. Freik

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The *p*-type PbTe films have been grown on the mica substrates by the method of open evaporation in vacuum. It was established that dimensional effects in the films are connected with periodic distribution of donors. Approximation of the experimental effective dependences of the conductivity  $\sigma_H$  and the product of the Hall coefficient and square of conductivity  $R_H\sigma_H^2$  on the thickness by the theoretical dependences was executed. These dependences are integrals of local concentration  $n(x)$  represented by the sinusoid which is determined by the distribution of donors in depth, and mobility  $\mu$ , which are independent on coordinate. Spatial parameters of the distributions of defects were obtained. Based on the layered inhomogeneity of semiconductor PbTe films, we have suggested the hypothesis of diffusion instability of point defects initiated by the substrate-film interface.

**Keywords:** Thin films, Dimensional effects, Lead chalcogenides, Periodicity, Damped deflection of characteristics, Methodological averaging, Diffuse instability.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин, *УФН* **180** №8, 821 (2010) (A.V. Dmitriev, I.P. Zvyagin, *Phys.-Usp.* **53**, 789 (2010)).
2. Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов, *УФН* **172** №8, 875 (2002) (B.A. Volkov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, et al. *Phys.-Usp.* **45**, 819 (2002)).
3. Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський, *УФЖ* **36** №11, 1692 (1991).
4. О.А. Александрова, Р.Ц. Бондоков, И.В. Саунин, Ю.М. Таиров, *ФТП* **32** №9, 1064 (1998) (O.A. Aleksandrova, R.Ts. Bondokov, I.V. Saunin, Yu.M. Tairov, *Semiconductors* **32**, 953 (1998)).
5. R.L. Petritz, *Phys. Rev.* **110** №6, 1254 (1958).
6. Я.П. Салій, Н.Я. Стефанів, *ФХТТ* **13** №1, 69 (2012).
7. А.С. Васин, М.И. Василевский, *ФТТ* **48** №1, 36 (2006) (A.S. Vasin, M.I. Vasilevsky, *Phys. Solid State* **48**, 37 (2006)).
8. L.D. Hicks, T.S. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **53**, R10493 (1996).
9. G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H. Kang, L. Salamanca-Riba, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4669 (2000).
10. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, *Thin Solid Films* **423**, 115 (2003).
11. E.I. Rogacheva, T.V. Tavrtna, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2690 (2002).
12. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, *Nanotechnology* **14**, 53 (2003).
13. Д.М. Фрейк, І.К. Юрчишин, В.М. Чобанюк, *Sensor Electron. Microsyst. Technol.* **2** №8, 41 (2011).