

УДК 539.2  
PACS number(s): 73.50-h

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА ЗНАК НОСІЇВ ЗАРЯДУ У ПЛІВКАХ PbTe

С. Любченко, О. Рогачова

*Національний технічний університет  
“Харківський Політехнічний Інститут”,  
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна  
e-mail: [Lubchenko@kpi.kharkov.ua](mailto:Lubchenko@kpi.kharkov.ua)*

При кімнатній температурі досліджено залежність коефіцієнта термо-електронно-рушійної сили (термо-е.р.с.) від товщини тонких плівок PbTe ( $d = 10\text{-}450$  нм), які були виготовлені методом термічного випаровування у вакуумі на підкладки зі слюди при температурах 380 та 530 К. Досліджувались плівки з покриттям для захисту від окиснення і без захисного покриття. Отримані товщинні залежності проаналізовано із урахуванням впливу різних чинників, що визначають тип провідності, який простежено у тонких плівках PbTe – зміна стехіометрії тонкої плівки при зміні температури підкладки, процеси окиснення, зміна складу шихти в процесі випаровування.

*Ключові слова:* телурид свинцю, тонкі плівки, стехіометрія, окиснення, температура підкладки, коефіцієнт термо-е.р.с.

Відомо [1], що електронні властивості тонких плівок телуриду свинцю, у тому числі і тип провідності, що спостерігається, значною мірою визначаються технологічними чинниками. Це стимулює проведення комплексних досліджень із вивчення впливу температури підкладки, швидкості конденсації, складу вихідної шихти, наявності або відсутності захисного покриття і т.д. на електрофізичні властивості тонких плівок і тонкоплівкових структур на основі PbTe.

Об'єкт дослідження – тонкі плівки PbTe, що отримані на слюді методом термічного випаровування у вакуумі.

PbTe має вузьку (не більш ніж  $\sim 0,02\%$ ) двосторонню область гомогенності [2] і залежно від характеру відхилення від стехіометричного складу може виявляти електронну (при надлишку Pb) або діркову (при надлишку Te) провідність. Тому концентрацію і тип носіїв заряду в об'ємних кристалах і тонких плівках PbTe можна змінювати не тільки шляхом легування, але і шляхом відхилення від стехіометрії.

При випаровуванні PbTe у газовій фазі присутні головню молекули PbTe, але одночасна наявність у невеликій кількості вільного Te може приводити в певних умовах до одержання плівок із значним відхиленням від стехіометрії. Ступінь відхилення від стехіометрії (і, відповідно, тип провідності) у плівці PbTe є параметром, що залежить від дуже багатьох чинників, і це ускладнює завдання

оптимізації технологічних умов для одержання плівок із тим або іншим типом провідності.

Добре відомо також [3–11], що на електрофізичні властивості кристалів і плівок PbTe значно впливає окиснювання, що має місце під час взаємодії з киснем повітря. Кисень діє як акцептор, зумовлюючи появу носіїв заряду *p*-типу. Важливим параметром, що визначає ступінь окиснювання плівок, є товщина, оскільки із ростом товщини плівок зменшується роль окисненого шару у формуванні електрофізичних властивостей тонкоплівкової структури.

Мета цієї роботи – дослідження впливу температури підкладки і окиснювання на тип провідності і значення коефіцієнта термо-е.р.с. у тонких плівках телуриду свинцю, отриманих методом термічного випаровування у вакуумі на підкладки із слюди.

Плівки PbTe були виготовлені методом термічного випаровування у вакуумі  $10^5$ – $10^6$  Па кристалів *n*-PbTe з концентрацією носіїв заряду  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> і коефіцієнтом термо-е.р.с. – 440 мкВ/К. Подальшу конденсацію проводили на підкладки із слюди, що перебували при температурах  $T_{п1}=(380\pm 5)$  К (1 серія) і  $T_{п2}=(530\pm 5)$  К (2 серія). Частина плівок першої і другої серії для виключення процесів окиснювання покривалися захисним шаром Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> завтовшки ~20 нм. Тип провідності у плівках визначався за знаком коефіцієнта термо-е.р.с. Вимірювання коефіцієнта термо-е.р.с. *S* здійснювалося компенсаційним методом щодо міді. Похибка вимірів *S* не перевищувала 3%.

Дослідження свідчать, що всі плівки PbTe першої серії, що були отримані без захисного покриття, на відміну від кристалів вихідної шихти, мали діркову провідність. Після нанесення захисного покриття з'явилася область товщин, у якій спостерігалася провідність *n*-типу. Зменшення товщини плівки приводило до інверсії типу провідності з *n* на *p* і положення точки інверсії відповідало  $d \sim 170$  нм.

На рис. 1, *a* показано залежність коефіцієнта термо-е.р.с. від товщини плівок 1 серії, покритих і не покритих шаром Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Видно, що для плівок з покриттям в області електронної провідності значення *S* приблизно постійні,  $S = -150$  мкВ/К, що істотно нижче від значень *S* в об'ємному кристалі. В інтервалі товщин, де переважними носіями заряду є дірки, значення *S* також практично не залежать від *d* ( $S \sim 450$  мкВ/К). Отже, поблизу точки інверсії має місце різка зміна властивостей і типу провідності. Для плівок без захисного покриття позитивні значення *S* також практично не залежать від товщини плівок.

На рис. 1, *b* наведена залежність *S*(*d*) для плівок другої серії без захисного покриття. З рисунка видно, що зменшення товщини плівок приводить до інверсії типу провідності з *n* на *p* при  $d \sim 110$  нм. Після покриття плівок шаром Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> область діркової провідності суттєво звузилася і точка інверсії відповідала  $d = 20$  нм (при  $d = 18$  нм,  $S = 365$  мкВ/К,  $d = 22$  нм,  $S = -185$  мкВ/К). При цьому у найбільш товстих плівках PbTe ( $d = 450$  нм)  $S = -170$  мкВ/К, що практично не відрізнялося від значень коефіцієнта термо-е.р.с. у товстих плівках 1 серії з захисним покриттям.

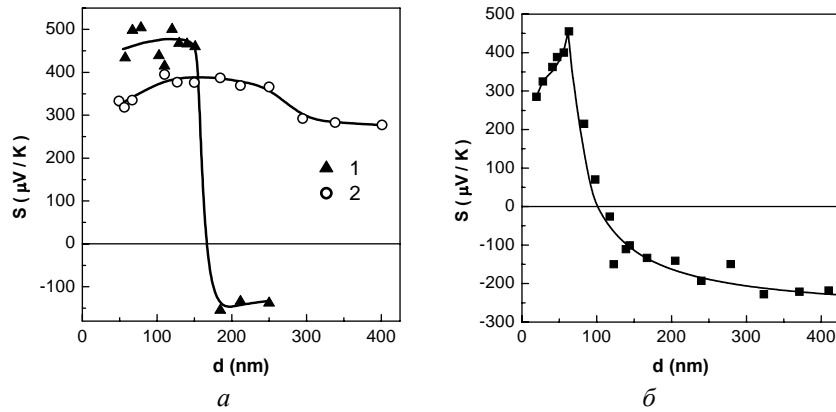


Рис. 1. Залежність від товщини коефіцієнта термо-е.р.с. тонких плівок PbTe, отриманих методом термічного випаровування у вакуумі на підкладки із слюди при температурах 380 К (*a*) та 530 К (*б*); 1 – плівки з покриттям  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 – плівки без покриття  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Отримані результати можна інтерпретувати з урахуванням дії, принаймні, трьох чинників, що впливають на тип провідності в плівках PbTe.

Перший чинник зумовлений залежністю стехіометрії тонкої плівки від температури підкладки. Відомо [1], що у газовій фазі над кристалами телуриду свинцю присутні в основному молекули PbTe, однак у парі переходить PbTe із надлишком телуру. Стехіометрія і, відповідно, тип провідності, що спостерігається в плівках, повинні залежати від співвідношення коефіцієнтів конденсації PbTe і Te. Якщо при зниженні температури підкладки імовірність ревіпаровування атомів Pb збільшується, тобто зменшується коефіцієнт конденсації, у кристалічній ґратці PbTe будуть утворюватися вакансії Pb, що приведе до появи діркової провідності навіть у захищеній від взаємодії з киснем повітря тонкій плівці. Імовірно, така ситуація має місце у випадку, коли температура підкладки становить 380 К. Той факт, що в плівках другої серії з захисним покриттям є область діркової провідності, свідчить про певну дію другого чинника й у цьому випадку. Однак співвідношення коефіцієнтів конденсації для плівок другої серії інше, ніж для плівок першої серії, і це приводить до наявності широкого інтервалу товщин з електронною провідністю в незахищених від окиснювання плівках другої серії.

Другий чинник пов'язаний із процесами окиснювання, що відбуваються на поверхні плівки без захисного покриття при взаємодії з повітряною атмосферою, що приводять до утворення локалізованих акцепторних станів. Якби стехіометрія в плівці не залежала від технологічних чинників, то в плівках із захисним покриттям повинен був би спостерігатися електронний тип провідності, як і у вихідній шихті. Те, що така ситуація не має місця, свідчить, що крім окиснювання діють і інші чинники.

Третій чинник пов'язаний з тим, що в процесі випаровування може змінюватися склад шихти. Справді, оскільки до складу пари над PbTe входить надлишок телуру, із часом при випаровуванні сполуки стехіометричного складу твердий залишок збагачується свинцем і в товстих плівках PbTe збільшується імовірність прояву електронної провідності.

Отже, із сказаного вище робимо висновок, що для плівок першої серії головну роль, очевидно, грає перший чинник, а для плівок другої серії всі три чинники діють одночасно.

Показано, що на тип провідності, що спостерігається у тонких плівках PbTe суттєво впливають як процеси окиснення, так і температура підкладки. Встановлено, що зниження температури підкладки від 530 до 380 К приводить до збільшення вкладу у провідність носіїв заряду  $p$ -типу, і в плівках, що одержані при температурі підкладки 380 К і не мають захисного покриття, при усіх товщинах  $d = 10 - 450$  К простежується  $p$ -тип провідності. Показано, що нанесення захисного шару  $Al_2O_3$  на поверхню плівки приводить до радикальної зміни характеру товщинних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с., що свідчить про наявність процесів окиснення тонких плівок PbTe навіть при кімнатній температурі. Інтерпретація експериментальних результатів дана з урахуванням впливу температури підкладки на стехіометрію плівки, наявності процесів окиснення та зміни складу шихти у процесі випаровування.

1. *Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.* Напівпровідникові матеріали на основі сполуки  $A^{IV}B^{VI}$ . М.: Наука, 1975. 195 с.
2. *Айрапетянц С.В., Виноградова М.Н., Дубровська І.Н.* та ін. Структура валентної зони сильно легованого телуриду свинцю // ФТТ. 1966. Т. 8. № 5. С. 1336–1340.
3. *Бойков Ю.А., Данилов В.А., Кутасов В.А.* Зміна електрофізичних властивостей плівок телуриду свинцю при утворенні області просторового заряду у вільній поверхні // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3473–3476.
4. *Бойков Ю.А., Кутасов В.А.* Температурна залежність рухливості електронів у свіжоосаджених плівках PbTe // ФТТ. 1982. Т. 24. № 1. С. 311–314.
5. *Бойков Ю.А., Кутасов В.А.* Зміна у концентрації та рухливості носіїв заряду в плівках PbTe після завершення процесу конденсації // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2527–2529.
6. *Бойков Ю.А., Кутасов В.А.* Зміна електрофізичних властивостей тонких плівок PbTe під дією кисню // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 3192–3194.
7. *Мойжес Б.Я., Равич Ю.И.* О механізмі розсіюван та ролі між електронних зіткнень в  $n$ -PbTe і деяких інших напівметалах // ФТП. 1967. Т. 1. № 2. С. 188–195.
8. *Палатник Л.С., Папиров И.И.* Єпітаксійні плівки. М.: Наука, 1971. 480 с.
9. *Равич Ю.И., Єфімова Б.А., Смирнов И.А.* Методи дослідження напівпровідників у застосуванні до халькогенідів свинцю PbSe, PbTe, PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
10. *Rogacheva E.I., Krivulkin I.M., Nashchekina O.N., Sipatov A.Y.* et al. Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. № 21. P. 3238–3240.
11. *Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N., Volobuev V.V.* et al. Effect of non-stoichiometry on oxidation processes in  $n$ -type PbTe thin films // Thin Solid Films. 2003. Vol. 423. P. 257–261.

**EFFECT OF THE SUBSTRATE TEMPERATURE ON THE CHARGE CARRIERS SIGN IN PbTe THIN FILMS****S. Lyubchenko, E. Rogacheva**

*National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute",  
Frunze St., 21, 61002 Kharkov, Ukraine  
e-mail: [Lubchenko@kpi.kharkov.ua](mailto:Lubchenko@kpi.kharkov.ua)*

Room-temperature dependences of the thermoelectric power on the thickness ( $d = 10\text{--}450$  nm) of PbTe thin films prepared by the thermal evaporation in vacuum of  $n$ -type crystal PbTe on the mica substrates at the temperatures of 380 and 530 K were investigated. The films with and without protected covering were studied. Obtained thickness dependences were analyzed taking into account the different factors which determined the conductivity type in PbTe thin films – change of the thin film stoichiometry under change of the substrate temperature, the oxidation processes, change of the charge composition during evaporation.

*Key words:* lead telluride, stoichiometry, oxidation, substrate temperature, thermoelectric power

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004

Прийнята до друку 21.11.2005