

УДК 537.322; 538.975; 539.231; 621.382
PACS 72.20.Mu; 73.50.Jt; 81.15.Cd

ГАЛЬВАНОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК PbSe З ДОМІШКОЮ ХЛОРУ

С. Ольховська, О. Рогачова

*Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»
кафедра теоретичної та експериментальної фізики
вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків, Україна
e-mail: sve_ta_ol@mail.ru*

Показано, що впровадження домішки PbCl₂ у кристали PbSe змінює тип провідності з *p*- на *n*-, дозволяє отримати високі концентрації електронів порівняно зі стехіометричним PbSe та знижує рухливість електронів внаслідок зростання розсіяння носіїв заряду на домішкових дефектах. Встановлено, що методом термічного випаровування в вакуумі кристалів PbSe, легованих PbCl₂, можна отримувати тонкі плівки PbSe з високою концентрацією електронів. При наявності захисного шару Al₂O₃ в плівках PbSe<PbCl₂> коефіцієнт Холла менший, ніж у плівці без захисного шару.

Ключові слова: селенід свинцю, кристали, легування, хлор, тонка плівка, товщина

Селенід свинцю відноситься до вузькозонних напівпровідників класу IV-VI, які широко використовуються в термоелектриці та інших областях техніки і наукового експерименту [1, 2]. Ефективне використання селеніду свинцю в якості матеріалу для термоелектричних перетворювачів енергії можливе при досить високих концентраціях носіїв заряду ($n \sim 2\text{-}3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Таких значень *n* за рахунок відхилення від стехіометрії в PbSe досягти не вдається, тому використовують легування різними домішками, наприклад, натрієм, талієм, хлором або йодом та ін., що дозволяє підвищити концентрацію носіїв заряду до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [1].

В наш час нанотехнології інтенсивно досліджуються та розробляються методи отримання матеріалів, в тому числі і термоелектричних, у тонкоплівковому стані. Значна увага до подібних структур також пов'язана з тим, що в надгратках на основі сполук IV-VI було отримано дуже високі значення термоелектричної добротності, що раніше передбачалось теоретично [3]. При дослідженні низькорозмірних структур важливо враховувати вплив кисню на їх транспортні властивості, адже, як відомо [4], кисень є акцептором для сполук IV-VI [4, 5, 6] та може кардинально змінювати їх кінетичні властивості [7].

Мета цієї роботи – встановити можливість отримання методом термічного випаровування в вакуумі кристалів PbSe, легованих PbCl₂, тонких плівок PbSe *n*-типу з контрольованою і досить високою концентрацією електронів *n*, а також дослідити

вплив наявності захисного шару на кінетичні властивості плівок в інтервалі температур 80-300 К.

В якості об'єктів дослідження використовувались кристали стехіометричного PbSe та PbSe із вмістом 2 мол.% PbCl₂, а також тонкі плівки товщиною $d = 210 \pm 5$ нм, які були отримані термічним випаровуванням у вакуумі кристалів PbSe<PbCl₂>.

Масивні кристали PbSe та PbSe<PbCl₂> одержували прямим сплавленням компонент Pb, Se та PbCl₂ у вакуумованих (до $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па) кварцових ампулах. Розплав витримували за температури (1450 ± 10) К впродовж 5-6 годин з використанням вібраційного перемішування, після чого температуру печі знижували до (820 ± 10) К і при цій температурі проводили відпал протягом 100 годин з наступним охолодженням до кімнатної температури.

Тонкі плівки PbSe<PbCl₂> виготовляли методом термічного випаровування в вакуумі кристалів PbSe<PbCl₂> з наступною конденсацією на підкладки (001) KCl, які підтримували при температурі (520 ± 10) К. На одну з плівок з метою запобігання окиснення та захисту від механічних пошкоджень було нанесено захисний шар Al₂O₃ товщиною 20 нм електронно-променевим методом. Електропровідність σ та коефіцієнт Холла R_H вимірювали в інтервалі температур 80-300 К методом постійного струму та постійного магнітного поля (індукція $B = 1$ Тл) з похибкою $\pm 5\%$. В якості матеріалу для контактів використовували індій. Холлівську рухливість носіїв заряду розраховували за формулою $\mu_H = \sigma \cdot R_H$. Концентрацію носіїв n кристалів визначали за формулою $n = r / (R_H \cdot e)$, де холл-фактор $r = 1$, e – заряд електрона. Для кристалів PbSe та PbSe<PbCl₂>, а також двох плівкових структур (001)KCl/PbSe<PbCl₂>/Al₂O₃ і (001)KCl/PbSe<PbCl₂> було одержано температурні залежності σ , R_H та μ_H в інтервалі 80-300 К.

Результати вимірювань R_H показали, що легування 2 мол.% PbCl₂ кристалів PbSe призводить до зміни провідності з p - на n -тип та дозволяє отримати концентрацію носіїв заряду до $n = (3 \pm 0, 15) \cdot 10^{20}$ см⁻³ при 300 К на відміну від стехіометричного p -PbSe, де концентрація дірок за кімнатної температури становила $p = (5, 4 \pm 0, 27) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Дірковий тип провідності у нелегованому селеніді свинцю пов'язаний з незначним відхиленням максимуму на кривих ліквідусу та солідусу в системі Pb – Se від стехіометричного складу [1, 8]. Електронний тип провідності в кристалах PbSe<PbCl₂> є результатом введення донорної домішки хлору в ґратку PbSe [1].

Відзначимо, що при легуванні домішкою PbCl₂ значно збільшується електропровідність кристалів PbSe та різко знижується рухливість ($\sigma = (4700 \pm 240)$ Ом⁻¹·см⁻¹ та $\mu_H = (100 \pm 5)$ см²/В·с за кімнатної температури) порівняно з кристалом p -PbSe, де $\sigma = (460 \pm 25)$ Ом⁻¹·см⁻¹ та $\mu_H = (530 \pm 30)$ см²/В·с при 300 К, що можна пов'язати із значною кількістю дефектів, які утворилися внаслідок введення хлору в ґратку PbSe.

Введення 2 мол.% PbCl₂ в кристали PbSe не змінює загальний характер температурних залежностей σ , R_H та μ_H порівняно зі стехіометричним p -PbSe (рис. 1): σ та μ_H зменшуються з ростом температури, а величина R_H залишається практично незмінною в інтервалі температур 80–300 К, що властиво виродженим напівпровідникам [1].

У припущенні про степеневий характер температурної залежності рухливості но-

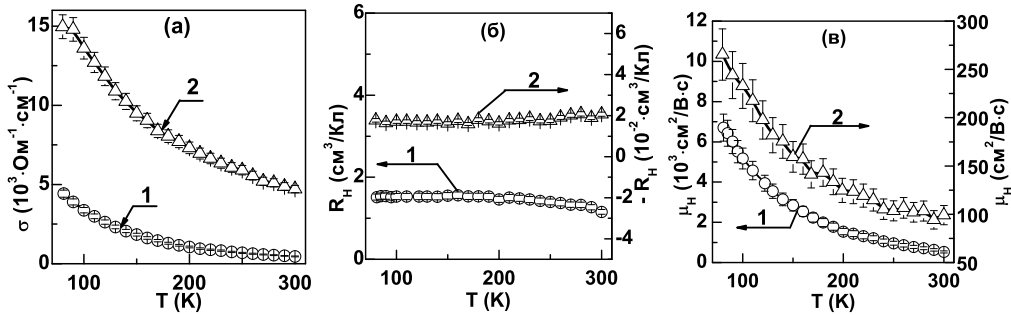


Рис. 1: Температурні залежності електропровідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б) та холлівської рухливості μ_H (в): 1 – кристал p -PbSe; 2 – кристал PbSe<PbCl₂>

сіїв ($\mu_H \sim T^{-\nu}$) на основі експериментальних залежностей $\ln \mu_H - \ln T$ (рис. 1в) було визначено степеневі коефіцієнти ν для нелегованого стехіометричного p -PbSe і легovanого PbCl₂ селеніду свинцю. Для кристалу p -PbSe $\nu = 2,5 \pm 0,1$, що узгоджується з літературними даними та відповідає розсіянню на довгохвильових акустичних коливаннях кристалічної ґратки з урахуванням температурної залежності ефективної маси носіїв заряду [1, 8]. Для кристалу PbSe<PbCl₂> отримано значення $\nu = 0,8 \pm 0,03$, що у випадку сильного виродження свідчить про розсіяння електронів на акустичних фонах (в [1] $\mu_H \sim T^{-1}$). Таким чином, при введенні хлору в ґратку PbSe значно збільшується концентрація електронів, різко знижується рухливість та переважає розсіяння на акустичних коливаннях ґратки [1].

Плівки PbSe товщиною $d = 210$ нм мали електронний тип провідності, як і кристал PbSe<PbCl₂>, з якого вони були виготовлені методом термічного випаровування в вакуумі. Відзначимо, що в плівках PbSe<PbCl₂> були отримані вищі концентрації електронів, ніж у вихідному кристалі. Так, концентрація електронів в плівці PbSe<PbCl₂> з захисним шаром становила $n = (8,7 \pm 0,44) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, що майже у три рази більше, ніж у кристалі ($n = (3 \pm 0,15) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). У випадку, коли захисний шар не наносився на поверхню плівки PbSe<PbCl₂>, було отримано значення $n = (4 \pm 0,2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Нагадаємо, що розрахунок n проводився при наявності лише одного сорту носіїв заряду – електронів (передбачається, що концентрація електронів в об'ємі плівки значно перевищує концентрацію дірок).

У плівкових структурах KCl/PbSe<PbCl₂> та KCl/PbSe<PbCl₂>/Al₂O₃ холлівська рухливість та електропровідність за кімнатної температури мають наступні значення: $\mu_H = (135 \pm 10) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ і $\sigma = (9000 \pm 450) \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ та $\mu_H = (30 \pm 2) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ і $\sigma = (4100 \pm 210) \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, відповідно. Для порівняння нагадаємо, що вихідний кристал PbSe<PbCl₂> за кімнатної температури має параметри $\mu_H = (100 \pm 5) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ і $\sigma = (4700 \pm 240) \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Така різниця в значеннях σ , μ_H та n кристалу і плівок (з покриттям та без нього) може пояснюватись наступним чином: внаслідок того, що коефіцієнти конденсації Pb та Se різні, а також враховуючи, що селен має дуже високу леткість [9], можна припустити, що в процесі осадження плівки маємо нестачу селену та надлишок свинцю, що призводить до збільшення концентрації носіїв n -типу. Плівка KCl/PbSe<PbCl₂>/Al₂O₃ має менші значення σ та μ_H , ніж в плів-

ці $\text{KCl/PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$, ймовірно, через більшу кількість носіїв заряду. Рухливості електронів в плівці без захисного шару та вихідному кристалі $\text{PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$ майже збігаються (концентрації електронів практично однакові), а в плівці з захисним шаром меншу рухливість відносно кристалу можна пояснити більшою концентрацією електронів у плівці. В досліджуваних плівках саме концентрація носіїв заряду впливає на значення холлівської рухливості.

Аналіз температурних залежностей кінетичних властивостей (σ , R_H та μ_H) плівок $\text{PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$, які наведено на рис. 2, показав, що в плівках, як і в кристалі, спостерігається зменшення σ і μ_H та практично не змінюється R_H з температурою, що відповідає виродженому газу носіїв заряду. Степеневий коефіцієнт ν з температурної залежності рухливості дорівнював для структур $\text{KCl/PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$ та $\text{KCl/PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle/\text{Al}_2\text{O}_3$, відповідно, $\nu = 0,93 \pm 0,2$ і $\nu = 0,83 \pm 0,1$. Такі значення ν в плівках відповідають розсіянню носіїв заряду на акустичних коливаннях ґратки, як і у кристалі $\text{PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$, що свідчить про структурну досконалість плівок. Отже, температурний характер гальваноманітних властивостей та механізм розсіювання носіїв заряду вихідного кристалу $\text{PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$ досить добре відтворюється у тонкоплівковому стані.

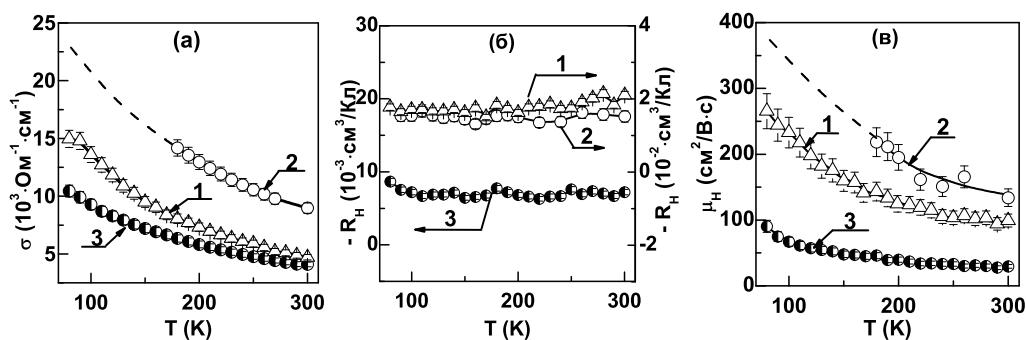


Рис. 2: Температурні залежності електропровідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б) та холлівської рухливості μ_H (в): 1 – кристал $\text{PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$; 2 – плівка $\text{KCl/PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$; 3 – плівка $\text{KCl/PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle/\text{Al}_2\text{O}_3$

Тепер порівняємо значення кінетичних коефіцієнтів двох плівок $\text{PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$ однакової товщини, на одну з яких було нанесено захисний шар Al_2O_3 . З рис. 2 видно, що σ та R_H структури $\text{KCl/PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle$ майже у два рази, а холлівська рухливість практично в 4 рази більше, ніж при наявності захисного шару (в плівці $\text{KCl/PbSe}\langle\text{PbCl}_2\rangle/\text{Al}_2\text{O}_3$). Враховуючи той факт, що плівки виготовлялись в однакових умовах за однією методикою (випаровування шихти у вакуумі) і товщина плівок є однаковою, можна припустити, що різниця в кінетичних коефіцієнтах двох досліджуваних плівок є наслідком наявності покриття та взаємодії поверхні плівки з атмосферою у випадку відсутності захисного шару. Відомо, що водень, азот, водяна пара атмосфери практично не впливають на транспортні властивості плівок халькогенідів свинцю [4].

Залежність σ полікристалічних плівок PbTe та PbSe товщинами $d = 20 - 250$ нм, осаджених на скляні підкладки, від тиску кисню досліджувалася в [10]. Автори

запропонували два механізми взаємодії кисню з поверхнею плівки: перший – заміщення киснем позицій халькогену, другий – проникнення кисню у міжвузловини кристалічної ґратки плівки. В [10] було показано, що при тиску кисню (10^{-4} – 10) Па домінує перший механізм, а при тиску більше 10 Па – переважає другий. Для плівок PbTe та PbSe було показано, що при нижчих тисках кисню ($P \leq \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ Па) на поверхні плівок кисень взаємодіє з незв'язаними електронами та створює оксиди [11], при більших тисках ($P > 10^{-2} - 10^{-1}$ Па) на поверхні плівки формуються пероксидні комплекси [12].

Атоми кисню при потрапленні на поверхню плівки створюють акцепторні стани, які «захоплюють» електрони з об'єму плівки, завдяки чому створюється інверсійний шар p -типу у плівці. Так, якщо плівка спочатку має електронний тип провідності, а кисень концентрується поблизу поверхні та створює акцепторні стани, то після взаємодії з атмосферою плівка може бути представлена як "сендвіч", який складається з двох шарів різного типу провідності: приповерхневого шару p -типу товщиною d_p та шару n -типу провідності товщиною $d_n = d - d_p$, суміжного з підкладкою. Таку модель вперше запропонував Петріц [13].

Автори [7] досліджували плівки PbSe, які були отримані термічним випаровуванням у вакуумі монокристалів n -PbSe з концентрацією електронів $n = 4,8 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ та подальшою конденсацією на підкладки (001) KCl. В області товщин $d < 80$ нм в [7] спостерігали максимум в залежностях коефіцієнта Зеебека S , σ , R_H , μ_H та $S^2\sigma$ плівок PbSe без наявності захисного шару, при $d \approx 80$ нм відбувалася зміна типу провідності з p - на n -тип, а при більших d провідність плівок залишалася електронною. Свої результати автори пояснювали з використанням двох моделей: моделі двох типів носіїв заряду (електронів та дірок) та двошарової моделі Петріца. Так, в [7] було показано, що при описі властивостей тонких плівок (коли $d_p \sim d$) слід використовувати першу модель, а для товстих плівок (коли $d_p \ll d$) – другу. Спробуємо використати модель Петріца при поясненні наших результатів. Товщина інверсійного шару d_p за величиною близька до дебаївського радіусу екранування L_D , який визначається за формулою [14]:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{n \cdot e^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

де ϵ – статична діелектрична проникність (для PbSe $\epsilon = 250$ [15]), ϵ_0 – діелектрична стала, k – стала Больцмана, T – температура, e – заряд електрона, n – концентрація електронів. Якщо прийняти, що $n = 3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (як в кристалі PbSe<PbCl $_2$ >), то $L_D \approx 1,1$ нм, що значно менше, ніж товщина досліджуваних нами плівок $d = 210$ нм. Отже, такий шар може значно впливати на властивості дуже тонких плівок ($d_p \sim L_D$), а у випадку товстих плівок PbSe<PbCl $_2$ > (з $d = 210$ нм) вплив такого шару на їх транспортні властивості незначний. Можемо припустити, що існують інші механізми взаємодії атомів кисню з поверхнею плівки, внаслідок чого R_H та σ в плівці KCl/PbSe<PbCl $_2$ > без захисного шару виявилися більшими, ніж у плівці з покриттям.

Таким чином, встановлено, що методом термічного випаровування у вакуумі кристалів PbSe<PbCl $_2$ > можна отримати плівки з концентрацією електронів, близькою до n кристалу. Отримані температурні залежності гальваномагнітних властивостей кристалів та плівок PbSe<PbCl $_2$ > відповідають виродженню газу носіїв за-

ряду (σ та μ_H зі зростанням температури зменшуються, а R_H практично не змінюється). Аналіз температурної залежності холлівської рухливості показав, що в плівках $\text{PbSe}<\text{PbCl}_2>$ (з покриттям та без нього), як і у вихідному кристалі, переважає розсіяння електронів на акустичних фонах. Припускається, що більше значення R_H структури $\text{KCl}/\text{PbSe}<\text{PbCl}_2>$ відносно R_H плівки $\text{KCl}/\text{PbSe}<\text{PbCl}_2>/\text{Al}_2\text{O}_3$ пов'язане з акцепторною дією атмосферного кисню.

Список використаної літератури

1. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькоге-нидам свинца PbTe , PbSe , PbS /Ю.И. Равич, Р.А. Ефимова, И.А. Смирнов// – 1968. – Москва : Наука – 384 с.
2. Rowe D.M. CRC Handbook of Thermoelectrics /D.M. Rowe// – 1995. – Florida : Boca Raton – 701 p.
3. Dresselhaus M.S. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research / M.S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, S.B. Cronin [et al.] // Semiconductors and Semimetals – 2001. – Vol. 71. – P. 1-121.
4. Egerton R.F. The effect of oxygen on epitaxial PbTe , PbSe and PbS films / R.F. Egerton, C. Juhasz // Thin Solid Films – 1969. – Vol. 4. – P. 239-253.
5. McLane G. Surface interaction of H and O_2 on thin PbSe epitaxial films / G. McLane, J.N. Zemel // Thin Solid Films – 1971. – Vol. 7. – P. 229-246.
6. Brodsky M.N. Surface transport phenomena in PbSe epitaxial films /M.N. Brodsky, J.N. Zemel // Phys.Rev. – 1967. – Vol. 155, № 3. – P. 780-785.
7. Rogacheva E.I. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbSe thin films /E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, S.N. Grigorov [et al.] // Journal of Electronic Materials – 2002. – Vol. 31, № 4. – P. 298-303.
8. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова// – 1975. – Москва : Наука – 195 с.
9. Палатник Л.С. Исследование термо-эдс пленок халькогенидов свинца / Палатник Л.С., Сорокин В.К., Правдина О.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 958-961.
10. Д.М. Фреїк. Механізми взаємодії кисню із тонкими плівками халькогенідів свинцю / Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський та ін. // Фізика і хімія твердого тіла – 2008. – Т. 9, № 2. – С. 255-260.
11. Seetharama Bhat K. Electrical-conductivity changes in PbTe and Pbse films on exposure to the atmosphere /K. Seetharama Bhat, V. Damodara Das // Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 32, № 10. – P. 6713-6719.
12. Green M. The interaction of oxygen with clean lead telluride surfaces / M. Green, M.J. Lee // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – P. 797-804.
13. Petritz R.L. Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface / R.L. Petrit // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 110, № 6. – P. 1254-1262.
14. Пека Г.П. Физические явления на поверхности полупроводников / Г.П. Пека// – Киев : Вища школа – 1984. – 214 с.

15. *Bailey P.T.* Direct-transition optical absorption in PbS, PbSe, and PbTe from relativistic augmented-plane-wave functions / P.T. Bailey, M.W. O'Brei, S. Radii // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 179, № 3. – P. 735-739.

Стаття надійшла до редакції 11.05.2012
прийнята до друку 17.10.2012

GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF PbSe THIN FILMS DOPED WITH CHLORINE

S. Ol'hovskaya, O. Rogachova

*National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute
Theoretical and Experimental Physics Department
21 Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine
e-mail: sve_ta_ol@mail.ru*

It was shown that the introduction of PbCl₂ impurity in PbSe crystal changes the type of conductivity from *p*- to *n*-, allows to get the high electron concentration compared with stoichiometric PbSe and reduces electron mobility due to an increased scattering of charge carriers by defects of impurity and crystal structure. It was established that the thermal evaporation in vacuum of PbSe crystal, doped with PbCl₂, allows to obtain PbSe thin films with high electron concentration. It was found that the value of the Hall coefficient in the PbSe<PbCl₂> films with Al₂O₃ protective layer is lower than the Hall coefficient in film without a protective layer.

Key words: lead selenide, crystals, doping, chlorine, thin film, thickness

ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbSe С ПРИМЕСЬЮ ХЛОРА

С. Ольховская, Е. Рогачева

*Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт»
кафедра теоретической и экспериментальной физики
ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина
e-mail: sve_ta_ol@mail.ru*

Показано, что введение примеси PbCl_2 в кристаллы PbSe изменяет тип проводимости с p - на n -, позволяет получить большие концентрации электронов по сравнению со стехиометрическим PbSe и снижает подвижность электронов вследствие увеличения рассеяния носителей заряда на примесных и структурных дефектах. Установлено, что методом термического испарения в вакууме кристаллов PbSe , легированных PbCl_2 , можно получать тонкие пленки PbSe с высокой концентрацией электронов. Показано, что при наличии защитного слоя Al_2O_3 в пленках $\text{PbSe}<\text{PbCl}_2>$ значение коэффициента Холла меньше по сравнению с пленкой без защитного слоя.

Ключевые слова: селенид свинца, кристаллы, легирование, хлор, тонкая пленка, толщина