

Ю.В. Кланічка

Деградація структури та фізичних властивостей плівок АІВВІ під впливом зовнішніх чинників

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Встановлено закономірності у змінах хімічного і фазового складів, реальної структури як свіжо-вирощених плівок плюмбум халькогенідів і станум телуриду, так і відданих температурному впливу в атмосфері кисню та вакуумі, виявлено їх неоднорідність за товщиною, показано, що деградаційні процеси визначаються станом кристалічної структури конденсату, температурою та часом відпалів.

У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца розраховано кінетичні параметри плівок різної структурної досконалості (монокристал, полікристал) та встановлено їх залежність від товщини. Показано, що за рахунок розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах середня довжина вільного пробігу носіїв заряду в полікристалічних плівках на порядки менша, ніж у монокристалічних і суттєво залежить від температури. Визначено електричні параметри приповерхневих шарів та величину енергетичних бар'єрів.

Досліджено залежність електричних параметрів полікристалічних плівок плюмбум халькогенідів різної товщини $d=(20-250)$ нм від тиску кисню $P_{O_2}=(10^{-4} - 10^4)$ Па. Виявлено два різних механізми акцепторної взаємодії кисню з поверхнею тонких плівок, які пов'язані із заміщенням халькогену в аніонній підгратці та вкоріненням у міжвузля кристалічної структури основної матриці, запропоновано їх кристалохімічні моделі.

Виявлені деградаційні процеси під час ізохорного та ізотермічного відпалів на повітрі плівок плюмбум халькогенідів, станум телуриду різної структурної досконалості, типу провідності, вихідної концентрації носіїв пояснено внутріфазовими і фазовими процесами із участю кисню.

Показано, що складний характер зміни електричних параметрів під час вакуумного відпалу витриманих на повітрі плівок обумовлений процесами десорбції кисню та халькогену та проявом власної провідності.

Ключові слова: плюмбум халькогеніди, тонкі плівки, деградація, структура, електричні властивості.

Yu.V. Klanichka

Degradation of Structure and Physical Properties of AIVBVI Compounds Films under the Influence of External Factors

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The regularity of reformation of chemical and phase compositions, real structure both as-grown films of lead chalcogenides and tin telluride and those influenced by thermal effect in atmospheric oxygen and vacuum is determined.

The heterogeneity in their thickness is found. It is demonstrated that degradation processes are determined by the condition of condensate crystal structure, temperature and annealing time. Within the limits of the average free path of charge carriers, drift barrier and Petric model of double layers kinetic parameters of films with different structure (monocrystal, polycrystal) are calculated and it is determined their dependence upon thickness.

It is demonstrated that due to the dispersion of charge carriers on grain boundary the average length of free run of the charge carriers in polycrystal films is vastly less than in monocrystal and depends significantly upon temperature. The electrical parameters of near-surface layers and the value of energetic barriers are determined.

The research was conducted as to the dependence of electrical parameters of polycrystal films of lead chalcogenides with different thickness $d=(20-250)$ nm from the oxygen pressure $P_{O_2}=10^{-4}-10^4$ Pa. There are two different mechanisms of oxygen acceptor interaction with the thin films surface which are connected with replacement of chalcogenide in anionic interlattice and rootage main matrix between nodes. It is also proposed their crystal-chemical models.

It is determined the degradation processes at isochronous and isothermal annealing of lead chalcogenides, tin telluride of different structure, type of conductivity, initial carrier concentration in the open air and explained by intraphase and phase processes with oxygen involvement.

It is demonstrated that the complicated character of electric parameters change at vacuum annealing kept in the open air films is caused by the oxygen and chalcogenide desorption and demonstration of their own conductivity.

Key words: lead chalcogenides, thin films, degradation, structure, electric properties.

Стаття поступила до редакції 20.04.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

У зв'язку з унікальними фізико-хімічними властивостями плюмбум та станум халькогенідів, які визначаються залежністю ширини забороненої зони від складу, тиску і магнітного поля; наявністю резонансних рівнів у дозволених енергетичних зонах; високими значеннями рухливості носіїв заряду; великою ймовірністю випромінювальної рекомбінації; значною величиною відношення рухливості носіїв до ґраткової теплопровідності – є перспективними матеріалами для створення активних елементів оптоелектронних пристроїв (фотодіоди, фоторезистори, інжекційні лазери) тощо в інфрачервоній ділянці оптичного спектра та термоелектричних перетворювачів енергії в інтервалі температур 500-750 К.

Робочі характеристики приладових структур, створених на основі тонких плівок, значною мірою, визначаються успішним розв'язанням двох проблем: технологією напрямленого синтезу та фізико-хімією деградаційних процесів під впливом зовнішніх чинників. Що стосується першої з них, то слід визначити умови вирощування конденсату заданих складу і властивостей. Встановлено, що при використанні парофазних методів можна успішно керувати типом провідності, величиною концентрації носіїв, дефектною підсистемою, пов'язаною із відхиленням від стехіометричного складу та легуванням. У свою чергу структурний стан плівок та їх дефектна підсистема істотно змінюються за подальшої дії зовнішніх чинників – термічному відпалі у вакуумі чи на повітрі.

Проведено аналітичний огляд фізико-хімічних властивостей, точкових дефектів та деградаційних процесів у кристалах і плівках сполук AIVBVI, інформатції з питань фазових діаграм рівноваги, фізико-хімічних властивостей та деградаційних процесів у кристалах і плівках плюмбум халькогенідів і станум телуриду. Виявлено, що структура та властивості тонких плівок залежать від методів і технологічних умов їх отримання, а саме – температури та роду підкладок. У тонкоплівковому матеріалі суттєвими є процеси, що пов'язані зі зміною фазового складу, структурної досконалості та комплексу фізико-хімічних властивостей під впливом зовнішніх теплових, електромагнітних полів та

атмосферних газів, зокрема, кисню. При цьому показано, що питання, які належать до цих явищ, є ще недостатньо вивченими.

Зауважимо, що з атмосферних газів, у середовищі яких функціонують тонкоплівкові активні елементи, основну роль у процесах на поверхні відіграє кисень, адсорбція якого зумовлює появу сильнолегованого приповерхневого шару р-типу провідності та згин енергетичних зон відносно рівня Фермі, що є причиною модифікації електричних властивостей. Крім того, у ряді випадків домінуючу роль відіграють розмірні ефекти, що пов'язані із товщиною плівок, які визначають ефективну довжину вільного пробігу носіїв заряду і, таким чином, впливають на електронні процеси.

Отже, дослідження закономірностей впливу зовнішніх чинників на модифікацію властивостей і деградаційні процеси в тонких плівках плюмбум і станум халькогенідів залишаються актуальними як із чисто теоретичних підходів, так і подальшого їх практичного використання.

Об'єкт дослідження: закономірності в деградаційних процесах і модифікація властивостей тонких напівпровідникових плівок під час їх отримання та впливу зовнішніх чинників – теплових полів і атмосферних газів.

Предметом дослідження є тонкі плівки сполук IV-VI (PbTe, PbSe, PbS, SnTe) різного типу провідності і структурної досконалості, вирощені з парової фази методами відкритого випаровування у вакуумі та гарячої стінки.

Мета роботи: полягала у встановленні закономірностей впливу зовнішніх чинників (ізохорного та ізотермічного відпалів у вакуумі та атмосферному кисні) на деградаційні процеси і модифікацію структури та електричних властивостей тонких плівок PbTe, PbSe, PbS, SnTe, вирощених із парової фази за різних технологічних умов.

Для досягнення зазначеної мети були сформульовані та вирішені такі **завдання:**

- отримання тонких плівок різних за структурною досконалістю, типом провідності та товщиною отриманих методами парової фази (методи відкритого випаровування та гарячої стінки);
- проведення післяростових технологічних процесів: відпалі плівок у вакуумі та атмосфері кисню;

- дослідження фазового складу і структури тонких плівок для з'ясування механізмів впливу на них технологічних умов вирощування і процесів відпалів;
- встановлення залежності типу провідності та концентрації носіїв струму в плівках різної товщини від температури та часу відпалів у вакуумі, атмосфері оксигену та з'ясування механізмів деградації електричних властивостей;
- аналіз профілів електричних властивостей плівок різної структурної досконалості та транспортних явищ у рамках ефективного вільного пробігу носіїв заряду, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца;
- визначення умов отримання та характеру впливу післяростових зовнішніх чинників, що забезпечують стабільність параметрів тонкопліткових структур.

I. Експериментальна частина

Плівки отримували з парової фази методами гарячої стінки та випаровуванням у відкритому вакуумі на підкладках із кристалів барій фториду орієнтації (111), сколах (001) KCl, (0001) лищика, поліамідній стрічці ПМ-1, полірованому склі за температури осадження $T_{\text{II}} = (400-620)$ К. Вирощування плівок здійснювали за постійної температури підкладок і швидкості конденсації, а також сталій для кожного технологічного процесу інтенсивності випаровування наважки. Товщину плівок регулювали тривалістю осадження пари. Відпал плівок проводили у вакуумі $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па та атмосфері оксигену за температур (300-850) К.

Хімічний склад і структуру плівок визначали методами оже-електронної спектроскопії, металографії, електронної мікроскопії, X-променевої дифрактометрії і топографії та атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили на постійному струмі в постійному магнітному полі. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів за різних напрямків струму і магнітного поля. Струм, який протікав через зразок, складав ~ 1 мА, а магнітне поле $\sim 2,0$ Тл. Похибки вимірювань не перевищували 5%.

Обробку результатів експериментів і комп'ютерне моделювання фізичних процесів здійснювали за допомогою пакета прикладних програм Maple 8.

Аналіз експериментальних даних проводили в рамках наближення середнього вільного пробігу, дифузного або дзеркального механізмів розсіювання, двошарової моделі Петріца, бар'єрної моделі для полікристалічної структури, хімічної і фізичної теорій адсорбції та кристалохімічного формалізму.

II. Результати та обговорення

2.1. Деградація хімічного, фазового складів та реальної структури плівок плюмбум халькогенідів і станум телуриду.

1. Встановлено закономірності їх зміни під час вирощування з парової фази, умов ізохорного та ізотермічного відпалів у вакуумі та атмосфері оксигену.

2. Методами оже-електронної спектроскопії встановлено, що на поверхні свіжовирощених плівок наявний тонкий шар завтовшки 65-130 нм, склад якого значно відрізняється від складу основної матриці та містить домішки атомів карбону, оксигену і хлору та сполук вуглецю, кисню та хлору (рис. 1, а). Під час травлення поверхневого шару має місце зменшення концентрації домішок до майже нульового значення в разі збільшення концентрації основних компонентів, які містять Pb, Sn, Te, Se (рис. 1, б).

Відпал плівок у атмосфері оксигену (для всіх випадків) обумовлює збільшення інтенсивності піків оксигену в оже-спектрах. Це є прямим доказом зростання кількості оксигену на поверхні плівок. При цьому, якщо інтенсивність піків плюмбуму в оже-спектрах плівок PbTe і PbSe підвищується, то стануму у SnTe майже не змінюється. Це пов'язано з тим, що станум вже на початкових етапах відпалу ефективно окиснюється, утворюючи на поверхні стабільний оксид, що перешкоджає подальшому протіканню процесу. Для плюмбум халькогенідів кисень взаємодіє переважно з металом, концентрація якого на поверхні збільшується за рахунок дифузії з глибини плівки.

3. Методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) виявлено, що, варіюючи температурні режими в ростовій камері та кількість осадженого матеріалу можна задавати різну топологію наноструктур та їх розміри (рис. 2). За умов реалізації

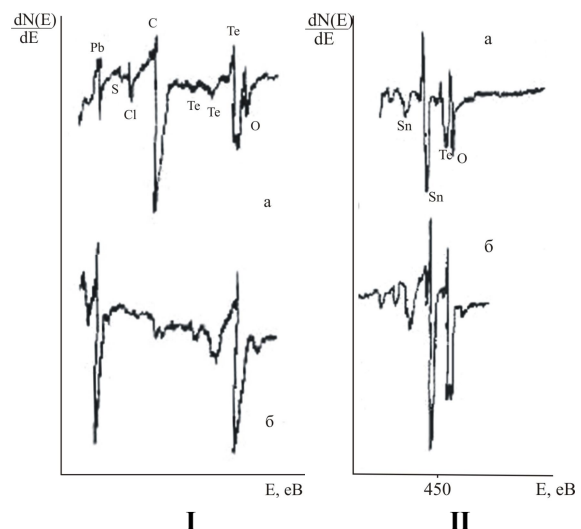


Рис. 1. Оже-спектри епітаксійних плівок PbTe (I), SnTe (II): а – вихідні; б – травлені впродовж 2 хв.

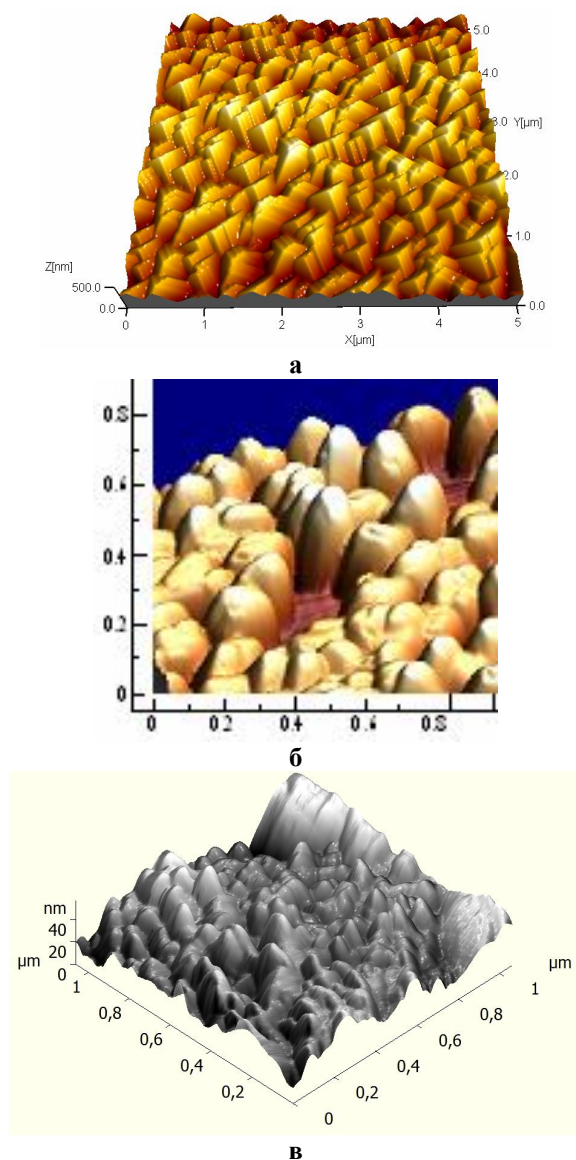


Рис. 2. Типові АСМ-зображення поверхні наноструктур РbТе на підкладках: а – (0001) лищика; б – (111) ВаF₂; в – поліамід.

механізму росту Фольмера-Вебера спостережувани зміни в розмірах наноструктур від температури та часу осадження обґрунтовані оствальдівським дозріванням. При цьому слід віддати перевагу електронним процесам, які пов'язані зі швидкістю утворення хімічних зв'язків.

Показано, що в загальному випадку структуру плівок можна представити монокристалічними фрагментами трьох порядків величини: ділянкою когерентного розсіювання (ОКР), субструктурою третього і першого порядків розмірами 10^{-2} – 10^{-1} , 1 – 10 і 10^2 – 10^3 мкм відповідно. ОКР пов'язані з початковими етапами зародження наноструктур (рис. 2). Наявність субзерен першого порядку величини свідчить про наслідування конденсатом мозаїчності підкладки. Більш дисперсні фрагменти кристалічної структури є наслідком конденсаційних і післяконденсаційних процесів – зрощування автономних зародків і пластичної деформації плі-

вок за їх охолодження від температур конденсації T_n до кімнатних.

Характер зміни реальної структури плівок під час відпалу суттєво залежить як від температури і часу витримки, так і початкового стану їх структурної завершеності.

4. Для плівок РbТе, осаджених на свіжі сколи (0001) лищика мусковіт за низьких температур відпалу, не зафіксовано суттєвих змін субструктурних параметрів (рис. 3, а – крива 1). Наступне підвищення температури відпалу призводить до інтенсифікації субструктурних перетворень. Так, якщо відпал плівок РbТе за $T_0 = (680-750)$ К сприяє укрупненню субзерен (рис. 3, а – криві 2, 3), то більш високі температури $T_B = (800-850)$ К призводять до складних часових залежностей розмірів блоків мозаїки – спостерігається подальше наступне їх зменшення (рис. 3, а – крива 4). Інші параметри реальної структури епітаксійних плівок (мозаїчність α , мікрдеформація ϵ , розміри ОКР у напрямку дифракційного вектора L_1 і нормально до нього L_2) також визначаються температурою і часом експонування на повітрі (рис. 3 б-д).

Отримані експериментальні результати можна пояснити внутрішньофазовими (рекристалізація) і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами штучного старіння мозаїчного кристала. Необхідно також враховувати міжфазні взаємодії підкладки та матеріалу осадженого шару. Це підтверджується зміною вигляду Х-променевих графічних зображень (рис. 4). Підвищення температури та збільшення часу відпалу призводять до прискорення процесу рекристалізації.

2.2. Вплив поверхні та розмірних явищ на кінетичні властивості тонких плівок АІVВVI.

1. З використанням наближення ефективного вільного пробігу носіїв заряду за Тейлером, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца досліджено залежність кінетичних параметрів плівок від їх товщини, структурної досконалості, температури, вияснено роль кисню у транспортних процесах.

За умови що, залежність питомого опору ρ від товщини плівки d визначається співвідношенням $\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right]$ і дифузного розсіювання ($P=0$), за залежністю $\rho(d^{-1})$ можна визначити величину ефективного вільного пробігу носіїв заряду (l_0), питомий опір у нескінченно товстій плівці (ρ_0) (рис. 5, табл. 1).

Таблиця 1

Кінетичні характеристики монокристалічних плівок n-RbTe на підкладках (001) КСІ (метод гарячої стінки)

T, K	$\rho_0, 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	$l_0, 10 \text{ мкм}$
77	0,08	43,3
125	0,31	16,8
165	0,73	9,51
200	1,35	5,94
300	3,51	2,72

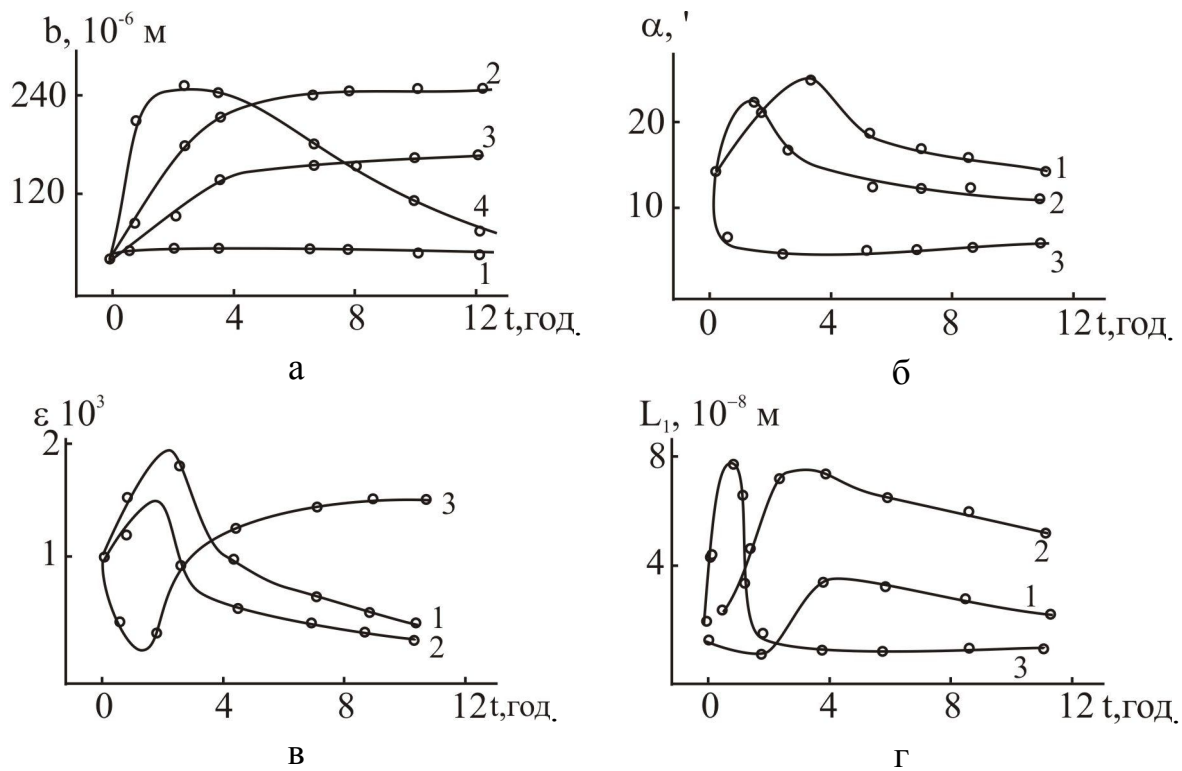


Рис. 3. Залежність розмірів блоків мозаїки b (а), мозаїчності α (б), величини неоднорідної мікродформації ϵ (в), розмірів ОКР L_1 (г) і L_2 (д) для плівок RbTe, осаджених на сколах (0001) лищика мусковіт від часу витримки на повітрі за температури T_0 (К): а – 500 (1), 680 (2), 750 (3), 850 (4); б, в, г, д – 600 (1), 750 (2), 800 (3).

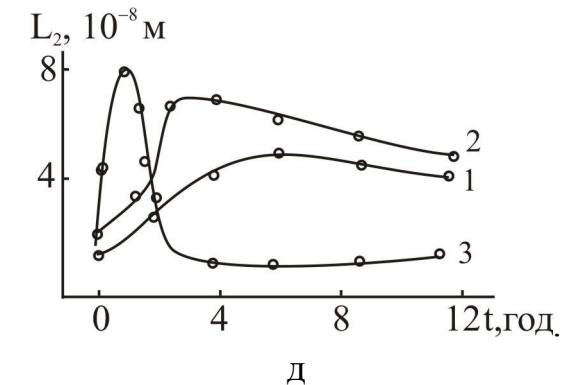


Рис. 4. Топограми епітаксійних плівок RbTe на (001) KBr: а – вихідні; б – відпалені у вакуумі за $T = 770$ К впродовж τ (год.): б – 2; в – 6; г – 10. Метод двокристалльної мікро X-променевої графії зі скануванням, відбивання (200).

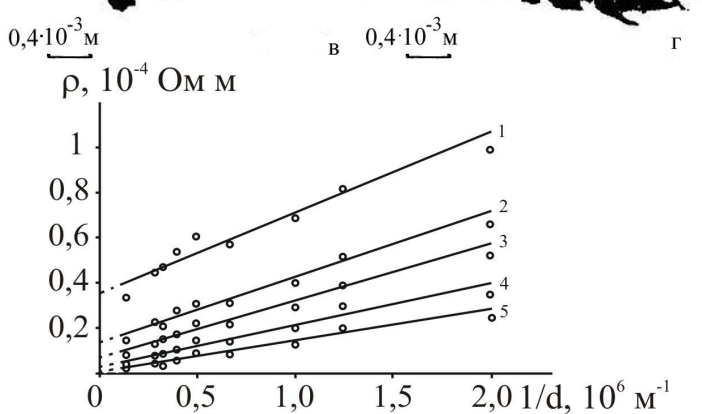


Рис. 5. Залежності питомого опору ρ від оберненої товщини $1/d$ епітаксійних плівок n-RbTe, вирощених на підкладках (001) KCl за температур T (К): 1 – 300; 2 – 200; 3 – 165; 4 – 125; 5 – 77.

Як видно з табл. 1, для монокристалічних плівок l_0 на два порядки величини більша, ніж для полікристалічних дрібнодисперсних плівок. Це дає можливість стверджувати, що міжзеренні межі є ефективними місцями розсіювання носіїв заряду, а середня довжина вільного пробігу співрозмірна з розмірами кристалітів.

Крім того, середня довжина вільного пробігу носіїв заряду залежить і від температури. Як для монокристалічних, так і полікристалічних плівок l_0 зростає зі зменшенням температури.

2. Велика кількість міжзеренних меж з локалізованими носіями створює в дрібнодисперсних плівках потенційні бар'єри для рухомих електронів і дірок, що зумовлює зменшення електропровідності, зростання термо-Е.Р.С. і сильноно, аж до зміни знаку, коефіцієнта поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена, а також позначається на механізмах розсіювання носіїв заряду.

3. Для вивчення впливу бар'єрів на перенесення заряду вимірювали термо-Е.Р.С. (α), відношення поздовжнього (ρ) і поперечного (ρ_{\perp}) магнітоопорів, а також робили аналіз температурної залежності холлівської рухливості у структурно досконалих епітаксійних плівках, отриманих на підкладках (111) BaF_2 і в полікристалічних, осаджених на поліаміді типу ПМ-1.

Встановлено, що для монокристалічних плівок для всіх досліджуваних концентрацій $k = \Delta\rho / \Delta\rho_{\perp} < 1$ (рис. 6, крива 1), що свідчить про високу структурну досконалість плівок і якісно узгоджується з анізотропією для масивних зразків. Для полікристалічних плівок, починаючи вже з мінімальних концентрацій, експериментальне значення $k > 1$, що пов'язано із впливом міжзеренних бар'єрів.

Наявність дрейфового бар'єра в полікристалічних плівках викликає також зміну холлівської рухливості та характеру її температурної залежності.

4. У разі утворення на поверхні плівки інверсного шару, коефіцієнти переносу R_H , σ_H , μ_H згідно з феноменологічною двошаровою моделлю Петріца, визначаються параметрами як внутрішнього R_B , σ_B , μ_B , так і приповерхневого R_S , σ_S , μ_S шарів. Результати розрахунків кінетичних параметрів вказують на те, що характерною особли-

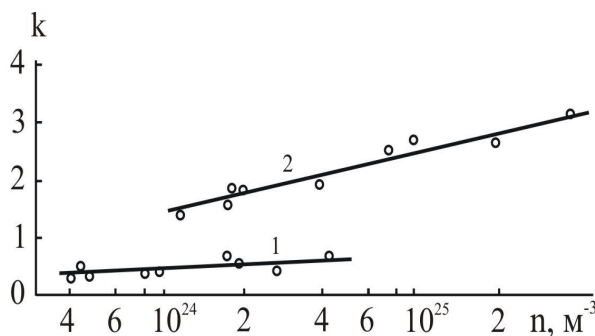


Рис. 6. Експериментальна залежність коефіцієнта анізотропії магнітоопору $k = \Delta\rho / \Delta\rho_{\perp}$ від концентрації носіїв для плівок p-PbSe на підкладках (111) BaF_2 (1) і поліаміді (2) за $T = 77 \text{ K}$.

вістю для свіжовирощених плівок із ефективною електронною провідністю є наявність шару р-типу зі збагаченою концентрацією дірок. Під час відпаду у вакуумі поверхня плівок стає все більше збагаченою на вакансії халькогену і концентрацію електронів. Це й обумовлює початкову компенсацію діркової провідності матеріалу, а в подальшому – конверсію типу провідності з р- на n-тип і зростання концентрації електронів. Взаємодія з киснем може призводити до істотного перерозподілу як елементного складу матеріалу, так і появи цілого комплексу нових фізико-хімічних властивостей. У плівках із початковою електронною провідністю має місце утворення в процесі взаємодії з киснем двошарової n-p-структури. Для плівок р-типу спостерігається тільки деяке зростання концентрації основних носіїв як на поверхні, так і в об'ємі.

2.3. Деградація електричних властивостей плівок сполук AlVbVI .

1. Досліджено закономірності впливу атмосферного кисню на електричні властивості плівок, плюмбум халькогенідів, станум телуриду різної структурної досконалості і типу провідності за витримки їх на повітрі впродовж різних часових інтервалів до одного року. Досліджено процеси, що відбуваються за ізохорного та ізотермічного відпалів плівок у середовищі кисню та вакуумі.

2. Аналіз залежностей коефіцієнтів явищ переносу в плівках від часу їх витримки на повітрі свідчить, що незалежно від їх структурної досконалості, зміни електричних параметрів на першому етапі мають загальний характер: зменшення (для n-типу) або збільшення (для р-типу) концентрації носіїв струму (рис. 7, а), збільшення термо-Е.Р.С. (рис. 7 в), зменшення значень рухливості (рис. 7, б). З подальшим перебігом часу в монокристалічних зразках концентрація основних носіїв майже не змінюється (рис. 7-І, а), а термо-Е.Р.С. зменшується (рис. 6, 7-І, в).

Складний характер отриманих залежностей (рис. 7) можна пояснити впливом принаймні трьох переважаючих процесів, що відбуваються в зразках під час взаємодії з атмосферним киснем. Це, по-перше, процес адсорбції кисню вільною поверхнею плівки і утворення заряджених акцепторних центрів (O^{2-} – дуже активний упродовж перших хвилин і навіть доби залежно від початкової концентрації носіїв і структурної досконалості плівок) за витримки на повітрі. По-друге, процес дифузії кисню вглиб матеріалу плівки – ефективніший у полікристалічних зразках, де велика кількість міжкристалічних прошарків, які створюють додаткові прискорені шляхи дифузії. І, по-третє, процес дифузії донорних і акцепторних центрів до поверхні плівки, у результаті якого можуть поліпшуватися електричні параметри, зменшується концентрація електронів або дірок, збільшується їх рухливість.

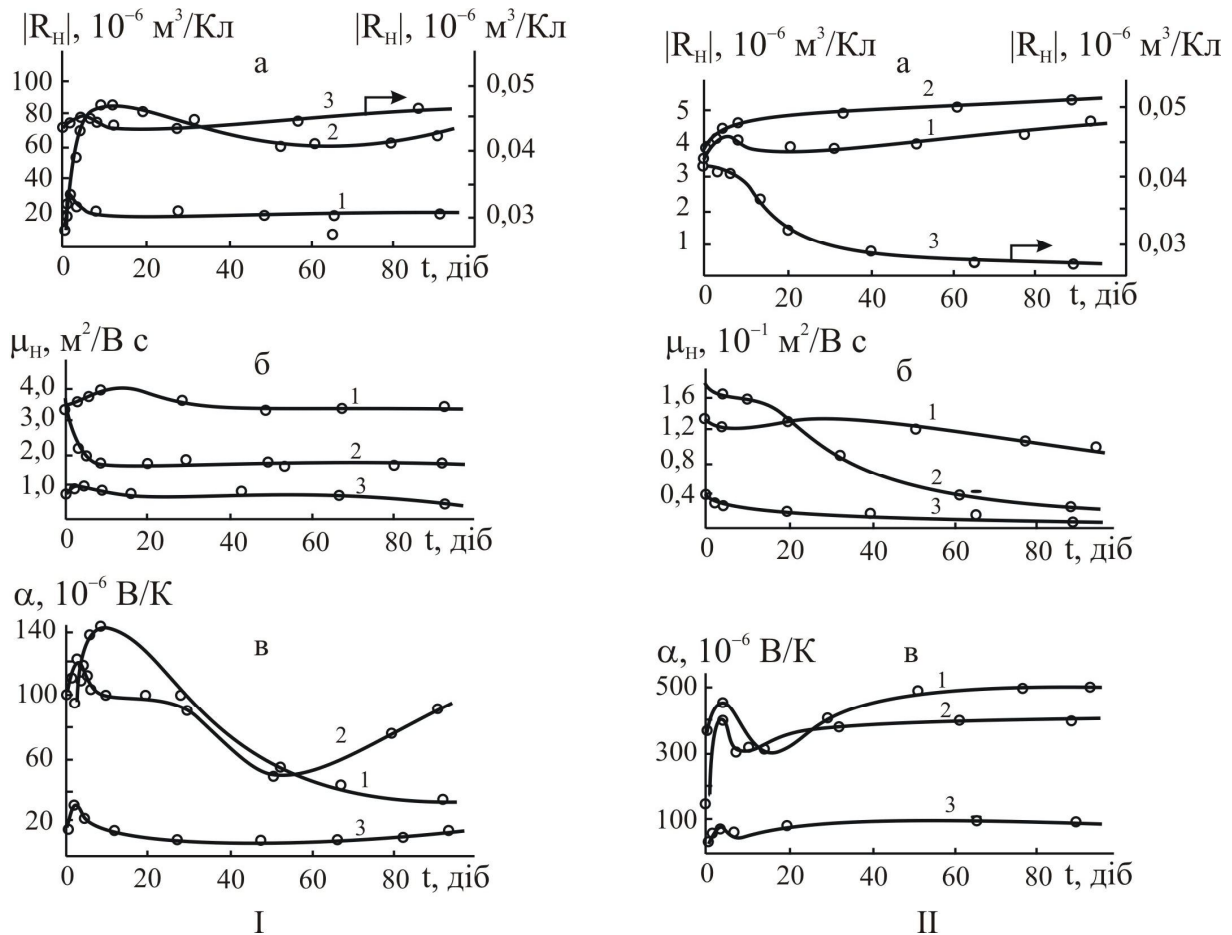


Рис. 7. Залежність сталої Холла R_H (а), рухливості носіїв μ (б) і коефіцієнта термо-е.р.с. α (в) монокристалічних (I) і полікристалічних (II) плівок PbSe (1), PbTe (2) і SnTe (3) від часу витримки на повітрі за кімнатної температури.

3. Ізотермічний відпал епітаксійних плівок на повітрі чи атмосфері кисню значно прискорює деградаційні процеси. Так, зокрема, результати експериментів підтверджують, що як для плівок PbTe, так і PbSe, які мали вихідний n-тип провідності під час першого циклу підвищення тиску кисню Po_2 , має місце стрімке зменшення питомої електропровідності до досягнення мінімального значення σ_{\min} (рис. 8, а). У ділянці значень носіїв, що відповідають Po_2^* (σ_{\min}) реалізується конверсія типу провідності з n- на p-тип. Подальше підвищення Po_2 для плівок p-типу зумовлює зростання їх електропровідності (рис. 8, а). Аналіз результатів експериментів (рис. 8, б) привів до висновку, що існує не менше двох різних центрів адсорбції кисню поверхнями плівок. Можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню з плівками можуть бути як заміщення киснем аніонних вакансій у матеріалі n-типу, так і халькогену в плівках p-типу, або ж вкорінення кисню в міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів свинцю основної матриці.

4. Наступний відпал як свіжовирощених (рис. 9, криві 2), так і експонованих на повітрі

(рис. 9, криві 1) плівок у вакуумі призводить до складної залежності провідності від температури.

Відмінний характер зміни питомої електропровідності (σ) свіжовирощених і експонованих на повітрі плівок під час їх нагрівання у вакуумі (рис. 9) можна пояснити процесами десорбції кисню і більш летючої компоненти – телуру. Так, зокрема, зменшення σ свіжовирощених плівок під час нагрівання (рис. 9, крива 2а) слід віднести за рахунок десорбції телуру із поверхні плівок, що обумовлює утворення вакансій в аніонній підґратці та зменшення концентрації дірок у p-PbTe. 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. 9, крива 1а). Зменшення питомої електропровідності в ділянці високих температур (420–450 K) експонованих на повітрі плівок (рис. 9, крива 1а) обумовлений десорбцією кисню і телуру із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних затрат. Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирощених плівок під час процесів «нагрівання-охолодження» значно більша, ніж експонованих на повітрі (рис. 9).

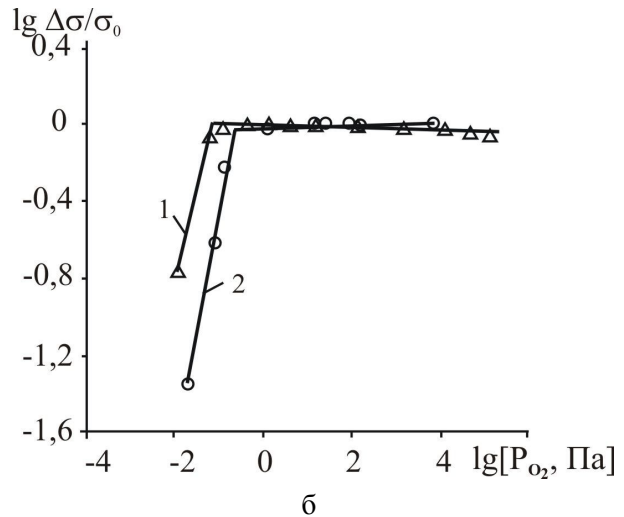
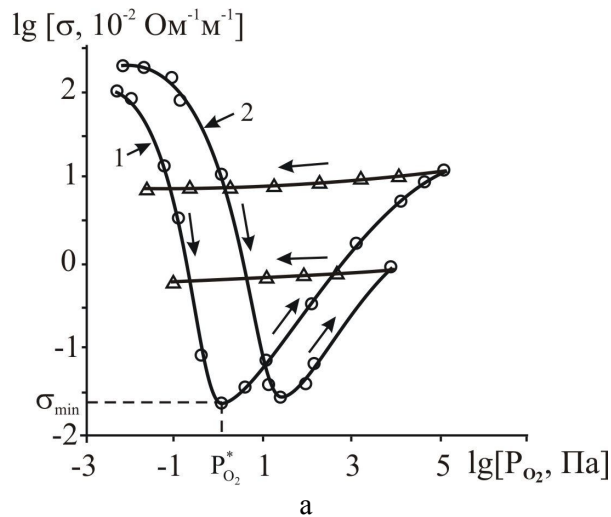


Рис. 8. Залежність питомої електропровідності (σ) (а) та відносної її зміни $\Delta\sigma/\sigma_0$ (б) плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню P_{O_2} .

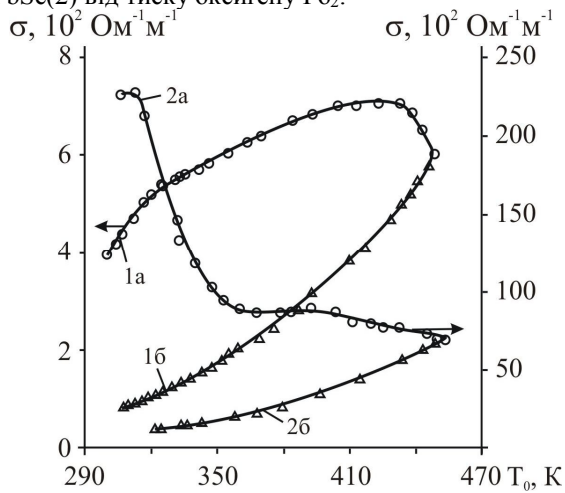


Рис. 9. Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок р-PbTe від температури відпалу у вакуумі: 1а і 2а – нагрівання; 1б і 2б – охолодження.

Висновки

1. Методами електронної оже-спектроскопії, X-променевого фазового аналізу, металографії підтверджена складна модель хімічного складу як свіжовирощених, так і витриманих та відпалених у атмосфері кисню плівок PbTe, PbSe, PbS і SnTe, що включає неоднорідний приповерхневий шар з домішками кисню, карбону і хлору, протягну однуірідну ділянку основної матриці та перехідну – поблизу підкладки.

2. Встановлено закономірності в змінах електричних властивостей плівок пюмбум халькогенідів, станом телуриду різної структурної досконалості, типу провідності, вихідної концентрації носіїв під час ізохорного та ізотермічного відпалів на повітрі. Показано, що отримані експериментальні результати пов'язані із внутріфазовими (рекристалізація) і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами, а також міжфазною взаємодією підкладки і осадженої плівки.

3. У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду досліджено залежності електричного опору тонких плівок PbTe різної структурної досконалості (монокристал, полікри-

стал) від їх товщини та температури, розраховано кінетичні параметри. Встановлено, що середня довжина вільного пробігу носіїв заряду в монокристалічних плівках на порядки (в залежності від температури) переважає відповідні значення для полікристалічних, а підвищення температури, за рахунок впливу розсіювання на коливаннях кристалічної ґратки, зумовлює її зменшення.

4. На основі експериментальних досліджень профілів ефективних і локальних значень електричних параметрів плівок пюмбум халькогенідів та використання феноменологічної двошарової моделі Петріца показано, що під час відпалу у вакуумі та атмосфері кисню, за рахунок дифузійних процесів донорних і акцепторних центрів, має місце значний перерозподіл як елементного складу, так і зміна всього комплексу фізико-хімічних властивостей конденсату.

5. Показано, що бар'єрні ефекти в полікристалічних плівках халькогенідів пюмбуму є домінуючою формою впливу на транспортні процеси. На основі аналізу анізотропії магнітоопору і температурної залежності рухливості носіїв заряду встановлено вплив кристалічної структури, температури відпалів у вакуумі і атмосфері кисню на

умови формування потенціальних міжзеренних бар'єрів, визначено їх величину.

6. Запропоновано кристалохімічні механізми акцепторної взаємодії кисню з полікристалічними плівками п्लомбум халькогенідів товщиною $d = (20-250)$ нм за тиску $P_{O_2} = (10^{-4} - 10^4)$ Па, які пов'язані із заміщенням халькогену, а також вкоріненням у тетрапорожниці щільної упаковки атомів металу кристалічної ґратки основної матриці.

7. Встановлено, що вакуумний відпал, як свіжовирощених, так і витриманих на повітрі плівок зумовлює складний характер зміни питомої електропровідності за температурою за рахунок процесів десорбції кисню і халькогену та проявом власної провідності.

8. Оптимізовані технологія вирощування із парової фази плівок п्लомбум халькогенідів, станум телуриду та умови наступних відпалів у вакуумі та атмосфері кисню забезпечують задані структуру та комплекс фізико-хімічних властивостей, необхідних для розробки і експлуатації активних приладових структур ІЧ-техніки та термоелектрики.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Встановлено закономірності в змінах хімічного і фазового складів, реальної структури як свіжовирощених плівок п्लомбум халькогенідів і станум телуриду, так і підданих температурному впливу в атмосфері кисню та вакуумі, виявлено їх неоднорідність за товщиною та показано, що деградаційні процеси визначаються станом кристалічної структури конденсату, температурою та часом відпалів.

2. Показано, що деградаційні процеси під час ізохорного та ізотермічного відпалів на повітрі плівок п्लомбум халькогенідів, станум телуриду різної структурної досконалості, типу провідності, вихідної концентрації носіїв пов'язані із внутрішньофазовими та фазовими процесами за участю кисню.

3. У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду, дрейфового бар'єра та двошарової моделі Петріца розраховані кінетичні параметри плівок різної структурної досконалості

(монокристал, полікристал) і встановлено їх залежність від товщини. Показано, що за рахунок розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах їх середня довжина вільного пробігу в полікристалічних плівках на порядки менша, ніж у монокристалічних і суттєво залежить від температури. Визначено електричні параметри приповерхневих шарів та величину енергетичних бар'єрів.

4. На основі проведених досліджень залежності електричних параметрів полікристалічних плівок п्लомбум халькогенідів різної товщини ($d=20-250$ нм) від тиску кисню $P_{O_2}=(10^{-4}-10^4)$ Па виявлено два різних механізми акцепторної взаємодії кисню з поверхнею тонких плівок, які пов'язані із заміщенням халькогену в аніонній підґратці та вкоріненням у міжвузля кристалічної структури основної матриці, окрім того запропоновано їх кристалохімічні моделі.

5. Встановлено, що складний характер зміни електричних параметрів під час вакуумного відпалу як свіжовирощених, так і витриманих на повітрі плівок зумовлений процесами десорбції кисню і халькогену та проявом власної провідності.

Практичне значення отриманих результатів

Практичне значення роботи визначається встановленими технологічними чинниками вирощування плівок, режимами їх відпалів на повітрі та у вакуумі з метою одержання конденсату з наперед заданими властивостями:

1. Оптимізована технологія вирощування плівок п्लомбум халькогенідів і станум телуриду з парової фази методами відкритого випаровування у вакуумі та гарячої стінки, що забезпечує: необхідні структурну досконалість, тип провідності та концентрацію носіїв струму.

2. Визначені температурні інтервали та тривалістність відпалів тонких плівок PbTe, PbSe, PbS, SnTe, для стабільного функціонування приладів мікроелектроніки, створених на їх основі.

3. Встановлені закономірності структурних і фазових змін у тонких плівках під час вирощування та відпалів на повітрі та у вакуумі, є важливими для розробки і експлуатації тонкоплівкових приладових структур.

Література

1. Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Ю.А. Куницький, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 7 (3), 1001 (2009).
2. Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (4), 819 (2009).
3. Д.М. Фреїк, О.Я. Довгий, М.А. Галушак, І.В. Калитчук, Ю.В. Кланічка, Оптикоелектроника и полупроводниковая техника, (37), 99 (2002).
4. Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (1), 90 (2009).
5. Ю.В. Кланічка, М.О. Галушак, Я.С. Яворський, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (3), 517 (2007).
6. Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Г.Д. Матеїк, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (2), 303 (2009).

7. Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, Л.В. Туровська, Г.Д. Матеїк, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (2), с. 255 (2008).
8. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (2), 245 (2006).
9. Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (3), 457 (2006).
10. М.О. Галушак, Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, О.Л. Соколов, Я.С. Яворський, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 301 (2007).
11. Д.М. Фреїк, О.Л. Соколов, Ю.В. Кланічка, Вісник Прикарпатського університету. Математика, фізика, (3), 65 (2007).
12. М.А. Лоп'янко, Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (3), 582 (2009).
13. Л.И. Межиловская, О.Я. Довгий, И.В. Калытчук, Ю.В. Кланічка, XIV Международный симпозиум ISTEE-14 (Харків, 2002), с. 130.
14. B.S. Dzundza, O.L. Sokolov., V.F. Pasichnyak, Yu.V. Klanichka, Шоста міжнар. конф. молодих вчених з прикладної фізики (Київ, 2006), с. 134.
15. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.П. Салій, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, II науково-технічна конф. з міжнар. участю (Кременчук, 2006), с. 21.
16. Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка, XXII науч. конф. стран СНГ (Одеса, 2006), с. 342.
17. Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка, А.Л. Соколов, Я.С. Яворський, New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: 5th International Conference (Zakopane, Poland, 2007), p. 31.
18. Ю.В. Кланічка, XI міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 2007), с. 90.
19. Ю.В. Кланічка, Б.І. Ільків, ІЕФ'2007: конф. молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики Національної академії наук України (Ужгород, 2007), с. 133.
20. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, В.М. Кланічка, Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2007): II міжн. конф. (Київ, 2007), с. 402.
21. Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, Я.С. Яворський, В.Ф. Пасічняк, III Міжнародна науково-практична конф. «Електронна техніка та сучасні інформаційні технології» (Кременчук, 2008), с. 92.
22. Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, Я.С. Яворський, Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-3): 3-я Міжнародна науково-технічна конф. (Одеса, 2008), с. 123.
23. Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, 3-я міжнародная конференция по физике электронных материалов ФИЭМ'08 (Калуга, Россия, 2008), с. 125.
24. Ю.В. Кланічка, XII міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 2009), с. 55.
25. B.S. Dzundza, Yu.V. Klanichka, G.D. Mateik, R.O. Dzumydzey, Ia.S. Iavorskyi, 6 International Conference New electrical and electronic technologies and their industrial implementation (Zakopane, Poland, 2009), p. 28.
26. Л.І. Никируй, Б.С. Дзундза, Р.О. Дзумедзей, Ю.В. Кланічка, IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Запоріжжя, 2009), с. 192.
27. Л.И. Никируй, Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка, Р.О. Дзумедзей, IV Международная научная конференция Актуальные проблемы физики твердого тела (Минск, Беларусь, 2009), с. 147.

Кланічка Юрій Володимирович – кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри теоретичної та експериментальної фізики.