#### УДК 621.315.592

# ВПЛИВ ПОВЕРХНІ НА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ТОНКИХ ПЛІВОК СПОЛУК А $^{\rm IV} B^{\rm VI}$ В РАМКАХ МОДЕЛІ ПЕТРІЦА

# Д.М. Фреїк \*, Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка, В.В. Бачук, Я.С. Яворський

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

Наведено аналіз електричних схем-аналогів для визначення кінетичних параметрів поверхонь міжфазних меж і об'єму тонких плівок у рамках двошарової моделі Петріца. Досліджено електричні властивості приповерхневих шарів для свіжовирощених, відпалених у вакуумі та атмосфері кисню, а також при тривалій витримці на повітрі тонких плівок халькогенідів свинцю. Отримані результати пояснено на основі фізико-хімічних процесів, пов'язаних з фракціюванням наважки, ревипаровуванням халькогену та акцепторним впливом кисню.

#### ВСТУП

Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали інфрачервоної техніки і термоелектрики для середньої області температур [1–3]. Тонкі плівки і наноструктури відкривають нові можливості практичного використання через вплив розміру на цілий комплекс фізико-хімічних властивостей – енергетичний спектр носіїв та транспортні процеси [4]. При цьому домінуючу роль відіграють поверхневі явища. У таких системах поверхня створює для носіїв потенціальні бар'єри, що суттєво впливає як на характер їхньої поведінки, так і на явища переносу. Крім того, взасмодія поверхні із атмосферним киснем змінює її стан, що ускладнює аналіз властивостей [5].

У роботі досліджено особливості поведінки кінетичних параметрів у плівках халькогенідів свинцю від товщини як свіжовирощених, так і відпалених у вакуумі та на повітрі.

#### ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ

Фізико-хімічні процеси, які мають місце на межі фаз, можуть змінювати властивості тонких плівок в перпендикулярному до поверхні напрямі (z) [6]. Для оцінки впливу поверхневого шару на величину коефіцієнта Холла тонку плівку представляють у вигляді двох шарів: поверхневого (I), завтовшки d<sub>s</sub>, концентрація носіїв струму в якому n<sub>s</sub>, а їхня рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами d<sub>b</sub>, n<sub>b</sub>,  $\mu_b$ . Товщина плівки d = d<sub>s</sub>+d<sub>b</sub> (рис. 1) [7]. За умови, що магнітне поле перпендикулярне до площини зразка (рис. 1), холлівські напруги V<sub>н</sub> поверхневої V<sub>s</sub> і об'ємної V<sub>b</sub> областей паралельні, струми зсуву також паралельні:

\* контактний автор *freik@pu.if.ua* ХФТП 2011. Т. 2. № 3



Рис. 1. Електрична схема-аналог для холлівських вимірювань тонких плівок у двошаровій моделі Петріца за умови, що струми і напруги паралельні [7]

$$V = \frac{I}{G}; G = G_{s} + G_{b}; I = I_{s} + I_{b}; V_{H} = V_{s} = V_{b};$$
$$I_{i} = V_{i}G_{i}; V_{H} = \frac{R_{H}IH}{d} = \frac{I}{G} = \frac{V_{s}G_{s} + V_{b}G_{b}}{G_{s} + G_{b}},$$

де I – повний струм через зразок, G – повна провідність,  $G_s$  і  $G_b$  – провідності приповерхневого шару і об'єму.

Вирази для напруги Холла, провідності і струму в об'ємі можна представити у вигляді

$$V_{b} = \frac{R_{b}I_{b}H}{d_{b}}; G_{b} = \sigma_{b}\frac{wd_{b}}{L};$$

$$\frac{I_{b}}{I} = \frac{G_{b}}{G} = \frac{\sigma_{b}d_{b}}{\sigma_{s}d_{s} + \sigma_{b}d_{b}}.$$
(1)

Аналогічно для області поверхневого заряду

$$V_{s} = \frac{R_{s}I_{s}H}{d_{s}}; G_{s} = \sigma_{s}\frac{wd_{s}}{L};$$

$$\frac{I_{s}}{I} = \frac{G_{s}}{G} = \frac{\sigma_{s}d_{s}}{\sigma_{s}d_{s} + \sigma_{b}d_{b}}.$$
(2)

Із співвідношень (1) і (2) отримаємо, що коефіцієнт Холла  $R_H$ , питома провідність  $\sigma$  і рухливість носіїв  $\mu = \sigma R_H$  тонкої плівки будуть рівними:

$$\sigma = \frac{\sigma_{s}d_{s} + \sigma_{b}d_{b}}{d}; R_{H} = \frac{R_{s}\sigma_{s}^{2}d_{s} + R_{b}\sigma_{b}^{2}d_{b}}{\left(\sigma_{s}d_{s} + \sigma_{b}d_{b}\right)^{2}}d;$$
$$\mu = \frac{R_{s}\sigma_{s}^{2}d_{s} + R_{b}\sigma_{b}^{2}d_{b}}{\sigma_{s}d_{s} + \sigma_{b}d_{b}}.$$
(3)

Використовуючи відомі формули  $\mu = \sigma R_H$ ;  $n = 1/eR_H$ , а також, що  $\sigma_s = en_s\mu_s$ ,  $\sigma_b = en_b\mu_b$ , отримуємо співвідношення між коефіцієнтом Холла і питомим опором ( $\rho = 1/\sigma$ )

$$R = \frac{q_s \mu_s \rho}{e} + \frac{n_b \mu_b d_b}{d} [q_b \mu_b - q_s \mu_s] \rho^2. \quad (4)$$

Тут  $n_s i n_b$  – поверхнева і об'ємна концентрація носіїв,  $q_s i q_b$  – заряд основних носіїв поверхневого шару та об'єму відповідно.

#### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджували епітаксійні плівки *n*- і *p*-PbTe, PbSe, PbS, які вирощували із парової фази на підкладинках із свіжих сколів (111) кристалів фтористого барію при постійній температурі підкладинок Т<sub>п</sub>. Товщину плівок контролювали часом осадження пари і визначали мікроінтерферометричним методом.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівські і два струмових зонди. Виміри проводили при постійному струмі у постійному магнітному полі 2 Тл. Як омічні контакти використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 100 мкА. Нівелювання впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів при різних напрямках струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%.

Отримані зразки досліджувалися методом атомно-силової мікроскопії (ACM) Nanoscope За Dimention 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання виконано в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 з номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами ACM досліджень, крім топології поверхні та профілограм, за допомогою програми WSxM 4.0 Develop 10.4 визначено розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість поверхні.

#### СТРУКТУРА І ТОПОЛОГІЯ ПЛІВОК

Встановлено, що варіюючи температурні режими в ростовій камері та кількість осадженого матеріалу, можна реалізувати різні механізми росту наноструктур, задавати їхні форми та розміри. Для нанокристалів РbTe на сколах (111) кристалів BaF<sub>2</sub> при осадженні пари у відкритому вакуумі реалізується механізм росту Фольмера-Вебера. При цьому домінують структури у вигляді пірамідальних тригранних утворень із переважанням вертикального або латерального росту у залежності від технологічних факторів вирощування (рис. 2).



**Рис. 2.** АСМ зображення наноструктур РbTe на (111) ВаF<sub>2</sub> при Т<sub>п</sub>, К: 323 (*a*), 373 (*b*), 473 (*b*), 523 (*c*). Т<sub>в</sub> = 973 К, час осадження 60 хв

Підвищення температури випаровування Т<sub>в</sub> обумовлює збільшення середньої висоти наноструктур від декількох (3-4) нм при  $T_{\rm B}$ = 720 К до декількох десятків (40–60) нм при Т<sub>в</sub>=800 К за умови сталої температури підкладинки (Т<sub>п</sub>=323 К) та часу осадження (т = 30 хв). Аналогічні результати отримані і для інших умов ( $\tau = 15$  і 60 хв). Температура осадження Т<sub>п</sub> більш динамічно впливає на структурні характеристики конденсату. Так, в інтервалі Т<sub>в</sub>=720-1070 К чітко розрізняються чотири діапазони температур осадження: I – T<sub>п</sub>=300–320 К; II – T<sub>п</sub>=330–370 К; III –  $T_n$ = 380–470 K; IV –  $T_n$ = 480–520 K (рис. 2). Якщо при низьких Т<sub>п</sub> (І режим) формуються чітко виражені пірамідальні структури 30-40 нм, то при наступному підвищенні Т<sub>п</sub> до 370 К (II режим) їхні розміри значно зменшуються. При цих же температурах випаровування (Т<sub>в</sub>=720 К) і часі осадження (т = 60 хв) вони складають ~20 і 2-5 нм відповідно. У третьому діапазоні температур підкладинок має місце суттєво інший характер формування наноструктур – щільно упаковані наноструктури розмірами 30-60 нм із незначною шорсткістю. При ще вищих температурах (IV режим) знову ростуть вертикальні стовпчасті пірамідальні структури із значною висотою 15-30 нм.

Збільшення маси конденсованої речовини (часу осадження) у загальному випадку призводить до наслідків, аналогічних таким при збільшенні температури осадження: має місце зміна топології поверхні, форми і розмірів нанокристалів. Утворення пірамідальних структур (рис. 2.) пов'язане як із орієнтаційним впливом поверхні (орієнтаційний ефект), так і з прагненням системи до мінімуму енергії (енергетичний ефект).

Спостережувані зміни у розмірах наноструктур залежно від температури (рис. 2) та часу осадження можна обґрунтувати процесами оствальдівського дозрівання [8]. При цьому важливим є питання, за рахунок яких механізмів воно реалізується: дифузійних чи утворення хімічних зв'язків. Проведені розрахунки вказують, що слід надати перевагу електронним процесам, пов'язаним із швидкістю утворення хімічних зв'язків. Такий характер оствальдівського дозрівання особливо чітко проявляється при підвищенні температури  $T_n$  та збільшенні часу осадження, коли спостерігається значне зростання окремих нанокристалів.

## КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК

Свіжовирощені плівки. Досліджено залежності питомої електропровідності σ, сталої Холла R<sub>н</sub> і рухливості носіїв µ від товщини осаджених плівок. Видно (рис. 3), що у плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, із зменшенням товщини d плівок питома електропровідність має тенденцію до зростання (рис. 3 крива 1). При цьому, якщо плівки РbTe і PbSe, осаджені на сколах (111) монокристалів ВаF<sub>2</sub> при товщинах менших за d ~ 0,3 і 1 мкм відповідно, мають діркову провідність, то при більших значеннях товщини переважає тільки електронна провідність. Для плівок сульфіду свинцю р-типу провідності постійна Холла R<sub>н</sub> із збільшенням їхньої товщини також зростає. Зменшення питомої електропровідності σ і зростання рухливості носіїв μ із ростом товщини плівок пов'язане із зменшенням концентрації основних носіїв.



Рис. 3. Розподіл за товщиною ефективних значень електричних параметрів (σ – 1, R<sub>H</sub> – 2) свіжовирощених плівок РbTе за товщиною: *n*-тип (*a*); *p*-тип (б). ●, ▲ – експеримент; суцільні лінії – розрахунок за моделлю Петріца

Результати розрахунків кінетичних параметрів плівок халькогенідів свинцю у рамках двошарової моделі Петріца наведено у таблиці. Видно, що характерною особливістю для свіжовирощених плівок із ефективною електронною провідністю є наявність шарів *p*-типу із значною концентрацією дірок  $2,4\cdot10^{17}$ – $4,2\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При цьому для плівок із ефективною дірковою провідністю приповерхневі шари характеризуються підвищеною концентрацією основних носіїв, які переважають об'ємну концентрацію більш ніж на порядок і складають відповідно  $2,1\cdot10^{19}$ ,  $1,7\cdot10^{18}$ ,  $6,2\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup> для PbTe, PbSe i PbS.

Таблиця. Кінетичні параметри приповерхневого шару і об'єму для плівок PbTe, PbSe та PbS *n*- і *p*-типу провідності згідно двошарової моделі Петріца

Параметри	PbTe-n	PbTe-p	PbSe-n	PbSe-p	PbS-n	PbS-p
$\sigma_s$ , $Om^{-1}cm^{-1}$	120	800	2500	280	1250	430
R <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	8	0,3	1,5	3,6	26	10
n <sub>s</sub> , см <sup>-3</sup>	$7,810^{17}$ ( <i>p</i> )	2,1 10 <sup>19</sup>	$4,210^{18}$ ( <i>p</i> )	1,7 10 <sup>18</sup>	$2.4 \ 10^{17}$ ( <i>p</i> )	6,2 10 <sup>17</sup>
μ <sub>s</sub> , см <sup>2</sup> B <sup>-1</sup> c <sup>-1</sup>	960	240	3750	1008	32500	4300
d <sub>s</sub> , мкм	0,10	0,08	0,13	0,21	0,32	0,45
$\sigma_b, Om^{-1}Cm^{-1}$	70	140	250	160	200	40
<b>R</b> <sub>b</sub> , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	-20	2,8	-60	46	-300	300
n <sub>b</sub> , см <sup>-3</sup>	$3,1 \overline{10^{17}}$ ( <i>n</i> )	2,2 10 <sup>18</sup>	$1,0\ \overline{10^{17}}$ ( <i>n</i> )	1,4 10 <sup>17</sup>	$2,1 \frac{10^{16}}{(n)}$	2,1 10 <sup>16</sup>
μ <sub>b</sub> , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	1400	392	15000	7360	60000	12000

Відзначені ефекти пов'язані з інтенсивним збагаченням пари на халькогени, які є більш леткими компонентами у сполуках, на початкових етапах випаровування наважки. Це і обумовлює формування конденсату в області гомогенності на межі фаз, збагаченій на халькоген. Слід відзначити, що для плівок із ефективною електронною провідністю товщина приповерхневого шару d<sub>s</sub> зростає при переході від PbTe до PbSe та PbS і складає відповідно 0,10; 0,13; 0,30 мкм. Цей факт також пов'язаний із особливостями випаровування халькогену з наважки: леткість зростає від Te до Se i S. Тому при випаровуванні PbS пара буде більш насиченою на сірку, ніж при випаровуванні PbTe – на телур [9].

Поверхнева рухливість носіїв, визначена у рамках двошарової моделі Петріца, є меншою у декілька разів за об'ємну як для плівок *n*-, так і *p*-типу провідності (табл.). Останнє обумовлено внеском додаткового розсіювання на міжфазних межах – поверхнях плівок. Крім того, рухливість електронів у плівках *n*-типу також більша за рухливість дірок у плівках *p*-типу за рахунок різниці їхніх ефективних мас [2].

Експериментальні і розрахункові результати досліджень профілів концентрації носіїв струму у плівках як *n*-, так і *p*-типу провідності однозначно вказують на реалізацію одного і того ж фізикохімічного процесу. Він пов'язаний із збідненням конденсату на більш леткий компонент – халькоген, у напрямку від підкладинки до поверхні плівки. Це обумовлено тим, що вакансії халькогену у халькогенідах свинцю є донорами і їхнє збільшення призводить до зростання концентрації носіїв струму у електронному матеріалі, а їхнє зменшення - у дірковому, що спостерігається на експерименті. Такий спрямований характер зміни дефектної підсистеми у тонкоплівковому матеріалі може бути зумовлений декількома факторами. Найбільш важливим із них є фракціювання складу наважки при випаровуванні і її збіднення на халькоген у процесі росту плівки. Інший фактор може бути пов'язаний із зміною складу вже вирощеної плівки у процесі повільного післяростового охолодження у вакуумі при закритій заслінці – ревипаровування халькогену з вільної поверхні.

#### ВІДПАЛ ПЛІВОК У ВАКУУМІ

Відпал здійснювали у вакуумі  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Па при температурах 550-700 К. Результати вимірювань і розрахунку розподілу значень електричних параметрів плівок *n*- і *p*-типу наведено на рис. 4–5.



Рис. 4. Профілі електричних параметрів (σ – 1, R<sub>H</sub>-2) плівок *n*-PbTe (*a*) і *p*-PbTe (*б*), підданих вакуумному відпалу при 600 К протягом 2 год (*a*) і при 680 К протягом 3 год (*б*)

Слід зауважити, що їхній вигляд суттєво залежить як від початкового ефективного типу провідності зразків (електронний чи дірковий), так і від температури та часу термічного відпалу у вакуумі. Для плівок *n*-типу має місце тільки деяке зростання концентрації електронів та незначне зменшення рухливості з наближенням до вільної поверхні плівок. Для плівок ефективного *p*-типу утворюється складна гетероструктура з *p*-*n*-переходом. При поширенні *n*-шару в глибину плівки його внесок росте, а внесок *p*-шару падає. При деякому положенні межі шарів  $z_0 R_H$  обертається на нуль, а п прямує до нескінченності. Подальший відпал призводить до інверсії знаку  $R_H$  внаслідок переважання внеску прошарку *n*-типу провідності.

Вакуумний відпал плівок на початкових етапах призводить, в основному, до збіднення поверхні плівки на халькоген, а просторовий розподіл дефектів і концентрації носіїв заряду визначають процеси генерації вакансій халькогену, їхню дифузію в об'єм плівки та процеси рекомбінації [10]. При достатньо тривалому вакуумному відпалі слід прийняти до уваги і процеси випаровування свинцю з поверхні плівки та їхній змінний характер для халькогену і свинцю, які істотно впливають на просторово-часовий розподіл концентрацій компонентів приповерхневого шару плівки.



Рис. 5. Зміна питомої електропровідності (σ – 1), сталої Холла (R<sub>H</sub> – 2) тонких плівок *p*-PbTe від температури відпалу у вакуумі. Тривалість відпалу -1 год. Точки о і ∆ відповідають початковим значенням σ, µ і R<sub>H</sub>, п відповідно. Температура вимірювання електричних параметрів —300 К

Результати експериментальних досліджень наведені на рис. 5. Виявлено, що вже перший відпал у вакуумі свіжовирощених плівок халькогенідів свинцю *p*-типу при низьких температурах (температура відпалу  $T_0 = 500$  K, час відпалу  $\tau_0 = 1$  год.) призводить до різкого зменшення ефективних значень питомої електропровідності ( $\sigma$ ) і росту коефіцієнта Холла ( $R_H$ ) (рис. 5, точки: О і  $\Delta$  - початкові значення). Подальше підвищення температури відпалу обумовлює деяке зростання  $\sigma$  і зменшення  $R_H$ (рис. 5, криві *1*, *2*). При цьому, якщо холлівська концентрація носіїв струму (дірок) під час відпалу при 500 К зменшується, то більш високотемпературні відпали у вакуумі протягом цього ж часу призводять до її збільшення (рис. 5). Відпал плівок халькогенідів свинцю *p*-типу при  $T_0>580$  К;  $\tau_0\geq1$  год. веде до утворення матеріалу з ефективною електронною провідністю – стала Холла змінює знак на від'ємний і збільшується за абсолютною величиною (рис. 5, крива 2), а концентрація електронів при цьому спадає. Відпал у вакуумі свіжовирощених плівок халькогенідів свинцю *n*-типу веде до незначного зростання питомої електропровідності, зменшення значення сталої Холла і зростання концентрації електронів.

#### ВІДПАЛ ПЛІВОК В АТМОСФЕРІ КИСНЮ

Взаємодія з киснем може призводити до істотного перерозподілу як елементного складу матеріалу, так і цілого комплексу нових фізико-хімічних властивостей матеріалу.



Рис. 6. Профілі ефективних (*a*) і локальних (*б*) величин питомої електропровідності (σ - 1) та сталої Холла (R<sub>H</sub> - 2) плівок РbTе на сколах (111) ВаF<sub>2</sub>, витриманих в атмосфері кисню при 400 К протягом 2 год

Так, зокрема, залежності виміряних ефективних значень  $\sigma$  і R<sub>H</sub> і обрахованих  $\mu$  і п для витриманих в атмосфері кисню плівок наведено на рис. 6*а*. Слід зауважити, що якщо свіжовирощені плівки PbTe, за заданих умов вирощування, характеризуються тільки електронною провідністю (*n*-тип), то витримані в атмосфері кисню до року мають неоднорідності за знаком сталої Холла (рис. 6*a*, крива 2) і типом провідності. При цьому, в значення ефективних кінетичних параметрів плівок, стравлених до різної товщини, в напрямку

травлення має місце зменшення сумарного внеску шарів *р*-типу провідності і зростання – *n*-типу (рис. 6а). Розраховані профілі розподілу провідності і коефіцієнта Холла, рухливості і концентрації носіїв струму по товщині плівок РьТе наведені на рис. 6б. Для плівок витриманих в атмосфері кисню концентрація електронів, починаючи з товщин ~ 10 мкм, швидко зростає, наближаючись до нескінченності. У точці розриву має місце інверсія типу провідності (зміна знаку коефіцієнта Холла), а холлівська рухливість стає близькою до нуля. Передумовою цього є те, що полікристалічні плівки РbTe, перебуваючи на повітрі, активно взаємодіють з киснем, який є ефективним акцептором. Мігруючи на межі зерен, він проникає у глибину плівки, компенсуючи донорні центри. Внаслідок цього на поверхні плівок утворюється шар *р*-типу провідності.

Зміна питомої електропровідності з товщиною плівок корелює із значеннями концентрації та рухливості носіїв струму. Так, початкове зростання  $\sigma$ з товщиною для витриманих в атмосфері кисню плівок (рис. 6 криві 1) пов'язане із збільшенням концентрації електронів. Однак спадання  $\sigma$  з товщиною плівок для *p*-області (рис. 6*б*, крива 1) обумовлене значним зменшенням рухливості носіїв струму за рахунок їхнього розсіювання на енергетичних потенціалах меж зерен полікристалічних плівок, утворених акцепторним впливом кисню.



**Рис. 7.** Залежність товщини приповерхневого шару (*a*) та швидкості його утворення (б) від часу витримки плівок *p*-PbTe на повітрі

Отже, у плівках з початковою електронною провідністю має місце утворення в процесі взаємодії з киснем двошарової p-n-структури. Для плівок p-PbTe відбувається тільки деяке зростання концентрації основних носіїв як на поверхні, так і в об'ємі.

Петріца Модель дозволила визначити залежність товщини поверхневого шару від часу витримки плівок на повітрі та середню швидкість його утворення на кожному етапі (рис. 7). Видно (рис. 7б), що на початкових етапах витримки плівок *p*-PbTe на повітрі швидкість зміни товщини приповерхневого шару різко спадає і протягом першої доби стає незначною, а при подальшій витримці змінюється дуже повільно. Це також вказує на відмінність механізмів процесів окиснення на ранній стадії та під час тривалої витримки на повітрі.

Адсорбовані молекули кисню, що проникли на поверхню, разом із кристалічною граткою плівок утворюють єдину квантовомеханічну систему. При цьому можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із поверхнею можуть бути як заміщення кисню телуру з утворенням вакансій свинцю

$$\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow V_{Pb}^- + O_{Te}^O + h^+,$$

так і вкорінення кисню у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів свинцю основної матриці

$$\frac{1}{2} \mathrm{O}_2 \leftrightarrow \mathrm{O}_i^- + \mathrm{h}^+ \, .$$

Спостережуване суттєве зростання поверхневої провідності плівок на повітрі пов'язане із збагаченням поверхні основними носіями заряду. Зменшення ж поверхневої рухливості  $\mu_s$  найбільш ймовірно пов'язане з утворенням потенціальних бар'єрів, які формуються на межах зерен за рахунок взаємодії з киснем.

У будь-якому випадку, виявлену неоднорідність у тонких плівках варто враховувати як при інтерпретації експериментальних результатів, так і при експлуатації у напівпровідникових приладах.

#### ВИСНОВКИ

Виконано аналіз електричних схем для холлівських вимірювань двошарових структур у моделі Петріца. Показано, що практичну цінність представляє схема з паралельними струмами і холлівською напругою. Досліджено профілі електричних параметрів плівок PbTe, PbSe та PbS з різним ефективним типом провідності. У рамках

моделі Петріца розраховано значення електричних параметрів поверхневих шарів. Встановлено, що межі фаз плівок біля підкладинок завжди збагачені на халькоген, що визначає їхній р-тип для електронного матеріалу і збагаченого на дірки для р-типу. Відпал у вакуумі плівок *n*-PbTe обумовлює деяке зростання концентрації електронів. Для плівок *p*-PbTe біля вільної поверхні формується двошарова n-p,  $p^+-p$ -структура, що пов'язано із випаровуванням халькогену і дифузією його вакансій у напрямку нормалі до поверхні в об'єм плівки. При витримці плівок із початковою електронною провідністю в атмосфері кисню утворюється двошарова *р-п*-структура із приповерхневим шаром, збагаченим на акцепторні центри. Для конденсату *р*-типу формується збагачена на дірки приповерхнева  $p^+$ -область за рахунок адсорбції кисню, який є активним акцептором.

Робота частково фінансується в межах проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0111U001766) та ДФФД Державного агентства з питань науки, інновації та інформації України (№ 0110U007674).

#### ЛІТЕРАТУРА

- 1. Zemel J.N. Recent developments epitaxial IV-VI films // J. Lumin. 1973. V. 7. P. 524–541.
- Поверхностные свойства твердых тел / под. ред. М. Грина. – Москва: Мир, 1972. – 432 с.

- Фреик Д.М., Галущак М.А., Межиловская Л.Й. Физика и технология тонких пленок. – Львов: Вища школа, 1988. – 182 с.
- Vaya P.R., Majht J., Gopalam B.S.V., Dattatrepan C. Thickness dependence of hall mobility of HWE grown PbTe films // Phys. Status Solidi A. – 1985. – V. 87. – P. 341–350.
- 5. Бойков Ю.А., Кутасов В.А. Влияние приграничных слоев на свойства тонких пленок теллурида свинца // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, № 10. С. 2984–2987.
- Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Никируй Л.І. Напівпровідникові тонкі плівки – стан проблеми // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 405–417.
- Petritz R.L. Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface // Phys. Rev. – 1958. – V. 110. – P. 1254–1262.
- Венгренович Р.Д., Іванський Б.В., Москалюк А.В. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, №1. – С. 19–23.
- Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup>. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
- 10. *Рувінський Б.М.* Просторово-часовий розподіл компонентів приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю при вакуумному відпалі // Вісник Прикарпатського університету. Мат. Фіз.. 2000. № 1. С. 61–66.
- Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галущак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI. – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – 164 с.

Надійшла 13.05.2011, прийнята 06.06.2011

# Влияние поверхности на кинетические параметры тонких пленок соединений А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> в рамках модели Петрица

## Д.М. Фреик, Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланичка, В.В. Бачук, Я.С. Яворский

Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника ул. Шевченко 57, Ивано-Франковск 76000, Украина, freik@pu.if.ua

Приведен анализ электрических схем-аналогов для определения кинетических параметров поверхностей межфазных границ и объема тонких пленок в рамках двухслойной модели Петрица. Исследованы электрические свойства приповерхностных слоев для свежевыращенных, отожженных в вакууме и атмосфере кислорода, а также при длительной выдержке на воздухе тонких пленок халькогенидов свинца. Полученные результаты объяснены на основе физико-химических процессов, связанных с фракционированием навески, реиспарением халькогена и акцепторным воздействием кислорода.

# Effect of Surface on Kinetic Parameters of Compounds A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> Thin Films within the Petritz Model D.M. Freik, B.S. Dzundza, Yu.V. Klanichka, V.V. Bachuk, Ya.S. Yavorsky

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

57 Shevchenko Street, Ivano-Frankivsk 76025, Ukraine, freik@pu.if.ua

The analysis of electrical schemes-analogues is present to determine the kinetic parameters of surfaces, interfaces, and bulk of thin films within the bilayer Petritz model. Electrical properties of surface layers for just gown annealed in vacuum and in oxygen atmosphere, and under prolonged exposure to air of thin films of lead chalcogenides are investigated. The results are explained on the basis of physical and chemical processes associated with batch fractionation, re-evaporation of chalcogen, and the influence of oxygen acceptor.