

М.А. Лоп'яно, Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун

## Приповерхневі шари та профілі електричних параметрів наноплівок плумбум сульфідру PbS

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Досліджено товщинні залежності ефективних і локальних значень електричних параметрів наноплівок PbS, вирощених із парової фази. За допомогою двошарової моделі Петріца розраховано електричні параметри приповерхневого шару.

**Ключові слова:** плумбум сульфід, наноплівки, профілі, модель Петріца.

*Стаття постуила до редакції 19.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.*

### Вступ

Напівпровідники IV-VI перспективні матеріали інфрачервоної оптоелектроніки і термоелектрики для середньої області температур [1-3]. Наноструктури відкривають нові можливості практичного використання через вплив розміру на цілий комплекс фізичних властивостей – енергетичний спектр носіїв та транспортні процеси [4]. При цьому домінуючу роль, через низько розмірний стан, починає відігравати поверхня наноструктури. У таких системах поверхня створює для електронів потенціальні бар'єри, що суттєво впливає як на характер їх поведінки, так і на явища переносу. Крім того, взаємодія поверхні із атмосферним киснем значно ускладнює поверхневі процеси [5].

У роботі досліджено профілі неоднорідностей електричних параметрів у нанорозмірних плівках PbS.

### I. Методика експерименту і результати

Наноплівки PbS були отримані термічним випаровуванням наперед синтезованого матеріалу р-типу провідності. Осадження проводили на сколи (001) кристалів KCl. Вирощування плівок здійснювали при постійних температурах підкладок  $T_{\text{п}} = 520\text{-}570\text{K}$ . Товщину плівок задавали часом осадження пари, та вимірювали за допомогою каліброваного кварцового резонатора.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили при постійному

струмі у постійному магнітному полі 0,8 Тл. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів при різних напрямках струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%. Коефіцієнт термо-е.р.с. вимірювали відносно міді з похибкою, яка не перевищувала 3%.

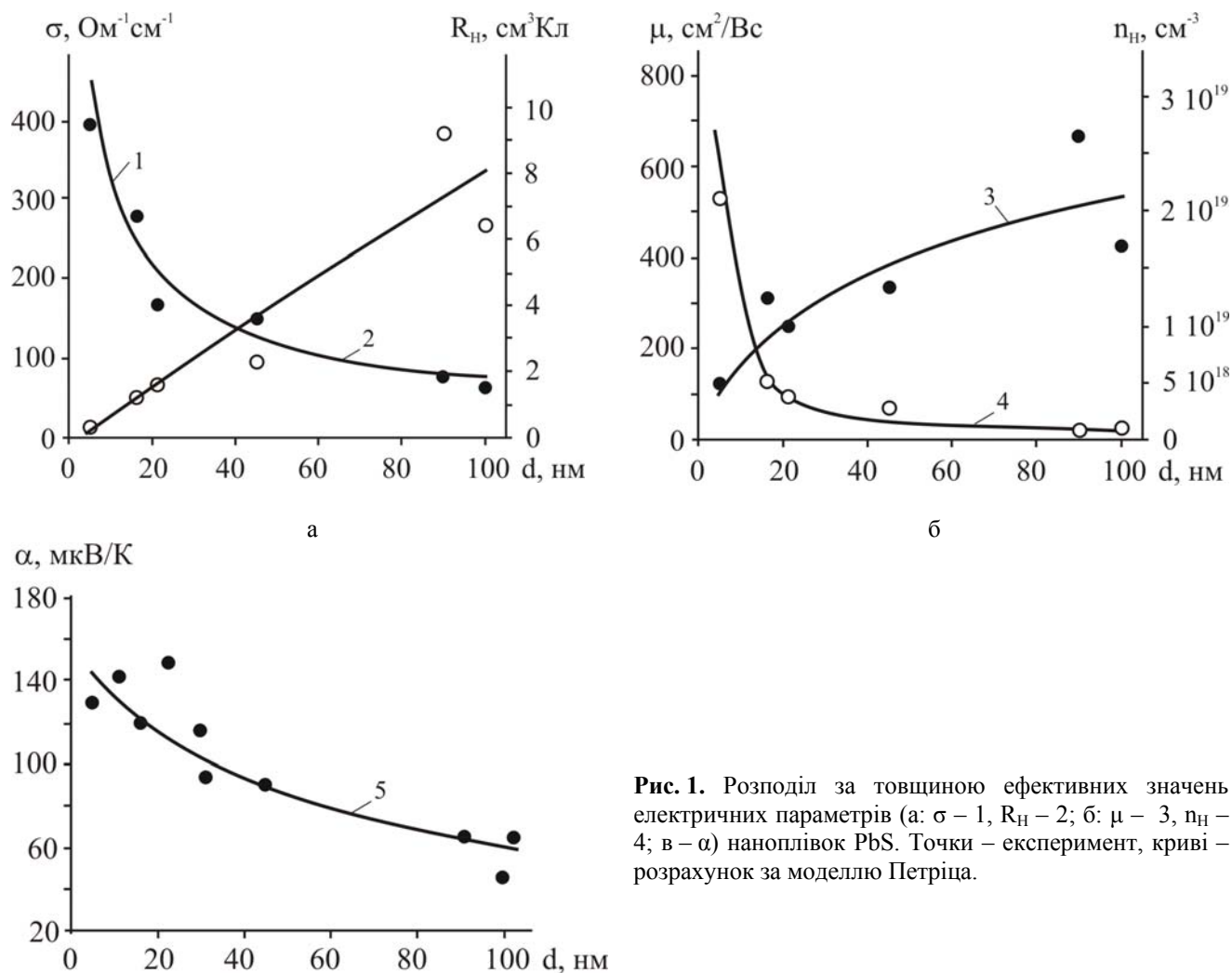
Усі вимірювання здійснювались на свіжоприготовлених зразках при кімнатних температурах.

Залежності питомої електропровідності  $\sigma$ , сталої Холла  $R_{\text{H}}$ , холлівської концентрації  $n_{\text{H}}$ , рухливості носіїв  $\mu$  і коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha$  від товщини  $d$  осаджених наноплівок наведено на рис. 1. Видно (рис. 1), що у цих плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, в області малих товщин  $d < 20$  нм питома електропровідність  $\sigma$  зростає, а холлівська концентрація  $n_{\text{H}}$  зменшується (рис. 1, а – крива 1; рис. 1, б – крива 3) відповідно. Коефіцієнт термо-е.р.с.  $\alpha$  має тенденцію до спадання із ростом товщини, хоча при  $d < 20$  нм характеризується складною залежністю (рис. 1, в). Значення рухливості носіїв  $\mu$  із збільшенням товщини наноплівок зростає (рис. 1, б – крива 3).

Результати вимірювань  $R_{\text{H}}$  (рис. 1, а – крива 2) показали, що тонкі плівка PbS є р-типу провідності.

### II. Розрахунок електричних параметрів

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис. 1) є деякими інтегральними величинами і залежать від



**Рис. 1.** Розподіл за товщиною ефективних значень електричних параметрів (а:  $\sigma$  – 1,  $R_H$  – 2; б:  $\mu$  – 3,  $n_H$  – 4; в –  $\alpha$ ) наноплівки PbS. Точки – експеримент, криві – розрахунок за моделлю Петріца.

профілю розподілу концентрації носіїв заряду і питомої електропровідності, тобто локальних значень.

У загальному випадку ефективні електричні параметри  $\sigma(d)$ ,  $R_H(d)$ ,  $\alpha(d)$ ,  $\mu(d)$  плівок пов'язані з відповідними локальними  $\sigma(z)$ ,  $R_H(z)$ ,  $\alpha(z)$ ,  $\mu(z)$  значеннями співвідношеннями [6]:

$$\sigma(z) = \frac{\left[ \sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]}{\Delta d} \quad (1)$$

$$R_H(z) = \frac{\left[ R_H \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - R_H \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma^2 \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right] \cdot \Delta d}{\left[ \sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]^2}; \quad (2)$$

$$\mu(z) = R_H(z) \cdot \sigma(z); \quad (3)$$

$$p(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e}. \quad (4)$$

$$S(z) = \frac{S \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - S \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \sigma \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right)}{\sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right)}. \quad (5)$$

Тут  $d_i \pm \Delta d/2$  – задана товщина плівки, яка відрізняється внеском наступного елементарного шару  $\Delta d$ ;  $z$  – координата цього шару.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей проводився за допомогою двошарової моделі Петріца [7]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (s) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (b), які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

У цьому випадку [3]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (6)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (7)$$

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}; \quad (8)$$

$$S = \frac{S_s \sigma_s d_s + S_b \sigma_b d_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (9)$$

Співвідношення (6)-(9), за умови вимірних значень  $\sigma$ ,  $R$ ,  $\mu$  та  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$  і  $d$ , дає можливість наближено визначити параметри приповерхневого шару  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  відповідно.

На рис. 2, враховуючи експериментальні результати і отримані вирази (5) – (9), наведено профілі вже локальних значень кінетичних коефіцієнтів для досліджуваних наноплівочок.

### III. Аналіз результатів дослідження

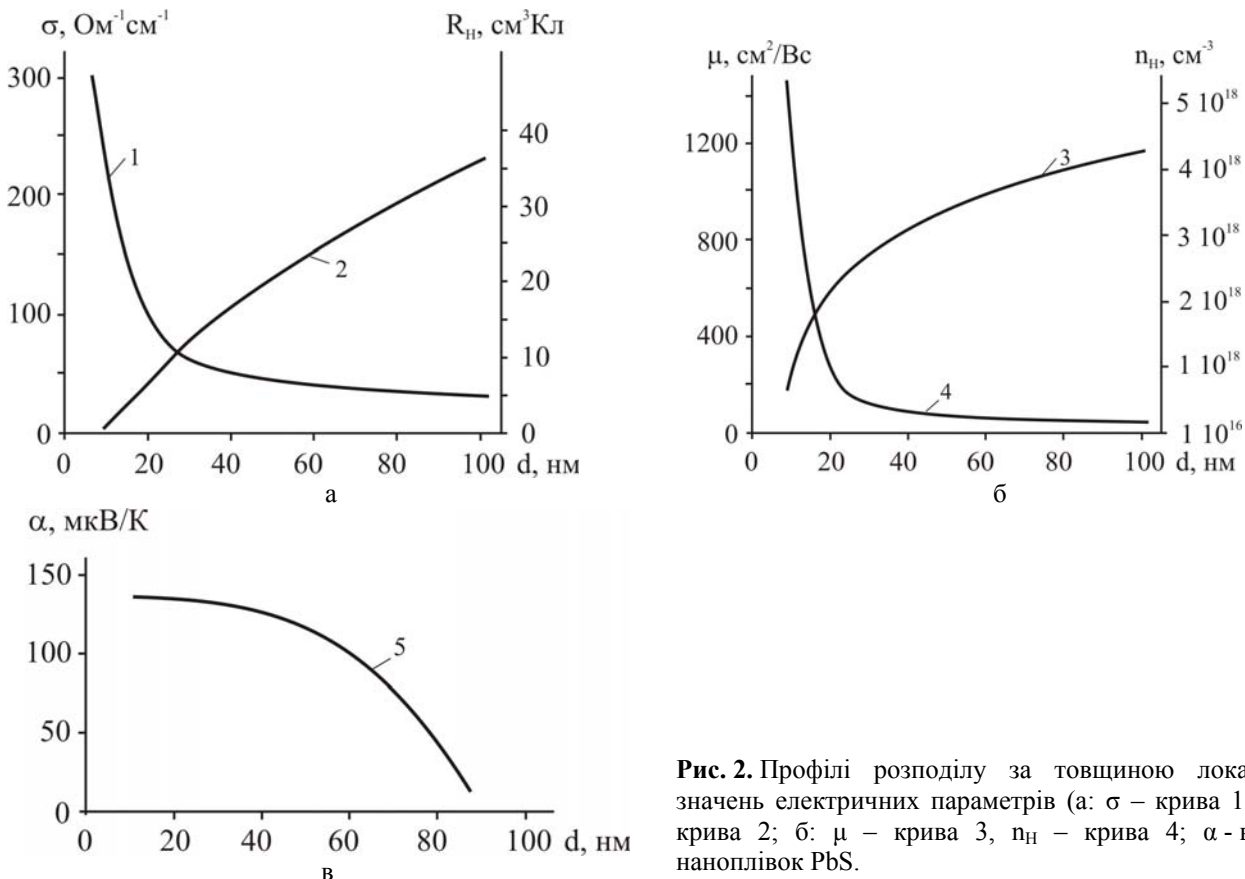
З профілів локальних значень електричних параметрів (рис. 2) можна визначити середні значення провідності і концентрації об'ємного шару та, використовуючи модель Петріца, оцінити параметри приповерхневого шару. Результати розрахунку наведено в таблиці.

**Таблиця**

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для наноплівочок р - PbS

Параметри	p-PbS
$d_s$ , нм	9,7
$\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	350
$\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	54
$R_s$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	0,4
$R_b$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	21
$n_s$ , см <sup>-3</sup>	$1,56 \cdot 10^{19}$
$n_b$ , см <sup>-3</sup>	$2,97 \cdot 10^{17}$
$\mu_s$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	140
$\mu_b$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	1134
$S_s$ , мкВ/К	138
$S_b$ , мкВ/К	20

З рис. 2 бачимо, що для вирощених описаним методом наноплівочок мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, ефективні (рис. 1) і локальні (рис. 2) значення електричних параметрів виявляють на поверхні збагачену дірками область. Поверхнева концентрація дірок на два порядки відрізняється від

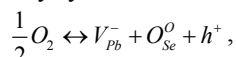


**Рис. 2.** Профілі розподілу за товщиною локальних значень електричних параметрів (а:  $\sigma$  – крива 1,  $R_H$  – крива 2; б:  $\mu$  – крива 3,  $n_H$  – крива 4; а-в) для наноплівочок PbS.

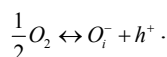
об'ємної і складає  $n_s \sim 1,56 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Отримані результати можна інтерпретувати наступним чином. На початкових етапах осадження (плівки малої товщини), оскільки сірка це компонент, який найшвидше випаровується, будемо мати збагачення конденсату на халькоген, що веде до зростання концентрації основних носіїв. Другим важливим фактором є взаємодія поверхні з киснем повітря.

Адсорбовані молекули кисню, що проникли на поверхню, разом із кристалічною ґраткою наноплівкок утворюють єдину квантовомеханічну систему. При цьому можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із поверхнею наноплівкок можуть бути як заміщення киснем сульфур з утворенням вакансій плумбуму:



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



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

У будь-якому випадку, виявлену неоднорідність у наноплівках варто враховувати при інтерпретації

експериментальних результатів. Внаслідок неоднорідності провідності матеріалу за товщиною, визначені з вимірювань ефекту Холла і електропровідності концентрація і рухливість носіїв струму є деякими усередненими величинами, що залежать від профілю їх розподілу.

## Висновки

1. Досліджено розподіл за товщиною ефективних і локальних значень електричних параметрів для плівок плумбум сульфід, вирощених із парової фази на сколах монокристалів KCl.

2. В рамках моделі Петріца розраховано значення електричних параметрів приповерхневих шарів.

3. Показано, що на поверхні плівок за рахунок взаємодії з атмосферним киснем утворюється сильно збагачений на акцепторні центри шар товщиною  $d_s \approx (9,7) \text{ мкм}$  з концентрацією носіїв  $n_s \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

*Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505).*

*Лоп'яно М.А.* – кандидат фіз.-мат. наук, доцент;  
*Кланічка Ю.В.* – науковий співробітник;  
*Дзундза Б.С.* – кандидат фіз.-мат. наук, науковий співробітник;  
*Харун Л.Т.* – аспірант.

- [1] Равич Ю.Н., Ефимова Б.А., Смирнова Н.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, Москва. 384 с., (1968).
- [2] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // J. Luminescence, 7, pp 524-541 (1973).
- [3] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. Физика и технология тонких пленок. Вища школа, Львов. 182с., (1988).
- [4] Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос.хим.ж. 56(5), сс. 50-56 (2002).
- [5] Д.М. Фрейк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, Л.В. Туровська, Г.Д. Матеїк Механізми взаємодії кисню із тонкими плівками халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. 9(2), С. 255-260 (2008).
- [6] Фрейк Д.М., Салій Я.П., Довгий О.Я., Галушак М.О., Калитчук І.В. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. 2(4), С. 711-718 (2001)
- [7] R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // Phis. Rev. (110), P. 1254 (1958).

M.A. Lopyanko, Y.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.T. Harun

## Near-Surface Layers and Profile Electric Parameters Nanofilms of Lead Sulfide PbS

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Investigational thickness dependences of effective and local values electric parameters nanofilms of PbS, reared from a steam phase. With the help two-layers Petric's model are expected the electric parameters near-surface layer.