

Д.М. Фреїк¹, О.О. Акімова², Ц.А. Криськов³, Т.С. Люба³, О.Ю. Мешалкін²,
С.В. Оптасюк³, О.М. Рачковський³, Б.І. Циканюк³

Вплив домішок Sb на спектри пропускання тонких плівок РbТе в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: fcss@pi.if.ua

²Інститут прикладної фізики АН Молдови, вул. Академічна, 5,
м. Кишинів, MD-2028, Молдова, e-mail: meshalkin1978@mail.ru

³Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка,
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizkaf@ua.fm

Описано технологію синтезу масивних зразків та напилення тонких плівок телуриду свинцю стехіометричного складу, а також із домішками стибію різної концентрації. Досліджено оптичні властивості плівок, на основі отриманих графічних залежностей методом Тауца розраховано числові значення ширини забороненої зони.

Ключові слова: телурид свинцю, тонкі плівки, оптичні властивості, заборонена зона.

Стаття поступила до редакції 02.03.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Останнім часом напівпровідникові сполуки групи $A^{IV}B^{VI}$ є одними з найперспективніших та широкодосліджуваних матеріалів для термоелектрики і оптоелектроніки. До них належить телурид свинцю стехіометричного складу та легований домішками, який має ряд суттєвих переваг, зокрема, порівняно просту технологію отримання масивних зразків та тонких плівок, дешевизну вихідних компонентів і при цьому достатньо хороші фізичні параметри.

Сполуки телуриду свинцю кристалізуються в структури типу NaCl. Незвичайні характеристики халькогенідів свинцю, такі як вузька ширина забороненої зони $E_0 \sim 0,3$ eV, температурний коефіцієнт якої є позитивним, значна діелектрична стала $\epsilon = 30$ і висока рухливість носіїв заряду ($\mu \approx 10^3$ см²В⁻¹с⁻¹). Для РbТе характерне існування двосторонньої області гомогенності, що складає біля 0,01 ат. % і визначає n- чи p-тип провідності матеріалу, та відхилення від стехіометричного складу, що й обумовлює великі значення концентрації носіїв струму ($10^{18} - 10^{20}$) см⁻³. Це робить матеріали унікальними серед полярних напівпровідників, що мають важливе застосування в багатьох областях, таких як виготовлення інфрачервоних детекторів, світловипромінюючих пристроїв, а останнім часом, й інфрачервоних лазерів для волоконної оптики, термоелектричних

матеріалів, панелей для сонячних батарей і віконних покриттів [1 - 4].

Досить активно досліджується технологія виготовлення та фізичні властивості специфічних низькорозмірних структур таких, як розсіяні квантово-розмірні системи, надгратки і квантові точки, що є перспективними і привертають велику увагу науковців для застосування в різних областях, зокрема масиви інфрачервоних датчиків, вертикальні поверхні порожнини випромінюючого лазера, термоелектрика, самоорганізовані напівпровідникові наноструктури та стійкі низькотемпературні фотопровідники.

Для створення оптоелектронних пристроїв, що працюють в інфрачервоній області спектру, необхідні плівки з різними показниками заломлення і мінімальними коефіцієнтами поглинання у вибраному діапазоні спектру. Оптичні властивості плівок в достатній мірі залежать від способу отримання, а також технологічних режимів: температури підкладки, швидкості осадження, залишкового тиску у вакуумній камері. Халькогеніди на основі телуридів, зокрема телурид свинцю, в також фториди, до яких відноситься ВаF₂, що використовується у якості підкладки, є перспективними плівкоутворюючими матеріалами для виготовлення інтерференційних покриттів різного призначення.

I. Експериментальна частина

Масивні зразки PbTe та PbTe:Sb синтезовані у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-5} Па кварцових ампулах методом прямого сплавлення з примусовим перемішуванням компонентів [5]. Домішки Sb в кількості 0,1; 0,3 і 1,0 ат.% по відношенню до маси Te вводились у вихідну шихту. Для підвищення однорідності використовувалися компоненти чистотою не менше 99,99%. Pb та Te додатково очищалися від оксидів методом вакуумної дистиляції. Зважування речовин проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до 0,0005 г. У процесі вакуумування ампул їх прогрівали для додаткового очищення внутрішніх стінок, не змінюючи температури завантажених речовин. Вакуумовані ампули поміщали у двозонні електропечі, які можуть здійснювати коливання на кути $\pm 30^\circ$ відносно горизонтального положення. Цей пристрій призначений для підвищення гомогенності напівпровідникових сполук в процесі їх синтезу. Система високоточного регулювання температури ВРТ-3 працювала у ручному режимі керування. Температура синтезу контролювалась термопарами «хромель-алюмель» з використанням подільника напруги для узгодження величин термоерс. Процес синтезу проводився при температурі (1190...1195) К впродовж 40 годин з трьома серіями коливань ампули.

Для отримання тонких плівок PbTe та PbTe:Sb використовуються такі методи, як термічне випаровування, магнетронне розпилення, імпульсне лазерне випаровування, електроосадження, і епітаксія гарячої стінки. Найбільш поширеним способом нанесення тонких плівок є термічне випаровування у вакуумі. Термічне, або резистивне, випаровування має ряд модифікацій. Вони

включають випаровування із тиглів, лодочок, електронно-променевого випаровування, іонне розпилення [6].

Відомо, що для створення різноманітних пристроїв інфрачервоної техніки та успішного використання в сучасній оптоелектроніці необхідно отримати плівки із стабільним складом, досконалою структурою і заданими відтворюваними електрофізичними, фотоелектричними і оптичними властивостями. Це вимагає пошуку підкладок, коефіцієнт термічного розширення яких був би близьким до коефіцієнта термічного розширення матеріалу плівки. При отриманні плівок халькогенідів свинцю в якості підкладок крім матеріалів $A^{IV}B^{VI}$ використовують і діелектричні підкладки, основною перевагою яких є можливість здійснення електричної розв'язки окремих функціональних елементів при створенні багатоелементних структур. Таким матеріалом діелектричних підкладок для плівок телуриду свинцю стехіометричного складу та із внесенням домішок стибію слугує фтористий барій (BaF_2) [7]. Тонкі плівки осаджували на підкладки BaF_2 методом термічного випаровування.

Заздалегідь синтезовані сполуки PbTe та PbTe:Sb подрібнювалися у фарфорових ступках до порошкоподібного стану. Матеріал завантажувався у випарник, через який пропускають струм. Внаслідок резистивного нагрівання випарника, матеріал, який знаходиться в ньому, також нагрівається, плавиться і випаровується, а потім осідає на підкладку.

Напилення плівок здійснювалося на вакуумному універсальному пості ВУП-5М при залишковому тиску до 10^{-5} Па. Спочатку вакуумна камера ВУП-5М ретельно очищувалася, щоб мінімізувати кількість домішок у плівках. В якості випарника було використано молибденову фольгу, в яку

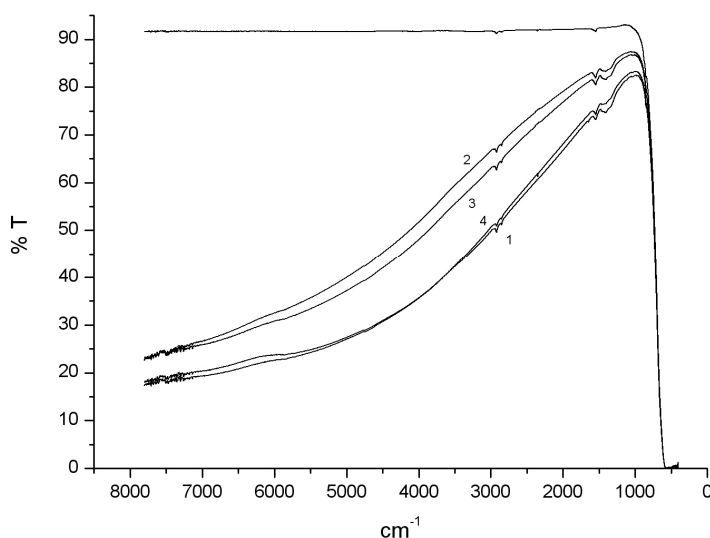


Рис. 1. Інфрачервоні спектри пропускання плівок PbTe з домішками Sb: 1-0%, 2-0,1%, 3-0,3%, 4-1,0%. Верхня крива – спектр пропускання підкладки BaF_2

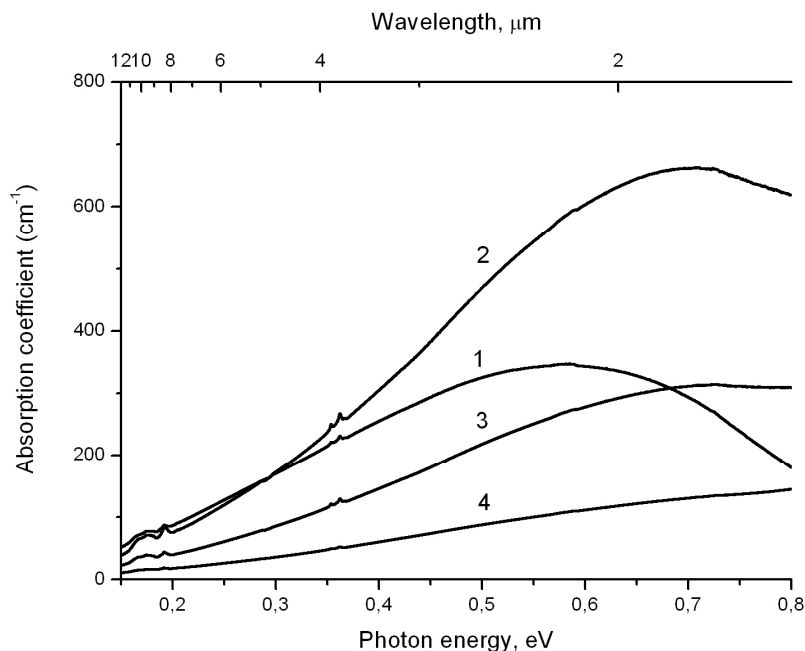


Рис. 2. Зміна коефіцієнта поглинання в залежності від енергії фотона та довжини хвилі для плівок PbTe з домішками Sb: 1-0%, 2-0,1%, 3-0,3%, 4-1,0%

завантажували порошкоподібний матеріал. Підкладку BaF₂ закріплювали на тримачі за допомогою затискачів і поміщали під купол вакуумної камери над випарником на висоті 15 см.

Вмикалася вакуумна система ВУП-5М. Коли розрідження досягало порядку 10⁻⁵ Па, вмикали випарник і досягали температури його розжарення близько 1000 °С. Потім температуру випарника встановлювали на позначці 750 °С, що значно менше температури його плавлення. Отже, швидкість осадження була малою і процес наплення тривав 5 хв. Це було зроблено з метою досягнення рівномірного осадження PbTe на поверхні підкладки. Отримані плівки товщиною до 10 мкм. Випадків відшарування плівок від підкладок не зафіксовано.

Експериментальні спектри інфрачервоного пропускання плівок виміряні з використанням Фур'є-спектрофотометра Spectrum 100 фірми Perkin Elmer в діапазоні частот (400...7800) см⁻¹ (25...1,28 мкм) при кімнатній температурі з роздільною здатністю 1 см⁻¹ і числом сканування 32. Спектри пропускання показані на рис. 1. Із спектрів пропускання оцінено коефіцієнт поглинання з виразу:

$$a = \frac{2,303 \log_{10}(1/T)}{t},$$

де t – товщина плівки, T – коефіцієнт пропускання плівки.

Зміна коефіцієнта поглинання в залежності від довжини хвилі для плівок показана на рис. 2. У таблиці 1 наведені значення коефіцієнта поглинання в см⁻¹ для зразків PbTe та PbTe:Sb з різною концентрацією домішки Sb.

Одним із основних параметрів, що використовується для характеристики і аналізу

властивостей матеріалу плівок, є оптична ширина забороненої зони. Зі спектрів пропускання методом Тауца по спектральній залежності коефіцієнта поглинання розрахована оптична ширина забороненої зони зразків [8]. Розрахунок проводився з використанням програми PARAV v.2.0.

Електронні переходи між валентною зоною і зоною провідності задаються виразом:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^p,$$

де A – стала, a – коефіцієнт поглинання, E_g – ширина забороненої зони, ν – частота падаючого випромінювання і h – стала Планка. Показник p

Таблиця 1
Значення коефіцієнта поглинання (см⁻¹) плівок PbTe з різною концентрацією домішки Sb

E, eV	Концентрація домішки Sb (ат. %)			
	0	0,1	0,3	1
0,2	87	77	45	20
0,25	125	120	60	25
0,3	172	172	87	40
0,35	215	230	118	50
0,4	250	300	147	60
0,45	297	380	215	75
0,5	325	475	210	77
0,55	340	535	245	87
0,6	342	600	285	110
0,65	325	650	305	120
0,7	300	670	320	125
0,75	250	652	320	135
0,8	185	625	320	150

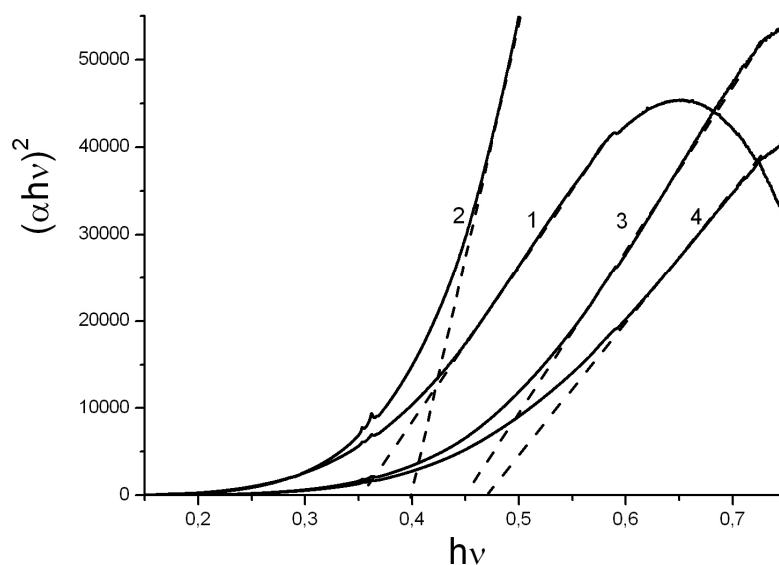


Рис. 3. Графік залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ для плівок PbTe з домішками Sb: 1-0%, 2-0,1%, 3-0,3%, 4-1,0%

дорівнює 0,5 для прямих дозволених переходів, 1,5 - для прямих заборонених переходів, 2 - для непрямих дозволених переходів, і 3 - для непрямих заборонених переходів.

На рис. 3. показано графік залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$, де методом екстраполяції лінійної ділянки кривої до перетину з віссю $h\nu$ отримано оптичну ширину забороненої зони [8]. Як відомо, ширина забороненої зони масивних зразків телуриду свинцю складає біля 0,3 еВ. У випадку тонкоплівкових структур ширина оптичної забороненої зони плівки PbTe становить 0,35 еВ (крива 1). При введенні домішок Sb (2 – 0,1 %; 3 – 0,3 %; 4 – 1 %) в PbTe ширина забороненої зони зростає до 0,4 еВ, 0,45 еВ та 0,43 еВ відповідно.

Висновки

Синтезовано масивні зразки та напилено тонкі плівки телуриду свинцю стехіометричного складу та із домішками стибію (0,1; 0,3 та 1 ат.%).

Проведено дослідження оптичних властивостей отриманих плівок в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль.

На основі отриманих графічних залежностей розраховано ширину забороненої зони зразків. Як показали результати дослідження, із ростом

концентрації домішки значення ширини забороненої зони спочатку зростає, а потім зменшується і становить 0,4 еВ; 0,45 еВ та 0,43 еВ для концентрації домішки 0,1 ат.%, 0,3 ат.%, та 1 ат.% відповідно.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Акімова О.О. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач лабораторії «Реєструючі середовища і фотоніка»;

Криськов Ц.А. – кандидат фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики;

Люба Т.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, старший лаборант кафедри фізики Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка;

Мешалкін О.Ю. – старший науковий співробітник лабораторії «Реєструючі середовища і фотоніка»;

Оптасюк С.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

Рачковський О.М. – старший викладач кафедри фізики;

Ціканюк Б.І. – студент фізико-математичного факультету; .

- [1] I.N. Chao, P.J. McCann, W.L. Yuan, E.A. O'Rear, and S. Yuan, *Thin Solid Films* 323(1-2), 126 (1998).
- [2] A. Dauscher, M. Dinescu, O. M. Boffou 'e, A. Jacquot, and B. Lenoir, *Thin Solid Films* 497(1-2), 170 (2006).
- [3] A. Jdanov, J. Pelleg, Z. Dashevsky, and R. Shneck, *Materials Science and Engineering B* 106(1), 89 (2004).
- [4] C. Teichert, B. Jannig, and J. Oswald, *Surface Science* 454–456(1), 823 (2000).
- [5] O.I. Vlasenko, S.M. Levic'kij, C.A. Kris'kov, A.A. Kris'kov, *Sposib otrimannja odnorodno legovanih kristaliv A4V6 // Patent Ukraїni № 43897, zareestrovaniij 10.09.2009r.*
- [6] E.N. Kotlikov, Ju.A. Kuznecov, N.P. Lavrovskaja, A.N. Tropin, *Nauchnoe priborostroenie* 18(3), 32 (2008).

- [7] I.R. Nuriev, S.S. Farzaliev, N.V. Faradzhev, R.M. Sadygov, *Prikladnaja fizika* (4), 106 (2006).
[8] L. Kungumadevi, R. Sathyamoorthy, *Advances in Condensed Matter Physics* 1 (2012).

D.M. Freik¹, E.A. Achimova², Ts.A. Kryskov³, T.S. Lyuba³, A.Yu. Meshalkin², S.V. Optasyuk³, O.M. Rachkovsky³, B.I. Tsykanyuk³

The Influence of Impurities of Sb on Transmission Spectra of PbTe Thin Films in The Infrared Wavelength Range

¹*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua*

²*Institute of Applied Physics AS of Moldova, Academiei Str. 5, Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova, e-mail: meshalkin1978@mail.ru*

³*Ivan Ohienko Kamyans-Podilsky National University, 61, Ogienko str., Kamyans-Podilsky, 32300, Ukraine, e-mail: fzkaf@ua.fm*

The technology of synthesis of bulk samples and deposition of thin films of stoichiometric lead telluride and with antimony impurities in different concentrations are described. The optical properties of the films were research and on the basis of the received graphical dependencies were calculated value of the band gap by the method of Tauc

Keywords: lead telluride, thin films, optical properties, energy gap.