

УДК 621.315.592

Б.М. Рувінський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський  
**Вплив дифузії атомів і вакансій телуру на  
електрофізичні властивості плівок n-PbTe  
при вакуумному відпалі**

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

Досліджено кінетику концентрації електронів при вакуумному відпалі плівок n-PbTe з урахуванням впливу залишкового кисню. Показано важливу роль дифузії атомів телуру при випаровуванні з приповерхневого шару і дифузії вакансій телуру з поверхні в об'єм плівки. Оцінені відповідні коефіцієнти дифузії. Теоретичні результати узгоджуються з експериментальними даними.

**Ключові слова:** кінетика електронів, плівки n-PbTe, дифузія, атоми і вакансії Te, кисень.

*Стаття поступила до редакції 15.01.2002; прийнята до друку 4.02.2002*

## I. Вступ

Електрофізичні властивості плівок телуриду свинцю суттєво залежать від процесів, які протікають на вільній поверхні і в приповерхневому шарі плівок під час вакуумного відпалу. Значна відмінність властивостей плівок від об'ємних зразків виявляється внаслідок великого значення відношення площі поверхні до об'єму в тонких шарах.

В роботі [1] досліджено зміну електрофізичних властивостей плівок PbTe в процесі термообробки у вакуумі при різних температурах. Було відзначено, що процеси ревіпаровування атомів більш легкого компонента і взаємодія кисню залишкової атмосфери з матеріалом плівки відбуваються на поверхні і після завершення конденсації, якщо плівка знаходиться у вакуумній камері при підвищеній температурі ( $T > 500$  K). При цьому на поверхні плівки утворюються вакансії Te, кожна з яких

обумовлює появу у зоні провідності двох електронів. Кисень, займаючи вільні місця Te у гратці PbTe, електрично нейтралізує його вакансії, оскільки у сполуках із свинцем вони ізовалентні. Зміна поверхневої густини вакансій телуру відбувається не тільки при взаємодії з киснем залишкової атмосфери, але і при дифузії вакансій в об'єм плівки. Проте вплив дифузійних процесів при вакуумному відпалі плівок PbTe на кінетику електронів в [1] кількісно не розглядався, без чого, як виявилось, неможливе узгодження з експериментальними даними.

В роботах [2,3] було теоретично розглянуто просторово-часовий розподіл компонентів приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю при вакуумному відпалі. В [4] було визначено складний спектр зарядових станів власних атомних дефектів плівок PbTe при вирощуванні методом

“гарячої стінки”.

Метою даної роботи є дослідження кінетики електронів у плівках PbTe, взаємодіючих із залишковим киснем при вакуумному відпалі, з урахуванням [2-4] і з’ясування ролі дифузії атомів телуру при випаровуванні з поверхневого шару плівки і дифузії вакансій Te в “об’єм”.

## II. Експеримент

Плівки PbTe вирощували на слюдяних підкладках у вакуумі  $1 \cdot 10^{-4}$  Па методом термічного випаровування [1] з вихідного зразка PbTe, що мав діркову провідність при  $T = 300$  К. Одержані плівки мали блочно-монокристалічну структуру. Холлівські вимірювання концентрації електронів проводились у тій же вакуумній камері, де відбувалось осадження плівок. Плівки, отримані при температурах підкладки  $T_s > 500$  К, мали провідність n-типу з початковою об’ємною концентрацією електронів  $n_0 = 10^{17} - 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Концентрація електронів зростає при збільшенні температури конденсації, від якої залежать також коефіцієнти прилипання атомів Te і Pb, процеси ревіпаровування атомів найбільш легкого компонента (Te) з конденсату при його формуванні і заміщенні утворених вакансій телуру атомами залишкового кисню. У вказаних процесах важливу роль відіграє дифузія атомів і вакансій телуру, ефективність якої різко зростає з температурою.

На рис. 1 наведено експериментальну залежність кінетики холлівської концентрації електронів у плівці n-PbTe при температурі  $T_s = 565$  К.

## III. Вплив дифузії атомів телуру

Рівняння кінетики для поверхневої густини вакансій телуру  $N(t)$  має вигляд:

$$\frac{dN}{dt} = g_s - \frac{N}{\theta} + j_{ax} \quad (1)$$

з початковою умовою  $N|_{t=0} = N_0$ , де  $g_s$  – швидкість теплового народження вакансій на поверхні плівки ( $x = 0$ );  $\frac{1}{\theta} = v_a + \alpha P$ ;  $v_a = v_0 e^{-W_a/kT}$ ;  $W_a$  – енергія зв’язку поверхневого атома Te з ґраткою;  $v_0$  – частота, пов’язана з коливаннями поверхневих атомів Te;  $\alpha$  – коефіцієнт, який характеризує імовірність того, що молекула кисню виявиться закріпленою на адсорбційному центрі [5];  $P$  – тиск кисню в технологічній камері при вимірюванні;  $j_{ax}$  – густина дифузійного потоку атомів Te, який впливає на утворення вакансій Te на поверхні.

В [2,3] було запропоновано фізичну модель, в якій процеси випаровування атомів халькогену із середньою частотою  $v_a$  відбувались на межі поверхні напівнескінченного зразка з вакуумом ( $x = 0$ ) від вузького поверхневого шару ( $x > 0$ ) товщиною  $\ell_a$ , яка визначається середньою відстанню між атомами халькогену. Тоді

$$j_{ax} = -D_a \left. \frac{\partial n_a}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (2)$$

$D_a$  – коефіцієнт дифузії і  $n_a(x,t)$  – об’ємна концентрація атомів Te ( $j_{ax} < 0$ ). Для досліджених проміжків часу  $n_a(x,t)$  визначається розв’язком крайової задачі:

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 n_a}{\partial x^2} - \frac{n_a}{\theta},$$

$$n_a(x,0) = n_{a0}, \quad x \geq 0, \quad (3)$$

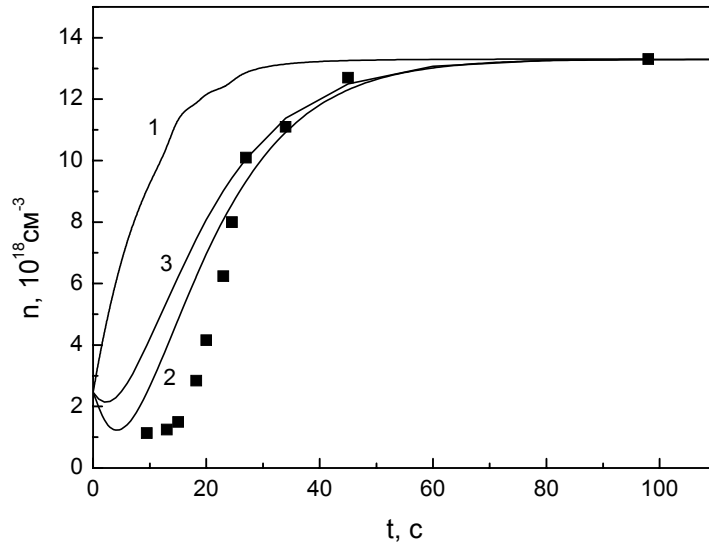
$$\frac{\partial n_a}{\partial t}(0,t) = h_a n_a(0,t),$$

де

$$h_a = \frac{\ell_a v_a}{D_a}. \quad (4)$$

Використовуючи [3], знайдемо, що

$$n_a(x,t) = n_{a0} \left\{ \exp(h_a x + h^2 D_a t) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} + h_a \sqrt{D_a t} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right\} \cdot e^{-t/\theta}, \quad (5)$$



**Рис. 1.** Кінетика коцентрації електронів  $n(t)$  у плівках  $n$ -PbTe після завершення процесу конденсації при температурі  $T = 565$  К; ■ – експериментальні результати за ефектом Холла; суцільні лінії – розрахункові криві: 1 (без урахування дифузії), 2 (дифузія атомів Te), 3 (дифузія вакансій Te). Вихідна концентрація електронів (до відпалу)  $n_0 = 1,13 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du \text{ – інтеграл імовірності,}$$

$\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z)$ . Після підстановки (5) в (2) маємо:

$$j_{ax} = -n_{a0} D_a h_a \exp \left[ \left( h_a^2 D_a - \frac{1}{\theta} \right) t \right] \text{erfc} \left( h_a \sqrt{D_a t} \right). \quad (6)$$

Враховуючи (6) в (1), отримаємо точ-

ний розв’язок рівняння (1):

$$N(t) = g_s \theta (1 - e^{-t/\theta}) + N_0 e^{-t/\theta} + N_a e^{-t/\theta} \left[ 1 - \exp(h_a^2 D_a t) \text{erfc}(h_a \sqrt{D_a t}) \right] - \frac{2B\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} e^{-t/\theta}, \quad (7)$$

де

$$N_a = n_{a0} h_a^{-1}, \quad B = n_{a0} \sqrt{D_a}. \quad (8)$$

Ефективну концентрацію електронів  $n(t)$  в плівці PbTe товщиною  $d$  при наявності вакансій телуру  $\text{Te}^{2+}$  на поверхні можна визначити [1] як

$$n(t) = n_0 + \frac{2N(t)}{d}, \quad (9)$$

$n_0$  – концентрація електронів в об’ємі плівки. Формули (7)-(9) визначають кінетику електронів в рамках розглянутої моделі. Концентрацію  $n_{a0}$  можна оцінити за густин-

ною  $\rho \approx 8,2 \text{ г/см}^3$  [6] і молярною масою PbTe  $\mu \approx 334,79 \text{ г/моль}$ :

$$n_{a0} = \frac{\rho N_a}{\mu} \approx 1,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3},$$

де  $N_a$  – число Авогадро.

На рис. 1 (крива 2) наведено розрахункову залежність  $n(t)$ , згідно (7)-(9), при певних значеннях параметрів ( $\ell_a = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

$$\begin{aligned} & (\text{стала ґратки PbTe [6]), } d = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см,} \\ & v_a = 0,05 \text{ с}^{-1}, \quad h_a = 1,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}, \\ & n_0 = 1,13 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}, \quad \theta = 10 \text{ с,} \\ & g_s = 2,74 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}, \quad N_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}, \end{aligned}$$

характерних для плівки PbTe. При цьому в (8)  $N_a \approx 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $B \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Отримане в основному узгодження з експериментом дає можливість на основі (4) оцінити значення коефіцієнта дифузії атомів Te

$$D_a = \frac{\ell_a v_a}{h_a} \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 / \text{с}. \quad (10)$$

Для порівняння на рис. 1 наведено також теоретичну криву 1, одержану без врахування дифузії. Є суттєве розходження цієї "бездифузійної" кривої з експериментом.

#### IV. Дифузія вакансій Te

У цьому випадку, замість (1), маємо рівняння

$$\frac{dN}{dt} = g_s - \frac{N}{\theta} - j_{vx}, \quad (11)$$

з початковою умовою  $N|_{t=0} = N_0$ ;

$$j_{vx} = -D_v \left. \frac{\partial n_v}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (12)$$

– густина дифузійного потоку вакансій Te, який відбувається з поверхні в глибину плівки ( $j_{vx} > 0$ );  $D_v$  – коефіцієнт дифузії і  $n_v(x,t)$  – об'ємна концентрація вакансій Te. Для визначення (12) розглянемо крайову задачу для плівки з товщиною  $d$ :

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = -\frac{n_v - n_s}{\theta} + D_v \frac{\partial^2 n_v}{\partial x^2}, \quad (13)$$

$$n_v(x,0) = n_{v0}, \quad 0 \leq x \leq d,$$

$$n_v(d,t) = m_s, \quad t > 0, \quad m_s < n_s, \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial n_v}{\partial x} \right|_{x=0} = -h_v [n_v(0,t) - n_s],$$

де

$$h_v = \frac{d \cdot v_v}{D_v}. \quad (15)$$

Використовуючи [7], знаходимо  $n_v(x,t)$  і після визначення (12) отримаємо розв'язок рівняння (11) в остаточному вигляді:

$$N(t) = g_s \theta (1 - e^{-t/\theta}) + N_0 e^{-t/\theta} - h_v N_0 e^{-t/\theta} - h_v d N_0 e^{-t/\theta} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(\mu_n)}{\mu_n} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{D_v \mu_n^2}{d^2} t\right) \right], \quad (16)$$

де

$$f(\mu_n) = \left[ 4 \left( 1 - \frac{n_s}{n_{v0}} \right) \sin \frac{\mu_n}{2} \left( \cos \frac{\mu_n}{2} - \frac{h_v d}{\mu_n} \sin \frac{\mu_n}{2} \right) + \frac{2(n_s - m_s)}{n_{v0}} \varphi_n \right] \times \\ \times \left[ \mu_n^2 \left( 1 + \frac{\sin 2\mu_n}{2\mu_n} \right) - 2h_v d \sin^2 \mu_n + (h_v d)^2 \left( 1 - \frac{\sin 2\mu_n}{2\mu_n} \right) \right]^{-1}; \quad (17)$$

$$\varphi_n = (\mu_n L / d) \left[ 1 + (\mu_n L / d)^2 \right]^{-1} \left\{ h_v d \cos \mu_n + \frac{\mu_n L}{d} \sin \mu_n + \right. \\ \left. + (h_v L - 1) \left( \frac{h_v d}{\mu_n} \sin \mu_n - \cos \mu_n \right) \times \left( 1 - h_v L \operatorname{th} \frac{d}{L} \right)^{-1} \right\}; \quad (18)$$

$$g_s = g_s + D_v h_v (n_s - m_s) \left( \operatorname{ch} \frac{d}{L} - h_v L \operatorname{sh} \frac{d}{L} \right)^{-1}; \quad (19)$$

$n_{v0} = N_0 / d$ ;  $L = \sqrt{D_v \theta}$  – дифузійна довжина вакансій Te; величини  $\mu_n$  визначаються додатними коренями рівняння

$$\frac{\operatorname{tg} \mu_n}{\mu_n} = \frac{1}{h_v d}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (20)$$

При  $h_v d \approx 1$  основний внесок в суму

ряду (16) дають значення  $\mu_1 = 0,0381$  і  $\mu_2 = 4,4934$ . На рис. 1 (крива 3) наведено розрахункову залежність кінетики електронів  $n(t)$ , згідно формул (9), (16)-(20), для параметрів плівки:  $m_s = 0,46 n_{v0}$ ,  $n_s = 0,5 n_{v0}$ ,  $d = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ ,  $h_v \approx d^{-1}$ ,  $\theta \approx 10 \text{ с}$ ,  $g_s \approx g_s = 2,74 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $N_0 = n_{v0} d =$

$= 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $v_v \approx 1 \text{ с}^{-1}$ . При цих значеннях з (15) маємо оцінку коефіцієнта дифузії вакансій Те

$$D_v = \frac{dv_v}{h_v} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 / \text{с}. \quad (21)$$

При  $m_s = 0,425n_{v0}$ ,  $n_s = 0,5n_{v0}$  крива (3) практично співпадає з кривою (2) на рис. 1. Отже, для опису експериментальної кінетики електронів в рамках моделі з дифузією вакансій Те слід вважати, що коефіцієнт дифузії вакансій є значно більший за коефіцієнт дифузії атомів Те при температурі вимірювання  $T = 565 \text{ К}$ . Відношення  $(D_a/D_v) \approx 10^{-5}$  характеризує за Френкелем [8] відносну концентрацію вакансій. Зауважимо, що в процесі відпалу концентрація вакансій зростає. Отримані значення для коефіцієнтів дифузії атомів  $D_a$  і вакансій Те  $D_v$  мають оціночний характер. Крім розглянутих дифузійних процесів з нейтралізацією киснем поверхневих вакансій Те, можуть також утворюватись на поверхні плівки заряджені структури типу  $O_2^-$  або більш складні комплекси з участю власних атомних дефектів. Якщо атоми кисню, займаючи місця Те на поверхні плівки,

жорстко пов'язані з ґраткою, то цей процес, як правило, є незворотним [1]. Для адсорбованих молекул  $O_2^-$ , більш слабо зв'язаних з ґраткою, при пониженні тиску у вимірювальній камері можливим є проникнення їх у глибину плівки. Акцепторна дія кисню і рекомбінація електронів і дірок можуть зменшити концентрацію електронів на початковій стадії кінетики у відповідності з експериментом (рис. 1).

## V. Висновки

Показано, що для пояснення кінетики електронів при вакуумному відпалі плівок n-PbTe, крім взаємодії з киснем залишкової атмосфери, слід обов'язково враховувати дифузійні процеси атомів і вакансій телуру.

**Б.М. Рувінський** – аспірант;

**Д.М. Фреїк** – д.х.н., професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

**М.А. Рувінський** – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов. Зависимость электрофизических свойств пленок теллурида свинца от процессов, протекающих на свободной поверхности // *ФТТ.*, **26**(9), сс.3316-3319 (1984).
- [2] Б.М. Рувінський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський. Модифікація приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю у вакуумі // *Тонкіє пленки в електроніці. Сборник докладов 12<sup>ого</sup> Международного симпозиума.* Харьков, сс. 235-237 (2001).
- [3] Б.М. Рувінський. Просторово-часовий розподіл компонентів приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю при вакуумному відпалі // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика.* **1**, сс.61-66 (2000).
- [4] М.А. Рувінський, Д.М. Фреїк, Б.М. Рувінський, В.В. Прокопів. О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в пленках теллурида свинца // *Письма в ЖТФ.*, **26**(15), сс.6-11 (2000).
- [5] Ф.Ф. Волькенштейн. *Фізико-хімія поверхності напівпровідників.* Наука, М. (1973).
- [6] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методи дослідження напівпровідників в примененні к халькогенідам свинца PbTe, PbSe, PbS.* Наука, М. (1968).
- [7] А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. *Уравнения математической физики.* Наука, М. (1972).
- [8] Я.И. Френкель. *Введение в теорию металлов.* Наука, Л. (1972).

B.M. Ruvinskii, D.M. Freik, M.A. Ruvinskii

## **Influence Diffusion of Tellurium Both Atoms and Vacancies on Electrophysical Properties n-PbTe Films at a Vacuum Annealing**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian University, 76005,  
Ivano-Frankivsk, Shevchenko str., 57,  
E-mail: [ruvinsky@pu.if.ua](mailto:ruvinsky@pu.if.ua)*

The kinetics of an electron concentration at a vacuum annealing of n-PbTe films with taking into account the effect of residual oxygen was investigated. The important role of diffusion of tellurium atoms at evaporation from a near-surface layer and diffusion of tellurium vacancies from a surface in film's volume was shown. The corresponding diffusion coefficients were estimated. The theoretical results are in agreement with the experimental data.