

УДК 621.38; 539.21; 537.322

PACS number(s): 72.20.Mv; 73.50.Jt

Размерный эффект в тонких пленках селенида свинца

Е.И. Рогачева, С.И. Ольховская, А.Ю. Сипатов, А.Г. Федоров

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
кафедра теоретической и экспериментальной физики
ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина*

Рассмотрено влияние толщины пленок селенида свинца (5,5–420 нм) на их кинетические коэффициенты при комнатной температуре. Установлено, что с ростом толщины при ~ 20 нм имеет место смена типа проводимости с дырочной на электронную. Электропроводность и подвижность носителей заряда возрастают при увеличении толщины пленок до ~ 150 нм и в дальнейшем практически не меняются с толщиной, что трактуется как проявление классического размерного эффекта. Результаты теоретического расчета зависимости электропроводности от толщины пленок с использованием теории Фукса-Зондгеймера достаточно хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

Ключевые слова: селенид свинца, тонкая пленка, толщина, электропроводности, подвижность носителей заряда, классический размерный эффект.

Розглянуто вплив товщини плівок селеніду свинцю (5,5–420 нм) на їх кінетичні коефіцієнти при кімнатній температурі. Встановлено, що з ростом товщини при ~ 20 нм має місце зміна типу провідності з діркової на електронну. Електропровідність та рухливість носіїв заряду зростають при збільшенні товщини плівок до ~ 150 нм та в подальшому майже не змінюються з товщиною, що трактується як прояв класичного розмірного ефекту. Результати теоретичного розрахунку залежності електропровідності від товщини плівок з використанням теорії Фукса-Зондгеймера досить добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

Ключові слова: селенід свинцю, тонка плівка, товщина, електропровідність, рухливість носіїв заряду, класичний розмірний ефект.

The influence of thickness of lead selenide films (5,5-420 nm) on their kinetic coefficients under the room temperature is considered. The change of the conductivity type from p- to n-type with increasing of thickness at ~ 20 nm is observed. We obtained conductivity and charge carrier mobility rise with increasing the film thickness up to ~ 150 nm, above which their values practically do not change. It was interpreted as demonstration of the classical size effect. Theoretical estimations of conductivity dependence from film thickness by using the Fuchs-Sondheimer theory are in good agreement with experimental data.

Keywords: lead selenide, thin film, thickness, conductivity, charge carrier mobility, classical size effect.

Введение

Интенсивное развитие нанофизики и нанотехнологий стимулирует исследование размерных эффектов. В тонких слоях, когда размер образца в одном направлении значительно меньше размеров образца в двух других направлениях и соизмерим со средней длиной свободного пробега носителей заряда l , возможно наблюдение т.н. классического размерного эффекта. Этот эффект связан с увеличением вклада диффузного рассеяния носителей заряда на интерфейсе при уменьшении толщины слоя и приводит к зависимости свойств от толщины пленки [1].

Классический размерный эффект достаточно хорошо известен и исследован в металлах и полуметаллах [2]. Однако имеется весьма ограниченное число работ по экспериментальному изучению данного эффекта в полупроводниках, а последовательная

теория, учитывающая вклад поверхностного рассеяния в кинетические коэффициенты, для них практически отсутствует.

Объект настоящего исследования – полупроводниковое соединение PbSe (селенид свинца), относящееся к группе соединений типа IV-VI, широко используемых в настоящее время в термоэлектричестве, оптоэлектронике, голографии, лазерной технике и других областях науки и техники [3].

Цель работы – исследование возможности наблюдения классического размерного эффекта в тонких пленках селенида свинца при комнатной температуре.

Методика эксперимента

Поликристаллы PbSe стехиометрического состава готовились методом прямого сплавления компонентов Pb и Se в вакуумированных до (10^{-3} – 10^{-4} Па) кварцевых

ампулах. После выдержки расплава при температуре (1350 ± 10) К в течение 4-5 часов с использованием вибрационного перемешивания температура печи снижалась до (820 ± 10) К и слиток отжигался при данной температуре в течение 200 часов с последующим охлаждением вместе с выключенной печью до комнатной температуры. Тонкие пленки с толщинами $d = 5,5\text{--}420$ нм препарировались путем термического испарения в вакууме ($\sim 10^{-5}\text{--}10^{-6}$ Па) синтезированного поликристалла $p\text{-PbSe}$ с последующей конденсацией на подложки (001) KCl при температуре (520 ± 10) К. Для предотвращения окисления пленки покрывались слоем EuSe, наносимым методом электронно-лучевого испарения. Массовую толщину пленок и соответственно скорость конденсации, которая составляла $(0,1\text{--}0,3)$ нм/с, контролировали при помощи кварцевого резонатора.

Электропроводность σ и коэффициент Холла

R_H измеряли методом постоянного тока через образец

и постоянного магнитного поля (с индукцией $B = 0,8$ Тл) с погрешностью, не превышающей $\pm 5\%$. Тип носителей заряда определяли по знаку коэффициента Холла.

Значения холловской подвижности μ_H рассчитывали

с учетом одного сорта носителей по формуле $\mu_H = R_H \cdot \sigma$. Измерения σ и R_H проводили при

комнатной температуре на массивных образцах размерами $10 \times 3 \times 2$ мм и на пленках, выполненных в форме двойного холловского креста, размером $3 \times 1 \times d$ мм. В качестве контактов использовали индий с предварительной проверкой контактов на омичность.

Экспериментальные результаты и их обсуждения

Проведенные исследования показали, что полученный описанным методом поликристалл PbSe стехиометрического состава обладал дырочный p –

тип проводимости, что обычно имеет место и согласуется с незначительным смещением максимума на кривых ликвидуса и солидуса в области гомогенности PbSe в системе Pb–Se в сторону избытка селена [4].

Однако при переходе к пленкам оказалось, что дырочным типом проводимости, как и исходный кристалл PbSe, обладали только пленки с малыми толщинами, а вблизи $d \sim 20$ нм имела место инверсия типа проводимости и при дальнейшем увеличении толщины основными носителями заряда становились электроны. Можно предположить, что одной из возможных причин этого является частичное реиспарение селена с поверхности подложки, в результате чего нарушается стехиометрия соединения,

сдвигаясь в сторону избытка свинца и обеспечивая электронный тип проводимости. Известно [5], что в газовой фазе над кристаллами PbSe присутствуют в основном молекулы PbSe, однако в пар переходит PbSe с избытком Se. Содержание свободного Se в паре невелико, но с течением времени при испарении стехиометрического PbSe в конденсате может

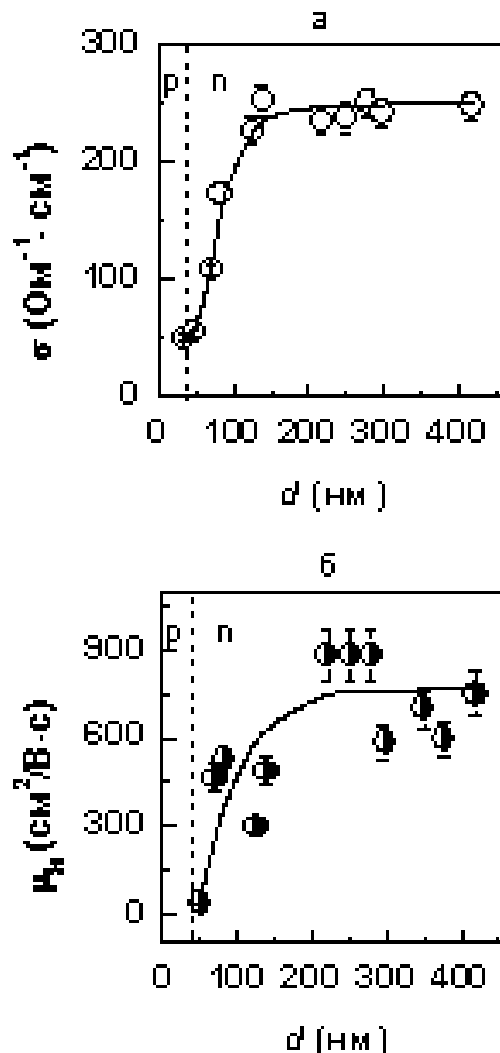


Рис. 1 Зависимость электропроводности σ (а) и холловской подвижности носителей заряда μ_H (б) от толщины d пленок PbSe. Пунктирная линия разграничивает области с электронной и дырочной проводимостью.

накапливаться избыток Se. Поскольку твердый остаток при этом обогащается Pb, поэтому в толстых пленках PbSe, независимо от состава исходной шихты, обычно обнаруживается n – тип проводимости. Знак проводимости в пленках может также зависеть от соотношения коэффициентов конденсации PbSe и Se,

которое, в свою очередь, определяется температурой подложки.

На рис. 1 приведены зависимости электропроводности и холловской подвижности носителей заряда от толщины пленок PbSe. Пунктиром обозначена граница между p – и n – областями.

Из рис. 1а видно, что с ростом толщины до $d \sim 150$ нм электропроводность резко возрастает, а затем – практически не изменяется. Аналогичная ситуация имеет место и для подвижности носителей заряда (электронов).

Естественно предположить, что одной из причин наблюдаемого роста σ и μ_H с толщиной является

классический размерный эффект, связанный с увеличением вклада диффузного рассеяния на интерфейсах при уменьшении толщины пленки.

Поэтому была сделана попытка произвести теоретические расчеты с использованием теории классического размерного эффекта Фукса–Зондгеймера [6-8]. Эта теория содержит два независимых параметра: отношение d/l (d – толщина пленки, l – длина

свободного пробега электронов) и параметр зеркальности (p), характеризующий долю электронов,

упруго отраженных от поверхности пленки. Значение p может лежать между 0 (для полностью диффузного

рассеяния) и 1 (для полностью зеркального). В последнем случае размерный эффект не будет наблюдаться. В теории Фукса–Зондгеймера сделан ряд упрощающих предположений: рассматривается металл со сферической поверхностью Ферми и изотропной l ,

которая не зависит от d , предполагается, что p

является константой, одинаковой для обеих поверхностей, не зависящей от d , угла падения на

поверхность, траекторий электронов.

Опыт показывает, что неплохое соответствие теории с экспериментом наблюдается только для достаточно толстых пленок ($d > 10$ нм), а в очень тонких пленках, даже если они непрерывны, проводимость обычно уменьшается значительно быстрее, чем следует из теории [6-8] при использовании значений p между

0 и 1. Одним из возможных объяснений этого является то, что в области очень малых толщин появляется зависимость структуры пленок от d и условие

постоянства l не выполняется. С использованием

формулы (1) [6-8]

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_\infty} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{d}{l} \ln\left(\frac{l}{d}\right), \quad \frac{d}{l} \ll 1, \quad (1)$$

где σ_∞ – значение электропроводности для образца с

бесконечно большой толщиной, путем подбора значений параметра зеркальности p и длины

свободного пробега l была получена зависимость

электропроводности пленки от толщины $\sigma(d)$ (рис.

2), согласующаяся с экспериментальными данными.

Причем в качестве σ_∞ использовалось значение

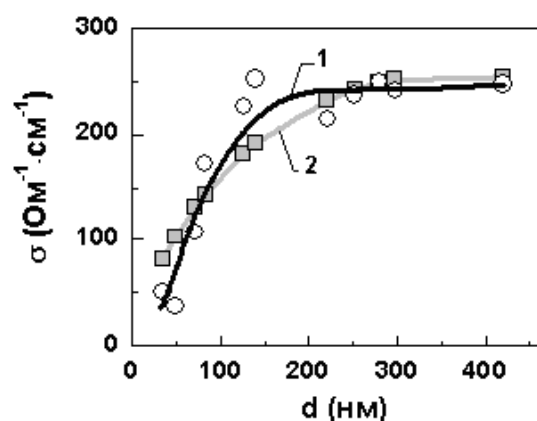


Рис. 2 Результаты теоретического расчета зависимости электропроводности σ от толщины

d пленок PbSe: 1 – экспериментальная зависимость

$\sigma(d)$; 2 – теоретическая зависимость $\sigma(d)$ в

соответствии с теорией Фукса–Зондгеймера [6-8].

электропроводности самой толстой ($d=420$ нм) из исследуемых пленок n – типа проводимости, т.е. $\sigma_\infty = 247$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) $^{-1}$. Наилучшее совпадение

вычисленной и экспериментальной кривых наблюдалось при $p=0,572 \pm 0,001$ и $l=(0,99 \pm 0,01)$ мкм.

Из рис. 2 видно, что в области малых толщин ($d < 150$ нм) электропроводность уменьшается быстрее при уменьшении толщины пленки, чем предсказывает теория. Это можно объяснить действием, по крайней мере, трех факторов.

Во-первых, как уже отмечалось выше, теория Фукса–Зондгеймера не учитывает действие ряда факторов, являясь достаточно приближенной теорией.

Во-вторых, низкие значения электропроводности пленки при малых толщинах по сравнению с большими можно объяснить тем, что пленка на первых стадиях своего роста имеет значительное количество дефектов. Действительно, рост пленок соединений типа IV-VI на галоидных кристаллах происходит по островковому механизму [9]. При увеличении толщины пленки наблюдается переход от островковой пленки к пленке с каналами, связывающими островки и определяющими перенос заряда в пределах всей пленки [10]. Увеличение толщины пленки приводит к постепенному зарастанию промежутков и пор между островками и, соответственно, к росту σ и μ_H , вплоть до

образования сплошной пленки. Согласно структурным исследованиям, проведенным ранее [9], критическая толщина d_c , при которой появляются структура с

каналами и объемная проводимость, меньше минимальной толщины пленок, исследованных в данной работе ($d=5,5$ нм). Это подтвердилось экспериментально – все приготовленные пленки оказались проводящими. После образования сплошной пленки влияние структурного фактора на значения электропроводности и подвижности носителей заряда будет существенно меньшим.

Третьим фактором, который может определить отклонение от теории Фукса-Зондгеймера, является проявление квантовых размерных эффектов, которые становятся заметными, когда толщина пленки сравнима с длиной волны де Бройля носителей заряда. Действие этого фактора может привести к наличию осцилляций на толщинных зависимостях кинетических коэффициентов.

Выводы

Установлено, что в пленках, приготовленных методом термического испарения в вакууме поликристаллов стехиометрического селенида свинца с дырочным типом проводимости, p – тип проводимости сохраняется только в пленках с толщинами до ~ 20 нм. При дальнейшем увеличении d имеет место инверсия знака основных носителей заряда с p на n . Наблюдаемый эффект может быть связан с частичным реиспарением селена с нагретой подложки при конденсации.

Показано, что электропроводность и подвижность носителей заряда в пленке увеличиваются с ростом ее толщины до ~ 150 нм, а при дальнейшем увеличении d – практически не изменяются, что рассматривается как проявление классического размерного эффекта.

Проведен расчет зависимости электропроводности от толщины пленки в соответствии с теорией Фукса-Зондгеймера, результаты которого достаточно хорошо

согласуются с полученными экспериментальными результатами. Наблюдаемые отклонения связываются с приближенным характером теории, действием структурных факторов, а также возможностью проявления квантовых размерных эффектов.

1. Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок, Атомиздат, М. (1979), 264 с.
2. З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. Класичні ефекти. Фізика і хімія твердого тіла, 2, 4, 521-542 (2001).
3. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS, Наука, М. (1968), 384 с.
4. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$, Наука, М. (1975), 164 с.
5. Д.М. Фреик. Получение пленок соединений $A^{IV}B^{VI}$ (обзор), ПТЭ, 5, 7-17 (1976).
6. K. Fuchs. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, Proc. Cambridge Philos. Soc., 34, 100-108 (1938).
7. E.H. Sondheimer. The mean free path of electrons in metals, Adv. Phys., 1, 1, 1-42 (1952).
8. E.H. Sondheimer. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films, Phys. Rev., 80, 401-406 (1950).
9. E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, K.A. Nasedkin, M.S. Dresselhaus. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbSe thin films, Journal of Electronic Materials, 31, 4, 298-303 (2002).
10. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, Наука, М. (1972), 320 с.