ПРИБОРОСТРОЕНИЕ INSTRUMENTATION ENGINEERING

https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-6-482-486

УДК 621.315

Получение методом «горячей стенки» тонких пленок Pb_xSn_{1-x}Te для создания ИК-фотоприемников

Кандидаты физ.-мат. наук, доценты В. А. Иванов^{1,2)}, В. В. Красовский¹⁾, докт. физ.-мат. наук, доц. В. Ф. Гременок²⁾, Л. И. Постнова²⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь), ²⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2021 Belarusian National Technical University, 2021

Реферат. Сплавы теллурида свинца и олова (Pb_xSn_{1-x}Te) являются материалами с хорошими термоэлектрическими свойствами, а также полупроводниками, которые можно применять в качестве длинноволновых инфракрасных детекторов. Методом прямого плавления синтезирован поликристаллический теллурид сплавов $Pb_x Sn_{1-x} Te(0.05 \le x \le 0.80)$. Тонкие пленки этих материалов были получены методом «горячей стенки» осаждением на стеклянные подложки Corning 7059 при $T_{sub} = (200-350)$ °C и вакууме около 10^{-5} Торр. Микроструктура пленок исследовалась метода-ми XRD, SEM и EDX. Рентгеновские спектры тонких пленок удовлетворительно соответствовали спектрам порошковой мишени и указывали на отсутствие бинарных фаз. Пленки демонстрировали естественную кубическую кристаллическую структуру. С возрастанием содержания свинца увеличивается параметр элементарной ячейки кристаллов. Установленная линейная зависимость между параметром элементарной ячейки и элементным составом соответствует закону Вегарда. SEM-анализ показал, что пленки являются поликристаллическими, имеют столбчатую структуру, плотно упакованы и обладают хорошей механической адгезией. Размеры зерен зависят от химического состава и температуры подложки. Электрические измерения показали, что выращенные пленки – это невырожденные полупроводники *p*-типа проводимость. Проводимость пленок находилась в диапазоне $\sigma = (3 \cdot 10^1) - (1 \cdot 10^4)$ Ом⁻¹ см⁻¹. Увеличение концентрации свинца приводит к снижению электропроводности. Холловская подвижность в выращенных тонких пленках в диапазоне изменения содержания свинца от ~10 до ~23 ат. % возрастает, а при дальнейшем увеличении до ~33 ат. % падает. При этом наиболее сильная зависимость падения подвижности от роста температуры наблюдается для пленок с большим содержанием свинца и объясняется преобладающим рассеянием носителей заряда на колебаниях кристаллической решетки. Для образца со средней концентрацией свинца в температурной зависимости подвижности наблюдается альтернативное влияние двух механизмов рассеяния: на ионах примеси и на фононах.

Ключевые слова: метод «горячей стенки», полупроводники Pb_xSn_{1-x}Te, тонкие пленки, структурные и электрические свойства

Для цитирования: Получение методом «горячей стенки» тонких пленок Рb_xSn_{1-x}Te для создания ИК-фотоприемников / В. А. Иванов [и др.] // Наука и техника. 2021. Т. 20, № 6. С. 482–486. https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-6-482-486

Production of Thin Pb_xSn_{1-x}Te Films by "Hot Wall" Method for Creating IR-Photodetectors

V. A. Ivanov^{1,2)}, V. V. Krasovskii¹⁾, V. F. Gremenok²⁾, L. I. Postnova²⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus), ²⁾Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Alloys of lead and tin telluride ($Pb_xSn_{1-x}Te$) are materials with good thermoelectric properties, as well as semiconductors that can be used as long-wave infrared detectors. Polycrystalline telluride of $Pb_xSn_{1-x}Te$ (0.05 $\leq x \leq$ 0.80) alloys

Адрес для переписки Красовский Василий Васильевич Белорусский национальный технический университет ул. Я. Коласа, 22,

220013, г. Минск, Республика Беларусь Тел.: +375 17 292-72-39 vvkrasovskii@bntu.by Address for correspondence Krasovskii Vasiliy V. Belarusian National Technical University 22, Ya. Kolasa str., 220013, Minsk, Republic of Belarus Tel.: +375 17 292-72-39 vvkrasovskii@bntu.by



has been synthesized by direct fusion technique. Thin films of these materials have been obtained by the hot wall method depositing Corning 7059 on glass substrates at $T_{sub} = (200-350)$ °C and vacuum of about 10⁻⁵ Torr. The microstructure of the films has been investigated by XRD, SEM and EDX methods. The X-ray spectra of thin films have been in satisfactorily agreement with the spectra of the powder target and indicated the absence of binary phases. The films have shown a natural cubic crystalline structure. While increasing the lead content, the unit cell parameter of the crystal also increases. The established linear relationship between the unit cell parameter and the elemental composition corresponds to Vegard's law. The SEM analysis has shown that the films are polycrystalline, have a columnar structure, are tightly packed and have good mechanical adhesion. The grain size depends on the chemical composition and temperature of the substrate. The electrical measurements have shown that the grown films are non-degenerate semiconductors of p-type conductivity. The conductivity of the films was in the range of $\sigma = (3 \cdot 10^1) - (1 \cdot 10^4) \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. An increase of lead concentration leads to a decrease in electrical conductivity. Hall mobility in the grown thin films increases in the range of changes in the lead content from ~10 to ~23 at. %, and decreases with a further increase to ~33 at. %. At the same time, the strongest dependence of the decrease in mobility on an increase in temperature increase is observed for films with a high lead content and is explained by the predominant scattering of charge carriers by vibrations of the crystal lattice. For a sample with an average lead concentration, an alternative effect of two scattering mechanisms is observed in the temperature dependence of the mobility: by impurity ions and by phonons.

Keywords: "hot wall" method, $Pb_xSn_{1-x}Te$ semiconductors, thin films, structural and electric properties

For citation: Ivanov V. A., Krasovskii V. V., Gremenok V. F., Postnova L. I. (2021) Production of Thin $Pb_xSn_{1-x}Te$ Films by "Hot Wall" Method for Creating IR-Photodetectors. *Science and Technique*. 20 (6), 482–486. https://doi.org/10. 21122/2227-1031-2021-20-6-482-486 (in Russian)

Введение

Полупроводниковые соединения А^{IV}В^{VI} РbTe SnTe обладают хорошими термоэлектрии ческими свойствами, а также интересны как потенциальные материалы для длинноволновых инфракрасных детекторов [1–3]. Ширина запрещенной зоны этих материалов изменяется от $E_g = 0,18$ eV для SnTe до $E_g = 0,32$ eV для PbTe [4, 5]. Эти соединения кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl и являются во многих отношениях аналогами [6, 7]. По сходству структур соединений SnTe и PbTe и близости величин постоянных кристаллических решеток можно предположить наличие между этими соединениями непрерывного ряда твердых растворов [8]. РbTe кристаллизуется в составе, близком к стехиометрическому, и необходимая концентрация носителей тока получается добавлением соответствующих примесей (например, галогенов для получения *n*-PbTe и щелочных металлов для получения *p*-PbTe) [9]. Вакансии в подрешетке свинца являются акцепторами, а в подрешетке теллура – донорами. В специально нелегированных образцах электрические свойства, в первую очередь, определяются концентрацией избыточных атомов теллура и свинца. SnTe всегда кристаллизуется с большой концентрацией вакансий в металлической подрешетке. Вакансии металла в кристаллической решетке образуют в запрещенной зоне этого полупроводникового соединения акцепторные энергетические уровни, и данное полупроводниковое соединение имеет р-тип проводимости. Изменение состава системы PbTe-SnTe приводит к изменению всех свойств. Поэтому исследование характеристик такого полупроводникового соединения, полученного в виде тонких пленок, представляет большой интерес как для термоэлектрического, так и для фотоэлектрического применения.

Получение и исследование пленок

Для получения пленок PbSnTe выбран метод термического вакуумного нанесения типа «горячей стенки» [10], когда перенос паров испаряемого материала мишени проходит в цилиндрическом канале, температура стенок которого не ниже температуры испарителя. В качестве подложек использовали стекла марки Corning 7059, исходным материалом для напыления были порошки поликристаллических слитков, предварительно синтезированные методом сплавления в вакуумированных кварцевых ампулах. Для определения электрических свойств полученных пленок проведены исследования температурных зависимостей электропроводности и подвижности носителей заряда.

Кристаллическую структуру поликристаллических пленок исследовали рентгеновской дифрактометрией (XRD), используя дифрактометр Siemens D-5000 с СиКа-источником. Идентификацию фаз проводили сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний d с данными таблиц JCPDS. Элементный состав пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Stereoscan F-360 со спектрометром EDX 10000 с точностью около 2 %. Температурные зависимости электропроводности и подвижности носителей заряда регистрировались в температурном интервале 100-400 К, при этом подвижность носителей заряда определяли методом Холла в магнитном поле 1,72 Тл.

Анализ результатов

Полученные поликристаллические пленки толщиной 1,0–3,0 мкм были однофазными с кубической структурой. Микроструктура пленок имела вид плотноупакованных столбчатых зерен с направлением роста перпендикулярно подложке. Размеры в поперечнике зерен – в интервале 0,1–1,3 мкм в зависимости от элементного состава и режимов получения пленок. При повышении температуры подложки до 200–350 °С средняя шероховатость поверхности пленок увеличивалась от 10 до 40 нм. Все пленки имели избыток атомов теллура. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности и скола пленки одного из составов.



Puc. 1. Микрофотографии поверхности (а) и скола (b) пленки Pb_{0,79}Sn_{0,21}Te *Fig. 1.* Micrographs of surface (a) and film cleavage (b) Pb_{0,79}Sn_{0,21}Te

Как видно из рис. 1, пленка имеет столбчатую микроструктуру, которая является типичной для пленок и других составов. Только с изменением состава и температур подложек изменяются размеры зерен. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что все полученные пленки были поликристаллическими, однофазными и содержали только фазу кубической структуры (типа NaCl), а посторонние кристаллические фазы отсутствовали. Параметр элементарной ячейки Pb_xSn_{1-x}Te, рассчитанный по рентгенограммам пленок, с увеличением х изменялся от a = 6,311 Å для состава пленки $Pb_{0.05}Sn_{0.95}Te$ до a = 6,419 Å для $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$. Полученные значения параметров решетки находились в хорошем соответствии с данными, приведенными в базе JCPDS для кристаллов PbSnTe, а также с данными, представленными в литературе для пленок PbSnTe, полученных различными методами. По результатам анализа методом наименьших квадратов установлена линейная зависимость между параметрами элементарной ячейки и элементным составом

пленок $Pb_xSn_{1-x}Te$, что согласуется с законом Вегарда.

Исследования электрических свойств пленок проводили на трех их образцах с составами, приведенными в табл. 1.

Таблица 1 Атомный состав исследуемых пленок Atomic composition of the studied films

Номер образца	Рb, ат. %	Sn, ат. %	Те, ат. %
1	9,78	37,75	52,47
2	23,14	22,36	54,50
3	32,91	15,68	51,41

На рис. 2 приведены температурные зависимости электропроводности для исследуемых пленок. В соответствии с табл. 1 и рис. 2 увеличение концентрации атомов свинца приводит к уменьшению электропроводности.



Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленок 1, 2, 3 с составами согласно табл. 1

Fig. 2. Temperature dependences of electrical conductivity of films 1, 2, 3 with the composition according to Table 1

Как следует из рис. 2, в области низких температур 100–250 К электропроводность слабо зависит от температуры. Дальнейшее повышение температуры ведет к уменьшению электропроводности, т. е. проявляется металлический характер, причем с ростом в пленке концентрации атомов свинца металлический характер электропроводности начинает проявляться при более низких температурах.

Электропроводность полупроводника кроме концентрации носителей определяется также их подвижностью [11]. Наиболее эффективными центрами рассеяния электронов и дырок в полупроводнике являются тепловые колебания атомов решетки и заряженные ионы примесей. Роль примесей могут играть дефекты кристаллической решетки. При рассеянии на акустических колебаниях атомов подвижность $\mu = A(kT)^{-3/2}$, где A – коэффициент, не зависящий от температуры и энергии. При рассеянии носителей заряда на заряженных ионах примеси подвижность $\mu = B(kT)^{3/2}$, где B – коэффициент,

> Наука итехника. Т. 20, № 6 (2021) Science and Technique. V. 20, No 6 (2021)

также не зависящий от температуры и энергии. Переход от примесного рассеяния носителей заряда к решеточному происходит при тем более высоких температурах, чем больше концентрация заряженных центров в полупроводнике. Если учитывать только рассеяние на ионах примеси и тепловых колебаниях решетки, можно прийти к выводу, что подвижность с повышением температуры растет пропорционально $T^{3/2}$, проходит через максимум и затем уменьшается пропорционально $T^{-3/2}$. Если в полупроводнике действуют оба механизма рассеяния, тогда

$$1/\mu = AT^{-3/2} + BT^{3/2},$$
 (1)

где *А*, *В* – величины, не зависящие от температуры [12].

Исследования эффекта Холла для пленок позволили определить величины подвижностей и концентраций носителей заряда. Максимальные значения подвижности получены на пленке 2. На рис. За, в показаны температурные зависимости подвижностей и концентраций носителей заряда для пленок трех составов.

Как видно из рис. За, температурные зависимости подвижности для пленок с различными составами проявляются не одинаково. Наиболее характерная зависимость у пленки 2. С повышением температуры подвижность увеличивается, достигая максимума при ~220 К, а далее начинает уменьшаться. Такой характер зависимости можно объяснить различными механизмами рассеяния носителей заряда при изменении температуры пленки. При невысоких температурах рассеяние носителей заряда происходит на дефектах, в роли которых выступают вакансии атомов металла, так как пленки имеют р-тип проводимости за счет избытка атомов теллура. При относительно высоких температурах начинает преобладать механизм рассеяния носителей на тепловых колебаниях решетки, и подвижность с ростом температуры уменьшается. При этом, как видно из рис. 3b, концентрация носителей заряда с ростом температуры медленно уменьшается, что свидетельствует о металлическом характере электропроводности. На пленках 1 и 3 температурная зависимость подвижности проявляется иначе. Если для пленок с небольшой концентрацией атомов свинца с повышением температуры подвижность уменьшается слабо, то для относительно больших концентраций свинца подвижность уменьшается более интенсивно во всем температурном интервале. Концентрации носителей заряда в пленках 1 и 3 с ростом температуры изменяются слабо, но для пленки 3 наблюдается небольшое температурное повышение концентрации с ростом температуры. Отличие температурной зависимости подвижности пленки 2 можно объяснить более высокой концентрацией вакансий атомов металла из-за относительно большой концентрации атомов теллура. Для пленок 1 и 3 согласно (1) во всем температурном интервале одновременно действуют два механизма рассеяния носителей заряда с небольшим преобладанием механизма рассеяния на колебаниях решетки.



Рис. 3. Температурные зависимости подвижности (а) и концентрации носителей заряда (b) в пленках 1, 2, 3 с составами согласно табл. 1

Fig. 3. Temperature dependences of mobility (a) and charge carrier concentration (b) in films 1, 2, 3 with the composition according to Table 1

вывод

В результате проведенных исследований установлено, что применение метода термического вакуумного нанесения типа «горячей стенки» позволяет получить однородную по толщине и свойствам пленку Pb_xSn_{1-x}Te по всей поверхности стеклянной подложки. Исследованные пленки являются невырожденными по-

наука итехника. Т. 20, № 6 (2021)	
Science and Technique V 20 No 6 (2021	

лупроводниками р-типа проводимости. Увеличение концентрации атомов свинца приводит к уменьшению электропроводности. С ростом концентрации атомов теллура подвижность носителей заряда увеличивается, при этом происходит преобладание механизма рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях решетки с повышением температуры пленок. Полученные результаты указывают на перспективность развития работ по применению тонких пленок Pb_xSn_{1-x}Te для создания различных тонкопленочных преобразователей. Перспективность предложенного метода получения пленок обусловлена возможностью применения на всех стадиях технологического процесса промышленных методов, обеспечивающих получение однородных слоев большой площади.

ЛИТЕРАТУРА

- Epitaxial Lead Chalcogenides on Si for Mid IR Detectors and Emitters Including Cavities / H. Zogg [et al.] // Journal of Electronic Materials. 2008. Vol. 37, No 9. P. 1497–1503. https://doi.org/10.1007/s11664-008-0429-0.
- Gelbstein, Y. Pb_{1-x}Sn_xTe Alloys Application Considerations / Y. Gelbstein // Journal of Electronic Materials. 2011. Vol. 40, No 5. P. 533–536. https://doi.org/10.1007/ s11664-010-1435-6.
- Dmitriev, A. V. Current Trends in the Physics of Thermoelectric Materials / A. V. Dmitriev, I. P. Zvyagin // Physics-Uspekhi. 2010. Vol. 53, No 8. P. 789. https://doi. org/10.3367/ufne.0180.201008b.0821
- 4. Experimental Observation of Band Inversion in the PbSnTe System / S. O. Ferreira [et al.] // Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 86, No 12. P. 7198–7200. https://doi.org/10.1063/1.371815.
- Molecular Beam Epitaxial Growth of PbTe and PbSnTe on Si Substrates for Heterojunction Infrared Detectors / C. Boschetti [et al.] // Infrared Physics & Technology. 2001. Vol. 42, No 2. P. 91–99. https://doi.org/10.1016/ s1350-4495(01)00061-5.
- 6. Li, B. Crystal Structure, Morphology, Depth Profile of Elements and Mid-Infrared Optical Constants of Mild Lead Telluride Film / B. Li, S. Zhang, L. Zeng // Applied Physics A. 2003. Vol. 76, No 6. P. 965–968. https://doi. org/10.1007/s00339-002-1948-9
- Rafea, M. A. Effect of Substrate Type and Optimization of the Preparation Condition for PbSnTe Films Used as IR Photoconductors / M. A. Rafea, S. F. Mounir, R. Labusch // Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications. 2009. Vol. 3, No 6. P. 543–552.
- Terra, F. S. Photoconductivity and Electrical Properties of Pb_xSn_{1-x}Te Thin Films / F. S. Terra, M. Abdel-Rafea, M. Monir // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2001. Vol. 12, No 10. P. 561–567.
- Low Temperature Thermal, Thermoelectric, and Thermomagnetic Transport in Indium Rich Pb_xSn_{1-x}Te Alloys / V. Jovovic [et al.]// Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103, No 5. P. 053710–053717. https://doi.org/10.1063/1.2890150.
- Electrical Properties of Hot Wall Deposited PbTe–SnTe Thin Film / V. A. Ivanov [et al.] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2013. Vol. 4, No 6. P. 816–822.
- Effect of Substrate Temperature on the Galvanomagnetic, Photoelectrical and Optical Properties of Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te Thin Films / M. A. Rafea [et al.] // Chalcogenide Letters. 2009. Vol. 6, No 3. P. 115–123.

 Deen, M. L. Electrical Characterization of Semiconductor Materials and Devices-Review / M. J. Deen, F. Pascal // Journal of Mater Sci: Mater Electron. 2006. Vol. 17, No 8. P. 549–575. https://doi.org/10.1007/s10854-006-0001-8.

> Поступила 11.12.2020 Подписана в печать 21.04.2021 Опубликована онлайн 30.11.2021

REFERENCES

- Zogg H., Arnold M., Felder F., Rahim M., Ebneter C., Zasavitskiy I., Quack N., Blunier S., Dual J. (2008) Epitaxial Lead Chalcogenides on Si for Mid IR Detectors and Emitters Including Cavities. *Journal of Electronic Materials*, 37 (9), 1497–1503. https://doi.org/10.1007/s11664-008-0429-0
- Gelbstein Y. (2011) Pb_{1-x}Sn_xTe Alloys Application Considerations. *Journal of Electronic Materials*, 40 (5), 533–536. https://doi.org/10.1007/s11664-010-1435-6
- 3. Dmitriev A. V., Zvyagin I. P. (2010) Current Trends in the Physics of Thermoelectric Materials. *Physics-Uspekhi*, 53 (8), 789. https://doi.org/10.3367/ufne.0180.201008b.0821.
- Ferreira S. O., Abramof E., Motisuke P., Rappl P. H. O., Closs H., Ueta A. Y., Boschetti C., Bandeira I. N. (1999) Experimental Observation of Band Inversion in the PbSnTe System. *Journal of Applied Physics*, 86 (12), 7198–7200. https://doi.org/10.1063/1.371815.
- Boschetti C., Bandeira I. N., Closs H., Ueta A. Y., Rappl P. H. O., Motisuke P., Abramof E. (2001) Molecular Beam Epitaxial Growth of PbTe and PbSnTe on Si Substrates for Heterojunction Infrared Detectors. *Infrared Physics & Technology*, 42 (2), 91–99. https://doi.org/10. 1016/s1350-4495(01)00061-5.
- Li B., Zhang S., Zeng L. (2003) Crystal Structure, Morphology, Depth Profile of Elements and Mid-Infrared Optical Constants of Mild Lead Telluride Film. *Applied Physics A.*, 76 (6), 965–968. https://doi.org/10.1007/s00339-002-1948-9.
- Rafea M. A., Mounir S. F., Labusch R. (2009) Effect of Substrate Type and Optimization of the Preparation Condition for PbSnTe Films Used as IR Photoconductors. *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 3 (6), 543–552.
- Terra F. S., Abdel-Rafea M., Monir M. (2001) Photoconductivity and Electrical Properties of Pb_xSn_{1-x}Te Thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*,12 (10), 561–567.
- Jovovic V., Thiagarajan S. J., Heremans J. P., Komissarova T., Khokhlov D., Nicorici A. (2008) Low Temperature Thermal, Thermoelectric, and Thermomagnetic Transport in Indium Rich Pb_xSn_{1-x}Te Alloys. *Journal of Applied Physics*, 103 (5), 053710–053717. https://doi.org/10.1063/1.2890150.
- Ivanov V. A., Gremenok V. F., Seidi H. G., Zimin S. P., Gorlachev E. S. (2013) Electrical Properties of Hot Wall Deposited PbTe–SnTe Thin Film. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 4 (6), 816–822.
- Rafea M. A., Terra F. S., Mounir M., Labusch R. (2009) Effect of Substrate Temperature on the Galvanomagnetic, Photoelectrical and Optical Properties of Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te Thin Films. *Chalcogenide Letters*, 6 (3), 115–123.
- Deen M. J., Pascal F. (2006) Electrical Characterization of Semiconductor Materials and Devices-Review. *Journal* of Materials Science: Materials in Electronics, 17 (8), 549–575. https://doi.org/10.1007/s10854-006-0001-8.

Received: 11.12.2020 Accepted: 21.04.2021 Published online: 30.11.2021

Наука итехника. Т. 20, № 6 (2021) Science and Technique. V. 20, No 6 (2021)