

УДК 621.315.592

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $A_2V_3^{VI}$,
ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ
КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Ю. А. Бойков, И. М. Дерягина, В. А. Кутасов

Исследованы причины возрастания концентрации донорных центров в тонких слоях $(Bi, Sb)_2Te_3$, полученных методом катодного распыления, при возрастании миграционной способности атомов и молекул осаждаемого материала на поверхности растущей пленки. Установлены механизмы, ответственные за изменение подвижности носителей заряда в сформированных слоях с электронной и дырочной проводимостью в процессе их термообработки.

Для получения пленок многокомпонентных полупроводниковых соединений $A_2V_3^{VI}$, подверженных при испарении диссоциации, весьма перспективным представляется использование метода катодного распыления, при котором перевод исходного материала в паровую фазу осуществляется за счет бомбардировки его поверхности ионами газов остаточной атмосферы. Выбивание атомов и молекул с поверхности катода в условиях тлеющего разряда обусловлено передачей им импульса, который приобретают положительно заряженные ионы в электрическом поле между анодом и катодом [1]. Важной отличительной особенностью метода катодного распыления является то, что в процессе получения пленок он позволяет избежать существенного разогрева исходного материала, причем кинетическая энергия продуктов распыления существенно выше, чем в условиях термического испарения, что создает предпосылки для получения слоев с совершенной структурой.

В работе исследованы электрофизические свойства пленок p - $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, n - Bi_2Te_3 , приготовленных методом катодного распыления в атмосфере аргона ($Ar - ОСЧ$, $P = 2 \cdot 10^{-2}$ Тор). Распыление исходных материалов, значения электропроводности σ и коэффициента термоэдс α для которых находились при 300 К в пределах $700 - 1000 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $180 - 190 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, проводилось по схеме диодного катодного распыления [2]. Рабочая камера предварительно откачивалась до $1 \cdot 10^{-6}$ Тор, в качестве подложек использовались свежие сколы слюды мусковит.

Электронографическое исследование полученных конденсатов, проведенное с помощью электронного микроскопа УЭМБ-100, показало, что они являются поликристаллическими. При этом параллельными плоскостями (0001) слюды в кристаллитах являются плоскости (0001) или (1015); с повышением температуры подложки при конденсации T_n наблюдался рост средних размеров кристаллитов, первая из указанных ориентаций становилась преобладающей.

На рис. 1 показано изменение коэффициента термоэдс пленок n - Bi_2Te_3 , p - $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ при увеличении температуры конденсации. Видно, что концентрация носителей заряда в сформированных слоях существенно изменялась при варьировании T_n , причем в отличие от результатов, приведенных в [3], объем кристаллических зерен с увеличением температуры конденсации обогащался халькогеном.

В процессе формирования пленки на ее свободную поверхность наряду с молекулами $A_2^{VI}A_3^{VI}$ поступают отдельные атомы элементов А и В, образовавшиеся при распылении катода. Степень отклонения состава конденсатов от состава исходного материала зависит от количества адсорбированных на поверхности растущей пленки атомов висмута, сурьмы и теллура. Время жизни τ_i адсорбированных на поверхности атомов и молекул экспоненциально убывает с ростом температуры конденсации [4] $\tau_i \sim \sim \exp(-E_i/kT)$, где E_i — энергия десорбции для атомов и молекул определенного сорта.

Селективное реиспарение компонентов не может являться причиной изменений в концентрации носителей заряда, наблюдавшихся в пленках $A_2^{VI}A_3^{VI}$ при увеличении температуры конденсации, поскольку обусловленное возрастанием T_n уменьшение времени жизни адсорбированных на поверхности атомов в наибольшей степени должно сказываться на поверхностной концентрации атомов легколетучего элемента — халькогена.

Возрастание концентрации электрически активного теллура в объеме

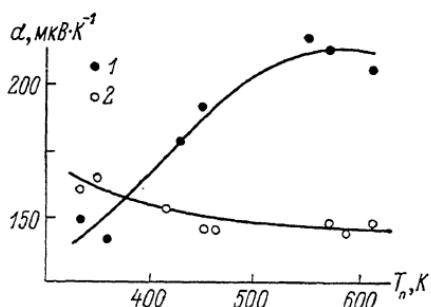


Рис. 1. Изменение коэффициента термоэдс α пленок $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (1) и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (2) при повышении температуры конденсации T_n (измерения при $T=300$ К).

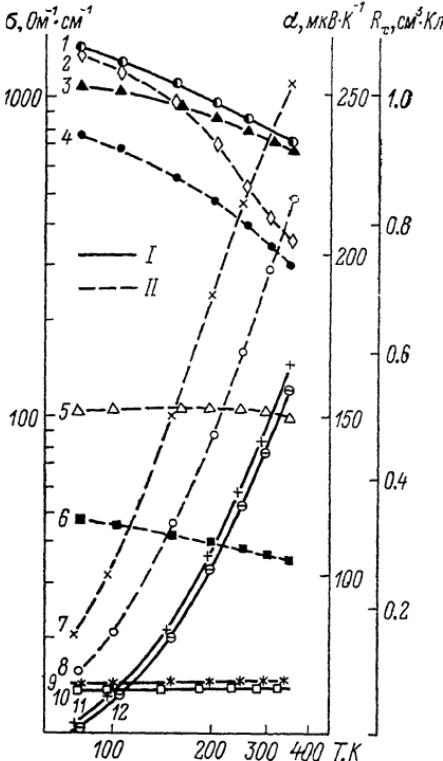


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ (1—4), коэффициентов Холла R_x (5, 6, 9, 10) и термоэдс α (7, 8, 11, 12) для пленок $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (I) и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (II) до (3, 4, 6, 8, 10, 12) и после (1, 2, 5, 7, 9, 11) термообработки в атмосфере Ar.

кристаллитов при увеличении T_n обусловлено гомогенизацией состава формируемых слоев вследствие увеличения подвижности μ_i атомов, адсорбированных на поверхности пленки, во время ее формирования в условиях, когда в паровой фазе имеется избыточное количество халькогена.

Возрастание μ_i при увеличении T_n приводит к снижению плотности дефектов структуры в пленке (границы зерен, дислокации и т. д.), вследствие чего снижается количество мест, где атомы теллура являются электрически неактивными.

Данный вывод подтверждается влиянием термообработки в атмосфере инертного газа на электрофизические параметры пленок (см. таблицу). Из этой таблицы следует, что совершенствование структуры пленок во время термообработки приводит к увеличению концентрации электрически активного теллура в объеме кристаллитов.

Изучение катода, выполненного из исходного материала, показало, что в процессе распыления на его поверхности образуется система углублений — «кратеров» — с размерами 5—15 мкм и характерными следами сплавления материала на краях. Данный факт позволяет связать обога-

Изменение электрофизических параметров пленок $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ в процессе термообработки в Ar при $T=635$ К в течение 30 мин ($T=300$ К)

	$T_{\text{п}}, \text{K}$	$\alpha, \text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$		$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
		до термообработки	после термообработки	до термообработки	после термообработки
$p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	570	220	225	290	540
	470	173	220	330	415
	370	160	215	120	370
$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	570	145	140	730	805
	470	147	140	320	790
	370	160	150	86	430

щение паровой фазы халькогеном во время распыления катода с процессом термического испарения исходного материала с микроучастков, разогрев которых обусловлен протеканием через их поверхность большого локального тока. Такими участками являются различного рода неровности на поверхности катода — выступы, ступени роста и т. д. Визуально разогретые участки во время распыления имеют вид ярких светящихся точек, мигрирующих по поверхности катода. При уменьшении тока, протекающего через поверхность катода, ниже критического значения $J_{\text{кр}}/S = 0.3 \div 0.5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ (где S — площадь катода) образования кратеров не происходит, абсолютные значения α слоев, сформированных в таких условиях, при возрастании $T_{\text{п}}$ в случае $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ увеличиваются, а в случае $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ уменьшаются.

На рис. 2 показаны изменения с температурой α , σ и коэффициента Холла R_x пленок $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($T_{\text{п}}=470$ К) до и после термообработки в атмосфере аргона. Возрастание подвижности носителей заряда в процессе термообработки отражает изменение среднего времени релаксации τ электронов и дырок в исследованных слоях. Время релаксации носителей заряда в пленках $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ при 77—400 К определяется их взаимодействием с акустическими фононами τ_a , рассеянием на ионизованных примесях τ_n и дефектах структуры τ_d (границы зерен, дислокации и т. д.).

Уменьшение плотности дефектов структуры в результате термообработки вызывает, по-видимому, идентичные уменьшения в величине τ_d в пленках $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, поскольку свежеприготовленные пленки, сконденсированные при одних и тех же $T_{\text{п}}$, обладали одинаковой структурой, а в процессе термообработки в слоях как с электронной, так и с дырочной проводимостью наблюдалось увеличение средних размеров кристаллитов в 2—3 раза, пленки становились четко текстуированными (0001) $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ || (0001) слюды.

Появляющиеся после термообработки существенные различия в величине подвижности носителей заряда в пленках с электронной и дырочной проводимостью (рис. 2) обусловлены тем, что введение дополнительного количества халькогена в объем кристаллитов различным образом оказывается на концентрации ионизованных примесей в пленках $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Увеличение количества Te в объеме кристаллитов в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ приводит к уменьшению концентрации атомов сурьмы, занимающих антиструктурные позиции, что проявляется в уменьшении концентрации дырок и обуславливает увеличение их подвижности. Введение дополнительного количества теллура в объем кристаллитов в пленках $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ приводит к увеличению концентрации заряженных дефектов в подрешетке висмута и, как следствие, к уменьшению τ_d ; незначительное увеличение холловской подвижности электронов $\mu_x = R_x \sigma$ под действием термообработки связано с увеличением τ_d вследствие уменьшения плотности границ зерен, дислокаций и т. д.

Полученные данные указывают на то, что на электрофизические свойства пленок $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, приготовленных методом катодного распыления,

могут оказывать существенное влияние процессы термического испарения материала с различного рода выступов, ступенек и т. д. на поверхности катода.

Л и т е р а т у р а

- [1] Берииш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: Мир, 1986. 484 с.
- [2] Плещивцев Н. В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. 343 с.
- [3] Francottee M. H. Phil. Mag., 1964, vol. 10, N 108, p. 989—1010.
- [4] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 430 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
16 июня 1988 г.
