

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
Державний університет «Львівська політехніка»

На правах рукопису

**Белей Мирон Іванович**

**ВИРОЩУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ  
ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ ТЕЛУРИД ОЛОВА —  
СЕЛЕНІД СВИНЦЮ ТА СТВОРЕННЯ ДІОДІВ  
ШОТТКІ НА ЇХ ОСНОВІ**

*Спеціальність 05.27.03 — Технологія, обладнання та виробництво  
матеріалів і пристроїв електронної техніки*

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук



Львів — 1995

21.38

AB 33.417

Дисертація

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00761675 (W)

патентному

універс. Стефаніка.

Наукові керівники — заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, член Нью-Йорської Академії Наук ФРЕЙК Д. М.

— доктор фізико-математичних наук, професор РУВІНСЬКИЙ М. А.

Офіційні опоненти — доктор фізико-математичних наук, професор ПАНЧЕНКО О. А.

— доктор технічних наук, професор ДРУЖИНІН А. О.

Провідна установа — Ужгородський державний університет, м. Ужгород

Захист відбудеться «20» грудня 1995 р. о 15.<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.18 при державному університеті "Львівська політехніка" 290013 м. Львів, вул. С. Бандери 12, головний корпус, ауд. 124.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці державного університету "Львівська політехніка" (290013. м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий "14" листопада 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

БАЙЦАР Р. І.

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

# ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

## АКТУАЛЬНІСТЬ І СТУПІНЬ ДОСЛІДЖЕНОСТІ ТЕМАТИКИ ДИСЕРТАЦІЇ

Напівпровідникові тверді розчини на основі монохалькогенідів свинцю і олова є базовими матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів електроенергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру. Важливою перевагою цих матеріалів є залежність ширини забороненої зони від складу, температури, тиску, величини магнітного поля. Це дає можливість перебудовувати спектральні характеристики приладів у процесі експлуатації. Для нових областей сучасної електронної техніки актуальною залишається тонкошарова реалізація властивостей матеріалу. При цьому добра технологічність епітаксійних шарів і погодженість за величиною параметра ґратки твердих розчинів різного хімічного складу забезпечують ефективне їх використання у різних конструкціях багатоелементних матриць. Успішне розв'язання цих практичних задач залежить від стану наукового обґрунтування способу вирощування епітаксійних шарів і фундаментальністю досліджень, які визначають взаємозв'язок між умовами їх вирощування, реальною структурою і фізико-хімічними властивостями.

Тверді розчини системи  $\text{SnTe}-\text{PbSe}$  до початку наших досліджень, особливо у тонкошаровому стані, були вивчені недостатньо. Відомі тільки окремі роботи, що стосуються дослідження їх фазової  $T-x$  діаграми рівноваги та вивчення електричних властивостей масивних кристалів. Поза увагою дослідників залишилися питання пов'язані з вивченням зонної

структури, механізмів розсіювання носіїв заряду. Відсутня інформація про оптимальні значення параметрів твердого розчину, які в значній мірі визначають пошук реальних шляхів виготовлення активних елементів та покращення їх характеристик.

Дисертаційне дослідження є складовою частиною комплексних державних науково-технічних програм з пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки ДКНТ України (проект 05.44.06/127А—93 "Розробка прогресивних технологій складних напівпровідникових плівок на основі сполук АІV ВІ для пристроїв електроніки").

**Мета роботи** — комплексне дослідження структури і електричних властивостей тонких епітаксійних шарів ізвалентного чотирикомпонентного твердого розчину телурид олова—селенід свинцю, вирощених із парової фази і створення на їх основі діодних структур.

### **ОСНОВНІ ЗАВДАННЯ НАУКОВОГО ДОСЛІДЖЕННЯ:**

1. Освоєння технології вирощування з парової фази методом гарячої стінки епітаксійних шарів чотирикомпонентного твердого розчину  $\text{SnTe—PbSe}$  із заданими структурною досконалістю і електричними параметрами.

2. Термодинамічний аналіз фізико-хімічних процесів, що відбуваються при випаровуванні і осіданні у вакуумі твердих розчинів на основі з'єднань АІV ВІ.

3. Дослідження залежності параметрів реальної структури і електричних параметрів епітаксійних шарів  $\text{SnTe—PbSe}$  від технологічних факторів і їх хімічного складу.

4. Вивчення явища переносу з метою визначення параметрів зонної структури епітаксійних шарів  $(\text{SnTe})_x(\text{PbSe})_{1-x}$  та механізмів розсіювання носіїв заряду.

5. Розробка технології виготовлення діодів Шотткі на основі епітаксійних шарів  $P - (SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$ . Експериментальне і теоретичне дослідження їх вольт-фарадних і вольт-амперних характеристик для виявлення процесів формування структур та їх оптимальних параметрів.

**Наукова новизна** роботи підтверджується наступними результатами:

— на основі молекулярно-кінетичної теорії розраховано зміну складу тонких шарів твердих розчинів при випаровуванні монохалькогенідів олова і свинцю із ефузійних комірок. Підтверджено процес фракціювання складу на різних етапах випаровування наважки. Одержано вирази, які визначають склад пари і наважки, а також середній склад конденсату від долі випаровуваної речовини з наважки;

— зроблено фізико-хімічний аналіз процесів випаровування і конденсації монохалькогенідів свинцю і олова при термодинамічно рівноважних умовах. Методом квазіхімічних реакцій одержано аналітичні вирази, що визначають залежність концентрації носіїв заряду та температури термодинамічного  $n$ - $p$ -переходу від парціального тиску парів халькогену, температур випаровування та осідання;

— проведено комплексне дослідження хімічного і фазового складів, структури і електричних властивостей епітаксійних шарів твердого розчину  $(SnTe)_x(PbSe)_{1-x}$ , вирощених із парової фази методом гарячої стінки у всій області значень технологічних факторів (температура випаровування  $T_B=760-880$  К, температура підкладки  $T_H=420-620$  К, температура стінок камери  $T_C=830-980$  К). Встановлено пониження нижче кубічної симетрії локального оточення ядер олова ( $x=0,5-0,8$ ). Визначені

інтервали технологічних факторів і хімічний склад, які забезпечують формування матеріалу  $n$  — або  $p$  — типу;

— вивчено явища переносу в епітаксійних шарах твердих розчинів телуриду олова — селенід свинцю, уточнено параметри зонної структури матеріалу, досліджено механізми розсіювання носіїв заряду у широкому концентраційно-температурному інтервалі. Показано, що для складів  $x=0,0-0,3$  в інтервалі концентрацій носіїв  $10^{20} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  зонна структура задовільно описується двозонною непараболічною моделлю Кейна;

— на основі аналізу теоретичних і експериментальних залежностей вольт-фарадних характеристик діодних структур типу  $\text{Pb-p-(SnTe)}_x(\text{PbSe})_{1-x}\text{-Sn}$  підтверджено наявність на поверхні напівпровідника виродженої інверсійної області  $n$  — типу;

— показано, що струм через діодні структури  $\text{Pb-p-}(\text{SnTe})_x(\text{PbSe})_{1-x}\text{-Sn}$  визначається вкладом дифузійної, генераційно-рекомбінаційної і тунельної складових. Внесок кожної із зазначених складових струму залежить від напруги зміщення, концентрації акцепторної домішки і температури.

**Практична цінність** дослідження визначається тим, що:

— встановлено взаємозв'язок технологічних факторів з структурою і електричними властивостями епітаксійних шарів чотирикомпонентного твердого розчину  $\text{SnTe-PbSe}$ . Оптимізовані умови вирощування структурно досконалого тонкошарового матеріалу різного типу провідності з високими електричними параметрами;

— запропоновані, вивчені і побудовані технологічні діаграми "хімічний склад — умови вирощування — фізичні властивості", епітаксійних шарів  $(\text{SnTe})_x\text{-(PbSe)}_{1-x}$ , які дають можливість синтезу матеріалу із наперед заданими властивостями;

— розроблена технологія виготовлення діодів Шоттки на основі епітаксійних шарів твердих розчинів телурид олова — селенід свинцю р — типу провідності на діелектричних підкладках  $\text{BaF}_2$ . Дано рекомендації для покращення характеристик діодів, які доцільно враховувати при створенні і експлуатації пристроїв на їх основі.

### НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ:

— результати розрахунків і експериментальних досліджень процесів фракціювання складу тонких шарів твердих розчинів при випаровуванні наважки з механічної суміші монохалькогенідів олова і свинцю;

— обґрунтування експериментальних залежностей електричних параметрів епітаксійних шарів халькогенідів свинцю від технологічних факторів методом квазіхімічних реакцій;

— технологічні діаграми — "фізичні властивості — хімічний склад — технологічні фактори" — для епітаксійних шарів  $\text{SnTe—PbSe}$ ;

— фізико-хімічні властивості епітаксійних шарів чотирикомпонентного твердого розчину телурид олова — селенід свинцю;

— моделі зонної структури і значення зонних параметрів епітаксійних шарів  $\text{SnTe—PbSe}$ , одержаних на основі досліджень концентраційних і температурних залежностей коефіцієнтів явищ переносу;

— технологія одержання діодів Шоттки на основі епітаксійних шарів  $\text{SnTe—PbSe}$  та результати досліджень їх вольт-амперних і вольт-фарадних характеристик.

## Рівень реалізації наукових розробок

Розроблена технологія досконалих епітаксійних шарів системи SnTe—PbSe дозволила успішно застосовувати їх для виготовлення діодних структур, які мають перспективу застосування як інфрачервоні детектори, для лазерного і поліхроматичного випромінювання.

Епітаксійні (на сколах <111> кристалів BaF<sub>2</sub>) і полікристалічні (на поліамідній стрічці ПМ — 1) тонкі шари системи SnTe—PbSe знайшли використання як фоторезистивні датчики в дозиметрах теплового випромінювання (Інститут низьких температур, Харків; АП "Родон", Івано-Франківськ).

**Апробація матеріалів дисертації:** матеріали дисертації доповідались і обговорювались на окремих стадіях її виконання:

1. II Всесоюзній конференції "Кристалохімія інтерметалічних сполук". Львів. 1974.

2. V Всесоюзній конференції "Хімічний зв'язок у напівпровідниках і напівметалах". Мінськ. 1974.

3. I Всесоюзній конференції "Фізика і технологія тонких плівок (явища переносу)". Івано-Франківськ. 1981.

4. 4th international conference "Physics and Technology of Thin Films". Iwano-Frankivsk. 1993.

5. First international Conference on Material Science. Chernivtsy. 1994.

6. 5th international conference "Physics and Technology of Thin Films". Iwano-Frankivsk. 1995.

7. Науково-технічній конференції "Техніка і фізика електронних систем і пристроїв". Суми, 1995.

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано 16 робіт, список яких наведено в кінці автореферату.

**Особистий внесок дисертанта в одержанні наукових результатів** полягає в розробці технологій вирощування епітаксійних шарів твердих розчинів на основі телуриду олова і селеніду свинцю з парової фази, побудові технологічних діаграм, експериментальному дослідженню і теоретичному розрахунку електричних і зонних параметрів, виготовленні діодних структур, вивченні їх вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик. Автор-ініціатор всіх технологічних розробок, приймав участь у підготовці і виконанні експерименту, обговоренні результатів, написанні статей.

### **Характеристика методології, методу дослідження предмету і об'єкту**

Об'єктом досліджень були епітаксійні шари селеніду свинцю, телуриду олова, а також тверді розчини на їх основі, вирощені з парової фази методом гарячої стінки на сколах <111> монокристалів  $\text{BaF}_2$  та поліамідній плівці.

В роботі застосовані методи дослідження хімічного і фазового складів, структурної досконалості та електричних параметрів тонких шарів з метою комплексного вивчення їх фізико-хімічних властивостей. Параметри та характеристики бар'єрних епітаксійних структур визначалися методами вольт-амперної та вольт-фарадної метрології. Розрахунок процесів та визначення параметрів виконувалися на основі сучасних уявлень фізики твердого тіла з використанням ЕОМ.

### **Структура та обсяг дисертації**

Робота складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку літератури. Дисертацію викладено на 152 сторінках машинописного тексту, які містять 62 малюнки та 12 таблиць. Список літератури складається з 116 найменувань.

## КОРОТКИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі висвітлюється актуальність обраної тематики, відзначені мета та ті положення, що виносяться на захист, відмічені наукова новизна і практична цінність проведених досліджень. Коротко вказано про структуру дисертації і відомості апробації роботи.

**ПЕРШИЙ РОЗДІЛ** містить огляд літературних даних з фізико-хімічних, електричних властивостей халькогенідів свинцю, олова і твердих розчинів на їх основі. Аналіз даних проведених в огляді, свідчить про те, що недостатньо вивчені властивості тонких шарів твердих розчинів телурид олова—селенід свинцю.

В заключній частині першого розділу, на основі аналізу літературних даних визначені основні завдання дисертаційної роботи.

**ДРУГИЙ РОЗДІЛ** дисертації повністю присвячений опису способів вирощування тонких шарів  $PbSe$ ,  $SnTe$ , а також системи  $SnTe-PbSe$  з парової фази. Особливості фізико-хімічних і термодинамічних властивостей халькогенідів металів четвертої підгрупи, їх твердих розчинів (теплота сублимації менша за енергією дисоціації) дали можливість розробити науково обґрунтований спосіб вирощування тонких шарів з парової фази.

Відмінною рисою є те, що в одному циклі об'єднано процеси синтезу сполуки заданого складу із механічної суміші компонентів у реакторі квазізамкнутого типу, з наступним її випаровуванням у другий квазізамкнутий об'єм з гарячими стінками (метод подвійного квазізамкнутого об'єму). Наважками для синтезу тонких шарів використовувалися стружки металу ( $Sn$ ,  $Pb$ ) і порошки халькогенів ( $Te$ ,  $Se$ ) високого класу чистоти ( $XЧ$ ,  $B3$ ,  $B4$ ). Механічну суміш чистих компонентів, взяту у

відповідних співвідношеннях, завантажували в основний реактор. Температурний режим реактора задавали, виходячи з аналізу P-T-x діаграми системи SnTe—PbSe таким чином, щоб відбувся синтез сполуки і її наступне випаровування.

Крім того, для вирощування тонких шарів використовувався один із квазірівноважних методів — метод гарячої стінки. В якості вихідного матеріалу були синтезовані за методом Бріджмена полікристалічні злитки заданого складу<sup>1</sup>.

Орієнтуючими монокристалічними підкладками були сколи  $\langle 111 \rangle$  BaF<sub>2</sub>, а полікристалічними — поліамідна стрічка (ПМ-1).

Приведені результати розрахунку зміни складу (x) тонких шарів твердого розчину на основі сполук AIV BVI при випаровуванні монохалькогенідів свинцю і олова із двох ефузійних комірок з незалежним нагрівом ((T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>) — Δx<sub>1</sub>) і ізотермічного випарника ((T<sub>1</sub>=T<sub>2</sub>=T) — Δx<sub>2</sub>) за рахунок флуктуацій температур (ΔT) нагрівників. Показано, що використання ізотермічного джерела підвищує однорідність складу конденсату. Так, при випаровуванні твердих розчинів (SnTe)<sub>x</sub>(PbSe)<sub>1-x</sub> складу x=0,5 при T<sub>1</sub>=T<sub>2</sub>=1000 К, ΔT<sub>1</sub>=ΔT<sub>2</sub>= 1 К : Δx<sub>1</sub>=0,02; Δx<sub>2</sub>=0,01 відповідно.

Розраховано і досліджено експериментально закономірності формування напівпровідникових шарів твердих розчинів при випаровуванні механічної суміші бінарних сполук з ізотермічного джерела. Одержано вирази, які дають можливість визначити склад наважки і пари, випаровуваної в даний момент часу, а також середнього складу конденсату від долі випаровуваної речовини у наважці.

<sup>1</sup> Автор висловлює вдячність професору СТАРИКУ П. М. за синтезовані кристали, які він добродично дав для проведення досліджень.

ТРЕТІЙ РОЗДІЛ дисертаційної роботи присвячений вивченню впливу умов вирощування з парової фази методом гарячої стінки на властивості епітаксійних шарів монокристалів свинцю і олова ( $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnTe}$ ), а також твердих розчинів на їх основі.

Досліджено вплив температури підкладок і парціальних тисків парів металу і халькогену на електричні властивості тонких шарів селеніду свинцю, нанесених на підкладки з кристалів  $\text{BaF}_2$  — сколи  $\langle 111 \rangle$ . Встановлено, що підвищення температури підкладок в інтервалі  $T_n=470\text{—}670$  К обумовлює інверсію типу провідності з  $n$  — на  $p$  — тип. Мінімальну концентрацію носіїв заряду ( $n=6\cdot 10^{16}\text{см}^{-3}$ ) і максимальну рухливість ( $\mu=4,2\cdot 10^4\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) мають шари, вирощені в області термодинамічного  $p$ - $p$ -переходу.

Встановлені закономірності впливу температур випаровування і конденсації на структуру і електричні параметри епітаксійних шарів телуриду олова. Виявлено, що з підвищенням цих температур зменшується параметр ґратки шарів і вони збагачуються телуром. Одержані результати пояснені особливостями  $P$ - $T$ - $x$  діаграми системи  $\text{SnTe}$ . Відмічено покращення структурної досконалості конденсату з підвищенням температури підкладок. Шари телуриду олова, вирощені при оптимальних технологічних умовах ( $T_n=420\text{—}620$  К,  $T_v=720\text{—}900$  К) являють собою мозаїчні кристали з величиною монокристалічних фрагментів  $\sim 10$  мкм і мозаїчністю  $\sim 0,9$ '.

Епітаксійні шари  $(\text{SnTe})_x(\text{PbSe})_{1-x}$  складу  $0,0\leq x\leq 0,1$  в залежності від  $T_n$  мають електронний ( $T_n\leq 570$  К) або дірковий ( $T_n\geq 613$  К) тип провідності. Максимальне значення рухливості у такому матеріалі спостерігається при вирощуванні його в області температур підкладок, які відповідають термодинамічному  $p$ - $n$ -переходу. При вибраних технологічних умовах ( $T_n=420\text{—}620$  К,

$T_v=820$  К) епітаксійні шари складу  $0,2 \leq x \leq 1,0$  мають тільки р — тип провідності. Збільшення мольної долі телуриду олова приводить до значного зменшення рухливості носіїв заряду.

Для пояснення фізико-хімічних процесів, що відбуваються при вирощуванні шарів з парової фази, використано квазіхімічний метод. Порівняння експериментальних і розрахункових залежностей концентрації носіїв заряду в тонких шарах від температури осідання і парціального тиску парів халькогену показало якісну, а в деяких випадках і кількісну кореляцію. При постійному тиску парів компонентів з ростом температури осідання  $T_p$  зменшується розчинність металу у міжвузлах і збільшується кількість вакансій у катіонній підґратці. Підвищення температури випаровування  $T_v$  приводить до зростання ступеня дисоціації молекул сполук і збільшення парціальних тисків парів компонентів. Остання є причиною ефективною генерації міжвузлових атомів металу у порівнянні з його вакансіями у катіонній підґратці. При підвищенні парціального тиску пари халькогену відбувається зменшення концентрації електронів, реалізація термодинамічного п-р-переходу і наступне зростання концентрації дірок. Так як і підвищення  $T_p$ , зростання парціального тиску халькогену приводить до переважаючого утворення дефектів у підґратці металу. Збільшення температури випаровування наважки приводить до того, що термодинамічний п-р-перехід відбувається при більш високих тисках халькогену.

У ЧЕТВЕРТОМУ РОЗДІЛІ досліджені температурні і концентраційні залежності кінетичних коефіцієнтів епітаксійних шарів  $(\text{SnTe})_x(\text{PbSe})_{1-x}$ .

Вперше одержано такі результати:

— встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів типу заміщення із структурою типу NaCl. Для складу  $x=0,4-0,7$  зафіксовано розщеплення всіх без виключення дифракційних відбивань, що пов'язано з нестабільністю твердого розчину;

— розширення гама-резонансних ліній ( $0,5 \leq x \leq 0,8$ ), яке зумовлено квадрупольним розщепленням (зниженням локальної симетрії нижче кубічної) в області мессбауерівських ядер  $\text{Sn}^{119}$ . Мессбауерівські лінії розміщені в області зсуву, характерному для двовалентних сполук олова і підтверджує участь в хімічних зв'язках р-електронів;

— температурні і концентраційні залежності кінетичних коефіцієнтів ( $x=0,0-0,3$ ) не виявляють складної будови зон. Зонна структура описується моделлю Кейна. Енергія Фермі  $E_F$  і густина станів  $g(E)$  на рівні Фермі, ефективна маса  $m_{d0}^*$  на краю зони, коефіцієнт анізотропії  $K$ , визначені у наближенні кейнівської моделі, корелюють із зміною ширини забороненої зони. Ефективна маса густини станів на краю зони приймає мінімальне значення в області інверсії електронної і діркової зон;

— збільшення мольної долі телуриду олова у складі твердого розчину "втягує" еліпсоїди постійної енергії у напрямку  $\langle 111 \rangle$  k-простору;

— явища переносу в епітаксійних шарах складу  $0,3 \leq x \leq 1,0$  визначаються наявністю двох типів носіїв заряду із різними ефективними масами і рухливостями, а валентна зона має складну будову, включаючи екстремуми легких і важких дірок;

— при температурі більшій за 300 К переважає акустичний механізм розсіювання заряду, а в області азотних температур розсіювання дірок здійснюється, в основному, на нейтральних і іонізованих домішках.

П'ЯТИЙ РОЗДІЛ розглядає питання формування діодів Шоттки на основі епітаксійних шарів SnTe—PbSe і вивчення їх вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик. Діоди Шоттки формувалися напиленням тонких шарів свинцю або індію на напівпровідниковий матеріал p—типу.

Аналіз вольт-фарадних характеристик діодів Шоттки Pb(In)-p-(SnTe)<sub>x</sub>(PbSe)<sub>1-x</sub> — Sn показав, що величина напруги відсічки  $U_B$  не залежить від використовуюваного металу (Pb чи In). Визначені значення  $U_B$  відповідають висоті потенціального бар'єру на границі метал — напівпровідник і більші за ширину забороненої зони. Останнє дало можливість припустити існування інверсійного шару n — типу на поверхні p-(SnTe)<sub>x</sub>(PbSe)<sub>1-x</sub>. Порівняння експериментальних значень  $U_B$  з теоретичними, розрахованими за умов існування інверсійного шару, підтвердило вірність цього припущення.

Визначено профіль самолегкування епітаксійних шарів. Показано, що вакуумний відпал приводить до значного зменшення приповерхневої концентрації і більш однорідного легування шару халькогеном. Цей факт обумовлений дифузією халькогену до поверхні з наступною його сублимацією, а також частковою десорбцією кисню.

Проведений аналіз впливу концентрації акцепторної домішки ( $N_A$ ) і температури на величину ( $R_0 A$ ) і вигляд вольт-амперних характеристик діодних структур. Показано, що струм через досліджувані структури визначається суперпозицією дифузійної, генераційно-рекомбінаційної і тунельної складових. Внесок кожної із них залежить від напруги зміщення, величини  $N_A$  і температури. Для різних складів твердого розчину SnTe—PbSe визначені значення  $N_A$  і робочих температур, в яких струм визначається тим чи іншим механізмом. Показано, що внесок

тунельної складової у загальний струм через діод збільшується при зменшенні температури і збільшенні концентрації  $N_A$ . Встановлені аналітичні залежності, що описують співвідношення між оптимальними величинами концентрації носіїв заряду у базовому матеріалі і температурою при різних значеннях складу твердого розчину.

Приведені результати експериментальних досліджень вольт-амперних характеристик діодів Шотткі на основі епітаксійних шарів. Показано, що при низьких температурах ( $T \leq 110$  K) загальний струм через діоди на основі відпалених у вакуумі шарів визначається генераційно-рекомбінаційним механізмом з врахуванням омичного каналу втрати. Запропоновано, що джерелом струму втрати є розміщені на поверхні шарів зерна провідної фази чистого свинцю, що покриті оксидними шаром. Для діодів Шотткі на основі свіжовирощених шарів у загальному струмові при  $T \leq 110$  K переважає тунельна складова, обумовлена наявністю високолегованої приповерхневої області в вихідному матеріалі. При більш високих температурах струм в обох групах діодів визначається сумою генераційно-рекомбінаційної і дифузійної складових. Одержані залежності добре корелюють з результатами аналізу впливу температури і параметрів діоду на його властивості як за абсолютною величиною, так і за характером зміни. Показано, що величина добутку диференціального опору діода на його площу для кращих структур складає  $\sim 60$  Ом  $\text{см}^2$  при 77 K.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Виконано розрахунок зміни складу тонких шарів твердого розчину  $\text{SnTe}-\text{PbSe}$  при випаровуванні монохалькогенідів олова і свинцю із двох ефузійних комірок з незалежним нагрівом і ізотермічного випарника за рахунок флуктуацій температур

ефузійних комірок. Показано, що використання ізотермічного джерела підвищує однорідність складу конденсату.

Проведено теоретичні розрахунки і експериментальні дослідження процесів випаровування і конденсації твердих розчинів SnTe—PbSe у вакуумі з ізотермічного джерела. Підтверджено процес фракціювання складу на різних етапах випаровування наважок: Одержано вирази, які визначають склад пари і наважки, а також середнього складу конденсату від доли випаровуваної речовини у наважці.

2. Описано новий спосіб синтезу тонких шарів, який об'єднює в одному технологічному циклі синтез сполук з механічної суміші вихідних компонентів у реакторі квазізамкнутого типу, перенесення пари від джерела до підкладки в умовах другого квазізамкнутого об'єму з нагрітими стінками і осідання пари на підкладки при регульованому парціальному тиску пари халькогену. Проведено оптимізацію технології, яка визначає умови вирощування структурнодосконалих епітаксійних шарів (величина блоків мозаїки  $\sim 10$  мкм, мозаїчність  $-0,9'-1,5'$ ) з високими електричними параметрами (концентрація і рухливість носіїв заряду  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  і  $4,2 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  відповідно при 77 К).

3. Запропоновані, вивчені і побудовані технологічні діаграми "парціальний тиск халькогену (температура додаткового джерела) — температура підкладок — концентрація (рухливість) носіїв заряду" для монохалькогенідів свинцю і олова, а також розширені технологічні діаграми "склад — умови вирощування — структурна досконалість — фізичні параметри" для твердого розчину SnTe—PbSe які дають можливість синтезу матеріалу із наперед заданими параметрами. Показана можливість термодинамічного підходу до пояснення технологічних діаграм і їх зв'язок з фазовими Р-Т-х діаграмами.

4. На основі аналізу фізико-хімічних процесів випаровування і конденсації монокалькогенідів свинцю в термодинамічно рівноважних умовах обґрунтовано експериментальні залежності електричних параметрів епітаксійних шарів від умов вирощування. Методом квазіхімічних реакцій одержано аналітичні вирази, що визначають залежність концентрації носіїв заряду від температури вирощування та парціального тиску парів халькогену. Визначені умови синтезу тонкошарового матеріалу діркового та електронного типу провідності.

5. Проведено комплексне дослідження хімічного і фазового складів, структури і електричних властивостей епітаксійних шарів твердих розчинів  $(\text{SnTe})_x (\text{PbSe})_{1-x}$  з ізовалентним заміщенням атомів у катіонній і аніонній підгратках. Виявлено пониження симетрії локального оточення ядер олова нижче кубічної для складів  $x=0,5-0,8$ , а також нестабільність твердих розчинів при  $x=0,4-0,7$ . Тонкі шари складу  $0,0 < x < 0,1$  при температурах вирощування  $T_p=420-580$  К (підкладка —  $\langle 111 \rangle \text{BaF}_2$ )  $T_v=820$  К,  $T_c=850$  К) характеризуються електронною провідністю. Підвищення температури вирощування приводить до зменшення концентрації електронів, росту їх холлівської рухливості, а також зміни провідності з  $n$  — на  $p$  — тип і подальшому росту концентрації дірок. Тверді розчини складу  $x=0,2-1,0$  у всьому інтервалі досліджуваних температур підкладок ( $T_p=420-620$ ) К мають тільки  $p$  — тип провідності. Підвищення температури підкладок обумовлює зменшення концентрації дірок і ріст їх холлівської рухливості. Для епітаксійних шарів телуриду олова підвищення  $T_p$  веде до зростання концентрації дірок і зменшення сталої ґратки.

6. Вперше проведено дослідження явищ переносу в епітаксійних шарах  $(\text{SnTe})_x (\text{PbSe})_{1-x}$  ( $0,0 \leq x \leq 1,0$ )  $p$  — і  $n$  — типу

провідності у широкому інтервалі температур (77—800 К) і концентрації носіїв ( $6 \cdot 10^{16}$ — $10^{20}$  см<sup>-3</sup>). Для складів  $x=0,0$ — $0,3$  визначені параметри зонної структури. Показано, що зміна зонних параметрів корелює із значенням ширини забороненої зони, а ефективна маса густини станів на краю зони приймає мінімальне значення в області інверсії електронної і діркової зон. Підтверджено, що їх зонна структура задовільно описується двозонною непараболічною моделлю Кейна.

Досліджені механізми розсіювання носіїв заряду. При концентраціях носіїв  $n(p) \sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup> і  $T=300$  К переважає розсіювання на акустичних і оптичних фононах. Із пониженням температури і ростом концентрації носіїв заряду зростає роль розсіювання на нейтральних і заряджених дефектах атомної структури.

7. Розроблена технологія виготовлення діодних епітаксійних структур типу  $Pb(In)\text{-}p\text{-}(SnTe)_x (PbSe)_{1-x}\text{-}Sn$ . Досліджено їх вольт-амперні (ВАХ) і вольт-фарадні (ВФХ) характеристики. Показано, що попередній вакуумний відпал шарів при  $T_v=570$  К на протязі  $\tau=2$  год. приводить до зменшення концентрації носіїв у приповерхневій високолегованій області, що обумовлює значне покращення характеристик діодних структур. Одержані таким чином структури при 77 К характеризуються значенням  $(R_0 A)=60$  Ом см<sup>2</sup> і володіють фоточутливістю.

8. На основі аналізу теоретичних і експериментальних вольт-фарадних характеристик діодних структур  $Pb\text{-}p\text{-}(SnTe)_x (PbSe)_{1-x}\text{-}Sn$  встановлено наявність виродженої області  $n$  — типу на поверхні епітаксійних шарів, що дає можливість розглядати досліджувані структури як односторонні різкі  $p$ - $n$ -переходи. Визначені інтервали концентрацій акцепторних домішок і температури за яких реалізується той чи інший механізм

проходження струму, а також забезпечується максимальне значення величини ( $R_0 A$ ), що визначає, у значній мірі, області їх використання.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНІ В РОБОТАХ

1. Фреик Д. М., Миколайчук А. Г., Галушак М. А., Белей М. И. Структура и физические свойства пленок системы  $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{PbSe})_x$  на металле. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 7, с. 1200—1203.
2. Фреик Д. М., Галушак М. А., Белей М. И., Гайдучок Г. М. Влияние фазового состава и температуры конденсации на тип проводимости пленок  $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{PbSe})_x$ . Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 1, с. 121—122.
3. Фреик Д. М., Галушак М. А., Белей М. И. Электрические свойства пленок  $\text{SnTe—PbSe}$ . Респуб. науч.-техн. сб. Физическая электроника. 1976. Вып. 12. с. 104—107.
4. Фреик Д. М., Гайдучок Г. М., Галушак М. А., Белей М. И. Релаксация проводимости на контакте  $\text{Ag — пленка SnTe — PbSe}$ . Респуб. науч.-техн. сб. Физическая электроника. 1975. Вып. 11, с. 706—708.
5. Фреик Д. М., Белей М. И., Галушак М. А., Войтків В. В. Получение пленок твердых растворов на основе теллурида олова и халькогенидов свинца р — и п — типа проводимости. Респуб. науч.-техн. сб. Физическая электроника. 1976. Вып. 12, с. 100—104.
6. Фреїк Д. М., Чобанюк В. М., Салій Я. П., Белей М. І., Шепетюк В. А. Власні дефекти та електричні властивості плівок  $\text{AIV BVI}$ . Вісник Івано-Франківського крайового відділення Укр. фіз. товариства та Прикарпатського ун-ту. 1994. № 2, с. 35—43.

7. Фреїк Д. М., Собкович Р. І., Прокопів В. В., Белей М. І. Зміна типу провідності у тонких плівках PbSe і зарядовий стан власних точкових дефектів. Вісник. Івано-Франківського крайового відділення Укр. фіз. товариства та Прикарпатського ун-ту. 1994. № 2, с. 25—34.
8. Фреїк Д. М., Миколайчук А. Г., Галушак М. А., Белей М. І. Структура и физические свойства твердых растворов  $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{PbSe})_x$  В кн.: Кристаллохимия интерметаллических соединений. Тез. докл. Второй Всесоюзн. конф. Львов, с. 170—171.
9. Фреїк Д. М., Биленький Б. Ф., Бродин И. И., Войтків В. В., Белей М. І., Галушак М. А. Физические свойства и химическая связь в твердых растворах на основе теллурида олова и халькогенидов свинца. В кн.: Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. Тез. докл. V Всесоюзн. конф. Минск. 1974, с. 112—114.
10. Галушак М. А., Белей М. І., Стефурак В. В. Физические свойства пленок теллурид олова — селенид свинца на слюде. В кн.: Физика и технология тонких пленок. Тез. докл. I Всесоюзн. конф. Ивано-Франковск 1981, с. 118—119.
11. D. M. Freyik, O. M. Voznyak, M. I. Beley, V. V. Prokopiv, I. R. Mateyik. Charged condition of own pointwise defects at the films of chalcogenide Pb. In Book: Vlterial Science of chalchonide and Diamand-Structure Semiconductors. Abstract Booklet The First International Conference. 1994. V. 1, p. 158.
12. D. M. Freyik, M. I. Beley, J. V. Ogorodnik, A. I. Ostapchuk, B. V. Didik, P. P. Litvin. Determination of radiation defets at the chalkohenide Pb, Sn profile by — irradiation — ting on the basis of x-rayed and elektrical measurements. In Book: Phusics and

- Technology of Thin Films. Abstract Booklet 4 th International conference. 1993. V. 1, p. 109.
13. М. І. Белей, Peculiarities of growing of epitaxial layers in SnTe—PbSe system from the steam phase by hot wall method. In Book: Physic and Technology of Thin Films. Abstract Booklet 5 th International Conference. 1995. V. I. p. 103.
  14. М. І. Белей. The formation and Properties of Barrier Structures on the  $p\text{-(SnTe)}_x\text{(PbSe)}_{1-x}$  epitaxial layers. In Book: Physics and Technology of Thin Films. Abstract booklet 5 th International Conference. 1995. V. 11. p. 95.
  15. Чобанюк В. М., Белей М. І., Шепетюк В. А. Особливості вольтфарадних характеристик діодів Шоттки Pb(In)-p-PbSe-Sn з інверсійною  $n$ -областю. В кн.: Техніка і фізика електронних систем і пристроїв. Тез. доп. наук.-техн. конф. Суми 1995. с. 272.
  16. Фреїк Д. М., Прокопів В. В., Белей М. І. Фізико-хімічний механізм утворення власних дефектів у тонких шарах сполук АІV BVІ при вирощуванні з парової фази. В кн.: Техніка і фізика електронних систем і пристроїв. Тез. доп. наук.-техн. конф. Суми. 1995, с. 269.

М. І. Белей. Growing and properties of SnTe — PbSe epitaxial layers and getting Shottka diodes on their basis "Candidate dissertation in speciality 05.27.03 — Technology equipment and production of materials and devices of electronic Technology". Lviv polytechnic State university, Lviv 1995. 16 scientific works are being defended which included the results of:

— elaboration of technology of growing PbSe, SnTe epitaxial layers and SnTe — PbSe hard solutions from steam phase with the hot wall method.

— thermodynamic analysis of physical-chemical processes which occur during evaporation and condensation in vacuum.

— research of dependence of red structure and electrical paramietres of epitaxial layers upon technological factors.

— investigation of phenomena of transfer and definition of parametres of epitaxial layers zonal structure and mechanism of current bearers scattering.

— elaboration of technology of producing diodes of Shottka on the basis of  $p\text{-(SnTe)}_x\text{(PbSe)}_{1-x}$  epitaxial layers.

— experimental and theoretical researches Uolt-Ampere and Uolt-Pharade characteristics of  $\text{Pb(In)-}p\text{-(SnTe)}_x\text{(PbSe)}_{1-x}\text{—Sn}$  barrier structures.

Белей М. И. Выращивание и свойства эпитаксиальных слоев  $\text{SnTe—PbSe}$  и создание диодов Шоттки на их основе.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.03 — технология, оборудование и производство материалов и устройств электронной техники. Государственный университет "Львовская политехника". Львов 1995. Защищается 16 научных работ, которые содержали результаты:

— разработки технологии выращивания эпитаксиальных слоев  $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnTe}$  и твердых растворов  $\text{SnTe—PbSe}$  из паровой фазы методом горячей стенки;

— термодинамического анализа физико-химических процессов, которые происходят при испарении и конденсации в вакууме;

— исследований зависимости реальной структуры и электрических параметров эпитаксиальных слоев от технологических факторов;

— исследований явлений переноса и определения параметров зонной структуры эпитаксиальных слоев и механизмов рассеяния носителей тока;

— разработки технологии изготовления диодов Шоттки на основе эпитаксиальных слоев  $p\text{-(SnTe)}_x \text{(PbSe)}_{1-x}$ ;

— экспериментального и теоретического исследований вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик барьерных структур  $\text{Pb(In)-}p\text{-(SnTe)}_x \text{(PbSe)}_{1-x} - \text{Sn}$ .

*Ключові слова: епітаксійні шари, метод гарячої стінки, явища переносу, зонна структура, діоди Шоттки, вольт-фарадні і вольт-амперні характеристики.*

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Белей Мирон Іванович

ВИРОЩУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ  
ТЕЛУРИД ОЛОВА — СЕЛЕНІД СВИНЦЮ  
ТА СТВОРЕННЯ ДІОДІВ ШОТТКІ НА ЇХ ОСНОВІ

*Автореферат*

*Техн. редактор А. Гнатюк  
Коректор О. Янишівська*

Здано до складання 3.11.95 р.  
Підписано до друку 13.11.95 р.  
Формат 60x84/16. Папір газетний.  
Друк офсетний. Гарнітура TimesDL.  
Умовн. друк. арк. 1,5. Вид. № 149.  
Замовлення 2613. Тираж 100.

Видавничо-поліграфічне товариство "Вік".  
Коломийська друкарня ім. Шухевича.  
285200 Коломия, Гетьмана І.Мазепи, 235.

446553



18 33.114



446553

AB 33.417

