

## Структура і електричні властивості тонких плівок чистого і легованого вісмутом телуриду свинцю

Д.М. Фрейк\*, Б.С. Дзундза, М.А. Лоп'янко, Я.С. Яворський, А.І. Ткачук, Р.Б. Лецин

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, 76000, Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 31.10.2011, опубліковано online 08.05.2012)

Досліджено електричні властивості тонких плівок, отриманих осадженням у вакуумі пари РbТе на підкладки з поліамідної стрічки та РbТе:Ві на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт, при різних технологічних умовах та при наступній витримці їх на повітрі. Виявлено високу часову стабільність плівок РbТе:Ві на повітрі.

**Ключові слова:** телурид свинцю, легування, тонкі плівки, термоелектричні властивості.

PACS numbers: 73.50.Lw, 73.63.Bd

### 1. ВСТУП

Телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К та джерел і сенсорів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру [1]. Підвищений інтерес до плівок і наноструктур спричинений можливістю впливу технологічними факторами процесу вирощування на параметри [2-3]. Однак це до тепер залишається до кінця нерозв'язаною проблемою стабільності в часі електричних параметрів. Так, зокрема, при контакті з киснем на поверхні конденсату швидко утворюється шар р-типу провідності, і як показали попередні роботи [4], отримати стабільний матеріал n-типу на основі чистого телуриду свинцю не вдається. Розв'язання цього питання на нашу думку можливе шляхом легування основної матриці.

У даній роботі досліджено особливості структури і поведінки електричних параметрів у тонких плівках чистого та легованого вісмутом РbТе.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки для дослідження отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі. Чистий РbТе осаджували на підкладки з поліамідної стрічки, а легований на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника під час осадження складала  $T_V = 970$  К, а температура підкладок  $T_{П} = (420-470)$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в діапазоні (10-90) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx (100-1000)$  мкА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Для кожного зразка проводились серія вимірювань через певний час до одного року.

Структура конденсату досліджувалася методами атомно-силової мікроскопії (АСМ). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11.

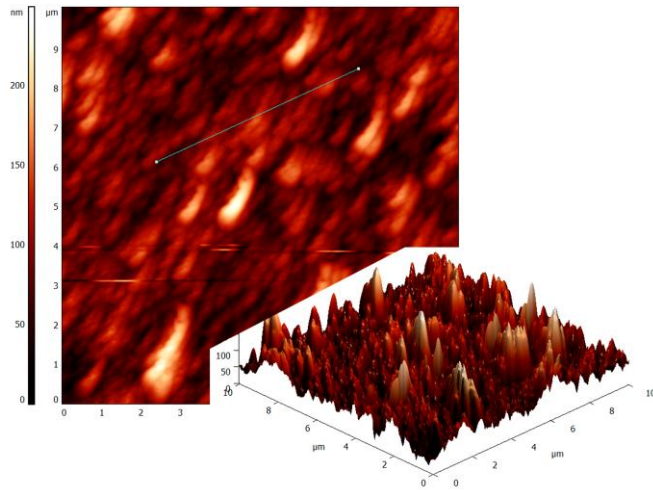
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

АСМ-зображення та профілограми наноструктур наведено на Рис. 1. Видно, що одержані конденсати складаються із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Середні розміри кристалітів для тонких плівок у перпендикулярному до поверхні напрямку складають  $\sim 15$  нм, а у латеральному  $\sim 80$  нм (Рис. 1, Б) і є значно меншими ніж для товстих які мають розміри  $\sim (80-140)$  нм і  $\sim (300-500)$  нм відповідно (Рис. 1, А, В). Слід також відзначити що товсті плівки на сколах слюди характеризуються більш пологими вершинами (Рис. 1, В) ніж плівки на поліаміді (Рис. 1, А).

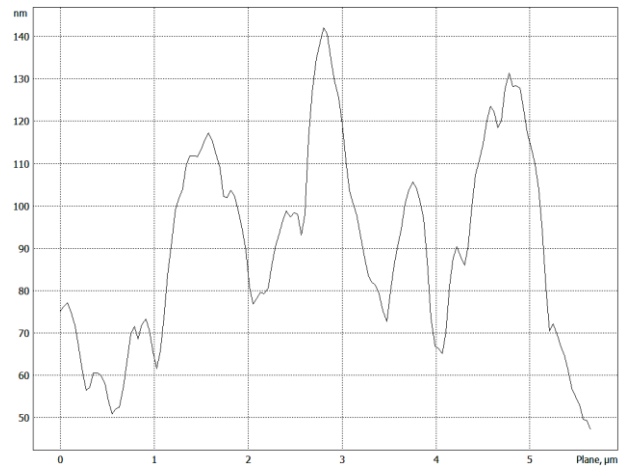
Залежності питомого опору, коефіцієнта Холла і рухливості носіїв струму структур різної товщини від часу витримки на повітрі зображено на Рис. 2. Видно, що питома електропровідність  $\sigma$  тонких плівок (Рис. 2, а – криві 1,3) значно вища ніж товстих (Рис. 2, а – криві 2,4). При цьому з часом витримки провідність плівок РbТе дещо зростає (Рис. 2, а – криві 3,4), а легованих – зменшується для тонких (Рис. 2, а – крива 1) і практично не змінюється для товстих (Рис. 2, а – крива 2). Холлівська концентрація носіїв струму для чистих і легованих структур відрізняється як за характером зміни так і за типом основних носіїв заряду. Нелеговані структури РbТе мали р-тип провідності, причому концентрація носіїв з часом витримки на повітрі зростала. Леговані зразки мали n-тип провідності і спадаючий характер залежності концентрації носіїв від часу витримки (Рис. 2, б – криві 1,2). Таку поведінку холлівської концентрації носіїв можна пояснити акцепторною дією кисню. Рухливість носіїв для тонких плівок на початкових етапах витримки вища ніж для товстих (Рис. 2, в – криві 1,2 та криві 3,4 відповідно). При цьому, якщо з часом рухливість носіїв дещо спадає (Рис. 2, в – криві 1,3), то для товстих – вона має тенденцію до зростання (Рис. 2, в – криві 2,4).

На Рис. 3 наведено товщинні залежності електричних параметрів плівок. Бачимо, що вони відрізняються як по абсолютному значенню так і за характером зміни: провідність легованих плівок на три порядки більша ніж чистих (Рис. 3, а). Це пов'язане з високою концентрацією електронів у легованому матеріалі, яка також майже на три порядки перевищує концентрацію дірок у нелегованих структурах РbТе (Рис. 3, б).

\* freik@pu.if.ua

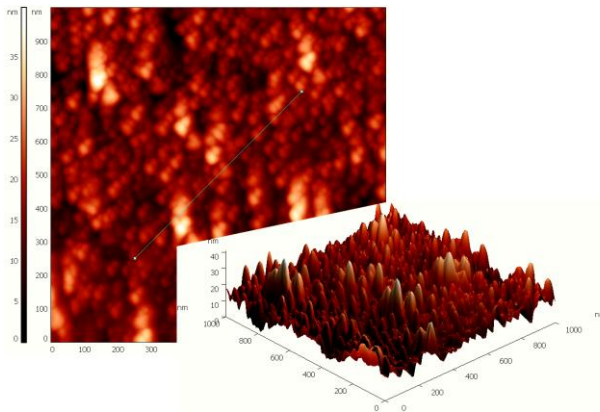


а

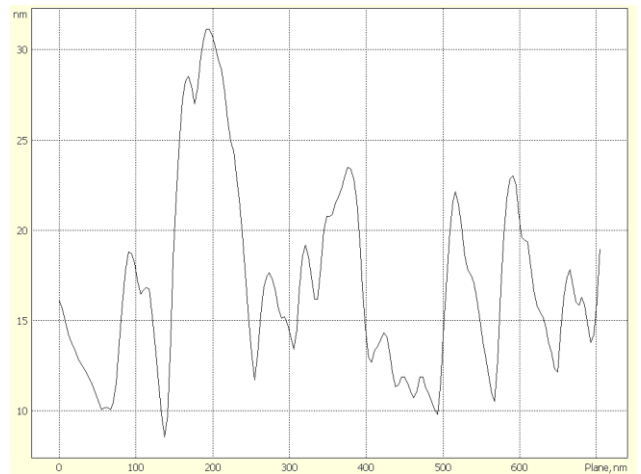


б

А

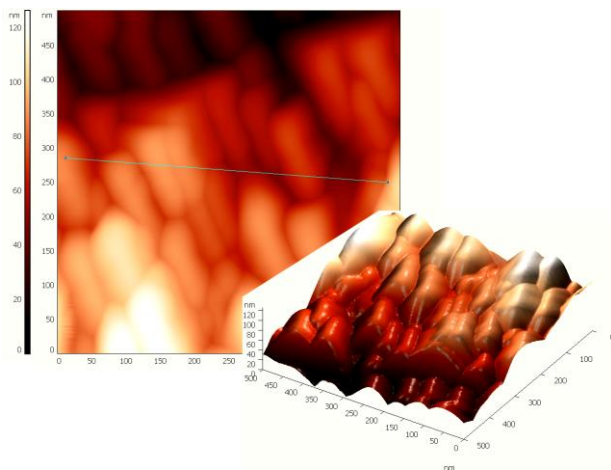


а

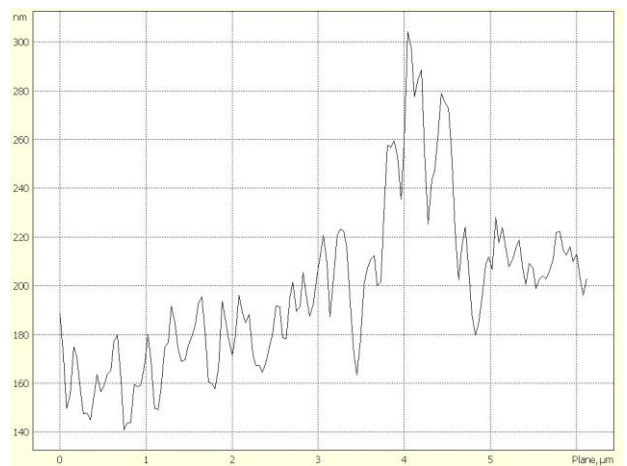


б

Б



а



б

В

Рис. 1 – АСМ-зображення (а) і профілограми (б) наноструктур PbTe на поліаміді (А) та PbTe:Bi на сколах (0001) слюди мусковіт (Б, В). Температура випаровування  $T_B = 970$  К, температура осадження  $T_{II} = 420$  К, час осадження  $t$ : хв – 30(А), 5(Б), 30 (В)

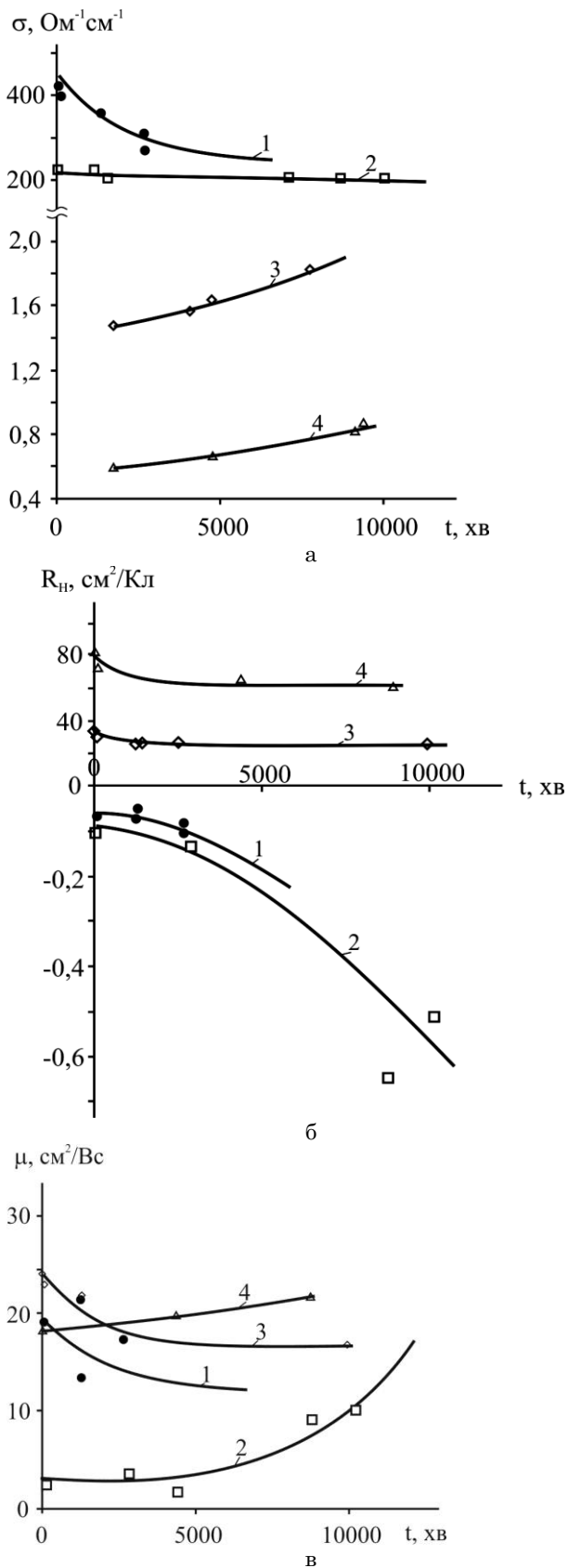


Рис. 2 – Залежність питомої провідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б), рухливості носіїв струму  $\mu$  (в) від часу витримки на повітрі для плівок PbTe:Bi різної товщини  $d$ , мкм: ● (1) – 0,08; □ (2) – 1,08, та плівок PbTe  $d$ , мкм: ◇ (3) – 0,08; Δ (4) – 0,3

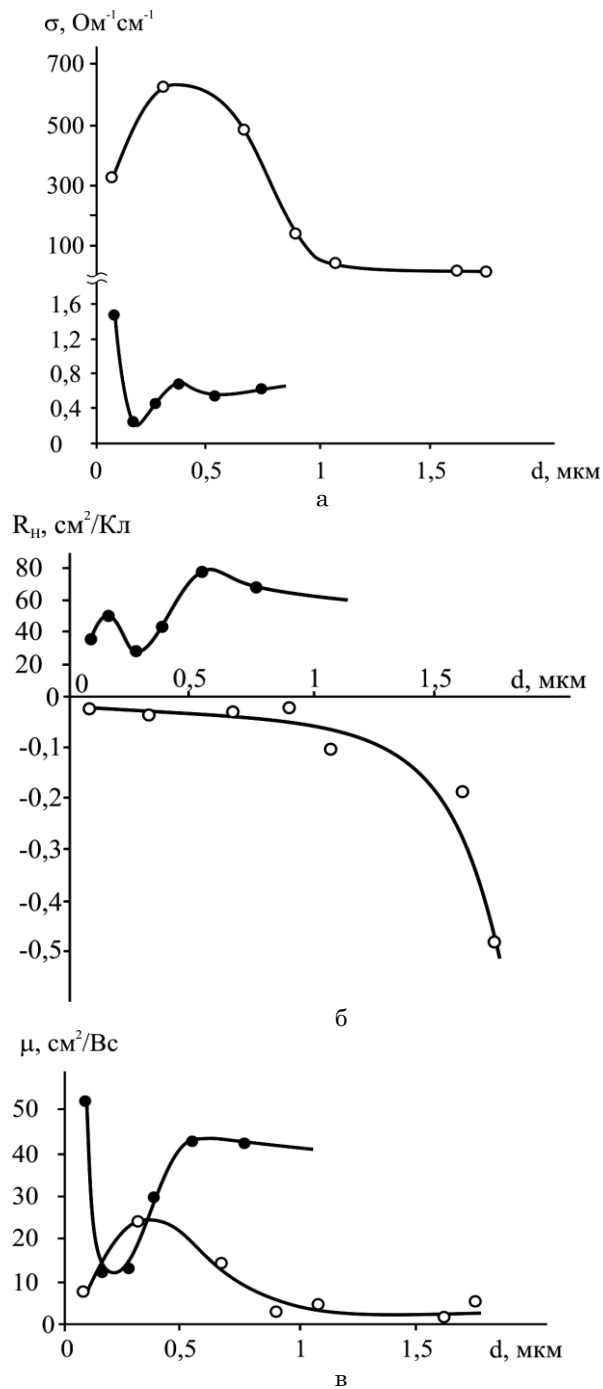


Рис. 3 – Залежності питомої провідності (а), коефіцієнта Холла (б) і рухливості носіїв струму (в) від товщини плівок PbTe (●) та PbTe:Bi (○)

Товщинні залежностях питомої провідності і рухливості носіїв мають немонотонний характер із чітким мінімумом (при товщині 0,2 мкм) для чистих плівок і максимумом (при товщині 0,3 мкм) для легованих (Рис. 3, в).

#### 4. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Легування вісмутом зумовлює активну донорну дію у телуриді свинцю, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (Рис. 3, в; Табл. 2). Зауважимо, що у чистих плівках PbTe вона, як правило, лежить у межах  $(10^{17}-10^{18})$  см<sup>-3</sup>

[7]. Маючи на увазі, що вісмут у РbТе може проявляти амфотерні властивості, які виявляються у тому, що заміщуючи свинець у катіонній підґратці ( $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{3+}$ ) є донором, а аніонній ( $Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Te}^{3-}$ ) – акцепторну, можна стверджувати про те, що у нашому випадку домінує перший механізм легування.

Отриманий складний характер залежностей електричних параметрів від часу витримки на повітрі, що спостерігається (Рис. 2) можна пояснити впливом принаймні трьох переважаючих процесів, що відбуваються в зразках під час взаємодії з атмосферним киснем. Це, по-перше, процес адсорбції кисню вільною поверхнею плівки і утворення заряджених акцепторних центрів ( $O^{2-}$  – дуже активний упродовж перших хвилин і навіть доби, залежно від початкової концентрації носіїв і структурної досконалості плівок) за витримки на повітрі. По-друге, процес дифузії кисню вглиб матеріалу плівки – ефективніший у полікристалічних зразках, де велика кількість міжкристалітичних прошарків, які створюють додаткові прискорені шляхи дифузії. І, по-третє, процес дифузії донорних центрів (в першу чергу міжвузлових іонів свинцю  $Pb_i^{2+}, Pb_i^{2+}$ ) до поверхні плівки.

Оцінку впливу кисню на електричні властивості структур зроблено на основі двошарової моделі Петріца [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (товщина  $d_p$ , концентрація носіїв струму  $n_p$ , рухливість  $\mu_p$ , питома електропровідність  $\sigma_p$ , та коефіцієнт Холла  $R_p$ ) і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами:  $d_n, n_n, \mu_n, \sigma_n, R_n$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_p + d_n$ .

Якщо об'ємний шар n-типу, а поверхнева область р-типу зв'язок між коефіцієнтом  $R_H$  і питомим опором  $\rho$  визначатиметься формулою [6]:

$$R_H = \mu_p \rho - e \frac{n_b \mu_n d_b}{d} [\mu_n + \mu_p] \rho^2 \quad (1)$$

Якщо об'ємний шар р-типу і поверхнева область р-типу зв'язок між коефіцієнтом  $R_H$  і питомим опором  $\rho$  визначатиметься формулою [6]:

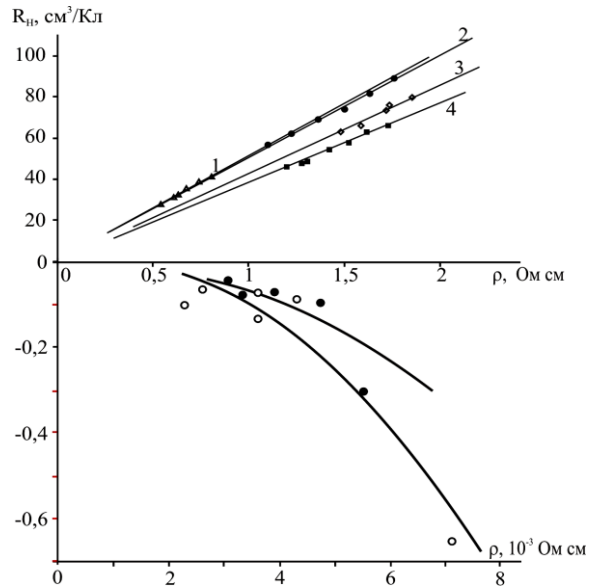
$$R_H = \mu_p \rho \quad (2)$$

Типові залежності коефіцієнта Холла від питомого опору  $R_H = f(\rho)$  для плівок різної товщини наведено на Рис. 4.

Залежності коефіцієнта Холла від питомого опору мають лінійну ділянку на початкових етапах взаємодії з киснем (до двох діб витримки) (Рис. 4), що дало можливість оцінити величину поверхневої рухливості носіїв струму для плівок різної товщини (Табл. 1,2).

**Таблиця 1** – Величина поверхневої рухливості ( $\mu_s$ ) носіїв струму  $\mu_p$  свіжовирощених плівок РbТе різної товщини ( $d$ )

$d$ , нм	$\mu_s$ , $cm^2/(Vs)$
80	50,8
300	50,1
540	42,6
760	38,0



**Рис. 4** – Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівок РbТе, отриманих на поліамідних підкладках (Товщина плівок  $d$ , мкм: 1 – 0,08, 2 – 0,3, 3 – 0,54, 4 – 0,76) та тонкої ( $d = 0,08$  мкм) і товстої ( $d = 1,08$  мкм) плівок РbТе:Ві на слоїді. Точки експеримент, суцільна лінія розрахунок за формулами (1) і (2) відповідно

**Таблиця 2** – Параметри приповерхневого шару та об'єму плівок РbТе:Ві на сколах слоїди

Тонкі структури	
$d_p$ , мкм	0,03
$d$ , мкм	0,08
$\mu_p$ , $cm^2/Vs$	15
$\mu_n$ , $cm^2/Vs$	31
$n_n$ , $cm^{-3}$	$1 \cdot 10^{20}$
Товсті структури	
$d_p$ , мкм	0,2
$d$ , мкм	1,08
$\mu_p$ , $cm^2/Vs$	2
$\mu_n$ , $cm^2/Vs$	5,4
$n_n$ , $cm^{-3}$	$1 \cdot 10^{20}$

Так, витримка і відпал у кисні легованих n-РbТе:Ві плівок суттєво не впливає на зміну концентрації носіїв і не веде до зміни типу провідності з n- на р-тип (Рис. 2, б – криві 1, 2), як це має місце для нелегованого тонкоплівкового матеріалу [7]. Крім того холлівська рухливість носіїв заряду тонких плівок у декілька разів (10-15) вища ніж у товстих (Рис. 2, в – криві 1,2), а кисень призводить до змін у електричних параметрах тільки у незначному (0,03-0,2) мкм приповерхневому шарі (Табл. 2). Аналізуючи отримані експериментальні результати для легованих плівок (Рис. 2,4) і беручи до уваги незначну товщину приповерхневого шару (табл. 2) отриману з розрахунків, можна припустити що для тонкого конденсату кисень фактично не входить у кристалічну ґратку, локалізуючись на поверхні. Для товстих плівок кисень також не призводить до суттєвих змін в електричних параметрах (Рис. 2) через велику концентрацію електронів яку не можуть компенсувати акцепторні центри. Вцілому вплив приповерхневого шару на термоелектричні властивості n-РbТе:Ві є незначним, що забезпечує високу стабільність матеріалу при його витримці на повітрі.

Для товстих чистих плівок р-PbTe витримка на повітрі зумовлює утворення за рахунок кисню додаткових акцепторних центрів, що є причиною зростання концентрації основних носіїв (Рис. 2, б – криві 3,4) та збільшення величини питомої електропровідності (Рис. 2, а – криві 3,4).

Що стосується товщинних залежностей електричних параметрів, як чистих так і легованих плівок телуриду свинцю, які мають тенденцію до осциляцій (Рис. 3), то їх можна пояснити квантово-розмірними ефектами [8, 9]. Так, зокрема, якщо досліджувати структури PbTe/поліамід та PbTe:Bi/слюда вважати квантовою ямою типу „діелектрик-напівпровідник-діелектрик” із високими стінками, то збільшення ширини ями на величину півхвилі Фермі призводить до появи нової заповненої підзони і стрибка густини станів носіїв, що є причиною спостережуваної осциляції електричних параметрів (Рис. 3).

## 5. ВИСНОВКИ

1. Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок PbTe та PbTe:Bi від їх товщини та часу витримки їх на повітрі.

2. У рамках двошарової моделі Петріца зроблено аналіз залежності коефіцієнта Холла від питомого опору і визначено товщину приповерхневого шару та поверхневі електричні параметри.

3. Отримано легований висмутом тонкоплівковий матеріал PbTe:Bi із стабільними на повітрі електричними параметрами.

Робота виконана у рамках наукових проектів ДФФД України (державні реєстраційні номери 0110U007674, 0111U004951) та НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281).

### Особенности структуры и электрических свойств тонких пленок чистого и легированного висмутом теллурида свинца

Д.М. Фрейк, Б.С. Дзундза, М.А. Лопянко, Я.С. Яворский, А.И. Ткачук, Р.Б. Лецын

*Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефанюка,  
ул. Шевченко, 57, 76000 Ивано-Франковск, Украина*

Исследованы электрические свойства тонких пленок, полученных осаждением в вакууме пары PbTe на подложки из полиамидной ленты и PbTe:Bi на свежие сколы (0001) слюды-мусковит, при различных технологических условиях, а также при последующей выдержке их на воздухе. Выявлена высокая временная стабильность пленок на воздухе.

**Ключевые слова:** теллурид свинца, легирование, тонкие пленки, термоэлектрические свойства.

### Structure and Electrical Properties of Thin Films of Pure and Bismuth-Doped Lead Telluride

D.M. Freik, B.S. Dzundza, M.A. Lopyanko, Ya.S. Yavorsky, A.I. Tkachuk, R.B. Letsyn

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk 76025, Ukraine*

The electrical properties of thin films obtained by deposition in vacuum of the pair of PbTe on the substrates of polyamide tape and PbTe:Bi on fresh cleavages of (0001) mica-muscovite under different processing conditions, as well as their subsequent exposure to air, are studied. The high temporal stability of the films on air is revealed.

**Keywords:** Lead telluride, Doping, Thin film, Thermoelectric properties.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.І. Запхляк, *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*, 250 (Івано-Франківськ: Плай: 2000).
2. M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna, *Adv. Mater.* **19**, 1043 (2007).
3. А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин, *Физика и техника полупроводников* **11**, 2039 (1989).
4. Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський *Фізика і хімія твердого тіла* **12**, 346 (2011).
5. R.L. Petritz, *Phys. Rev.* **110**, 1254 (1958).
6. G. Mclane, J.N. Zemel Surface interaction of H and O<sub>2</sub> on thin PbSe epitaxial films // *Thin Solid Films* **7**, 229 (1971).
7. Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Лисюк, *Фізика і хімія твердого тіла* **12**, 85 (2011).
8. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, *Thin Solid Films* **423**, 115 (2003).
9. Д.М. Фрейк, Ш.К. Юрчишин, Ю.В. Лисюк, *Фізика і хімія твердого тіла*. **12**, 350 (2011).