

## Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок PbTe легованих Ві

Я.П. Салій, Б.С. Дзундза\*, І.С. Біліна, О.Б. Костюк

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

(Одержано 18.02.2016, опубліковано online – 21.06.2016)

Досліджено вплив технологічних факторів отримання: часу та температур випарника та підкладки на морфологію поверхні та електричні властивості осаджених з пари у вакуумі на підкладки з ситалу плівок PbTe легованого Ві. Використано атомно-силову мікроскопію, методи обробки зображення та холлівські дослідження. Проаналізовано вплив параметрів форми поверхневих кристалітів на рухливість вільних носіїв заряду.

**Ключові слова:** Телурид свинцю, Легування, Тонкі плівки, Розсіювання, Поверхня.

DOI: 10.21272/jnep.8(2).02045

PACS numbers: 73.50.Lw, 73.63.Bd

### 1. ВСТУП

Плівки на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$  є перспективними для створення на їх основі активних елементів мікро- і оптоелектроніки: детекторів і джерел інфрачервоного випромінювання оптичного спектру [1], термоелектричних перетворювачів енергії [2]. Властивості тонких полікристалічних плівок у значній мірі залежать від морфології поверхні, електронних процесів, що відбуваються на міжфазних межах. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на межах фаз і зерен, а також інших дефектах росту [3 - 9]. Серед інших питань, ще до тепер залишається до кінця нерозв'язаною задачею про стабільність у часі електричних параметрів. Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу провідності, що перешкоджає отриманню стабільного матеріалу *n*-типу на основі чистого телуриду свинцю.

Легування донорними домішками основної матриці дозволяє отримати стабільний матеріал *n*-типу на основі телуриду свинцю.

У даній роботі досліджено вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості осаджених на ситалі плівок PbTe легованого Ві.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на ситалові підкладки із наперед синтезованого телуриду свинцю легованого вісмутом. Температура випарника під час осадження складала  $T_B = 650-750$  °С, а температура підкладок  $T_P = 150-250$  °С, що забезпечувало різну швидкість осадження та дозволило отримувати плівки з різною морфологією поверхні. Товщину плівок задавали часом осадження в межах 3-120 с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатній температурі у постійних магнітному і електричному полях. Вимі-

рюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле індукцією 1,5 Тл напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок.

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні за допомогою програми Gwyddion методом водорозділу визначені розміри окремих нанокристалів у латеральному напрямку та їх висоту.

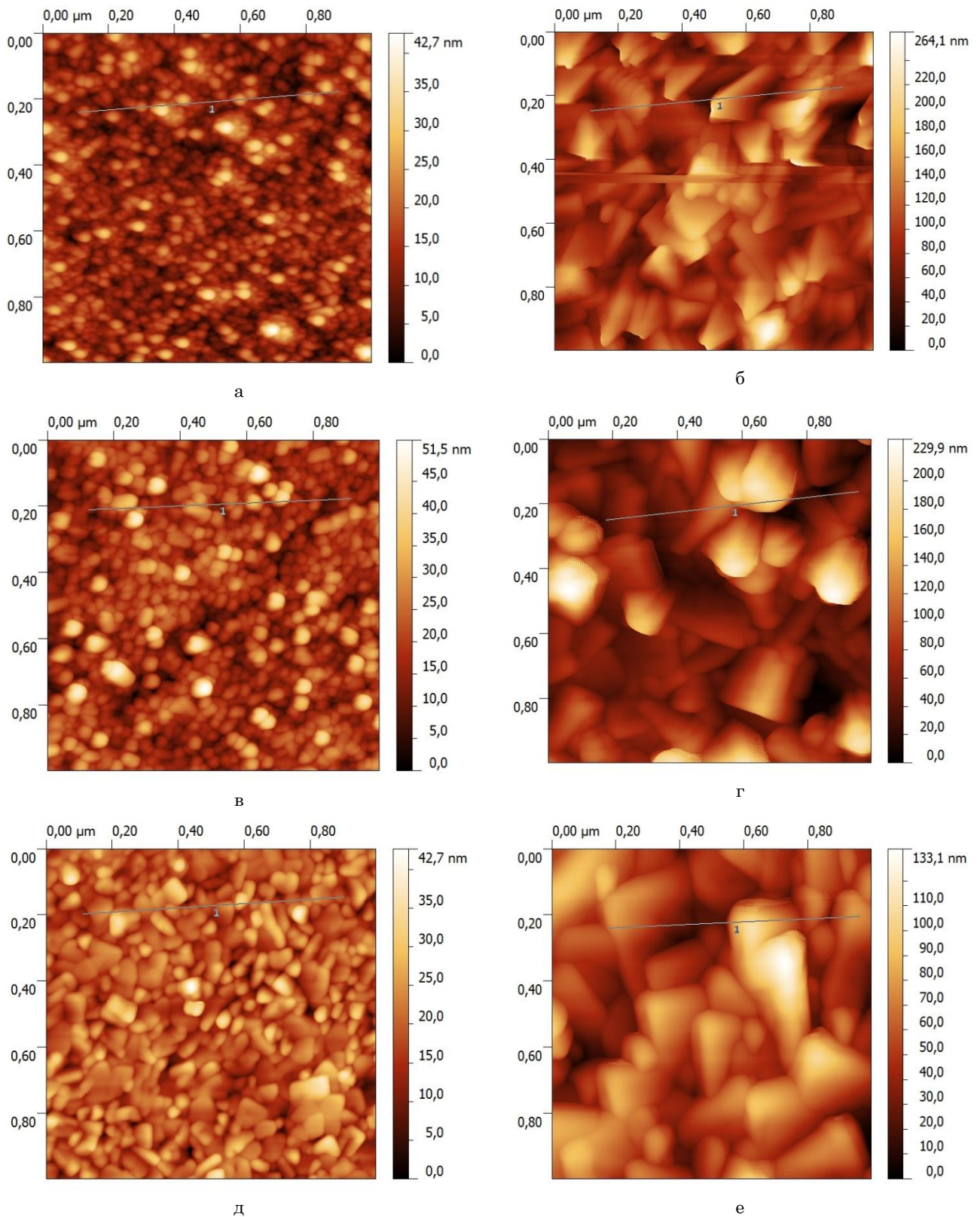
### 3. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ

АСМ- зображення структур PbTe : Ві наведено на рис. 1. Видно, що одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. За допомогою програми Gwyddion методом водорозділу встановлено, що середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку для тонких плівок складають 5-10 нм, а у латеральному 30-40 нм (рис. 1, а) і є значно меншими ніж для товстих, які мають розміри 30-40 нм і 60-100 нм відповідно, а також об'єкти на поверхні тонких плівок характеризуються більш пологими вершинами.

На рис. 2 зображено залежність середніх діаметрів основи  $R$  і висот  $h$  пірамід на поверхні плівки від її товщини. Отже з рис. 2 видно, що при температурі випарника  $T_B = 700$  °С висота пірамід слабо залежить від температури підкладки в інтервалі 150-250 °С. При температурі підкладки 150-200 °С діаметр основи піраміди так само слабо залежить від температури підкладки.

На рис. 3 зображена залежність товщини плівки  $d$  від часу  $t$  і температури підкладки  $T_P$ . Товщина плівки зростає пропорційно часу. Швидкість зміни товщини визначається коефіцієнтом пропорційності.

\* BDzundza@gmail.com



**Рис. 1** – АСМ зображення поверхні плівок РbТе:Ві отриманих на підкладках з ситалу за технологічних умов  $T_{пл}$ , °С,  $\tau$ , с: 150, 15 (а); 150, 120 (б); 200, 15 (в); 200, 120 (г); 250, 15 (д); 250, 120 (е). Температура випарника  $T_B = 700$  °С

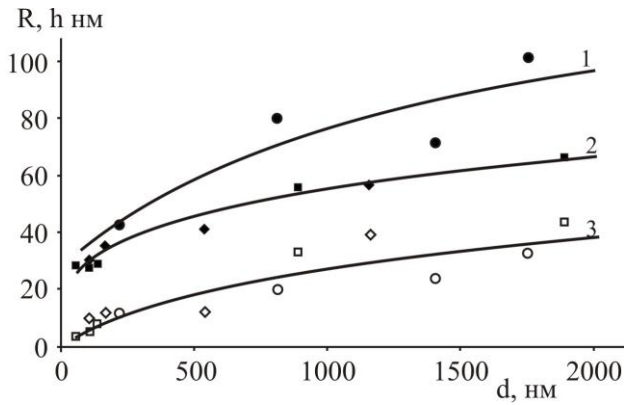


Рис. 2. – Залежність розміру зерен у латеральному (криві – 1, 2) і нормальному напрямку (крива – 3) від товщини плівок РbTe: Ві отриманих на підкладках з ситалу за різної температури підкладки  $T_{п}$ , °C: 250 (●, ○); 200 (■, □); 150 (◆, ◇). Температура випарника  $T_{в} = 700$  °C

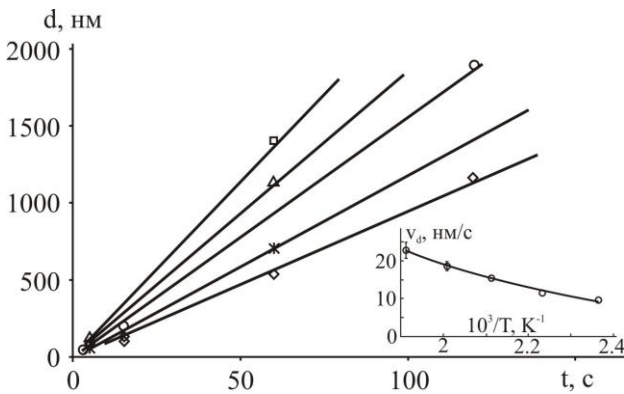


Рис. 3 – Залежність товщини плівки від часу вирощування при різних температурах підкладки  $T_{п}$ , °C: 150 (◇); 175 (ж); 200 (○); 200 (Δ); 250 (□). На вкладці залежність швидкості зміни товщини плівки від оберненої температури підкладки

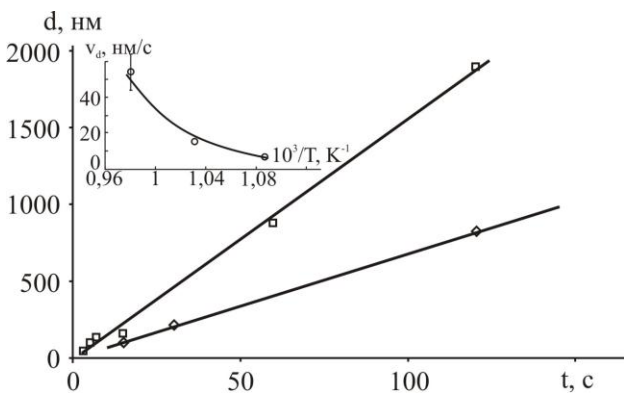


Рис. 4 – Залежність товщини плівки від часу вирощування при різних температурах випарника: 650 і 700 °C нижня і верхня пряма відповідно. На вкладці залежність швидкості зміни товщини плівки від температури випарника

Зі збільшенням температури підкладки швидкість зростання товщини плівки  $vd$  зростає. Залежність носить активаційний характер (рис. 3, вкладка), а енергія активації становить 0.17 eV. Ця енергія відповідає висоті бар'єру, який необхідно подолати, щоб молекула РbTe приєдналась до конденсату плівки. Тобто зі збільшенням температури взаємодія падаючої на конденсат молекули стає все менш пружною.

Зміна товщини плівки від часу і температури випарника  $T_{в}$  зображена на рис. 4. Товщина плівки також зростає пропорційно часу. Швидкість зміни товщини плівки від температури випарника зростає за активаційною залежністю (рис. 4, вкладка), а енергія активації становить 1.66 eV. Ця енергія відповідає висоті бар'єру, який необхідно подолати, щоб молекула РbTe від'єдналась від конденсату шихти у випарнику.

Встановимо як змінюється форма об'єктів на поверхні плівки. Для опису форми використаємо параметр форми фігури  $r$  – відношення висоти до діаметру основи фігури ( $r = h/D$ ). Виявилось, що з часом вирощування  $r$  змінюється швидше при збільшенні температури випарника, сама залежність апроксимуються степеневою функцією, показник степеня якої становить  $\sim 0,5$ . На рис. 5 показано спрямлену залежність. На осі абсцис квадратний корінь з часу. Отже  $r = v_r t^{1/2}$ , залежність від температури випарника представлена на вкладці. Ця залежність носить активаційний характер, а енергія активації становить 0.99 eV. За порядком величини ця енергія відповідає енергії зв'язку молекули [10].

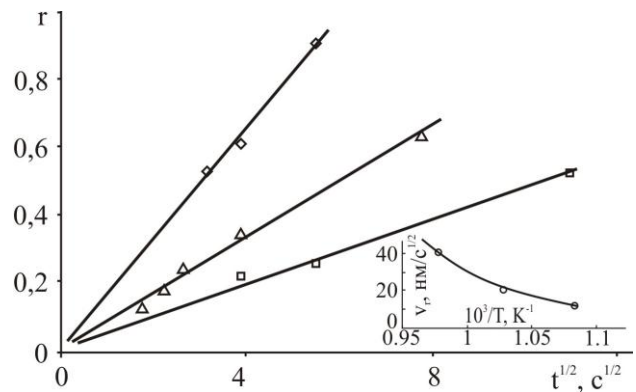


Рис. 5 – Залежність параметра форми фігур на поверхні плівки від квадратного кореня з часу вирощування для різної температури випарника  $T_{в}$ , °C: 650 (□); 700 (Δ); 750 (◇). На вкладці залежність швидкості зміни коефіцієнта пропорційності фактора форми від температури підкладки

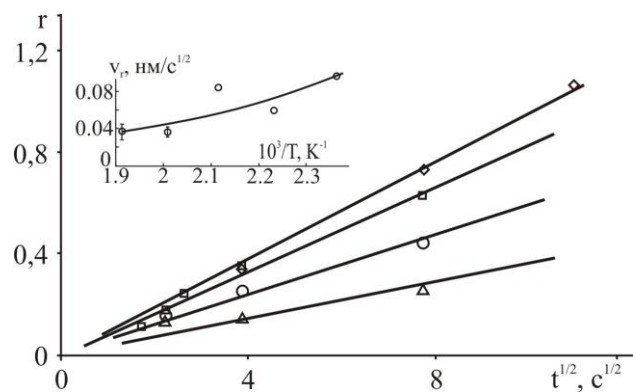


Рис. 6 – Зміна фактора форми фігур на поверхні плівки від часу і температури підкладки  $T_{п}$ , °C: 150 (◇); 175 (○); 200 (□); 250 (Δ). На вкладці залежність швидкості зміни фактора форми від температури підкладки

Спрямлену часову залежність фактора форми для різних температур підкладки показано на рис. 6,

а температурну залежність коефіцієнта пропорційності  $\nu$  на вкладці. Бачимо, що активаційний характер має  $\nu^{-1}$ , енергія активації становить 0,19 еВ. Ця величина близька до енергії активації швидкості росту товщини плівки в залежності від температури підкладки.

4. АНАЛІЗ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Товщинні залежності електричних параметрів парофазних конденсатів зводяться до наступного. Питома електропровідність  $\sigma$  зі збільшенням товщини  $d$  (зменшенням  $1/d$ ) слабо зростає для всіх досліджуваних структур, вирощених при фіксованій температурі підкладки (рис. 7). Однак, при цьому із збільшенням температури осадження для всіх величин товщини конденсату електропровідність суттєво зростає (рис. 7). Концентрація носіїв заряду так само слабо залежить від товщини плівок, для температури вирощування 150, 200, 250 °C концентрації складають 2, 4 і 8  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  відповідно.

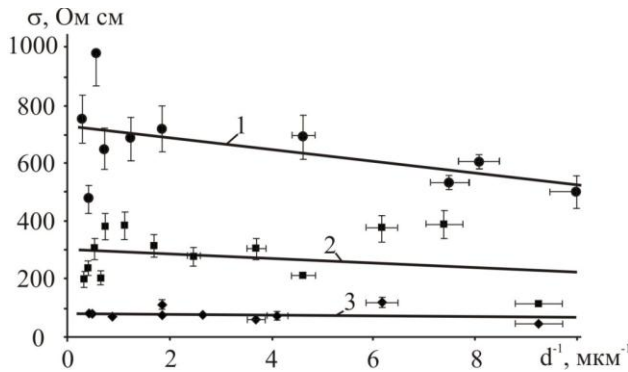


Рис. 7 – Залежність питомої провідності від оберненої товщини для плівок отриманих при температурах підкладки  $T_{п}$ , °C: 250 – 1, ●; 200 – 2, ■; 150 – 3, ◆. Температура випарника  $T_{в} = 700 \text{ °C}$

Товщинна залежність рухливості носіїв струму  $\mu$  плівок РbTe : Ві (рис. 8) добре корелює із характером зміни розмірів нанокристалітів (рис. 2), і також апроксимується степеневою залежності причому показники степенів практично співпадають. Що свідчить про реалізацію не тільки поверхневого механізму розсіювання, а і значний вплив на розсіювання міжкристалічних меж. Також слід відзначити значне зростання рухливості зі збільшенням температури осадження, що пов'язано з механізмами росту та більшою структурною досконалістю плівок отриманих при температура підкладки 200-250 °C.

Розділимо вплив поверхні між фазами та зернами на електричні властивості плівки. Зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні фаз  $\mu_1$  і меж зерен  $\mu_3$  та сталості концентрації і ефективної маси носіїв струму, загальна рухливість носіїв  $\mu$  плівок визначається правилом Матіссена [5]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_3} \tag{1}$$

Рухливість пов'язана з розсіюванні на межах зерен визначається згідно [4]:

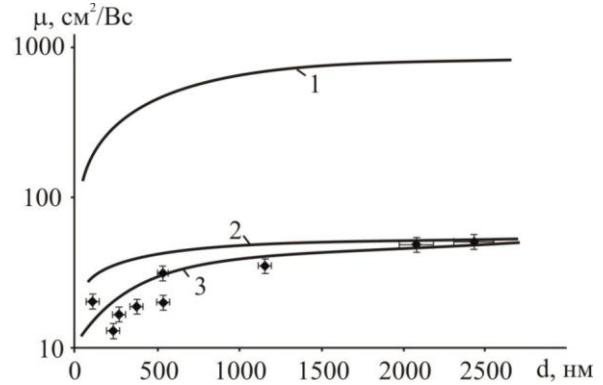
$$\mu_3 = \frac{2q}{h} R \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \tag{2}$$

де  $R$  – середній розмір зерна,  $q$  – заряд носіїв,  $n$  – концентрація носіїв,  $h$  – стала Планка.

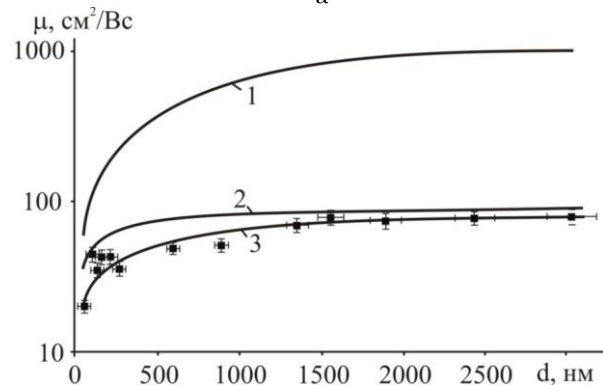
Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [11]:

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda / d)^{-1}, \tag{3}$$

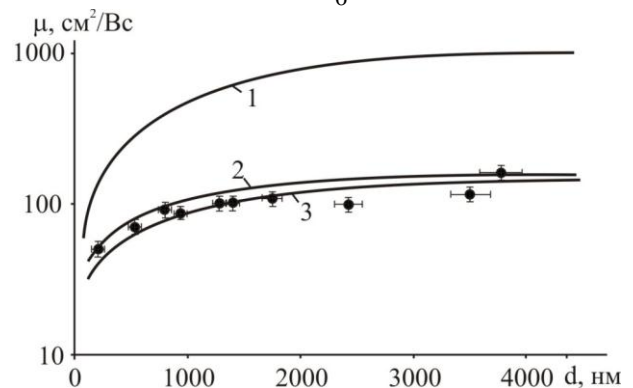
тут  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу носіїв,  $\mu_v$  – рухливість об'ємного матеріалу.



а



б



в

Рис. 8 – Залежність рухливості носіїв струму від товщини плівок отриманих при різних температурах підкладки: а) – 150 °C; б) – 200 °C; в) – 250 °C. Температура випарника  $T_{в} = 700 \text{ °C}$ . Крива 1 – враховує вплив розсіювання на межах зерен, крива 2 – на поверхні, крива три результуюча рухливість за формулою (1)

Згідно моделі Тейлора [6] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації  $\tau_0$  таким чином, що  $\lambda = \tau_0 v$ , де  $\lambda$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right], \quad (4)$$

тут  $\sigma$  – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці,  $P$  – частка дифузного розсіювання. Вираз (5) описує лінійну залежність  $\sigma$  від  $d^{-1}$ .

Для кімнатної температури згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності  $\sigma$  від оберненої товщини  $d^{-1}$  конденсатів (рис. 7) середня довжина вільного пробігу  $\lambda$  носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлора, для тонких плівок на основі PbTe: Bi складає приблизно 41, 70, 91 нм для плівок отриманих при температурі  $T_p$ : 150, 200 та 250 °C відповідно (рис. 7). Це пов'язано з більшою структурною досконалістю плівок отриманих при вищих температура підкладки. Зауважимо, що розрахована довжина вільного пробігу виявилася сумісною з розміром зерна у латеральному напрямку. Отже цей розмір визначає розсіювання на границях між фазами, для розрахунку складової рухливості приймемо  $\lambda = D$ .

З метою визначення впливу на рухливість носіїв меж зерен у якості розміру зерна  $R$  використовуємо розмір у нормальному до поверхні напрямку  $h$ , тобто  $R = h$ .

Розраховані значення рухливості для кожного механізму розсіювання окремо та сумарні наведено

на рис. 8. Рухливість пов'язана з поверхневим розсіюванням, крива (2) на рис. 8, на порядок менша за рухливість, що пов'язана з розсіюванням на границях зерен, крива (1).

Слід відзначити, що врахування впливу розсіювання носіїв заряду на поверхні і межах зерен добре описує експериментальні дані. При проходженні струму вздовж поверхні плівки вклад поверхневого розсіювання визначатиметься латеральними розміром зерен, а міжзеренних меж – нормальними, а їх співвідношення визначатиметься характеристиками форми.

## 5. ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив температури підкладки, часу та швидкості осадження на морфологію поверхні та електричні властивості тонких плівок PbTe легованих Bi отриманих на підкладках з ситалу.

2. Виявлено квадратну кореневу залежність фактора форми поверхневих об'єктів і лінійну залежність товщини плівки від часу осадження. Обчислені з експериментальних графіків енергії активації узгоджуються між собою і літературними даними.

3. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв заряду в плівках отриманих за різних технологічних умов. Пов'язано рухливості носіїв заряду при розсіюванні на поверхні та межах між зернами з факторами форми кристалітів.

4. Показано, що домінуючим механізмом, який впливає на рухливість носіїв заряду є розсіювання на поверхні, а його вклад в рухливість визначається латеральним розміром поверхневих об'єктів.

## Влияние технологических факторов получения на морфологию поверхности и электрические свойства пленок PbTe легированных Bi

Я.П. Салий, Б.С. Дзундза, И.С. Былина, О.Б. Костюк

*Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,  
ул. Шевченка, 57, 76000 Ивано-Франковск, Украина*

Исследовано влияние технологических факторов получения: времени и температур испарителя и подложки на морфологию поверхности и электрические свойства осажденных из пары в вакууме на подложки из ситалла пленок PbTe легированного Bi. Используются атомно-силовая микроскопия, методы обработки изображения и холловские исследования. Проанализировано влияние параметров формы поверхностных кристаллитов на подвижность свободных носителей заряда.

**Ключевые слова:** Теллурид свинца, Легирование, Тонкие пленки, Рассеивание, Поверхность.

## The Influence of the Technological Factors of Obtaining on the Surface Morphology and Electrical Properties of the PbTe Films doped Bi

Ya.P. Saliy, B.S. Dzundza, I.S. Bylina, O.B. Kostyuk

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

The influence of technological factors obtaining: time and temperature of the evaporator and the substrate on the surface morphology and electrical properties of the deposited from the vapor in a vacuum on a substrate of sital films PbTe doped Bi is researched. The atomic force microscopy, image processing methods and Hall research are used. The influence of the shape parameters of surface crystallites on the mobility of free charge carriers is analyzed.

**Keywords:** Lead telluride, Doping, Thin films, Scattering, Surface.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ф.Ф. Сизов, *Зарубежная электронная техника* **24**, 31 (1977) (F.F. Sizov, *Zarubezhnaya elektronnaya tekhnika* **24**, 31 (1977)).
2. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукхляк, *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів* (Івано-Франківськ: Плай: 2000) (V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapukhlyak, *Termoelektryka telurydu svyntsyu ta yoho analogiv* (Ivano-Frankivsk: Play: 2000)).
3. J.N. Zemel, *J. Lumin.* **7**, 524 (1973).
4. М. Грин, *Поверхностные свойства твердых тел* (Москва: Мир: 1972) (M. Grin, *Poverkhnostnyye svoystva tverdykh tel* (Moskva: Mir: 1972)).
5. P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, *phys. status solidi a* **87**, 341 (1985).
6. D.M. Freik, B.S. Dzundza, M.A. Lopyanko, A.I. Tkachuk, R.B. Letsyn, *J. Nano- Electron. Phys.* **4** No 2, 02012 (2012).
7. Y.P. Saliy, D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, I.M. Freik, *J. Nano- Electron. Phys.* **5** No 3, 03038 (2013).
8. D.M. Freik, Y.P. Saliy, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, N.Y. Stefaniv, *J. Nano- Electron. Phys.* **4** No 2, 02011 (2012).
9. D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, O.S. Krynytskyi, T.S. Lyuba, *Ukr. J. Phys.* **59** No 7, 706 (2014).
10. Я.П. Салій, *УФЖ* **46** No 10, 1070 (2001).
11. C.R. Tellier, A.J. Tosser, C. Boutrit, *Thin Solid Films* **44**, 201 (1977).