

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський, О.Б. Костюк  
**Зміна кінетичних параметрів плівок РbТе:Ві  
при їх витримці на повітрі**

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Досліджено зміни кінетичних параметрів полікристалічних плівок РbТе:Ві різної товщини (0,1-2,0) мкм при їх витримці на повітрі. З використанням двошарової моделі Петріца знайдено залежність товщини приповерхневого шару та швидкості його утворення від часу витримки на повітрі. Отримані результати інтерпретуються процесами адсорбції і дифузії кисню.

**Ключові слова:** тонкі плівки, телурид свинцю, питомий опір, рухливість.

*Стаття поступила до редакції 11.08.2011; прийнята до друку 15.09.2011.*

## 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 їх параметри [2-3]. Однак ще до тепер залишається до кінця нерозв'язаною проблема стабільності в часі електричних характеристик. 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 донорними домішками основної матриці.

У даній роботі досліджено закономірності зміни кінетичних параметрів плівок РbТе:Ві різної товщини при їх витримці на повітрі.

## I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на сіталові підкладки. Температура випарника під час осадження складала  $T_{\text{в}}=970$  К, а температура підкладок  $T_{\text{п}}=420$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (1-10) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4. Для випаровування використовували наперед легований вісмутом (~0,2 ат.%) телурид свинцю РbТе:Ві.

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  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Для кожного зразка проводились серія вимірювань через певний час на протязі кількох днів.

Залежності питомого опору і холлівської концентрації носіїв струму плівок РbТе:Ві витриманих різний час на повітрі від товщини зображено на рис. 1,2.

## II. Елементи теорії

У плівках при їх витримці на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей доцільно проводити за допомогою двошарової моделі Петріца [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами:  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

У цьому випадку згідно [4]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (1)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (2)$$

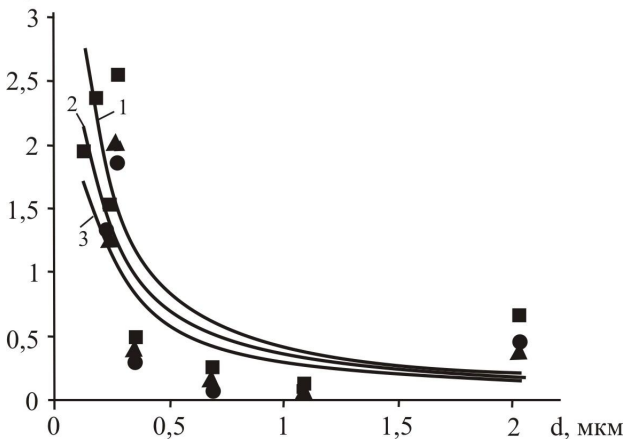
$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

Співвідношення (1)-(3), за умови відомих експериментальних значень  $\sigma$ ,  $R$ ,  $\mu$  та об'ємних  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$  і  $d$ , дають можливість наближено визначити параметри приповерхневого шару  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  відповідно.

### III. Результати дослідження та їх аналіз

Легування вісмутом зумовлює активну донорну дію у телуридї свинцю, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до  $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Маючи на увазі, що вісмут у **PbTe** може проявляти амфотерні властивості, які виявляються у тому, що заміщуючи свинець у катіонній підґратці ( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Pb}}^+$ ) він є донором, а аніонній ( $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Te}}^-$ ) – акцептором, можна стверджувати про те, що у нашому випадку домінує перший механізм легування. Також плівки товщиною до  $\sim 0,25 \text{ мкм}$  характеризуються високими значеннями питомої електропровідності ( $\sim 250 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), а і коефіцієнт Зеебека досягає значення **200 мкВ/К**.

Із рис. 1 бачимо, що зі збільшенням товщини плівки, незалежно від часу їх витримки на повітрі, провідність суттєво зменшується з виходом на насичення при товщині близько  $2 \text{ мкм}$ .  
 $\sigma, 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

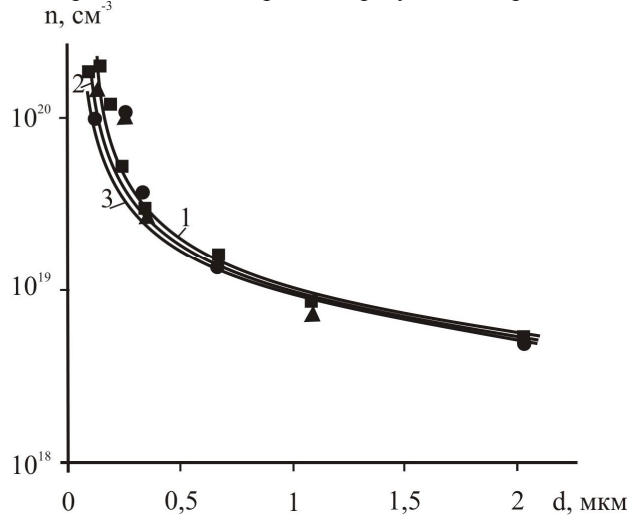


**Рис. 1.** Залежності питомої провідності від товщини плівок **PbTe:Bi** для різного часу витримки на повітрі: ■, 1 – 10 хв; ▲, 2 – 1 доба; ●, 3 – 2 доби. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Аналогічно поводить себе холлівська концентрація носіїв струму (рис. 2): зі зростанням товщини плівок концентрація зменшується більш ніж на порядок. При витримці плівок на повітрі до двох діб концентрація зменшується незначно, що не призводить до суттєвої зміни провідності. Зазначена зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією кисню, який зв'язує частину електронів

провідності. Однак, завдяки високим початковим значенням концентрації носіїв n-типу провідності, зменшення холлівської концентрації виражено дуже слабо.

Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в таблиці. Видно, що розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1, 2).



**Рис. 2.** Залежності холлівської концентрації носіїв від товщини плівок **PbTe:Bi** для різного часу витримки на повітрі: ■, 1 – 10 хв; ▲, 2 – 1 доба; ●, 3 – 2 доби. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

**Таблиця**

Значення кінетичних параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок **PbTe:Bi** n-типу провідності, розраховані згідно двошарової моделі Петріца

Параметри об'ємного шару			
$\sigma_b, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	2,3		
$R_{Hb}, \text{ см}^3/\text{Кл}$	-1,8		
$n_b, \text{ см}^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{18}$		
$\mu_b, \text{ см}^2/\text{Вс}$	4,14		
Параметри приповерхневого шару			
Час витримки	Свіжо-вирощені	1 доба	2 доби
$\sigma_s, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	480	330	280
$R_{Hs}, \text{ см}^3/\text{Кл}$	-0,058	-0,061	-0,062
$n_s, \text{ см}^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{20}$	$1,02 \cdot 10^{20}$	$1,01 \cdot 10^{20}$
$\mu_s, \text{ см}^2/\text{Вс}$	27,8	20,1	14,9
Зміна товщини поверхневого шару з часом витримки			
Час витримки	Товщин а $d_s, \text{ мкм}$	Швидкість окислення, $\text{мкм}/\text{хв}$	
10 хв	0,08	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
1 доба	0,10	$9,1 \cdot 10^{-5}$	
2 доби	0,11	$4,2 \cdot 10^{-5}$	

Модель дозволила визначити залежність товщини поверхневого шару від часу витримки плівок n-**PbTe:Bi** на повітрі (рис. 3) та середню швидкість його утворення на кожному етапі (рис. 4).

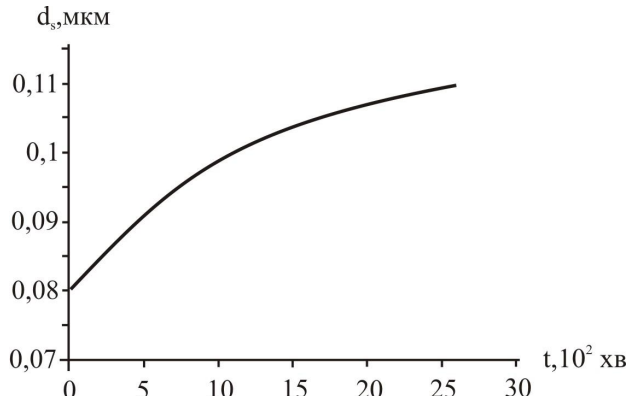


Рис. 3. Залежність товщини приповерхневого шару від часу витримки плівок р-RbTe:Bi на повітрі.

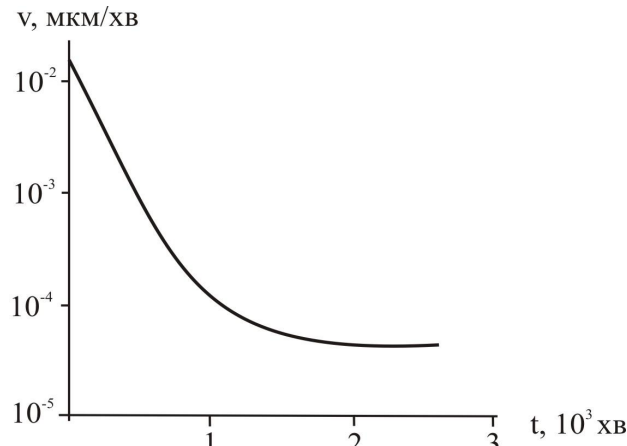


Рис. 4. Залежність швидкості росту приповерхневого окисленого шару від часу витримки плівок n-RbTe:Bi на повітрі.

Видно (рис. 4), що на початкових етапах витримки плівок n-RbTe:Bi на повітрі швидкість зміни товщини приповерхневого шару різко спадає, і на протязі першої доби стає незначною, а при подальшій витримці змінюється дуже повільно. Це можна пояснити процесами адсорбції кисню поверхнею плівки які відбуваються на початкових етапах витримки на повітрі і процесами подальшою його дифузиею в глиб плівки які є значно повільніші і практично не впливають на термоелектричні параметри конденсату. Це підтверджують розрахунки згідно моделі Петріца. Так за першу добу товщина окисленого шару складає ~0,1 мкм і в подальшому змінюється незначно. Поверхнева провідність за цей період зменшується більш ніж на третину і в подальшому також змінюється мало. Це призводить до помітного зменшення питомої електропровідності тільки для тонких плівок, для зразків з товщиною більше 0,3 мкм провідність практично не змінюється з часом (рис. 5, а). Коефіцієнт термо-е.р.с. при витримці на повітрі також залишається майже сталим (рис. 5,б). Термоелектрична потужність тонких плівок за першу добу зменшується вдвічі і в подальшому практично не змінюється, стабілізуючись на значеннях які майже на порядок перевищують термоелектричну потужність для товстих плівок (рис. 5,в).

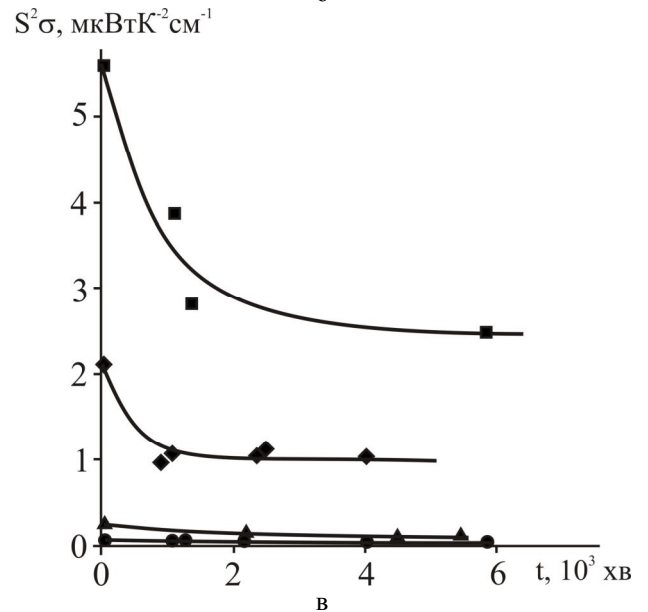
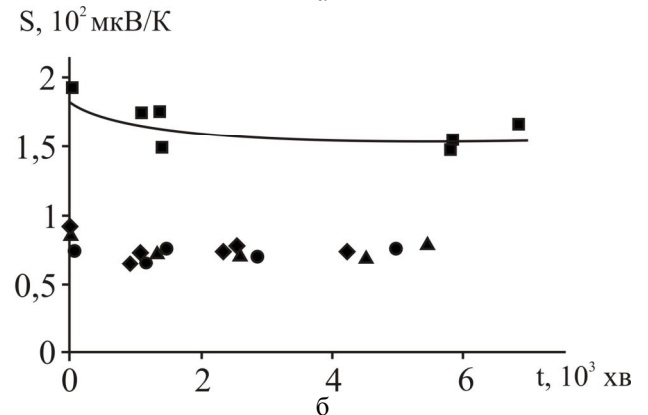
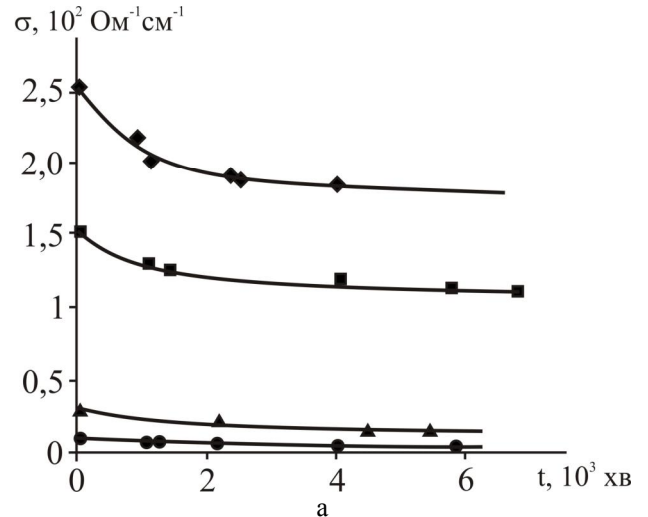


Рис. 5. Залежність питомої провідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта Зеебека  $S$  (б), термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  (в) від часу витримки на повітрі для плівок РbTe:Bi різної товщини  $d$ , мкм:  $\blacklozenge$  – 0,25;  $\blacksquare$  – 0,27;  $\blacktriangle$  – 0,34,  $\bullet$  – 1,08.

Таким чином високі значення провідності у поєднанні з значною термо-е.р.с. легованих плівок РbTe:Bi дозволили отримати стабільний в часі термоелектричний матеріал n-типу провідності.

## Висновки

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

2. З використанням моделі Петріца визначено параметри приповерхневого шару та їх залежність від часу витримки на повітрі.

3. Отримано легований вісмутом **PbTe:Bi** тонкоплівковий матеріал із стабільними в часі на повітрі термоелектричними параметрами.

*Робота виконана у рамках наукових проектів ДФФД України (державні реєстраційні номери*

*0110U007674, 0111U004951) та НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Дзундза Б.С.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Яворський Я.С.** – аспірант;

**Костюк О.Б.** – студентка фізико-технічного факультету.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, 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. New Directions tar Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.* **19**, 1043 (2007).
- [3] А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин Проявление неоднородностей в нелегированных халькогенидах свинца по гальваномагнитным свойствам // *Физика и техника полупроводников.* **11**, 2039, (1989).
- [4] Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський Процеси взаємодії з киснем тонких плівок сполук IV-V // *Фізика і хімія твердого тіла.* **12**, 346 (2011).
- [5] R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // *Phis. Rev.* (110), P. 1254 (1958).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, Ya.S. Yavorsky, O.B. Kostyuk

## Kinetic Parameters Change of PbTe:Bi Films at Their Exposure on the Air

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Kinetic parameters changes of PbTe:Bi polycrystalline films of different thickness (0,1-2,0)  $\mu\text{m}$  at their exposure on the air. Using a two-layer model Petritsa found thickness dependence of near-surface layer and speed of it's formation on exposure time on air. The results are interpreted by the processes of adsorption and diffusion of oxygen.

**Key words:** thin films, lead telluride, resistivity, mobility.