

УДК 621.315.592

**ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТА
НАНОСТРУКТУР ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ****Д. М. Фреїк, Б. С. Дзундза, В. В. Бачук, Ю. В. Лисюк,
Я. С. Яворський***Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника;
кафедра фізики і хімії твердого тіла;**76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; e-mail: freik@pu.if.ua*

Досліджено залежності кінетичних параметрів полікристалічних плівок PbTe від товщини. За умови дифузного розсіювання носіїв заряду розраховані ефективна довжина вільного пробігу, поверхнева та зерно-межова рухливості і розміри кристалічних зерен. Показано особливості механізмів розсіювання носіїв струму у наноструктурах телуриду свинцю, осадженого на підкладках з поліамідної стрічки та телуриду олова, осадженого на слюду від товщини. Встановлено, що домінуюча роль розсіювання на поверхні чи міжзеренних межах визначається структурним станом конденсатів.

Досліджено залежності кінетичних параметрів полікристалічних плівок PbTe різних товщин (0,16-0,54 мкм) від часу їх витримки на повітрі. Встановлено механізми дифузійних процесів, які призводять до зміни електричних властивостей тонких плівок з часом.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, нанокристали, топологія поверхні, механізми росту.

Вступ

Останні десятиліття розвитку фізики твердого тіла характеризуються тим, що основними об'єктами дослідження все частіше стають не масивні кристали, а тонкі плівки, багатошарові тонкоплівкові системи, наноструктури. У таких системах істотно змінюється більшість електронних властивостей – виникає велике число нових, так званих розмірних ефектів. Найбільш кардинальну перебудову властивостей мають квантові розмірні структури, в яких вільні носії заряду локалізовані в одному, двох або у всіх трьох координатних напрямках, в областях з розмірами де-Бройлевської довжини хвилі. При цьому набувають чинності закони квантової механіки і відбувається зміна найбільш фундаментальної характеристики електронної підсистеми – її енергетичного спектру. Якщо рух обмежено вздовж одного чи двох напрямків, то під впливом зовнішніх полів можуть змінюватися не три, а лише дві або тільки одна із компонент імпульсу електронів і дірок, в результаті цього носії ведуть себе як двовимірний або одномірний газ відповідно.

Для плівок товщина є тим параметром, який визначає транспортні властивості і домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на міжфазних і міжзеренних ме-

жах, дислокаціях невідповідності та інших дефектах росту [1-4].

Процеси окислення, які відбуваються в структурах на основі плюмбум халькогенідів, мають дуже серйозний вплив на їх властивості, що, в свою чергу впливає на роботу приладів, базованих на їх основі. Тому взаємодія кисню з халькогенідами свинцю була предметом багатьох попередніх досліджень, однак складні процеси, які при цьому відбуваються, залишаються дискусійними [5,6].

Зміна питомого опору полікристалічних при 300 К з часом в процесі старіння плівок отримана в роботі [7]. Тут враховано характер кривих при різних товщинах плівки в межах від 10 до 0,05 мкм. Однак, залежність лише одного параметра від часу витримки плівок на повітрі не може бути достатнім для повного аналізу впливу окислення на властивості плівок груп IV-VI. Проте у цих роботах не отримано залежностей відповідних електричних параметрів від часу витримки плівки на повітрі, що є важливим для більш точного аналізу явищ, які відбуваються в процесі окислення плівки.

1. Вплив товщини на кінетичні параметри тонких плівок PbTe

Плівки для дослідження отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на скляні підкладки, які були ретельно очищені, використовуючи гарячу воду, NaOH, дистильовану воду і ізопропіловий спирт послідовно. Температура підкладок під час осадження була кімнатною.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях. Вимірювання проводили на окремих плівках різної товщини. Струм через зразки складав ≈ 100 мкА. Магнітне поле спрямовувалося перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. Як омичні контакти використовувалися плівки срібла.

Плівки являли собою полікристалічну структуру з розмірами кристалітів 0,01-0,12 мкм.

Залежність питомого опору і рухливості носіїв струму плівок PbTe від товщини зображено на рис. 1, 2.

За умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні ($\mu_{\text{п}}$) і межах зерен ($\mu_{\text{з}}$) питомий опір плівок визначається правилом Маттісена [3]. Якщо концентрація носіїв і ефективна маса є сталими, тоді

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{т}}} + \frac{1}{\mu_{\text{с}}}, \quad (1)$$

де μ – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів $\tau_{\text{с}}$ визначається як

$$\tau_{\text{с}} = Dv^{-1}, \quad (2)$$

де v – теплова швидкість носіїв, яка у випадку виродження не залежить від температури.

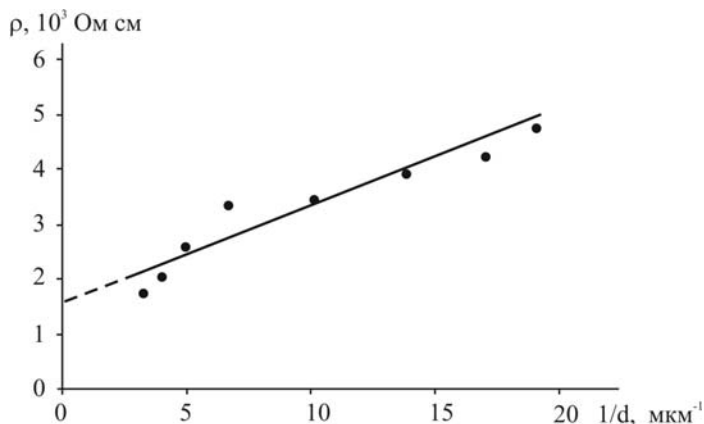


Рис. 1. Залежність питомого опору від оберненої товщини тонких плівок PbTe

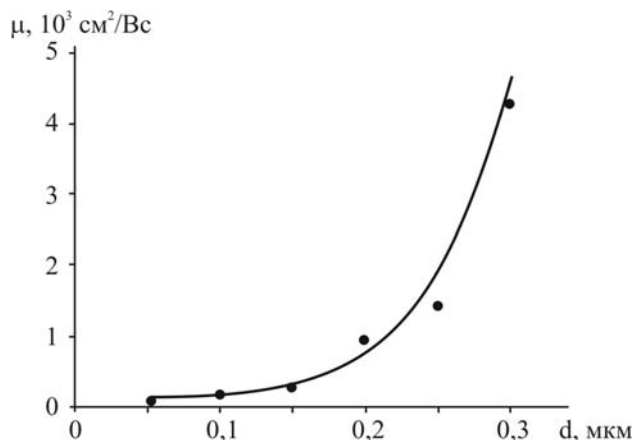


Рис. 2. Залежність рухливості носіїв струму від товщини тонких плівок PbTe

Для халькогенідів свинцю температура виродження велика через високу концентрацію носіїв внаслідок значного відхилення від стехіометричного складу. За цих умов згідно [2]:

$$\mu_{\varphi} = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

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

Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [3]:

$$\mu_{\tau} = \mu_{\nu} (1 + \lambda / d)^{-1}. \quad (4)$$

Тут λ – середня довжина вільного пробігу носіїв, μ_{ν} – рухливість об’ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлера [5] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 v$, де λ – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (5)$$

Тут ρ_0 – питомий опір у нескінченно товстій плівці. Рівняння (1) виражають пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\rho \sim d^{-1}$, де $A = \rho_0$; $B = \frac{3}{8} \rho_0 \lambda (1-P)$.

Із рівняння (5) випливає, що пряма лінія перетинає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає ρ_0 . Тангенс кута нахилу прямої є величиною, в яку входить λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна легко визначити λ і ρ_0 .

Визначивши згідно (5) із експериментальної залежності питомого опору від оберненої товщини (рис.1.) довжину вільного пробігу (λ), та використавши формулу (4), отримаємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Враховуючи правило Маттісена (1) та маючи експериментальне значення рухливості (рис. 2), із виразу (3) отримуємо величину зерна (D) у плівках (рис. 3).

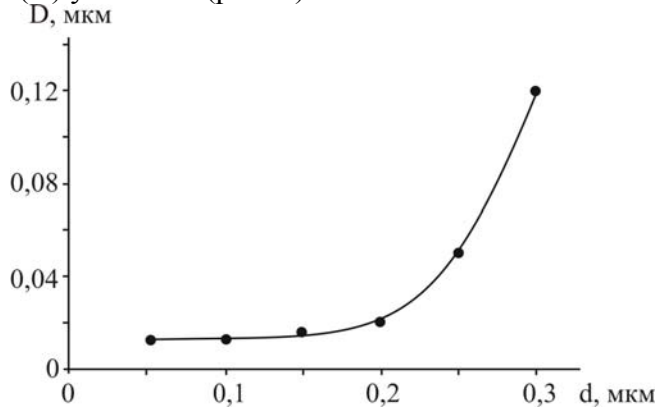


Рис. 3. Залежність розміру зерна від товщини плівок РbTe

Результати експериментальних досліджень та проведених розрахунків наведено на рис.1-3. Зауважимо, що для досліджуваних плівок характерним є розмірний ефект у електричному опорі: має місце його зростання із зменшенням товщини (зростання $1/d$) (рис. 1). При цьому холлівська рухливість носіїв заряду суттєво зменшується (рис. 1). Так, зокрема, при зміні товщини плівок від 0,3 мкм до 0,05 мкм рухливість зменшується майже на два порядки. Останнє вказує на те, що міжфазні межі “плівка – підкладка”, “плівка – вільна поверхня” та міжкристалічні межі впливають на явища перенесення, які пов’язані із значенням середньої довжини вільного пробігу носіїв заряду. У нашому випадку ефективний середній вільний пробіг носіїв складає $\lambda \approx 0,32$ мкм.

Розрахунки вказують, якщо в області малих товщин (0,05-0,15) мкм переважає розсіювання на поверхні плівок, то вже в діапазоні (0,15-0,3) мкм домінує розсіювання на межах зерен.

Експериментально спостережуване зростання рухливості з товщиною плівок (рис. 2) пов’язано із збільшенням величини кристалітів у плівках (рис. 3).

2. Розсіювання носіїв струму в наноструктурах на основі телуридів свинцю та олова

Наноструктури отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладки з поліамідної стрічки типу ПМ-1 та свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт типу СТА. Температура випарника складала $T_v=970$ К, а температура підкладок $T_n=(420-520)$ К. Товщину конденсату задавали часом осадження в діапазоні (2-60) хв та контролювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів наноструктур проводилося на повітрі за 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 $\sim(0,1-1)$ мА. Магнітне поле спрямовувалося перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл.

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проводилися в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень, крім технології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4, визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість поверхні.

АСМ-зображення та профілограми наноструктур наведено на рис. 4. Видно, що одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Для наноструктур PbTe на поліамідних підкладках середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку складають ~ 560 нм, а у латеральному ~ 40 нм (рис. 4, А) і є значно більшими як для структур SnTe на слюді, для яких ці розміри складають ~ 200 нм і ~ 20 нм відповідно.

За умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні (μ_n) і межах зерен (μ_z), питомий опір плівок визначається правилом Маттісена (1).

Згідно моделі Тейлера [9] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 v$, де λ – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (6)$$

Тут σ_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (6) виражають пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\sigma \sim d^{-1}$, де $A = \sigma_0$; $B = -\frac{3}{8} \sigma_0 \lambda (1-P)$.

Із рівняння (6) випливає, що пряма лінія перетинає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна визначити λ і ρ_0 .

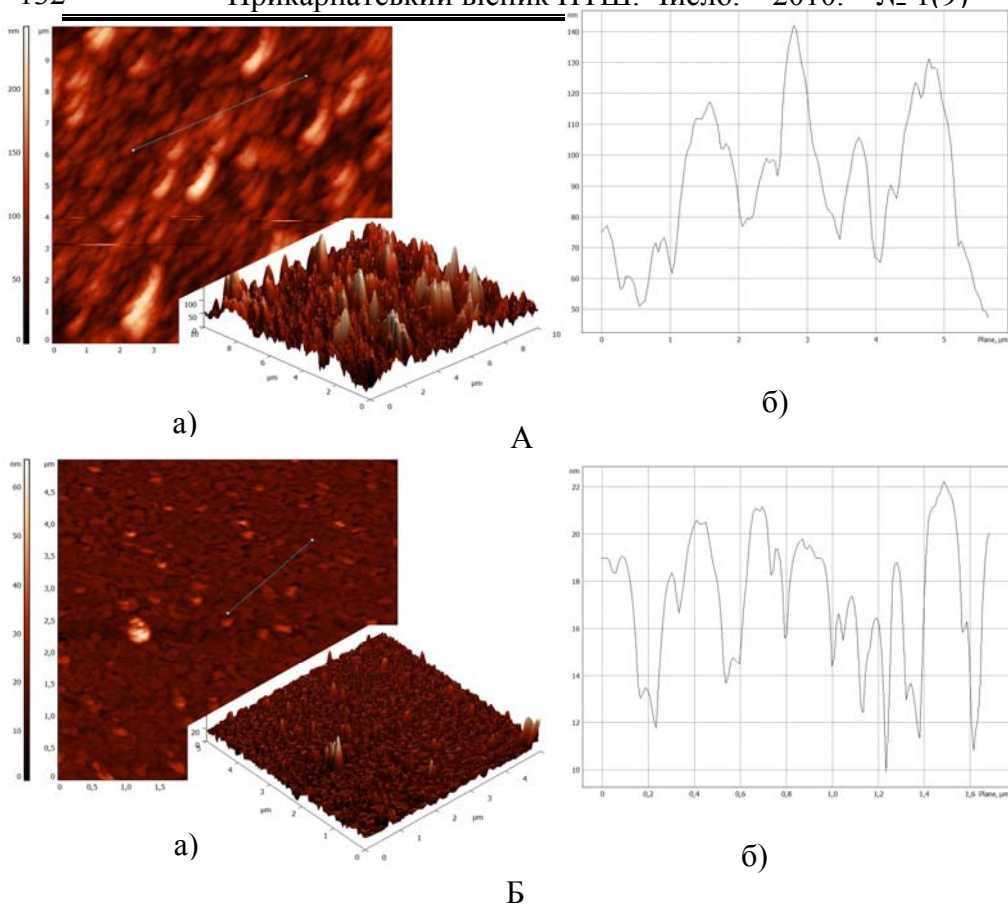


Рис. 4. АСМ-зображення (а) і профілограми (б) наноструктур PbTe на поліаміді (А) та SnTe на сколах (0001) слюди (Б). Температура випаровування $T_v = 970$ К, температура осадження $T_n = 420$ К, час осадження $t = 30$ хв

Визначивши довжину вільного пробігу (λ) (рис. 5, рис. 7) та використавши формулу (4), маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно середній розмір кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n_H) із виразу (3) отримуємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах (μ_3).

На рис.5, рис.7 представлені експериментальні залежності питомої електропровідності від оберненої товщини наноструктур. Для кімнатних температур визначена середня довжина вільного пробігу носіїв струму в структурах ПМ-1/PbTe складає $\lambda \approx 260$ нм, а в (0001)СТА/SnTe вона є значно більшою – $\lambda \approx 1,3$ мкм. За підвищення температури до 360К λ зменшується і становить 0,7 мкм (рис.7).

Звернемо увагу на різний характер товщинних залежностей питомої електропровідності (рис.5, рис.7). Так, якщо для наноструктур ПМ-1/PbTe при зменшенні товщини вона спадає (рис.5), то для (0001)СТА/SnTe – зростає. Такий характер провідності можна пояснити впливом дифузного розсіювання носіїв на поверхні, яке стає доміную-

чим в області малих товщин у крупнозернистих наноструктурах ПМ-1/PbTe (рис.4, А). Це також підтверджують експериментальні та розрахункові залежності рухливості носіїв від товщини (рис.6). Видно, що вплив розсіювання на міжзерених межах (μ_3) (рис. 6 – крива 2) є незначний і основний внесок у результуючу рухливість дає дифузне розсіювання носіїв на поверхні (μ_n) (рис.6 – крива 1). Незначний внесок міжзерених меж у розсіювання носіїв зумовлений достатньо великим розміром кристалітів та порівняно невеликою концентрацією носіїв (1-2) 10^{17} см^{-3} .

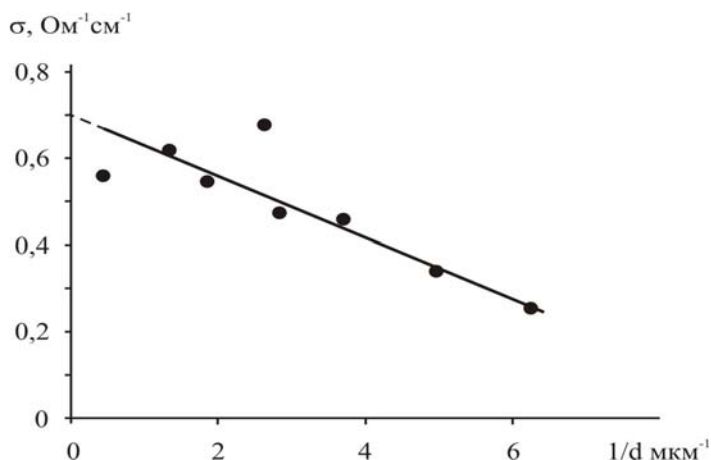


Рис. 5. Залежність питомої провідності від оберненої товщини для структур ПМ-1/PbTe за температури 300 К. $\sigma_0=0,7 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda=0,26 \text{ мкм}$.

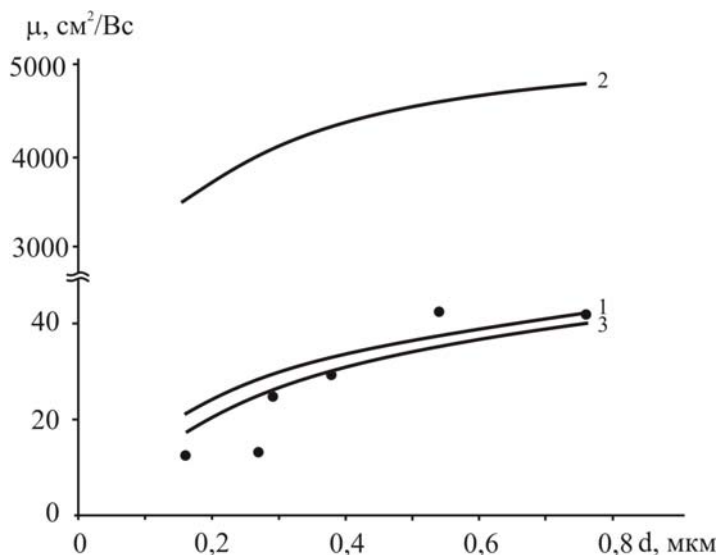


Рис. 6. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини d для щойновирощених структур ПМ-1/PbTe. Крива 1 – рухливість носіїв при врахуванні розсіювання на поверхні (μ_n), 2 – рухливість носіїв що враховує розсіювання на міжзерених межах (μ_3), 3 – результуюча рухливість (μ) згідно (1), • – експеримент. $\mu_v=65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $D_L=40 \text{ nm}$

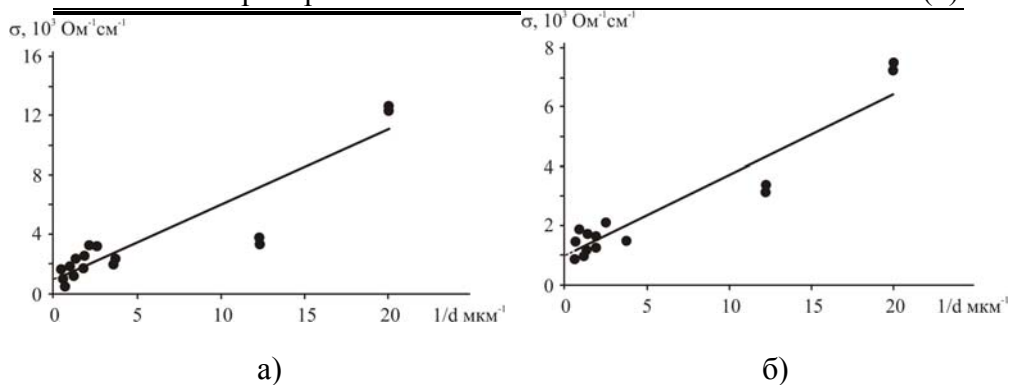


Рис. 7. Залежність питомої провідності структур (0001)СТА/SnTe від оберненої товщини при $T=300$ К (а) ($\sigma_0=965 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda=1,38$ мкм) та 360 К (б) ($\sigma_0=950 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda=0,7$ мкм).

У наноструктурах (0001)СТА/SnTe вплив міжзеренного розсіювання є значно сильнішим (рис. 8 – криві 2) завдяки досить малим розмірам кристалітів у латеральному напрямку та високій концентрації носіїв $n \approx (1-3) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Менший внесок дифузного розсіювання пов'язаний із малою площею поверхні шорсткістю (0001)СТА/SnTe (рис.4, Б).

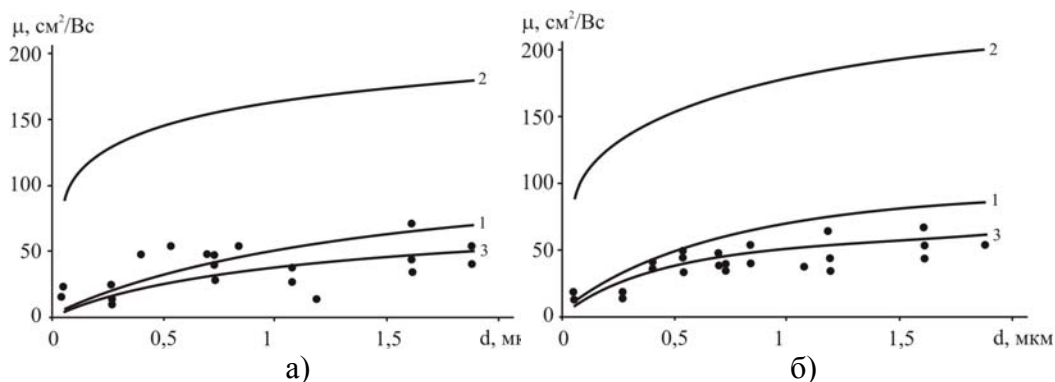


Рис. 8. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для щойновирощених структур (0001)СТА/SnTe при $T=300$ К (а) та $T=360$ К (б). Крива 1 – рухливість носіїв при врахуванні розсіювання на поверхні (μ_n), 2 – рухливість носіїв, що враховує розсіювання на межах зерен (μ_g) у перпендикулярному до поверхні напрямі ($D_{\perp}=20$ нм), 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1), • – експеримент. $\mu_v=120 \text{ см}^2/\text{Vs}$

При врахуванні латеральних розмірів кристалітів ($D_{\parallel}=200$ нм) їх вплив у рухливість носіїв виявився незначним (рис. 9 – криві 2), оскільки ці розміри є більшими за висоту кристалів ($D_{\perp}=20$ нм) на порядок. Таким чином, врахування поверхневого та міжзеренного розсіювання для наноструктур (0001)СТА/SnTe показало добре співпадання результатів розрахунків з експериментом, що вказує на домінування цих двох механізмів.

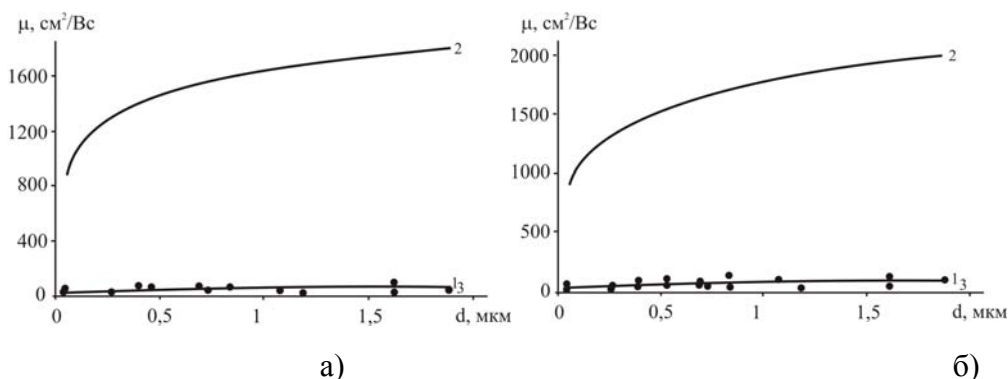


Рис. 9. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для щойновирощених структур (0001)SbTe/SnTe при $T=300 \text{ K}$ (а) та $T=360 \text{ K}$ (б). Крива 1 – рухливість носіїв при врахуванні розсіювання на поверхні (μ_n), 2 – рухливість носіїв, що враховує розсіювання (μ_s) на межах зерен у латеральному напрямі ($D_{||}=200 \text{ нм}$), 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1), • – експеримент. $\mu_v=120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

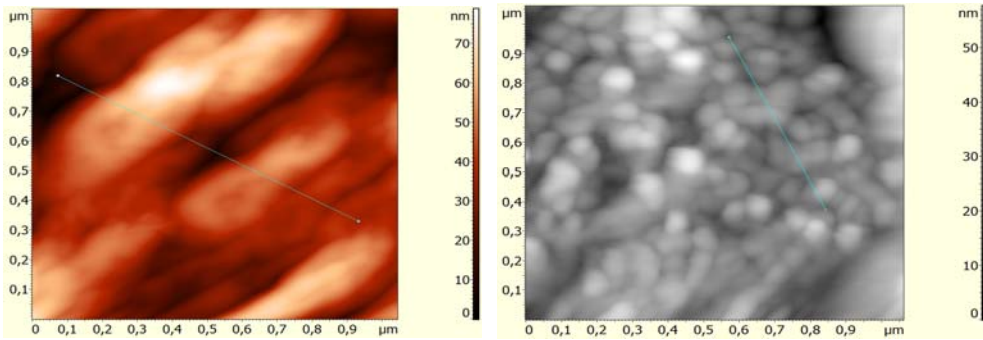
3. Електричні властивості тонких плівок PbTe при витримці на повітрі

Плівки для дослідження отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладки з поліамідної стрічки. Температура випарника під час осадження складала $700 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура підкладок – $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Товщина плівок складала $0,16\text{-}0,54 \text{ мкм}$.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі за кімнатної температури у постійному магнітному полі (час одного вимірювання – $6\text{-}10 \text{ хв}$). Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав $\sim 100 \text{ мкА}$. Магнітне поле спрямували перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл .

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) з допомогою Nanoscope 3a Dimension 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 (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень, крім технології поверхні та профілограф, у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначено розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість поверхні (рис. 10) [10].

Припускаючи, що діючи як акцептор кисень, під час дифузії у плівку PbTe заповнює вакантні місця телуру, можемо стверджувати: з часом концентрація носіїв р-типу у напівпровіднику зростатиме. Також можемо розглянути випадок, коли кисень осідає на поверхні плівки, зв'язуючи носії n-типу, що, в свою чергу, призводить до зниження концентрації вільних електронів. З кристалоквазіхімії відомо, що у тонких плівках PbTe може відбуватися процес дифузії вакансій свинцю до поверхні, що призводить до зниження концентрації носіїв n-типу [11].



а)

б)

Рис. 10. АСМ –2D зображення наноструктур РbТe на поліаміді отриманих за температури випаровування $T_B=700^\circ\text{C}$, температури підкладки $T_H=150^\circ\text{C}$, часу осадження τ , хв: 5 (а), 30 (б) [10]

Ідея полягала в тому, щоб, використовуючи експериментальні дані для відповідних термоелектричних параметрів і їхнє представлення у моделі двох носіїв [12], шляхом зіставлення теорії з експериментом отримати закони зміни концентрацій носіїв n- і p-типу. При цьому відповідні закони необхідно було вводити з чисто фізичних міркувань, описаних вище. Правильність конкретного припущення щодо фізичних процесів, які відбуваються у плівці, і відповідних законів зміни концентрації, що описують ці процеси, має бути підтверджена експериментальними даними. Отже, у моделі двох носіїв p- і n-типу можемо записати формули для електропровідності σ , коефіцієнтів Холла R_H та Зеебека S наступним чином [12]:

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_n = p\mu_p e + n\mu_n e, \quad (7)$$

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{\mu_p^2 p - \mu_n^2 n}{(\mu_p p + \mu_n n)^2}, \quad (8)$$

$$S = \frac{S_p \sigma_p + S_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}, \quad (9)$$

де індекси p та n – концентрація носіїв p- та n-типу відповідно; σ – провідність; σ_p, σ_n – провідності носіїв p- та n-типу; μ_p, μ_n – рухливості носіїв p- та n-типу; R_H – коефіцієнт Холла; S – коефіцієнт Зеебека; S_p, S_n – значення коефіцієнта Зеебека для носіїв p- та n-типу. Зауважимо, що S_p та S_n мають протилежні знаки. Також припускається, що фактор Холла γ дорівнює одиниці:

$$\gamma = \frac{\mu_H}{\mu} = 1. \quad (10)$$

У результаті опрацювання експериментальних даних по вимірюванню даних параметрів для цілого ряду зразків РbТe/поліамід було виявлено, що всі плівки можна поділити на дві групи, у кожній з яких для даних параметрів мав місце характерний напрям відповідних кривих. Першу групу плівок було умовно названо “тонкими”, так як їхня тов-

щина була меншою за деяку характерну i , відповідно, другу групу з товщиною, більшою за деяку характерну можна назвати "товстими". Дана характерна товщина, згідно якої можна стверджувати, що напрям кривої змінився і знаходиться в межах 0,4-0,5 мкм. Найхарактернішою відмінністю між даними двома групами плівок є те, що для тонких плівок зафіксовано ріст коефіцієнта Холла з часом витримки на повітрі, тоді як для товстих плівок коефіцієнт Холла зменшувався.

На рис. 11, 12, 13, 14 для зображення серед цілого ряду зразків відібрано експериментальні дані для двох плівок PbTe/поліамід р-типу характерних товщин: 0.16 мкм (кружечки) та 0.54 мкм (ромбики). Для тонкої плівки дифузія кисню в матеріал PbTe і дифузія вакансій свинцю до поверхні супроводжується двома паралельними процесами росту концентрації носіїв р-типу і зниження концентрації носіїв n-типу. Було виявлено, що наближення таких процесів через експоненційні залежності, досить добре узгоджується з експериментом:

$$p = p_0 e^{\frac{t}{\tau_1}}, \tag{11}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \tag{3.12}$$

тут t – час витримки плівок на повітрі; p_0 та n_0 – концентрації носіїв р- і n-типу в початковий момент часу; τ_1 , τ_2 – сталі, які характеризують форму кривих $p=p(t)$ та $n=n(t)$. Підстановкою (11), (12) в (7), (8), (9) отримано теоретичні залежності, зображені суцільними кривими на рис. 11, 12, 13, 14. Параметри, які підбиралися для узгодження з експериментом, наведено в таблиці 1 в колонці для плівки товщиною 0,16 мкм.

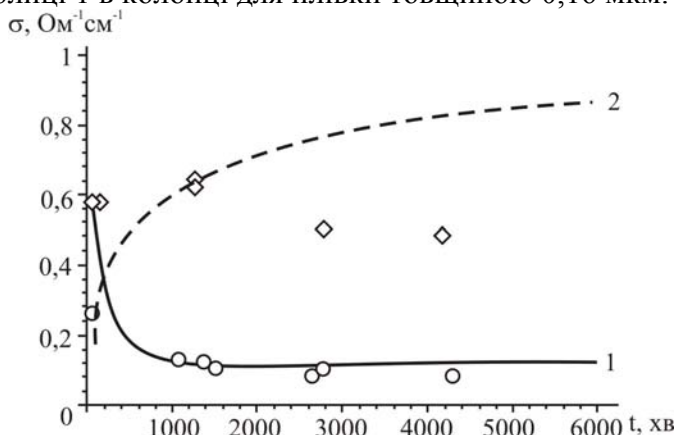


Рис. 11. Залежність питомої провідності (σ), від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при $T=300$ K для товщини плівки d , мкм: 1– 0,16 (кружки); 2 – 0,54 (ромбики). Суцільна і штрихована криві обчисленні на основі двоносієвої моделі

Зниження провідності на рис. 11 пояснюється зменшенням кількості вільних електронів з часом у зв'язку з дифузією вакансій свинцю до поверхні. Очевидно, що інтенсивність утворення дірок за рахунок дифузії кисню в цьому випадку ще є недостатньою для того, щоб провідність

могла зростати. Теоретична крива на рис. 12 на початку викладення плівок на повітря описує перехід від від'ємного до додатнього коефіцієнта Холла. Це означає, що в початковий момент часу відбувся перехід від плівки з домінуючим типом носія n-типу до плівки p-типу.

Розглянемо тепер товсту плівку. В даному випадку першочергову роль відіграють процеси дифузії кисню. Це підтвердилося в процесі моделювання, коли найкраще узгодження з експериментом дав логарифмічний закон росту концентрації дірок з часом при майже сталій концентрації носіїв n-типу:

$$p = p_0 + p_0 \ln\left(\frac{t + \tau_1}{\tau_1}\right), \quad (13)$$

$$n = n_0, \quad (14)$$

тут p_0 – концентрація дірок в початковий момент часу; τ_1 – стала, яка характеризує форму кривої $p=p(t)$. Вигляд формули (13) зумовлений особливістю логарифмічної функції, яка при аргументі, меншому одиниці, набуває від'ємних значень.

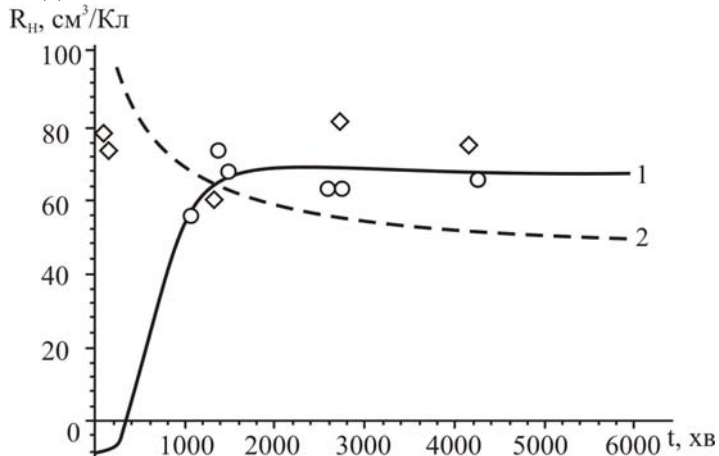


Рис. 12. Залежність коефіцієнта Холла (R_H), від часу витримки на повітрі PbTe/поліамід при $T=300$ К для товщини плівки d , мкм: 1– 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія

На рис. 11, 12 штрихованою лінією показано теоретичні криві для відповідних термоелектричних параметрів, побудовані шляхом підстановки (13), (14) в (7), (8), (9). У випадку товстої плівки немає такого хорошого співпадіння з експериментом, як для тонкої. Однак співпадіння тенденції ходу теоретичної кривої з експериментом, а також той факт, що різниця між теоретичними і експериментальними значеннями відповідних параметрів знаходиться в межах похибки вимірювання, дає підстави стверджувати, що в даному випадку дифузійні процеси, які тут відбуваються враховані правильно.

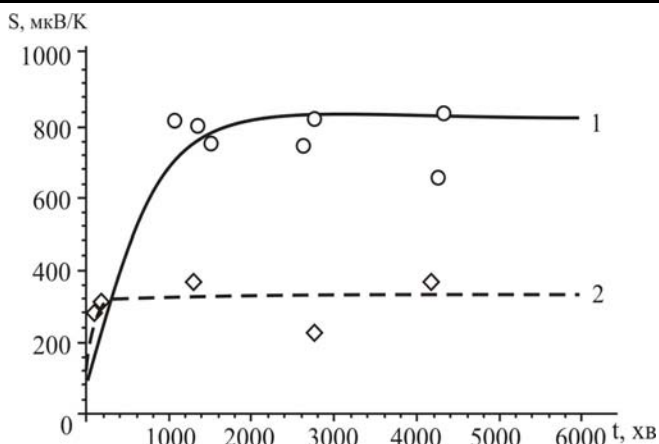


Рис. 13 Залежність коефіцієнта Зеебека (S) від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді за T=300 К для товщини плівки d, мкм: 1– 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія

Також слід наголосити на досить хорошій збіжності теоретичних кривих з експериментальними значеннями коефіцієнтів Зеебека S і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ для обох плівок на рис. 13, 14. Як теорія так і експеримент зафіксували ріст коефіцієнта Зеебека з часом в процесі окислення. Невеликі значення коефіцієнта термоелектричної потужності зумовлені тим, що в даному випадку не розглядалися дуже тонкі плівки, бо метою було дослідження впливу окислення на електричні властивості плівки, а не її товщини (в попередніх роботах зафіксовано ріст коефіцієнта термо-ЕРС зі зменшенням товщини плівки).

В таблиці 1 в колонці для плівки товщиною 0,54 мкм наведено параметри, які використовувалися у цьому випадку.

Таблиця 1. Сталі, отримані по ходу узгодження моделі двох носіїв і дифузійних процесів у тонких плівках PbTe з експериментальними даними

Параметри	Товщина плівки p-PbTe, мкм	
	0.16	0.54
$\mu_p, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	8	50
$\mu_n, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	8	35
$\tau_1, \text{с}$	200000	200
$\tau_2, \text{с}$	250	-
$p_0, \text{см}^{-3}$	$0,9\cdot 10^{17}$	$2\cdot 10^{16}$
$n_0, \text{см}^{-3}$	$4\cdot 10^{17}$	$1\cdot 10^{16}$
$S_p, \text{мкВ/К}$	800	350
$S_n, \text{мкВ/К}$	-750	-300

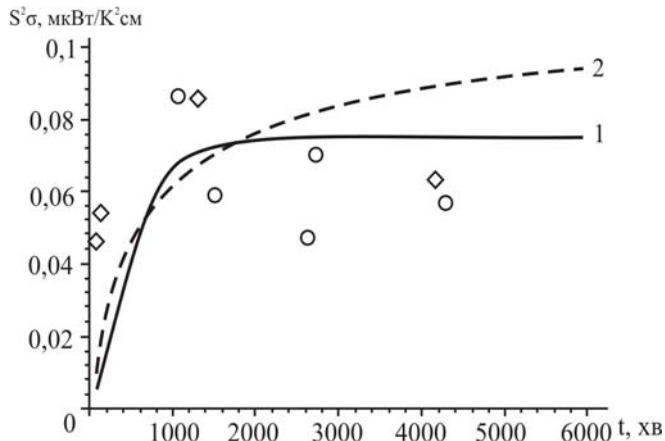


Рис. 14. Залежність коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при $T=300$ К для товщини плівки d , мкм: 1 – 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія

Розглянемо характер зміни з часом концентрації носіїв р- і n-типу. На рис. 15 зображено залежності (11) – крива 1, (12) – крива 1', (13) – крива 2, (14) – крива 2'.

З рис. 15 видно, що у випадку тонких плівок переважаючим є процес зниження концентрації носіїв n-типу (кр. 1') в порівнянні зі зростанням концентрації носіїв р-типу (кр. 1) з часом. На графіку для тонкої плівки залежність $p(t)$ (кр. 1) виглядає як пряма у зв'язку з неможливістю побачити незначний ріст концентрації носіїв р-типу в даному масштабі. Однак, для товстих плівок можемо спостерігати зворотній процес – при незмінній концентрації носіїв n-типу (кр. 2') маємо значний ріст концентрації носіїв р-типу (кр. 2).

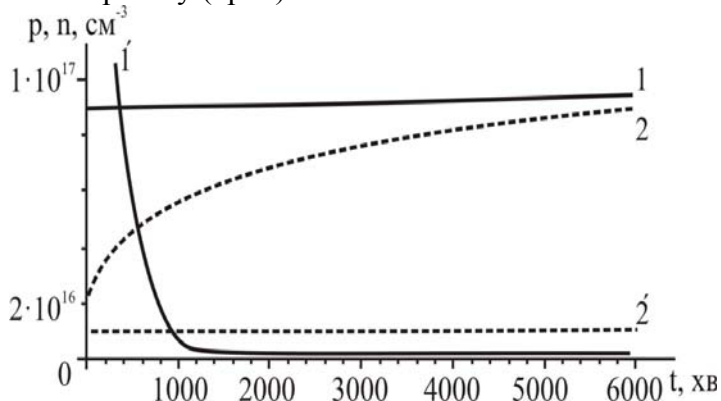


Рис. 15. Залежності концентрації носіїв р- і n-типу від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при $T=300$ К для плівок з різною товщиною d у моделі двох носіїв: 1 – 0,16 мкм, р-тип; 1' – 0,16 мкм, n-тип; 2 – 0,54 мкм, р-тип; 2' – 0,54 мкм, n-тип

Для підтвердження правильності заданих залежностей $p(t)$, $n(t)$ порівняємо величини холлівської концентрації, обчисленої на основі вимірюваного коефіцієнту Холла за відомою формулою

$$n_H = \frac{1}{eR_H}, \quad (15)$$

із n_H , отриманого з моделі двох носіїв:

$$n_H = p - n. \quad (16)$$

Підстановкою (11), (12) в (16) отримано суцільну криву 1 та (13), (14) в (16) – штриховану криву 2 на рис. 16.

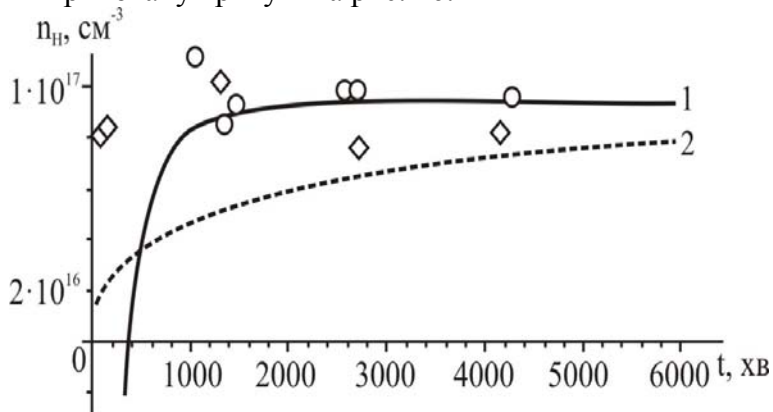


Рис.16. Залежність холлівської концентрації від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при $T=300$ К для товщини плівки d , мкм: 1– 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія

Як бачимо, для тонкої плівки отримано майже ідеальну збіжність з експериментом. Для товстої плівки можемо стверджувати, що теоретична крива з достатньою точністю описує експериментальні точки, так само, як і у випадку всіх інших термоелектричних параметрів, наведених вище. Зауважимо, що отримані незначні значення рухливості носіїв (табл. 1) пов'язані із чітко вираженою острівною структурою плівок на поліаміді (рис. 10) [13].

Висновки

1. Досліджено залежності питомої провідності і рухливості носіїв струму для наноструктур телуриду свинцю та олова отриманих з парової фази на поліаміді (ПМ-1) та слюді (СТА) відповідно від їх товщини. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму для наноструктур та їх рухливості при розсіюванні на поверхні та міжзеренних межах. Показано, що домінуючим механізмом розсіювання носіїв у наноструктурах ПМ-1/PbTe є дифузне розсіювання на поверхні, а для (0001)СТА/SnTe – на поверхні та міжзеренних межах.

2. Отримані залежності кінетичних коефіцієнтів від часу t витримки плівок PbTe на повітрі пояснюються на основі простої двоносієвої моделі, яка враховує дифузійні процеси кисню та вакансій свинцю до поверхні. Якщо у тонких плівках PbTe кисень заміщує вакантні місця телуру тільки на початкових етапах їх витримки на повітрі, а переважаючим процесом є дифузія вакансій свинцю до поверхні, то у товстих плі-

вках цим процесом можна знехтувати і враховувати лише взаємодію із киснем. Для товстих плівок можемо із достатнім ступенем ймовірності стверджувати, що дифузійні процеси позитивно впливають на коефіцієнт термоелектричної потужності, збільшуючи його значення. Тоді як для тонких плівок це питання потребує додаткового вивчення у зв'язку із зростанням коефіцієнта Зеєбека і падінням провідності у них.

3. Поєднання моделі двох носіїв з дифузійними процесами дає змогу оцінити внесок в електричні параметри електронів і дірок окремо, що є корисним у подібних дослідженнях.

Література

1. Recent developments epitaxial IV-VI films / J.N. Zemel in // J. Luminescence. – 1973. – №7. – Pp. 524-541.
2. Поверхностные свойства твердых тел.; Под. ред. М. Грина. – М.: Мир, 1972. – 432 с.
3. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films / P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan // Phys. Stat. Sol. (a), 87(341), pp. 341-350 (1985).
4. Розсіяння носіїв заряду в епітаксійних плівках PbTe / Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічняк, О.Л. Соколов, Б.С. Дзундза // Український фізичний журнал, 50(11), сс. 1250-1252 (2005).
5. N.S. Lidorenko, A.M. Gas'kow, Z.M. Dashevskii, and M.P. Rulenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR 301(89) (1988) [Sov. Phys. Dokl. 33(512) (1988)].
6. Z. Dashevsky, Proceedings of 16th International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany. – 1997. – P. 255.
7. Браташевский Ю.А. Влияние структуры на электропроводность поликристаллических пленок PbTe / Ю.А.Браташевский, В.Д.Окунев, З.А.Самойленко // Неорганические материалы. – 1985. – №21(7). – С. 1124-1129.
8. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме / Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'є, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. – Л.: Энергия, 1975. – 161 с.
9. Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrit C. // Thin Solid Films, 44, 201 (1977)
10. Розмірні ефекти в термоелектричних властивостях наноструктурованих плівок телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, А.П. Шпак, Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як, В.В. Бачук, Ю.А. Куницький // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – №11(2). – 112 с.
11. Вплив атомних і структурних дефектів на електронні процеси в епітаксійних плівках телуридів олова і свинцю: Автореф. дис... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.18 / М.В. Пиц / Прикарпат. ун-т ім. В.Стефаника. — Івано-Франківськ, 20 с. (2001).
12. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films / E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev and M.S. Dresselhaus // Appl. Phys. Lett. – 2001. – №78(12). – P. 1661-1663.

13. R.L. Petritz, F.L. Lummis, H.E. Sorrow, J.F. Woods, in R.H. Kingston (ed.), *Semiconductor Surface Physics*, Univ. of Pennsylvania Press, Philadelphia, p. 229 (1957).

*Стаття надійшла до редакційної колегії 21.12.2010 р.
Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., професором Рувінським М.А.*

ELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILMS AND NANOSTRUCTURES BASED ON LEAD CHALCOGENIDES

**D. M. Freik, B. S. Dzundza, V. V. Bachuk,
Yu. V. Lysyuk, Ya. S. Yaworskiy**

Physical-chemical institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University;

76025, Ivano-Frankiv'sk, st. Shevchenko,57; e-mail: freik@pu.if.ua

The dependence of kinetic parameters from thickness for PbTe polycrystalline films are research. If the diffuse scattering of charge carriers were calculated the effective free path length, surface and grain-size mobility and features grain. Feature of scattering mechanisms charge carriers in lead telluride nanostructures deposited on polyamide film substrates and tin telluride deposited on mica from thickness are shown. The dominant role of scattering on the surface or grain within determined structural state condensates are research.

The dependence of kinetic parameters from thickness for PbTe polycrystalline films of different thicknesses (0,16-0,54 mkm) from time of their exposure to air. The mechanism of diffusion processes which leading to changes in electrical properties of thin films with time are determined.

Keywords: *lead chalcogenides, nanocrystals, surface topology, growth mechanisms.*