

Я.П. Салій, Л.І. Никируй

## **Вплив морфології поверхні на електрофізичні властивості плівок PbTe:Sb**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", Івано-Франківськ, Україна,  
[saliyyaroslav@gmail.com](mailto:saliyyaroslav@gmail.com)*

Розглянуто електрофізичні властивості полікристалічних легованих напівпровідникових тонких плівок PbTe:Sb, осаджених на підкладки слюди та ситалу. Досліджено товщинні залежності рухливості носіїв заряду, коефіцієнта Холла та коефіцієнта Зеебека та кореляції між цими параметрами для плівок, осаджених на різні матеріали підкладки. Проаналізовано особливості росту тонких плівок та їх структурну досконалість із врахуванням особливостей межі розділу «підкладка - плівка».

**Ключові слова:** PbTe:Sb, тонкі плівки, електричні властивості, ріст плівки.

*Подано до редакції 7.06.2021; прийнято до друку 23.06.2021.*

### **Вступ**

Напівпровідникові структури на основі плівок телуриду свинцю часто використовують у створенні детекторів і джерел випромінювання інфрачервоної області оптичного спектру [1,2] та термоелектричних перетворювачів енергії для температур 500 - 850 К [3, 4]. Інтерес до структур розміру у сотні атомних діаметрів пов'язаний з дослідженням розмірних і квантових ефектів [5-7].

Хоча вивченню морфології поверхні, електрофізичних властивостей тонких плівок PbTe [8-11] та модифікації електронної і фононої кристалічних підсистем шляхом легування сурмою [12, 13] приділялася достатня увага, однак питання про кореляцію, виявлених в [9] товщинних залежностей як морфологічних характеристик поверхні плівок телуриду свинцю так і електрофізичних властивостей, залишилося відкритим.

В [9, 14] виявлено стрибкоподібну якісну зміну розмірів, форми і щільності нанооб'єктів на поверхні зі зміною товщини плівки, цю зміну пов'язують з переходом від гетеро-епітаксійного, що характеризується механічними напругами, зумовленими відмінністю як структур так і

коефіцієнтів термічного розширення конденсатів та підкладок, до гомо-епітаксійного росту плівки PbTe:Sb за відсутності зазначених напруг.

В роботі виконано перевірку гіпотези про кореляцію морфологічних і електрофізичних властивостей на основі аналізу даних [15], де представлено як морфологічні, так і електрофізичні характеристики плівок PbTe:Sb різної товщини осаджених на двох типах підкладок: ситалі і слюді.

### **I. Методика експерименту**

В [4, 5, 8] встановлено, що масивні зразки телуриду свинцю з вмістом сурми 1 ат. % володіють найкращими термоелектричними параметрами. Із шихти, отриманої з цих зразків, методом відкритого випаровування у вакуумі осаджили тонкі плівки PbTe:Sb на підкладках із ситалу та свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт. Плівки, товщиною що сягала 2,3  $\mu\text{m}$ , отримували при температурі випарника 970 К і температурі осадження 470 К [3].

Морфологію поверхні плівок вивчали за АСМ - зображеннями. Електрофізичні вимірювання проводили за кімнатної температури б-зондовим методом у сталих електричному і магнітному полях.

## II. Результати дослідження

З АСМ-зображень встановлено, що товщина 0,7  $\mu\text{m}$  розбиває осаджені на ситалі плівки на дві групи. В групі плівок меншої товщини латеральні розміри об'єктів на поверхні плівки складають  $d = 20 - 30 \text{ nm}$  і висоти –  $h = 5 - 20 \text{ nm}$ , в групі плівок більшої товщини латеральні розміри –  $d \sim 180 \text{ nm}$  і висоти –  $h \sim 140 \text{ nm}$ .

Аналогічно для плівок осаджених на слюді з АСМ-зображень встановлено, що товщина  $\sim 1 \mu\text{m}$  розбиває плівки також на дві групи. В групі плівок меншої товщини латеральні розміри об'єктів на поверхні плівки складають  $d = 70 - 100 \text{ nm}$  і висоти –  $h = 30 - 50 \text{ nm}$ , для плівок групи більшої товщини латеральні розміри –  $d \sim 220 \text{ nm}$  і висоти –  $h \sim 160 \text{ nm}$ .

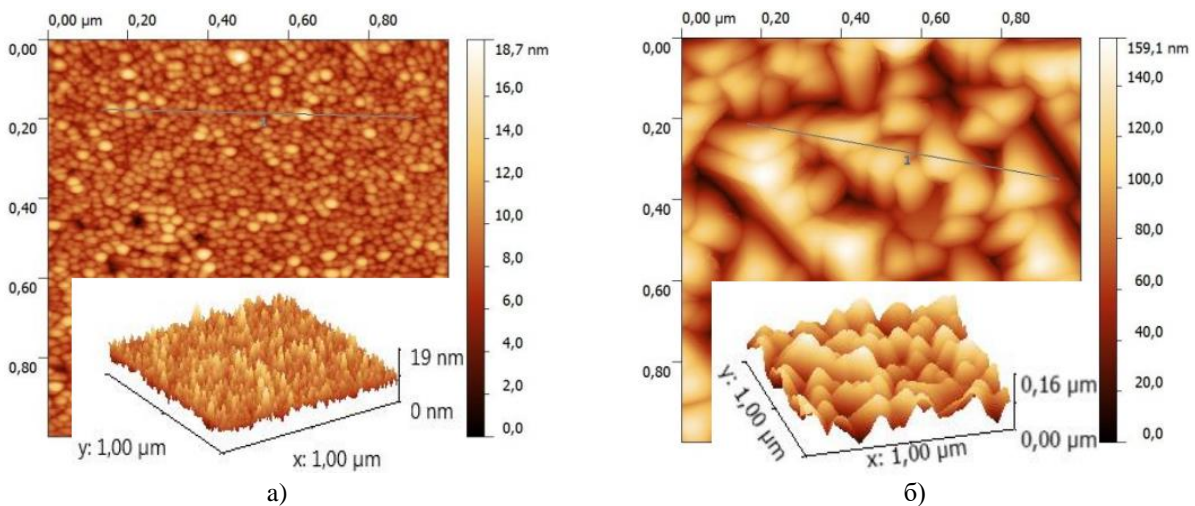
Як видно з рис. 1, 2, за всіх технологічних умов зародження наноструктур реалізується за механізмом Фольмера-Вебера [16]. Формуються стовпчасті пірамідальні структури, розміри і структурні форми яких визначаються температурою і часом осадження. При збільшенні часу осадження, розміри поверхневих нанооб'єктів зростають як у нормальному так і латеральному напрямках. Як показано у [17, 18] основним при цьому є дифузійний

механізм формування нанокристалів. Відповідно, дифузія у парові фазі відповідає за формування огранених зародків. При збільшенні часу осадження починають реалізовуватися механізми ревіпарування і розпочинається стадія агрегації об'єктів на поверхні, що призводить до їх злиття та меншої структурної досконалості.

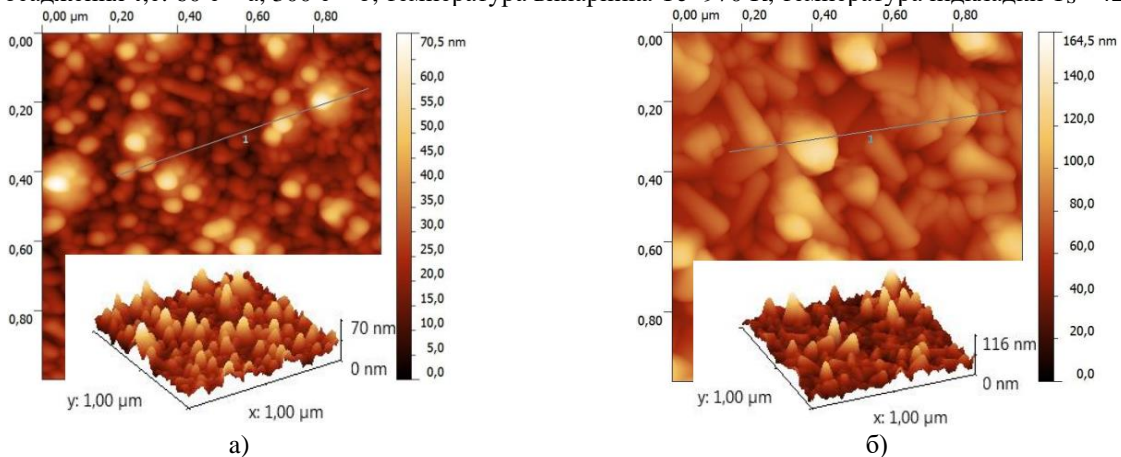
Виявилось, що для обох типів підкладок в першій групі переважають не огранені опуклі об'єкти у формі півкуль, а у другій групі – огранені об'єкти у формі пірамід [15].

Зважаючи на те, що поверхня плівки меншої товщини відображає шар внутрішньої будови плівки більшої товщини, то можна говорити про можливість вивчення властивостей плівки з глибиною. Якщо на поверхні тоншої плівки спостерігаються об'єкти певної форми, то вони є вбудованими в товстішу плівку. Поверхня цих об'єктів є джерелом центрів розсіювання для вільних носіїв струму, тому слід очікувати якісної зміни у товщинних залежностях кінетичних параметрів при переході через характерну товщину плівки, однак значної кількісної зміни навпаки не слід очікувати.

Розбиття на дві групи спостерігається на представленій нами графічно залежності рухливості вільних носіїв заряду, сталої Холла і коефіцієнта



**Рис. 1.** АСМ-зображення поверхні плівок PbTe:Sb, осаджених на сколах (0001) слюди-мусковіт за різного часу осадження  $\tau$ , с: 60 с – а, 300 с – б; температура випарника  $T_e=970 \text{ K}$ , температура підкладки  $T_s=420 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** АСМ-зображення поверхні плівок PbTe:Sb, осаджених на підкладки ситалу за різного часу осадження  $\tau$ , с: 40 с – а, 210 с – б; температура випарника  $T_e=970 \text{ K}$ , температура підкладки  $T_s=470 \text{ K}$ .

Зеебека від товщини плівки (рис. 3).

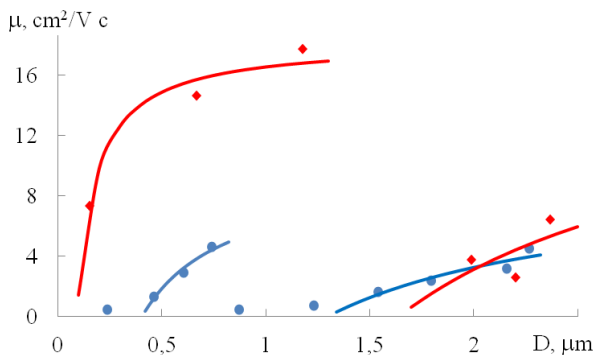
Порівнюючи рухливості вільних носіїв заряду в плівках осаджених на різних підкладках бачимо що хід залежності від товщини для товстих плівок не залежить від роду підкладки, при малій товщині плівок значення рухливості відрізняються у 4 - 10 раз, що вказує на більшу досконалість плівок вирощених на слюді. Однак коефіцієнт Зеебека для плівок, осаджених на ситалі, систематично вищий ніж для плівок, осаджених на слюді. На обох графіках спостерігається спадання коефіцієнта зі збільшенням товщини плівки.

Зауважимо (рис. 3), що для певної товщини плівок на залежності  $\mu(D)$  спостерігаємо розрив монотонного зростання, для  $R_H(D)$  – область мінімуму, а для  $S(D)$  – сходинку на спадній кривій. Зазначимо, що характерна товщина для плівок осаджених на слюді є більшою ніж для плівок осаджених на ситалі. Тобто, вплив підкладки з слюди є більш поширеним з товщиною кристалічної плівки, що росте, ніж з ситалу. Це підтверджують і АСМ дослідження, об'єкти на поверхні плівок вирощених на ситалі є менш масивними ніж на поверхні плівок вирощених на слюді.

### III. Аналіз результатів

Для встановлення глибших тверджень, ніж просто опис експериментальних товщинних залежностей електрофізичних параметрів скористаємося теорією Зондгеймера [19]. Згідно цієї теорії залежність рухливості вільних носіїв заряду від товщини плівки  $\mu(D)$  має вигляд:

$$\mu(D) = \mu_{\infty} (1 - 3\lambda(1-p)/8D), \quad (1)$$



а)

де  $\mu_{\infty}$  – рухливість носіїв у зразку великої товщини,  $\lambda$  – довжина вільного пробігу носіїв,  $p$  – коефіцієнт дзеркального відбивання поверхні.

Перепишемо (1) у зручному для апроксимації вигляді з 2 параметрами \:

$$\mu(D) = \mu_{\infty} (1 - D^*/D), \quad (2)$$

де  $D^* = 3\lambda(1-p)/8$ .

Апроксимуючи окремо, виявлені дві ділянки зростання експериментальної залежності рухливості від товщини плівки осадженої на ситалі (рис. 3), аналітичними залежностями  $\mu(D)$  (2) отримали наступні параметри апроксимації:

$$\begin{aligned} \mu_{\infty I} &= 5 \text{ cm}^2/\text{V c}, & D^*_{I} &= 0,2 \text{ } \mu\text{m} \text{ i} \\ \mu_{\infty II} &= 6 \text{ cm}^2/\text{V c}, & D^*_{II} &= 0,9 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned}$$

Параметри апроксимації для плівок осаджених на слюді:

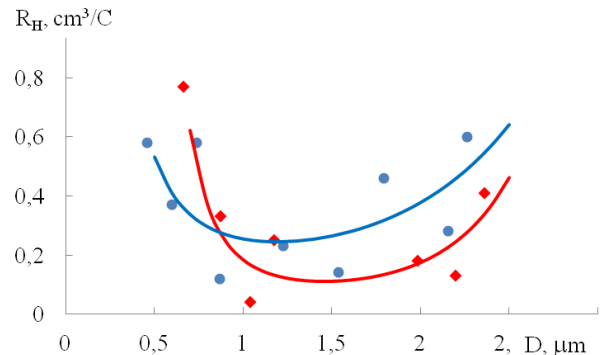
$$\begin{aligned} \mu_{\infty I} &= 18 \text{ cm}^2/\text{V c}, & D^*_{I} &= 0,1 \text{ } \mu\text{m} \text{ i} \\ \mu_{\infty II} &= 17 \text{ cm}^2/\text{V c}, & D^*_{II} &= 1,6 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned}$$

Якщо прийняти  $p = 0$ , що відповідає дифузному розсіюванню, то довжини вільного пробігу будуть приблизно у 3 рази більші за  $D^*$ .

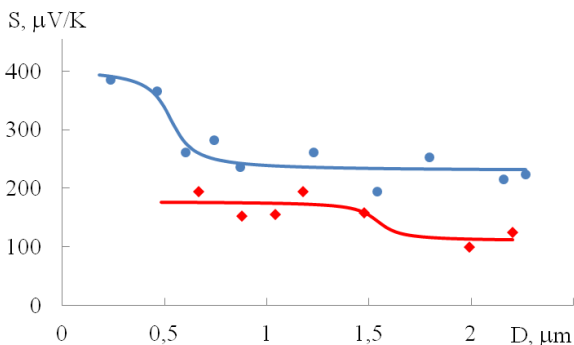
Видно, що параметр  $\mu_{\infty}$  для двох ділянок однаковий,  $D^*$  для плівок осаджених на ситалі відрізняється у  $\sim 4$  рази, а для плівок осаджених на слюді в  $\sim 16$  разів. Величини  $\mu_{\infty}$  для плівок на слюді у  $\sim 3$  рази більші ніж для плівок на ситалі.

Слід зазначити, що проведена апроксимація викликає незадоволення пов'язане зі значним відхиленням експериментальних точок від запропонованої залежності, а також з не адекватно малими значеннями  $\mu_{\infty}$  та великими значеннями  $D^*$ .

Розкид експериментальних точок відносно формально підібраних плавних кривих, не



б)



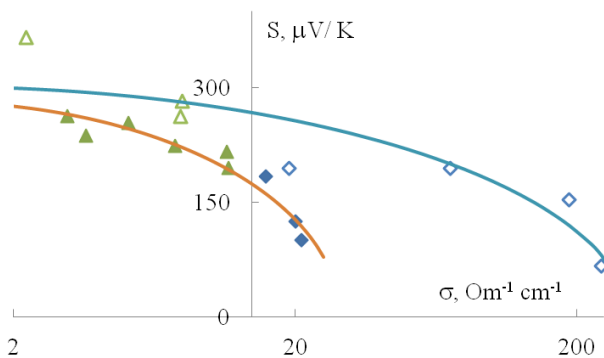
в)

**Рис. 3.** Товщинна залежність рухливості вільних носіїв заряду, сталої Холла і коефіцієнта Зеебека в плівках PbTe:Sb осаджених на ситалі (сині круги) і слюді (червоні ромби).

забезпечених теоретичним обґрунтуванням, спостерігається і на інших графіках (рис. 3), що може бути пов'язано з слабкою технологічною контрольованістю процесу вирощування плівок. Неправдоподібність параметра  $D^*$  запропонованої апроксимації свідчить про зв'язок рухливості з іншим характерним розміром. Так висоти поверхневих об'єктів лінійно зростають з товщиною плівки, коефіцієнт пропорційності 1/50. Таким чином змінюючи масштаб осі абсцис у 50 раз ми отримуємо правдоподібне значення для довжини вільного пробігу, яке відповідатиме 40 - 60 нм. Розкид кінетичних параметрів буде зв'язаний з розкидом характерних розмірів об'єктів, а малі значення рухливості з високою дефектністю об'єктів і наявністю проміжків між об'єктами.

Отже можна зробити висновок про наявний вплив морфології поверхні плівки на її електрофізичні властивості.

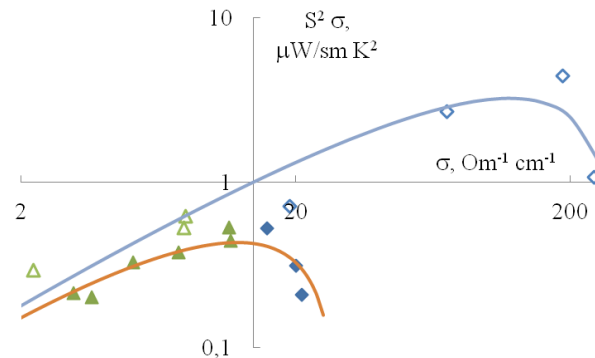
Щоб уникнути явного зв'язку електрофізичних параметрів з розмірами об'єктів, що формують плівку з'ясуємо кореляції цих параметрів між собою. Розглянемо параметри, що для даної плівки вимірюються незалежно і входять у визначення термоелектричної потужності, а саме коефіцієнт Зеебека і питома електропровідність.



**Рис. 4.** Кореляція між коефіцієнтом Зеебека і питомою електропровідністю. Трикутники відповідають плівкам осадженим на ситалі, ромби – плівкам осадженим на слюді. Прозорі курсори відповідають групі тонких плівок, заповнені – групі товстих плівок.

На рис. 4 зображено експериментальні точки в координатах  $\sigma - S$ . Видно, що плівки осаджені на слюді мають вищу електропровідність (ромби), а плівки осаджені на ситалі вищий коефіцієнт Зеебека (трикутники). Суцільними лініями зображено

кореляційні залежності серед товстих плівок і серед тонких, видно анти-кореляційний характер  $S$  і  $\sigma$ , який призводить до появи немонотонної кореляції між  $S^2\sigma$  і  $\sigma$  (рис. 5). Із рис. 5 спостерігаємо, що кореляційна крива йде вище для тонких плівок ніж для товстих і на обох кривих спостерігається максимум, який для тонких плівок на порядок вищий ніж для товстих.



**Рис. 5.** Кореляція між термоелектричною потужністю і питомою електропровідністю. Позначення як на рис. 3.

## Висновки

При осадженні плівок  $PbTe:Sb$  на слюді формуються полікристалічні плівки електрофізично досконаліші, ніж при осадженні на ситалі, які до певної товщини плівки є аморфні, а далі полікристалічні.

Тонкі плівки вирощені на слюді є досконалішими за товсті плівки. Епітаксійне наслідування телуридом свинцю слюди сприяє узгодженому росту напружених об'єктів плівки  $PbTe$ , після зняття напруги розорієнтація між кристалітами зростає.

Зі зміною товщини плівки поперечні розміри об'єктів зростають, кривизна межі зменшується. Плівка стає досконалішою. Монотонний ріст переривається зміною фазового стану від аморфного до кристалічного для плівок осаджених на ситалі, і від напруженого узгодженого до ненапруженого неузгодженого стану для плівок осаджених на слюді.

**Салій Я.П.** - професор, д.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Никируй Л.І.** - професор, к.ф.-м.н., професор кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] H. Burkhard, G. Bauer, & A. Lopez-Otero, Solid State Communications 18(7), 773 (1976); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90201-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90201-5).
- [2] A.V. Dmitriev, & I.P. Zvyagin, Physics-Uspekhi 53(8), 789 (2010); <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>.
- [3] B. Dzundza, L. Nykyruy, T. Parashchuk, E. Ivakin, Ya. Yavorsky, L. Chernyak, & Z. Dashevsky, Physica B: Condensed Matter. 588, 412178 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412178>.
- [4] Z.H. Dughaish, Physica B: Condensed Matter, 322(1-2), 205 (2002); [https://ui.adsabs.harvard.edu/link\\_gateway/2002PhyB..322..205D/doi:10.1016/S0921-4526\(02\)01187-0](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2002PhyB..322..205D/doi:10.1016/S0921-4526(02)01187-0).
- [5] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, Nanostructured lead chalcogenides: monograph (YarSU, Yaroslavl, 2011).



- [6] Ya. P. Saliy, D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, & I.M. Freik, J. Nano-and Electronic Physics, 5(3), 03038 (2013); [https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2013/3/articles/en/jnep\\_eng\\_2013\\_V5\\_No3\\_03038\\_Saliy.pdf](https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2013/3/articles/en/jnep_eng_2013_V5_No3_03038_Saliy.pdf).
- [7] L. Nykyruy, M. Ruvinskiy, E. Ivakin, O. Kostyuk, I. Horichok, I. Kisialiou & A. Hrubyak, Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures 106, 10 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.10.020>.
- [8] J.P. Heremans, C.M. Thrush, & D.T. Morelli, Physical Review B, 70(11), 115334 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115334>.
- [9] Ya. Saliy, M. Ruvinskiy, & L. Nykyruy, Modern Physics Letters B 31(03), 1750023 (2017); <https://doi.org/10.1142/S0217984917500233>.
- [10] B. Naidych, T. Parashchuk, I. Yaremiy, M. Moysenyenko, O. Kostyuk, O. Voznyak, & L. Nykyruy, Journal of Electronic Materials 50(2), 580 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08561-5>.
- [11] Ya. P. Saliy, B.S. Dzundza, I.S. Bylina, & O.B. Kostyuk, Journal of nano-and electronic physics 8(2), 2045 (2016).
- [12] T. Parashchuk, I. Horichok, A. Kosonowski, O. Cherniushok, P. Wyzga, G. Cempura, & K.T. Wojciechowski, Journal of Alloys and Compounds 860, 158355 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158355>.
- [13] C. Krataitong, K. Srichai, & A. Tubtimtae, Materials Letters, 285, 129085 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129085>.
- [14] Saliy, Y. P., & Yavorskyi, R. S. (2019). The redistribution modeling of implanted impurity stimulated by vacancies. Materials Today: Proceedings 35(4), 576-578 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.017>.
- [15] D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krynytskyi, & T.S. Lyuba, Ukrainian Journal of Physics 59(7), 706 (2014); <https://doi.org/10.15407/ujpe59.07.0706>.
- [16] V.A. Shchukin, D. Bimberg, Rev. Mod. Phys. 71, 1125 (1999); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1125>.
- [17] D.M. Freik, Y. P. Saliy, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, & N.Y. Stefaniv, Journal of Nano-and Electronic Physics 4(2), 2011 (2012).
- [18] A.F. Craievich, O.L. Alves, & L.C. Barbosa, Journal of Applied Crystallography 30(5), 623 (1997); <https://doi.org/10.1107/S0021889897001799>.
- [19] E.H. Sondheimer, Adv. Phys. 1, 1 (1952); <https://doi.org/10.1080/00018735200101151>.

Ya.P. Saliy, L.I. Nykyruy

## **Influence of Surface Morphology on Electrophysical Properties of PbTe: Sb Films**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, [saliyyaroslav@gmail.com](mailto:saliyyaroslav@gmail.com)*

The electrophysical properties of polycrystalline doped semiconductor thin films PbTe: Sb deposited on mica and sital (glass based ceramic) substrates are considered. The thickness dependences of carrier mobility, of Hall coefficient and of Seebeck coefficient, and the correlations between these parameters for films deposited on different substrate materials were studied. The peculiarities of growth of thin films and their structural parameters are analyzed taking into account the features of the ‘substrate – film’ boundary section.

**Key words:** PbTe:Sb, thin films, electrophysical properties, growth of films.