

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.П. Салій

## Моделі процесів відпалу полікристалічних плівок телуриду свинцю

*Кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Досліджено зміну питомого опору  $\rho$  полікристалічних плівок PbTe від часу  $t$  їх витримки у вакуумі при 300 К. Запропоновано аналітичну і електротехнічну моделі для обрахунку опору плівок PbTe різної товщини ((0,05 – 10) мкм). Показано, що зміна  $\rho(t)$  пов'язана із процесами перебудови кристалічної структури плівок. Визначено залежність лінійних розмірів кристалітів плівок PbTe від часу їх відпалу.

**Ключові слова:** тонкі плівки, телурид свинцю, питомий опір, кристалічна структура, електротехнічна модель.

*Стаття поступила до редакції 3.05.2005; прийнята до друку 18.10.2005.*

### Вступ

Плівки халькогенідів свинцю є перспективними для створення на їх основі активних елементів мікро- і оптоелектроніки: детекторів і джерел інфрачервоного випромінювання оптичного спектру [1], термоелектричних перетворювачів енергії [2]. Зауважимо, що значення робочих характеристик приладових структур і їх стабільність у часі визначаються структурним станом і деградаційними процесами, що мають місце у тонкоплівковому матеріалі [3].

Метою роботи є розробка фізичних моделей, які дають можливість пояснити встановлені експериментально зміни електричних властивостей полікристалічних плівок PbTe при їх ізотермічному відпалі у вакуумі.

### I. Методика експерименту і результати

Тонкі плівки PbTe згідно [4] отримували методом катодного напылення в атмосфері аргону на склянні підкладки при температурі  $T_{\text{П}} = (100-300)$  К. Швидкість росту плівок складала  $\sim 0,4 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ , а їх товщина варіювалася в межах (0,05-10) мкм.

Структура плівок визначалася методом рентгенографії, а електричні властивості вимірювали у вакуумі компенсаційним методом на постійному струмі при 300 К.

Встановлено, що величина питомого опору плівок PbTe визначається температурою осадження,

товщиною та часом відпалу (рис. 1.). Так, зокрема, якщо питомий опір “товстих” плівок (5-10) мкм з часом витримки при кімнатній температурі зростає (рис. 1,а – криві 1,2), то “тонких” плівок (0,05-0,15) мкм – зменшується (рис 1,в – криві 5,6,7). Для плівок “проміжної” товщини залежність питомого опору від часу витримки має немонотонний характер: якщо на початковому етапі витримки він зростає, то у подальшому переважає тенденція до його зменшення (рис. 1,б – криві 3,4).

### II. Аналітична апроксимація експериментальних результатів

Представлені експериментальні результати значень питомого опору плівок PbTe при різних часах витримки (рис. 1) характеризується значною зміною тільки на початкових етапах. При подальшій витримці їх питомий опір змінюється незначно і всі криві  $\rho(t)$  мають тенденцію до насичення (рис. 1). Це дало можливість аналітично описати зміну  $\rho(t)$  такими експоненціальними функціями:

$$\rho = \rho_0 - \rho_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \text{криві 1,2} \quad (1)$$

$$\rho = \rho_0 - \rho_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \rho_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} - \text{криві 3,4} \quad (2)$$

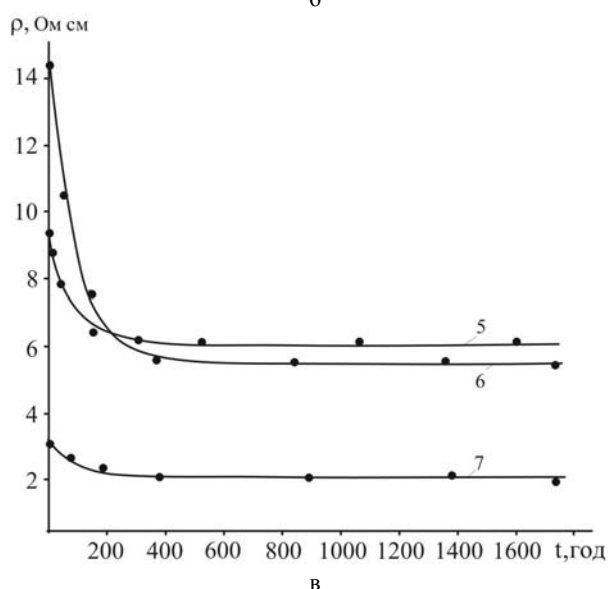
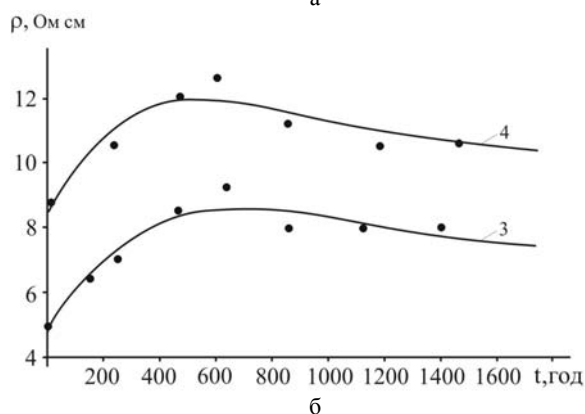
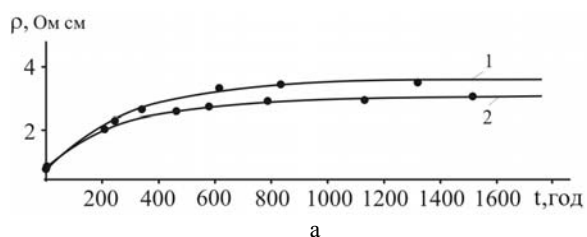
$$\rho = \rho_0 + \rho_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \text{криві 5,6,7.} \quad (3)$$

Тут  $\rho_0$  – питомий опір плівок при тривалій витримці на ділянці насичення (рис. 1);  $\rho_1$  і  $\rho_2$  – питомі опори плівок, які залежать від їх стану і є підгоночними параметрами;  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  – сталі часу релаксації для

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів у апроксимаційних функціях (1)-(3) залежності питомого опору плівок РbТе від часу відпалу.

	Крива-1 $T_{\text{п}}=300\text{K}$ $d=10\text{ мкм}$	Крива-2 $T_{\text{п}}=300\text{K}$ $d=7,4\text{ мкм}$	Крива-3 $T_{\text{п}}=100\text{K}$ $d=3,7\text{ мкм}$	Крива-4 $T_{\text{п}}=100\text{K}$ $d=1,7\text{ мкм}$	Крива-5 $T_{\text{п}}=100\text{K}$ $d=0,12\text{ мкм}$	Крива-6 $T_{\text{п}}=100\text{K}$ $d=0,05\text{ мкм}$	Крива-7 $T_{\text{п}}=300\text{K}$ $d=0,05\text{ мкм}$
$\rho_0$ , Ом см	3,576	3,056	5,803	9,726	3,056	5,5096	2,12
$\tau_1$ , год	300	300	445,58	351,8	90	90	90
$\rho_1$ , Ом см	2,851	2,048	11,73	13,44	3,262	9,637	1,075
$\tau_2$ , год	—	—	971,35	614,4	—	—	—
$\rho_2$ , Ом см	—	—	10,71	12,1	—	—	—



**Рис. 1.** Зміна питомого опору полікристалічних плівок РbТе від часу відпалу при 300 К. Температура підкладки  $T_{\text{п}}$  при осадженні та товщина плівок  $d$  наведені в таблиці 1,2. (криві 1,2 –  $T_{\text{п}}=300\text{ K}$ ,  $d_1=10\text{ мкм}$ ,  $d_2=7,4\text{ мкм}$ ; криві 3,4 –  $T_{\text{п}}=100\text{ K}$ ,  $d_3=3,7\text{ мкм}$ ,  $d_4=1,7\text{ мкм}$ ; криві 5,6,7 –  $T_{\text{п}5,6}=100\text{ K}$ ,  $T_{\text{п}7}=300\text{ K}$ ,  $d_5=0,12\text{ мкм}$ ,  $d_{6,7}=0,05\text{ мкм}$ ; • – експеримент [4]; — — апроксимаційні криві: 1,2 – формула (1); 3,4 – формула (2); 5,6,7 – формула (3).

відповідних змін питомого опору, що визначаються

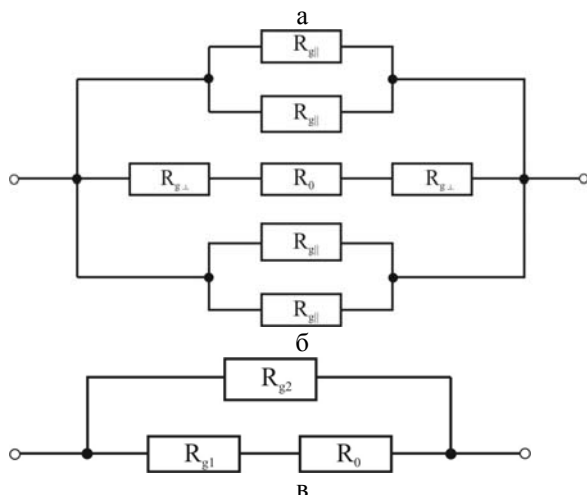
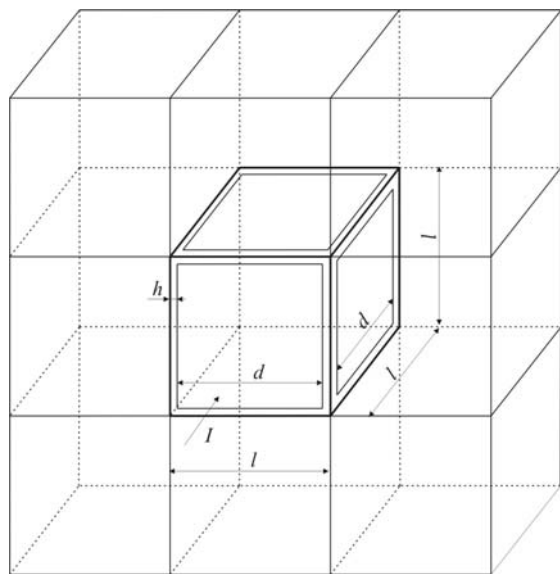
на основі апроксимації експериментальних кривих аналітичними виразами (1) – (3). Отримані значення  $\rho_0$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  та  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  наведено у таблиці 1.

Слід зауважити, що якщо монотонні зміни питомого опору “товстих” (рис. 1,а – криві 1,2) і “тонких” (рис. 1,в – криві 5,6,7) плівок добре апроксимуються за допомогою однієї експоненціальної функції (1) і (3) відповідно, що вказує на переважання одного певного фізичного процесу, то для плівок “проміжної” товщини аналітичний опис можна реалізувати вже сумою двох функцій із різними значеннями часів релаксації  $\tau_1$  і  $\tau_2$  (табл. 1). Останнє підтверджує те, що тут мають місце два різних процеси, які і визначають немонотонний характер зміни питомого опору плівок РbТе від їх часу відпалу (рис. 1,б – криві 3,4).

Згідно проведених структурних досліджень плівок РbТе різної товщини [4] встановлено, що для “товстих” плівок, які характеризуються початковою величиною кристалів  $\sim 0,01\text{ мм}$ , при витримці має місце їх поділ на окремі блоки, так зване явище фрагментації. При цьому зростає розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах, що є причиною збільшення питомого опору плівок (рис. 1,а – криві 1,2). Для “тонких” плівок відпал приводить до укрупнення розмірів кристалітів, їх росту у всіх напрямках, що і обумовлює зменшення розсіювання і, як наслідок, зменшення питомого опору (рис. 1,в – криві 5,6,7). У плівках “проміжної” товщини одночасно реалізуються два вище відзначені процеси. На початкових етапах витримки ( $\tau_1 = 350 - 450\text{ год}$ , табл. 1) домінує фрагментація кристалів, що і приводить до експериментально спостережуваного зростання опору плівок (рис. 1,б – криві 3,4). При подальшій витримці плівок ( $\tau_1 > 600\text{ год}$ , табл. 1) вже переважають процеси укрупнення кристалітів. Це і веде до зменшення питомого опору (рис. 1,б – криві 3,4).

### III. Електротехнічна модель опору плівок

Тонку полікристалічну плівку представимо як систему кристалітів кубічної форми з довжиною ребра  $l$  які мають міжзеренні межі товщиною  $h$  (рис. 2,а) [5]. Тоді лінійний розмір самого моноблочного зерна буде дорівнювати  $d = l - 2h$ , а його опір  $R_0 = \rho_0 d^{-1}$ , [4], де  $\rho_0$  – питомий опір кристалітів. Крім того, така електротехнічна комірка



**Рис. 2.** Модель полікристалічної структури плівок PbTe (а), та її еквівалентна електротехнічна схема (б,в).

буде мати ще чотири опори  $R_{g\parallel}$  міжзеренних меж, що включені паралельно і два опори  $R_{g\perp}$  послідовних до  $R_0$  (рис. 2,б):

$$R_{g2} = \frac{1}{4} R_{g\parallel} = \rho_g \frac{1}{l^2 - d^2} \quad (4)$$

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{1-d}{d^2} \quad (5)$$

Тут  $\rho_g$  – питомий опір області міжзеренних меж.

Враховуючи еквівалентну схему (рис. 2,в), загальний опір кристаліта з міжзеренними межами  $R_e$  буде визначатися співвідношенням:

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_0 + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g2}}, \quad R_e = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}} \quad (6)$$

Знаючи опір електротехнічної комірки плівки  $R_e$  можна визначити її еквівалентний питомий опір:

$$\rho_e = R_e l = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})l}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}. \quad (7)$$

Беручи до уваги обґрунтоване твердження про те, що питомі опори кристалітів ( $\rho_0$ ) і міжзеренних меж ( $\rho_g$ ) у процесі структурних змін у плівках не змінюються, можна знайти залежність питомого опору плівок від лінійних розмірів кристалітів ( $l$ ,  $h$ ) за умови  $\rho = \rho_e$ .

Апроксимація електротехнічною моделлю (рис. 2) залежності питомого опору полікристалічних плівок PbTe від часу їх витримки (рис. 3) вказує, що добре співпадання результатів експерименту і розрахунків має місце при наступному характері зміни лінійних розмірів кристалітів (рис. 4):

$$l(t) = l_0 + l_1 e^{-a_1 t} - \text{криві 1,2} \quad (8)$$

$$l(t) = l_0 e^{a_0 t} + l_1 e^{-a_1 t} - \text{криві 3,4} \quad (9)$$

$$l(t) = l_0 e^{a_0 t} - \text{криві 5,6,7} \quad (10)$$

Зауважимо, що результати апроксимації підтверджують також і той факт, що на питомий опір плівок суттєво не впливає зміна товщини міжзеренних меж ( $h$ ): вона суттєво не змінюється при структурних процесах у даній плівці (табл. 2).

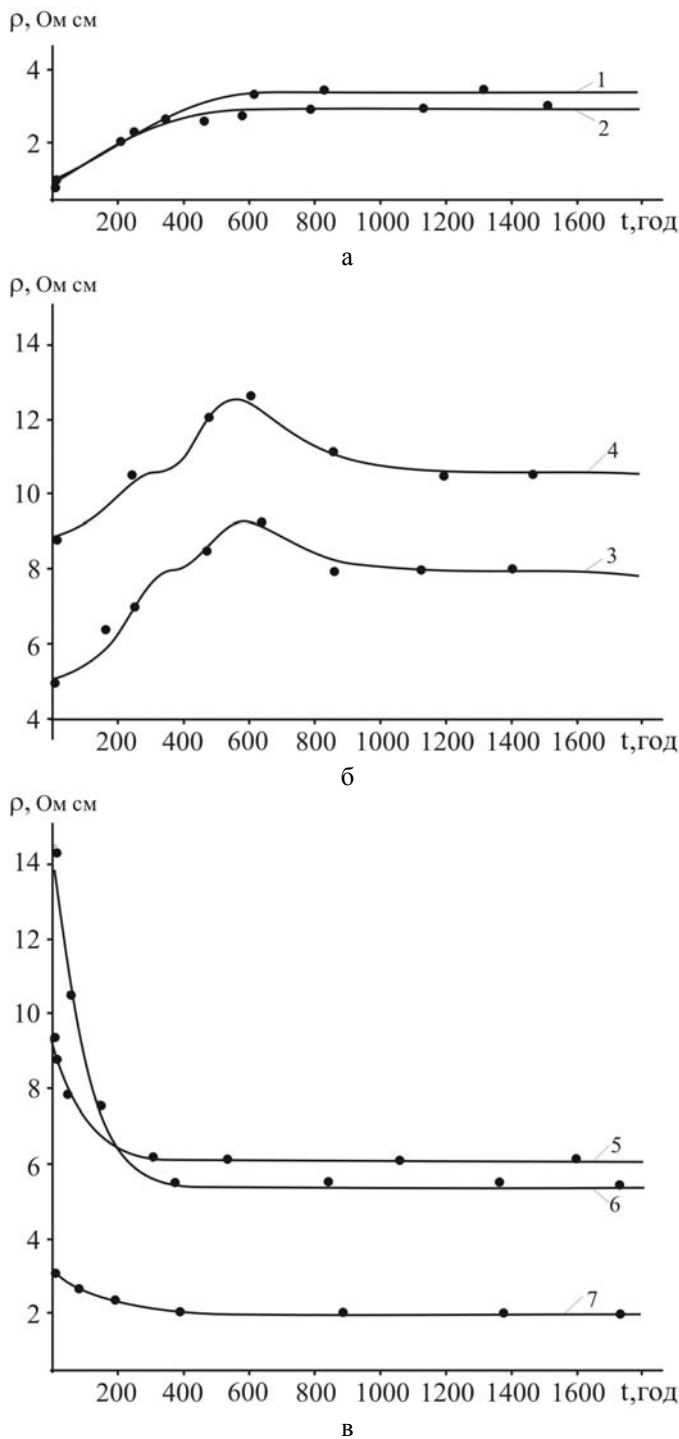
Слід звернути увагу також і на те, що питомий опір областей міжзеренних меж ( $\rho_g$ ) у декілька разів перевищує опір кристалітів ( $\rho_0$ ) (табл. 2). Це пов'язано із тим, що кристалічна структура міжзеренних меж є менш досконалою ніж у самих кристалітах.

Аналіз розрахованих на основі електротехнічної моделі залежностей розмірів кристалітів полікристалічних плівок PbTe від часу їх витримки

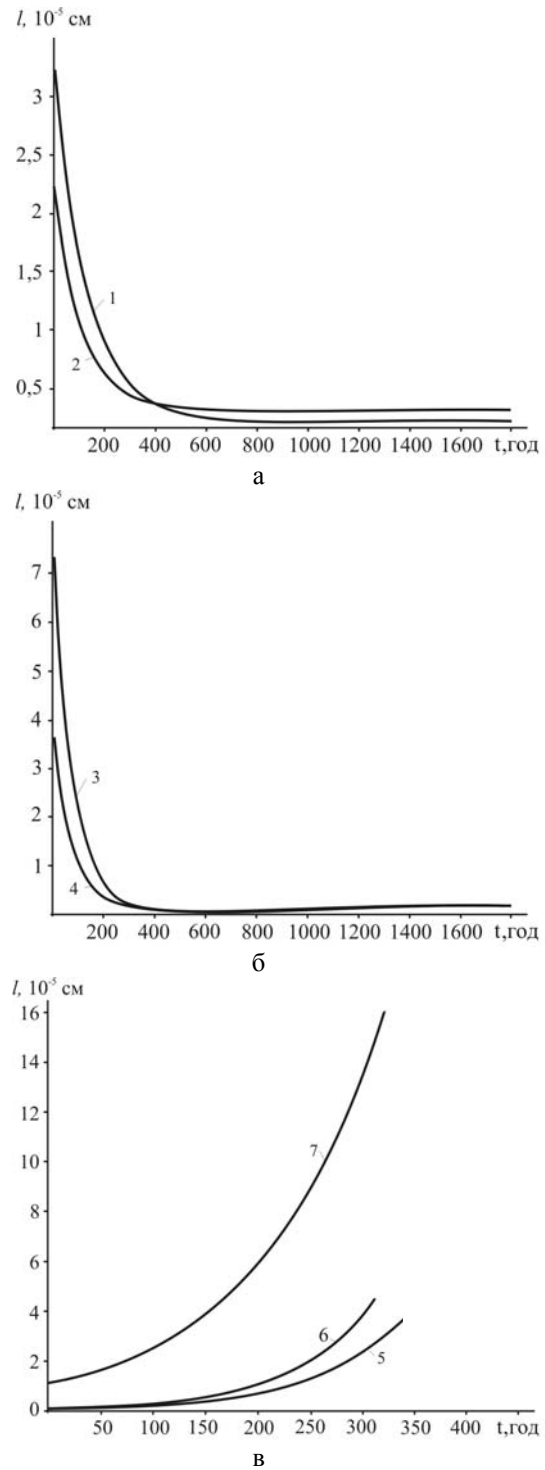
**Таблиця 2**

Значення коефіцієнтів у електротехнічній моделі опору полікристалічних плівок PbTe

	Крива-1 $T_n=300K$ $d=10$ мкм	Крива-2 $T_n=300K$ $d=7,4$ мкм	Крива-3 $T_n=100K$ $d=3,7$ мкм	Крива-4 $T_n=100K$ $d=1,7$ мкм	Крива-5 $T_n=100K$ $d=0,12$ мкм	Крива-6 $T_n=100K$ $d=0,05$ мкм	Крива-7 $T_n=300K$ $d=0,05$ мкм
$h$ , см	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,201 \cdot 10^{-6}$	$0,19 \cdot 10^{-6}$	$0,29 \cdot 10^{-6}$
$\rho_0$ , Ом см	0,85	0,9	4,95	8,7	6,083	5,51	2,01
$\rho_g$ , Ом см	3,4	4,1	8	10,6	13,4	20,3	3,2
$l_0$ , см	$0,227 \cdot 10^{-5}$	$0,327 \cdot 10^{-5}$	$0,375 \cdot 10^{-6}$	$0,349 \cdot 10^{-6}$	$0,734 \cdot 10^{-6}$	0,149	$1,07 \cdot 10^{-5}$
$a_0$	—	—	0,000892	0,000824	0,0126	0,0102	0,00847
$l_1$ , см	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-5}$	$7,62 \cdot 10^{-5}$	$3,77 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
$a_1$	0,00758	0,00947	0,0128	0,0124	—	—	—



**Рис. 3.** Зміна питомого опору полікристалічних плівок РЬТе від часу відпалу при 300 К. Температура підкладки  $T_{\text{п}}$  при осадженні та товщина плівок  $d$  наведена в таблиці 1,2. (криві 1,2 –  $T_{\text{п}}=300$  К,  $d_1=10$  мкм,  $d_2=7,4$  мкм; криві 3,4 –  $T_{\text{п}}=100$  К,  $d_3=3,7$  мкм,  $d_4=1,7$  мкм; криві 5,6,7 –  $T_{\text{п}5,6}=100$  К,  $T_{\text{п}7}=300$  К,  $d_5=0,12$  мкм,  $d_{6,7}=0,05$  мкм; • – експеримент [4], — розрахунок за електротехнічною моделлю (7))



**Рис. 4.** Залежність розміру зерна полікристалічних плівок РЬТе від часу відпалу при 300 К. Температура підкладки  $T_{\text{п}}$  при осадженні та товщина плівок  $d$  наведена в таблицях 1, 2. (криві 1,2 –  $T_{\text{п}}=300$  К,  $d_1=10$  мкм,  $d_2=7,4$  мкм; криві 3,4 –  $T_{\text{п}}=100$  К,  $d_3=3,7$  мкм,  $d_4=1,7$  мкм; криві 5,6,7 –  $T_{\text{п}5,6}=100$  К,  $T_{\text{п}7}=300$  К,  $d_5=0,12$  мкм,  $d_{6,7}=0,05$  мкм). Розрахунки приведено: криві 1,2 – формула (8); криві 3,4 – формула (9); криві 5,6,7 – формула (10).

підтверджує різний характер їх зміни (рис. 4). Так для “товстих” плівок має місце їх зменшення в межах від  $(2 - 3) \cdot 10^{-5}$  см до  $(0,2 - 0,3) \cdot 10^{-5}$  см (рис. 4,а – криві 1,2). У “тонких” плівках PbTe відпал обумовлює укрупнення кристалітів – лінійні розміри збільшуються (рис. 4,в – криві 5,6,7).

Відпал плівок “проміжної” товщини характеризується протіканням двох процесів – зменшенням розмірів кристалітів на початку відпалу, та їх деяким зростанням при довготривалій ізотермічній витримці (рис. 4,б – криві 3,4).

## Висновки

1. Виконано апроксимацію експериментальних результатів зміни питомого опору полікристалічних плівок PbTe від часу їх витримки при 300 К у вакуумі аналітичними виразами які містять експоненціальні

функції.

2. Запропонована електротехнічна модель опору полікристалічних плівок PbTe.

3. Встановлено залежності зміни лінійних розмірів кристалітів від часу відпалу для полікристалічних плівок PbTe різної товщини.

4. Показано, що у залежності від вихідного стану полікристалічних плівок PbTe при відпалі можуть відбуватися процеси фрагментації чи укрупнення кристалітів.

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

**Дзундза Б.С.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Салій Я.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Ф.Ф. Сизов. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // *Зарубежная электронная техника*, 24, сс. 31-48 (1977).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ (2000).
- [3] Н.Н. Берченко, К.Н. Рейман, Д.В. Матвеев. Методы получения р-п-переходов и барьеров Шоттки в халькогенидах свинца и твердых растворах на их основе // *Зарубежная электронная техника*, 14, сс. 30-70 (1977).
- [4] Ю.А. Браташевский, В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. Влияние структуры на электропроводность поликристаллических пленок PbTe // *Неорганические материалы*, 21(7), сс. 1124-1129 (1985).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, Y.P. Saliy

## The Annealing Processes Modeling in Lead Telluride Polycrystal Films

*Department of physics and solid chemistry Precarpathian national university of name of Vasiliy Stefanyk  
201, Galitska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

The approximation of specific resistance ( $\rho$ ) change of time ( $t$ ) of their self-controls in vacuum at 300 K of PbTe polycrystal films by mathematical dependences. The electrical-technics model for resistance calculation of PbTe films of different thickness  $((0,05 - 10) \text{ мкм})$  is offered. It is shown, that the  $\rho(t)$  change is related with reconstruction of films crystal structure. The dependence of linear sizes of PbTe films crystalline us time of their annealing is determine.