

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК NaBiTe_2

С.С. Авотин, В.И. Белозерцева, Д.А. Гаман, Н.Л. Дьяконенко, А.А. Мамалуй,
Л.Г. Петренко*, Г.М. Хляп*

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина;

E-mail: biloz@mail.ru; gamdima@yandex.ru; факс (057)707-66-01, тел. (057)707-63-47;

*University of Technology, Fachbereich Physik, Kaiserslautern, Germany

Представлены результаты исследования структуры, фазового состава и электрофизических свойств плёнок NaBiTe_2 , полученных методом резистивного испарения из ячейки Кнудсена и конденсации на стеклянные подложки. Предложены механизмы, объясняющие экспериментальные временные и температурные зависимости электропроводности, связанные со структурными особенностями плёнок. Приведены результаты численного анализа полученных экспериментальных температурных зависимостей.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекают электрические свойства наноразмерных композиционных материалов [1], в частности, плёнок с вкраплениями нанокристаллов другой фазы размером $\sim 1 \dots 10$ нм. Научный интерес к таким материалам связан с возможностью исследования различных квантовых механизмов электропроводности. Возможность регулирования структуры энергетического спектра путём изменения размеров и концентрации кристаллических включений другой фазы имеет перспективу практического использования этих материалов в квантовой электронике. Определённый интерес исследователей, работающих в сфере нанотехнологий [2-4], представляют многокомпонентные халькогенидные соединения. Ранее [5] нами уже были представлены результаты первых исследований электрических свойств тонких плёнок NaBiTe_2 . Обсуждались их особенности, связанные с динамикой изменения электропроводности с течением времени и вольт-амперные характеристики плёночной структуры $\text{Cr}/\text{NaBiTe}_2$ (Cr -контакты), измеренные при комнатной температуре. В настоящей работе продолжено исследование электрофизических свойств тонких плёнок, полученных из соединения NaBiTe_2 . Как указывалось в [5], это вещество имеет структуру типа NaCl с параметром элементарной ячейки $a=0,639$ нм.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Плёнки осаждались в вакууме 10^{-3} Па способом резистивного испарения порошка соединения NaBiTe_2 из ячейки Кнудсена и конденсации на стеклянные подложки при комнатной температуре со скоростью конденсации $0,1 \dots 0,5$ нм/с. Толщина плёнок контролировалась по изменению частоты кварцевого пьезодатчика и составляла $20 \dots 100$ нм. Перед конденсацией плёнок в отдельном цикле напыления методом резистивного испарения с подогревом подложки наносились хромовые контакты толщиной $10 \dots 20$ мкм. Геометрический размер

плёнки составлял 6×32 мм, расстояние между контактами 30 мм.

Микроструктура и фазовый состав плёнок исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронографии. Как было показано в работе [5], плёнки, осажденные при этих же условиях, имели аморфную и мелкокристаллическую структуру. Известно, что нагрев плёночных образцов тройных халькогенидных соединений при фокусировке электронного пучка в колонне электронного микроскопа приводит к изменению не только субструктуры, но и фазового состава плёнки, в частности, к кристаллизации аморфной фазы. В этом состоит сложность исследования структуры таких объектов методом ПЭМ.

Изучение электрических свойств проводилось как в вакууме сразу после конденсации (*in situ*), так и при нормальных атмосферных условиях при напряженностях электрического поля E до 10 В/мм. Электропроводность образцов NaBiTe_2 измерялась двухзондовым методом. Температурная зависимость электропроводности исследовалась в интервале температур $77 \dots 420$ К.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены типичные микрофотография и электронограмма, характеризующие субструктуру и фазовый состав исследуемой плёнки. Как видно, микроструктура плёнки в исходном состоянии мелкодисперсная. Электронограмма свидетельствует о наличии мелкокристаллической фазы с кубической гранецентрированной решёткой типа NaCl . Размер зерна составляет около 30 нм. Отжиг плёнок на воздухе при $T=400$ К сопровождается образованием окислов BiO_3 и TeO_2 .

Известно, что следствием структурных и фазовых превращений в тонких плёнках является "дрейф" их электрических свойств, особенно при повышенных температурах [6].

Экспериментальные исследования температурных зависимостей электропроводности тонких плёнок NaBiTe_2 показали, что они имеют выраженный полупроводниковый характер.

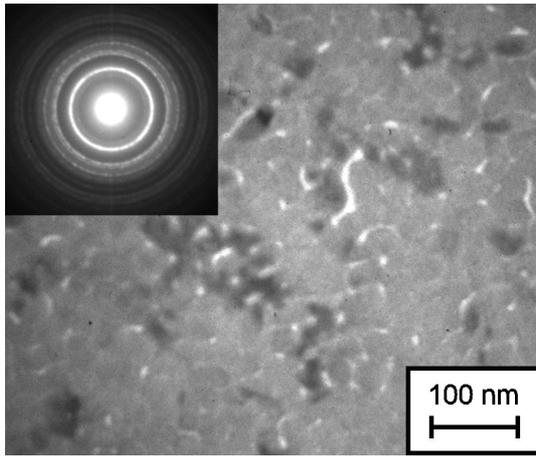


Рис.1. Типичное ПЭМ-изображение и дифракция от пленки NaBiTe_2 толщиной 25 нм, осажденной на стеклянную подложку при комнатной температуре

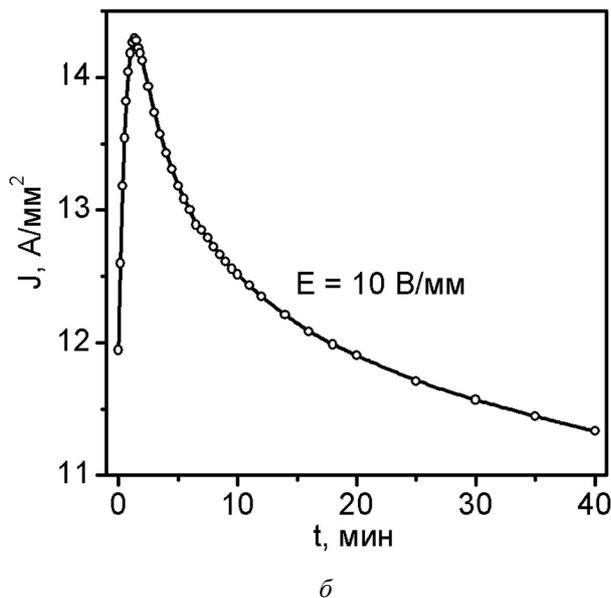
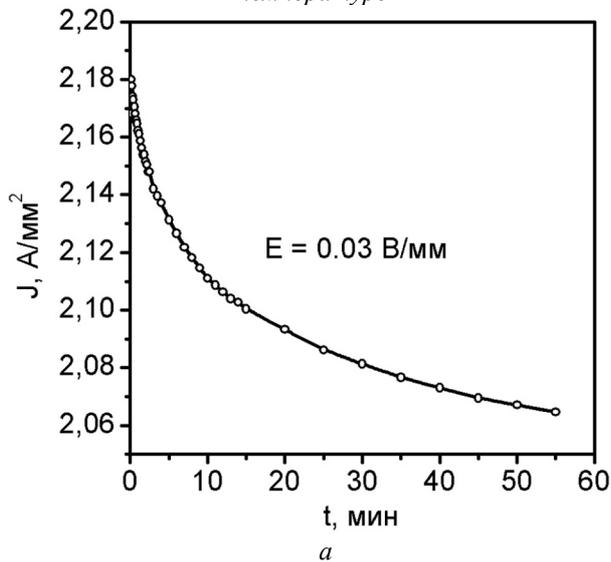


Рис. 2. Временная зависимость плотности тока для структуры $\text{Cr}/\text{NaBiTe}_2$:

а - в исходном состоянии в вакууме при напряжённости электрического поля $E=0,03 \text{ В/мм}$;
б - на воздухе при напряжённости $E=10 \text{ В/мм}$

При измерении электропроводности плёнок NaBiTe_2 была обнаружена ее временная нестабильность. Причём характер временной зависимости плотности тока при постоянном напряжении качественно изменялся при увеличении напряжённости электрического поля от 0,03 до 10 В/мм (рис.2,а,б).

В малых полях при $E < 3 \text{ В/мм}$ плотность тока после приложения напряжения плавно уменьшалась, стабилизируясь через 40...60 мин (см. рис.2,а).

В больших полях при $E > 3 \text{ В/мм}$ плотность тока после включения напряжения возрастала до некоторого максимального значения в течение 2...3 мин, а после этого, как и в малых полях, плавно уменьшалась, стабилизируясь через 40...60 мин (см. рис.2,б). При повторных включениях напряжения плотность тока, а значит, и электропроводность плёнки, хотя и изменяли своё численное значение (что, по-видимому, связано с необратимыми структурными превращениями), но характер их временных зависимостей качественно сохранялся.

Долговременные релаксации плотности тока при постоянном напряжении в обоих случаях могут быть связаны с наличием в плёнках стабильных структурных неоднородностей, которые создают существенные электронные неоднородности, и в результате образцы имеют высокую электроёмкость.

Плётку NaBiTe_2 , содержащую в приповерхностном слое окисные включения BiO_3 и TeO_2 , обладающие заметной электроёмкостью, можно представить в виде эквивалентной схемы (рис.3). Здесь R - электросопротивление той части образца, которая не содержит включений, R^* и C - соответственно электросопротивление и электроёмкость части образца, содержащей включения; $\Delta\phi$ - внешняя разность потенциалов; G - прибор, измеряющий силу тока в образце.

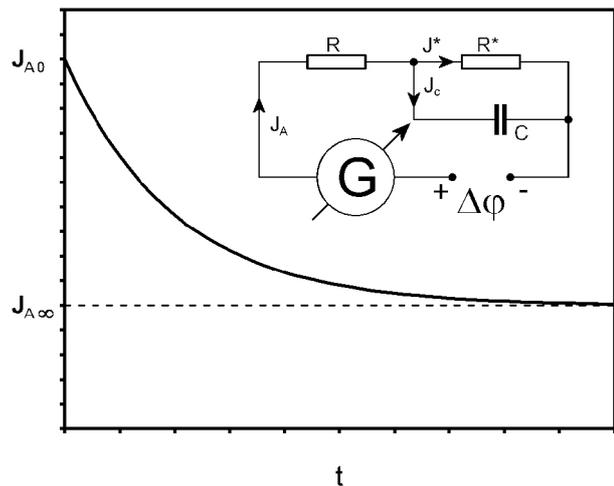


Рис.3. Теоретическая временная зависимость плотности тока и эквивалентная электрическая схема пленки NaBiTe_2

Уравнения Кирхгофа для такой цепи имеют вид:

$$I_A = I^* + I_C; \quad I_A R + I^* R^* = \Delta\phi; \quad I^* R^* = \frac{q}{C}, \quad (1)$$

где I_A - сила тока, регистрируемая прибором; I^* - сила тока, шунтирующего неоднородные включения; I_C - сила тока, возникающего в процессе за-

рядки конденсатора; q - электрический заряд на обкладках конденсатора.

Совместное решение уравнений (1) позволяет получить неоднородное дифференциальное уравнение, описывающее релаксационные процессы в цепи:

$$\dot{q} + \frac{q}{R_{\Sigma}} = \frac{\Delta\phi}{R} \quad (2)$$

(Здесь введено эквивалентное сопротивление

$$R_{\Sigma} = \frac{R \cdot R^*}{R + R^*}.$$

Полное решение уравнения (2) имеет вид:

$$q(t) = \Delta\phi \cdot \frac{R_{\Sigma}}{R} \cdot C \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_{\Sigma}C}\right) \right],$$

а сила тока, регистрируемая прибором, равна

$$I_A(t) = I_C(t) + I^*(t) = \frac{\Delta\phi}{R + R^*} \left[\frac{R^*}{R} \exp\left(-\frac{t}{R_{\Sigma}C}\right) + 1 \right]. \quad (3)$$

Временная зависимость теоретически рассчитанной силы тока (3) представлена на рис.3. Качественно она совпадает с экспериментальной временной зависимостью плотности тока для малых напряжённостей приложенного поля (см. рис.2,а), а также с ниспадающей частью аналогичной зависимости для больших напряжённостей поля (см. рис.2,б).

В больших полях возрастание плотности тока при включении напряжения может быть обусловлено другим механизмом, а именно, повышением температуры образца за счёт выделения джоулева тепла. Этот процесс прекращается в момент, когда наступает баланс между теплом, выделяющимся в образце, и теплом, передаваемым в окружающую среду.

Тепловой баланс можно представить уравнением:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} - \chi(T - T_0), \quad (4)$$

где U - внутренняя энергия образца; Q - джоулево тепло; T - температура образца; T_0 - температура окружающей среды; χ - коэффициент теплопередачи, равный количеству тепла, переносимому за единицу времени от образца в окружающую среду, имеющую температуру, большую температуры образца на 1 К.

Изменение внутренней энергии образца равно $dU = c \cdot m \cdot dT$, где c - удельная теплоёмкость, m - масса образца. Скорость выделения джоулева тепла $\frac{dQ}{dt} = \frac{u^2}{R}$ (где u - напряжение, R - сопротивление образца, которое в первом приближении считаем не зависящим от температуры). Таким образом, уравнение (4) можно представить в виде:

$$\frac{d\dot{Q}}{dt} = A - B(T - T_0), \quad \text{где } A = \frac{u^2}{c \cdot m \cdot R}, \quad B = \frac{\chi}{c \cdot m} - \text{ постоянные величины.}$$

Процесс установления в образце равновесной температуры $T_{\delta} = A/B + T_0$ описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d(\dot{Q} - \dot{Q}_p)}{\dot{Q} - \dot{Q}_p} = -B \cdot dt.$$

Его решение имеет вид:

$$T = T_p - (T_p - T_0) \cdot e^{-B \cdot t}, \quad (5)$$

а график зависимости $T(t)$ показан на рис.4.

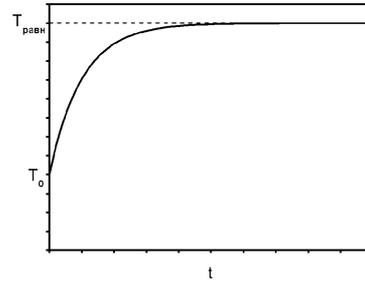


Рис.4. Теоретическая зависимость температуры пленки от времени

Температурная зависимость электропроводности типичного полупроводникового материала имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta W}{2kT(t)}\right]. \quad (6)$$

Поскольку температура образца в процессе измерений изменяется (см. формулу (5)), то изменяется и его электропроводность:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{\Delta W}{2k\left[T_{\delta} - (T_{\delta} - T_0)e^{-Bt}\right]}\right\}. \quad (7)$$

Эта зависимость качественно объясняет рост плотности тока при постоянном напряжении на экспериментальной кривой (см. рис.2,б).

Экспериментальные исследования тонких плёнок NaBiTe_2 показали, что их электропроводность в интервале температур 77...370 К экспоненциально растёт, в интервале 390...410 К достигает насыщения, а затем опять возрастает (рис.5,а). В некоторых образцах после насыщения наблюдается даже уменьшение электропроводности, а затем опять её рост. Изменение условий конденсации плёнок, в частности, увеличение скорости их конденсации не приводит к качественному изменению температурных зависимостей электропроводности. Характерным для всех исследованных серий образцов является то, что после их нагрева и последующего охлаждения до комнатной температуры, электропроводность не достигает первоначального значения, а уменьшается в 1,5 - 2 раза. При многократных повторных измерениях температурной зависимости электропроводности области насыщения не наблюдаются, но после каждого цикла нагрева и охлаждения электропроводность снижается (см. рис.5,а).

Следует отметить, несмотря на то, что после охлаждения образцов их электропроводность резко уменьшается, энергии активации остаются практически прежними. Такой вывод основывается на том, что температурные зависимости электропроводности, соответствующие разным циклам нагрева, перестроенные в координатах $\ln(\sigma / \sigma_0) = f(1/T)$, ложат-

ся практически на одну кривую (см. рис.5,б). Подобранная численным методом средних квадратов приближений функция $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(1/T)$ для тонкоплёночных образцов NaBiTe_2 в интервале 77...420 К (рис.6) может быть представлена в виде трёх экспонент:

$$\sigma/\sigma_0 = 2.6 \cdot e^{\left(-\frac{0.013\text{эВ}}{2kT}\right)} + 102.9 \cdot e^{\left(-\frac{0.190\text{эВ}}{2kT}\right)} + 102.8 \cdot e^{\left(-\frac{0.364\text{эВ}}{2kT}\right)}, \quad (8)$$

где $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К – постоянная Больцмана.

Эта расчётная зависимость позволила оценить энергию активации процессов, обуславливающих электропроводность исследуемого материала.

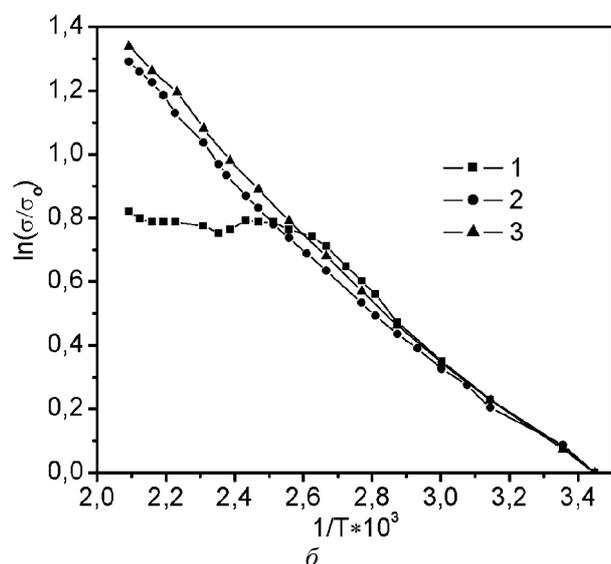
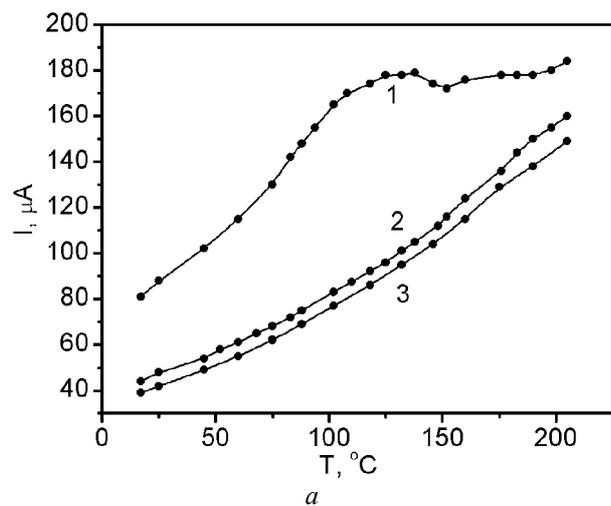


Рис.5. Температурные зависимости:
а - силы тока в плёночном образце NaBiTe_2 , измеренные при постоянном напряжении, и
б - электропроводности того же образца для трех последовательных циклов нагрева

Основной вклад в электропроводность вносят процессы с энергией активации $\Delta W_1 = 0,013$ эВ. При низких температурах эти процессы являются основными. При температуре, близкой к 300 К все

большую роль в электропроводности начинают играть процессы с $\Delta W_2=0,190$ эВ, а при более высоких температурах ($T>400$ К) включаются процессы с энергией активации $\Delta W_3=0,364$ эВ.

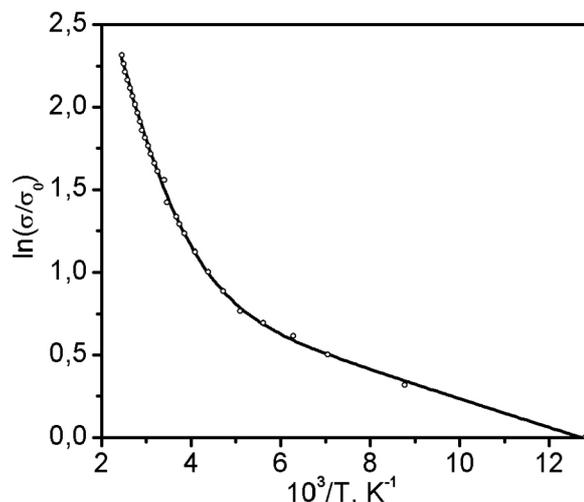


Рис.6. Температурная зависимость электропроводности плёночного образца NaBiTe_2

Рассмотренные выше особенности температурных зависимостей удельной электропроводности плёнок NaBiTe_2 позволяют судить о структуре энергетических зон и возможных механизмах электропроводности этого материала. Можно предположить, что в запрещённой зоне вблизи потолка валентной зоны имеется несколько примесных зон, состоящих из близко расположенных уровней. При низких температурах электропроводность осуществляется за счёт перколяционных переходов внутри примесных зон. С повышением температуры всё больший вклад в проводимость вносят межзонные переходы. Изменение характера проводимости при температурах выше 390 К при первичном нагреве плёночного образца непосредственно после конденсации плёнки, возможно, связано с образованием так называемой кулоновской щели внутри примесной зоны [7]. Высокая концентрация носителей заряда в примесной зоне приводит к их кулоновскому отталкиванию, тормозя дальнейшие межзонные переходы. Поскольку энергия активации при повторных циклах нагрева не изменяется, то, по-видимому, положение и ширина примесных зон с течением времени не изменяются. Уменьшение электропроводности со временем обусловлено уменьшением концентрации носителей заряда или их нейтрализацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что микроструктура пленок в исходном состоянии может быть как аморфной, так и мелкокристаллической с кубической гранцентрированной решёткой типа NaCl. Отжиг пленок на воздухе при $T=400$ К сопровождается образованием окислов BiO_3 и TeO_2 .

Анализ временных зависимостей электропроводности (плотности тока при постоянной напряжённости электрического поля) свидетельствует о том, что долговременные релаксации плотности тока связаны с тремя факторами:

- со структурной нестабильностью плёнок NaBiTe_2 и необратимыми химическими превращениями (с наибольшим временем релаксации);

- с высокой электроёмкостью образцов, обусловленной наличием в плёнках стабильных структурных и электронных неоднородностей;

- с повышением температуры образца в процессе измерений за счёт выделения джоулева тепла (играет роль только в больших полях и имеет наименьшее время релаксации).

Проведенный численный анализ экспериментальных температурных зависимостей электропроводности исследуемых плёнок свидетельствует о том, что, несмотря на уменьшение электропроводности, происходящее при их нагреве, зонная структура энергетического спектра сохраняет свои качественные особенности. Оценка энергии активации процессов, обуславливающих электропроводность, позволяет предположить существование в энергетическом спектре нескольких примесных зон и предложить возможные механизмы электропроводности этого материала.

Проведенные исследования электрофизических свойств тонких плёнок NaBiTe_2 могут иметь перспективы практического использования данного материала.

Авторы выражают благодарность И.В.Чешко за техническую помощь и доктору физ.-мат. наук А.И.Копелиовичу за ценные замечания при обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Е.Калинин, А.Н.Ремизов, А.В.Ситников. Электрические свойства аморфных нанокмполитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ // *ФТТ*. 2004, т.46, №11, с. 2076-2082.
2. V.I.Bilozertseva, V.A.Bazakutsa, S.D.Gapochenko, Ye.T.Lemeshevskaya, V.V.Mussil. Optical properties and photo induced effects in Ga-As-Se films and two-later systems on their basis // *Proceedings of SPIE*. 2003, v. 5024, p. 80-84.
3. V.I.Bilozertseva, N.L.Dyakonenko, H.M.Khlyap. Structural characterization and electrical properties of Bi-contained thin film grown by resistive evaporation // *The fourteenth International Conference of Crystal growth in connection with the twelfth International Conference of Vapor Growth and Epitaxy*. Grenoble, France, 2004, p.185.
4. В.А.Базакуца, В.Б.Лазарев, В.И.Перекрыстов, А.Ф.Триппель. Электрофизические свойства соединений A^1BiTe_2 ($\text{A}^1\text{-Li,Na,K}$) // *Неорганические материалы*. 1984, т. 20, №2, с. 222-225.
5. В.И.Белозерцева, Г.М.Хляп, Н.Л.Дьяконенко, А.А.Мамалуй, Д.А.Гаман. Тонкие пленки NaBiTe_2 : технология, структура, электрические свойства // *Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Раздел II. Инженерные технологии наноразмерного диапазона*. 2006, с. 126-130.
6. А.К.Джоншер, Р.М.Хилл. Электропроводность неупорядоченных неметаллических плёнок. Физика тонких плёнок // *Современное состояние исследований и технические применения* / Под ред. Г.Хасса. М.: "Мир", 1978, т. 8, с. 180-263.
7. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. Примесная зона и проводимость компенсированных полупроводников // *ЖЭТФ*. 1971, т. 60, в. 2, с. 867-878.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК NaBiTe_2

С.С. Авотін, В.І. Білозерцева, Д.А. Гаман, Н.Л. Дьяконенко, А.А. Мамалуй, Л.Г. Петренко, Г.М. Хляп

Розглянуто результати дослідження структури, фазового складу та електрофізичних властивостей плівок NaBiTe_2 , які було отримано методом резистивного випару з осередку Кнудсена та конденсації на скляні підкладки. Запропоновано механізми, що пояснюють експериментальні часові та температурні залежності електропровідності, що пов'язані зі структурними особливостями плівок. Наведено результати чисельного аналізу отриманих експериментальних температурних залежностей.

FEATURES OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF NaBiTe_2 THIN FILMS

S.S. Avotin, V.I. Bilozertseva, D.A. Gaman, N.L. Dyakonenko, A.A. Mamalui, L.G. Petrenko, H.M. Khlyap

Results of investigation of structure, phase composition and electro-physical properties of NaBiTe_2 thin films obtained by resistive evaporation from a Knudsen cell and condensation on glass substrates are presented. The mechanisms explaining the experimental time and temperature dependences of electrical conductivity bound with structural features of films are offered. Results of numerical analysis of received experimental temperature dependences are given.