

Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський
Процеси взаємодії з киснем тонких плівок сполук IV-VI

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Досліджено залежності термоелектричних параметрів тонких плівок сполук IV-VI від товщини для різних часів витримки на повітрі і відпалів у вакуумі.

Ключові слова: телурид свинцю, наноструктури, тонкі плівки, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 11.08.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньої температурної області [1]. Підвищений інтерес до халькогенідів свинцю був спричинений теоретичним передбаченням та експериментальним підтвердженням можливості значного підвищення термоелектричної добротності у надгратках [2]. У зв'язку з цим, мають певний науковий і практичний інтерес дослідження характеру зміни товщинних залежностей термоелектричних властивостей як тонких плівок, так і наноструктур на їх основі.

Встановлено, що їх властивості визначаються як технологічними факторами процесу вирощування, так і умовами їх наступної експлуатації [3].

У даній роботі досліджено особливості поведінки термоелектричних параметрів у наноструктурованих тонких плівках телуриду свинцю, осаджених на різні підкладки (сколи слюди, NaCl, пополіамідна стрічка) від товщини та часу їх витримки на повітрі.

I. Елементи теорії

У плівках халькогенідів свинцю при їх витримці на повітрі чи відпалі у вакуумі завдяки адсорбційним процесам на поверхні утворюється шар збагачений або збіднений на основні носії заряду. Для оцінки його впливу на електричні властивості плівок доцільно використовувати двошарову модель Петріца [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) товщиною d_s із параметрами: концентрація носіїв струму c_s , їх зард q_s , рухливість μ_s , питома електропровідність σ_s , та коефіцієнт Холла R_s і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами: d_b , n_b , q_b , μ_b , σ_b , R_b які з'єднані

паралельно (рис. 1). Товщина плівки $d = d_s + d_b$.

У цьому випадку згідно [5]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \tag{1}$$

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

Використовуючи співвідношення $\mu = \sigma R_H$,

$n = \frac{1}{e R_H}$ вирази (1) і (2) можна переписати у вигляді:

$$\sigma d = \sigma_s d_s + \sigma_b d_b = e(c_s \mu_s d_s + c_b \mu_b d_b), \tag{3}$$

$$R \sigma^2 d = R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b = q_s c_s \mu_s^2 d_s + q_b c_b \mu_b^2 d_b. \tag{4}$$

Визначивши $c_s d_s$ з рівняння (3) і підставивши в рівняння (4) отримаємо [6]

$$R_L = \frac{q_s \mu_s \rho}{e} + \frac{c_b \mu_b d_b}{d} [q_b \mu_b - q_s \mu_s] \rho^2. \tag{5}$$

За умови, що на поверхні утворюється область р- або n-типу залежність $R_H = f(\rho)$ згідно (5) наступний вигляд.

I. Об'ємний шар р-типу. Тоді $q_b = +e$, $\mu_b = \mu_p$, $c_b = p_b$. Якщо:

(1.1) *поверхнева область р-типу:*

$q_s = +e$, $\mu_s = \mu_p$,

$$R_H = \frac{e \mu_p \rho}{e} + \frac{p_b \mu_p d_b}{d} [e \mu_p - e \mu_p] \rho^2$$

$$R_H = \mu_p \rho. \tag{6}$$

(1.2) *поверхнева область n-типу:*

$q_s = -e$, $\mu_s = \mu_n$,

$$R_H = -\frac{e \mu_n \rho}{e} + \frac{p_b \mu_p d_b}{d} [e \mu_p - (-e \mu_n)] \rho^2,$$

$$R_H = -\mu_n \rho + e \frac{p_b \mu_p d_b}{d} [\mu_p + \mu_n] \rho^2. \tag{7}$$

II. Об'ємний шар n-типу. Тоді $q_b = -e$, $\mu_b = \mu_n$, $c_b = n_b$. Якщо:

(2.1) поверхнева область р-типу:

$q_s = e$, $p_s = p_p$, $\mu_s = \mu_p$. Тоді з (5)

$$R_H = \frac{e\mu_p\rho}{e} + \frac{n_b\mu_n d_b}{d} [-e\mu_n - e\mu_p]\rho^2$$

$$R_H = \mu_p\rho - e \frac{n_b\mu_n d_b}{d} [\mu_n + \mu_p]\rho^2 \quad (8)$$

(2.2) поверхнева область n-типу:

$q_s = -e$, $\mu_s = \mu_n$.

З (5) отримаємо

$$R_H = -\frac{e\mu_n\rho}{e} + \frac{n_b\mu_n d_b}{d} [-e\mu_n + e\mu_p]\rho^2$$

$$R_H = -\mu_n\rho \quad (9)$$

Теоретичні криві розраховані згідно рівнянь (6)-(9) зображений на рис. 2.

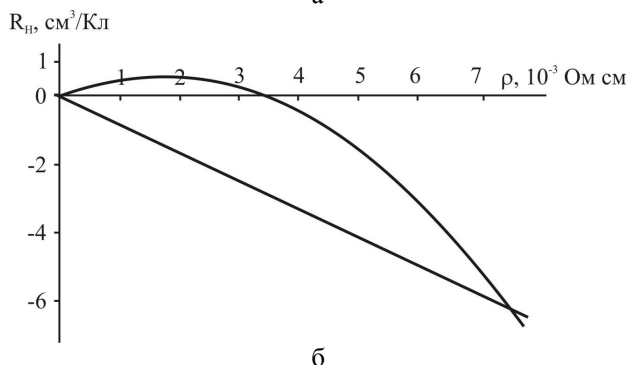
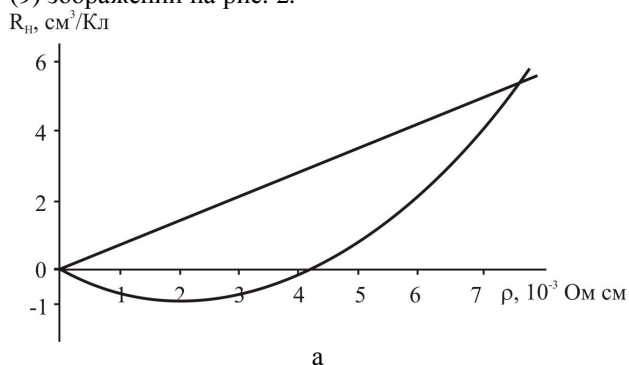


Рис. 1. Теоретичні залежності коефіцієнта Холла від питомого опору, розраховані за двошаровою моделлю Петріца: а – об'ємний шар р-типу, б – n-типу. Параметри які використовувалися при розрахунку $\mu_p = 700 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $\mu_n = 840 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $p_b = 2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_b = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $d_b = 0,5 \text{ мкм}$, $d = 1 \text{ мкм}$.

II. Методика експерименту

Плівки PbTe і PbSe для дослідження отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладки з поліамідної стрічки та сколи NaCl відповідно. Температура випарника під час осадження складала $T_B=700 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура підкладок $T_H=150 \text{ }^\circ\text{C}$. Товщину плівок задавали часом осадження в діапазоні (10-90) хв та контролювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Крім того плівки PbTe отримані на сівжі сколи слюди подавали попередньому відпалу у вакуумі з наступною витримкою на повітрі (рис. 4) [7].

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 $\approx 100 \text{ мкА}$. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл.

Для кожного зразка проводились серія вимірювань через певний час до одного року.

Залежності питомого опору, коефіцієнта Холла і рухливості носіїв струму плівок PbTe різної товщини від часу витримки на повітрі зображено на рис. 2.

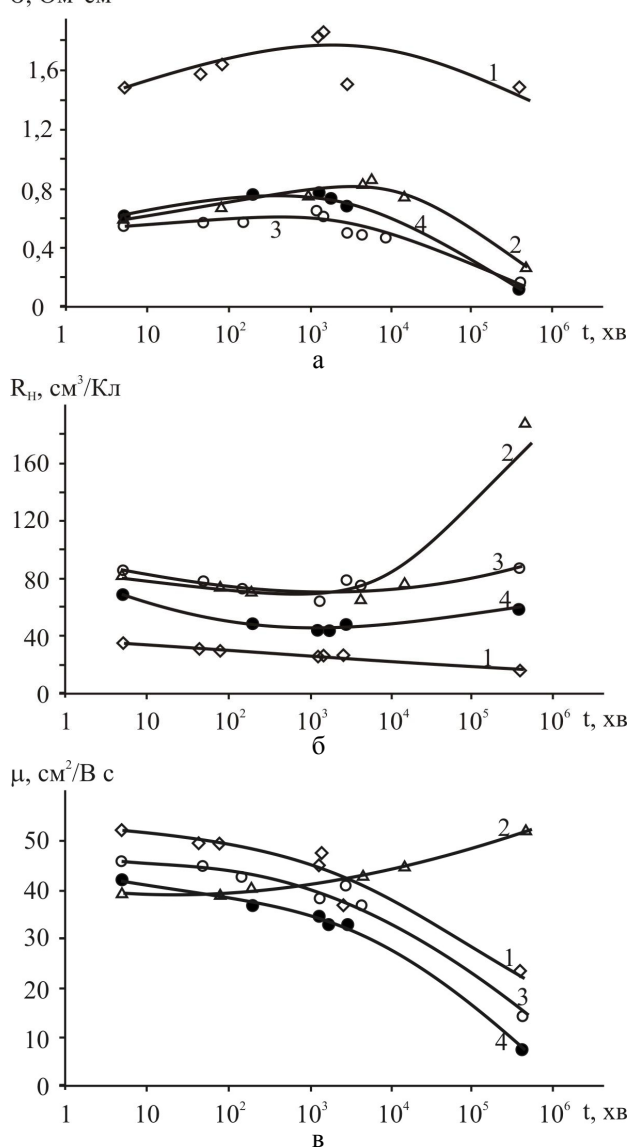


Рис. 2. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості носіїв струму μ (в) від часу витримки на повітрі для плівок PbTe різної товщини d , мкм: 1 – 0,08; 2 – 0,3; 3 – 0,54, 0,76.

Бачимо, що на початкових етапах окислення провідність (рис 2,а) та концентрація (рис 2,б) дещо зростає досягаючи максимуму приблизно через дві доби і в подальшому зменшується. Рухливість носіїв для більшості зразків монотонно зменшується (рис. 2,в).

III. Результати дослідження

При аналізі залежностей коефіцієнта Холла від питомого опору як отриманих в літературі [6,7] так і нами виявили лінійну ділянку на початкових етапах взаємодії з киснем (до двох діб витримки). Результати цих залежностей представлено на рис. 3-5. Прямі розраховані згідно моделі Петріца за формулою (6), що дало можливість оцінити величину поверхневої рухливості носіїв струму для плівок різної товщини (таблиця).

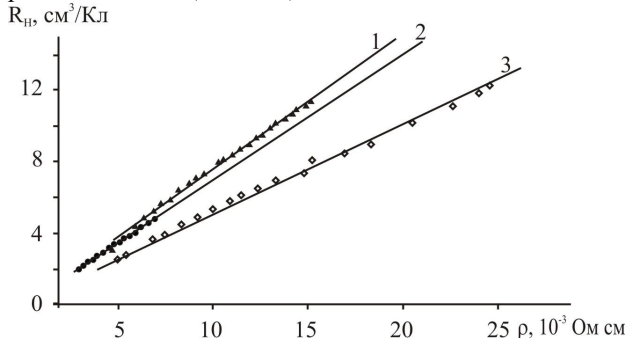


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівки PbSe товщиною d, нм: 115 (1), 150 (2) і 168 (3) отриманих на свіжих сколах кристалів NaCl [6]. Час витримки на повітрі ~2 доби.

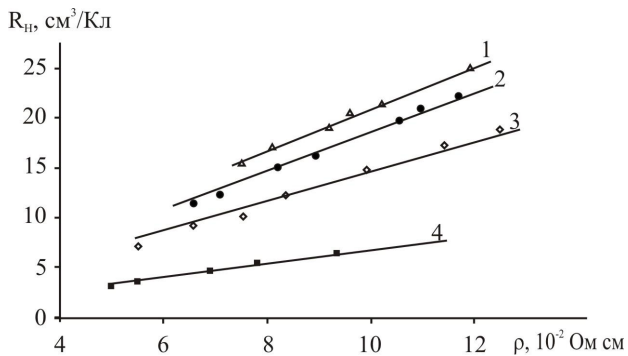


Рис. 4. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівок PbTe товщиною 300 нм отриманих на свіжих сколах слюди [7]: 1 – свіжовирощені, 2,3,4 відпалені у вакуумі при температурі $T_p=410^\circ\text{C}$ при різному часі відпалу.

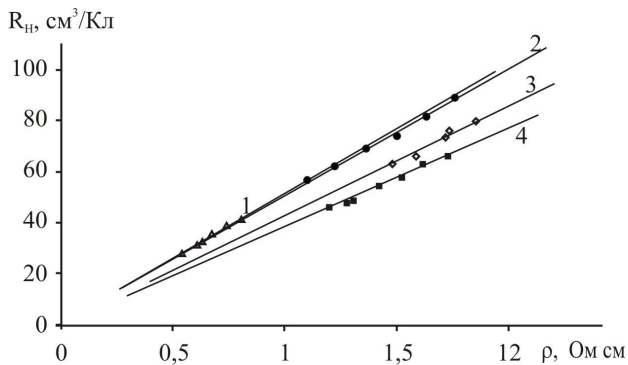


Рис. 5. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівок PbTe отриманих на поліамідних підкладках. Товщина плівок d, мкм: 1 – 0,08, 2 – 0,3, 3 – 0,54, 4 – 0,76. Час витримки на повітрі ~2 доби.

Таблиця 1.

Величина поверхневої рухливості носіїв струму	
Свіжовирощені плівки PbTe на поліамідних підкладках	
d, нм	$\mu_s, \text{cm}^2/(\text{V s})$
80	50,8
300	50,1
540	42,6
760	38,0
Свіжовирощені плівки PbSe на сколах кристалів NaCl [6]	
d, нм	$\mu_s, \text{cm}^2/(\text{V s})$
115	758,7
150	701,6
168	506,0
Свіжовирощені та відпалені у вакуумі при $T_p 410^\circ\text{C}$ плівки PbTe на сколах слюди [7]. (d= 300 нм)	
	$\mu_s, \text{cm}^2/(\text{V s})$
свіжовирощені	208,6
відпалені	68,5

Також варто відзначити добру кореляцію отриманих із розрахунків значень рухливості з експериментальними на початкових етапах витримки (таблиця).

При тривалій витримці плівок на повітрі залежність $R_H(\rho)$ набуває складного нелінійного характеру (рис. 6) і описується загальною формулою моделі Петріца (5). Це також вказує на відмінність механізмів процесів окислення на ранній стадії та під час тривалої витримки на повітрі.

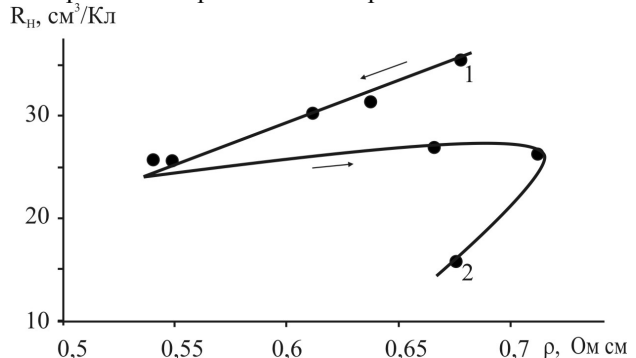
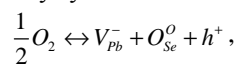


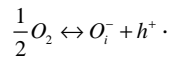
Рис. 6. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору для плівки PbTe товщиною 0,08 мкм отриманої на поліаміді. 1 – свіжо вирощена плівка, 2 – час витримки на повітрі ~1 рік.

Адсорбовані молекули кисню, що проникли на поверхню, разом із кристалічною ґраткою наноплівок утворюють єдину квантовомеханічну систему. При цьому можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із поверхнею наноплівок можуть бути як заміщення киснем сульфур з утворенням вакансій пльомбуму:



так і вкорінення кисню у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів пльомбуму

основної матриці



Якщо на початкових етапах домінують процеси адсорбції кисню на поверхні, та його дифузія в глиб плівки, то в подальшому вони компенсуються дифузією свинцю до поверхні.

Відпал плівок у вакуумі при температурі 410 °C приводить до значного зниження рухливості носіїв заряду (табл. 1)

Висновки

1. У рамках двошарової моделі Петріца зроблено аналіз залежності коефіцієнта Холла від питомого опору для різних комбінацій типів провідності об'ємного і при поверхневого шарів (p-p; p-p; p-n; n-n).

2. Досліджено вплив витримки на повітрі і відпалу у вакуумі плівок PbTe на товщинні

залежності їх кінетичних параметрів.

3. На основі порівняння результатів експериментів і розрахунків зроблено припущення про механізми взаємодії кисню із поверхнею плівки.

Робота частково фінансується в межах проекту НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281) та держбюджетного наукового проекту МОН України(державний реєстраційний номер 0111U001766).

Кланічка Ю.В. – кандидат фізико-математичних наук, викладач;

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

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Яворський Я.С. – аспірант.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ. 250 с (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, pp. 1043-1053 (2007).
- [3] А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин Проявление неоднородностей в нелегированных халькогенидах свинца по гальваномангнитным свойствам // *Физика и техника полупроводников*, 23(11), сс. 2039-2048, (1989).
- [4] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов. Изменения в концентрации и подвижности носителей заряда в пленках PbTe после завершения процесса конденсации // *Физика твердого тела*, 23(8), сс. 2527-2529 (1981)
- [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 // *Phys. Rev.* (110), P. 1254 (1958).
- [6] G. Mclane, J.N. Zemel Surface interaction of H and O₂ on thin PbSe epitaxial films // *Thin Solid Films*, 7, pp. 229-246 (1971).
- [7] Z R. F. Egerton, C. Juhasz The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films // *Thin Solid Films*, 4, pp. 239-253 (1969).

Yu.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.Yo. Mezhylovska, Ya.S. Yavorsky

The Processes of Interaction with Oxygen Thin Films of Compounds IV-VI

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The dependencies of thermoelectric parameters of compounds IV-VI thin films on the thickness for different times of exposure on air and annealing in a vacuum are research.

Keywords: lead telluride, nanostructures, thin films, thermoelectric properties.