

Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, Б.С. Дзундза, І.В. Горічок, Л.Й. Межиловська
**Особливості структури і електричних властивостей тонких
плівки телуриду свинцю легованих вісмутом**

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

Досліджено термоелектричні параметри наноструктур РbТе:Ві n-типу провідності, отриманих осадженням у вакуумі пари на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт при різних технологічних умовах та при їх витримці і відпалі в атмосфері кисню у процесі їх витримки та відпалу на повітрі.

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

Стаття постуила до редакції 11.04.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньої температурної області (500-750) К [1]. Підвищений інтерес до халькогенідів свинцю був спричинений теоретичним передбаченням та експериментальним підтвердженням можливості значного підвищення термоелектричної добротності ($z = S^2\sigma/\chi$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, χ – теплопровідність) у квантово-розмірних структурах за рахунок можливості незалежного впливу технологічними факторами процесу вирощування на параметри [2-3].

Однак залишається до кінця нерозв'язаною проблема стабільності в часі термоелектричних параметрів. Так, зокрема, при контакті з киснем на поверхні конденсату швидко утворюється шар р-типу провідності, і як показали попередні роботи [4], отримати стабільний в часі матеріал n-типу на основі чистого телуриду свинцю не вдається. Розв'язання цього питання на нашу думку можливе шляхом легування основної матриці.

У даній роботі досліджено особливості поведінки термоелектричних параметрів у наноструктурах телуриду свинцю, легованого вісмутом.

I. Методика експерименту

Плівки РbТе:Ві для дослідження отримували з парової фази методом осадження пари у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника під час осадження складала $T_B=970$ К, а

температура підкладок $T_P=(420-470)$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в діапазоні (5-45) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів проводилося у постійних електричному і магнітному полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовували плівки срібла. Струм через зразок складав ≈ 3 мА. Магнітне поле було направлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл.

Для кожного зразка проводилася серія вимірювань через певний час протягом тижня а потім піддавали відпалу на повітрі і вимірювали залежності термоелектричних параметрів від температури.

Структура конденсату досліджувалася методами атомно-силової мікроскопії (АСМ). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11.

II. Результати дослідження

АСМ-зображення та профілограми наноструктур наведено на рис. 1. Видно, що одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку складають ~ 80 нм, а у латеральному ~ 15 нм (рис. 1, А) і є значно меншими ніж для товстих які мають розміри ~ 300 нм і ~ 80 нм відповідно, а також характеризуються бідьш пологими вершинами (рис. 1, Б).

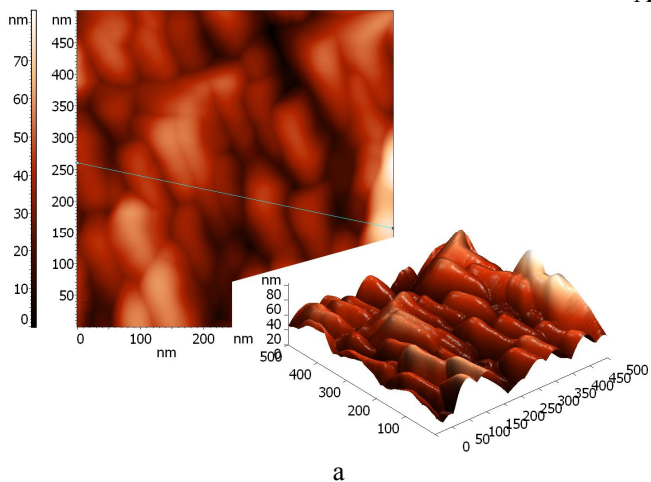
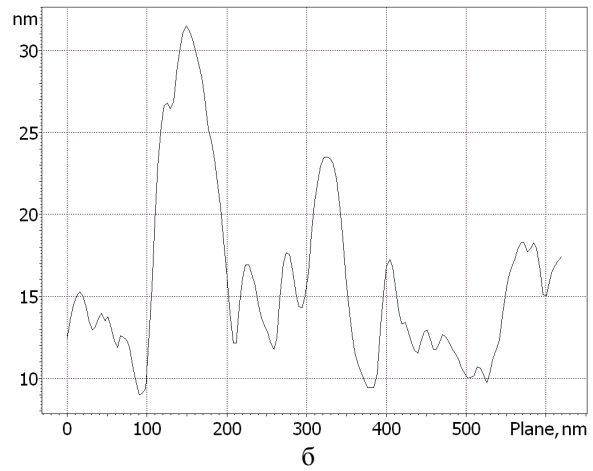
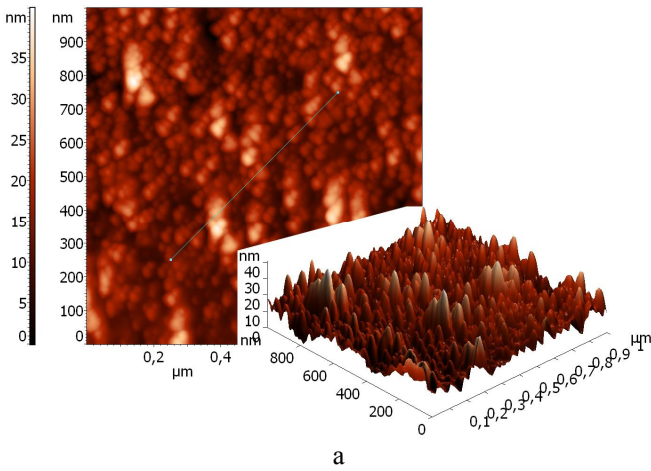
Залежності питомого опору, коефіцієнта Холла і рухливості носіїв струму структур РbТе:Ві різної товщини від часу витримки на повітрі зображено на рис. 2. Видно, що питома електропровідність σ тонких наноструктур (0,08 – 0,67) мкм (рис. 2, а – криві 1-3) на два порядки вища ніж товстих (0,9 – 1,75) мкм (рис. 2, а – криві 4-7). При цьому з часом витримки провідність перших дещо зменшується, а других – проактично не змінюється. Холлівська концентрація носіїв струму навпаки: для тонких структур практично не змінюється, а для товстих дещо зменшується з часом (рис. 2,б). Рухливість носіїв при цьому змінюється незначно: для тонких структур на початкових етапах витримки вона значно вища ніж для товстих і дещо зменшується з часом (рис. 2, в).

Коефіцієнт Зеебека для більшості структур є стабільним у часі і зводиться в межах (50-100) мкВ/К, для структур товщиною 0,32 мкм він

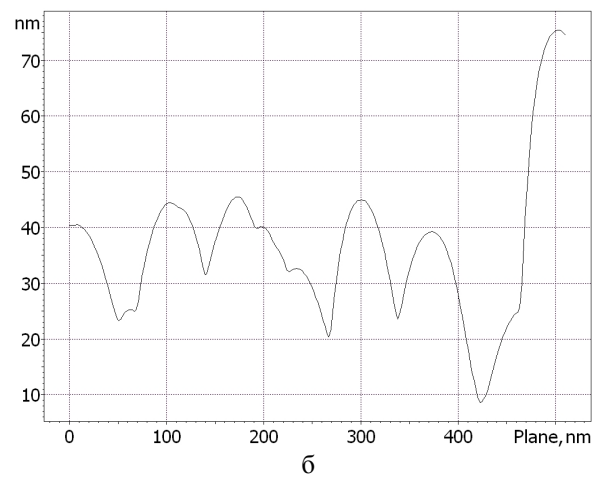
досягає значень ~ 200 мкВ/К (рис 2, г – крива 2).

На рис. 3. приведені температурні залежності термоелектричних параметрів плівок, які отримували витримуючи їх при температурах 50, 80, 110 °С протягом 15 хв. Видно, що відпал не призводить до суттєвих змін термоелектричних параметрів: всі зрази показали високу і стабільну концентрацію носіїв n-типу.

Оцінки впливу кисню на електричні властивості структур зроблено на основі двошарової моделі Петріца [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (товщина d_p , концентрація носіїв струму n_p , рухливість μ_p , питома електропровідність σ_p , та коефіцієнт Холла R_p) і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами: d_n , n_n , μ_n , σ_n , R_n які з'єднані паралельно. Товщина плівки $d = d_p + d_n$.



А



Б

Рис. 1. АСМ-зображення (а) і профілограми (б) наноструктур РbТе:Ві на сколах (0001) слюди-мусковіт. Температура випаровування $T_v=970$ К, температура осадження $T_n=420$ К, час осадження t : хв – 5(А), 30 (Б).

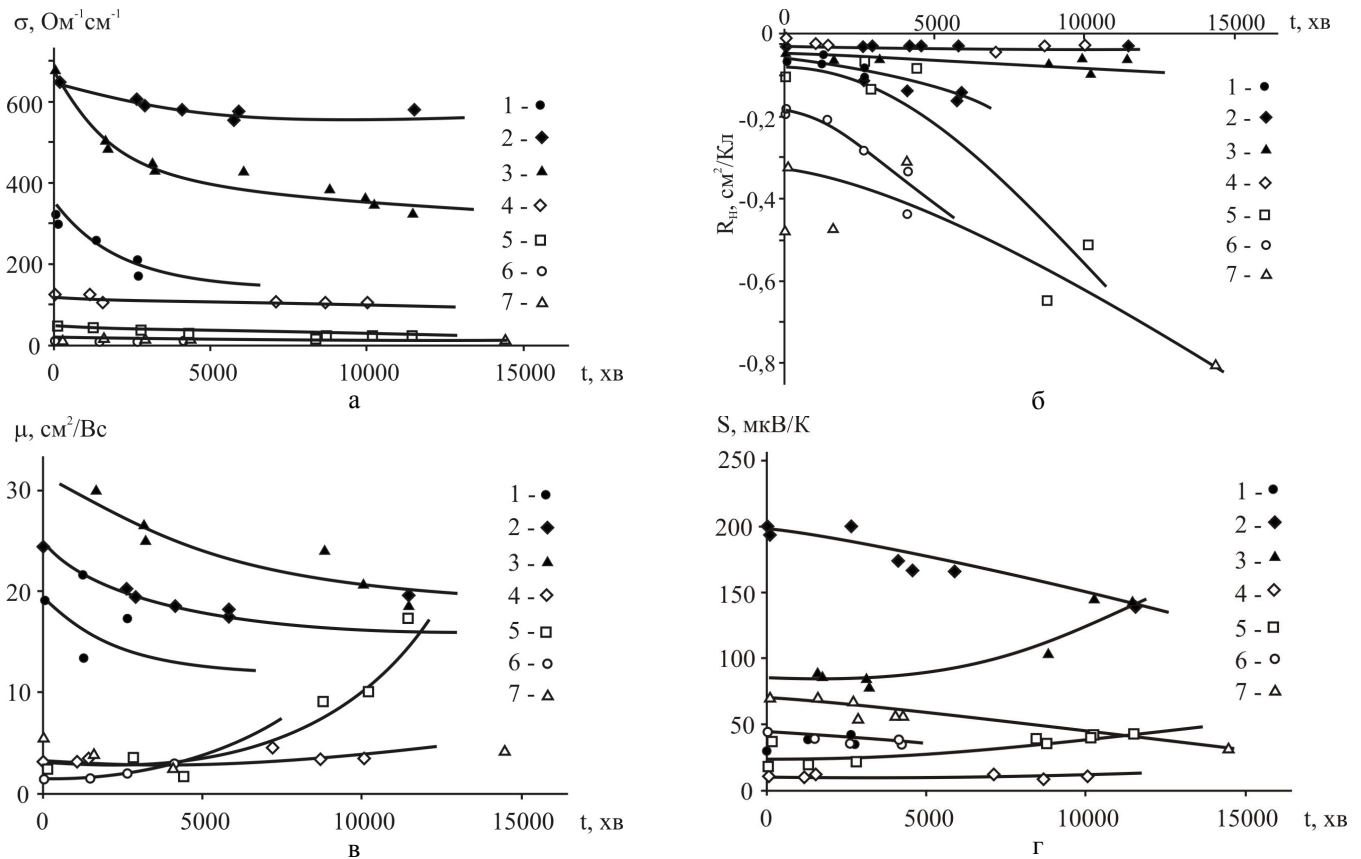


Рис. 2. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості носіїв струму μ (в), коефіцієнт Зеебека S (д) від часу витримки на повітрі для плівок PbTe:Bi різної товщини d , мкм: 1 – 0,08; 2 – 0,32; 3 – 0,64; 4 – 0,9; 5 – 1,08; 6 – 1,75.

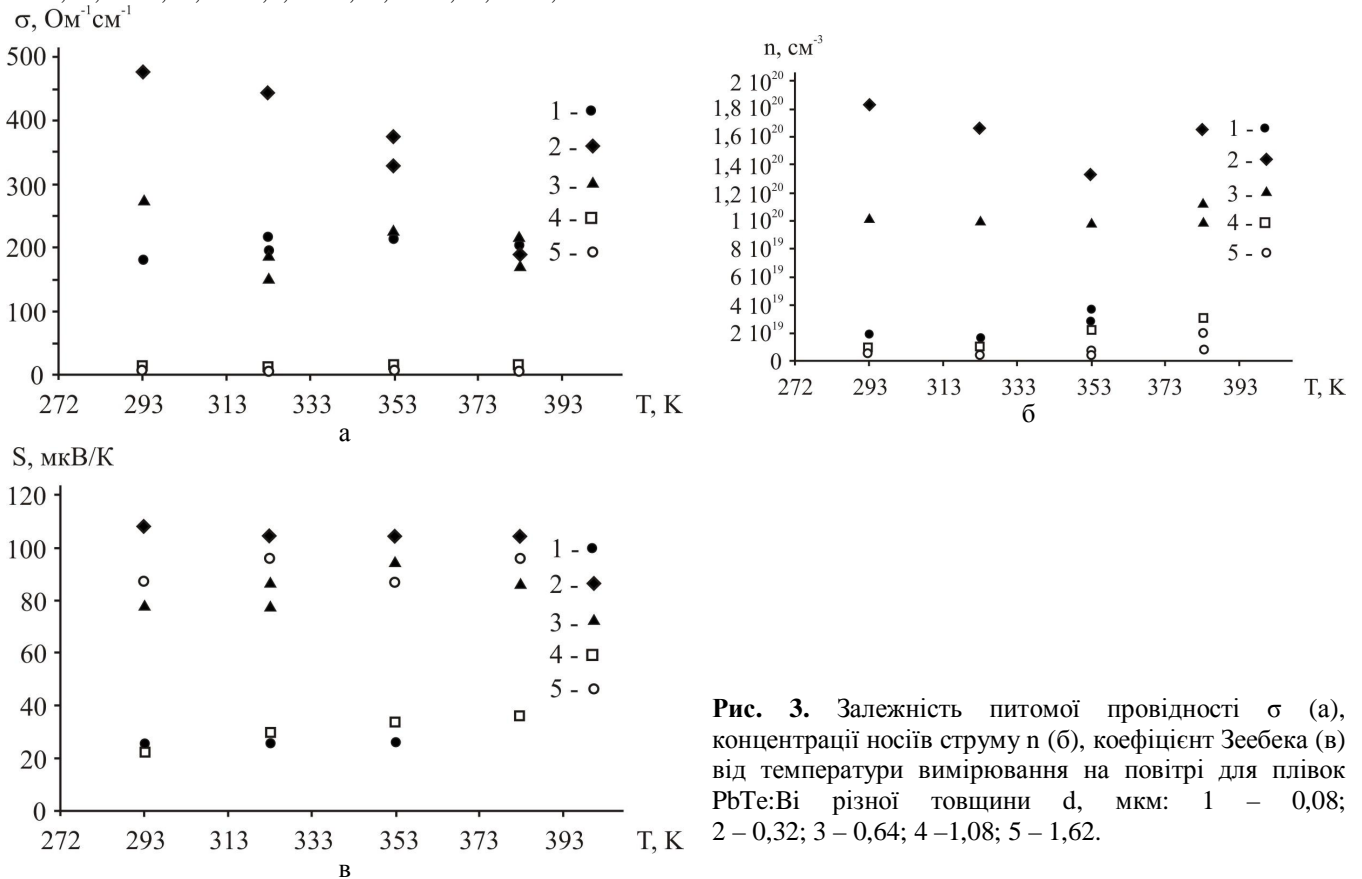


Рис. 3. Залежність питомої провідності σ (а), концентрації носіїв струму n (б), коефіцієнт Зеебека (в) від температури вимірювання на повітрі для плівок PbTe:Bi різної товщини d , мкм: 1 – 0,08; 2 – 0,32; 3 – 0,64; 4 – 1,08; 5 – 1,62.

Якщо об'ємний шар n-типу, а поверхнева область p-типу зв'язок між коефіцієнтом R_H і питомим опором ρ визначатиметься формулою [6]:

$$R_H = \mu_p \rho - e \frac{n_b \mu_n d_b}{d} [\mu_n + \mu_p] \rho^2 \quad (1)$$

Типові залежності $R_H=f(\rho)$ для структур різної товщини наведено на рис. 4.

Значення товщин приповерхневих шарів і величин поверхневих рухливостей носіїв струму для структур різної товщини наведено у таблиці.

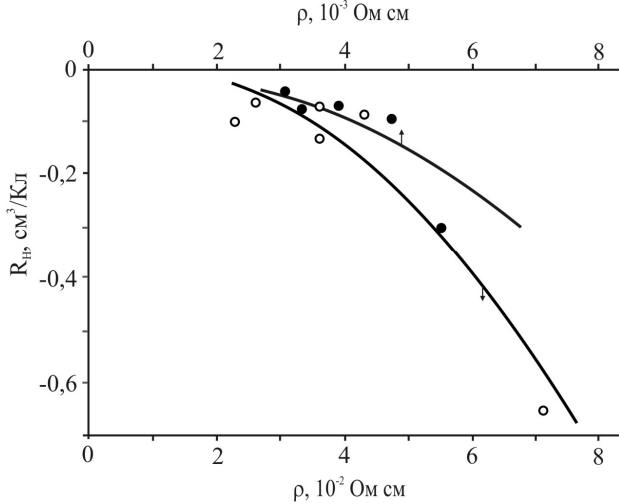


Рис. 4. Залежність коефіцієнта Холла від питомого опору ρ для тонкої ($d=0,08$ мкм) (●) і товстої ($d=1,08$ мкм) (○) плівок PbTe:Bi. Точки експеримент, суцільна лінія розрахунок за формулою (1).

Таблиця 1

Товщина приповерхневого шару (d_p) і величина поверхневої рухливості носіїв струму наноструктур PbTe:Bi (μ_p).

| Тонкі структури | |
|-----------------------------------|-------------------|
| d_p , мкм | 0,03 |
| d , мкм | 0,08 |
| μ_p , cm^2/Vs | 15 |
| μ_n , cm^2/Vs | 31 |
| n_n , cm^{-3} | $1 \cdot 10^{20}$ |
| Товсті структури | |
| d_p , мкм | 0,2 |
| d , мкм | 1,08 |
| μ_p , cm^2/Vs | 2 |
| μ_n , cm^2/Vs | 5,4 |
| n_n , cm^{-3} | $1 \cdot 10^{20}$ |

Видно що кисень проникає на досить незначну глибину, а поверхнева рухливість носіїв є дещо меншою ніж об'ємна. У товстих структурах за один і тойже проміжок часу кисень проникає на дещо більшу глибину ніж у тонких, що може бути зумовлено наявністю більшої кількості дефектів росту (рис. 1).

III. Обговорення результатів експерименту

На основі отриманих результатів слід відзначити наступні особливості. Легування вісмутом зумовлює активну донорну дію у телуриді свинцю, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів, аж до $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 3, в). Зауважимо, що у чистих плівках PbTe вона, як правило, лежить у межах (10^{17} - 10^{18}) cm^{-3} [7]. Витримка і відпал у кисні легованих n-PbTe:Bi структур суттєво не впливає на зміну концентрації носіїв і не веде до зміни типу провідності з n- на p-тип (рис. 2, в; 3, б), як це має місце для нелегованого тонкоплівкового матеріалу [7]. Крім того холлівська рухливість носіїв заряду тонких наноструктур у декілька разів (10-15) вища ніж у товстих (рис. 2, в), а кисень призводить до змін у електричних параметрах тільки у незначному (0,01-0,2) мкм при поверхневому шарі (табл.).

Відзначені факти можна пояснити наступними фізико-хімічними процесами. Трьохвалентна домішка вісму (конфігурація валентних електронів $6s^2 6p^3$), заміщуючи йони Pb^{2+} у кристалічній ґратці телуриду свинцю Bi_pb^+ віддає вільний від хімічного зв'язку електрон у зону провідності, що є причиною її донорної дії та великої концентрації носіїв, яку важко компенсувати акцепторним впливом кисню.

Щодо впливу кисню на весь комплекс термоелектричних властивостей наноструктур n-PbTe:Bi<O>, то слід розглядати декілька можливих механізмів: адсорбційний на поверхні та дифузійний у глибину структури [8]. Що стосується першого із них, то адсорбований на поверхні кисень, локалізуючи на собі електрони провідності зумовлює зміни в електричних параметрах конденсату. Відносно дифузійних процесів, то слід враховувати як дифузію кисню у об'єм конденсату, так і вакансій телуру V_Te^{2+} до поверхні внаслідок формування негативно зарядженого поверхневого шару адсорбованим киснем.

Кисень фактично може не входити в кристалічну ґратку, але заліковує йонізовані вакансії телуру на поверхні створюючи, таким чином, градієнт концентрації вакансій. Це відповідає самодифузії телуру в телуриді свинцю, припускаючи, що остання дійсно відбувається через механізми вакансій, і швидкість цього процесу може бути оцінена через коефіцієнт дифузії (D). Зміна провідності на одиницю поверхні дорівнює [7]:

$$\Delta S = (2/\sqrt{p}) q m_n n_b (Dt)^{1/2}, \quad (2)$$

де n_b - концентрація носіїв у свіжовирощеному зразку (за умови повної йонізації вакансій). Взв'язавши $n_b = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ($\mu_n = 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ і $D = 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ при температурі 300 К) $\Delta S \sim 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$ після 10 секунд і $9 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$ після 1 місяця. Звідси зміни провідності в плівках n-типу порядку $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}$ мали місце менше ніж через 1 хв. Цей процес важко спостерігати на експерименті.

З іншого боку, якщо кисень проникає в напівпровідник, це може мати місце через вакансії

або міжвузлові механізми. В останньому випадку, дифузійний коефіцієнт повинен бути дуже високий. Автори [9] повідомляють, що мідь дифундує по міжвузлях у свинцевому сульфіді з дуже низькою енергією активації (0.31 eV) і коефіцієнтом дифузії D складає $\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при кімнатній температурі. Швидкість подібного процесу в телуриді свинцю залежала б від міжвузлової розчинності кисню. Такий механізм можливий і для телуриду свинцю. Так як атом кисню має менший радіус, ніж йон Cu^+ (0.6 Å в порівнянні з 0.96 Å) і PbTe має трохи більшу міжатомну відстань ніж PbS, можна очікувати міжвузлову дифузію атомарного кисню.

Ще один механізм полягає в тому, що дифузія кисню може мати місце через дефекти в плівці, типу дислокацій або меж зерен, приводячи до пришвидшення дифузійних процесів у порівнянні з об'ємними монокристаллами. На підтримку цього, Земель [10] показав, що коефіцієнт дифузії металу в епітаксціальних плівках PbSe на підкладках кам'яної солі на 10^4 вище ніж в об'ємному матеріалі, щільність дислокацій у подібних структурах PbS, може бути дуже високою, порядку $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [11]. Але якщо кисень дійсно проникає в глиб плівки PbTe по дислокаціях та межах зерен, то це не повинно створити бар'єри просторового заряду на шляху носіїв, інакше в холлівській рухливості буде істотне зменшення, яке не було виявлено (рис. 2, в).

Аналізуючи отримані експериментальні результати і приведені дані про можливі механізми впливу кисню, беручи до уваги незначну товщину приповерхневого шару отриману з розрахунків, можна припустити що для тонкого конденсату кисень фактично не входить у кристалічну ґратку, але заліковує йонізовані вакансії телуру на поверхні. Для товстих наноструктур вплив цього механізму не призводить до суттєвих змін в термоелектричних параметрах.

Вцілому вплив приповерхневого шару на термоелектричні властивості наноструктур n-PbTe:Bi є незначним, що забезпечило високу стабільність матеріалу при його витримці на повітрі.

Високі значення коефіцієнта Зеебека у поєднанні з високою електропровідністю і стабільністю в часі

роблять даний тонкоплівковий матеріал n-PbTe:Bi перспективним для використання в пристроях термоелектричного перетворення енергії.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості наноструктур PbTe легованих вісмутом під час витримки і відпалу їх на повітрі.

2. У рамках двошарової моделі Петріца зроблено аналіз залежності коефіцієнта Холла від питомого опору і визначено товщину приповерхневого шару та поверхневу рухливість носіїв струму.

3. Визначено домінуючі механізми взаємодії кисню з наноструктурами n-PbTe:Bi, які пов'язані із заліковуванням киснем вакансій телуру на поверхні.

4. Отримано стабільний в часі матеріал з високими значеннями коефіцієнта Зеебека і високою електропровідністю який є перспективним для використання в термоелектричних пристроях.

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

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

Яворський Я.С. – аспірант;

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

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

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

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, 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.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський Процеси взаємодії з киснем тонких плівок сполук IV-V // *Фізика і хімія твердого тіла*, 12(2) сс. 346-349 (2011).
- [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 // *Phis. 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] Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Лисюк Зміна кінетичних параметрів плівок р-PbTe при тривалій витримці на повітрі // *Фізика і хімія твердого тіла*, 12(1) сс. 85-94 (2011).

- [8] 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).
- [9] J. Bloem and F. A. Kroger // *Philips Res. Rept.*, **12** (1957) 281.
- [10] J. N. Zemel in J. C. Anderson (ed.), *The Use of Thin Films in Physical Investigations*, Academic Press, London, 1966, p. 319.
- [11] J. W. Matthews and K. Isebeck // *Phil. Mag.*, 8 (1963) 469.

D.M. Freik, Ya.S. Yavorskiy, B.S. Dzundza, I.V. Gorichok, L.Yo. Mezhylovska

Features of the Structure and Electrical Properties of Thin Films of Lead Telluride Doped Bismuth

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Investigated thermoelectric parameters of nanostructures PbTe:Bi n-type conductivity, obtained by precipitation in a vacuum pair of fresh chips (0001)-muscovite mica under different technological conditions and for their endurance and annealing in an oxygen atmosphere in the process of aging and annealing in air.

Key words: lead telluride, doping, thin film thermoelectric properties.