

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк¹, В.В. Мокляк², Б.С. Дзундза¹, Я.С. Яворський¹,
О.Б. Костюк¹, О.М. Матківський¹

Явища переносу у парофазних конденсатах PbTe-Sb₂Te₃ на ситалі

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

²Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України
бульвар Академіка Вернадського, 36, м. Київ, 03680, Україна.

Проведено дослідження залежності структурних характеристик та термоелектричних властивостей тонких плівок твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ складів 1,3,5 мол. % Sb₂Te₃, осаджених у відкритому вакуумі на ситалових підкладках від їх товщини d=(0,2-2) мкм. Визначено ефективну довжину вільного пробігу λ носіїв заряду і встановлено домінуючий механізм їх розсіювання. У рамках двошарової моделі Петріца зроблена оцінка величини термоелектричних параметрів приповерхневих шарів. Встановлено що конденсат характеризується стабільним n-типом провідності і має місце дифузне розсіювання носіїв на поверхні, що зумовлює значне зменшення по відношенню до об'єму плівок величини рухливості (μ_s), питомої електропровідності (σ_s), та зростання коефіцієнта Зеєбека (S_s). Отримані результати пояснено акцепторним впливом атмосферного кисню та дроселюванням носіїв заряду на потенціальних бар'єрах міжзеренних меж.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид свинцю, тверді розчини, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 11.08.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Плюмбум халькогеніди широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Зокрема PbTe – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К [1,2]. Тверді розчини на основі PbTe і телуридів елементів V групи Періодичної таблиці, зокрема Sb, дозволяють отримати матеріал із покращеними параметрами, необхідними для створення термоелектричних модулів [3].

Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі практичного застосування. Властивості тонких полікристалічних плівок у значній мірі залежать від електронних процесів, що відбуваються на поверхні і міжкристалічних межах. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на міжфазних і міжзеренних межах, дислокаціях невідповідності та інших дефектах росту [4-6]. Локалізація носіїв струму на поверхневих станах і їх захоплення обірваними зв'язками на межах кристалітів призводять до утворення біля них областей просторового заряду, концентрація і рухливість носіїв струму в яких можуть значно відрізнятись від відповідних параметрів в об'ємі.

У даній роботі досліджено особливості

механізмів розсіювання носіїв струму та термоелектричні властивості тонких плівок твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃, осаджених на ситалові підкладки.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням у вакуумі на ситалові підкладки пари із наперед синтезованого твердого розчину складу PbTe-Sb₂Te₃. Температура випарника під час осадження складала T_B=970 К, а температура підкладок T_П=470 К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (15-75) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводився на розробленій автоматизованій установці при кімнатних температурах у постійних магнітних полях, на повітрі. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Отримані зразки досліджувалися методами

атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope За Dimension 3000 (DigitalInstruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, їх висоту та шорсткість поверхні.

II. Результати та їх обговорення

3.1. Структура плівок.

Деякі із результатів АСМ-досліджень поверхні конденсатів PbTe–Sb₂Te₃ наведено на рис. 1,2. Технологічні фактори осадження у значній мірі визначають процеси зародження, росту і формування окремих нанокристалітів, які у свою чергу є відповідальними за морфологію поверхні конденсатів у цілому.

Так, зокрема, за оптимальних значень температур випаровування T_B=970 К та підкладки T_П = 470 К для досліджуваних структур на перших етапах осадження мають місце процеси, які включають нуклеацію (зародження) нової фази у вигляді окремих стовпчастих пірамідальних наноутворень незначних розмірів висотою (10-30) нм і діаметром (25-60) нм (рис.1). Із збільшенням часу осадження процес нуклеації є головним джерелом росту і ступеня покриття субструктур. У наступному режимі агрегування нуклеація нових острівців припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули беруть участь у рості вже сформованих структур. У режимі коалесценції на пізніх стадіях зростання, які реалізуються при значних часах осадження τ = 75 с має місце злиття окремих наноструктур, що зумовлює зменшення їх щільності і формування окремих структурних «гігантів» і значне збільшення шорсткості поверхні (рис.1,б).

Зауважимо, що при парофазному осадженні можуть реалізуватися механізми зародження за Франком-Ван-дер-Мерве (утворення суцільного шару конденсату), Странскі- Крастанова (передбачає утворення на початкових етапах осадження так званого змочуючого шару із подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій) та Фольмера-Вебера (утворення зразу трьохвимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату) [7,8]. У нашому випадку, за всіх умов осадження конденсатів PbTe – Sb₂Te₃ на ситалі ми спостерігаємо утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми (рис.1), що вказує на домінування механізму Фольмера-Вебера.

3.2. Механізми розсіювання носіїв заряду.

За умови переважання розсіювання носіїв заряду на поверхні (μ_п) і межах зерен (μ_з), та сталих концентрації носіїв і ефективної маси рухливості

плівок визначається правилом Маттісена [4]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_p} + \frac{1}{\mu_z}, \quad (1)$$

де μ – експериментально визначена рухливість.

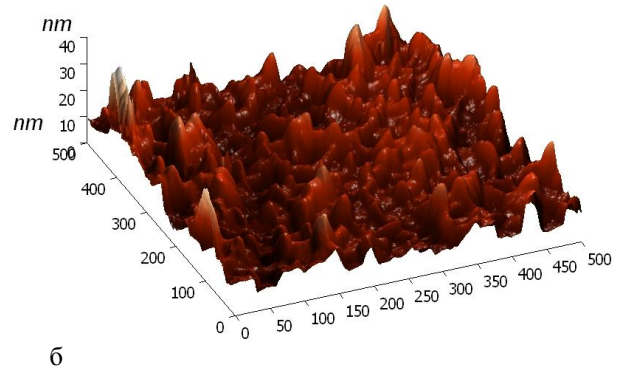
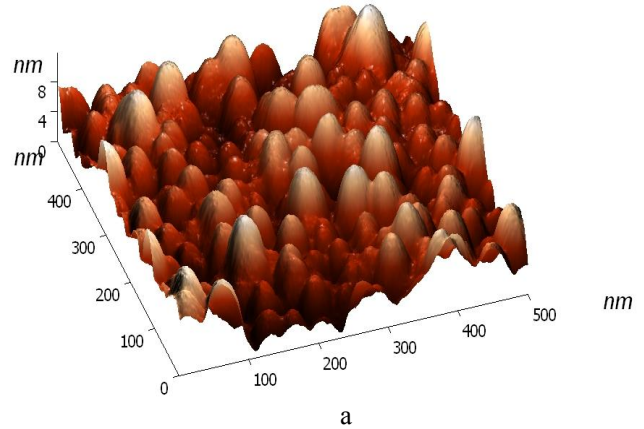


Рис. 1. 3D АСМ-зображення поверхні плівок: PbTe–(5 мол.%)Sb₂Te₃ товщиною, нм: 108 (а), 1080 (б).

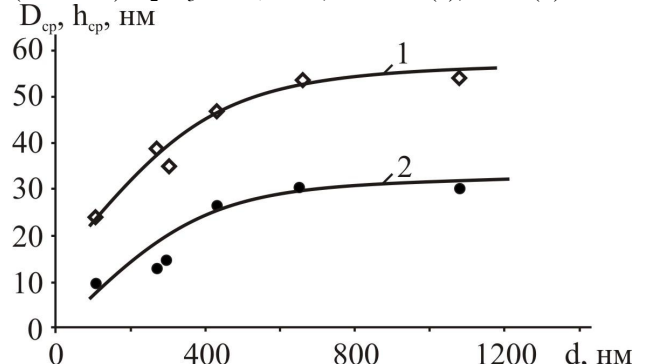


Рис. 2. Залежність середніх латеральних D_{ср} - (1) та нормальних h_{ср} - (2) розмірів кристалітів парофазних плівок PbTe—(5 мол.%)Sb₂Te₃ від товщини плівки.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_з визначається як

$$\tau_z = D\nu^{-1}, \quad (2)$$

де ν – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [4]:

$$\mu_z = \frac{2qD}{h} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

де D – середній розмір зерна, q – заряд носіїв, n – концентрація носіїв, h – стала Планка.

Згідно [6] рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні чисельно рівна:

$$\mu_p = \mu_v (1 + \lambda / d)^{-1}. \quad (4)$$

Тут λ – середня довжина вільного пробігу носіїв, μ_v – рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлера [9] питома електропровідність σ конденсату при розсіюванні носіїв заряду на межах зерен пов'язана із ефективною довжиною вільного пробігу носіїв заряду у нескінченно товстій плівці співвідношенням

$$s = s_0 \left[1 - \frac{3}{8} I \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (5)$$

Тут σ_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) у координатах $\sigma \sim d^{-1}$ виражає пряму лінію $\sigma = A \pm B$ ($A = \sigma_0$;

$B = -\frac{3}{8} s_0 I (1-P)$), яка пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow$

0 у точці, що визначає σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить λ . Тоді для дифузного розсіювання носіїв, що характерно для нашого випадку $P=0$, можна визначити λ і σ_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ) (рис. 3), та використавши формулу (4), маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно, за середніми розмірами кристалітів (D) (рис. 2) та експериментальним значенням концентрації (n) із виразу (3) визначимо величину рухливості, яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_z) (рис. 4; крива 2).

Для кімнатних температур, згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 3), визначена середня довжина вільного пробігу носіїв струму складає $\lambda = 0,28$ мкм.

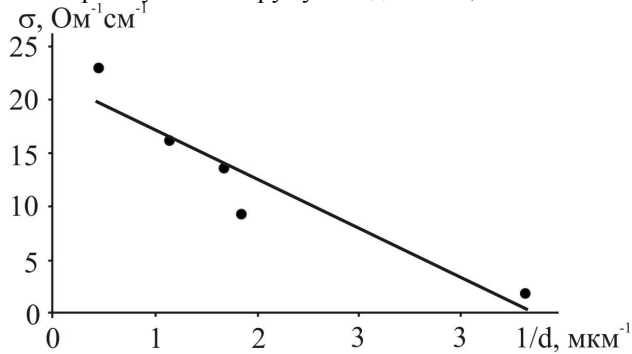


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) для плівок PbTe–(5 мол.%)Sb₂Te₃ ($\sigma_0 = 21,8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda = 0,28$ мкм).

Звернемо увагу на характер залежності питомої електропровідності при зменшенні товщини конденсату, яка спадає (рис. 3). Такий характер провідності зумовлений впливом дифузного розсіювання носіїв на поверхні, яке має значний вплив в області малих товщин. Це також підтверджують експериментальні та розрахункові залежності рухливості носіїв від товщини (рис. 4).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 4) можна стверджувати, що основний внесок у результуючу рухливість (μ) вносить дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) (рис. 4, – криві 1,3). Це слідує із того, що розрахункова крива (μ_n) добре співпадає із експериментом (рис. 4).

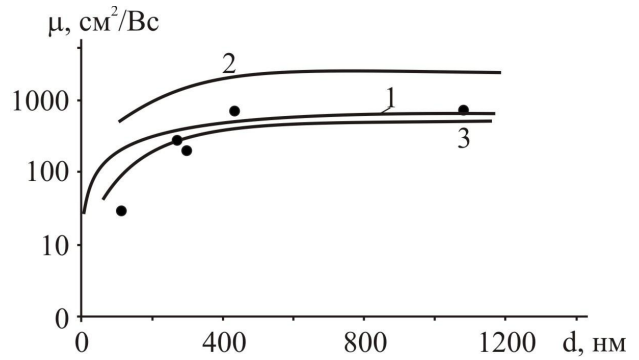


Рис. 4. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок PbTe–(5 мол.%)Sb₂Te₃. Криві 1 – рухливість носіїв при врахуванні розсіювання на поверхні (μ_n); 2 – рухливість носіїв, що враховує розсіювання на межах зерен (μ_z); 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1), • – експеримент.

3.3. Приповерхневі шари і електричні властивості тонких плівок.

Введення Sb₂Te₃ зумовлює активну донорну дію у телуриді свинцю, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Із рис.5 (крива 1) видно, що зі збільшенням товщини плівки d , незалежно від складу, провідність суттєво зростає з виходом на насичення при $d \approx 1$ мкм. Таки зростання провідності незважаючи на деяке зниження коефіцієнта Зеебека до значень порядку 350 мкВ/К забезпечує зростання термоелектричної потужності до 3,5 мкВ/К²см.

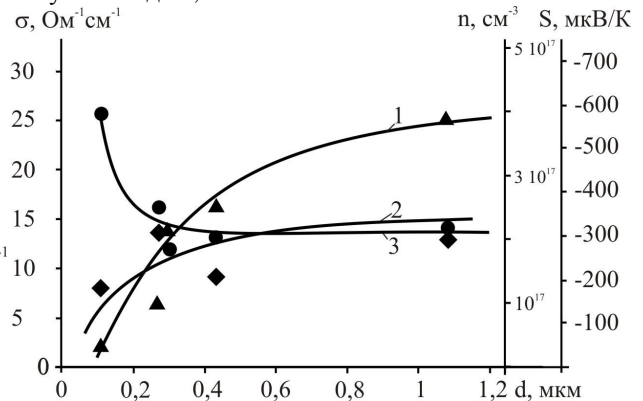


Рис. 5. Залежності питомої електропровідності (σ - 1), концентрації носіїв струму (n - 2) та коефіцієнта Зеебека (S - 3) від товщини плівок PbTe–(5 мол.%)Sb₂Te₃. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Схожу поведінку має холлівська концентрація носіїв струму (рис.5 - крива 2): зі зростанням товщини плівок концентрація носіїв збільшується в декілька разів. Зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією кисню, який зв'язує частину електронів провідності. Однак, незважаючи на вплив кисню всі зразки залишаються n-типу провідності.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у

плівках аналіз електричних властивостей доцільно використати двошарову модель Петріца [10]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (s) (область поверхневого заряду) завтовшки d_s , концентрація носіїв струму в якому n_s , а їх рухливість μ_s , і об'ємного (b), що характеризується аналогічними величинами: d_b , n_b , μ_b які з'єднані паралельно. Товщина плівки $d = d_s + d_b$.

У цьому випадку згідно [10]:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \\ R &= \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \\ \mu &= \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \end{aligned} \quad (6)$$

За умови відомих експериментальних значень σ , R , μ та об'ємних σ_b , R_b , μ_b і d , із даних співвідношень (6) можна оцінити параметри приповерхневого шару σ_s , R_s , μ_s відповідно.

Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в таблиці 3. Розраховані криві задовільно описують експериментальне отримані результати (рис. 5) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів d_s , σ_s , R_s , n_s , μ_s (табл.3). Видно, що концентрація електронів приповерхневого шару n_s приблизно на порядок менша за об'ємну для всіх зразків незалежно від складу. Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів. Коефіцієнт Зеебека значно зростає до значень ~ 600 мкВ/К зі зменшенням товщини плівки (рис. 5 – крива 3), що може бути пов'язане із пониженням концентрації основних носіїв заряду спричиненої впливом кисню. Для товстих плівок ($d > 1000$ нм) він практично не залежить від товщини.

Таблиця 3

Значення електричних параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок PbTe-(3 мол.%)Sb₂Te₃ на ситалі, розраховані згідно двошарової моделі Петріца

Параметри	
d_s , мкм	0,13
σ_s , Ом ⁻¹ см ⁻¹	1,1
σ_b , Ом ⁻¹ см ⁻¹	28
R_s , см ³ Кл ⁻¹	-60
R_b , см ³ Кл ⁻¹	-25
n_s , см ⁻³	$1,04 \cdot 10^{17}$
n_b , см ⁻³	$2,5 \cdot 10^{17}$
μ_s , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	60
μ_b , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	700
S_s , мкВ/К	-800
S_b , мкВ/К	-300

Отже, причиною того, що електропровідність приповерхневих шарів є набагато меншою ніж в об'ємі є вплив двох факторів: зменшенню концентрації основних носіїв під впливом кисню та дифузному розсіюванню їх поверхнею плівки. Значні величини приповерхневого коефіцієнта S_s (табл.3) зумовлена процесами дроселювання носіїв струму на потенціальних бар'єрах міжзеренних меж.

У цілому, навіть при не високих значеннях провідності, завдяки дуже високим значенням коефіцієнта Зеебека плівок на основі твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ дозволяють отримати ефективний матеріал n-типу провідності який є перспективним для побудови плівкових мікромодулів для термоелектричного перетворення енергії.

Висновки

1. Досліджено залежності термоелектричних параметрів для плівок твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃ отриманих на ситалових підкладках від їх товщини.

2. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму та показано, що домінуючими механізмами є дифузне розсіювання носіїв на поверхні.

3. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневих шарів, величини яких визначаються акцепторним впливом адсорбованого атмосферного кисню.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, та НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281).

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

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних, доцент;

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

Яворський Я.С. – аспірант;

Костюк О.Б. – студентка фізико-технічного факультету;

Матківський О.М. – аспірант.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк, Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Івано-Франківськ: Плай: 2000).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская, Физика и технология тонких пленок (Львов: Вища школа:1988).
- [3] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський, Л.Й. Межиловська, Фізика і хімія твердого тіла 14, №1, 82 (2013).

- [4] J.N. Zemel., J. Luminescence 7, 524 (1973).
- [5] Поверхностные свойства твердых тел (Под. ред. М. Грина) (Москва: Мир: 1972).
- [6] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, Phys. Stat. Sol. (a). 87, 341 (1985).
- [7] Наноструктурированные халькогениды свинца: монография (С.П. Зимин, Е.С. Горлачев) (Ярославль: ЯрГУ: 2011).
- [8] С.В. Волков, С.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк, Нанохімія, наносистеми, наноматеріали (Київ: Наукова думка: 2008).

D.M. Freik¹, V.V. Moklyak², B.S. Dzundza¹, Ya.S. Yavorsky¹, O.B. Kostyuk¹,
O.M. Matkivsky¹

Transport Phenomena in the Vapor-Phase Condensates PbTe-Sb₂Te₃ on Sital

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,
²Institut Metal Physics H.V.Kurdyumova NAS Ukraine, Academician Vernadsky Avenue 36, Kyiv, 03680, Ukraine

Dependence of the structural characteristics and electrical properties of thin films of solid solutions PbTe-Sb₂Te₃ warehouses 1,3,5 ml. % Sb₂Te₃, deposited in an open vacuum on the sital substrates on their thickness $d = (0,2-2)$ microns were studied. Effective mean free path λ of charge carriers and installed the dominant mechanism of scattering were definitely. Within the two-layer Petritz model made assessment of the extent of thermoelectric parameters of surface layers. Found that the condensate has a stable n-type conductivity and there is diffuse scattering on the surface, which leads to a significant decrease in relation to the volume of a film magnitude of mobility (μ_s), conductivity (σ_s), and increasing the Seebeck coefficient (S_s). The results are explained by the influence of atmospheric oxygen acceptor and throttling carriers for potential barrier intergrain limits

Keywords: film of solid solution PbTe-Sb₂Te₃, thermoelectric properties, scattering mechanisms.