

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, І.А. Арсенюк

Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого бісмутом SnTe

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

²Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, Хмельницька область, Україна, 32300

Досліджено термоелектричні властивості плівок на основі чистого і легованого бісмутом телуриду олова, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на ситалові та слюдяні підкладки. На основі двошарової моделі Петріца визначено електричні параметри приповерхневих шарів. Отримані результати інтерпретуються процесами адсорбції кисню на поверхні та його дифузії в глибокий конденсат.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид олова, поверхня, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Станом телурид широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Також він є перспективним як термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) [1,2]. Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі практичного застосування. Ще до тепер залишається до кінця нерозв'язаною задача про стабільність у часі електричних параметрів. Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу провідності [3].

У даній роботі досліджено товщинні залежності термоелектричних параметрів плівок на основі чистого і легованого бісмутом SnTe отриманих із парової фази на ситалових та слюдяних підкладках.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу SnTe у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала $T_v=870$ К, а температура підкладок $T_p=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (5-480) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як

процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. 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.

Результати досліджень і залежності питомої електропровідності σ і холлівської концентрації носіїв струму n_H та коефіцієнта Зеєбека S від товщини представлені на рис. 1-3.

II. Елементи теорії

У плівках при їх витримці на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей доцільно використати двошарову модель Петріца [4]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки d_s , концентрація носіїв струму в якому p_s , а їх рухливість μ_s , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами: d_b , p_b , μ_b які з'єднані паралельно. Товщина плівки $d = d_s + d_b$.

У цьому випадку згідно [4]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (1)$$

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

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

$$S = \frac{S_s \sigma_s d_s + S_b \sigma_b d_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b} \quad (4)$$

За умови відомих експериментальних значень σ , R , μ та об'ємних σ_b , R_b , μ_b , S_b і d , із даних співвідношень можна наближено визначити параметри приповерхневого шару σ_s , R_s , μ_s , S_s відповідно.

III. Результати дослідження та їх аналіз

Введення Ві зумовлює донорну дію у станум телурид, яка виявляється у спаданні концентрації дірок в об'ємі плівок.

Із рис. 1. видно, що зі збільшенням товщини конденсатів d , незалежно від складу, провідність σ , $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

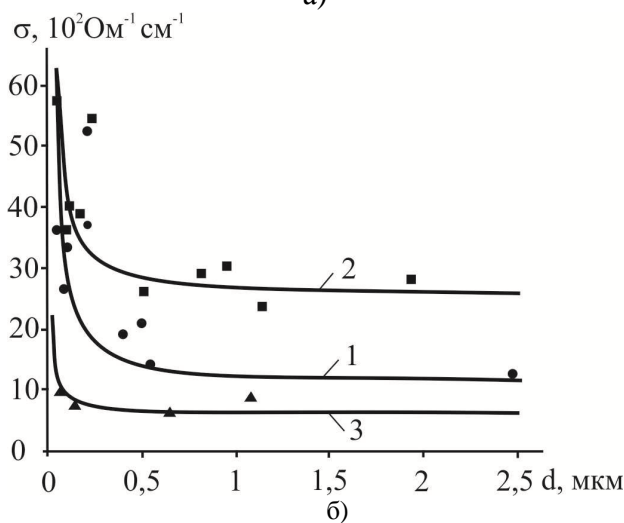
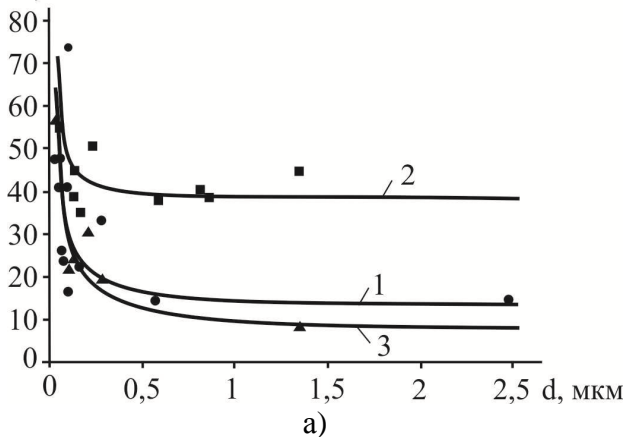


Рис. 1. Залежності питомої електропровідності σ від товщини d плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Ві: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

суттєво спадає з виходом на насичення при $d \approx 0,5$ мкм. Що пов'язане з зростанням холлівської концентрації носіїв струму в області малих товщин плівок. Така зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією адсорбованого поверхнею кисню. Причому концентрація носіїв струму для чистого телуриду є більшою ніж для легованого завдяки донорній дії вісмуту. Видно що концентрація носіїв струму для вмісту легуючої домішки Ві 0,3 мол.% є дещо більша ніж для 2 мол.%, що може бути пов'язане з виходом за межі області розчинності Ві в станум телурид.

Леговані плівки SnTe:Bi також характеризується значною концентрацією дірок, яка для товстих плівок досягає значень $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Провідність та коефіцієнт Зеебека також мають високі значення $4 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ і 125 мкВ/К відповідно (рис. 1, 3), що забезпечує високі значення термоелектричної потужності $S^2 \sigma \approx 40 \text{ мкВт/К}^2 \text{ см}$ (2 мол.%).

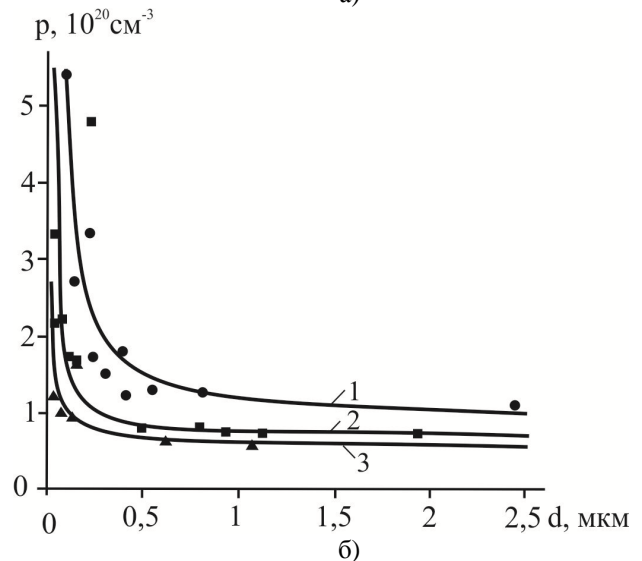
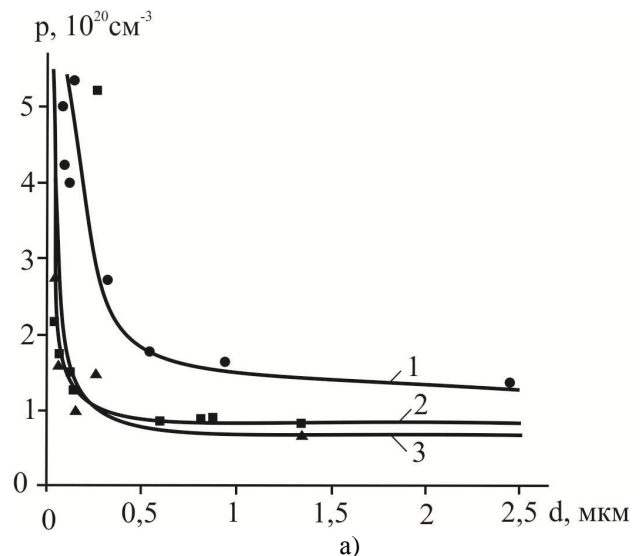


Рис. 2. Залежності холлівської концентрації носіїв струму p від товщини d плівок SnTe на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Ві чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

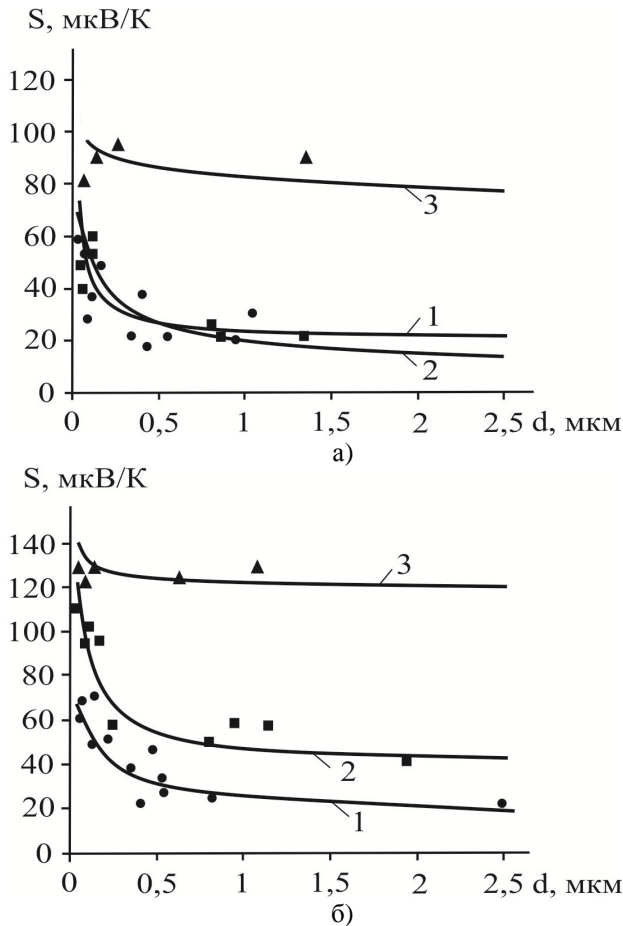


Рис. 3. Залежності коефіцієнта Зеебека S від товщини d плівок плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Bi: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Збільшення вмісту легуючої домішки зумовлює зростання коефіцієнта Зеебека (рис 3.). Для товстих плівок ($d > 500$ нм) він практично не залежить від товщини. Для тонких плівок коефіцієнт Зеебека в кілька разів більший і досягає значень 120 мкВ/К для

вмісту Bi 2 мол%. Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в таблиці. Розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1 – 3) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів $d_s, \sigma_s, R_s, \rho_s, \mu_s, S_s$ (табл.).

Видно, що концентрація дірок приповерхневого шару p_s для легovanого SnTe більш ніж на порядок вища за об'ємну для всіх зразків незалежно від роду підкладки та ступеня легування. Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів. Товщина приповерхневого шару дуже слабо залежить від роду підкладки, і є дещо більшою для плівок отриманих на ситалових підкладках, що можна пояснити їх меншою структурною досконалістю у порівнянні з зразками на слюді у яких завдяки впорядкованій структурі процес дифузії кисню вглиб плівки дещо повільніший.

Зі зростанням ступеня легування товщина приповерхневого шару зростає. Це може бути пояснено зміною структури плівок, наявністю більшої кількості границь зерен, що полегшує проникнення кисню в глиб плівки.

Зауважимо, що спостережуване зростання концентрації основних носіїв у приповерхневих шарах SnTe, тобто утворення p^+ областей і зумовлює їх високу питому провідність з однієї сторони, а з іншої зменшення рухливості у порівнянні із відповідними значеннями об'єму конденсату (табл.).

Для тонких плівок коефіцієнта Зеебека також є дещо вищим ніж для плівок товщиною більше 0,5 мкм (рис. 4.). Таким чином, високі значення провідності у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеебека плівок SnTe:Bi дозволяють отримувати термоелектричний матеріал р-типу провідності який є перспективним для побудови плівкових мікромодулів термоелектричного перетворення енергії.

Таблиця

Значення параметрів приповерхневого шару (a) і об'єму (b) для плівок SnTe:Bi, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Вид підкладки	Ситал			Слюда		
	чистий	0,3 мол.%	2 мол.%	чистий	0,3 мол.%	2 мол.%
Вміст Bi	чистий	0,3 мол.%	2 мол.%	чистий	0,3 мол.%	2 мол.%
Параметри						
d_s , мкм	0,031	0,038	0,042	0,029	0,035	0,039
σ_s , Ом ⁻¹ см ⁻¹	7000	6400	6800	7000	6500	1200
σ_b , Ом ⁻¹ см ⁻¹	1250	3800	680	1070	2500	630
R_s , см ³ Кл ⁻¹	0,002	0,01	0,016	0,002	0,011	0,035
R_b , см ³ Кл ⁻¹	0,055	0,08	0,11	0,075	0,1	0,115
ρ_s , см ³	$3,1 \cdot 10^{21}$	$6,2 \cdot 10^{20}$	$3,9 \cdot 10^{20}$	$3,1 \cdot 10^{21}$	$5,7 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{20}$
ρ_b , см ³	$1,1 \cdot 10^{20}$	$7,8 \cdot 10^{19}$	$5,7 \cdot 10^{19}$	$8,3 \cdot 10^{19}$	$6,2 \cdot 10^{19}$	$5,4 \cdot 10^{19}$
μ_s , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	14	64	108,8	14	71,5	42
μ_b , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	69	304	74,8	80	250	72,45
S_s , мкВ/К	70	70	98	70	125	140
S_b , мкВ/К	10	20	75	15	40	120

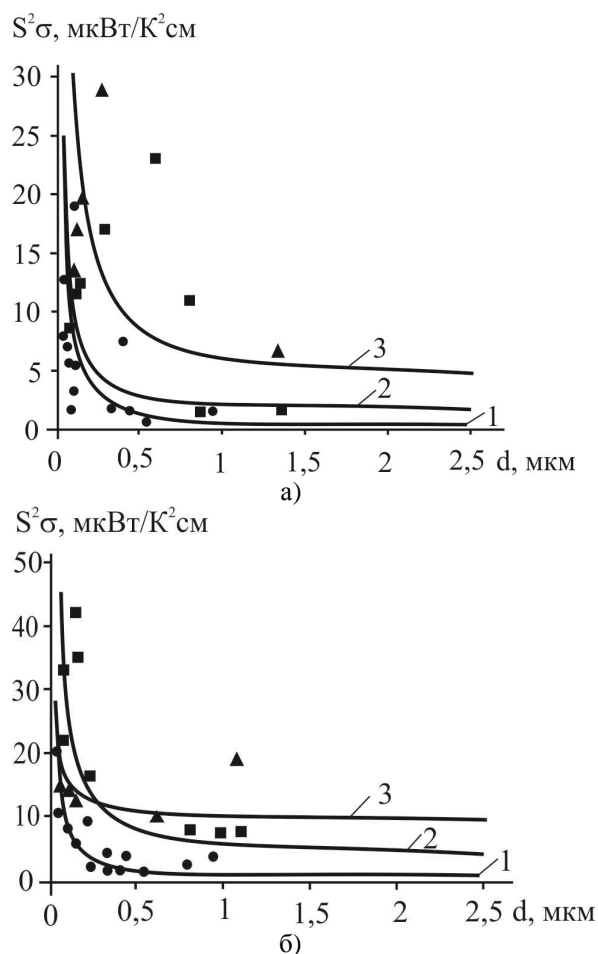


Рис. 4. Залежності термоелектричної потужності від товщини d плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Bi : чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

парофазних тонких плівок станом телуриду легованого вісмутом отриманих парофазними методами на підкладках ситалу та слюди.

2. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару.

3. Показано, що тонкі плівки SnTe р-тип провідності мають покращені термоелектричні параметри у порівнянні із масивними зразками.

4. Легування бісмутом станом телуриду незважаючи на деяке зниження питомої провідності дозволяє покращити термоелектричну потужність завдяки зростанню коефіцієнта Зеєбека.

Автори висловлюють вдячність доц. Криськову Цезарію Андрійовичу (Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка) за синтез досліджуваних матеріалів.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689), та НАН України (державний реєстраційний номера 0110U006281).

This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Костюк О.Б. – студентка фізико-технічного факультету;
Маковишин В.І. – аспірант;
Арсенюк І.А. – аспірант.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості
- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская. Фізика и технология тонких пленок. (Вища школа, Львов, 1988).
- [3] Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський. Фізика і хімія твердого тіла. 12, 346 (2011).
- [4] R.L. Petritz. Phys. Rev. (110), 1254 (1958).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, A.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk

Surface Layers and Thermoelectric Properties of Thin Films Based on Pure and Bismuth Doped SnTe

¹*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua*

²*Kamyanets-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilskiy, 32300, Ukraine, E-mail: fizkaf@ua.fm*

Investigated the thermoelectric properties of the thin films based on pure and bismuth doped tin telluride, obtained by vapor condensation in the high vacuum on ceramics and mica substrate. Based on a Petritz two-layer model defined electrical parameters of surface layers. The obtain results are interpreted by oxygen adsorption on the surface and its diffusion inside of the condensate.

Keywords: thin film, tin telluride, surface, thermoelectric properties.