

Я.П. Салій, І.М. Фреїк

Самоорганізація періодичних наноструктур точкових дефектів в плівках IV-VI при термічному осадженні

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76000, E-mail: saliyyaroslav@gmail.com*

З аналізу впливу параметрів вирощування на термоелектричні властивості тонких плівок халькогенідів свинцю і олова, виявлено, що експериментальні залежності електропровідності і коефіцієнта Зеебека плівок PbTe вирощених на поліамідній стрічці носять періодичний характер з періодом $\Delta d \approx 300$ нм. Періодичність пояснено, виходячи з припущення, що вузлові та міжвузлові атоми і вакансії телуру дифундуючи при високих температурах вирощування взаємодіють між собою у процесах генерації і рекомбінації. Розглянуто модель експоненційної залежності концентрації аніонних вакансій від відхилення від стехіометрії.

Ключові слова: самоорганізація, періодичні структури, аналітичні залежності.

Стаття поступила до редакції 11.12.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Сполуки IV-VI займають провідне місце серед ефективних термоелектричних матеріалів середньої області температур. Неодноразово вказувалося на збільшення термоелектричної добротності в штучно сформованих надгратках PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe [1], PbTe/PbSe [2] у порівнянні з однорідними матеріалами. Однак виявилось що періодичні структури також мимовільно утворюються при вирощуванні тонких плівок термічним осадженням PbS, PbSe і PbTe [3 – 5], при цьому коефіцієнт Зеебека і електропровідність відрізняється у мінімумах і максимумах товщинних залежностей у ~ 2 рази. Таку періодичність з періодом $\Delta d \approx 30$ нм пов'язують з розмірним квантуванням, однак подібне пояснення періодичності $\Delta d \approx 200$ нм як показано в [6] викликає сумнів.

Значна кількість робіт наголошує на періодичність за товщиною фізичних властивостей плівок також інших вузькощілинних напівпровідникових матеріалів [7]. Встановлення факторів, що впливають на самоорганізацію періодичних структур, формулювання теоретичної моделі опису, одержання аналітичних розв'язків і співставлення їх з експериментальними параметрами є надзвичайно актуальним.

I. Експериментальні результати

У плівках PbS з концентрацією електронів $4 \cdot 10^{16}$ – $8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ товщиною 2 – 200 нм, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі на сколах (001)

кристалів KCl при температурі 570 К і покритих захисним шаром EuS, спостерігається осциляційний характер залежностей $\sigma(d)$ і $S(d)$, який пов'язано з розмірним квантуванням та з переходами від каналної структури до суцільної плівки [3]. З дебройлівської умови квантування довжини хвилі в потенціальній ямі для концентрації електронів (4 – 8) 10^{18} см⁻³ оцінено період осциляцій, який у 2 рази менший за експериментально виміряний $\Delta d \approx 30$ нм. У структурах (001) KCl/PbSe/EuS товщиною шару PbSe 3 – 200 нм, отриманих за аналогічних умов що і попередні, теоретично оцінений і експериментально визначений періоди осциляцій ~ 35 нм практично співпали [4].

В роботі [5] досліджено KCl/PbTe/EuS товщиною шару PbTe 2 – 220 нм, аналогічно вирощених що і попередні однак з використанням наважок різного складу: стехіометричного і з 2 ат.% додаткового свинцю. Концентрація електронів у різних серіях складала $1,8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ і $3,8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ відповідно. Збільшення концентрації електронів у ~ 2 рази зменшує період осциляцій також у ~ 2 рази з 200 до 100 нм, що 5 раз перевищує значення оцінені з умов квантування.

Плівки PbTe отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладках з поліамідної стрічки ПМ-1 [8]. Температура випарника під час осадження складала 700 °С, а температура підкладок 150 °С. Товщину плівок задавали часом осадження та визначали мікроінтерферометром МІІ-4. Вимірювання електричних параметрів проходило на повітрі при кімнатній температурі у постійному магнітному полі 2 Тл.

Залежність питомої провідності від товщини плівки з різним часом витримки на повітрі носить осциляційний характер з періодом 300 нм, відстань між максимумами коефіцієнта Зеебека становить 260 нм, а між мінімумами 270 нм. З ростом концентрації дірок період практично не змінюється.

На рис. 1. представлено залежності адитивних по

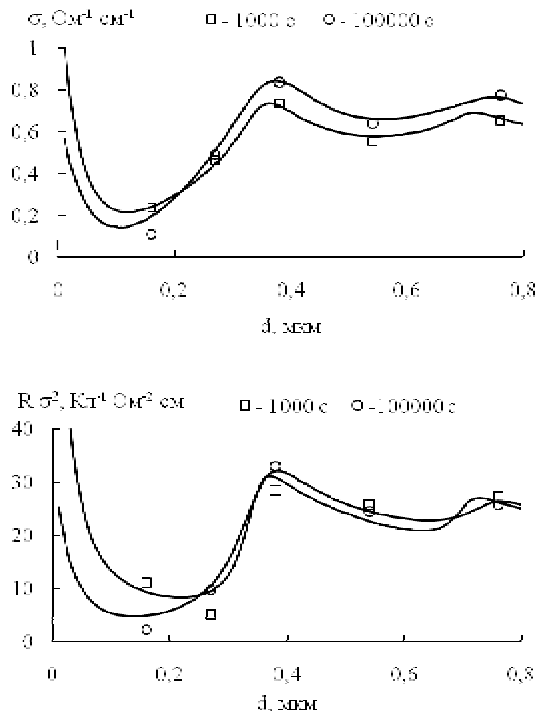


Рис. 1. Залежність питомої провідності і добутку коефіцієнта Холла на квадрат питомої провідності від товщини плівок PbTe різного часу витримки на шарах питомої провідності і добутку коефіцієнта Холла на квадрат питомої провідності від товщини плівок PbTe для різного часу витримки на повітрі. Згідно аналізу описаного в [9, 10] виділено локальні залежності від координати по глибині плівки питомої провідності, концентрації вільного заряду і оберненої рухливості (рис. 2). Експериментальні залежності були апроксимовані з використанням гармонічного локального розподілу концентрації вільних носіїв заряду і центрів розсіювання, пов'язаних з оберненою рухливістю. Самоорганізація періодичних наноструктур точкових дефектів в плівках телуриду свинцю при термічному осадженні може бути пояснена дифузійною нестабільністю їх розподілу. Границя підкладка плівка є джерелом початкового відхилення від стехіометричного складу, який у міру росту плівки змінюється за гармонічним законом.

II. Дифузійна нестабільність розподілу атомів телуру в телуриді свинцю

В роботі [7] представлено модель формування періодичного розподілу атомів ртуті в кадмій – ртуть

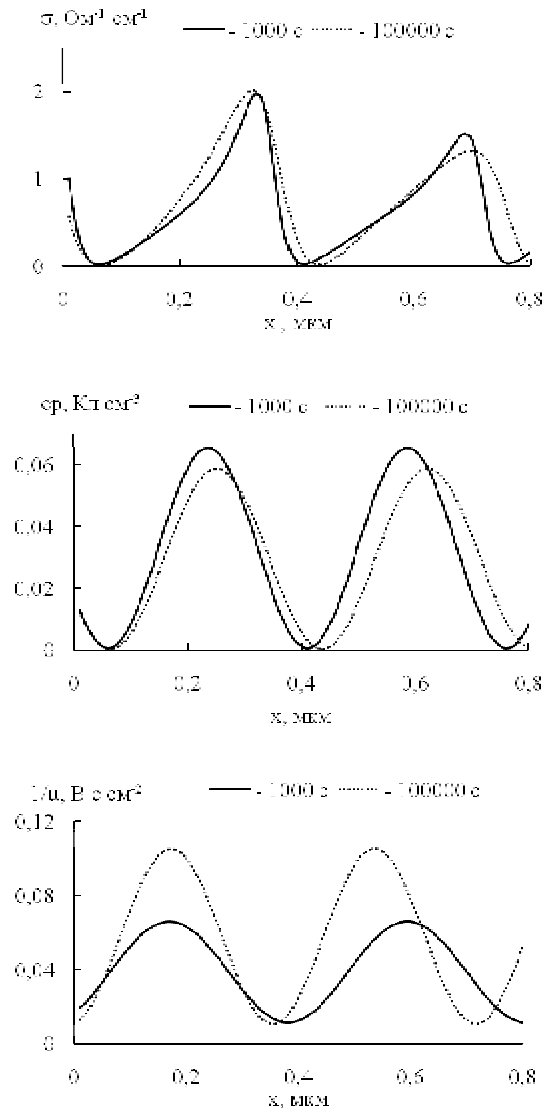


Рис. 2. Залежність розподілу питомої провідності, концентрації заряду і оберненої рухливості по – телури при після ростовому охолодженні. Механізм базується на дифузійній нестабільності системи атомів ртуті у вузлах і міжвузлях і катіонних вакансій. Для $x = 0.2$ при тривалому відпалі при $T = 200$ °C з незначної флуктуації виникає періодичний розподіл атомів ртуті, якщо початкова концентрація атомів ртуті у міжвузлях вища за деяке граничне значення $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Просторовий і часовий масштаб розподілу визначається рівноважною концентрацією вакансій і не залежить від конкретного виду флуктуації. Період росте від 0.01 до 3 мкм при зміні рівноважної концентрації вакансій від 10^{19} до 10^{14} см^{-3} причому при низьких концентраціях розвиток періодичної структури відбувається за значно більший час.

Відомо, що низькотемпературні процеси взаємної дифузії суттєво нелінійні, що вказує на можливість виникнення неоднорідності у розподілі компонентів і дефектів у сплаві. Отже в цій роботі [7] запропоновано модель опису утворення неоднорідності в тернарних сплавах при

ізотермічному відпалі. Механізм явища базується на дифузійній нестабільності в системі, що містить вакансії і міжвузлові атоми.

Методом мічених атомів авторами роботи [11] для зразків $Pb_{1-y}(Te_{0.92}Se_{0.08})_y$ стехіометричного складу при температурі $600\text{ }^{\circ}C$ встановлено коефіцієнти самодифузії міжвузлових атомів та вакансій телуру $D_i = 10^{-10}\text{ см}^2/c$ і $D_v = 10^{-12}\text{ см}^2/c$ відповідно.

Розглянемо напівпровідникову плівку PbTe n-типу з концентрацією донорних вакансій телуру $V_0 = 10^{17}\text{ см}^{-3}$ і нейтральних міжвузлових атомів телуру $I_0 = 10^{18}\text{ см}^{-3}$ [8]. Кристалічна структура цих матеріалів типу NaCl зі сталою ґратки $a = 6,46\text{ \AA}$, а отже концентрація вузлового телуру становить $S_0 = N_0 = 1,48\cdot 10^{22}\text{ см}^{-3}$.

Згідно моделі роботи [7] система рівнянь, що описує еволюцію концентрації френкелівських пар з врахуванням дифузії кожної компоненти, їх генерації з константою k_1 та рекомбінації з константою k_2 має такий вигляд

$$D_v \Delta V = k_1 S - k_2 VI,$$

$$D_i \Delta I = k_2 VI - k_1 S,$$

$$\text{де } k_2 = 4\pi a D_i = 8,12\cdot 10^{-17}\text{ см}^3/c,$$

$$k_1 = k_2 V_0 I_0 / S_0 = 5,47\cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}.$$

Отже час генерації френкелівської пари становить $\tau = k_1^{-1} = 1800\text{ с}$. Введемо заміну змінних $V = v V_0$, $I = i I_0$ і $S = s S_0$. Вихідна система рівнянь переписеться

$$\lambda_v^2 \Delta v = s - vi,$$

$$\lambda_i^2 \Delta i = vi - s,$$

де $\lambda_v^2 = D_v / 4\pi a D_i I_0 = 1,23\cdot 10^{-14}\text{ см}^2$, $\lambda_i^2 = 1/4\pi a V_0 = 1,23\cdot 10^{-11}\text{ см}^2$. Прийемо за масштабну довжину $l = \lambda_i = 3,5\cdot 10^{-6}\text{ см} = 35\text{ нм}$. Отже в одиницях довжини l матимемо

$$\gamma \Delta v = s - vi,$$

$$\Delta i = vi - s,$$

$$\text{де } \gamma = \lambda_v^2 / \lambda_i^2 = 10^{-3}.$$

З системи рівнянь слідує $\gamma \Delta v + \Delta i = 0$, а отже $\gamma v + i = \gamma + 1$, тому

$$i = 1 + \gamma(1 - v).$$

Зв'язок s і v згідно моделі роботи [7] наступний $V = V_0 \exp(E/kT (S - S_0)/S_0)$, у безрозмірних змінних $v = \exp(\alpha(s-1))$, де $\alpha = 10$, цей параметр визначається тією частиною енергії утворення вакансій, що залежить від відхилення концентрації вузлових атомів від рівноважної величини, а також він визначається температурою. Отже

$$s = 1 + \ln(v)/\alpha.$$

Для малих відхилень $v = 1 + \delta v$ система рівнянь зведеться до рівняння гармонічного осцилятора для концентрації вакансій у просторі координат, а розв'язок прийме вигляд

$$v = 1 + \delta v_0 \cos(2\pi x/\lambda)$$

де δv_0 – амплітуда початкового відхилення в точці $x = 0$, а λ – просторовий період осциляцій, який потрібно оцінити. Концентрація вузлових атомів

$$s = 1 + \delta v_0 \cos(2\pi x/\lambda)/\alpha,$$

а міжвузлових

$$i = 1 - \gamma \delta v_0 \cos(2\pi x/\lambda).$$

Підставимо наближені розв'язки в

диференціальне рівняння для концентрації вакансій, залишимо доданки з лінійними відхиленнями від рівноважного значення і одержимо період просторових осциляцій

$$\lambda = 2\pi / ((1 - 1/\alpha)/\gamma - 1)^{1/2},$$

бачимо, що суттєвий вплив на період має γ . Якщо $\gamma \ll 1$ і $\alpha < 1$ то $\lambda \approx 2\pi \gamma^{1/2}$.

Тобто

$$\lambda \approx 2\pi \lambda_v = (D_v \pi / a D_i I_0)^{1/2}.$$

Якщо $\gamma \approx 1$ введемо $\varepsilon = 1 - \gamma$, де $\varepsilon \ll 1$.

$$\lambda = 2\pi / ((1 - \varepsilon)/(\varepsilon - 1/\alpha))^{1/2},$$

тобто якщо $\varepsilon \rightarrow 1/\alpha$ то $\lambda \rightarrow \infty$.

Отже, якщо γ змінювати в межах від 0,001 до 0,9 при фіксованій концентрації вакансій 10^{17} см^{-3} то період осциляцій може змінитися від 7 до 220 нм.

Розв'язок системи рівнянь чисельними методами підтверджує знайдені аналітичні розв'язки для малих відхилень на границі плівки.

Згідно з даними роботи [6] період просторових осциляцій змінюється в межах від 3 до 300 нм, що легко пояснюється іншими значеннями концентрацій вакансій.

III. Обговорення та висновки

Як відомо, сильно неоднорідна взаємодіюча система з дифузією може зазнавати нерівноважного фазового переходу. Система є відкритою, вона споживає вакансії утворені ззовні, і джерело вакансій підтримує існування неоднорідних структур. Виявилось, що модель є доречною для опису поведінки дефектів в PbTe, це ймовірно відбуватиметься в зразках, що містять високу концентрацію міжвузлових дефектів. Нестабільність приводить до неоднорідних просторових структур, утворюючи відносно малі (5 - 10%) зміни складу сполуки і значні неоднорідності в розподілі міжвузлового телуру, їх концентрація змінюється у 2 - 3 рази. Це має вирішальні наслідки для електрофізичних властивостей PbTe через можливі компенсаційні ефекти. Области збіднені міжвузловим телуром, є збагаченими аніонними вакансіями і можуть мати n-тип провідності, в той час як решта зразка має p-тип провідності. В PbTe ступінь компенсації зазвичай досить високий, що забезпечує низьку концентрацію носіїв. Наприклад, малі (приблизно 0,1%) відхилення від однорідного просторового розподілу донорів можуть вести до суттєвої (в декілька разів) відмінності в коефіцієнті Холла для двох частин одного зразка. Внаслідок цього перехід в домішковий тип коли локальна концентрація міжвузлових атомів телуру змінюється у 2 - 3 рази є можливим і механізм нестійкості забезпечує природне пояснення утворення включень n-типу в матеріалах p-типу провідності.

Отже, вивчена дифузійна нестабільність неоднорідного розподілу телуру в PbTe. Запропонована модель для дифузії телуру, яка включає два потоки (швидкі міжвузловини та повільні заміщення із збереженням вузлів ґратки), що

взаємодіють між собою через катіонні вакансії. Вакансії надходять, наприклад, з поверхні, внаслідок чого їх локальна концентрація завжди узгоджена з локальним складом. Для експоненційної залежності концентрації вакансій від складу однорідний розподіл може стати нестабільним і перетворитися в певну неоднорідну структуру. З наявними даними для коефіцієнтів дифузії, виявлено, що нестабільність утворює шарувату структуру з концентрацією міжвузлового телуру, яка змінюється від початкового

значення від 0.5 до 1.5. Через наявність донорних аніонних вакансій, це може призвести до утворення внутрішніх p-n – переходів.

Салій Я.П. – доктор фізико – математичних наук, доцент, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Фреїк І.М. – викладач.

- [1] L.D. Hicks, T.S. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 53, R10493 (1996).
- [2] G. Springholz, M. Pinczolit, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H. Kang, L. Salamanca-Riba. Phys. Rev. Lett. 84, 4669 (2000).
- [3] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Thin solid films 423, 115 (2003).
- [4] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrtna, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin. Applied Physics Letters, 80(15), 2690 (2002).
- [5] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin. Institute of Physics Publishing. Nanotechnology 14, 53 (2003).
- [6] D.M. Freik, I.K. Jurchishin, V.M. Chobanjuk. Sensor electronics and microsystem technologies 2(8), 41 (2011).
- [7] A.S. Vasin, M.I. Vasilevskij. Fizika tverdogo tela 48(1), 36 (2006).
- [8] D.M. Freik, A.P. Shpak., B.S. Dzundza. Fizika i himija tverdogo tila 11(2), 110 (2010).
- [9] Ya.P. Saliy, N.Ya. Stefaniv. Electronic processes in organic and inorganic materials. 8-th international conference, May 17 – 22, 2010.: abstrats. — “Synyogora residence” (Ivano - Franrivs'k region, Ukraine, 2010). p. 104.
- [10] Ja.P. Saliy, N.Ja. Stefaniv. Fizika i himija tverdogo tila 13(1), 69 (2012).
- [11] L.P. Firsova, G.P. Simirskaja. Neorganicheskie materialy 22(12), 1972 (1986).

Ya.P. Saliy I.M. Freik

Self-Organization of Periodic Nanostructures of Point Defects in the Films IV-VI by Thermal Deposition

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, E-mail: saliyyaroslav@gmail.com*

From the analysis of the influence of parameters growing on thermoelectric properties of thin films of lead and tin chalcogenides was found that the experimental dependence of the electrical conductivity and Seebeck coefficient of PbTe films grown on polyamide film are periodic with period $\Delta d \approx 300$ nm. Periodicity explained by assuming that host and interstitial atoms and vacancies of tellurium diffusing at high growing temperatures interact in the processes of generation and recombination. The model of exponential dependence of anionic vacancies concentration from stoichiometry deviation are considered.

Keywords: self-organization, the periodic structure, analytical dependences.