

Д.М. Фреїк¹, Б.С. Дзундза¹, О.Б. Костюк¹, Г.Д. Матеїк²

Приповерхневі шари і термоелектричні властивості парофазних конденсатів РbТе:Ві

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

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна

Досліджено термоелектричні властивості полікристалічних плівок РbТе:Ві, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на ситалові підкладки. На основі двошарової моделі Петріца знайдено електричні параметри приповерхневих шарів. Отримані результати інтерпретуються процесами адсорбції кисню на поверхні та його дифузії в глибокий конденсат. Показано, що конденсати товщиною $d < 0,2$ мкм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид свинцю, питомий опір, рухливість.

Стаття постуила до редакції 11.08.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Халькогеніди свинцю широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Зокрема телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К та джерел і сенсорів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру [1]. Що стосується тонкоплівкового конденсату, то надважливою є проблеми впливу технологічних факторів процесу вирощування на їх параметри [2-3]. Серед них, 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. Отже, отримати стабільний матеріал n-типу на основі чистого телуриду свинцю часто не вдається. Проблему стабільності у часі електронної домінуючої провідності можна розв'язати шляхом легування РbТе вісмутом, оскільки він є донорною домішкою.

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок РbТе:Ві від їх товщини отриманих із парової фази на ситалових підкладках.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на ситалові підкладки. Температура

випарника під час осадження складала $T_v = 970$ К, а температура підкладок $T_n = (420-520)$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (0,2-5) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4. Для випаровування використовували наперед легований вісмутом (0,05 ат.%) телурид свинцю РbТе:Ві.

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 ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Залежності питомої електропровідності і холлівської концентрації носіїв струму та коефіцієнта Зеебека від товщини для плівок РbТе:Ві, осаджених при різних температурах підкладок зображено 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 [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого

заряду) завтовшки d_s , концентрація носіїв струму в якому n_s , а їх рухливість μ_s , і об'ємного (II), 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 [4]:

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

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

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

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

III. Результати дослідження та їх аналіз

Легування вісмутом зумовлює активну донорну дію у телуриді свинцю, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Маючи на увазі, що вісмут у PbTe може проявляти амфотерні властивості, які виявляються у тому, що заміщуючи свинець у катіонній підгратці ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{Pb}}^{+}$) він є донором, а аніонній ($\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{V}_{\text{Te}}^{-}$) – акцептором, можна стверджувати про те, що у нашому випадку домінує перший механізм легування. Також плівки характеризуються високими значеннями питомої електропровідності, а коефіцієнт Зеєбека досягає високого значення $\sim 350 \text{ мкВ/К}$.

Із рис.1 видно, що зі збільшенням товщини d плівки, незалежно від температури підкладки T_p , провідність суттєво зростає з виходом на насичення при $d \approx 0,6 \text{ мкм}$. У даному випадку суттєвий вплив мають поверхневі ефекти, які зі зростанням товщини стають незначними.

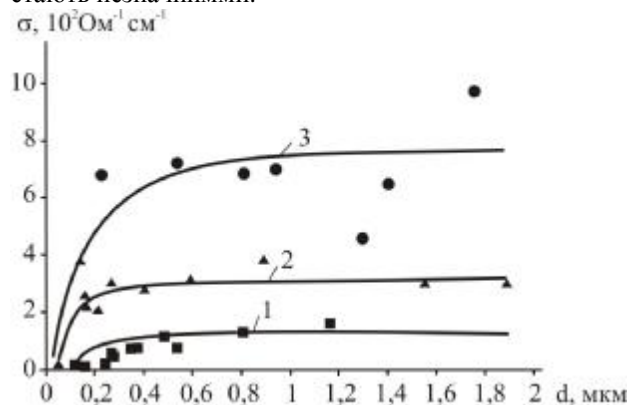


Рис. 1. Залежності питомої провідності від товщини плівок PbTe:Bi для температур підкладки T_p , К: ■, 1 – 420; ▲, 2 – 470; ●, 3 – 250. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Схожу поведінку має холлівська концентрація носіїв струму (рис. 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, завдяки високим початковим значенням концентрації електронів, незважаючи на вплив кисню всі зразки залишаються n-типу провідності.

При підвищенні температури підкладки T_p має місце суттєве зростання питомої провідності, що зумовлено високою холлівською концентрацією носіїв струму (рис. 1,2), та покращеним структурним станом конденсату.

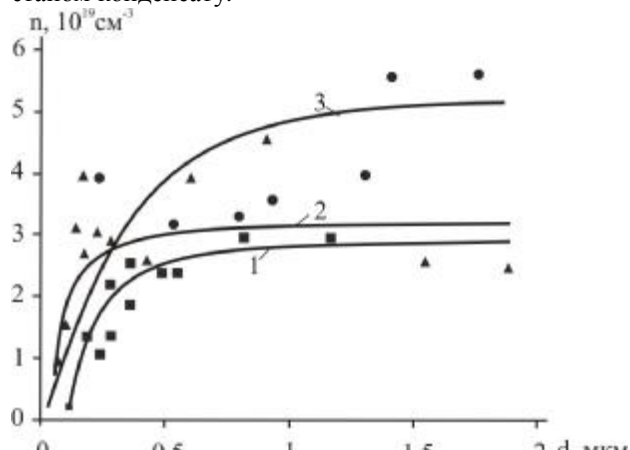


Рис. 2. Залежності холлівської концентрації носіїв струму від товщини плівок PbTe:Bi для температур підкладки T_p , К: ■, 1 – 420; ▲, 2 – 470; ●, 3 – 520. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в таблиці. Видно, що розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1-3) за визначених значень при поверхневих електричних параметрів d_s , σ_s , R_s , n_s , μ_s (табл.).

Таблиця

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок PbTe:Bi за різних температур осадження, розраховані згідно двошарової моделі

Петріца.

Параметри	$T_p=420\text{K}$	$T_p=470\text{K}$	$T_p=520\text{K}$
d_s , мкм	0,1	0,1	0,2
σ_s , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	1,6	60	500
σ_b , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	145	330	800
R_s , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	-10	-0,75	-0,3
R_b , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	-0,2	-0,19	-0,11
n_s , см^{-3}	$6,25 \cdot 10^{17}$	$8,33 \cdot 10^{18}$	$2,08 \cdot 10^{19}$
n_b , см^{-3}	$3,12 \cdot 10^{19}$	$3,29 \cdot 10^{19}$	$5,68 \cdot 10^{19}$

$\mu_s, \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	16	45	150
$\mu_b, \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	29	62,7	88
$S_s, \text{mK}/\text{K}$	340	300	240
$S_b, \text{mK}/\text{K}$	120	160	120

Видно, що концентрація електронів приповерхневого шару n_s значно менша за об'ємну. Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів. При підвищенні температури підкладки від $T_n = 420 \text{ K}$ до $T_n = 470 \text{ K}$ концентрація носіїв приповерхневого шару зростає на порядок від $6,25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ до $8,33 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ відповідно.

Це обумовлено тим, що зі підвищенням температури T_n розмір зерен збільшується, тобто зменшується кількість міжкристалічних проміжків, що значно сповільнює процес дифузії кисню вглиб півки.

Коефіцієнт Зеебека значно зростає до значень $\sim 350 \text{ мкВ/К}$ зі зменшенням товщини півки, що може бути пов'язане із пониженням концентрації основних носіїв заряду спричиненої впливом кисню (рис 3). Для товстих півок ($d > 500 \text{ нм}$) він практично не залежить від товщини та температури підкладки і складає $130\text{-}160 \text{ мкВ/К}$.

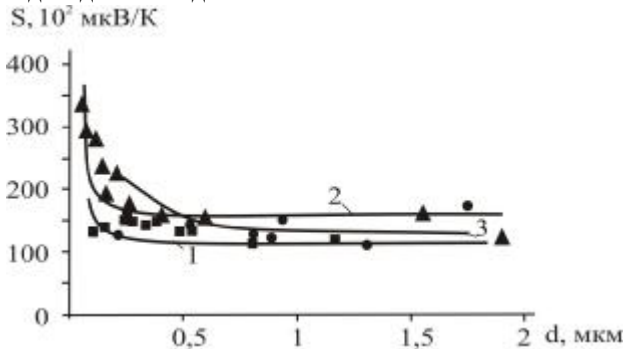


Рис. 3. Залежності коефіцієнта Зеебека від товщини півок PbTe:Bi для температур підкладки $T_n, \text{ K}$: ■, 1 – 420; ▲, 2 – 470; ●, 3 – 520. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Таким чином, високі значення провідності у поєднанні із значною термо-е.р.с. легованих півок PbTe:Bi дозволили отримати стабільний в часі термоелектричний матеріал n-типу провідності.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості тонких півок PbTe:Bi, отриманих на ситалових підкладках.
2. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару.
3. Показано, що конденсати товщиною $d < 0,2 \text{ мкм}$ характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185).

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
Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

[1] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
 [2] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna. Adv. Mater. 19, 1043 (2007).
 [3] A.N. Kovalev, V.V. Ostroborodova, V.I. Paramonov, P.I. Folomin. Fizika i tehnika poluprovodnikov. 11, 2039 (1989).
 [4] Ju.V. Klanichka, B.S. Dzundza, L.J. Mezhilovs'ka, Ja.S. Javors'kij Fizika i himija tverdogo tila 12, 346 (2011).
 R.L. Petritz. Phis. Rev. 110, 1254 (1958).

D.M. Freik, B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, G.D. Mateik

Near-Surface Layers and Thermoelectric Properties of vapor-Phase PbTe: Bi Condensates

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

Investigated thermoelectric properties of polycrystalline films of PbTe: Bi, obtained by condensation of steam in the open vacuum on ceramics substrate. Based on a two-layer model Petritz found electrical parameters subsurface layers. The results are interpreted processes of oxygen adsorption on the surface and its diffusion into the condensate. Shown that condensates thickness $d < 0,2$ micron characterized by improved thermoelectric properties.

Keywords: thin film Lead Telluride, resistivity, mobility.