

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.С. Яворський, О.Б. Костюк, О.М. Матківський
**Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких
плівки твердих розчинів PbTe–Bi₂Te₃**

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

Досліджено термоелектричні властивості плівок на основі твердих розчинів PbTe–Bi₂Te₃ різного складу, 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 свинцю, тверді розчини, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 11.03.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Халькогеніди свинцю широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Зокрема плюмбум телурид – ефективний 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]. Отже, отримати стабільний матеріал n-типу, на основі чистого телуриду свинцю часто не вдається. Тверді розчини на основі PbTe і телуридів елементів V групи Періодичної системи, зокрема Bi, дозволяють отримати стабільний матеріал n-типу необхідний для створення термоелектричних модулів.

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок на основі твердих розчинів PbTe–Bi₂Te₃ різного складу від їх товщини отриманих із парової фази на ситалових та слюдяних підкладках.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу із твердих розчинів PbTe–Bi₂Te₃ складів 1,3 і 5 мол.% Bi₂Te₃ у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала T_v=970 К, а температура підкладок T_p=470 К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (15-60) 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.

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments 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 парофазних конденсатів визначали морфологію поверхні та її профілограми.

Деякі результати АСМ досліджень і залежності питомої електропровідності σ і холлівської концентрації носіїв струму n_H та коефіцієнта Зеебека S від товщини для плівок PbTe–Bi₂Te₃ різного складу від товщини представлені у табл. 1,2 та 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 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

Введення Bi_2Te_3 зумовлює активну донорну дію у плюмбум телуриді, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Маючи на увазі, що вісмут у PbTe може проявляти амфотерні властивості, які виявляються у тому, що заміщуючи свинець у катіонній підгратці ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$) він є донором, а аніонній ($\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Te}^{2-}$) – акцептором, можна стверджувати про те, що у нашому випадку домінує перший механізм легування. Плівки отримані на підкладках слюди характеризуються високими значеннями питомої електропровідності, яка при вмісті 3 мол.% Bi_2Te_3 досягає значень більше $1300 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, коефіцієнт Зеєбека $S \approx (-120) \text{ мкВ/К}$, термоелектрична потужність при цьому складає $S^2\sigma \approx 17 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ (рис. 1-3 – криві 2). Плівки однопроцентного складу, незважаючи на значно нижчу питому електропровідність $\sigma \approx 300 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ і характеризуються високими значеннями термоелектричної потужності яка досягає $\sim 95 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ завдяки значному коефіцієнту Зеєбека більше ($S > 600 \text{ мкВ/К}$) (рис. 1-3 – криві 3). Плівки, отримані на ситалових підкладках мають дещо нижчі значення електропровідності $\sigma = (150-300 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1})$ і коефіцієнта Зеєбека ($100-400 \text{ мкВ/К}$) (рис. 1-3 – криві 2,3), які забезпечують термоелектричну потужність $S^2\sigma \approx 93 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$.

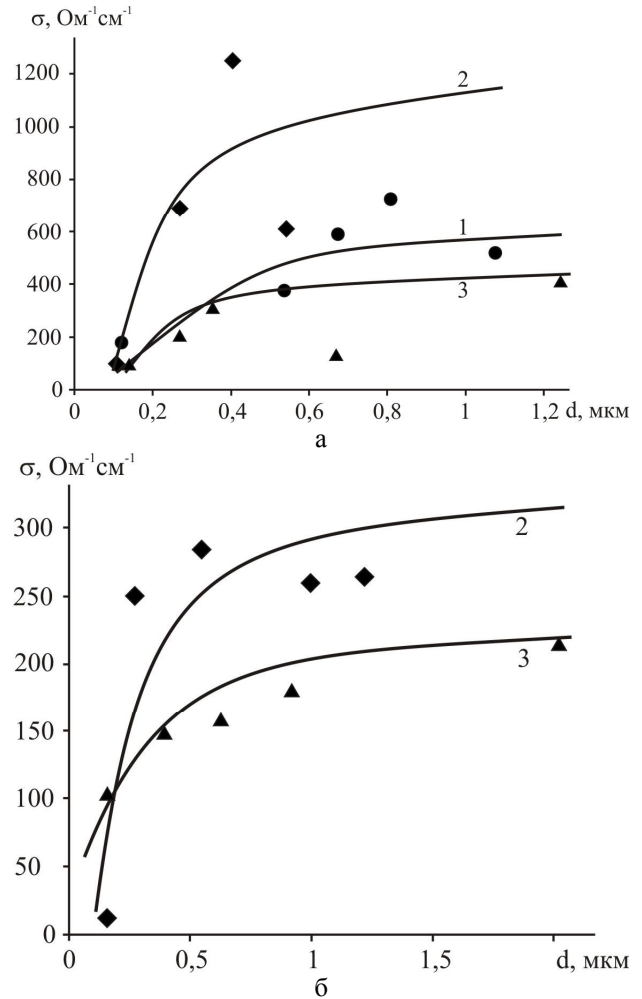


Рис. 1. Залежності питомої електропровідності від товщини плівок $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ з вмістом Bi_2Te_3 : ●, 1 – 5 мол.%; ■, 2 – 3 мол.%; ▲, 1 – мол.%, на підкладках слюди (а) та ситалу (б). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Із рис.1 видно, що зі збільшенням товщини конденсатів d , незалежно від складу, провідність суттєво зростає з виходом на насичення при $d \approx 1 \text{ мкм}$. У даному випадку суттєвий вплив мають поверхневі ефекти, які зі зростанням товщини стають незначними. Крім того із збільшенням часу осадження (τ) має місце зростання величини нанокристалітів (табл. 2), що також є причиною росту питомої електропровідності (рис. 1) із-за більш досконалої структури конденсату.

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.

Таблиця 1

Технологічні фактори отримання тонких плівок PbTe-Bi₂Te₃ на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу методом відкритого випаровування у вакуумі.

Температура випаровування T_v = 700°C, температура підкладки T_п = 200°C

№зразка	Матеріал	Підкладка	Час осадження, с	Товщина плівок, нм
1	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Слюда	75	1080
2	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Слюда	60	810
3	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Слюда	30	540
4	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Ситал	15	270
5	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Ситал	30	405
6	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Ситал	45	540
7	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Ситал	60	810
8	PbTe + 5%Bi ₂ Te ₃	Ситал	75	1215
9	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Слюда	75	1080
10	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Слюда	60	405
11	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Слюда	30	270
12	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Слюда	15	108
13	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Ситал	75	1215
14	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Ситал	60	1000
15	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Ситал	30	270
16	PbTe + 3%Bi ₂ Te ₃	Ситал	15	162
17	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Слюда	75	1485
18	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Слюда	60	675
19	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Слюда	30	270
20	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Слюда	15	135
21	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Ситал	75	2025
22	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Ситал	60	918
23	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Ситал	30	405
24	PbTe + 1%Bi ₂ Te ₃	Ситал	15	180

Таблиця 2

Структурні та термоелектричні параметри тонких плівок PbTe - Bi₂Te₃ отриманих на підкладках із слюди та ситалу методом відкритого випаровування у вакуумі. Номера взірців відповідають даним у таблиці 1.

Підкладка	Вміст Bi ₂ Te ₃ , %	№ зразка	h _{max} , нм	h _{ср} , нм	R _a , нм	R _q , нм	σ, 1/(Омсм)	R _H , см ³ /Кл	n, см ⁻³	μ, см ² /Вс	S, мкВ/К	S ² σ, мкВт/К ² см	
Слюда	5	1	61	28	2,05	2,54	464	0,1	5,6·10 ¹⁹	52	-38	0,7	
		2	39	15	1,73	2,15	735	0,2	3,2·10 ¹⁹	143	-65	3,1	
		3	26	6	0,44	0,82	381	3,6	1,7·10 ¹⁸	1386	-89	3,0	
	3	9	64	28	2,66	3,11	76	0,02	4,2·10 ²⁰	1,3	-98	0,7	
		10	55	21	2,26	2,60	1303	0,02	4,2·10 ²⁰	19	-114	16,8	
		11	32	13	1,70	2,12	661	0,04	1,6·10 ²⁰	25	-98	6,3	
	1	12	18	9	0,84	1,23	105	0,1	5,6·10 ¹⁹	11	-239	5,9	
		17	65	31	2,48	2,84	353	3,3	1,9·10 ¹⁸	44	-388	53,1	
		18	43	20	1,82	2,12	31	2,3	2,6·10 ¹⁸	73	-481	7,2	
		19	29	12	1,54	1,95	197	3,2	2,0·10 ¹⁸	630	-624	76,8	
	Ситал	5	20	17	7	0,92	1,30	93	6,9	9,1·10 ¹⁷	636	-744	51,4
			4	44	13	1,63	1,99	59	0,11	5,5·10 ¹⁹	7	-146	1,2
5			75	23	2,28	2,75	124	0,06	1,1·10 ²⁰	7	-123	1,9	
6			95	34	2,85	3,24	203	0,15	4,2·10 ¹⁹	30	-173	6,1	
3		7	94	33	2,81	3,15	203	5,7	1,1·10 ¹⁸	1169	-150	4,6	
		8	69	36	2,64	3,01	43	41,7	1,5·10 ¹⁷	1794	-137	0,8	
		13	129	39	2,66	2,98	253	0,04	1,5·10 ²⁰	10,9	-68,1	1,12	
		14	131	35	2,26	2,59	245	0,05	1,2·10 ²⁰	12	-72	1,3	
1		15	65	21	1,98	2,42	303	0,05	1,2·10 ²⁰	15	-113	3,8	
		16	35	12	1,68	2,05	4	0,4	1,6·10 ¹⁹	2	-472	0,9	
		21	287	102	2,56	2,98	211	0,5	1,2·10 ¹⁹	114	-275	15,9	
		22	69	34	1,47	1,91	178	1,2	5,1·10 ¹⁸	220	-318	18,0	
	23	49	24	1,38	1,76	149	1,6	3,8·10 ¹⁸	244	-387	22,4		
	24	54	14	2,16	2,62	139	1,7	3,7·10 ¹⁸	234	-409	23,2		

Примітка: h_{max} і h_{ср} – максимальні і середні значення висот нанокристалітів; R_a, R_q – середня і середньоквадратична шорсткість поверхні; σ – питома електропровідність; R_H – коефіцієнт Холла; n, μ – холлівська концентрація і рухливість носіїв заряду; S – коефіцієнт Зеєбека; S²σ – термоелектрична потужність.

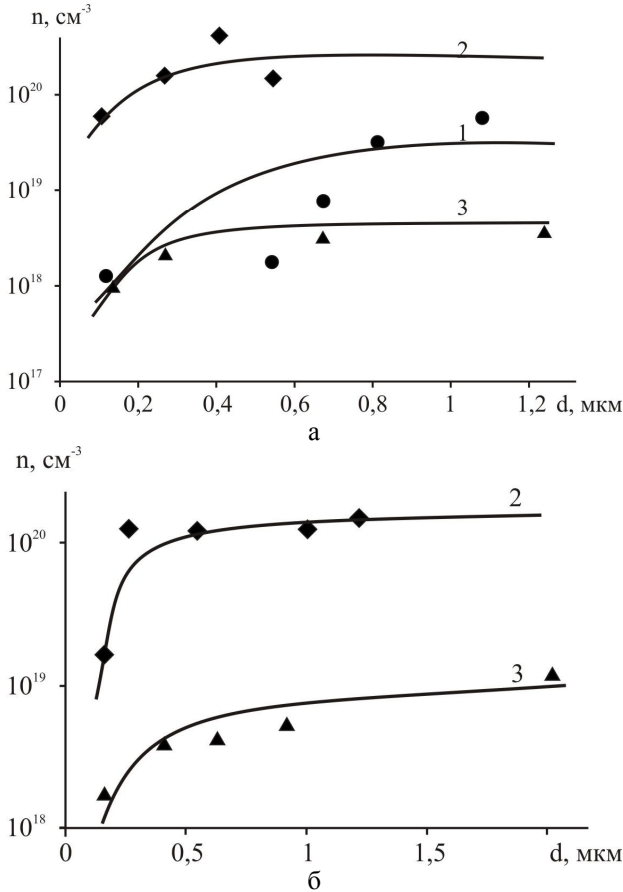


Рис. 2. Залежності холлівської концентрації носіїв струму від товщини $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ з вмістом Bi_2Te_3 : ●, 1 – 5 мол.%; ■, 2 – 3 мол.%; ▲, 1 – мол.%, на підкладках слюди (а) та ситалу (б). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

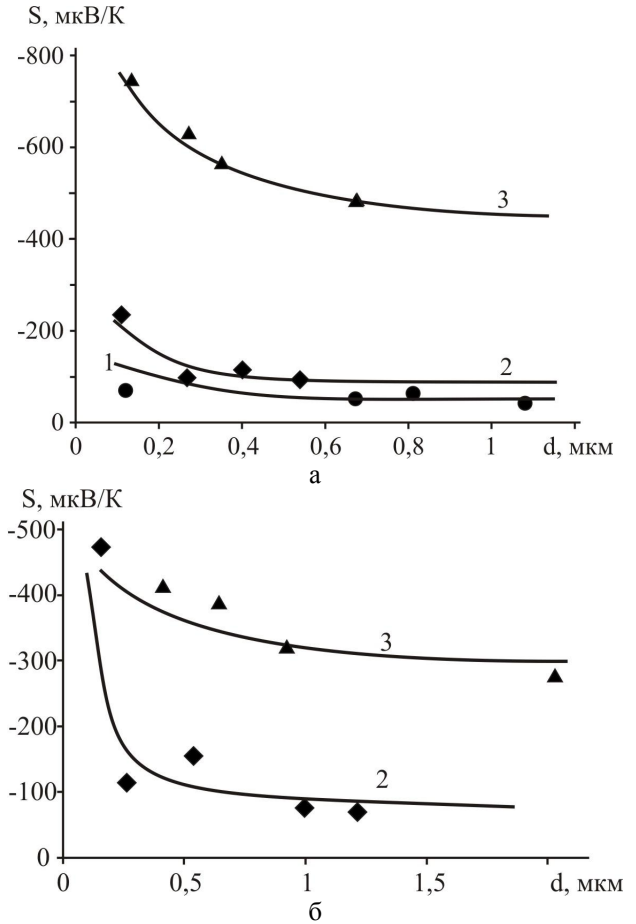


Рис. 3. Залежності коефіцієнта Зеебека від товщини плівок $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ з вмістом Bi_2Te_3 : ●, 1 – 5 мол.%; ■, 2 – 3 мол.%; ▲, 1 – мол.%, на підкладках слюди (а) та ситалу (б). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Таблиця 3

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ різних складів, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Вид підкладки	Слюда			Ситал	
	5 мол.%. Вміст Bi_2Te_3	3 мол.%. Вміст Bi_2Te_3	1 мол.%. Вміст Bi_2Te_3	3 мол.%. Вміст Bi_2Te_3	1 мол.%. Вміст Bi_2Te_3
Параметри					
d_s , мкм	0,14	0,11	0,12	0,15	0,18
σ_s , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	170	70	20	12	110
σ_b , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	650	1200	500	350	230
R_s , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	-1	-0,11	-7	-0,41	-5,6
R_b , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	-0,18	-0,025	-1,25	-0,04	-0,45
n_s , см^{-3}	$6,25 \cdot 10^{18}$	$5,68 \cdot 10^{19}$	$8,93 \cdot 10^{17}$	$1,56 \cdot 10^{19}$	$1,12 \cdot 10^{18}$
n_b , см^{-3}	$3,47 \cdot 10^{19}$	$2,51 \cdot 10^{20}$	$5,01 \cdot 10^{18}$	$1,64 \cdot 10^{20}$	$1,39 \cdot 10^{19}$
μ_s , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	170	7,7	140	4,8	616
μ_b , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	117	30	625	13,3	104
S_s , мкВ/К	-70	-330	-959	-600	-470
S_b , мкВ/К	-54	-90	-454	-90	-304

Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца (1) – (3), наведені в таблиці 3. Розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1-3) 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 та роду рідкладки. Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів. Товщина приповерхневого шару практично не залежить від складу, 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 (табл. 2).

Пониження концентрації основних носіїв заряду зі зменшенням товщини плівок (рис 2) спричинене впливом кисню зумовлює значне зростання до значень $\sim (450-800)$ мкВ/К коефіцієнта Зеєбека. Для товстих плівок ($d > 700$ нм) він практично не залежить від товщини.

Таким чином, високі значення провідності у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеєбека плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ (рис. 1-3, табл. 3) дозволяють отримувати стабільний в часі термоелектричний матеріал n-типу провідності який є перспективним для побудови плівкових мікромодулів термоелектричного перетворення енергії.

- [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, Ya.S. Yavorsky, O.B. Kostyuk, O.M. Matkivskiy

Surface Layers and Thermoelectric Properties of Thin Films of Solid Solutions $PbTe-Bi_2Te_3$

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

Investigated thermoelectric properties of films based on solid solutions $PbTe-Bi_2Te_3$ for different composition which obtained by steam condensation in the open vacuum on sital and mica substrate. Based on a Petritz two-layer model defined electrical parameters of surface layers. The results are interpreted by processes of oxygen adsorption on the surface and its diffusion into the condensate.

Keywords: thin films, lead telluride, solid solutions, thermoelectric properties.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості паро фазних тонких плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ різного складу, отриманих на підкладках ситалу та слюди.

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

3. Показано, що тонкоплівковий матеріал на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ має n-тип провідності і покращені термоелектричні параметри.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

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;

Яворський Я.С. – аспірант;

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

Матківський О.М. – аспірант.