

Фреїк Д.М.,¹ Дзундза Б.С.,¹ Яворський Я.С.,¹ Костюк О.Б.,¹ Люба Т.С.²

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна;

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

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $PbTe - Bi_2Te_3$

Досліджено термоелектричні властивості плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ різного складу, отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на ситалові та слюдяні підкладки. На основі двошарової моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневих шарів. Показано, що тонкі плівки на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт із вмістом ~ 1 мол. % Bi_2Te_3 характеризуються максимальними значеннями термоелектричної потужності ~ 95 мкВт/К²см.

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

Thermoelectric properties of films based on $PbTe-Bi_2Te_3$ solid solutions of different composition prepared by vapour condensation in open vacuum on glass-ceramic and mica substrates have been investigated. Based on the two-layer Petritz model, thermoelectric parameters of near-surface layers have been determined. It is shown that thin films on (0001) fresh cleavages of muscovite mica containing ~ 1 mol. % Bi_2Te_3 are characterized by maximum values of thermoelectric power ~ 95 $\mu W/K^2 cm$.

Key words: thin films, lead telluride, solid solutions, thermoelectric properties.

Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К [1-4]. Тонкоплівковий матеріал значною мірою розширює межі його практичного застосування. Завдяки розмірним ефектам та впливу поверхні термоелектричні параметри конденсату значно відрізняються від масивного аналога. Незважаючи на значну кількість публікацій [5-7], ще до цих пір залишається до кінця нерозв'язаною задача впливу поверхні на весь комплекс термоелектричних параметрів тонких плівок на основі плюмбум халькогенідів. Крім того, за їх витримки на повітрі, завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями p -типу провідності [7]. Отже, отримати тонкоплівковий матеріал n -типу на основі чистого плюмбум телуриду із стабільними термоелектричними параметрами часто не вдається. Раніше було виявлено, що легування $PbTe$ елементами V групи Періодичної таблиці, зокрема Bi , дає можливість отримати конденсат з високими значеннями термоелектричної потужності [8].

У пропонованій праці досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ різного складу від їх товщини, отриманих із парової фази на ситалових та слюдяних підкладках.

Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт та ситалові підкладки. Розроблена конструкція вакуумних секційних нагрівачів давала можливість отримувати парофазні структури як різної товщини (d) за заданої температурою осадження T_n , так і однакової товщини за різних температур осадження у єдиному технологічному циклі без розгерметизації вакуумної системи [9]. Температура під час осадження становила $T_a=970$ К, а температура підкладок $T_n=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (15-75) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МП-4. Для випаровування використовували наперед синтезований матеріал – тверді розчини $PbTe-Bi_2Te_3$ з вмістом 1, 3 та 5 мол.% Bi_2Te_3 .

Вимірювання електричних параметрів плівок здійснювалося на повітрі за кімнатних температур 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. Як омічі контакти використовувалися плівки срібла. Струм через зразки становив ≈ 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 зроблено в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень парофазних конденсатів визначали морфологію поверхні та її профілограми.

Результати АСМ досліджень і залежності питомої електропровідності (σ), коефіцієнта Зеєбека (S) та термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) від товщини для плівок $PbTe-Bi_2Te_3$ зображено на рис. 1-4.

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 $\sim 10^{10}$ см⁻³. Останнє зумовлене тим, що у твердому розчині $n-PbTe-Bi_2Te_3$, вісмут з конфігурацією валентних електронів $6s^26p^3$ заміщує плюмбум із конфігурацією валентних електронів $6s^26p^2$ у катіонній підградці плюмбум телуриду є активним донором ($Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$). Плівки, отримані на підкладках слюди, характеризуються високими значеннями питомої електропровідності (σ), яка за вмісту Bi_2Te_3 3 мол.% досягає значень більше $1.3 \cdot 10^3$ Ом⁻¹см⁻¹, а коефіцієнт Зеєбека (S) і термоелектрична потужність ($S^2\sigma$) при цьому становлять 120 мкВ/К і 17 мкВт/К²см відповідно. Плівки однопроцентного складу (~ 1 мол.% Bi_2Te_3), незважаючи на значно нижчу питому електропровідність ($\sigma \approx 300$ Ом⁻¹см⁻¹), характеризуються значною термоелектричною потужністю, яка досягає $S^2\sigma \approx 95$ мкВт/К²см завдяки високим значенням коефіцієнта Зеєбека ($S > 600$ мкВ/К). Плівки, отримані на ситалових підкладках, мають дещо нижчі значення електропровідності $\sigma = (150-300)$ Ом⁻¹см⁻¹ і коефіцієнта Зеєбека $S = (100-400)$ мкВ/К, які забезпечують термоелектричну потужність $S^2\sigma \approx 23$ мкВт/К²см.

Із рис.1 видно, що зі збільшенням товщини конденсату d , як на сколах слюди так і на ситалі, незалежно від складу провідність (σ) зростає з виходом на насичення за $d \approx 1$ мкм. У даному випадку суттєвий вплив мають поверхневі ефекти, які зі зростанням товщини стають

незначними.

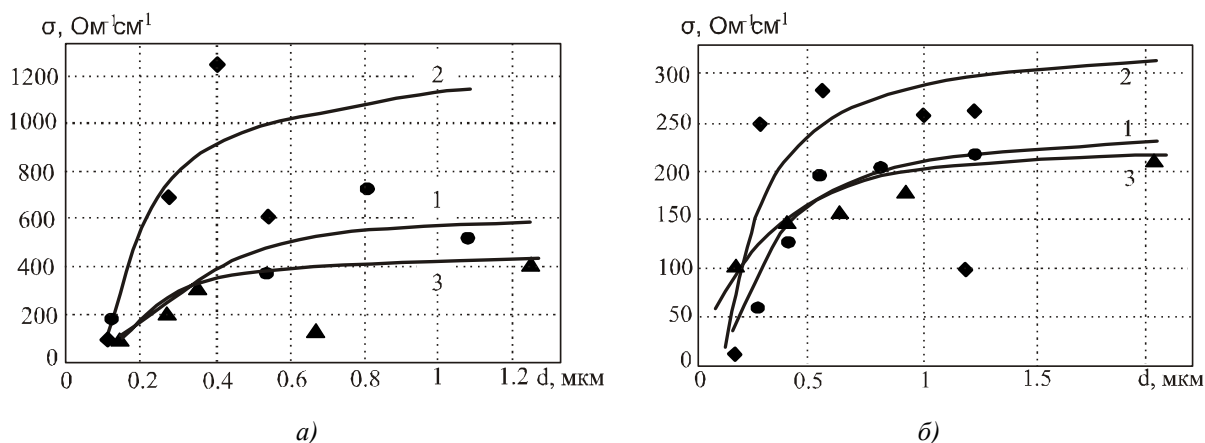


Рис. 1. Залежності питомої електропровідності (σ) від товщини (d) плівок PbTe–Bi₂Te₃ з вмістом Bi₂Te₃, мол.‰: (●, 1) – 5; (■, 2) – 3; (▲, 3) – 1, на підкладках слюди (а) та ситалу (б).

Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Відомо [5], що за витримки плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню на поверхні утворюється шар, збагачений носіями p -типу. Для оцінки впливу приповерхневого шару на електричні властивості плівок використано двошарову модель Петріца [10]. Тонка плівка у цій моделі складається 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 [10]:

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

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

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

За умови відомих експериментальних значень σ , R , μ та об'ємних σ_b , R_b , μ_b і d із даних співвідношень (1)-(3) можна оцінити параметри приповерхневого шару σ_s , R_s , μ_s відповідно.

Розраховані термоелектричні параметри приповерхневих шарів, оцінені згідно моделі Петріца, наведено в таблиці. Теоретичні криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1-3) за визначених значень приповерхневих термоелектричних параметрів d_s , σ_s , S_s , $S^2 \sigma_s$ (табл.).

Товщина приповерхневого шару (d_s) (табл.) практично не залежить від складу і є дещо більшою для плівок, отриманих на ситалових підкладках, що можна пояснити їх меншою структурною досконалістю порівняно із зразками на слюді (рис. 4).

Коефіцієнт Зеєбека значно зростає до значень (450-800) мкВ/К зі зменшенням товщини плівки (рис. 2), що може бути пов'язано із пониженням концентрації основних носіїв заряду, спричиненого впливом кисню. Для товстих плівок ($d > 700$ нм) він практично не залежить від

товщини (рис. 2).

Таблиця

Значення термоелектричних параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок $PbTe-Bi_2Te_3$ різних складів, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Вид підкладки	Слюда			Ситал		
	Вміст Bi_2Te_3	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри	5 мол.%. 3 мол.%. 1 мол.%. Параметри
d_s , мкм	0.14	0.11	0.12	0.18	0.15	0.18
σ_s , Ом ⁻¹ см ⁻¹	170	70	20	30	12	110
σ_b , Ом ⁻¹ см ⁻¹	650	1200	500	250	350	230
S_s , мкВ/К	-70	-330	-959	-170	-600	-470
S_b , мкВ/К	-54	-90	-454	-145	-90	-304
$S^2\sigma_s$, мкВт/К ² см	0.8	7/6	18.4	0.9	4.3	22.3
$S^2\sigma_b$, мкВт/К ² см	1.9	9.7	103.1	5.1	2.3	21.3

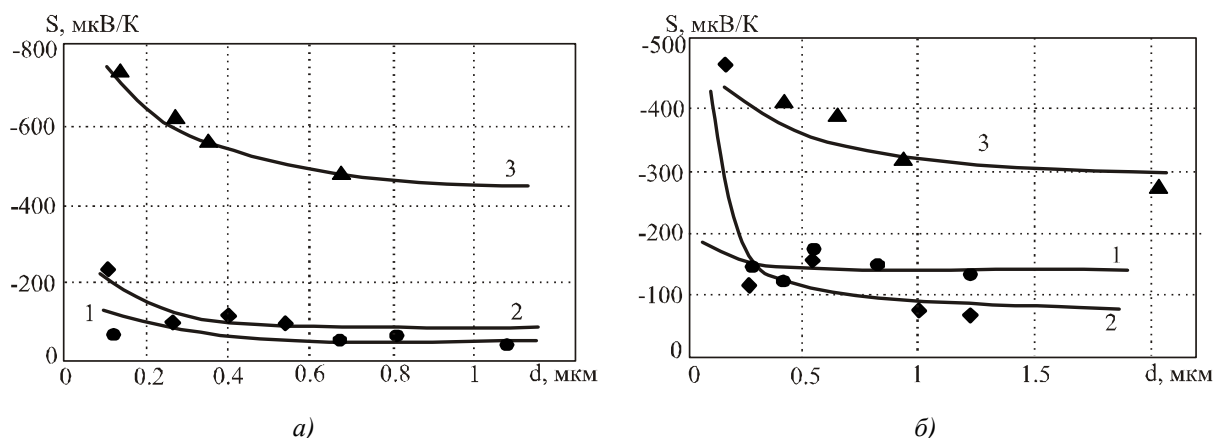


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека (S) від товщини (d) плівок $PbTe-Bi_2Te_3$ із вмістом Bi_2Te_3 , мол.%.: (●, 1) – 5; (■, 2) – 3; (▲, 3) – 1, на підкладках слюди (а) та ситалу (б). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

Незважаючи на великі значення коефіцієнта Зеебека (S_s), у приповерхневому шарі термоелектрична потужність ($S_s^2\sigma_s$) більшості зразків біля поверхні значно нижча, ніж в об'ємі, за рахунок різкого зменшення питомої електропровідності (σ_s) (табл.). Питома електропровідність приповерхневих шарів (σ_s) є набагато меншою ніж в об'ємі (σ_b) (табл., рис. 1) завдяки впливу двох факторів: зменшенню концентрації основних носіїв під впливом кисню та дифузному розсіюванню їх поверхнею плівки (рис. 4).

Таким чином, високі значення питомої електропровідності (σ) у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеебека (S) та термоелектричною потужністю ($S^2\sigma$) плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ з вмістом Bi_2Te_3 1 мол.% (рис. 1-3 – криві 3) дали можливість отримати стабільний в часі термоелектричний матеріал n -типу провідності, який є перспективним для використання у тонкоплівкових мікромодулях для термоелектричного перетворення енергії.

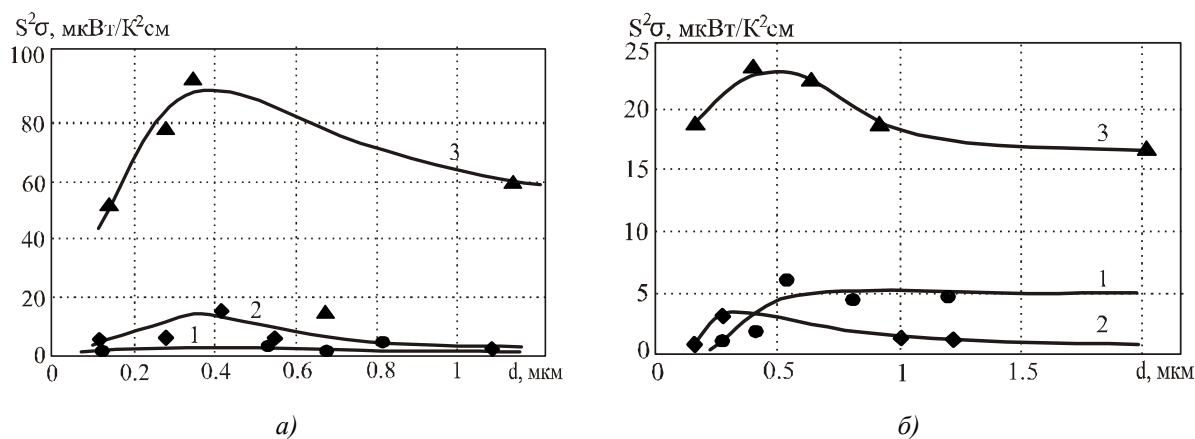


Рис. 3. Залежності термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) від товщини (d) плівок $PbTe-Vi_2Te_3$ з вмістом Vi_2Te_3 , мол. %: (●, 1) – 5; (■, 2) – 3; (▲, 3) – 1, на підкладках слюди (а) та ситалу (б).

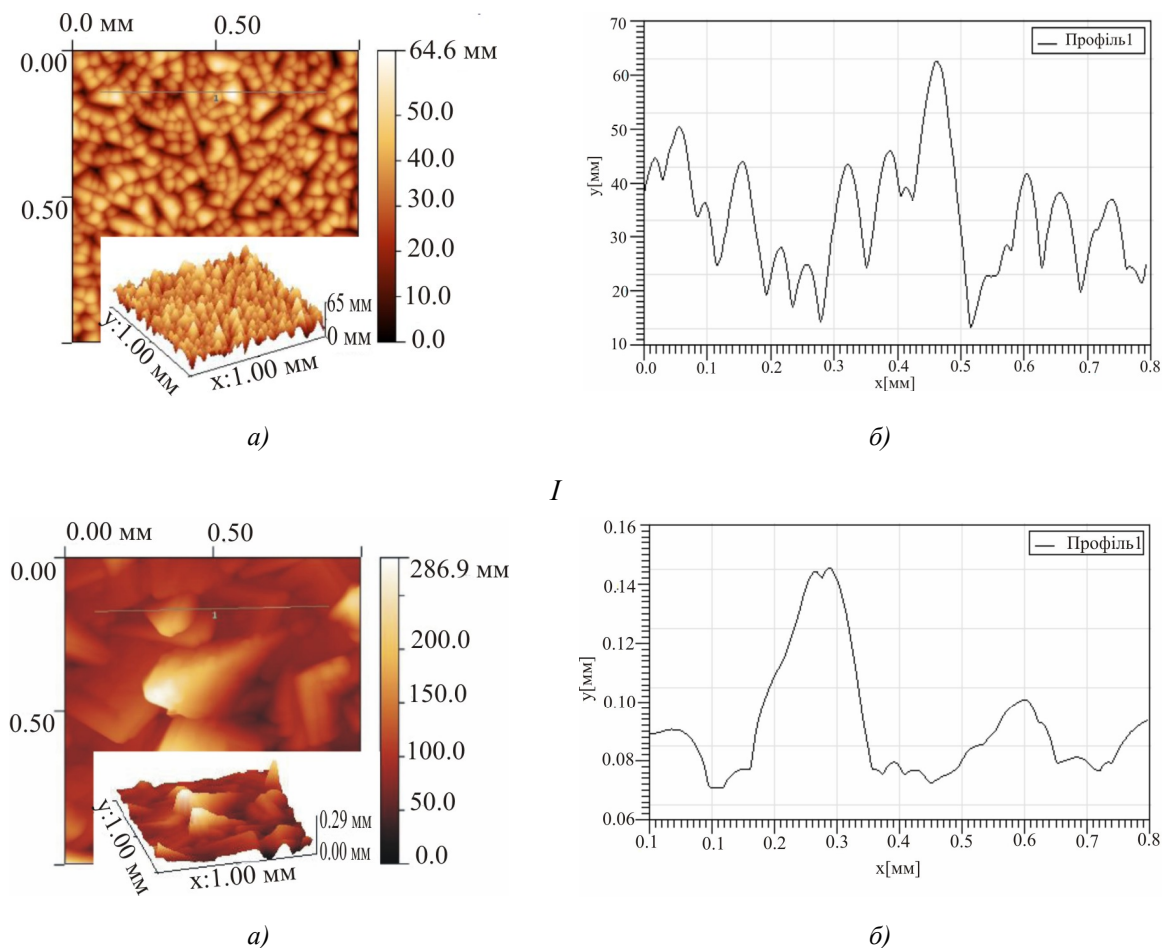


Рис. 4. 2D і 3D – АСМ зображення (а) і профілограми (б) поверхні парофазних конденсатів твердого розчину $PbTe-(1 \text{ мол. \%})Vi_2Te_3$, осаджених на свіжі сколи (0001) слюди мусковіт (I) і ситал (II): температура випаровування $T_6=700 \text{ K}$, температура осадження $T_n=470 \text{ K}$, час осадження 75 с.

Більші у чотири рази значення термоелектричної потужності конденсатів на слюді ($\sim 100 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$), ніж на ситалі ($\sim 23 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$) для твердих розчинів $PbTe-Vi_2Te_3$ з $\sim 1 \text{ мол. \% } Vi_2Te_3$

зумовлені їх структурним станом (рис. 4). Краще розвинена і впорядкована міжзеренна архітектура нанокристалітів конденсату на сколах слюди (рис. 4 – I), ніж на ситалі (рис. 4 – II), є причиною ефективного дроселювання носіїв заряду на потенціальних бар'єрах, що і зумовлює значне зростання коефіцієнта Зеєбека (табл.).

Слід відзначити також те, що зі збільшенням вмісту Vi_2Te_3 у конденсатах твердого розчину $PbTe-Vi_2Te_3$ як на сколах (0001) слюди-мусковіт, так і ситалі термоелектрична потужність приповерхневих шарів зменшується.

Висновок

1. Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок на основі твердих розчинів $PbTe-Vi_2Te_3$ різного складу, осаджених на підкладках ситалу та солах (0001) слюди-мусковіт.
2. З використанням двошарові моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару, значення яких визначається впливом атмосферного кисню.
3. Показано, що тонкоплівковий матеріал на основі твердих розчинів $PbTe-Vi_2Te_3$ зі вмістом Vi_2Te_3 1 мол.%. на сколах (0001) слюди-мусковіт має покращені термоелектричні параметри.

Робота виконана згідно з комплексним науковим проектом МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // Справочник. – К.: Наук. думка, 1979. – 769 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т. 2. Термоэлектрические преобразователи энергии. – / Л.И. Анатычук // Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Шперун В.Н. Термоэлектрика телуриду свинцю та його аналогів, / В.Н. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк // Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
4. Фреїк Д.М. Физика и технология тонких пленок. / Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская // Львов: В., 1988. – 182 С.
5. Бойков Ю.А. Изменения в концентрации и подвижности носителей заряда в пленках $PbTe$ после завершения процесса конденсации / Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов // Физика твердого тела. – 1981. – Т. 23, № 8. – С. 2527–2529.
6. Бойков Ю.А. Влияние приграничных слоев на свойства тонких пленок теллурида свинца / Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25, – № 10. – С. 2984–2987.
7. Процеси взаємодії з киснем тонких плівок сполук IV-V / Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська [і ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – С. 346.
8. Структура і електричні властивості тонких плівок чистого і легованого вісмутом телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, М.А. Лоп'янюк [і ін.] // Журнал нано – та електронної фізики – 2012. – Т. 4, №2. – С. 02012-1–02012-5.
9. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів / Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, В.Ю. Потяк [і ін.] // Фізика і хімія твердого тіла – 2012. – Т. 13, – №2. – С. 509-511.
10. R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // *Phy. Rev.* – 1958. – N 110. – P. 1254.

Надійшла до редакції 26.07.2013