

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк¹, А.П. Шпак², Б.С. Дзундза¹, І.І. Чав'як¹, В.В. Бачук¹, Ю.А. Куницький³

Розмірні ефекти в термоелектричних властивостях наноструктурованих плівок телуриду свинцю

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ, Україна

³Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070, Київ, Україна

Досліджено залежності термоелектричних параметрів наноплівки РbТе осаджених на поліаміді від товщини та часу їх витримки на повітрі. Спостережувані екстремальні значення у властивостях пояснено переходом від окремих наноутворень до суцільних плівкових структур.

Ключові слова: телурид свинцю, наноструктури, тонкі плівки, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 11.08.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньо температурної області [1]. Підвищений інтерес до халькогенідів свинцю був спричинений теоретичним передбаченням та експериментальним підтвердженням можливості значного підвищення термоелектричної добротності у надгратках [2]. У зв'язку з цим, мають певний науковий і практичний інтерес дослідження характеру зміни товщинних залежностей термоелектричних властивостей як тонких плівок, так і наноструктур на їх основі.

Зокрема, у роботі [3] досліджена зміна питомого опору полікристалічних плівок РbТе при 300 К у межах від 10 мкм до 0,05 мкм. Однак, залежність лише одного параметра від товщини не може бути достатньою для повного аналізу термоелектричних властивостей.

Авторами [4] досліджено залежність коефіцієнтів Холла та Зеебека, а також електропровідності від товщини тонких епітаксійних плівок РbТе ($d = 5-200$ нм), осаджених на підкладці КСІ. Плівки покривалися захисним шаром EuS, який призводив до того, що вона могла адсорбувати кисень лише до певного рівня. Це дало можливість чітко виявити точку інверсії знаку основного носія заряду як функцію товщини захисного шару. У статті [5] подібним чином вимірювали термоелектричні параметри тонких плівок РbТе з тією різницею від роботи [4], що в якості підкладки використовувалася слюда і плівки не покривали захисним шаром. Термоелектричні параметри у щойно вирощених і витриманих на повітрі плівок РbТе на підкладах

КСІ і покритих захисним шаром EuS досліджено у роботі [5]. Отримано, що при товщині плівки у ~50нм мають місце екстремуми на графіках відповідних параметрів. Дане явище пояснено перколяційним переходом від острівної до суцільної плівки.

У даній роботі досліджено особливості формування і росту та поведінки термоелектричних параметрів у наноструктурованих тонких плівках телуриду свинцю, осаджених на підкладки з поліамідної стрічки від товщини при різних часах їх витримки на повітрі.

І. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладки з поліамідної стрічки. Температура випарника під час осадження складала $T_v = 700$ °С, а температура підкладок $T_n = 150$ °С. Товщину плівок задавали часом осадження в інтервалі (5-90)хв та визначали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів свіжо вирощених та витриманих на повітрі до 50 год плівок проводили 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 ≈ 100 мкА. Магнітне поле напрямлялося перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 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 крім технології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість поверхні.

Результати досліджень морфології поверхні вирощених плівок і залежності питомої електропровідності, коефіцієнта Холла і рухливості носіїв струму, коефіцієнта термо-ЕРС та термоелектричної потужності плівок РbТе від товщини зображено на рис. 1-4.

II. Результати дослідження

АСМ-зображення поверхні конденсованих плівок вказують, що вже на початкових етапах осадження утворюються чітко сформовані пірамідальної форми наноструктури, які не упорядковано розміщені на поверхні підкладки (рис. 1,а; рис. 2,а). Максимальна густина наночинок на поліаміді при часі осадження 5 хв (рис. 1,а; рис. 2,а) висотою $h \approx 30$ нм складає \approx

$3,5 \cdot 10^{10}$ см⁻², а при часі осадження 30 хв (рис. 1,б; рис.2,б) висотою $h \approx 38$ нм складає $\approx 2,7 \cdot 10^{10}$ см⁻² відповідно. При цьому латеральні розміри наноутворень з часом осадження зростають від ≈ 200 при 5 хв (рис. 2, а) до 400 нм при 30 хв (рис. 2, б).

Видно (рис. 3,4), що товщинні залежності термоелектричних параметрів характеризуються наявністю ряду екстремумів. Так, зокрема, як у свіжо вирощених, так і у витриманих на повітрі до 46 год максимальні значення питомої електропровідності (σ) (рис. 3,а), холлівської рухливості носіїв струму (μ) (рис. 3,в), коефіцієнта термо-ЕРС (S) (рис. 3,г) та термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (рис. 4) лежать в області $d=(0,35-0,41)$ мкм. Що стосується коефіцієнта Холла (R_H) (рис. 3,б) то він зростає від мінімальних значень при товщині плівок $d=0,27$ мкм з виходом на насичення при її збільшенні.

III. Обговорення результатів дослідження

Відомо, що є два головні механізми епітаксійного росту наноструктур, які призводять до утворення острівців: механізми Странські-Крастанова (SK) і Фольмера-Вебера (VW) [7].

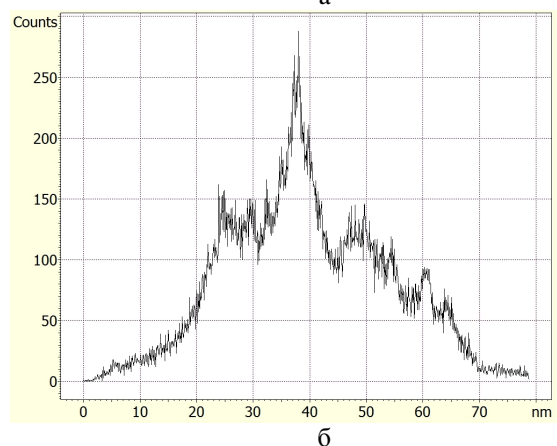
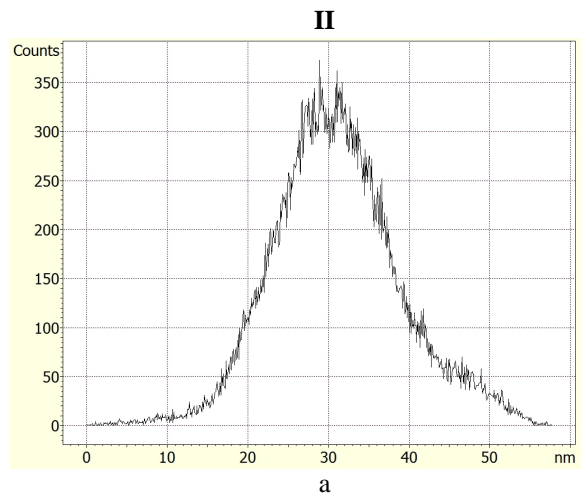
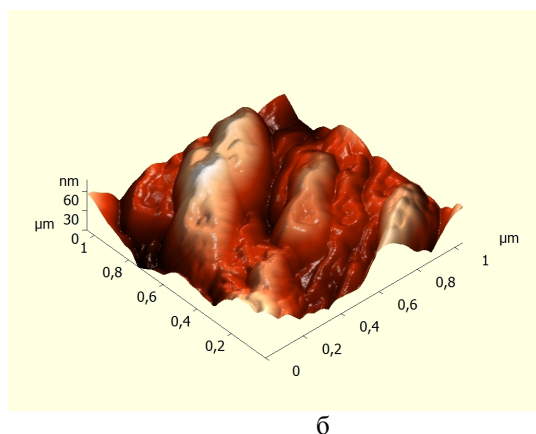
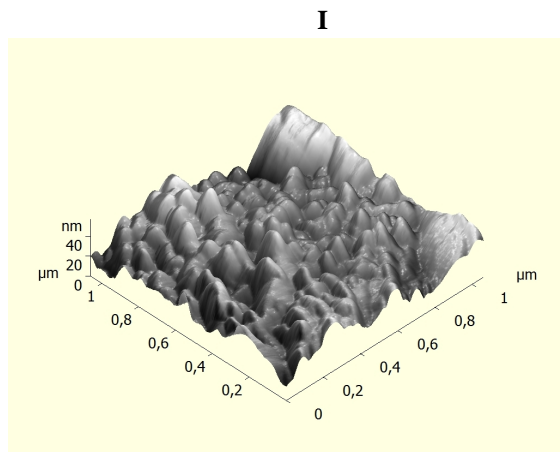


Рис. 1 АСМ –3D зображення (I) і гістограми розподілу частинок за висотою (II) наноструктур РbТе на поліаміді, отриманих при температурі випаровування $T_B = 700^\circ\text{C}$, температурі підкладки $T_{II}=150^\circ\text{C}$, часі осадження τ ,хв: = 5 (а), 30 (б).

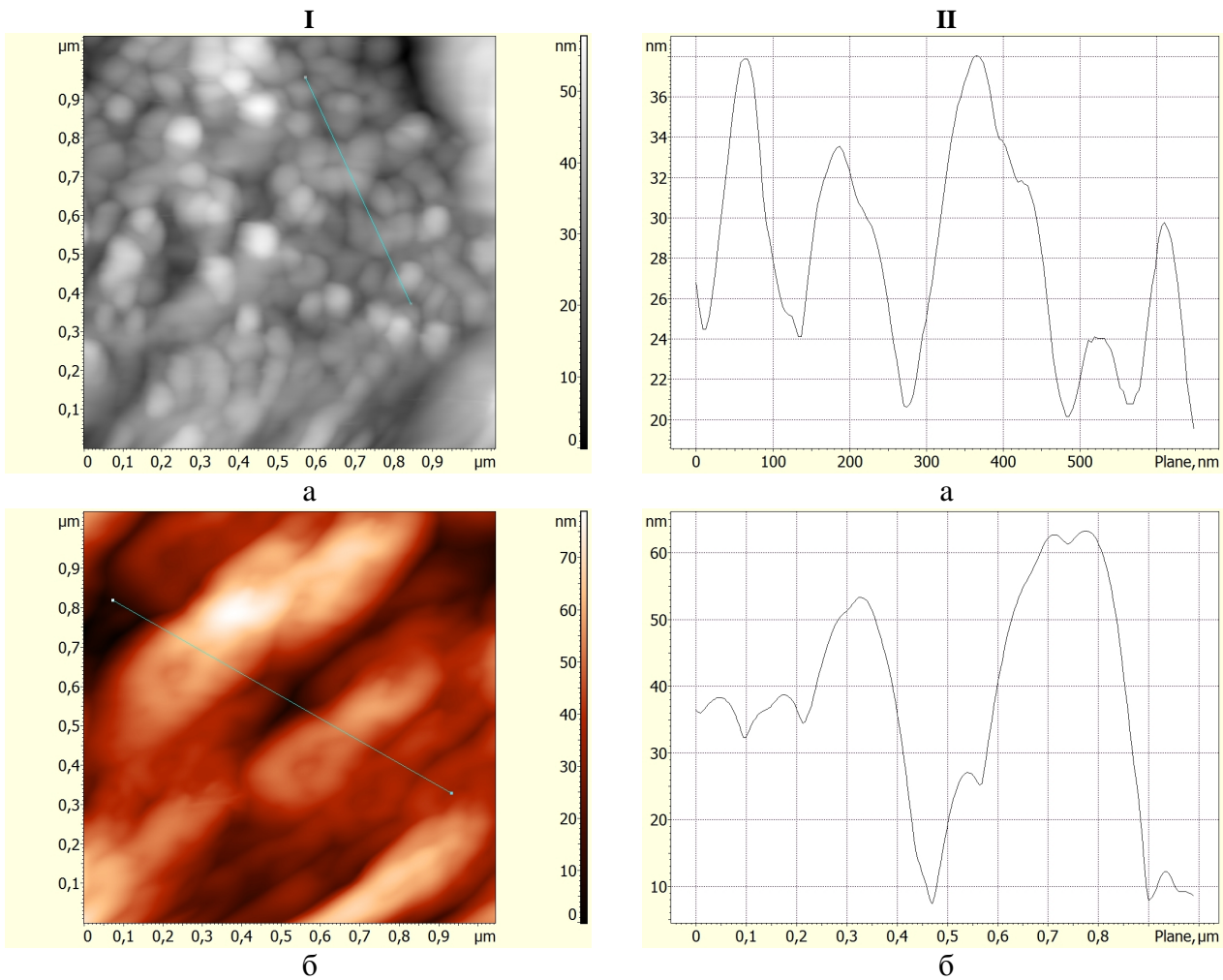


Рис. 2 АСМ–2D зображення (I) і профілограми (II) наноструктур РbТе на поліаміді отриманих при температурі випаровування $T_v = 700^\circ\text{C}$, температурі підкладки $T_{\text{п}} = 150^\circ\text{C}$, часі осадження $\tau, \text{хв.} = 5$ (а), 30 (б).

У випадку SK спочатку на поверхні підкладки утворюється пружньо-напружений змочуваний шар із високою енергією деформації, яка може бути зменшена утворенням ізольованих наноструктур. Можливість бездислокаційного росту SK доведена як теоретично так і експериментально, і, зазвичай, спостерігається при вирощуванні квантових точок.

При дослідженні кінетики формування квантових точок слід розрізняти рівноважну товщину змочуючого шару, при якій утворення когерентних острівців стає енергетично вигідним, і критичну товщину, при якій утворення цих острівців реально спостерігається в експерименті. Зазвичай зародження острівців має характер флуктуаційного подолання зародками активаційного бар'єру нуклеації. Слід зазначити, що в загальному випадку вільна енергія містить внески від зміни поверхневої енергії при утворенні острівця, концентрації атомів при фазовому переході, енергії взаємодії атомів з підкладкою (або енергії змочування) і пружної енергії [8]. Перші два внески аналогічні класичним виразам для вільної енергії утворення острівців, третій завжди суттєвий для тривимірних острівців, а четвертий характерний тільки для розузгоджених систем. Саме внесок від зміни пружної енергії і є рушійною силою фазового переходу: острівці

утворюються тому, що пружна енергія в острівці менша, ніж у змочуючому шарі. Розрахунки показують, що релаксація пружної енергії в острівцях прямо пропорційна висоті острівця, тобто чим сильніше виражена тривимірність острівця, тим більш яскраво виявляється ефект. Внески, пов'язані зі зміною поверхневої енергії та енергії взаємодії з підкладкою, є енергетично не вигідними (виняток становить випадок, коли перенормування поверхневої енергії під дією пружних напружень змінює знак поверхневого внеску). Тому вільна енергія утворення когерентного острівця при даній величині метастабільної системи має максимум при певному розмірі, аналогічному до критичного розміру у класичній теорії нуклеації.

При механізмі росту VW, якій реалізується в нашому випадку, тривимірне формування острівця відбувається без "шару змочування" (рис. 1,а; рис. 2,а).

Через різницю в коефіцієнтах теплового розширення між конденсатом і підкладкою, наноутворення являють собою центри пружних деформацій, перекриття яких створюють області із низькими напруженнями які чергуються із областями з високим напруженням. Після формування перколяційних каналів і зменшення пружних

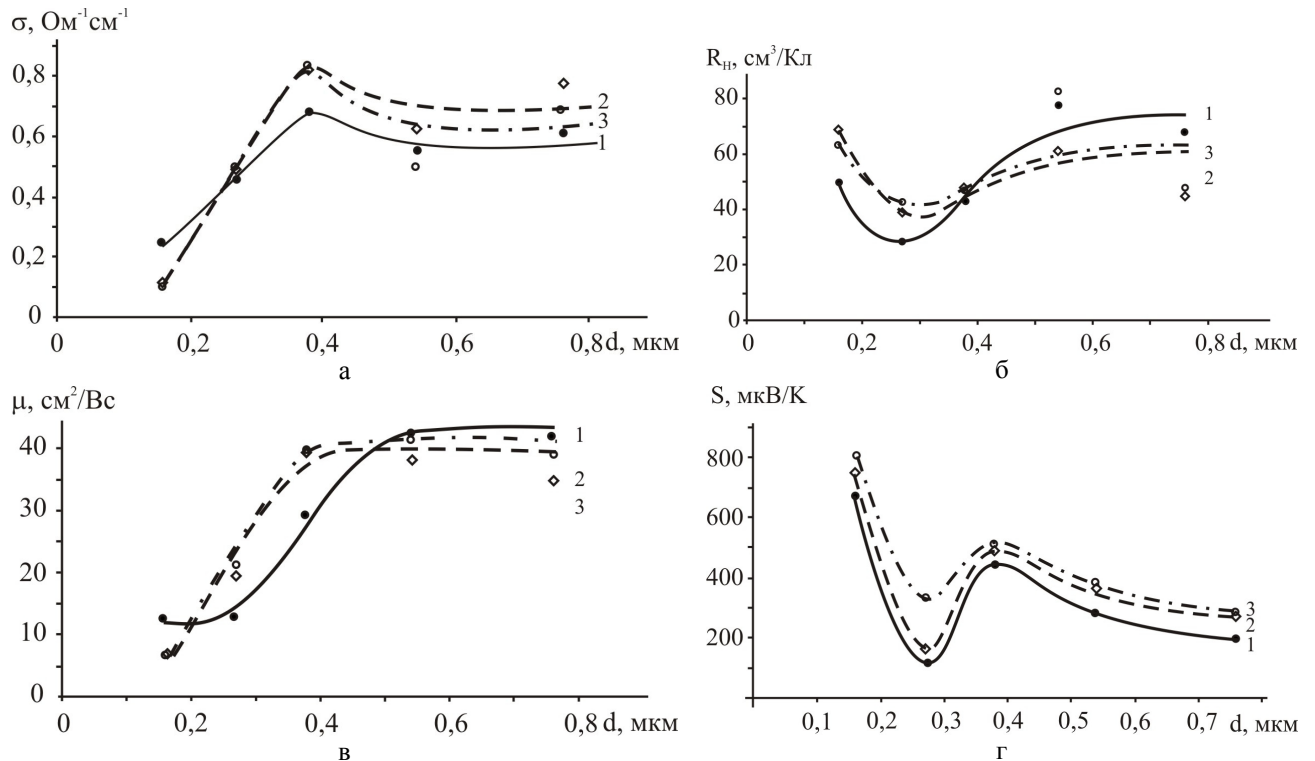


Рис. 3. Залежність питомої провідності (σ), коефіцієнта Холла (R_H), рухливості носіїв струму (μ) та термо-ЕРС (S) від товщини d для плівок PbTe різного часу витримки на повітрі t , хв: 1 – 10; 2 – 1480; 3 – 2760.

деформацій має місце впорядкування і ріст острівців як у нормальному до підкладки, так і у латеральному напрямках (рис. 1,б; рис. 2,б).

Зменшення густини наноутворень і збільшення їх розмірів при рості товщини (збільшення часу осадження) (рис. 1,а; рис. 2,а) пов'язані із дозріванням за Освальдом, при якому за рахунок дифузійного масопереносу речовини від кластерів з більшою кривизною поверхні до кластерів із меншою кривизною поверхні малі кластери щезають, а більші за їх рахунок ростуть (ефект Гіббса-Томпсона), що веде до спостережуваного зростання середнього розміру наноутворень (рис. 1,б; рис. 2,б) [9].

питомої електропровідності (рис. 3,а) та припинення росту величини рухливості носіїв струму (рис. 3,б), починаючи з $d \approx 0,41$ μm обумовлене формуванням дефектів на межах острівців під час росту, оскільки ці межі є сприятливим місцем для утворення дефектів (рис. 1,б; рис. 2,б).

Слід зауважити, що витримка плівок на повітрі призводить до суттєвого зростання значень питомої провідності та термо-ЕРС (рис. 3,а,г), а також зумовлює значне зростання термоелектричної потужності (рис. 4).

Висновки

1. Досліджено товщинні залежності термоелектричних параметрів наноструктурованих плівок PbTe , осаджених на поліамідній стрічці.

2. Екстремальні значення у властивостях пояснено механізмами зародження за Фольмером-Вебером та процесами оствальдівського дозрівання.

3. Визначено значення товщини плівок $d=(0,35-0,41)$ μm , які відповідають максимальним значенням термоелектричної потужності ($S^2\sigma$).

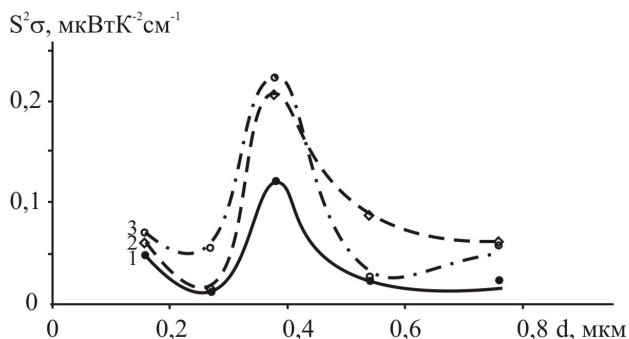


Рис. 4. Залежність термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від товщини d для плівок PbTe різного часу витримки на повітрі t , хв: 1 – 10; 2 – 1480; 3 – 2760.

Отже, екстремальні значення в термоелектричних параметрах, які спостерігаються при $d \approx (0,35-0,41)$ μm в плівках PbTe (рис. 3,4) пов'язані із впорядкуванням наноструктур. Деяке зменшення

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Шпак А.П. – академік НАН України, директор;

Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Чав'як І.І. – аспірант;
Бачук В.В. – аспірант;
Куницький Ю.А. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу.

- [1] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плаї, Івано-Франківськ. 250 с (2000).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna. *New Directions tar Low-Dimensional Thermoelectric Materials // Adv. Mater.* 19. pp. 1043-1053 (2007).
- [3] Ю.А. Браташевский, В.Д. Окунев, З.А. Самойленко. Влияние структуры на электропроводность поликристаллических пленок РbТе // *Неорганические материалы*, **21**(7). сс. 1124-1129 (1985).
- [4] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev and M.S. Dresselhaus. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films // *Appl. Phys. Lett.* **78**(12). pp. 1661-1663 (2001).
- [5] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus Effect of oxidation on thickness dependencies of thermoelectric properties in PbTe/mica thin films // *Thin Solid Films*. 476. pp. 391-395 (2005).
- [6] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, V.A. Volobuev, M.S. Dresselhaus. Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films // *Appl. Phys. Lett.* **78**(21). pp. 3238-3240 (2001).
- [7] Д.М. Фреїк, П.М. Литвин, І.І. Чав'як, І.М. Ліщинський, В.В. Бачук, О.С. Криницький Процеси росту нанорозмірних структур РbТе і оствальдівське дозрівання // *Фізика і хімія твердого тіла*. **10**(4). сс. 789-799 (2009).
- [8] А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, О.О. Коротченков, С.Ю. Смик. *Квантові низько розмірні системи*. Акад. книга. К. 310 с. (2003).
- [9] Р.Д. Венгреневич, Б.В. Іванський, А.В. Москалюк. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера // *Фізика і хімія твердого тіла*. **10**(1). сс. 19-30 (2009).

D.M. Freik¹, A.P. Shpak², B.S. Dzundza¹, I.I. Chaviyak¹, V.V. Bachuk¹, Yu.A. Kunytskyi³

Size Effect in Thermoelectric Properties Nanostructured Films of Lead Telluride

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Institut Metallic them. G.V. Kurdyumov NAS of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Boulevard, Kyiv, Ukraine

³Technical Science Center NAS of Ukraine, 13, Pokrovskaya str., 04070 Kyiv, Ukraine

The dependences of thermoelectric parameters nanofilms PbTe deposited on the thickness of the polyamide and the time of their exposure to air. The observed properties of extreme importance in explaining the transition from individual to nanoutvoren continuous film structures.