ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 598-603

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 598-603

УДК 621.315.592. ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.В. Бачук, Л.Т. Харун, Ю.В. Лисюк

Термоелектричні властивості тонких плівок PbTe при витримці на повітрі

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

Досліджено залежності кінетичних параметрів полікристалічних плівок PbTe різних товщин (0,16-0,54 мкм) від часу їх витримки на повітрі. Встановлено механізми дифузійних процесів, які призводять до зміни електричних властивостей тонких плівок з часом.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид свинцю, провідність, коефіцієнт Холла.

Стаття поступила до редакції 07.02.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

У зв'язку зі зниженням ресурсів викопного палива та збільшенням світового попиту на нього в світі виникає необхідність розробки альтернативних джерел енергії. Одним з передових напрямків досліджень у цій області пов'язаний з плюмбум халькогенідами, інтерес до яких був спричинений теоретичними передбаченнями і наступними експериментальними спостереженнями значного підвищення термоелектричної добротності у надрешітках, базованих на сполуках IV-VI [1].

Процеси окислення, які відбуваються в структурах на основі плюмбум халькогенідів, мають дуже серйозний вплив на їх властивості, що в свою чергу впливає на роботу приладів, базованих на їх основі. Тому взаємодія кисню з халькогенідами свинцю була предметом багатьох попередніх досліджень, однак складні процеси, які при цьому відбуваються, залишаються дискусійними [2,3].

Так, зокрема, проведені дослідження [4] показують, що такі гази як азот, водень, водяна пара мають невеликий вплив на плівки телуриду свинцю. Єдиним газом, який викликав швидку зміну в електричних властивостях, був кисень і не було виявлено жодної різниці між впливом чистого кисню і повітря. Це стосується плівок напівпровідника телуриду свинцю, підготовленого осадженням у вакуумі на нагріту слюду. Зокрема, проводились вимірювання ефекту Холла у вакуумі і протягом наступного виставлення плівок на повітря. Однак, у даній роботі не отримано важливих для термоелектричного застосування явних залежностей для провідності, рухливості носіїв та коефіцієнта Зеєбека як функцій від часу витримки плівок на повітрі. В данному випадку залежності коефіцієнта Холла від часу витримки плівок на повітрі трактувалися з позицій адсорбційної та дифузійної моделей. Крім того, в даній роботі не враховано впливу товщини плівки на характер відповідних залежностей для коефіцієнта Холла. Товщина плівок була рівною ≈ 300нм.

Зміна питомого опору полікристалічних при 300 K з часом в процесі старіння плівок отримана в роботі [5]. Тут враховано характер кривих при різних товщинах плівки в межах від 10 до 0,05мкм. Однак, залежність лише одного параметра від часу витримки плівок на повітрі не може бути достатнім для повного аналізу впливу окислення на властивості плівок групп IV-VI.

Залежність коефіцієнтів Холла та Зеєбека, а також електропровідності від товщини тонких епітаксійних плівок PbTe (d = 5-200нм), осаджених на підклаці KCl, досліджено у статті [6]. Дані плівки покривалися захисним шаром EuS, який призводив до того, що плівка 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 [7] подібним чином вимірювали термоелектричні параметри тонких плівок PbTe з тією різницею від роботи [6], що в якості підкладки використовувалася слюда і плівки не покривали захисним шаром. Термоелектричні параметри знімали з щойно вирощених і виставлених на повітря плівок. У [8] зафіксовано максимум рухливості носіїв, коефіцієнтів Холла і термоелектричної потужності при товщині плівки PbTe d~50 нм на підкладці KCl покритої захисним шаром EuS. Це явище пояснено перколяційним переходом від плівки острівного типу

до суцільної плівки. Очевидно, що в цьому випадку процеси окислення відіграють свою роль.

Проте у цих роботах не отримано залежностей відповідних термоелектричних параметрів від часу витримки плівки на повітрі, що є важливим для більш точного аналізу явищ, які відбуваються в процесі окислення плівки.

У даній роботі за мету поставлено дослідження особливостей поведінки ряду термоелектричних параметрів тонких плівкок телуриду свинцю, осадженого на підкладки з поліамідної стрічки в ході їх витримки на повітрі.

I. 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 700 ^{o}C, а температура підкладок 150 ^{o}C. Товщина плівок складала 0,16-0,54 мкм.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатній температурі у постійному магнітному полі (час одного вимірювання – 6-10хв). Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омічних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ~ 100 мкА. Магнітне поле напрямлялося перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл.

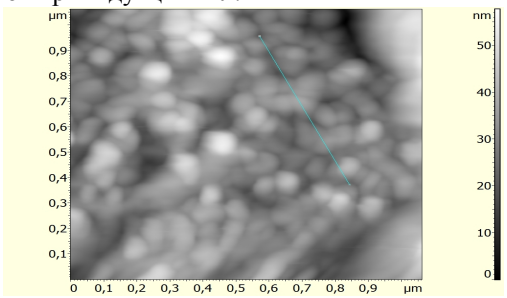

Рис. 1. АСМ –2D зображення наноструктур PbTe на поліаміді отриманих при температурі випаровування $T_в$=700°C, температурі підкладки $T_п$=150°C, часі осадження τ,хв: 5 (a), 30 (b), [9].

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) з допомогою Nanoscope 3a Dimention 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 (NT0MDT, 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 (рис. 1) [9].

II. Результати та їх обговорення

Припускаючи, що кисень, діючи як акцептор, під час дифузії у плівку PbTe заповнює вакантні місця телуру можемо стверджувати, що з часом концентрація носіїв р-типу у напівпровіднику буде зростати, Також можемо розглянути випадок, коли кисень осідає на поверхні плівки, зв'язуючи носії n-типу, що в свою чергу призводить до зниження концентрації вільних електронів. З кристалоквазіхімії відомо, що у тонких плівках PbTe може відбуватися процес дифузії вакансій свинцю до поверхні, що призводить до зниження концентрації носіїв n-типу [10].

Ідея полягала в тому, щоб використовуючи експериментальні дані для відповідних термоелектричних параметрів і їхнє представлення у моделі двох носіїв [6], шляхом співставлення теорії з експериментом отримати закони зміни концентрацій носіїв n- і р-типу. При цьому відповідні закони необхідно було вводити з чисто фізичних міркувань, описаних вище. Правильність конкретного припущення щодо фізичних процесів, які відбуваються у плівці, і відповідних законів зміни концентрації, що описують ці процеси, має бути підтверджена експериментальними даними. Отже, у моделі двох носіїв р- і n-типу можемо записати формули для електропровідності σ, коефіцієнтів Холла R_H та Зеєбека S наступним чином [6]:

$$s = s_p + s_n = pm_p e + nm_n e, \quad (1)$$

$$R_H = \frac{1}{e}\frac{m_p^2 p - m_n^2 n}{(m_p p + m_n n)^2}, \quad (2)$$

$$S = \frac{S_p s_p + S_n s_n}{s_p + s_n}, \quad (3)$$

де індекси p та n – концентрація носіїв р- та n-типу відповідно; σ – провідність; σ_p, σ_n – провідності носіїв р- та n-типу; μ_p,μ_n – рухливості носіїв р- та n-типу; R_H – коефіцієнт Холла; S – коефіцієнт Зеебека; S_p, S_n – значення коефіцієнта Зеебека для носіїв р- та n-типу. Зазначимо, що S_p та S_n мають протилежні знаки. Також припускається, що фактор Холла γ дорівнює одиниці:

$$g = \frac{m_H}{m} = 1. \quad (4)$$

У результаті опрацювання експериментальних даних по вимірюванню даних параметрів для цілого ряду зразків PbTe/поліамід було виявлено, що всі плівки можна поділити на дві групи, у кожній з яких для даних параметрів мав місце характерний хід відповідних кривих. Першу групу плівок було

умовно названо "тонкими", так як їхня товщина була меншою за деяку характерну; і, відповідно, другу групу з товщиною більшою за деяку характерну можна назвати "товстими". Дана характерна товщина, при якій можна стверджувати, що хід кривої змінився, знаходиться в межах 0,4-0,5 мкм. Найхарактернішою відмінністю між даними двома групами плівок є те, що для тонких плівок зафіксовано ріст коефіцієнта Холла з часом витримки на повітрі, тоді як для товстих плівок коефіцієнт Холла зменшувався по своїй величині.

На рис. 2, 3, 4, 5 для зображення серед цілого ряду зразків відібрано експериментальні дані для двох плівок PbTe/поліамід p-типу характерних товщин: 0.16 мкм (кружечки) та 0.54 мкм (ромбики). Для тонкої плівки дифузія кисню в матеріал PbTe і дифузія вакансій свинцю до поверхні супроводжується двома паралельними процесами росту концентрації носіїв p-типу і зниження концентрації носіїв n-типу. Було виявлено, що наближення таких процесів через експоненційні залежності, досить добре узгоджується з експериментом:

$$p = p_0 e^{\frac{t}{t_1}}, \qquad (5)$$

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{t_2}}, \qquad (6)$$

тут t – час витримки плівок на повітрі; p_0 та n_0 – концентрації носіїв p- і n-типу в початковий момент часу; τ_1, τ_1 – сталі, які характеризують форму кривих p=p(t) та n=n(t). Підстановкою (5), (6) в (1), (2), (3) отримано теоретичні залежності, зображені суцільними кривими на рис. 2, 3, 4, 5. Параметри, які підбиралися для узгодження з експериментом, наведено в таблиці 1 в колонці для плівки товщиною 0,16 мкм.

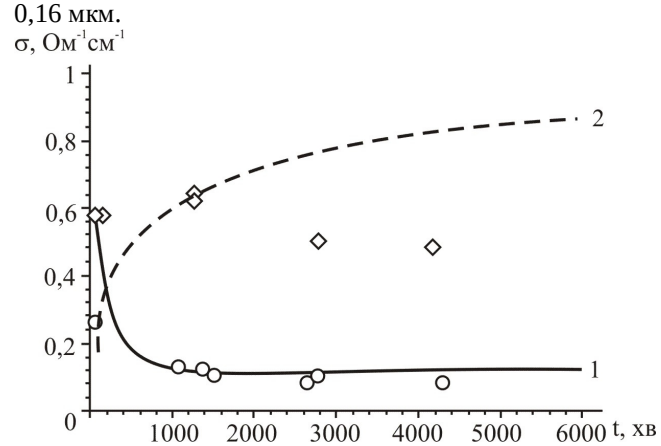

Рис. 2. Залежність питомої провідності (σ), від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при T=300 K для товщини плівки d, мкм: 1– 0,16 (круги); 2 – 0,54 (ромбики). Суцільна і штрихована криві обраховані на основі двоносієвої моделі.

Зниження провідності на рис. 2 пояснюється зменшенням кількості вільних електронів з часом у зв'язку з дифузією вакансій свинцю до поверхні. Очевидно, що інтенсивність утворення дірок за рахунок дифузії кисню в цьому випадку ще є недостатньою для того, щоб провідність могла зростати. Теоретична крива на рис. 3 на початку виставлення плівок на повітря описує перехід від від'ємного до додатнього коефіцієнта Холла. Це означає, що в початковий момент часу відбувся перехід від плівки з домінуючим типом носія n-типу до плівки p-типу.

Розглянемо тепер товсту плівку. В даному випадку першочергову роль відіграють процеси дифузії кисню. Це підтвердилося в процесі моделювання, коли найкраще узгодження з експериментом дав логарифмічний закон росту концентрації дірок з часом при майже сталій концентрації носіїв n-типу:

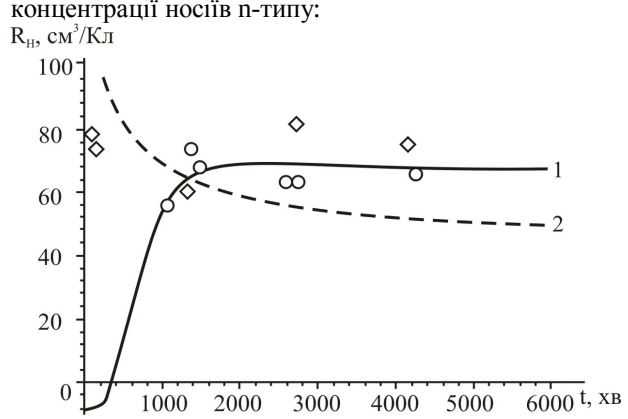

Рис. 3. Залежність коефіцієнта Холла (R_H), від часу витримки на повітрі PbTe/поліамід при T=300 K для товщини плівки d, мкм: 1– 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія.

$$p = p_0 + p_0 \ln\left(\frac{t + t_1}{t_1}\right), \qquad (7)$$

$$n = n_0, \qquad (8)$$

тут p_0 – концентрація дірок в початковий момент часу; τ_1 – стала, яка характеризує форму кривої p=p(t). Вигляд формули (7) зумовлений особливістю логарифмічної функції, яка при аргументі меншому одиниці набуває від'ємних значень.

На рис. 2, 3 штрихованою лінією показано теоретичні криві для відповідних термоелектричних параметрів, побудовані шляхом підтстановки (7), (8) в (1), (2), (3). У випадку товстої плівки немає такого хорошого співпадіння з експериментом як для тонкої. Однак співпадіння тенденції ходу теоретичної кривої з експериментом, а також той факт, що різниця між теоретичними і експериментальними значеннями відповідних параметрів знаходиться в межах похибки вимірювання дозволяє стверджувати, що в даному випадку правильно враховані дифузійні процеси, які тут відбуваються.

Також слід відмітити досить хороше співпадіння теоретичних кривих з експериментальними значеннями коефіцієнтів Зеєбека S і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ для обох плівок на рис. 4, 5. Як теорія так і експеримент зафіксували ріст коефіцієнта Зеєбека з часом в процесі окислення. Невеликі значення коефіцієнта термоелектричної потужності зумовлені тим, що в даному випадку не розглядалися дуже тонкі плівки, бо за ціль ставилося дослідження впливу окислення на електричні

властивості плівки, а не її товщини (в попередніх роботах зафіксовано ріст коефіцієнта термоерс зі зменшенням товщини плівки).

В таблиці 1 в колонці для плівки товщиною 0,54 мкм наведено параметри, які використовувалися у цьому випадку.

Табл. 1.

Сталі, отримані по ходу узгодження моделі двох носіїв і дифузійних процесів у тонких плівках PbTe з експериментальними даними.

Параметри	**Товщина плівки p-PbTe, мкм**	
	0.16	**0.54**
μ_p, см^2/(В·с)	8	50
μ_n, см^2/(В·с)	8	35
τ_1, с	200000	200
τ_2, с	250	-
p_0, см$^{-3}$	$0{,}9\cdot10^{17}$	$2\cdot10^{16}$
n_0, см$^{-3}$	$4\cdot10^{17}$	$1\cdot10^{16}$
S_p, мкВ/К	800	350
S_n, мкВ/К	-750	-300

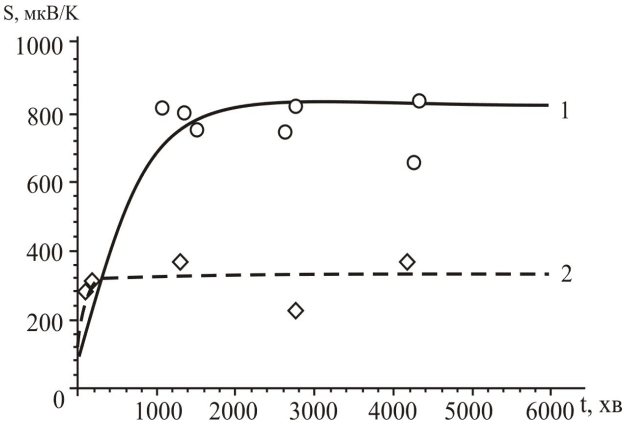

Рис. 4 Залежність коефіцієнта Зеебека (S) від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при T=300 K для товщини плівки d, мкм: 1– 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія.

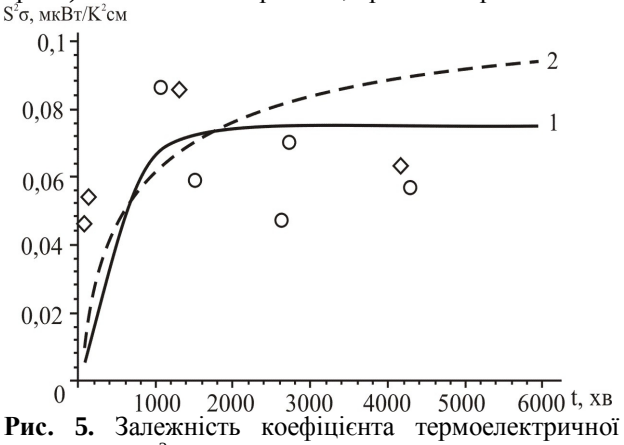

Рис. 5. Залежність коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при T=300 K для товщини плівки d, мкм: 1– 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія.

Розглянемо характер зміни з часом концентрації носіїв p- і n-типу. На рис. 6 зображено залежності (5) – крива 1, (6) – крива 1', (7) – крива 2, (8) – крива 2'.

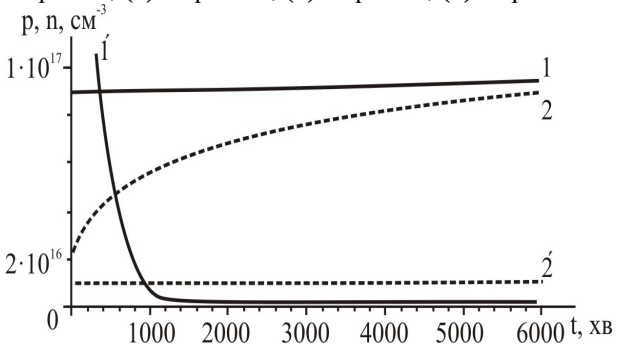

Рис. 6. Залежності концентрації носіїв p- і n-типу від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при T=300 K для плівок з різною товщиною d у моделі двох носіїв: 1 – 0,16 мкм, p-тип; 1' – 0,16 мкм, n-тип; 2 – 0,54 мкм, p-тип; 2' – 0,54 мкм, n-тип.

З рис. 6 видно, що у випадку тонких плівок переважаючим є процес зниження концентрації носіїв n-типу (кр. 1') в порівнянні з ростом концентрації носіїв p-типу (кр. 1) з часом. На графіку для тонкої плівки залежність p(t) (кр. 1) виглядає як пряма у зв'язку з неможливістю побачити незначний ріст концентрації носіїв p-типу в даному масштабі. Однак, для товстих плівок можемо спостерігати зворотній процес – при незмінній концентрації носіїв n-типу (кр. 2'), маємо значний ріст концентрації носіїв p-типу (кр. 2).

Для підтвердження правильності заданих залежностей p(t), n(t) співставимо величини холлівської концентрації, порахованої на основі виміряного коефіцієнту Холла за відомою формулою

$$n_H = \frac{1}{eR_H}, \qquad (9)$$

із n_H, отриманого з моделі двох носіїв:

$$n_H = p - n. \qquad (10)$$

Підстановкою (5), (6) в (10) отримано суцільну криву 1 та (7), (8) в (10) – штриховану криву 2 на рис. 7.

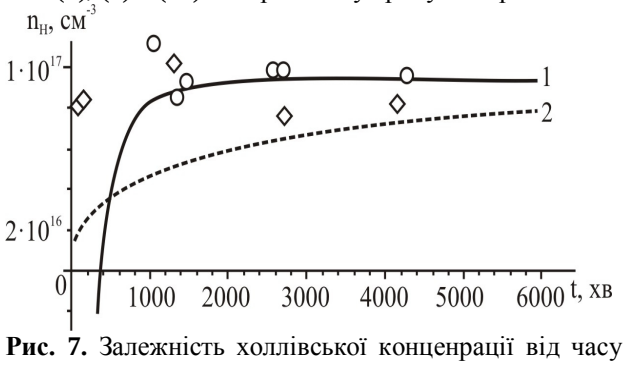

Рис. 7. Залежність холлівської концентрації від часу витримки на повітрі плівок PbTe на поліаміді при T=300 K для товщини плівки d, мкм: 1– 0,16 (круги, суцільна крива); 2 – 0,54 (ромбики, штрихована крива). Значки – експеримент, криві – теорія.

Як бачимо для тонкої плівки отримано майже ідеальне співпадіння з експериментом. Для товстої

плівки можемо стверджувати, що теоретична крива з достатньою точністю описує експериментальні точки, так само як і у випадку всіх інших термоелектричних параметрів, наведених вище. Зауважимо, що отримані незначні значення рухливості носіїв (табл. 1) пов'язані із чітко вираженою острівною структурою плівок на поліаміді (рис. 1) [11].

Висновки

1. Отримані залежності кінетичних коефіцієнтів від часу t витримки плівок PbTe на повітрі пояснюються на основі простої двоносієвої моделі, яка враховує дифузійні процеси кисню та вакансій свинцю до поверхні.
2. Якщо у тонких плівках PbTe кисень заміщує вакантні місця телуру тільки на початкових етапах їх витримки на повітрі, а переважаючим процесом є дифузія вакансій свинцю до поверхні, то у товстих плівках цим процесом можна знехтувати і враховувати лише взаємодію із киснем.
3. Для товстих плівок можемо з достатньою ймовірністю стверджувати, що дифузійні процеси позитивно впливають на коефіцієнт термоелектричної потужності, збільшуючи його значення. Тоді як для тонких плівок це питання потребує додаткового вивчення у зв'язку з ростом коефієнта Зеєбека і падінням провідності у них.
4. Поєднання моделі двох носіїв з дифузійними процесами дозволяє оцінити внесок в термоелектричні параметри електронів і дірок окремо, що є корисним у такого роду дослідженнях.

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, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Юрчишин І.К. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Бачук В.В. – молодший науковий співробітник;
Харун Л.Т – апірант;
Лисюк Ю.В. – аспірант.

[1] Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.I.,Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J-P., Gagna P. New Directions tar Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater*, 19, pp. 1043-1053 (2007).
[2] N.S. Lidorenko, A.M. Gas'kow, Z.M. Dashevskii, and M.P. Rulenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR **301**(89) (1988) [Sov. Phys. Dokl. **33**(512) (1988)].
[3] Z. Dashevsky, *Proceedings of 16th International Conference on Thermoelectrics*, Dresden, Germany, p. 255 (1997).
[4] R.F. Egeron, C. Juhasz. The efect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films // *Thin Solid Films*, **4,** cc. 239-253 (1969)
[5] Браташевский Ю.А., Окунев В.Д., Самойленко З.А. Влияние структуры на электропроводность поликристалических пленок PbTe // *Неорганические материалы*, **21**(7), сс. 1124-1129 (1985).
[6] 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).
[7] 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).
[8] 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).
[9] Д.М. Фреїк, А.П. Шпак, Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як, В.В. Бачук, Ю.А. Куницький. Розмірні ефекти в термоелектричних властивостях наноструктурованих плівок телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**(2), 112 с. (2010).
[10] Вплив атомних і структурних дефектів на електронні процеси в епітаксійних плівках телуридів олова і свинцю: Автореф. дис... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.18 / М.В. Пиц / Прикарпат. ун-т ім. В.Стефаника. — Івано-Франківськ, 20 с. (2001).
[11] R.L. Petritz, F.L. Lummis, H.E. Sorrow, J.F. Woods, in R.H. Kingston (ed.), *Semiconductor Surface Physics*, Univ. of Pennsylvania Press, Philadelphia, p. 229 (1957).

D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, V.V. Bachuk, L.T. Harun, Yu.V. Lysiuk

Thermoelectric Properties During Exposure to Air of Thin Films of PbTe

Physical-chemical institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Investigated the dependence of kinetic parameters polycrystalline PbTe films of different thicknesses from time of its exposure to air. Established the mechanisms of diffusion processes, whisch lead to change of electric properties of thin films with time.