

ВПЛИВ ПОВЕРХНІ ТА МІЖЗЕРЕННИХ МЕЖ НА РОЗСІЮВАННЯ НОСІЇВ СТРУМУ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ СТАНУМ ТЕЛУРИДУ

Д. М. Фреїк¹, Б. С. Дзундза¹, І. І. Чав'як², В. І. Маковишин¹, І. А. Арсенюк³

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
Україна,

²Івано-Франківський національний медичний університет,
Івано-Франківськ, Україна

³Кам'янець-Подільський національний університет ім. Івана Огієнка,
Україна

Надійшла до редакції 24. 09. 2014

Досліджено вплив товщини чистих і легованих бісмутом плівок станум телуриду, осадженого на свіжих сколах (0001) слюди мусковіт на їх наноструктуру і механізми розсіювання носіїв струму. Встановлено, що домінуючу роль відіграє розсіювання на поверхні і міжзеренних межах, відносний внесок яких визначається вмістом легуючої домішки. Запропоновано кристалохімічні механізми легування, пов'язані із розміщенням атомів вісмуту в катіонних структурах.

Ключові слова: станум телурид, розсіювання носіїв, рухливість, поверхня.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ НА РАССЕЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ СТАНУМ ТЕЛЛУРИДА

Д. М. Фреик, Б. С. Дзундза, И. И. Чавьяк, В. И. Маковишин, И. А. Арсенюк

Исследовано влияние толщины чистых и легированных висмутом пленок станум теллурида, осажденного на свежих сколах (0001) слюды мусковит на их наноструктуру и механизмы рассеяния носителей тока. Установлено, что доминирующую роль играет рассеяние на поверхности и межзеренных границах, относительный вклад которых определяется содержанием легирующей примеси. Предложены кристаллохимические механизмы легирования, связанные с размещением атомов висмута в катионных структурах.

Ключевые слова: станум теллурид, рассеяние носителей, подвижность, поверхность.

INFLUENCE OF SURFACE AND INTERGRAIN BOUNDARIES SCATTERING MECHANISMS OF CURRENT CARRIERS IN THIN FILMS BASED ON TIN TELLURIDE

D. M. Freik, B. S. Dzundza, I. I. Chaviak, V. I. Makovyshyn, I. A. Arsenyuk

The influence of the thickness pure and bismuth doped tin telluride films deposited on fresh mica substrates (0001) for their nanostructure and scattering mechanisms of charge carrier are researched. Established that the dominant scattering mechanism is surface scattering and scattering on the intergrain boundaries which determined by the dopant content. Crystal chemistry doping mechanisms which associated with placement of Bi atoms in cationic structures are proposed.

Keywords: tin telluride, scattering mechanisms, mobility, surface.

ВСТУП

Станум телурид є перспективним термоелектричним матеріалом із стабільним *p*-типом провідності для середньотемпературної області (500—750) К [1, 2]. Тонкоплівковий матеріал у значній мірі розширює межі його практичного використання [1]. Властивості тонких полікристалічних плівок у значній

мірі залежать від електронних процесів, що відбуваються на міжфазних межах. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на міжфазних і міжзеренних межах, дислокаціях невідповідності та інших дефектах росту [3—6]. Локалізація носіїв струму на поверхневих станах і їх захоплення обірваними зв'язками на межах кристалітів призводять

до утворення біля них областей просторового заряду, концентрація і рухливість носіїв струму в яких можуть значно відрізнятися від відповідних параметрів в об'ємі.

У даній роботі досліджено особливості механізмів розсіювання носіїв струму у чистих і легованих вісмутом тонких плівках станум телуриду, осадженого на свіжих склах (0001) слюди мусковіт у залежності від їх товщини.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки для дослідження отримували осадженням пари чистого та легованого Ві наперед синтезованого матеріалу SnTe у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди мусковіт.

Температура випарника складала $T_B = 870$ К, а температура підкладок $T_{II} = 470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження $\tau \approx (5-480)$ с в межах $d = (20-2,8 \cdot 10^3)$ нм.

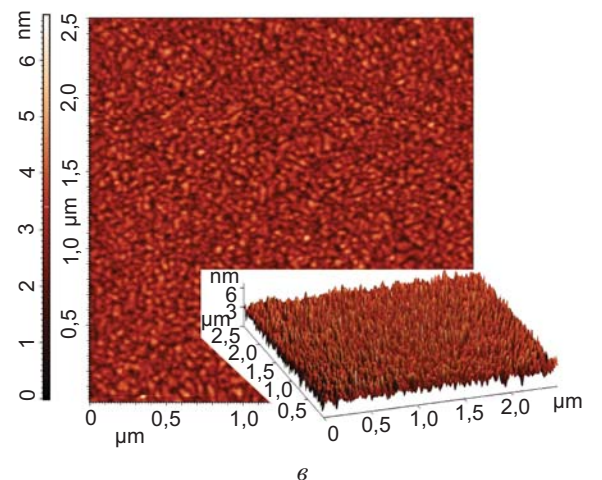
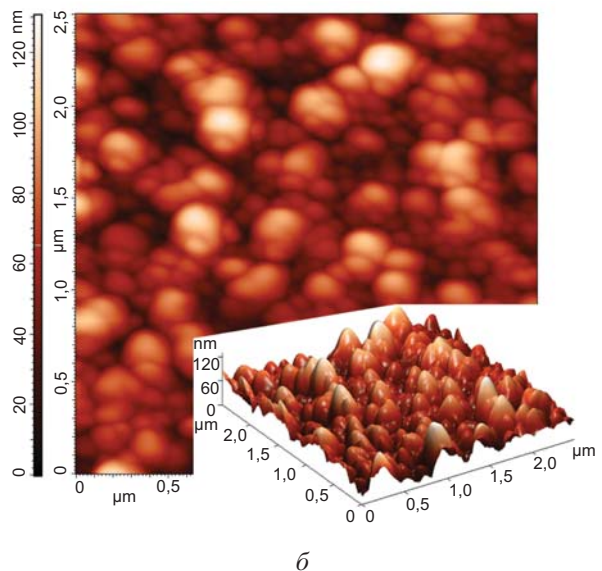
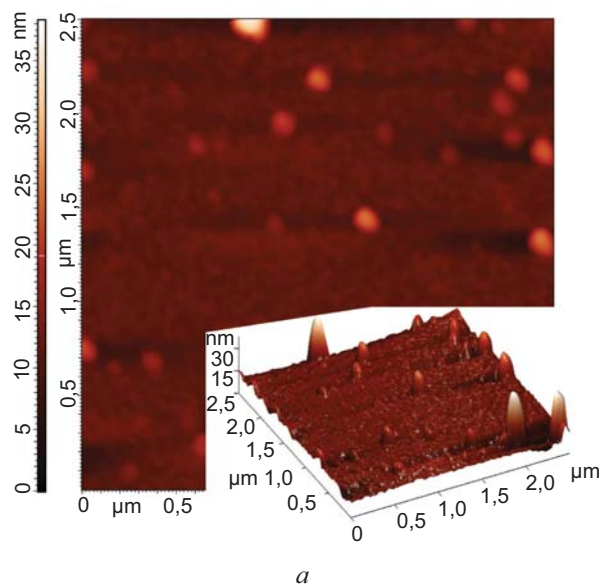
Вимірювання електричних параметрів конденсату проводили при кімнатних температурах у постійних магнітних і електричних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних. Вимірюваний зразок мав чотири 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.

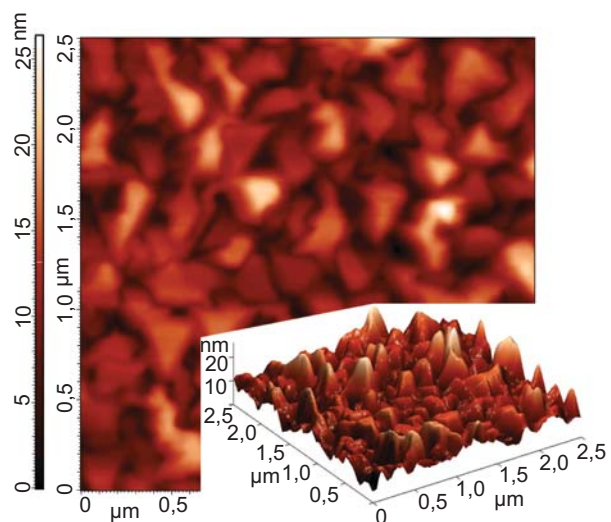
Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень у програмі WSxM 4.0 Developer 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

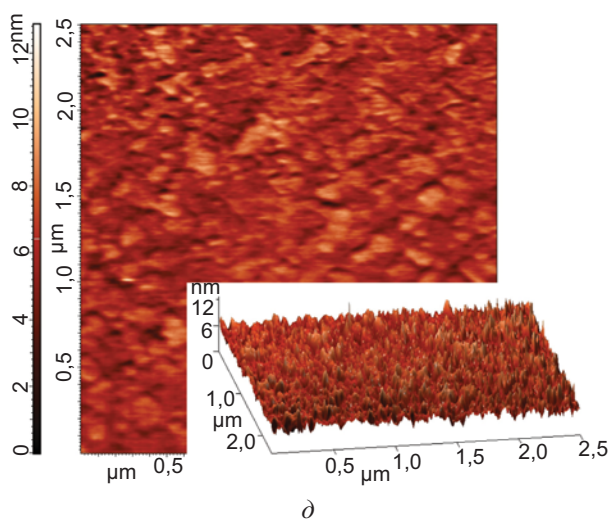
АСМ-зображення поверхні наноструктур наведено на рис. 1. Видно, що парофазний

конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми.

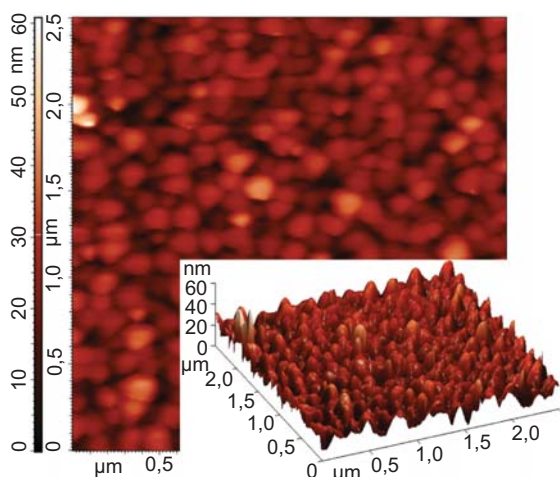




2



д



е

Рис. 1. 2D і 3D АСМ-зображення поверхні плівок: а, б — чистий SnTe; та із 0,3 ат. % Ві — в, з; 1,5 ат. % Ві — д, е товщиною d , нм: 40 (а), 486 (б), 40 (в), 945 (з), 45 (д), 864 (е)

Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 2.). Легування Ві

конденсатів SnTe призводить до зменшення розмірів нанокристалітів (рис. 1, 2).

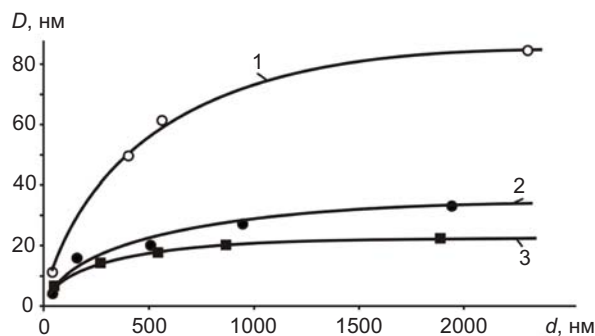


Рис. 2. Залежність середніх розмірів нанокристалітів (D) від товщини (d) плівок: 1, \circ — чистий SnTe; та із 0,3 ат. % Ві — 2, \bullet ; 1,5 ат. % Ві — 3, \blacksquare

Що стосується товщинних залежностей електричних параметрів парофазних конденсатів, то вони зводяться до наступного. Питома електропровідність (σ) із товщиною (d) (зменшенням $1/d$) зростає для всіх досліджуваних структур (рис. 3). При цьому із збільшенням вмісту легуючої домішки Ві на всьому інтервалі товщин конденсату величина σ зменшується (рис. 3).

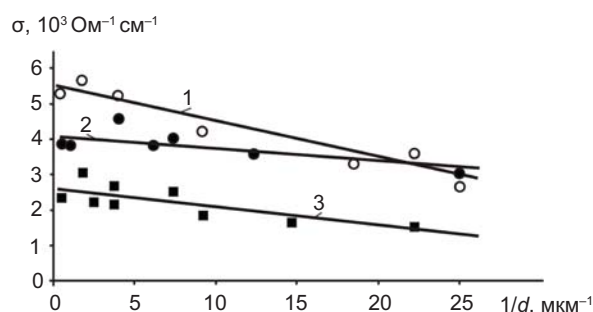


Рис. 3. Залежність питомої провідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) для плівок: 1, \circ — чистий SnTe; та із 0,3 ат. % Ві — 2, \bullet ; 1,5 ат. % Ві — 3, \blacksquare

Рухливість носіїв струму (μ) конденсатів SnTe: Ві адекватно змінюється із товщиною (d) (рис. 4): дещо зростає із збільшенням d . Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів (рис. 2): ріст розмірів із характерною насиченістю їх значень для конденсатів при $d > 500$ нм. Слід також зауважити і той факт, що рухливість носіїв струму (μ) легованих структур у два-три рази вища ніж для чистого станум телуриду (рис. 4).

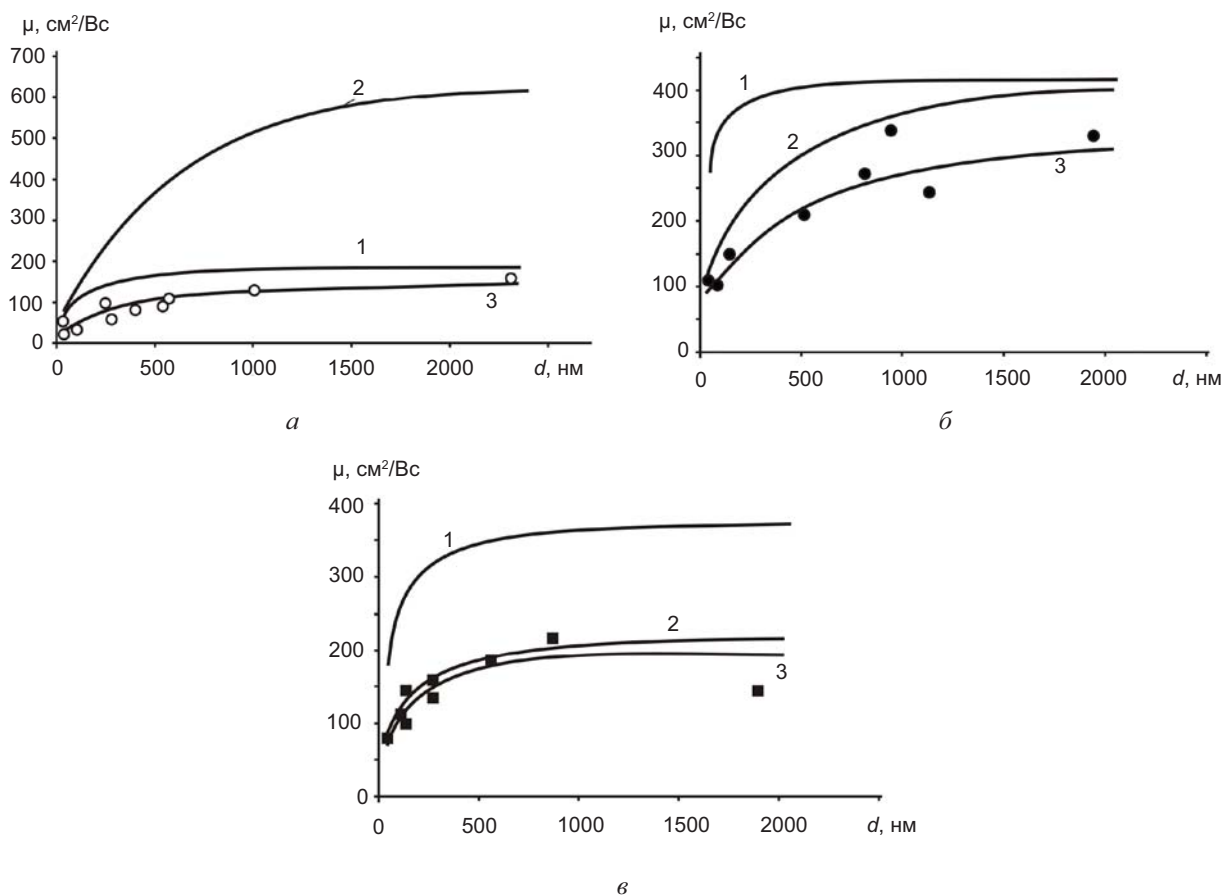


Рис. 4. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок (a — чисті SnTe; b — з вмістом 0,3 ат. % Bi, v — з вмістом 1,5 ат. % Bi). Рухливість носіїв при врахуванні: 1 — розсіювання на поверхні (μ_n); 2 — розсіювання на межах зерен (μ_z); 3 — сумарна рухливість (μ) згідно (1). Точки — експеримент

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Слід звернути увагу на два важливі експериментально виявлені факти: вплив легуючої домішки (Bi) та товщини конденсатів (d) на їх структуру та комплекс електричних властивостей. Відносно товщинних d -залежностей (рис. 2—4), то їх можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на міжзеренних та міжфазних межах [5]. Так, зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні (μ_n) і межах зерен (μ_z) рухливість носіїв струму у плівок визначається правилом Маттісена [5]. Якщо концентрація носіїв і ефективна маса є сталими, тоді

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_z}, \quad (1)$$

де μ — експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_3 визначається як

$$\tau_3 = Dv^{-1}, \quad (2)$$

де v — теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [4]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

де D — середній розмір зерна, q — заряд носіїв, n — концентрація носіїв, h — стала Планка.

Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [7]:

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda / d)^{-1}. \quad (4)$$

Тут λ — середня довжина вільного пробігу носіїв, μ_v — рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлера [6] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 v$, де λ — ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці.

Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (5)$$

Тут σ_0 — питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) виражає пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\sigma \sim d^{-1}$, де $A = \sigma_0$; $B = -\frac{3}{8} \sigma_0 \lambda (1-P)$.

Із рівняння (5) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P = 0$), то можна визначити λ і σ_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ) (рис. 3), та використавши формулу (4) маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n_H) із виразу (3) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_3) (рис. 3).

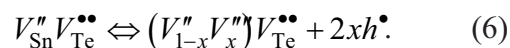
Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питома електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 3) середня довжина вільного пробігу λ носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлора, для тонких плівок на основі чистого SnTe складає ~ 47 нм, а для плівок з вмістом легуючої домішки 0,3 ат. % і 1,5 ат. % ~ 22 нм і ~ 50 нм відповідно, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 1).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 4) можна стверджувати, що для плівок чистого станум телуриду, основний внесок у результуючу рухливість (μ) вносить дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) (рис. 4, а — криві 1, 3). Це слідує із того, що розрахункова крива (μ_n) добре співпадає із експериментом (рис. 4, а). Введення легуючої домішки вісмуту призводить до зменшення середніх розмірів кристалітів, завдяки чому вплив міжзеренних меж значно зростає (рис. 4, б, в), а при вмісті легуючої домішки 1,5 ат. % уже дає основний внесок у рухливість носіїв заряду.

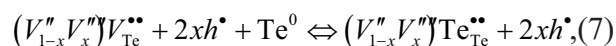
Залежність абсолютних значень питома електропровідності (σ) від вмісту домішки пов'язана із особливостями механізмів легування. Відомо [2], що область гомогенності SnTe цілком зміщена на боці телуру, що є причиною утворення вакансій у катіонній підгратці (V_{Sn}^{2-}, V_{Sn}^{4-}); значної концентрації ($\sim 10^{20}$ см $^{-3}$) дірок які є відповідальними за стабільний p -тип провідності.

При легуванні атоми бісмуту, найбільш ймовірно, займають катіонні вузли кристалічної ґратки SnTe, що веде до утворення додаткових донорних центрів і зменшення концентрації основних носіїв. Останнє і зумовлює спостережуваний на експерименті спад величини питома електропровідності (σ) (рис. 3). Останнє зумовлено тим, що бісмут із конфігурацією валентних електронів $Bi^0(6s^26p^3)$, розміщуючись у катіонних вузлах металу у структурі SnTe може віддавати як один Bi^+ ($6s^26p^2$), так і три Bi^{3+} ($6s^26p^0$) електрони. За цих умов у першому випадку буде або не вистачати одного електрона ($Bi^+ \rightarrow Bi_{Sn}^-$), або ще буде один електрон у надлишку ($Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^+$). При переважанні другої умови заміщення, один додатковий електрон із розрахунку на атом бісмуту буде компенсувати позитивний заряд кристалічної ґратки базової структури, а отже зменшувати концентрацію основних носіїв і, відповідно, питому електропровідність (рис. 3).

З позиції кристалохімічних підходів [2] за умови наявності не тільки дво-, але й чотирьохзарядних вакансій стануму і, враховуючи рівняння електронейтральності та структурну умову (кількості структурних елементів в катіонній і аніонній підґратках повинні бути рівні), формула антиструктури нестехіометричного стануму телуриду буде мати вигляд



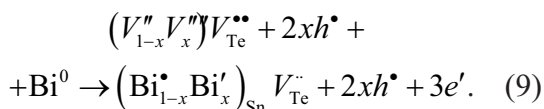
Тоді легуючий кластер із надлишком телуру, за умови реалізації механізму добудови аніонної підґратки, матиме вигляд



а кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного p -SnTe буде:

$$(1-\alpha)\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times}\text{Te}_{\alpha}^{\times} + \alpha\left[(V_{1-x}''V_x''')\text{Te}_{\alpha}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet}\right] \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \left[\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times}V_{(1-x)\alpha}''V_{\alpha x}'''\right]_{\text{Sn}}\text{Te}_{\alpha}^{\times} + 2\alpha(1+x)h^{\bullet} \quad (8)$$

При заміщенні бісмуту вакансій йонів стануму у структурі станум телуриду, отримуємо наступний випадок для кластера:



Суміщення даного кластеру із основною матрицею нестехіометричного SnTe (8) при механізмі заповнення атомами бісмуту катіонних вакансій дає наступну кристалоквазіхімічну формулу:

$$(1-y)\left[\left[\text{Sn}_{1-\alpha}^{\times}V_{(1-x)\alpha}''V_{\alpha x}'''\right]_{\text{Sn}}\text{Te}_{\alpha}^{\times} + 2\alpha(1+x)h^{\bullet}\right] + \\ + y\left[(\text{Bi}'_x\text{Bi}'_{1-x})_{\text{Sn}}V_{\alpha}^{\bullet\bullet} + 2xh^{\bullet} + 3e'\right] \rightarrow \\ \left(\text{Sn}_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times}\text{Bi}'_{xy}\text{Bi}'_{y(1-x)}V_{\alpha(1-x)(1-y)}''V_{\alpha x(1-y)}'''\right)_{\text{Sn}} \times \\ \times (\text{Te}_{1-y}^{\times}V_y^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} + (2\alpha(1+x)(1-y) + 2xy)h^{\bullet} + 3ye' \quad (10)$$

Концентраційні залежності вакансій N_V та вільних носіїв заряду p при такому механізмі показані на рис. 5.

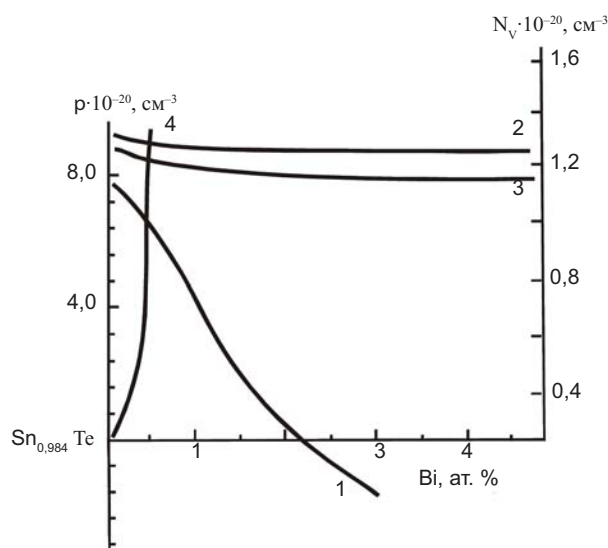


Рис. 5. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$ ($N_V - 2$), чотиризарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ ($N_V - 3$), аніонних вакансій $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ ($N_V - 4$) у SnTe: Bi від вмісту бісмуту для механізму заміщення

Зауважимо, що механізм заповнення катіонних вакансій бісмутом супроводжується також появою і зростанням концентрації вакансій телуру $[V_{\text{Te}}^{2-}]$ (рис. 5 — крива 4), що призводить до різкого зменшення концентрації вільних носіїв заряду p (рис. 5 — крива 1).

Деяке експериментально спостережуване збільшення рухливості основних носіїв у легованих конденсатах SnTe:Bi порівняно до чистого станум телуриду SnTe (рис. 4) зумовлено «заліковуванням» домішкою заряджених вакансій стануму.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено залежності питомої провідності і рухливості носіїв струму у чистих і легованих бісмутом тонких плівках станум телуриду в залежності від їх товщини та хімічного складу.
2. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму та їх рухливості при розсіюванні на поверхні та міжзеренних межах нанокристалітів.
3. Показано, що домінуючими механізмами у чистих плівках SnTe є розсіювання носіїв на поверхні, а у легованих Bi — на поверхні та міжзеренних межах.
4. Запропоновано механізм легування тонкоплівкових конденсатів SnTe:Bi, пов'язаний із заміщенням катіонних вузлів кристалічної структури основної сполуки SnTe.

Автори висловлюють вдячність проф. Мудрому С. І. за проведення АСМ-досліджень, к. ф. -м. н. Яворському Я. С. за допомогу при отриманні конденсатів, а Ткачуку А. І. — при дослідженні термоелектричних параметрів.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. Сизов Ф. Ф. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // Зарубежная электронная техника. — 1977. — Т. 24. — С. 31—48.
2. Шперун В. М., Фреїк Д. М., Запхляк Р. І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. — Плай: Івано-Франківськ, 2000.

- 165 с.
3. Zemel J. N. Recent developments epitaxial IV—VI films // *J. Luminescence*. — 1973. — Vol. 7. — P. 524—541.
 4. Поверхностные свойства твердых тел. Под ред. М. Грина. — М.: Мир, 1972. — 432 с.
 5. Vaya P. R., Majht J., Gopalam B. S. V., Dattatrepan C. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films // *Phys. Stat. Sol. (a)*. — 1985. — Vol. 87, No. 341. — P. 341—350.
 6. Фреїк Д. М., Чав'як І. І., Дзундза Б. С., Костюк О. Б. Розсіювання носіїв струму у плівках телуриду олова на поліаміді // *Фізика і хімія твердого тіла* — 2012. — Т. 13, №1. — С. 73—76.
 7. Tellier C. R., Tosser A. J., Boutrit C. // *Thin Solid Films*. — 1977. — Vol. 44. — 201 p.
 2. Shperun V. M., Freik D. M., Zapuhlyak R. I. *Termoelektrika teluridu svincyu ta jogo analogiv*. — Plaj: Ivano-Frankivs'k, 2000. — 165 p.
 3. Zemel J. N. Recent developments epitaxial IV—VI films // *J. Luminescence*. — 1973. — Vol. 7. — P. 524—541.
 4. Poverhnostnye svojstva tverdyh tel. Pod. red. M. Grina. — M.: Mir, 1972. — 432 p.
 5. Vaya P. R., Majht J., Gopalam B. S. V., Dattatrepan C. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films // *Phys. Stat. Sol. (a)*. — 1985. — Vol. 87, No. 341. — P. 341—350.
 6. Freik D. M., Chav'yak I. I., Dzundza B. S., Kostyuk O. B. *Rozsiyuvannya nosiiv strumu u plivkah teluridu olova na poliamidi* // *Fizika i himiya tverdogo tila* — 2012. — Vol. 13, No. 1. — P. 73—76.
 7. Tellier C. R., Tosser A. J., Boutrit C. // *Thin Solid Films*. — 1977. — Vol. 44. — 201 p.

LITERATURA

1. Sizov F. F. *Tverdye rastvory hal'kogenidov svinca i olova i fotopriemniki na ih osnove* // *Zarubezhnaya elektronnaya tehnika*. — 1977. — Vol. 24. — P. 31—48.