

УДК 621.315.592

Фреїк Д.М.¹, Чав'як І.І.¹, Маковишин В.І.¹, Арсенюк І.А.²

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано – Франківськ, 76018, Україна;
Кам'янець – Подільський національний університет імені Іван Огієнка,
вул. Огієнка, Кам'янець – Подільський, 32300, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПАРОФАЗНИЙ КОНДЕНСАТ СТАНУМ ТЕЛУРИДУ Р-ТИПУ

Досліджено структурні та термоелектричні властивості тонких плівок p - SnTe різної товщини $d=(40-800)$ нм, отриманих конденсацією пари у вакуумі на свіжих сколах (0001) слюди мусковіт. На основі статистичної обробки експериментальних результатів встановлено зростання питомої електропровідності σ , рухливості носіїв μ та деяке зменшення коефіцієнта Зеєбека S і концентрації дірок p із ростом товщини d конденсату. Показано, що максимальна питома термоелектрична потужність $S^2\sigma$ становить ~ 18 мкВт/К²см, що є важливим для створення p -віток термоелектричних мікромодулів. Стабільний p -тип провідності пояснено вакансіями стануму в катіонній підґратці кристалічної структури SnTe .

Ключові слова: тонкі плівки, станум телурид, структура, термоелектричні властивості, дефекти.

Structural and thermoelectric properties of p - SnTe thin films of different thickness $d=(40-800)$ nm, prepared by vapour condensation in open vacuum on fresh cleavages (0001) of muscovite mica have been investigated. Based on the statistical analysis of the experimental results, increase in conductivity σ , carrier mobility μ and some reduction of the Seebeck coefficient S and the hole concentration p with growing condensate thickness d has been established. It has been shown that maximum specific thermoelectric power $S^2\sigma$ is ~ 18 $\mu\text{W/K}$, which is important for creation of p -legs of thermoelectric micromodules. The stable p -type conductivity has been attributed to tin vacancies in the cation sublattice of SnTe crystal structure.

Key words: thin films, tin telluride, structure, thermoelectric properties, defects.

Вступ

Станум телурид SnTe -вузькощілинний ($E_{\text{гзюок}} \approx 0.2$ еВ) напівпровідник, область гомогенності якого повністю зміщена на боці халькогену, що визначає високу концентрацію носіїв ($\sim 10^{20}$ см⁻³) і стабільний p -тип провідності (рис.1а) [1-2]. SnTe кристалізується у структурі NaCl , параметр ґратки якої у межах області гомогенності (50,1-50,9)ат.% Te зменшується (рис.1б) [2-4]. Встановлено, що переважаючими дефектами у кристалах SnTe є вакансії стануму V_{Sn} різного ступення йонізації (V_{Sn}^{2-} , V_{Sn}^{4-}). Перерахунок концентрації носіїв струму p в атомну частку надстехіометричного телуру може бути проведений згідно із співвідношенням [1]:

$$(X_{\text{Te}} - 0.5 = nM / 4Z\rho N) \approx 7.9325 \cdot 10^{-24} \cdot p, \quad (1)$$

де M – молярна маса SnTe , Z – ступінь йонізації точкових дефектів, ρ – густина SnTe ($\rho=(6,445 \pm 0,01)$ г/см³ при 298К), N – число Авогадро.

Згідно з результатами розрахунків [5-6] із вилученням металу з катіонних вузлів кристалічної ґратки $SnTe$ він втрачає чотири електрони, а валентна зона тільки один рівень, залишаючи таким чином, два вакантні стани, що призводить до появи двох дірок у валентній зоні, тому вакансія стану V_{Sn} є ефективним акцептором.

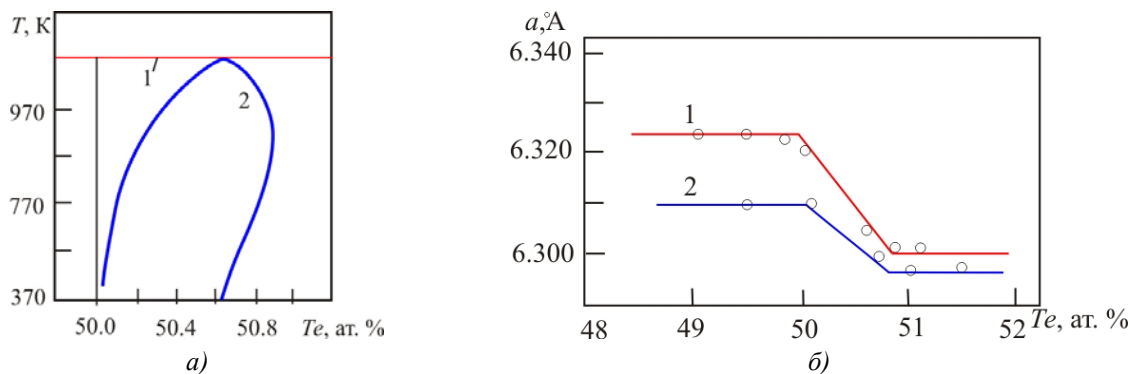


Рис. 1. Межі області гомогенності (а): (1- ліквідус, 2- солідус) і (б): залежність параметра ґратки від вмісту телуру за T, K : 1- 673; 2- 973 у стану телуриді (б) [1].

Маючи це на увазі, як чистий $SnTe$ [7], так і легований різними домішками [8], а також тверді розчини на основі стану телуриду [3-9, 10] – перспективні матеріали для р-віток термоелементів у середній області температур (500-750)К. Що стосується тонкоплівкових структур $SnTe$, то вони значною мірою розширюють можливості практичного використання [11-13]. У пропонуваній роботі подано результати дослідження структури та термоелектричних властивостей тонких плівок стану телуриду, отриманих парофазним осадженням у вакуумі на підкладках із монокристалів слюди.

Методика експерименту

З метою отримання конденсату різної товщини d за заданої температури осадження T_n використано вакуумний секційний нагрівник з п'ятьма мікропічками, виготовленими з брусків вакуумної міді розміром $40 \times 20 \times 8$ мм³, які містять отвори під керамічні трубки із нагрівальними елементами (рис.2). Знизу корпус має площадку з тримачами для підкладки. Для зменшення теплових втрат поверхнею підкладок та надання потрібної конфігурації конденсату встановлені екрани з танталу товщиною 0.3 мм. Усі мікропічки градувалися під однакову температуру шляхом підбору опору ніхромової дротинки діаметром 0.3 мм. Температури пічок вимірюються термопарами "хромель-копель", поміщених у їх корпус поблизу підкладок. Система мікропічок прикріплена діагонально до поворотного кронштейна, а нагрівальні елементи з'єднані паралельно (рис. 2).

Отримання парофазних конденсатів здійснюють таким чином (рис. 2): випарник 7 завантажують наважкою із досліджуваної речовини (порошок із синтезованої сполуки стану телуриду); наперед заготовлені підкладки 4 (свіжі сколи слюди) закладають у пічки 1; з перекритою заслінкою заслінці 5 нагрівають до заданої температури мікропічки 1 з підкладками 4 та випарник із наважкою 7; підводять одну із пічок під отвір 6 у заслінці над випарником 7 і здійснюють осадження пари на підкладку упродовж певного фіксованого часу; потім перекривають заслінкою потік пари із випарника, підводять поворотом наступну із секційних мікропічок з підкладкою, відкривають заслінку і проводять осадження із іншим часом. Описаний процес повторюють п'ять разів для кожної мікропічки із підкладками.

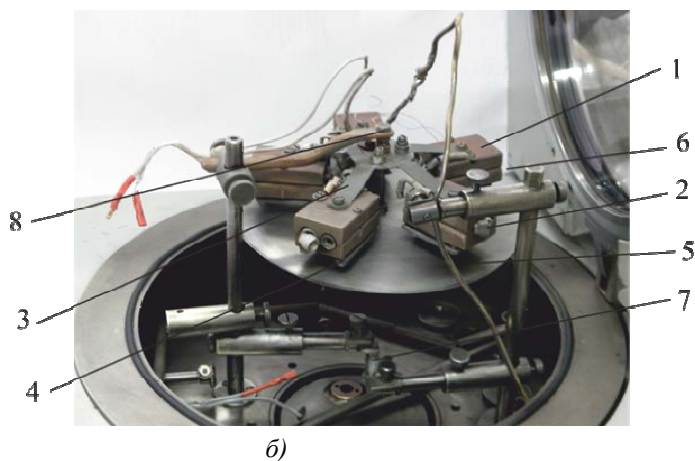
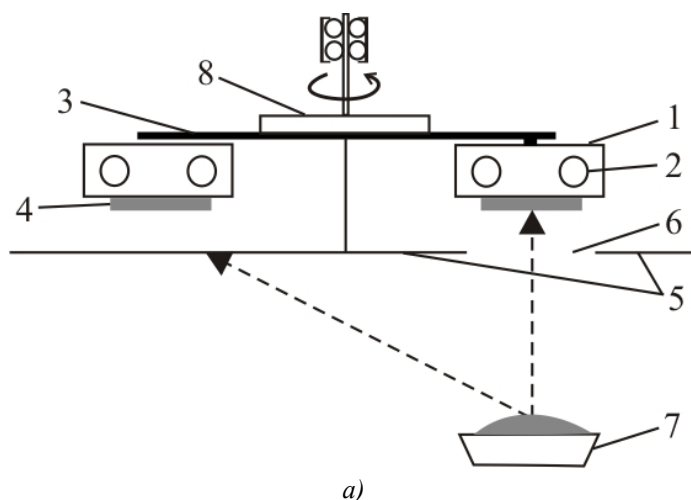


Рис. 2. Конструктивна схема (а) і світлина (б) секційного нагрівника для отримання парофазних плівок і наноструктур: 1 – система мікропічок, 2 – нагрівники, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари, 5 – заслінка, 6 – асиметрично розміщений отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система для повороту мікропічок.

У нашому випадку пару SnTe осаджували на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт за температури випаровування наважки $T_e=870\text{K}$, температура підкладок (осадження) $T_n=470\text{K}$ та різних часів осадження $\tau=(5-360)\text{с}$, що забезпечувало товщини конденсатів у межах $d=(40-800)\text{нм}$.

Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimentional 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 парофазних конденсатів визначали морфологію поверхні та її профілографи.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилися 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 омичні контакти використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав $\approx 1\text{ мА}$. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок за індукції 1.5 Тл.

Результати АСМ-досліджень і залежності питомої електропровідності (σ), коефіцієнта

Зеебека (S) та термоелектричної потужності ($S^2\sigma$), а також коефіцієнта Холла (R_H), концентрації дірок (p) і їх рухливості (μ) від товщини для плівок р- $SnTe$ зображено на рис.3-4.

Експериментальні результати та їх аналіз

Структура конденсатів

Аналіз АСМ-досліджень (рис.3) вказує на те, що важливими технологічними факторами, які визначають механізми росту нанокристалів $SnTe$ на сколах (0001) слюди-мусковіт при осадженні пари у відкритому вакуумі, їх топологію та розміри, є температура T_n і час τ осадження. Загальною ознакою за умов оптимальних температур випаровувався $T_g=870$ К та температури осадження $T_n=470$ К є те що зі збільшенням часу осадження τ (товщини d) форма і розміри окремих наноутворень змінюються (рис.3). Зокрема, формуються окремі наноутворення із тенденцією до кубічних форм із латеральними розмірами, які зростають зі збільшенням часу осадження від ~ 250 нм ($\tau = 5$ с.) до ~ 400 нм за $\tau = 10$ с і ~ 700 нм за $\tau = 210$ с відповідно (рис. 3). Висота наноструктур при цьому зменшується від ~ 25 нм. до 18 і 9 нм відповідно для $\tau = 5, 10$ і 210 с. (рис.3-II). Найяскравіше виражену кубічну форму наноструктури мають під час осадження $\tau = 10$ с (рис. 3-I, б). При цьому домінуючою на пізніх етапах росту є орієнтація нанокристалів гранями куба $\{100\}$ паралельно до поверхні підкладки із значною їх розорієнтацією (рис. 3-I). Однак на початкових етапах формування наявний орієнтаційний вплив підкладки, яка зумовлює утворення пірамідальних структур із характерною орієнтацією $(111) SnTe | (0001)$ слюди (рис 3-1, а).

Зауважимо, що з гетероепітаксialним ростом розрізняють три різні механізми зародження [14]: при механізмі Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merve) реалізується пошаровий (двовірний) ріст матеріалу конденсату В на підкладці А; при механізмі Фолмера-Вебера (Volmer-Wueber) наявний острівцевий (трехвирний) ріст В на відкритій поверхні підкладки А; за механізму Странскі-Крастанова (Stransky-Krastanow) спочатку реалізується пошаровий ріст В на А з подальшим утворенням трохвирних острівців В на вже покритій підкладці конденсатом. Реалізація перших двох механізмів визначається співвідношенням енергій двох поверхонь (E_B, E_A) і енергії межі розділу (E_{BA}). Якщо сума поверхневої енергії епітаксialного шару E_B і енергії межі розділу E_{BA} менша за енергію поверхні підкладки $E_B + E_{BA} < E_A$, тобто коли конденсат змочує підкладку, то реалізується механізм Франка-ван дер Мерве. Зміна величини $E_B + E_{BA}$ може призвести до переходу від режиму Франка-ван дер Мерве до режиму Фолмера-Вебера. За певної неузгодженості за сталою ґратки між конденсатом і підкладкою наявне утворення ізольованих острівців через релаксацію пружних напружень, що характерно для режиму Странскі-Крастанова. У нашому випадку гетероепітаксialний ріст наноструктур $SnTe/(0001)$ слюда-мусковіт реалізується за механізмом Фолмера-Вебера, згідно з яким формуються окремі нанокристали з певною топологічною архітектурою (рис. 3).

Термоелектричні властивості

Встановлено, що всі плівки $SnTe$ незалежно від умов їх отримання характеризуються р-типом провідності. При цьому, як видно із рис. 4а, зі збільшенням товщини конденсату (d) провідність (σ) зростає із виходом на насичення і вже за $d \approx 600$ нм сягає значних величин $\sigma = (5-8) \cdot 10^3$ Ом⁻¹см⁻¹ Коефіцієнт Зеебека також зростає до значення $S = (70-75)$ мкВ/К, але зі зменшенням товщини конденсату $d < 100$ нм (рис.4,б). Таких значень не вдається досягнути для масивних зразків [1]. Для товстих плівок він не залежить від товщини і становить $S \approx 40$ мкВ/К. На основі отриманих значень $\sigma(d)$ та $S(d)$ (рис.4, а,б) визначено залежність коефіцієнта потужності $P = S^2\sigma$ від товщини $SnTe$ у

конденсаті $p\text{-SnTe}/(0001)$ слюда (рис.4, в). Тут також спостерігається ріст коефіцієнта термоелектричної потужності зі зменшенням товщини, яка сягає $P \approx 18 \text{ мкВт}/\text{K}^2\text{см}$ за $d < 100 \text{ нм}$ (рис 4, в). Що стосується інших кінетичних коефіцієнтів (холлівська концентрація p і рухливість μ носіїв), то їх товщинні залежності мають протилежний характер змін: концентрація дірок спадає із збільшенням товщини конденсату (рис.4, в), а рухливість зростає (рис.4, е). Зауважимо, що домінуючу роль у товщинній залежності $\sigma(d)$ конденсатів відіграє, в нашому випадку, рухливість ($\sigma = q\mu p$, де q елементарний заряд) (рис.4, а, е), а не концентрація носіїв p (рис, 4, а, д).

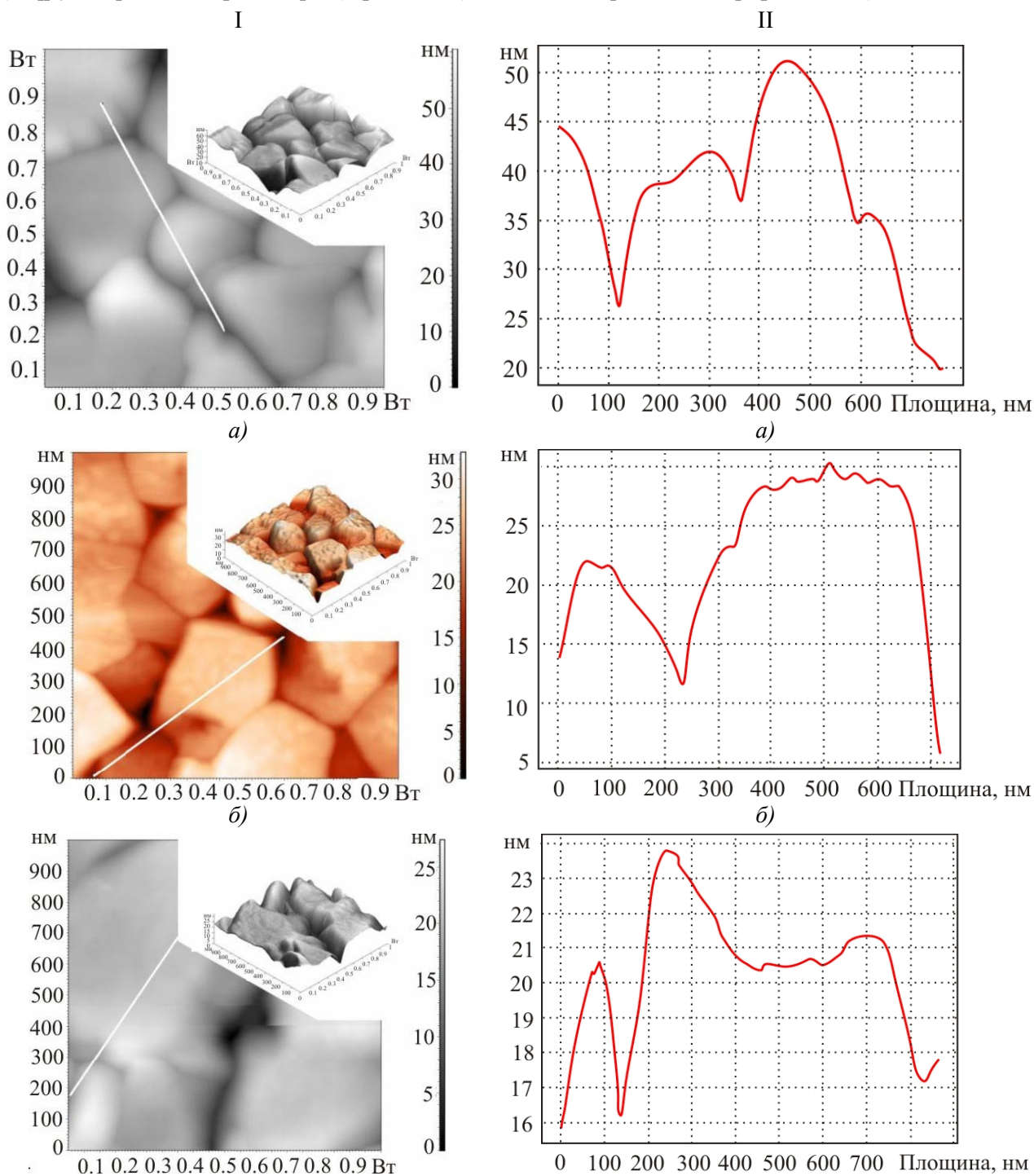


Рис. 3 .2D і 3D АСМ-зображення (I) та профілографи (II) парофазних конденсатів $\text{SnTe}/(0001)$ слюда-мусковіт за різних часів осадження пари $\tau, \text{с}$: а-5; б-10; в-210.

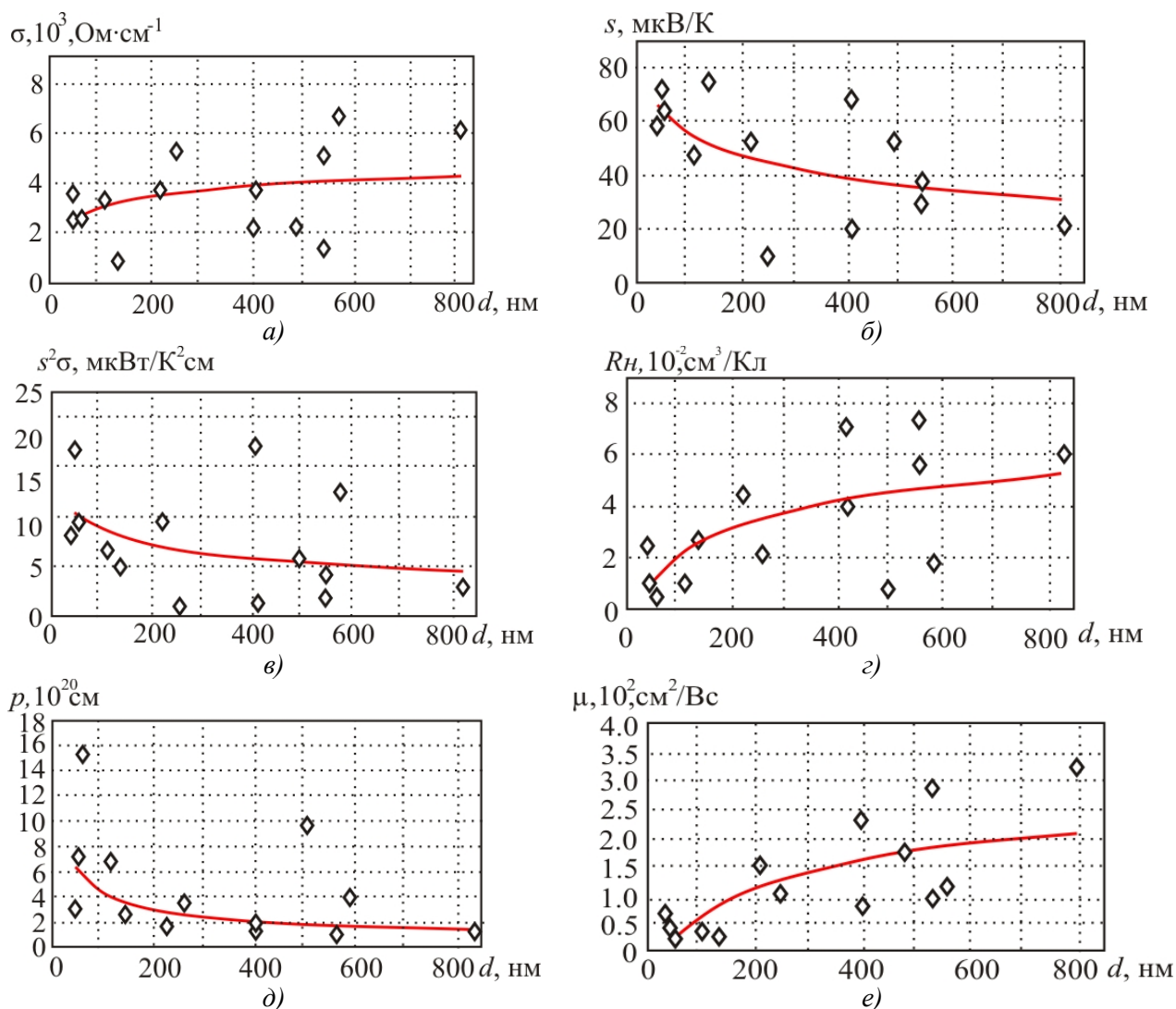


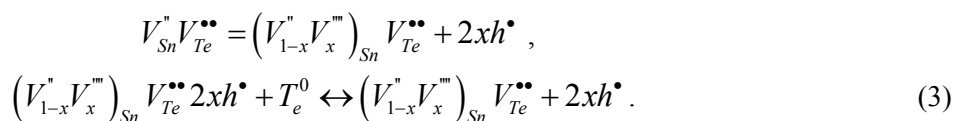
Рис.4. Залежність термоелектричних параметрів (а – питома провідність σ , б – коефіцієнт Зеєбека S , в – термоелектрична потужність $S^2\sigma$, г – коефіцієнт Холла R_H , д- концентрація носіїв P , е – рухливість μ) від товщини парофазних конденсатів $\text{SnTe}/(0001)$ слюда-мусковіт.

Кристалохімія дефектної системи

Спостережувані на експерименті стабільний р-тип провідності та високу концентрацію власних носіїв заряду у парофазному нестехіометричному конденсаті $p\text{-SnTe}$ з позиції кристалохімічних підходів пов'язують із добудовою аніонної підґратки і формуванням вакансій стануму V_{Sn} кристалічної структури [15]. Так, у випадку існування тільки двозарядних вакансій стануму V_{Sn}^{2-} кристалохімічний кластер буде показаний як



а за наявності дво- V_{Sn}^{2-} та чотири- V_{Sn}^{4-} зарядних вакансій відповідно.



Тут “ \bullet ”, “ $\bullet\bullet$ ”, “ 0 ” – позитивні, негативні і нейтральний заряди, h^{\bullet} – дірка, x – доля V_{Sn}^{4-} .

За суперпозиції отриманих кластерів із кристалохімічною формулою $Sn_{Sn}^x Te^x$ отримаємо кристалоквазіхімічну формулу нестехіометричного стану телуриду

$$(1-a) Sn_{Sn}^x Te^x + a(V_{Sn}^n T_{Te}^{2-}) \Leftrightarrow (Sn_{1-a}^x V_{Sna}^n)_{Sn} x$$

$$x(Te_{1-a}^x T_a^{2-})_{Te} \Leftrightarrow (Sn_{1-a}^x V_a^n)_{Sn} Te_{Te}^x + 2ah^{\bullet} \quad (4)$$

у першому випадку (2), та

$$(1-a) Sn_{Sn}^x Te^x + a(V_{1-x}^n V_x^m)_{Sn} Te_{Te}^x + 2xh^{\bullet} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow [Sn_{1-a}^x V_{(1-x)a}^n V_{xa}^m]_{Sn} Te_{Te}^x + 2a(1+x)h^{\bullet} \quad (5)$$

у другому випадку (3) відповідно.

Рівняння повної електронейтральності для кристалів із наявними зарядженими точковими дефектами для (4) і (5) будуть такими:

$$2[V_{aSn}^{2-}] = 2ap, \quad (6)$$

і

$$2[V_{(1-x)aSn}^{2-}] + 4[V_{xaSn}^{4-}] = 2a(1+x)p \quad (7)$$

і відповідно.

Тут a – відхилення від стехіометрії, яке відповідає надстехіометричному телуру у сполуці; p – концентрація дірок, $[]$ – концентрації відповідних заряджених дефектів.

Проведені на основі співвідношень (4), (7) розрахунки вказують на те що збільшення вмісту надстехіометричного телуру в області гомогенності сполуки SnTe зумовлює зростання як концентрацій двозарядних $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 5,а – крива 1) і чотиризарядних $[V_{Sn}^{4-}]$ (рис.5,а – крива 2) вакансій стануму, так і концентрації дірок (рис.5,б – крива 1). При цьому для значень (50-50,4) ат.% Te переважає механізм утворення чотиризарядних вакансій $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис.5,б – крива 2), на що вказує також і різке зростання кількості носіїв, що припадає на одну вакансію стануму ($Z=p/[V_{Sn}]$) (рис.5, б – крива 2). У концентраційному інтервалі (50,4-50,9) ат.% Te домінує процес утворення двозарядних вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис.5,а – крива 1), а величина Z змінюється вже незначно (рис.5,б – крива2).

Маючи на увазі вище сказане, можна однозначно стверджувати, що власна концентрація дірок у парофазних конденсатах p -SnTe зумовлено дефектною підсистемою кристалічної структури – катіонними вакансіями V_{Sn} . Спостережуване на експерименті зменшення концентрації носіїв з ростом товщини (рис.4, д) може бути зумовлене зміною величини надстехіометричного телуру, а саме деяким його зменшенням за час випаровування наважки у випарнику. Останнє призводить до домінування двозарядних вакансій стануму V_{Sn}^{2-} над чотиризарядними V_{Sn}^{4-} (рис.5, а), що є причиною зменшення холлівської концентрації.

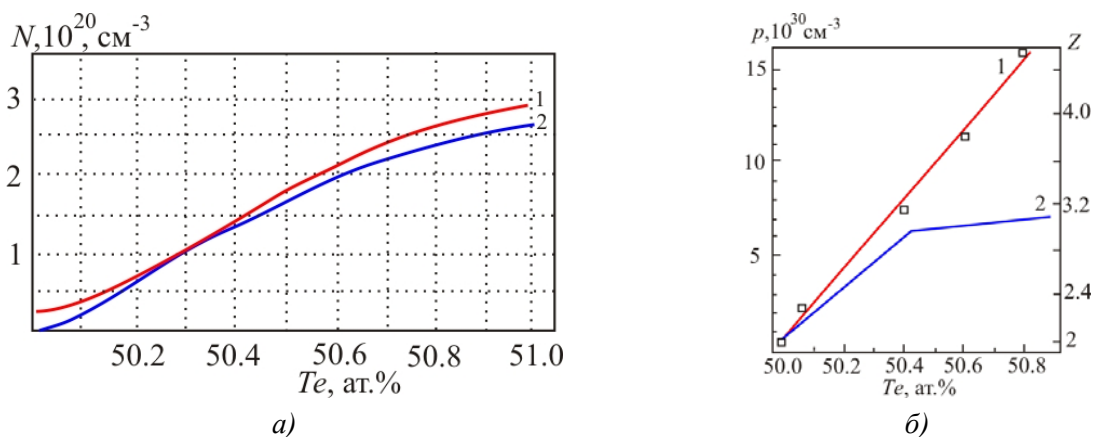


Рис.5. Залежність а) концентрації двозарядних 1- $[V_{Sn}^{2-}]$, чотиризарядних 2- $[V_{Sn}^{4-}]$, вакансій стануму та б) 1- концентрації дірок p і числа носіїв на одну вакансію стануму Z від вмісту телуру для кристалів $SnTe$.

Висновки

1. Наведено результати дослідження структури і термоелектричних властивостей тонких плівок р- $SnTe$, осаджених у відкритому вакуумі на свіжі сколи (0001)/слюди-мусковіт за різної товщини (40-800) нм.
2. Показано, що парофазний конденсат формується за механізмом Фолмера-Вебера із утворенням окремих кластерів із орієнтаціями (100) та (111) $SnTe$ | (0001) слюда-мусковіт.
3. Визначено товщинні залежності термоелектричних параметрів конденсатів від товщини. Виявлено високі значення коефіцієнта Зеєбека ($S \approx 70$) мкВ/К та термоелектричної потужності ($S^2 \sigma \approx 18$) мкВт/К²см, що значно перевищує аналогічні параметри для масивних кристалів.
4. Стабільний р-тип провідності та високу концентрацію (10^{20} - 10^{21}) см⁻³ дірок пояснено утворенням дво- та чотиризарядних катіонних вакансій (V_{Sn}^{2-} , V_{Sn}^{4-}), зумовлених відхиленнями від стехіометрії на бік телуру.

Роботу виконано згідно з науковими проектами НАН України (реєстраційний номер 0113U000185), ДФФД МОН України (реєстраційний номер 0113U003689) та відділу публічної дипломатії НАТО згідно з програмою «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

Література

1. Шперун В.М. Телурид олова. / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. – Івано-Франківськ: Плай 2002.-152 с.
2. Акчурин Р.Х. Расчет границ области гомогенности теллуридов свинца и олова / Р.Х. Акчурин, В.Б. Уфимцев // Журн. физ. Химии. – 1979. – Т, 53 №6. – С. 1441-1445 .
3. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая [и др.] М:Наука, 1975. – 219 с.
4. Шелимова Л.Е. Система $Sn-Te$ в области соединения $SnTe$ / Л.Е. Шелимова, Н.Х. Абрикосов // Неорган. химия.- 1964.-Т.9. №8.-С. 1879-1882.
5. Parada N.Y., Preat G.W. New model for vacancy states in $SnTe$ // Phys. Rev. Lett.- 1969.- V.22.№5-P. 180-183.
6. Prat G.W. Vacancy and interstitial states in the lead salts//Y. Nouwmetals,-1973.- V.1. – P. 103-109.

7. Сабо Є.П. Технологія халькогенідних термоелементів. Фізичні основи / Є.П. Сабо // Термоелектрика.-2003. – № 4. – С. 57 – 65.
8. Влияние индия, галлия, сурьмы и висмута на свойства теллурида олова / Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачова, В.М. Косевич [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. материалы,- 1983- Т.19, №9.- С. 1457–1461.
9. Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И. Взаимодействие в системах $SnTe-GaTe$ и $SnTe-Ga_2Te_3$ / Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.- 1987.- Т.23, №6.- С. 1736-1737.
10. Фреїк Д.М. Фізико-хімічні властивості і домінуючі дефекти у кристалах системи $Sn-Sb-Te$, $Sn-Bi-Te$ / Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин // Фізика і хімія твердого тіла.-2006. – Т.7, №3.-С. 289-296.
11. Приповерхневі шари та профілі електричних параметрів тонких плівок $SnTe$ / Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як А.І. Ткачук [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла,-2010. – Т.11, №3.-С. 614-617.
12. Розмірні ефекти у термоелектричних параметрів у наноструктурах $p-SnTe$ на слюді / І.К. Юрчишин, І.І. Чав'як, Ю.В. Лисюк [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла,-2010. – Т.11. – №4.-С. 898-903.
13. Чав'як І.І. Наноструктури станум телуриду на сколах слюди-мусковіт / І.І. Чав'як // Фізика і хімія твердого тілаю – 2012, – Т.13,№1.-С. 62-68.
14. Іванський Б.В. Освальдівське дозрівання наноструктур в умовах дифузійно-вагнерівського механізму масопереносу. /Б.В. Іванський // Дис. к.ф-м.н. Чернівці. 2011.-152 с.
15. Galushchak M.O., Freik D.M., Ivanyshyn I.M., Lisak A.V., Pyts M.V.. Thermoelectric properties and defective subsystem in doped telluride of tin // Journal of Thermoelectricity. – 2000. –№1. –Р. 43-51.

Надійшла до редакції 06.02.2014