

Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЛЕГОВАНОГО СТИБІЄМ СТАНУМ ТЕЛУРИДУ

Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого стибієм станум телуриду $SnTe:Sb$ із вмістом стибію 2 ат. %, отриманих у відкритому вакуумі за різних температур осадження на свіжих сколах (0001) слюди. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразок, товщиною близько 1.5 мкм, яка досягає 25 мкВт/(К²см), що є значно кращою, ніж у чистому станум телуриді.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид олова, легування, термоелектричні властивості.

The thermoelectric properties of thin films based on stibium-doped tin telluride with stibium content 2 at. % produced in open vacuum at different deposition temperatures on fresh chips (0001) of mica are investigated. It is established that samples of thickness close to 1.5 μm have maximum thermoelectric power 25 μW/K²cm, which is much better as compared to that of pure tin telluride.

Key words: thin films, tin telluride, doping, thermoelectric properties.

Вступ

Станум телурид широко застосовується в напівпровідниковій техніці. Також він перспективний як термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) [1-4]. Отримання тонкоплівкового матеріалу значною мірою розширює межі практичного застосування. Введення легуючих домішок дає можливість в широких межах модифікувати термоелектричні властивості матеріалу.

У нашій роботі досліджено товщинні залежності термоелектричних параметрів плівок на основі легованого стибієм $SnTe$, отриманих із парової фази на слюдяних підкладках.

Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу $SnTe$ у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника становила $T_e=600$ °С, а температуру підкладок змінювали в діапазоні $T_n=150-300$ °С. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (45-240) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок здійснювалось на повітрі за кімнатних температур у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію та 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 становив ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1.5 Тл.

Результати досліджень і залежності питомої електропровідності σ та холлівської концентрації носіїв струму n_h і коефіцієнта Зеебека S від температури підкладки та товщини плівки показано на рис. 1-3.

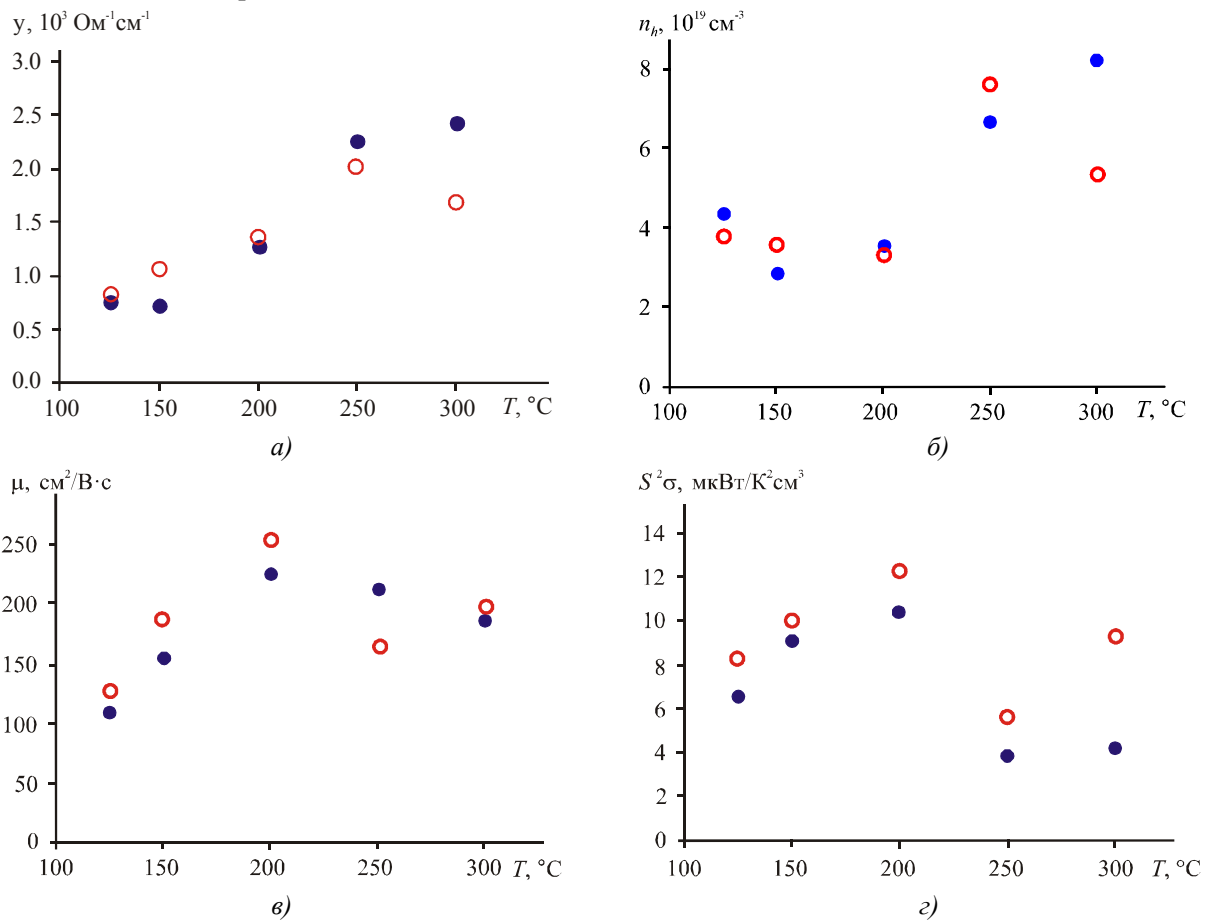


Рис 1. Залежності питомої провідності σ (а), холлівської концентрації n_h (б), рухливості носіїв заряду (в) та термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (з) від температури осадження плівок, отриманих на свіжих сколах слюди. Час отримання плівок, с: ● – 120, ○ – 240.

Результати дослідження та їх аналіз

Як видно з рис. 1, температура осадження досить суттєво впливає на термоелектричні параметри досліджуваного матеріалу. Питома електропровідність та холлівська концентрація носіїв заряду зростають з підвищенням температури осадження, а термоелектрична потужність має чіткий максимум за температури осадження 200 °C. Рухливість із зростанням T_n зростає до температур 200 °C, а за подальшим збільшенням температури дещо зменшується. Це пов'язано із структурною досконалістю конденсату, із зростанням температури осадження за рахунок підвищення самоорганізації структура матеріалу більш впорядкована, що приводить до зменшення впливу зернограничного механізму розсіювання. З подальшим підвищенням температури підкладки значно прискорюються процеси перевипаровування конденсату і термоелектричні параметри матеріалу дещо погіршуються.

Враховуючи чіткий максимум термоелектричної потужності подальші дослідження від товщини конденсату робили для зразків, отриманих при $T_n = 200^\circ\text{C}$.

Електропровідність плівок і холлівська концентрація носіїв заряду різко зростають в області малих товщин. Це пов'язано з акцепторною дією кисню. Коефіцієнт Зеєбека навпаки зменшується в області малих товщин плівок. Тому для термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) спостерігається чіткий максимум в області товщин 1.5 мкм (рис. 3).

Для визначення впливу поверхні досліджували товщинні залежності термоелектричних параметрів для плівок, отриманих на різних підкладках (рис. 2). Параметри приповерхневих шарів оцінювали за допомогою моделі Петріца. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною 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 з [5]:

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

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

$$S = \frac{\sigma_s d_s S_s + \sigma_b d_b S_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

За умови відомих експериментальних значень σ , R , μ та об'ємних σ_b , R_b , μ_b і d із даних співвідношень можна наближено визначити параметри приповерхневих шарів σ_s , R_s , μ_s відповідно, значення яких наведено в табл. 1. Видно (рис. 2 – суцільні лінії), що розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати за визначених значеннях при поверхневих електричних параметрах d_s , σ_s , R_s , n_s , μ_s (табл. 1).

Таблиця 1

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) плівок $\text{SnTe}:\text{Sb}$, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

	Параметри
d_s , мкм	0.13
σ_s , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	3100
σ_b , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	300
R_s , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	0.013
R_b , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	0.15
n_s , см^{-3}	$4.81 \cdot 10^{20}$
n_b , см^{-3}	$4.17 \cdot 10^{19}$
μ_s , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	40.3
μ_b , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	45
S_s , мкВ/К	80
S_b , мкВ/К	150

Звертають на себе увагу значні величини приповерхневих значень питомої електропровідності та холлівської концентрації носіїв, коефіцієнтів Зеєбека $S_s \approx 80$ мкВ/К (табл. 1), що створює перспективу використання $SnTe:Sb$ як віток p -типу у тонкоплівкових термоелементах.

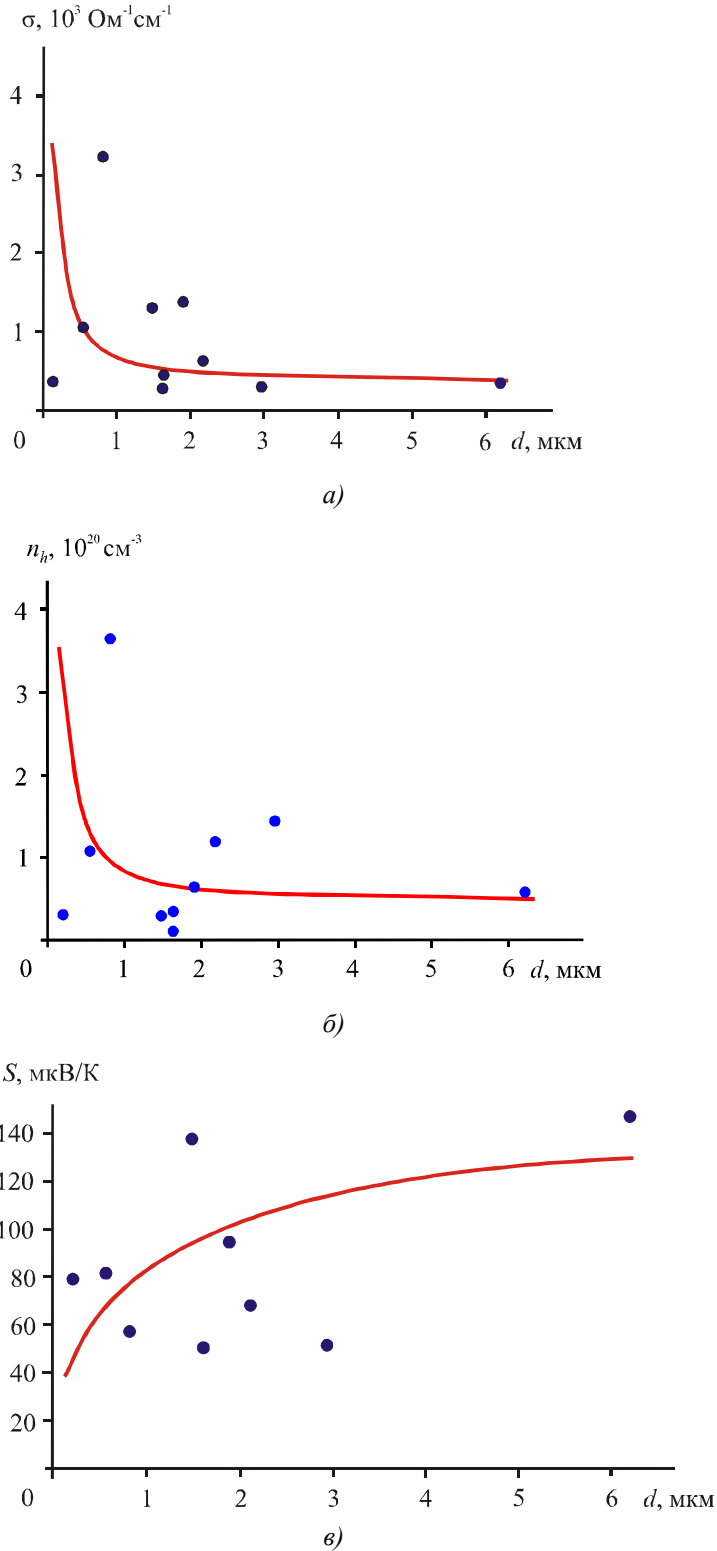


Рис. 2. Залежності питомої електропровідності σ (а), холлівської концентрації n (б), та коефіцієнта Зеєбека S (в) від товщини d плівок $SnTe:Sb$ на слюдяних підкладках. Точки – експеримент, суцільна лінія – розрахунок згідно з моделлю Петріца.

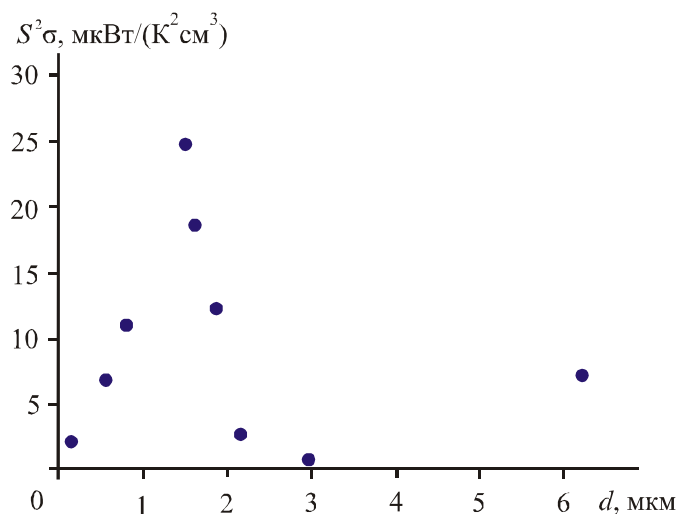


Рис. 3. Залежність термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від товщини d плівок $SnTe:Sb$ на слюдяних підкладках.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок станум телуриду, легованого стибієм, отриманих парофазними методами на підкладках слюди. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки товщиною близько 1.5 мкм, яка досягає 25 мВт/(К²см), що є значно кращою ніж у чистому станум телуриді.
2. Визначено термоелектричні параметри при поверхневих шарах. Показано, що тонкі плівки $SnTe$ мають p -тип провідності і покращені термоелектричні параметри порівняно із масивними зразками.

Робота виконана згідно з комплексним науковим проектом МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).

Література

1. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк // – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
2. Сабо Е.П. Технологія халькогенідних термоелементів. Фізичні основи. Структура і властивості матеріалів. / Е.П. Сабо // Термоелектрика. – 2002. – №1. – С. 61.
3. Фреїк Д.М. Вплив технології виготовлення на термоелектричні властивості нестехіометричного і легованого плюмбум телуриду та твердих розчинів на його основі / Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Н.І. Дикун, Ю.В. Лисюк Термоелектрика. – 2011. – №2. – С. 43.
4. Фреїк Д.М. Физика и технология тонких пленок. / Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская // – Львов: Вища школа, 1988. – 182 с.
5. Petritz R.L. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // Phys. Rev. (110), P. 1254 (1958).

Надійшла до редакції 03.07.2015