

Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Перегінчук М.Ю.

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

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЧИСТОГО І ЛЕГОВАНОГО ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

*Досліджено вплив технологічних факторів отримання: часу та температур осадження на морфологію поверхні та термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легovanого бісмутом плюмбум телуриду  $PbTe:Bi$  з вмістом бісмуту 1 ат. % (n-тип) та сполук  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  (p-тип), отриманих у відкритому вакуумі при різних температурах осадження на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки  $PbTe:Bi$  товщиною близько 0.3 – 0.5 мкм, яка досягає 25 мкВт/К<sup>2</sup>см що є значно більше ніж у чистому плюмбум телуриді. Для плівок p-типу на основі сполук  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  термоелектрична потужність незважаючи на високі значення коефіцієнта Зеєбека є значно нижчою через невеликі значення провідності.*

**Ключові слова:** тонкі плівки, плюмбум телурид, легування, термоелектричні властивості.

*The influence of technological factors of production, namely the time and temperature of deposition, on the surface morphology and the thermoelectric properties of thin films based on pure lead telluride and bismuth-doped  $PbTe:Bi$  with the content of bismuth 1 at. % (n-type) and  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  (p-type) compounds is investigated. The films were obtained in vacuum at different temperatures on fresh chips (0001) of mica-muscovite. It has been established that samples of  $PbTe:Bi$  with thickness of 0.3-0.5  $\mu m$  have maximum thermoelectric power. It reaches 25  $\mu W/K^2 cm$ , which is much higher than that of pure lead telluride. For p-type films based on  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  compounds the thermoelectric power is much lower, despite the high values of the Seebeck coefficient, due to low conductivity values.*

**Keywords:** thin film, lead telluride, doping, thermoelectric properties.

### Вступ

Плівки на основі плюмбум телуриду є перспективними для створення на їх основі активних елементів мікро- і оптоелектроніки: детекторів і джерел інфрачервоного випромінювання оптичного спектру [1], термоелектричних перетворювачів енергії [2, 3]. Властивості тонких полікристалічних плівок у значній мірі залежать від морфології поверхні, електронних процесів, що відбуваються на міжфазних межах [4 – 7]. Ще до тепер залишається актуальною і до кінця нерозв'язаною задача отримання плівок із наперед заданими властивостями і забезпечення стабільності у часі їх електричних параметрів. Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу провідності, що перешкоджає отриманню стабільного матеріалу n-типу на основі чистого телуриду свинцю [8, 9].

Легування донорними домішками основної матриці дозволяє отримати стабільний у часі матеріал n-типу на основі телуриду свинцю [8]. Для матеріалу р-типу провідності можна

використовувати складні сполуки на основі  $PbAgTe$ .

**Метою роботи** є отримання стабільних у часі плівок на основі  $PbTe$  осаджених на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт та дослідження впливу технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та їх термоелектричні властивості

### Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари наперед синтезованого синтезованого матеріалу  $PbTe$ ,  $PbTe:Bi$ ,  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника складала  $T_s = 600$  °С, а температура підкладок змінювали в діапазоні  $T_n = 150-250$  °С. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (20-2100) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних і термоелектричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах 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. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  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 крім морфології поверхні за допомогою програми Gwyddion методом водорозділу визначені розміри окремих нанокристалів у латеральному напрямку та їх висоту.

### Морфологія поверхні плівок

Аналіз результатів АСМ-досліджень (рис. 1 – 3) дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур, залежно від температури підкладки та їх товщини. Так, зокрема, низькі температури осадження  $T_n = 150$  °С сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. На це вказує те, що їх лінійні розміри у площині підкладки по азимуту значно переважають розміри у нормальному до поверхні напрямку. Підвищення температури росту до  $T_n = 200$  °С призводить до формування більш однорідних нанокристалів як по формі, так і за лінійними розмірами в латеральному та нормальному напрямках до поверхні підкладки (рис. 1, табл. 1). Так для плівок на основі чистого телуриду свинцю розміри кристалітів в латеральному та нормальному напрямках є співмірними, для легованих  $Bi$  плівок зберігається переважання латеральних розмірів хоча і значно менш виражене. Для плівок  $PbAgTe$  спостерігається велика кількість крупних зерен з пологими вершинами (рис. 3). Подальше підвищення температури осадження призводить до формування на нанокристалах нових сходинок росту.

Цікавою є залежність морфології епітаксійних структур від їх товщини. Для тонких плівок на основі чистого  $PbTe$  характерним є формування наноструктур із округленими гранями та без чіткої огранки (рис. 1а). Із збільшення часу осадження і, відповідно, товщини конденсату до  $\sim 1$  мкм, має місце ріст добре сформованих нанокристалів різної висоти (20-80) нм (рис. 1б) з лінійними розмірами в основі до 100 нм.

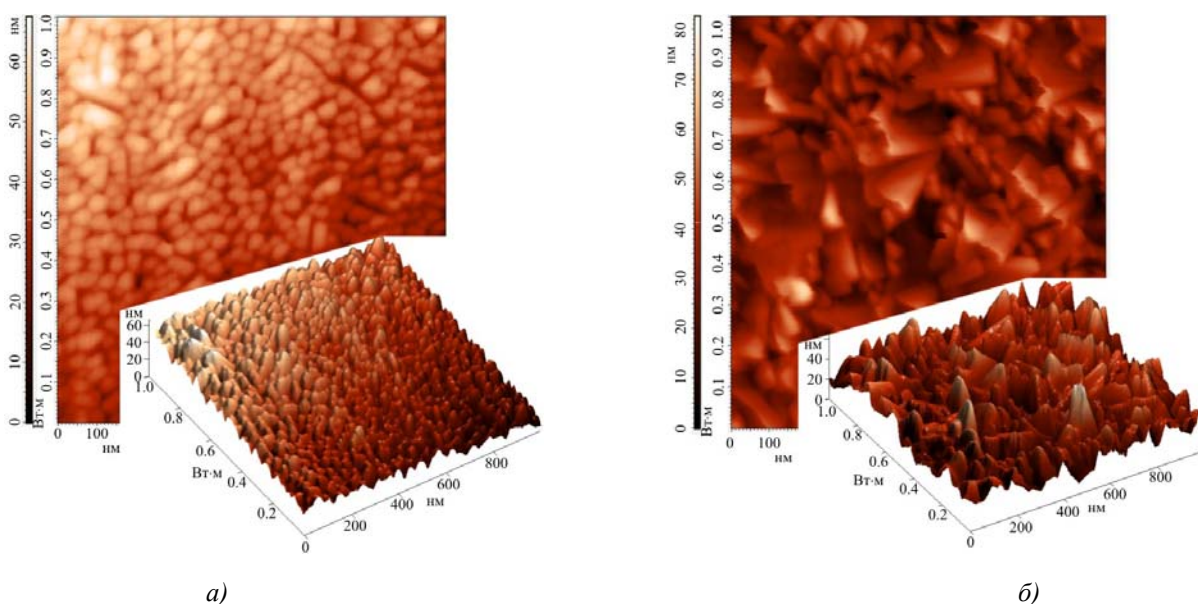


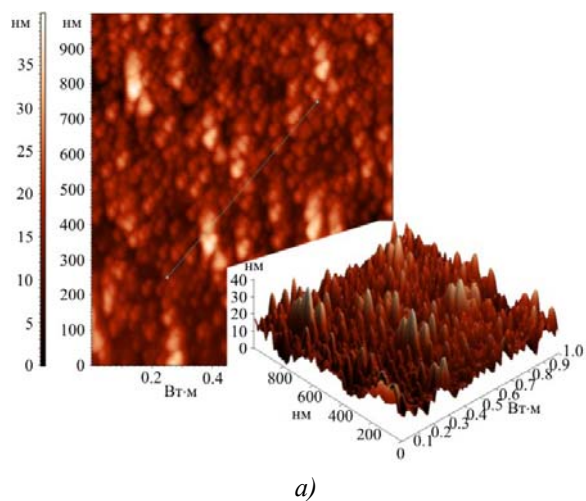
Рис. 1. АСМ-зображення поверхні плівок PbTe на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина d: нм – 270 (а), 810 (б).

Для плівок PbTe:Bi одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку складають ~50 нм, а у латеральному ~100 нм (рис. 2, табл. 1). Тонкі плівки на основі сполук Pb<sub>17</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> характеризуються достатньо однорідними кристалітами округленими гранями і пологими вершинами, розміри у нормальному напрямку є досить малими ~14 нм, при зростанні товщини плівки до ~0.5 мкм структура плівок стає неоднорідною, з переважанням зерен у формі плоских зрізаних пірамід з висотою ~5 нм з основою 300-500 нм, на фоні яких наявні поодинокі зерна висотою ~20 нм з гострими вершинами і основою 80-100 нм. Середня шорсткість поверхні при цьому є в кілька разів меншою ніж для плівок на основі чистого PbTe і складає 1-2 нм.

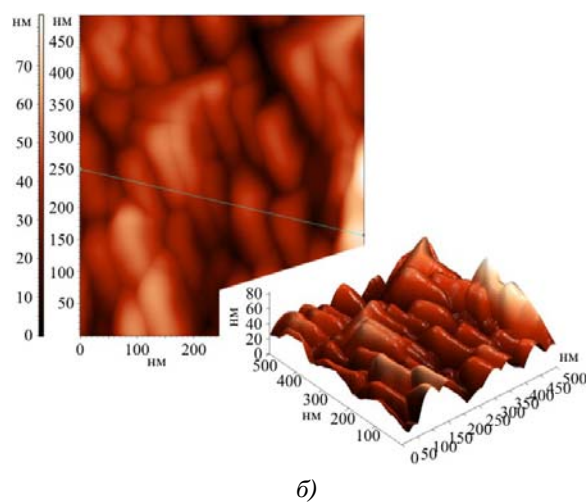
Таблиця 1

Технологічні умови осадження та основні морфологічні характеристики отриманих плівок. Температура випаровування – 600 °С, Температура осадження – 200 °С.

Сполука	Час наплення, с	Товщина (d), нм	Горизонтальний діаметр зерен (D), нм	Середня висота зерен (H), нм	Середня шорсткість (Sa), нм
PbTe	600	810	39	51.5	8.43
PbTe	445	540	24	26.2	5.57
PbTe	150	270	31	39.3	3.79
PbTe:Bi	300	320	45	16.2	1.81
PbTe:Bi	900	670	97	47.1	2.21
PbTe:Bi	1800	1620	107	60.3	3.12
Pb <sub>17</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	60	405	150	13.7	1.23
Pb <sub>17</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	35	270	100	14.1	1.86

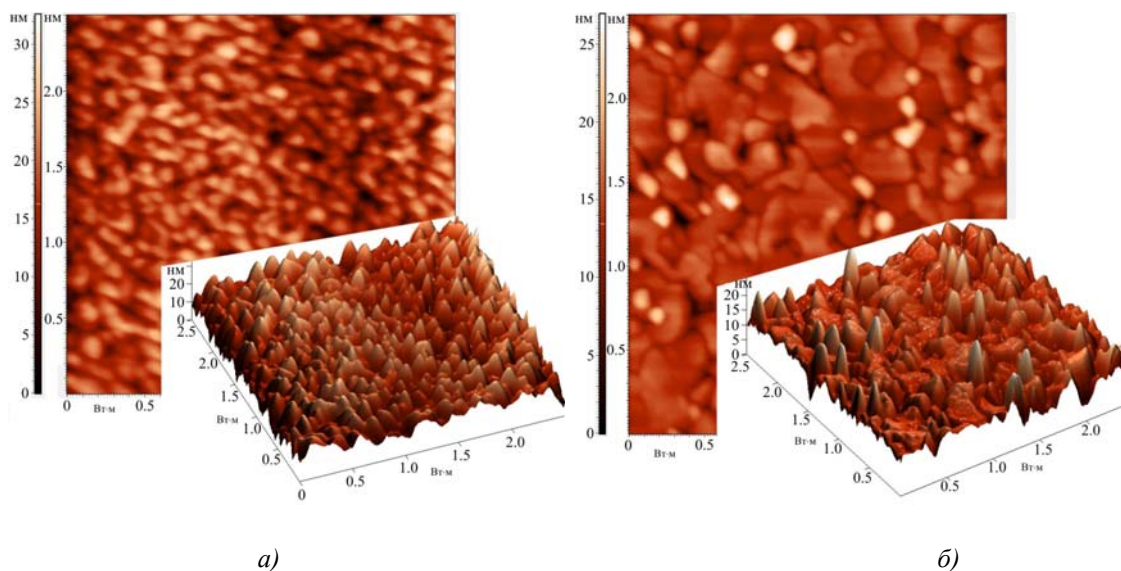


а)



б)

Рис. 2. АСМ-зображення поверхні плівок  $PbTe:Bi$  на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина  $d$ : нм – 320 (а), 1620 (б).



а)

б)

Рис. 3. АСМ-зображення поверхні плівок  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина  $d$ : нм – 270 (а), 405 (б).

### Аналіз термоелектричних властивостей плівок

Отримані в результаті досліджень залежності питомої електропровідності  $\sigma$  і холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$ , коефіцієнта Зеебека  $S$  та термоелектричної добротності  $S^2\sigma$  від товщини плівки представлені на рис. 4.

З попередніх робіт [ ] можна зобити висновок що температура осадження досить суттєво впливає на термоелектричні параметри досліджуваного матеріалу. Для плівок на основі чистого телуриду свинцю питома електропровідність, холлівська концентрація носіїв заряду та термоелектрична потужність зростають з підвищенням температури осадження, а термоелектрична потужність має чіткий максимум при температурі осадження 200 °С. При подальшому підвищенні температури підкладки швидкість росту зростає більш ніж у двічі до 2.25 нм/с (рис. 2), а термоелектричні параметри матеріалу дещо погіршуються. Термоелектрична потужність плівок на основі чистого телуриду свинцю є відносно невисокою і досягає максимуму в 6.2 мкВт/К<sup>2</sup>см при товщинах близько 400 нм. Для підвищення термоелектричної потужності в плумбум телурид вводили 1 ат. % легуючої домішки бісмуту. Враховуючи чіткий максимум термоелектричної потужності подальші дослідження від товщини легованого конденсату проводили для зразків отриманих при  $T_n = 200$  °С.

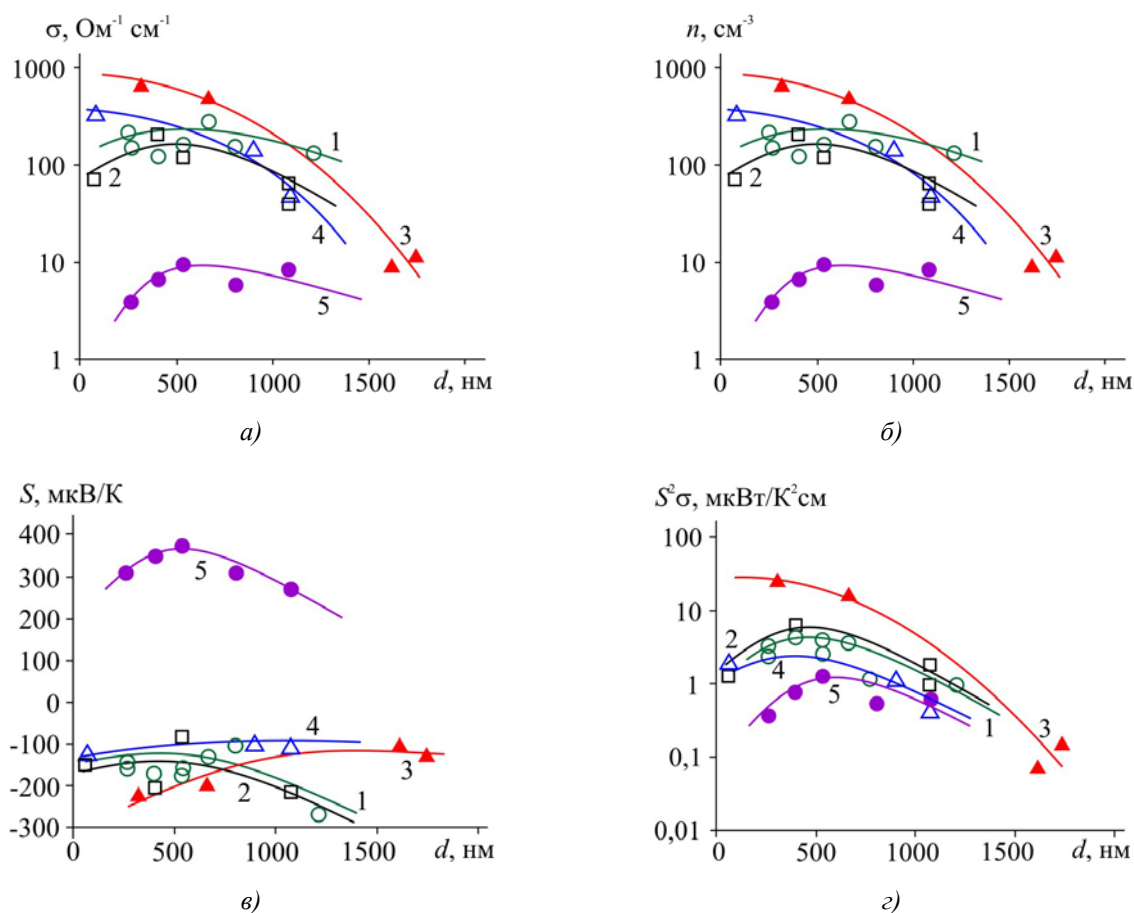


Рис 4. Залежності питомої провідності (а), холлівської концентрації  $n$  (б), коефіцієнта Зеебека (в) та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (г) від товщини плівок отриманих на свіжих сколах слюди. 1,  $\circ$  – плівки PbTe отримані при  $T_n = 200$  °С; 2,  $\square$  – плівки PbTe отримані при  $T_n = 250$  °С; 3,  $\blacktriangle$  – плівки PbTe:Bi отримані при  $T_n = 200$  °С; 4,  $\triangle$  – плівки PbTe:Bi отримані при  $T_n = 150$  °С; 5,  $\bullet$  – плівки Pb<sub>17</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> отримані при  $T_n = 200$  °С.



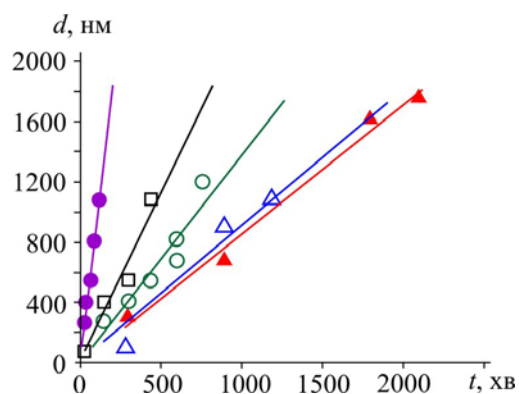


Рис. 4 – Залежність товщини плівки від часу осадження. ○ – плівки  $PbTe$  отримані при  $T_n = 200^\circ C$ ; □ – плівки  $PbTe$  отримані при  $T_n = 250^\circ C$ ; ▲ – плівки  $PbTe:Bi$  отримані при  $T_n = 200^\circ C$ ; △ – плівки  $PbTe:Bi$  отримані при  $T_n = 150^\circ C$ ; ● – плівки  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  отримані при  $T_n = 200^\circ C$ .

Введення легуючої домішки бісмуту дещо зменшило швидкість осадження до 0.85 нм/с, але термоелектричні параметри таких зразків значно кращі. Зокрема легування вісмутом призвело до збільшення холлівської концентрації носіїв заряду більш ніж на порядок, зростання питомої електропровідності більш ніж у тричі при практично не змінному коефіцієнті Зеебека, що дозволило досягнути суттєвого підвищення термоелектричної потужності до 25 мкВт/К. Також слід звернути увагу на товщинну залежність термоелектричної потужності, яка демонструє чіткий максимум при товщині близько 320 – 400 нм. Зростання термоелектричної добротності пов'язано з покращенням структурної досконалості плівок (рис. 3), що призводить до зменшення впливу розсіювання на межах зерен, і значного підвищення питомої електропровідності. При досить малих товщинах зростає роль розсіювання носіїв на поверхні плівок і провідність значно зменшується.

Для плівок на основі  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$   $p$ -типу провідності досягнути таких високих значень термоелектричної потужності не вдалося, незважаючи на достатньо високі значення коефіцієнта Зеебека 300 – 400 мкВт/К, через невисоку питому електропровідність до  $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Товщинна залежність термоелектричної потужності також демонструє чіткий максимум при товщині близько 500 нм, що пов'язано з суттєвою зміною структури плівок при даних товщинах.

## Висновки

1. Досліджено вплив технологічних факторів на структуру, морфологію поверхні і термоелектричні властивості парофазних тонких плівок на основі чистого і легovanого бісмутом плюмбум телуриду  $PbTe:Bi$  та сполук  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  отриманих парофазними методами на підкладках слюди.
2. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки  $PbTe:Bi$  при вмісті  $Bi$  1 ат. % товщиною близько 320 – 400 нм, яка досягає  $25 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$  що є значно кращою ніж у чистому стану телурид. Для плівок на основі  $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$  максимум термоелектричних характеристик спостерігається при дещо більшій товщині – близько 500 нм.
3. Показано, що тонкі плівки на основі  $PbTe$  мають покращені термоелектричні параметри у порівнянні із масивними зразками.

Робота частково виконана згідно наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0117U002407) та проекту ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0117U003188).

## Література

1. V.M.Shperun, D.M.Freik, and R.I.Zapukhliak, *Thermoelectricity of Lead Telluride and its Analogs* (Ivano-Frankivsk: Plai, 2000), 250 p.
2. E.P.Sabo, Technology of Chalcogenide Thermoelements. Physical Fundamentals. Structure and Properties of Materials, *J.Thermoelectricity* 1, 61 (2002).
3. T.Kajikawa, Current Status of Research and Dvelopments in Technology of Thermoelectric Generation in Japan, *J.Thermoelectricity* 1, 18-30 (2009).
4. M.Green, *Surface Properties of Solids* (Moscow: Mir, 1972).
5. Y.P. Saliy, D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, and I.M. Freik, Periodicity of the Distribution of Intrinsic Defects in Epitaxial PbTe Films, *J. Nano- and Electronic Physics* 5(3), 03038-1 (2013).
6. D.M. Freik, Y.P. Saliy, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, and N.Y. Stefaniv, Evolution of Growth Processes of Paraphase Nanostructures of Lead Telluride, *J.Nano- and Electronic Physics* 4(2), 02011-1 (2012).
7. L.I.Anatychuk, *Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book* (Kyiv: Naukova Dumka, 1979), 768 p.
8. D.M.Freik, I.V.Horichok, N.I.Dykun, and Yu.V. Lysiuk, Influence of Manufacturing Technology on the Thermoelectric Properties of Nonstoichiometric and Doped Lead Telluride and Solid Solutions on its Basis, *J.Thermoelectricity* 2, 43 (2011).
9. D.M.Freik, M.A.Galushchak, and L.I.Mezhilovskaya, *Physics and Technology of Thin Films* (Lviv: Vyshcha Shkola, 1988), 182p.

Надійшла до редакції 12.11.2016