

Фреик Д.М.<sup>1</sup>, Дзундза Б.С.<sup>1</sup>, Яворский Я.С.<sup>1</sup>, Костюк О.Б.<sup>1</sup>, Люба Т.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,  
ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина;

<sup>2</sup>Каменец-Подольский национальный университет им. И. Огиенко  
ул. Огиенко, 61, Каменец-Подольский 32300, Украина

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PbTe-Bi_2Te_3$

*Исследованы термоэлектрические свойства пленок на основе твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$  разного состава, полученных конденсацией пара в открытом вакууме на ситаловые и слюдяные подложки. На основе двухслойной модели Петрица определены термоэлектрические параметры приповерхностных слоев. Показано, что тонкие пленки на свежих сколах (0001) слюды-мусковит, содержащие ~ 1 мол.%  $Bi_2Te_3$  характеризуются максимальными значениями термоэлектрической мощности ~ 95 мкВт/К<sup>2</sup>см.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки, теллурид свинца, твердые растворы, термоэлектрические свойства.

*Investigated thermoelectric properties of films based on solid solutions  $PbTe-Bi_2Te_3$  different composition obtained by condensation of steam in the open vacuum on ceramics and mica substrate. Based on a two-layer model Petritz thermoelectric parameters defined surface layers. It is shown that thin film on fresh skole (0001) mica-muscovit containing ~ 1 ml.%  $Bi_2Te_3$  characterized by maximum values of the thermoelectric power ~ 95  $\mu W/K^2 cm$ .*

**Key words:** thin films, lead telluride, solid solutions, thermoelectric properties.

### Введение

Теллурид свинца – эффективный термоэлектрический материал для среднетемпературной области (500 – 750) К [1-4]. Тонкопленочный материал в значительной степени расширяет границы его практического применения. Благодаря размерным эффектам и влиянию поверхности, термоэлектрические параметры конденсата значительно отличаются от массивного аналога. Не смотря на значительное количество публикаций [5-7], еще до сих пор остается до конца нерешенной задача влияния поверхности на весь комплекс термоэлектрических параметров тонких пленок на основе халькогенидов свинца. Кроме того, при их выдержке на воздухе, благодаря акцепторному действию кислорода, на поверхности образовывается слой, обогащенный носителями  $p$ -типа проводимости [7]. Итак, получить тонкопленочный материал  $n$ -типа на основе чистого теллурида свинца со стабильными термоэлектрическими параметрами часто не удается. Раньше было выявлено, что легирование  $PbTe$  элементами V группы Периодической таблицы, в частности  $Bi$ , дает возможность получить конденсат с высокими значениями термоэлектрической мощности [8].

В данной работе исследованы закономерности изменения термоэлектрических параметров пленок на основе твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$  разного состава от их толщины, полученных из паровой фазы на ситаловых и слюдяных подложках.

## Методика эксперимента

Пленки для исследования получали осаждением пара синтезированного материала в вакууме на свежие сколы (0001) слюды-мусковит и ситаловые подложки. Разработанная конструкция вакуумных секционных нагревателей позволяла получать парофазные структуры как разной толщины ( $d$ ) при заданной температуре осаждения  $T_n$ , так и одинаковой толщины при разных температурах осаждения в едином технологическом цикле без разгерметизации вакуумной системы [9]. Температура испарителя во время осаждения составляла  $T_g = 970$  К, а температура подложек  $T_n = 470$  К. Толщину пленок задавали временем осаждения в пределах (15 – 75) с и измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Для испарения использовали заранее синтезированный материал – твердые растворы  $PbTe-Bi_2Te_3$  содержащие 1, 3 и 5 мол.%  $Bi_2Te_3$ .

Измерение электрических параметров пленок проводилось на воздухе при комнатных температурах в постоянных магнитных полях на разработанной автоматизированной установке, которая обеспечивает как процессы измерения электрических параметров, так и регистрацию, и первичную обработку данных, с возможностью построения графиков временных и температурных зависимостей. Измерительный образец имел четыре холловских и два токовых контакта. В качестве омических контактов использовались пленки серебра. Ток через образцы составлял  $\approx 1$  мА. Магнитное поле было направлено перпендикулярно к поверхности пленок при индукции 1.5 Тл.

Полученные образцы исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) в режиме периодического контакта. Измерения проведены в центральной части образцов с использованием серийных кремниевых зондов NSG-11 с номинальным радиусом закругления острия до 10 нм (NT0MDT, Россия). По результатам АСМ исследований парофазных конденсатов определяли морфологию поверхности и ее профилограммы.

Результаты АСМ исследований и зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициента Зеебека ( $S$ ) и термоэлектрической мощности ( $S^2\sigma$ ) от толщины для пленок  $PbTe-Bi_2Te_3$  изображены на рис. 1 – 4.

## Результаты исследования и их анализ

Введение  $Bi_2Te_3$  обуславливает активное донорное действие в теллуриде свинца, которое проявляется в значительном росте концентрации электронов вплоть до  $\sim 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Последнее обусловлено тем, что в твердом растворе  $n-PbTe-Bi_2Te_3$ , висмут с конфигурацией валентных электронов  $6s^{26}p^3$  замещает свинец с конфигурацией валентных электронов  $6s^{26}p^2$  в катионной подрешетке теллурида свинца и является активным донором ( $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Pb}^{1+}$ ). Пленки, полученные на подложках слюды, характеризуются высокими значениями удельной электропроводности ( $\sigma$ ), которая при 3 мол.%  $Bi_2Te_3$  достигает значений больше  $1.3 \cdot 10^3$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, а коэффициент Зеебека ( $S$ ) и термоэлектрическая мощность ( $S^2\sigma$ ) при этом составляют 120 мкВ/К и 17 мкВт/К<sup>2</sup>см соответственно. Пленки однопроцентного состава ( $\sim 1$  мол.%  $Bi_2Te_3$ ), несмотря на значительно низшую удельную электропроводность ( $\sigma \approx 300$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), характеризуются значительной термоэлектрической мощностью которая достигает  $S^2\sigma \approx 95$  мкВт/К<sup>2</sup>см благодаря высоким значениям коэффициента Зеебека ( $S > 600$  мкВ/К). Пленки, полученные на ситаловых подложках имеют немного низшие значения электропроводности  $\sigma = (150 - 300)$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> и коэффициента Зеебека  $S = (100 - 400)$  мкВ/К, которые обеспечивают термоэлектрическую мощность  $S^2\sigma \approx 23$  мкВт/К<sup>2</sup>см.

Из рис. 1 видно, что с увеличением толщины конденсата  $d$ , как на сколах слюды, так и на ситале, независимо от состава, проводимость ( $\sigma$ ) возрастает с выходом на насыщение при  $d \approx 1$  мкм. В данном случае существенное влияние имеют поверхностные эффекты, которые с ростом толщины становятся незначительными.

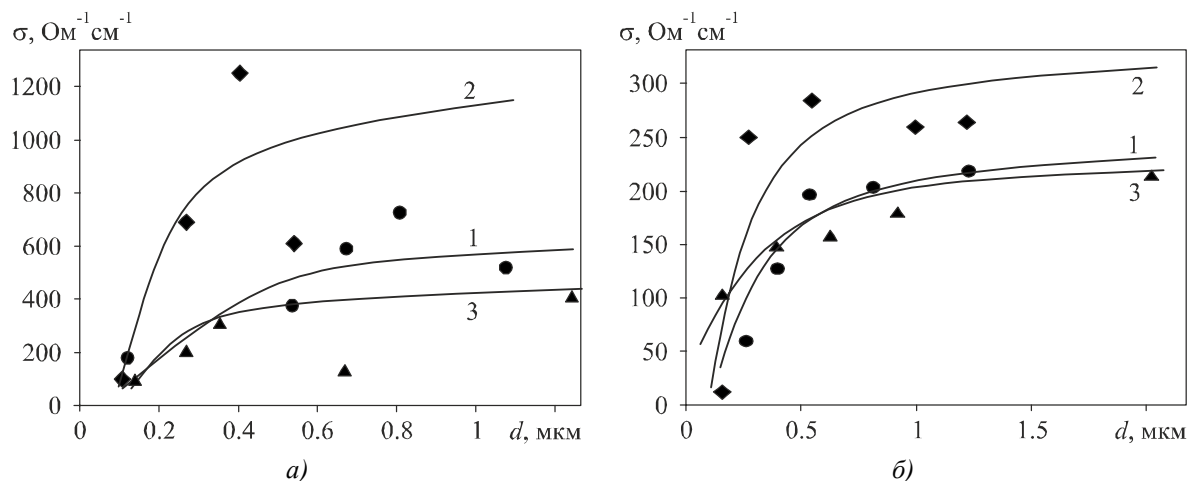


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ) от толщины ( $d$ ) пленок  $PbTe-Bi_2Te_3$  содержащих: (●, 1) – 5 мол.%; (■, 2) – 3 мол.%; (▲, 3) – 1 мол.%  $Bi_2Te_3$ , на подложках слюды (а) и ситала (б). Точки – эксперимент, сплошные линии – расчеты согласно модели Петрица.

Известно [5], что при выдержке пленок на воздухе, благодаря акцепторному действию кислорода, на поверхности образовывается слой, обогащенный носителями  $p$ -типа. Для оценки влияния приповерхностного слоя на электрические свойства пленок использована двухслойная модель Петрица [10]. Тонкую пленку в этой модели представляют состоящей из двух слоев: приповерхностного (I) (область поверхностного заряда) толщиной  $d_s$ , концентрация носителей тока в котором  $n_s$ , а их подвижность  $\mu_s$ , и объемного (II), который характеризуется аналогичными величинами:  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $\mu_b$ , которые соединены параллельно. Толщина пленки  $d = d_s + d_b$ . В этом случае согласно [10]:

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

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

$$\mu = \sigma R = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

При условии известных экспериментальных значений  $\sigma$ ,  $R$ ,  $\mu$  и объемных  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$  и  $d$ , из данных соотношений (1)–(3) можно оценить параметры приповерхностного слоя  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  соответственно.

Рассчитанные термоэлектрические параметры приповерхностных слоев, оцененные согласно модели Петрица, приведены в таблице. Теоретические кривые удовлетворительно описывают экспериментально полученные результаты (рис. 1 – 3) при определенных значениях приповерхностных термоэлектрических параметров  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $S_s$ ,  $S^2 \sigma_s$  (табл.).

Толщина приповерхностного слоя ( $d_s$ ) (табл.) практически не зависит от состава и является немного больше для пленок, полученных на ситаловых подложках, что можно объяснить их меньшим структурным совершенством по сравнению с образцами на слюде (рис. 4).

Таблица

Значение термоэлектрических параметров приповерхностного слоя ( $s$ ) и объема ( $b$ ) для пленок  $PbTe-Bi_2Te_3$  разных составов, рассчитанных согласно двухслойной модели Петрица.

Вид подложки	Слюда			Ситал		
Содержание $Bi_2Te_3$	5 мол. %	3 мол. %	1 мол. %	5 мол. %	3 мол. %	1 мол. %
Параметры						
$d_s$ , мкм	0.14	0.11	0.12	0.18	0.15	0.18
$\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	170	70	20	30	12	110
$\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	650	1200	500	250	350	230
$S_s$ , мкВ/К	-70	-330	-959	-170	-600	-470
$S_b$ , мкВ/К	-54	-90	-454	-145	-90	-304
$S^2\sigma_s$ , мкВт/К <sup>2</sup> см	0.8	7.6	18.4	0.9	4.3	22.3
$S^2\sigma_b$ , мкВт/К <sup>2</sup> см	1.9	9.7	103.1	5.1	2.8	21.3

Коэффициент Зеебека значительно возрастает до значений (450 – 800) мкВ/К с уменьшением толщины пленки (рис. 2), что может быть связано с понижением концентрации основных носителей заряда, вызванной влиянием кислорода. Для толстых пленок ( $d > 700$  нм) он практически не зависит от толщины (рис. 2).

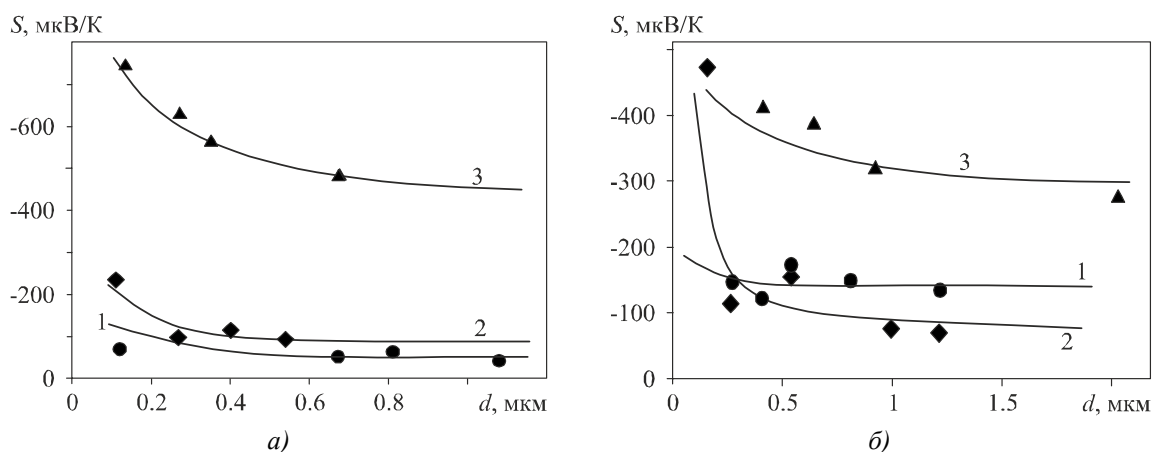


Рис. 2. Зависимости коэффициента Зеебека ( $S$ ) от толщины ( $d$ ) пленок  $PbTe-Bi_2Te_3$  содержащих: (●, 1) – 5 мол.%; (■, 2) – 3 мол.%; (▲, 3) – 1 мол. %  $Bi_2Te_3$ , на подложках слюды (а) и ситала (б).

Точки – эксперимент, сплошные линии – расчеты согласно модели Петрица.

Несмотря на большие значения коэффициента Зеебека ( $S_s$ ) в приповерхностном слое, термоэлектрическая мощность ( $S_s^2\sigma_s$ ) большинства образцов возле поверхности значительно ниже, чем в объеме, за счет резкого уменьшения удельной электропроводности ( $\sigma_s$ ) (табл.). Удельная электропроводность приповерхностных слоев ( $\sigma_s$ ) является намного меньше, чем в объеме ( $\sigma_b$ ) (табл., рис. 1) благодаря влиянию двух факторов: уменьшению концентрации основных носителей под влиянием кислорода и диффузному рассеянию их поверхностью пленки (рис. 4).

Таким образом, высокие значения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) в объединении с значительной величиной коэффициента Зеебека ( $S_s$ ) и термоэлектрической мощностью ( $S^2\sigma$ ) пленок на основе твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$ , содержащих 1 мол. %  $Bi_2Te_3$  (рис. 1 – 3 – кривые 3) позволили получить стабильный во времени термоэлектрический материал  $n$ -типа проводимости который, является перспективным для использования в тонкопленочных микромодулях для термоэлектрического преобразования энергии.

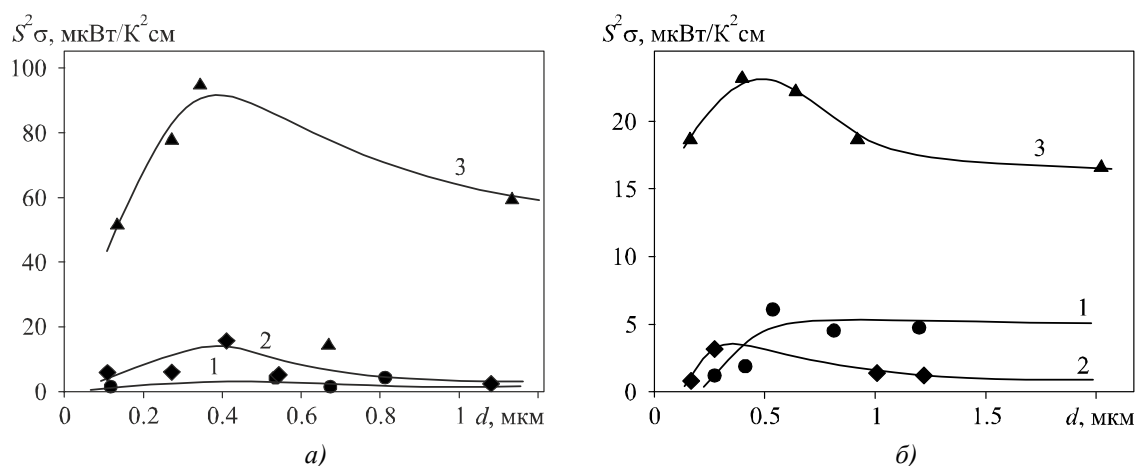
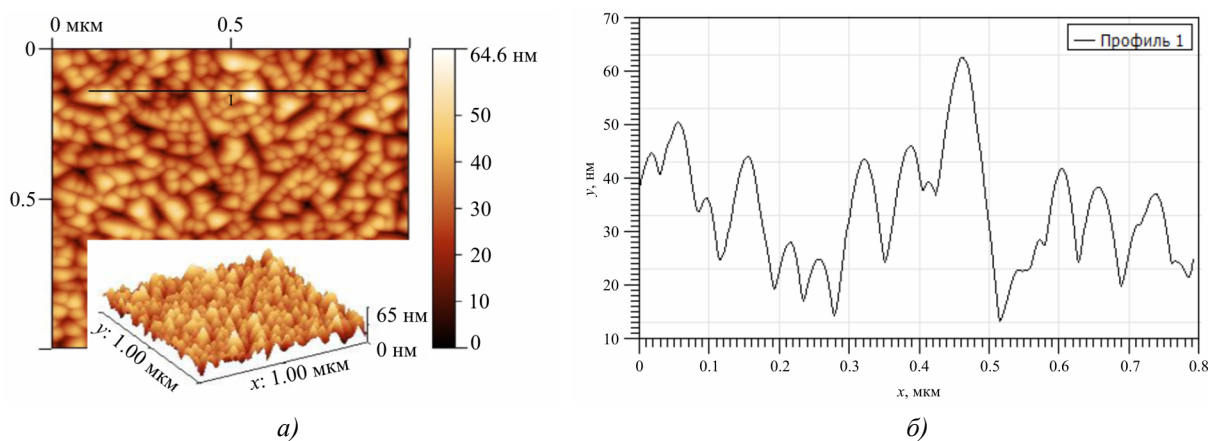
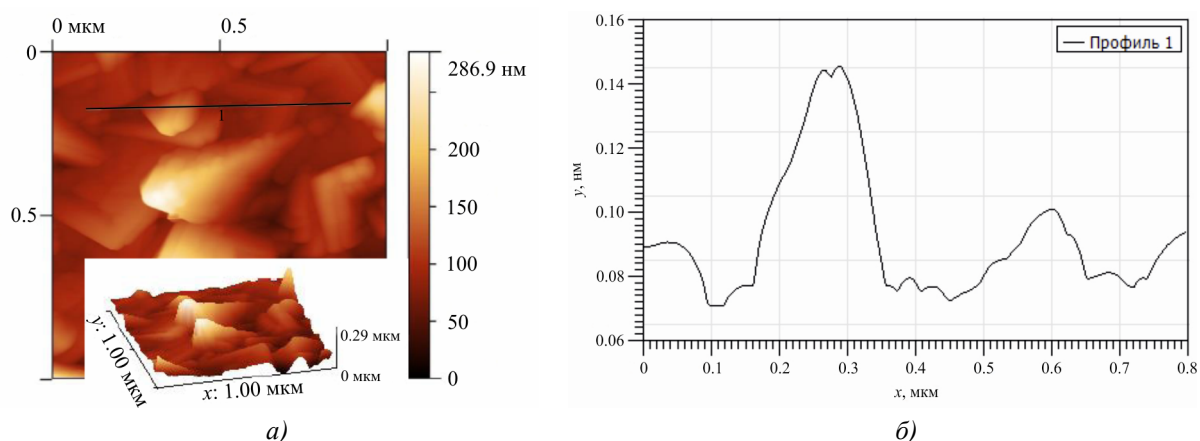


Рис. 3. Зависимости термоэлектрической мощности ( $S^2\sigma$ ) от толщины ( $d$ ) пленок  $PbTe-Bi_2Te_3$  содержащих: (●, 1) – 5 мол.%; (■, 2) – 3 мол.%; (▲, 3) – 1 мол.%  $Bi_2Te_3$ , на подложках слюды (а) и ситала (б).



I



II

Рис. 4. 2D и 3D – ACM изображение (а) и профилографы (б) поверхности парофазных конденсатов твердого раствора  $PbTe-(1 \text{ мол.}\%)Bi_2Te_3$ , осажженных на свежие сколы (0001) слюды мусковит (I) и ситал (II): температура испарения  $T_g = 700 \text{ К}$ , температура осаждения  $T_n = 470 \text{ К}$ , время осаждения 75 с.

В четыре раза большие значения термоэлектрической мощности конденсата на слюде ( $\sim 100 \text{ мкВт}/\text{К}^2\text{см}$ ), чем на ситале ( $\sim 23 \text{ мкВт}/\text{К}^2\text{см}$ ) для твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$  с  $\sim 1 \text{ мол.}\%$   $Bi_2Te_3$  обусловлены их структурным состоянием (рис. 4). Лучше развитая и благоустроенная междузерная архитектура нанокристаллитов конденсата на сколах слюды (рис. 4 – I), чем на ситале

(рис. 4 – II), является причиной эффективного дросселирования носителей заряда на потенциальных барьерах, что и обуславливает значительный рост коэффициента Зеебека (табл.).

Следует отметить также, что с увеличением содержания  $Bi_2Te_3$  в конденсатах твердого раствора  $PbTe-Bi_2Te_3$  как на сколах (0001) слюды-мусковит, так и ситале, термоэлектрическая мощность приповерхностных слоев уменьшается.

## Выводы

1. Исследованы термоэлектрические свойства парофазных тонких пленок на основе твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$  разного состава, осажденных на подложках ситала и сколах (0001) слюды-мусковит.
2. С использованием двухслойной модели Петрица определены термоэлектрические параметры приповерхностного слоя, значения которых определяются влиянием атмосферного кислорода.
3. Показано, что тонкопленочный материал на основе твердых растворов  $PbTe-Bi_2Te_3$  содержащих 1 мол.%  $Bi_2Te_3$  на сколах (0001) слюды-мусковит имеет улучшенные термоэлектрические параметры.

Работа выполнена согласно комплексному научному проекту МОН Украины (государственный регистрационный номер 0113U000185, и ДФФД Украины (государственный регистрационный номер 0113U003689).

## Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук. – К.: Наук. думка, 1976. – 765 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т. 2. Термоэлектрические преобразователи энергии / Л.И. Анатычук. – Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Шперун В.М. Термoeлектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
4. Фреик Д.М. Физика и технология тонких пленок / Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. – Львов: Вища школа, 1988. – 182 с.
5. Бойков Ю.А. Изменения в концентрации и подвижности носителей заряда в пленках  $PbTe$  после завершения процесса конденсации / Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов // Физика твердого тела. – 1981. – Т. 23, № 8. – С. 2527 – 2529.
6. Бойков Ю.А. Влияние приграничных слоев на свойства тонких пленок теллурида свинца / Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25, № 10. – С. 2984 – 2987.
7. Процеси взаємодії з киснем тонких плівок сполук IV-V / Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – С. 346.
8. Структура і електричні властивості тонких плівок чистого і легованого вісмутом телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, М.А. Лоп'янюк [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2012. – Т. 4, №2. – С. 02012-1 – 02012-5.
9. Фреїк Д.М. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів / Д.М. Фреїк, Я.С. Яворський, В.Ю. Потяк, Р.С. Яворський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 2. – С. 509 – 511.
10. R.L. Petritz, Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface, *Phys. Rev.* 110, 1254 (1958).

Поступила в редакцію 26.07.2013.