

Фреик Д.М.¹, Чавяк И.И.¹, Маковишин В.И.¹, Арсенюк И.А.²¹Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,
ул. Шевченка, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина;²Каменец-Подольский национальный университет им. И. Огиенко,
ул. Огиенко, 61, Каменец-Подольский, 32300, Украина

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПАРОФАЗНЫЙ КОНДЕНСАТ ТЕЛЛУРИДА ОЛОВА Р-ТИПА

Исследованы структурные и термоэлектрические свойства тонких пленок p-SnTe разной толщины $d = (40 - 800)$ нм, полученные конденсацией пара в вакууме на свежих сколах (0001) слюды-мусковит. На основе статистической обработки экспериментальных результатов установлено увеличение удельной электропроводности σ , подвижности носителей μ , некоторое уменьшение коэффициента Зеебека S и концентрации дырок p при росте толщины d конденсата. Показано, что максимальная удельная термоэлектрическая мощность $S^2\sigma$ составляет ~ 18 мкВт/К²см, что важно для создания p-ветвей термоэлектрических микромодулей. Стабильность пленок p-типа проводимости объяснена вакансиями олова в катионной подрешетке кристаллической структуры SnTe.

Ключевые слова: тонкие пленки, теллурид олова, структура, термоэлектрические свойства, дефекты.

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 μ 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.

Введение

Теллурид олова SnTe – узкощелевой ($E_{\text{гзюок}} \approx 0.2$ эВ) полупроводник, область гомогенности которого полностью смещена в сторону халькогена, что обуславливает высокую концентрацию носителей ($\sim 10^{20}$ см⁻³) и стабильный p-тип проводимости (рис. 1 а) [1-2]. SnTe кристаллизуется в структуре NaCl , параметр решетки которой в пределах области гомогенности (50.1 – 50.9) ат.% Te , уменьшается (рис. 1 б) [2-4]. Установлено, что преобладающими дефектами в кристаллах SnTe являются вакансии олова V_{Sn} различной степени ионизации (V_{Sn}^{2-} , V_{Sn}^{4-}). Перерасчет концентрации носителей тока p в атомную долю сверхстехиометрического теллура производится согласно соотношению [1]:

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

где M – молярная масса $SnTe$, Z – степень ионизации точечных дефектов, ρ – плотность $SnTe$ ($\rho = (6.445 \pm 0.01)$ г/см³ при 298 К), N – число Авогадро.

Согласно результатам расчетов [5-6] при удалении металла из катионных узлов кристаллической решетки $SnTe$ теряет четыре электрона, а валентная зона только один уровень, оставляя, таким образом, два вакантных состояния, что приводит к появлению двух дырок в валентной зоне, поэтому вакансия олова V_{Sn} является эффективным акцептором.

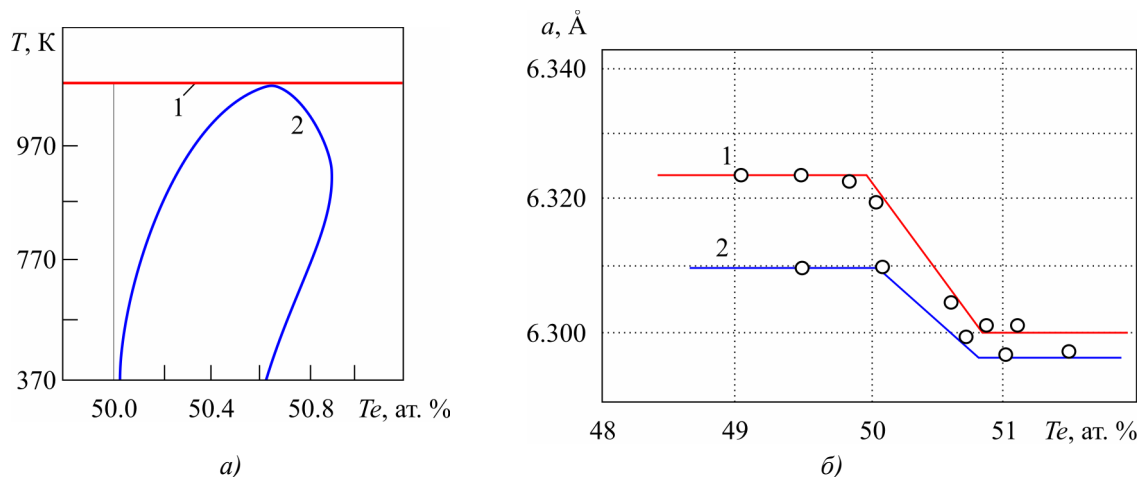


Рис. 1. Пределы области гомогенности (а): (1 – ликвидус, 2 – солидус) и (б): зависимость параметра решетки от содержания теллура при температуре T : 1 – 673 К; 2 – 973 К в теллуриде олова (б) [1].

В связи с этим, можно утверждать: как чистый $SnTe$ [7], так и легированный различными примесями [8], а также твердые растворы на основе теллурида олова [3-9, 10] – перспективные материалы для p -ветвей термоэлементов в средней области температур (500 – 750) К. Что касается тонкопленочных структур $SnTe$, то они в значительной степени расширяют возможности практического использования этого материала [11-13]. В данной работе представлены результаты исследования структуры и термоэлектрических свойств тонких пленок теллурида олова, полученных парофазным осаждением в вакууме на подложках из монокристаллической слюды.

1. Методика эксперимента

С целью получения конденсата разной толщины d при заданной температуре осаждения T_n использован вакуумный секционный нагреватель с пятью микropечками, изготовленными из брусков вакуумной меди размером $40 \times 20 \times 8$ мм³, с отверстиями для керамических трубок с нагревательными элементами (рис. 2). Под корпусом расположена площадка с держателями подложки. Для уменьшения тепловых потерь поверхностью подложек и придания нужной конфигурации конденсату применены экраны из тантала толщиной 0.3 мм. Все микropечки градуировались для получения одинаковой температуры путем подбора сопротивления нихромового провода диаметром 0.3 мм. Температуры печек измерялись термопарами хромель-копель, размещенными в их корпусе вблизи подложек. Система микropечек прикреплена диагонально к поворотному кронштейну, а нагревательные элементы соединены параллельно (рис. 2).

Парофазные конденсаты получают таким образом (рис. 2): испаритель 7 загружают навеской из исследуемого вещества (порошок из синтезированного соединения теллурида олова); заранее заготовленные подложки 4 (свежие сколы слюды) закладывают в печки 1; при перекрытой заслонке 5 нагревают до заданной температуры микropечки 1 с подложками 4 и

испарителем с навеской 7; подводят одну из печек под отверстие 6 в заслонке над испарителем 7 и проводят осаждение пара на подложку в течение определенного фиксированного времени; потом перекрывают заслонкой поток пара из испарителя, подводят поворотом следующую из секционных микропечек с подложкой, открывают заслонку и, установив другое время, проводят осаждение. Описанный процесс повторяют пять раз для каждой микропечки с подложками.

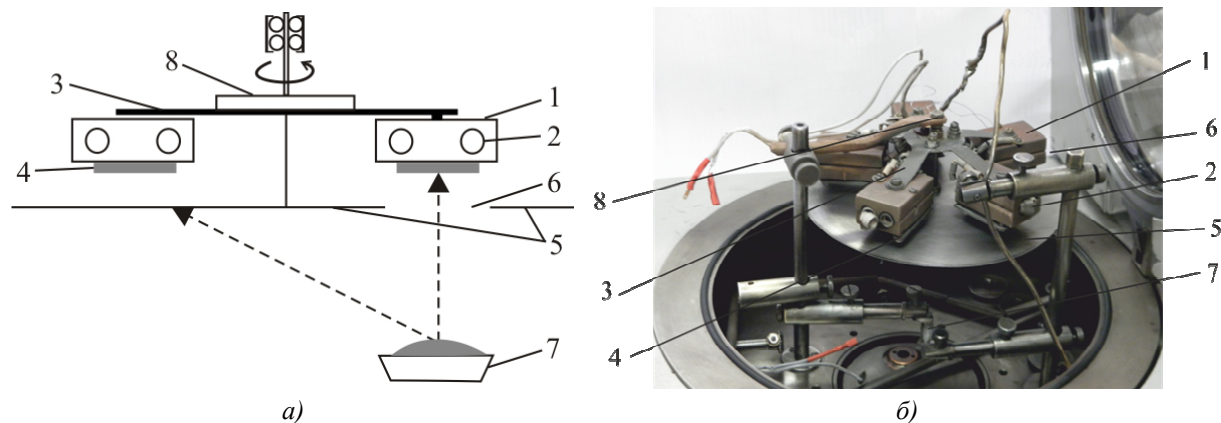


Рис. 2. Схема конструкции (а) и фото (б) секционного нагревателя для получения парофазных пленок и наноструктур: 1 – система микропечек, 2 – нагреватели, 3 – радиальные кронштейны, 4 – подложки для осаждения пара, 5 – заслонка, 6 – асимметрично размещенное отверстие, 7 – испаритель, 8 – механическая система для поворота микропечек.

В нашем случае пар SnTe осаждали на свежие сколы (0001) слюды-мусковит при температуре испарения навески $T_s = 870$ К, температуре подложек (осаждения) $T_n = 470$ К и различных временах осаждения $\tau = (5 - 360)$ с, что обеспечивало толщины конденсатов в пределах $d = (40 - 800)$ нм.

Полученные наноструктуры исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments USA) в режиме периодического контакта. Измерения проводили 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.

Измерение электрических параметров пленок проводили 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. Измеренный образец имел четыре холловских и два токовых контакта. В качестве омических контактов использовали пленки серебра. Ток через образцы составлял ≈ 1 мА. Магнитное поле было направлено перпендикулярно к поверхности пленок при индукции 1.5 Тл.

Результаты АСМ-исследований и зависимости удельной электропроводности (σ), коэффициента Зеебека (S) и термоэлектрической мощности ($S^2\sigma$), а также коэффициента Холла (R_H), концентрации дырок (p) и их подвижности (μ) от толщины для пленок $p\text{-SnTe}$ приведены на рис. 3 – 4.

2. Экспериментальные результаты и их анализ

2.1. Структура конденсатов

Анализ АСМ-исследований (рис. 3) указывает на то, что важными технологическими факторами, определяющими механизмы роста нанокристаллов $SnTe$ на сколах (0001) слюды-мусковит при осаждении пара в открытом вакууме, их топологию и размеры, являются температура T_n и время осаждения τ . Общим признаком, при условиях оптимальных температур испарения $T_s = 870$ К и осаждения $T_n = 470$ К, является то, что с увеличением времени осаждения τ (толщины d), изменяются форма и размеры отдельных nanoобразований (рис. 3).

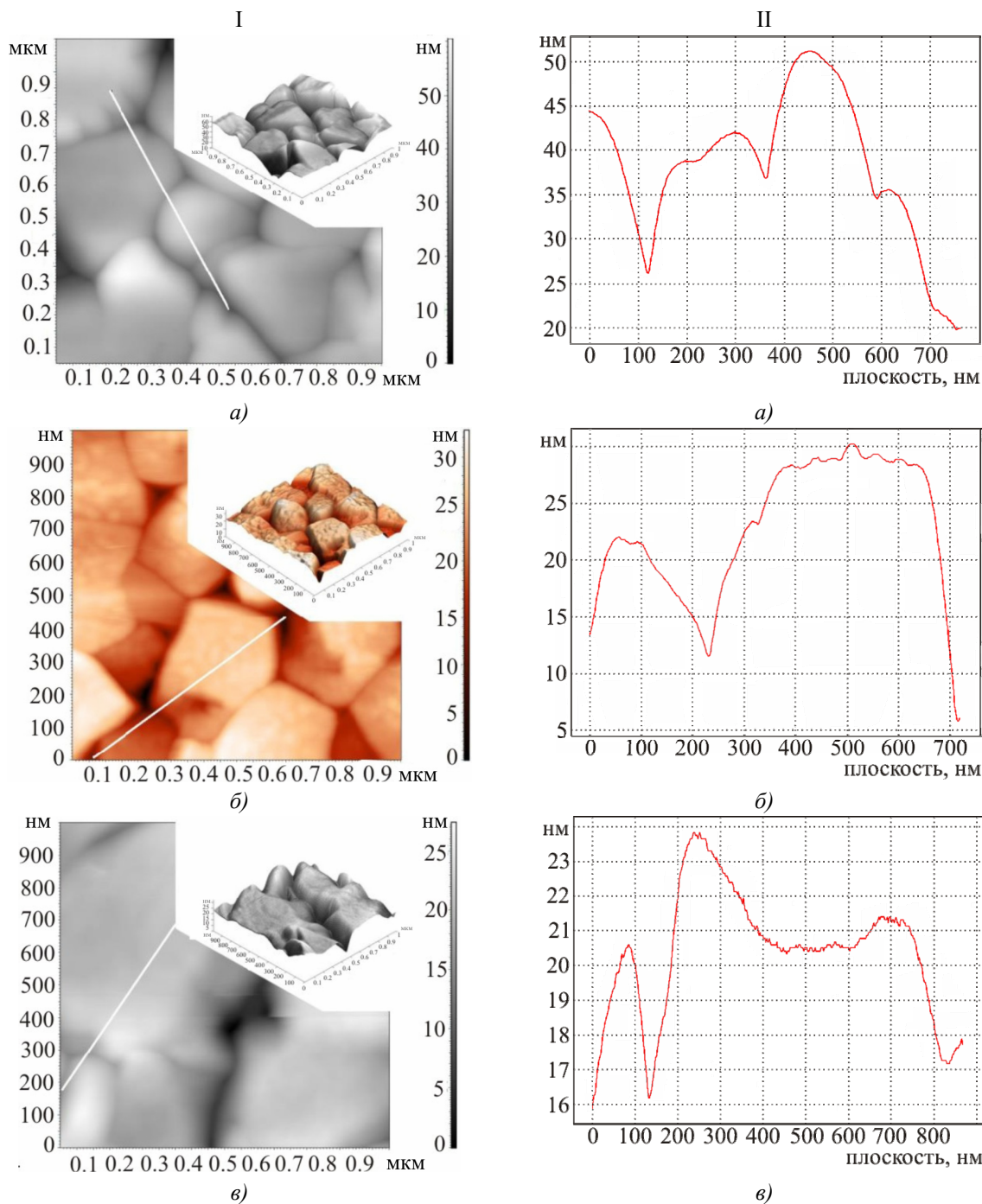


Рис. 3. 2D и 3D АСМ-изображение (I) и профилограммы (II) парофазных конденсатов $SnTe/(0001)$ слюда-мусковит при различных временах осаждения пара τ , с: а – 5; б – 10; в – 210.

Так, в частности, формируются отдельные нанообразования с тенденцией к кубическим формам с латеральными размерами, возрастающими с увеличением времени осаждения от ~ 250 нм ($\tau = 5$ с) до ~ 400 нм при $\tau = 10$ с и ~ 700 нм при $\tau = 210$ с соответственно (рис. 3). Высота наноструктур при этом уменьшается от ~ 25 нм до 18 и 9 нм, соответственно, для $\tau = 5, 10$ и 210 с. (рис. 3 б). Наиболее ярко выраженную кубическую форму наноструктуры имеют при времени осаждения $\tau = 10$ с (рис. 3-1, б). При этом на поздних этапах роста доминирует ориентация нанокристаллов с гранями куба $\{100\}$ параллельно к поверхности подложки со значительной их разориентацией (рис. 3-1). Однако, на начальных этапах формирования наблюдается ориентационное влияние подложки, которым обусловлено образование пирамидальных структур с характерной ориентацией $(111) \text{ SnTe} \parallel (0001)$ слюды (рис 3 – 1, а).

Заметим, что при гетероэпитаксиальном росте наблюдают три различных механизма зарождения [14]: при механизме Франка-Ван дер Мерве (Frank-van der Merve) реализуется послойный (двухмерный) рост материала конденсата *B* на подложке *A*; при механизме Фолмера-Вебера (Volmer-Wyeber) имеет место островковый (трехмерный) рост *B* на открытой поверхности подложки *A*; при механизме Странски-Крастанова (Stransky-Krastanow) сначала реализуется послойный рост *B* на *A* с дальнейшим образованием трехмерных островков *B* на уже покрытой конденсатом подложке. Реализация первых двух механизмов определяется отношением между энергиями двух поверхностей (E_B, E_A) и энергией границы раздела (E_{BA}). Если сумма поверхностной энергии эпиктаксиального слоя E_B и энергии границы раздела E_{BA} меньше, чем энергия поверхности подложки $E_B + E_{BA} < E_A$, (т.е. когда конденсат смачивает подложку), то реализуется механизм Франка-Ван дер Мерве. Изменение величины $E_B + E_{BA}$ может привести к переходу от режима Франка-Ван дер Мерве к режиму Фолмера-Вебера. При определенном несогласовании постоянной решетки между конденсатом и подложкой наблюдается образование изолированных островков вследствие релаксации упругих напряжений, что характерно для режима Странски-Крастанова. В нашем случае гетероэпитаксиальный рост наноструктур *SnTe*/(0001) слюда-мусковит реализуется по механизму Фолмера-Вебера, согласно которому формируются отдельные нанокристаллы с определенной топологической архитектурой (рис. 3).

2.2. Термоэлектрические свойства

Установлено, что все пленки *SnTe*, независимо от условий их получения, характеризуются *p*-типом проводимости. При этом, как видно из рис. 4 а, с увеличением толщины конденсата (*d*) проводимость (σ) возрастает с выходом на насыщение и уже при $d \approx 600$ нм достигает значительных величин $\sigma = (5 - 8) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Коэффициент Зеебека также увеличивается до значения $S = (70 - 75) \text{ мкВ/К}$, но с уменьшением толщины конденсата $d < 100$ нм (рис. 4, б). Таких значений не удастся достичь для массивных образцов [1]. Для толстых пленок его величина не зависит от толщины и составляет $S \approx 40 \text{ мкВ/К}$. На основе полученных значений $\sigma(d)$ и $S(d)$ (рис. 4, а, б) определена зависимость коэффициента мощности $P = S^2 \sigma$ от толщины *SnTe* в конденсате *p-SnTe*/(0001) слюда-мусковит (рис. 4, в). Здесь также наблюдается рост коэффициента термоэлектрической мощности при уменьшении толщины, который достигает $P \approx 18 \text{ мкВт/К}^2 \text{ см}$ при $d < 100$ нм (рис 4, в). Что касается других кинетических коэффициентов (холловская концентрация *p* и подвижность μ носителей), то их толщинные зависимости имеют противоположный характер изменений: концентрация дырок уменьшается с увеличением толщины конденсата (рис. 4, в), а подвижность – возрастает (рис. 4, е). Заметим, что доминирующую роль в

толщиной зависимости $\sigma(d)$ конденсатов играет, в нашем случае, подвижность ($\sigma = q\rho\mu$, где q элементарный заряд) (рис. 4, *a*, *e*), а не концентрация носителей p (рис. 4, *a*, *d*).

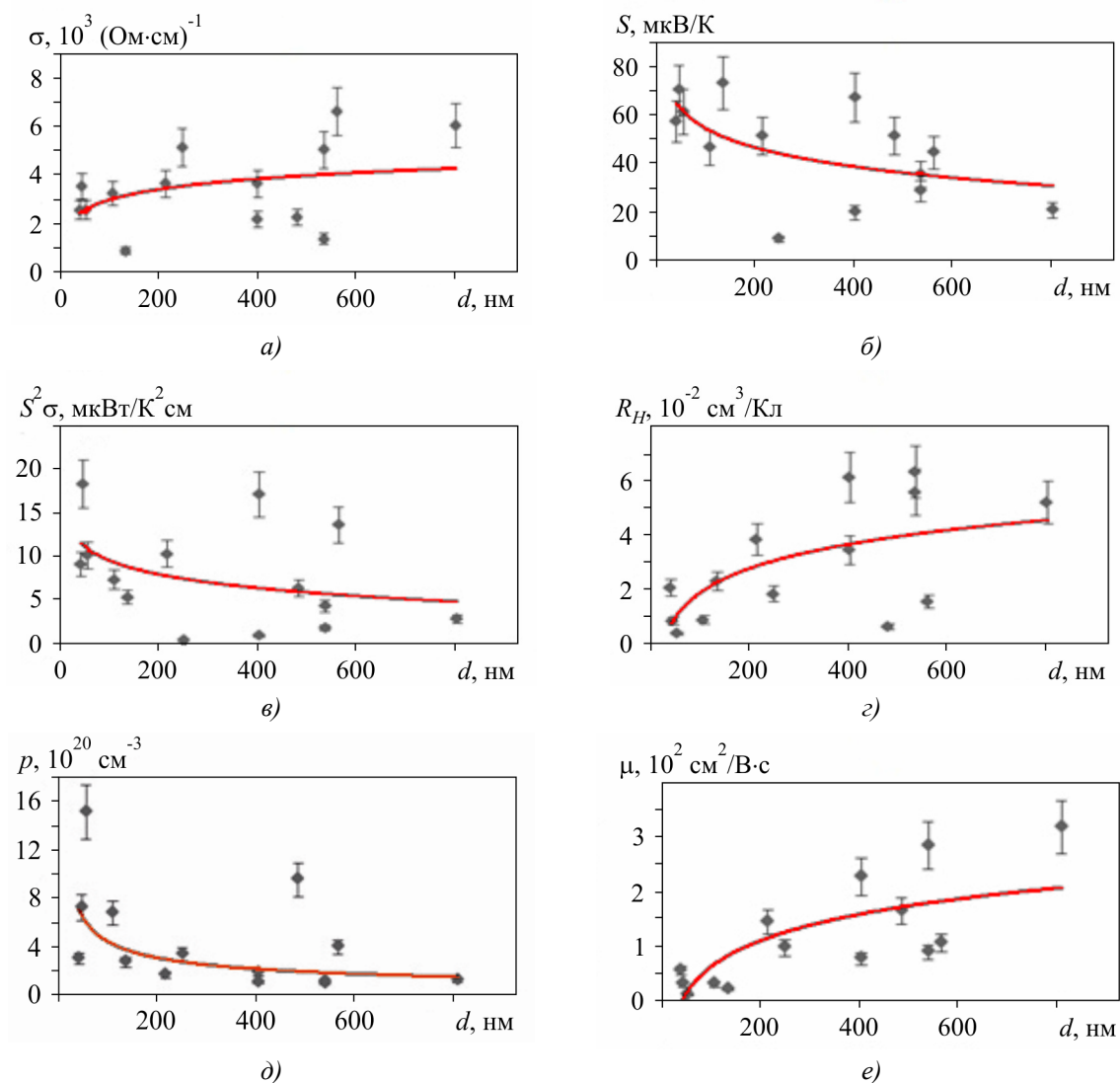


Рис. 4. Зависимость термоэлектрических параметров (*a* – удельная проводимость σ ; *б* – коэффициент Зеебека S ; *в* – термоэлектрическая мощность $S^2\sigma$; *г* – коэффициент Холла R_H ; *д* – концентрация носителей тока p ; *е* – подвижность μ от толщины парофазных конденсатов SnTe/(0001) слюда-мусковит.

3. Кристаллохимия дефектной системы

Экспериментально наблюдаемые стабильный *p*-тип проводимости и высокая концентрация собственных носителей заряда в парофазном нестехиометрическом конденсате *p*-SnTe с позиции кристаллохимических подходов связывают с достройкой анионной подрешетки и формированием вакансий олова V_{Sn} кристаллической структуры [15]. Так, в случае существования только двухзарядных вакансий олова V_{Sn}^{2-} кристаллохимический кластер будет представлен как



а при наличии двух- V_{Sn}^{2-} и четырехзарядных V_{Sn}^{4-} вакансий

$$V_{Sn}^n V_{Te}^{2-} = (V_{1-x}^n V_x^m)_{Sn} V_{Te}^{2-} + 2xh^{\cdot},$$

$$(V_{1-x}^n V_x^m)_{Sn} V_{Te}^{2-} 2xh^{\cdot} + T_e^0 \leftrightarrow (V_{1-x}^n V_x^m)_{Sn} V_{Te}^{2-} + 2xh^{\cdot}, \quad (3)$$

соответственно.

Здесь “ n ”, “ m ”, “ 0 ” – обозначение положительных, отрицательных и нейтральных зарядов, h^{\cdot} – дырки, x – доля V_{Sn}^{4-} .

При суперпозиции полученных кластеров с кристаллохимической формулой $Sn_{Sn}^x Te_{Te}^x$ получим кристаллоквазихимическую формулу нестехиометрического теллурида олова:

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

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

в первом случае (2), и

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

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

во втором случае (3), соответственно.

Уравнения полной электронейтральности для кристаллов с имеющимися заряженными точечными дефектами для (4) и (5) имеют следующий вид:

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

и

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

соответственно. Здесь a – отклонение от стехиометрии, которое отвечает сверхстехиометрическому теллуру в соединении; p – концентрация дырок, $[]$ – концентрации соответствующих заряженных дефектов.

Проведенные на основе соотношений (4), (7) расчеты указывают на то, что увеличение содержания сверхстехиометрического теллура в области гомогенности соединения $SnTe$ определяет рост как концентраций двухзарядных $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 5, a – зависимость 1) и четырехзарядных $[V_{Sn}^{4-}]$ (рис. 5, a – зависимость 2) вакансий олова, так и концентрации дырок (рис. 5, b – зависимость 1). При этом для значений (50 – 50.4) ат.% Te преобладает механизм образования четырехзарядных вакансий $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 5, b – зависимость 2), на что указывает также и резкий рост количества носителей, приходящихся на одну вакансию олова ($Z = p/[V_{Sn}]$) (рис. 5, b – зависимость 2). В концентрационном интервале (50.4 – 50.9) ат.% Te доминирует процесс образования двухзарядных вакансий олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (рис. 5, a – зависимость 1), а величина Z изменяется уже незначительно (рис. 5, b – зависимость 2).

Имея ввиду вышесказанное, можно однозначно утверждать, что собственная концентрация дырок в парофазных конденсатах p - $SnTe$ обусловлена дефектной подсистемой кристаллической структуры – катионными вакансиями V_{Sn} . Наблюдаемое в эксперименте уменьшение концентрации носителей при росте толщины (рис. 4, d) тоже может быть обусловлено изменением величины сверхстехиометрического теллура, а именно некоторым его уменьшением

за время выпаривания навески в испарителе. Последнее приводит к доминированию двухзарядных вакансий олова V_{Sn}^{2-} над четырехзарядными V_{Sn}^{4-} (рис. 5, а), что является причиной уменьшения холловской концентрации.

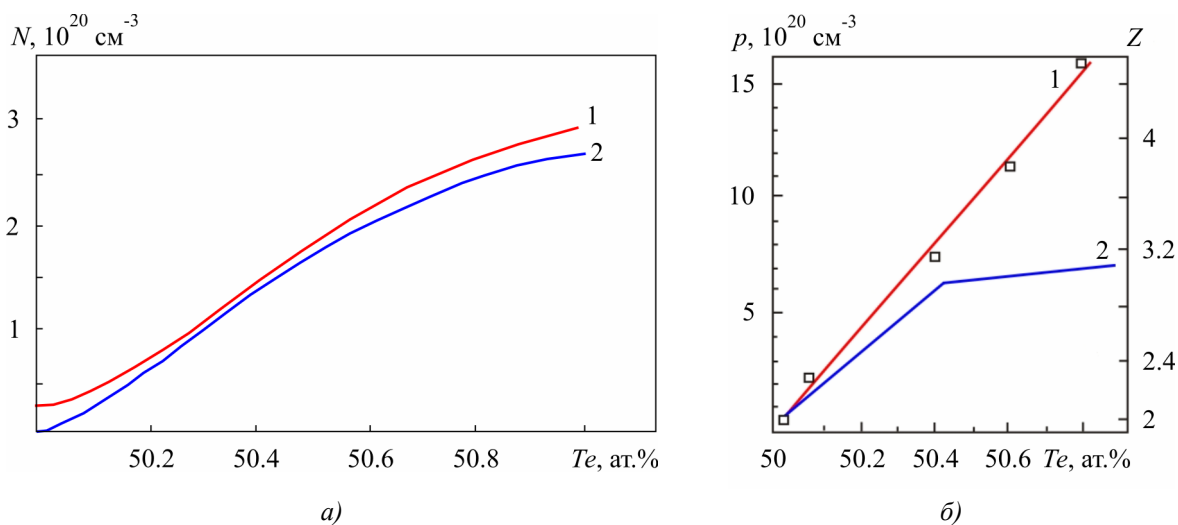


Рис. 5. Зависимости а): концентрации двухзарядных 1 – $[V_{Sn}^{2-}]$, четырехзарядных 2 – $[V_{Sn}^{4-}]$, вакансий олова и б): 1 – концентрации дырок p и числа носителей на одну вакансию олова Z от содержания теллура для кристаллов SnTe.

Выводы

1. Приведены результаты исследования структуры и термоэлектрических свойств тонких пленок p -SnTe, осажденных в открытом вакууме на свежие сколы (0001)/слюды-мусковит при различной толщине (40 – 800) нм.
2. Показано, что парофазный конденсат формируется по механизму Фолмера-Вебера с образованием отдельных кластеров с ориентациями (100) и (111) SnTe | (0001) слюда-мусковит.
3. Определены толщинные зависимости термоэлектрических параметров конденсатов от их толщины. Выявлены высокие значения коэффициента Зеебека ($S \approx 70$) мкВ/К и термоэлектрической мощности ($S^2\sigma \approx 18$) мкВт/К²см, что значительно превышает аналогичные параметры для массивных кристаллов.
4. Стабильный p -тип проводимости и высокая концентрация ($10^{20} - 10^{21}$) см⁻³ дырок объяснены образованием двух- и четырехзарядных катионных вакансий (V_{Sn}^{2-} , V_{Sn}^{4-}), обусловленных отклонениями от стехиометрии в сторону теллура.

Работа выполнена согласно научным проектам НАН Украины (регистрационный номер 0113U000185), ДФФД МОН Украины (регистрационный номер 0113U003689, и отдела публичной дипломатии НАТО согласно программы «Наука ради мира» (NUKR, SEPP 984536).

Литература

1. Шперун В.М. Теллурид олова. Физико-химические свойства / В.М. Шперун, Д.М. Фреик, В.В. Прокопив; под об. ред. Д.М. Фрейка. – Ивано-Франковск: 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. Банкина, 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 // Журн. неорганической химии. – 1964. – Т. 9, № 8. – С. 1879 – 1882.
5. N.Y. Parada, G.W. Preat, New Model for Vacancy States in $SnTe$, *Phys. Rev. Lett.* 22(5), 180 – 183 (1969).
6. G.W. Prater, Vacancy and Interstitial States in the Lead Salts, *Y. Nouwetals* 1, 103 – 109 (1973).
7. Сабо С.П. Технология халькогенных термоэлементов. Физические основы / С.П. Сабо // Термоэлектричество. – 2003. – № 4. – С. 60 – 70.
8. Влияние индия, галлия, сурьмы и висмута на свойства теллурида олова / Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачева, В.М. Косевич [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 9. – С. 1457 – 1461.
9. Дзюбенко Н.И. Взаимодействие в системах $SnTe-GaTe$ и $SnTe-Ga_2Te_3$ / Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 1736 – 1737.
10. Фреик Д.М. Физико-химические свойства и доминирующие дефекты в кристаллах системы $Sn-Sb-Te$, $Sn-Bi-Te$ / Д.М. Фреик, И.М. Иванишин // Физика и химия твердого тела. – 2006. – Т. 7, № 3. – С. 289 – 296.
11. Приповерхностные слои и профили электрических параметров тонких пленок $SnTe$ / Б.С. Дзундза, И.И. Чавьяк, А.И. Ткачук [и др.] // Физика и химия твердого тела. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 614 – 617.
12. Юрчишин И.К. Размерные эффекты в термоэлектрических параметрах наноструктур теллурида олова / И.К. Юрчишин, И.И. Чавьяк, Ю.В. Лисюк, Л.Т. Харун // Физика и химия твердого тела. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 898 – 903.
13. Чавьяк И.И. Наноструктуры теллурида олова на сколах слюды-мусковит / И.И. Чавьяк // Физика и химия твердого тела. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 62 – 68.
14. Иванский Б.В. Освальдовское созревание наноструктур в условиях диффузно-вагнеровского механизма массопереноса: дис. к.ф.-м.н. / Б.В. Иванский. – Черновцы, 2011. – 152 с.
15. Термоэлектрические свойства и дефектная подсистема в легированном теллуриде олова / М.О. Галушак, Д.М. Фреик, И.Н. Иванишин [и др.] // Термоэлектричество. – 2000. – № 1. – С. 42 – 50.

Поступила в редакцию 06.02.2013.