

Фреик Д.М., Дзундза Б.С., Маковышин В.И., Межиловская Л.И., Бачук В.И.

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

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРОФАЗНЫХ КОНДЕНСАТОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ТелЛУРИДА ОЛОВА $SnTe:Bi$

*Исследованы термоэлектрические свойства парофазных конденсатов на основе легированного теллурида олова  $SnTe:Bi$  различного состава, полученных в открытом вакууме на ситалловых и слюдяных подложках. Показано, что тонкие пленки на свежих сколах (0001) слюды-мусковит с содержанием  $\sim 0.3$  мол.%  $Bi$  характеризуются максимальными значениями термоэлектрической мощности  $\sim 42$  мкВт/К<sup>2</sup>см.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки, теллурид олова, легирование, термоэлектрические свойства.

*Thermoelectric properties of vapour-phase condensates based on doped tin telluride  $SnTe:Bi$  of different composition obtained in open vacuum on glass ceramic and mica substrates are investigated. It is shown that thin films on fresh (0001) cleavages of muscovite mica with the content of  $\sim 0.3$  mol.%  $Bi$  are characterized by maximum values of thermoelectric power  $\sim 42$   $\mu W/K^2 cm$ .*

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

### Введение

Теллурид олова широко применяется в полупроводниковой технике. Также он является перспективным термоэлектрическим материалом для среднетемпературной области (500 – 750 К) [1-3]. Получение тонкопленочного материала в значительной степени расширяет область практического применения, но до сих пор остается до конца нерешенной задача о стабильности во времени его электрических параметров. Кроме того, при выдержке пленок на воздухе на их поверхности образуется слой, обогащенный носителями  $p$ -типа проводимости, благодаря акцепторному действию кислорода [4].

В данной работе исследованы зависимости термоэлектрических параметров пленок на основе чистого и легированного висмутом  $SnTe$ , полученных из паровой фазы на ситалловых и слюдяных подкладках, от их толщины.

### Методика эксперимента

Исследуемые пленки получали осаждением паров синтезированного материала  $SnTe$  в вакууме на подложки из свежих сколов (0001) слюды-мусковит и ситалла. Температура испарителя составляла  $T_g = 870$  К, а температура подложек –  $T_n = 470$  К. Толщина пленок зависит от времени осаждения (5 – 480 с); измеряется с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Измерение электрических параметров пленок проводилось на воздухе при комнатных температурах в постоянных магнитных полях на разработанной автоматизированной установке, обеспечивающей процесс измерения, регистрацию и первичную обработку данных, а также возможность построения графиков временных и температурных зависимостей. Измеряемый

образец имел четыре холловских и два токовых контакта. В качестве омических контактов использовались пленки серебра. Ток через образцы составлял  $\approx 1$  мА, а индукция магнитного поля направлена перпендикулярно к поверхности пленок – 1.5 Тл.

Результаты исследований и зависимости от толщины пленки, удельной электропроводности  $\sigma$ , холловской концентрации носителей тока  $n_H$  и коэффициента Зеебека  $S$  представлены на рис. 1 – 2.

### Результаты исследования и их анализ

Введение примеси  $Bi$  в теллурид олова приводит к появлению донорной проводимости пленок. Результаты измерения термоэлектрических параметров парофазных конденсатов на основе легированного теллурида олова различного состава приведены в таблице.

*Таблица*

*Термоэлектрические параметры парофазных конденсатов на основе легированного теллурида олова различного состава*

Концентрация $Bi$ , мол.%	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	$n$ , см <sup>-3</sup>	$S$ , мкВ/К	$S^2\sigma$ , мкВт/К <sup>2</sup> ·см
Пленки толщиной 0.1 мкм на свежих сколах (0001) слюды-мусковит					
0	2790	32	$5.44 \cdot 10^{20}$	55	8.4
0.3	3900	146	$1.67 \cdot 10^{20}$	90	31.2
1.5	3904	278	$8.78 \cdot 10^{19}$	65	16.3
2	852	56	$9.56 \cdot 10^{19}$	131	14.6
Пленки толщиной 0.5 мкм на свежих сколах (0001) слюды-мусковит 0.5 мкм					
0	1414	61	$1.44 \cdot 10^{20}$	31	1.3
0.3	2780	221	$7.87 \cdot 10^{19}$	54	8.1
1.5	5501	318	$1.08 \cdot 10^{20}$	56	17.5
2	674	68	$6.18 \cdot 10^{19}$	123	10.2
Пленки толщиной 2 мкм на свежих сколах (0001) слюды-мусковит					
0	1156	74	$9.71 \cdot 10^{19}$	20	0.5
0.3	2570	242	$6.63 \cdot 10^{19}$	44	4.9
1.5	5800	323	$1.12 \cdot 10^{20}$	55	17.7
2	641	71	$5.62 \cdot 10^{19}$	121	9.3
Пленки толщиной 0.05 мкм на ситаловых подложках					
0	4815	19	$1.55 \cdot 10^{21}$	64	19.8
0.3	5776	102	$3.54 \cdot 10^{20}$	62	22.3
1.5	1390	82	$1.05 \cdot 10^{20}$	80	8.8
Пленки толщиной 0.3 мкм на ситаловых подложках					
0	1844	47	$2.44 \cdot 10^{20}$	34	2.1
0.3	4129	257	$1.01 \cdot 10^{20}$	30	3.7
1.5	4398	170	$1.62 \cdot 10^{20}$	15	0.9
Пленки толщиной 1 мкм на ситаловых подложках 1 мкм					
0	1428	60	$1.48 \cdot 10^{20}$	19	0.5
0.3	3899	289	$8.43 \cdot 10^{19}$	23	2.1
1.5	4819	174	$1.73 \cdot 10^{20}$	12	0.7

Как видно, с увеличением содержания легирующей примеси термоэлектрическая

мощность сначала возрастает, а затем резко уменьшается, что связано с выходом за пределы области растворимости  $Bi$  в  $SnTe$ . Максимальные значения термоэлектрической мощности достигаются при концентрации примеси около 0.3 мол.%, но для конденсатов, полученных на свежих сколах (0001) слюды-мусковит она значительно выше, чем для образцов на ситалле.

На рис. 1 – 2 приведены толщинные зависимости термоэлектрических параметров парофазных конденсатов  $SnTe$  с содержанием 0.3 мол.% висмута. Видно, что с уменьшением толщины конденсатов  $d$ , независимо от их состава, проводимость пленок существенно возрастает; в пленках толщиной более 0.5 мкм, она практически не изменяется. Это связано с ростом концентрации носителей тока в области малых толщин пленок, благодаря акцепторному действию адсорбированного поверхностью кислорода. Причем концентрация носителей тока для чистого теллурида является большей, чем для легированного, благодаря донорному действию висмута. При уменьшении толщины пленок, полученных на подложках слюды, также возрастает коэффициент Зеебека, что приводит к значительному увеличению термоэлектрической мощности (рис. 1, з).

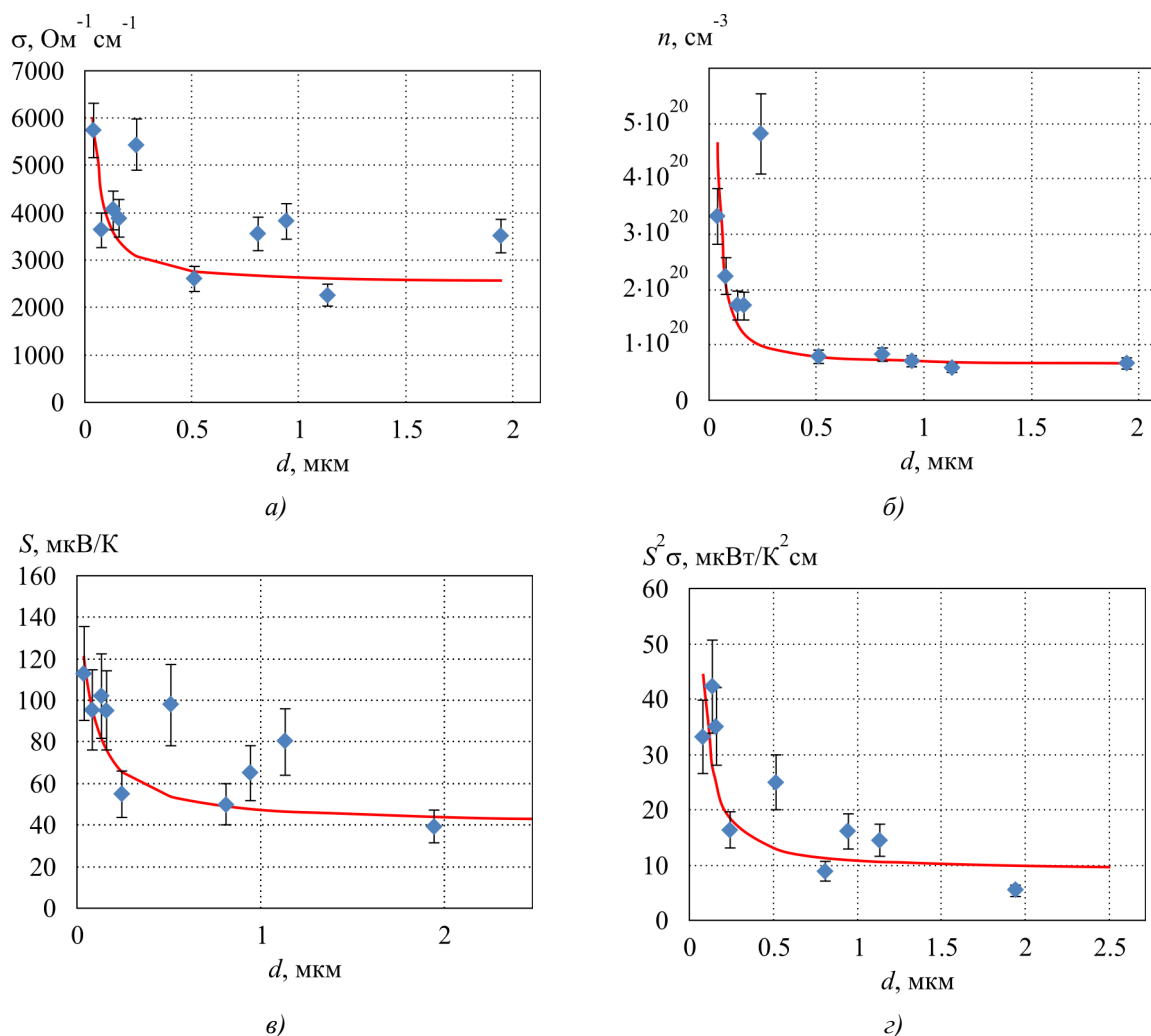


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  (а), холловской концентрации  $n$  (б), коэффициента Зеебека  $S$  (в) и термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$  (з) от толщины  $d$  пленок  $SnTe:Bi$  на свежих сколах (0001) слюды-мусковит. Содержание  $Bi$  0.3 мол.%.

Термоэлектрическая мощность пленок, полученных на свежих сколах (0001) слюды-

мусковит (рис. 1, *з*), значительно выше, чем у образцов, полученных на ситалле (рис. 2, *з*) благодаря вдвое большему коэффициенту Зеебека, что связано с лучшей структурной упорядоченностью за счет ориентационного влияния подложки. Для конденсатов, полученных на ситалловых подложках, зависимости коэффициента Зеебека и термоэлектрической мощности от толщины имеют четкий максимум в области  $\sim 0.6$  мкм (рис 2, *в, з*), что связано с проявлением размерных эффектов при малых толщинах конденсата.

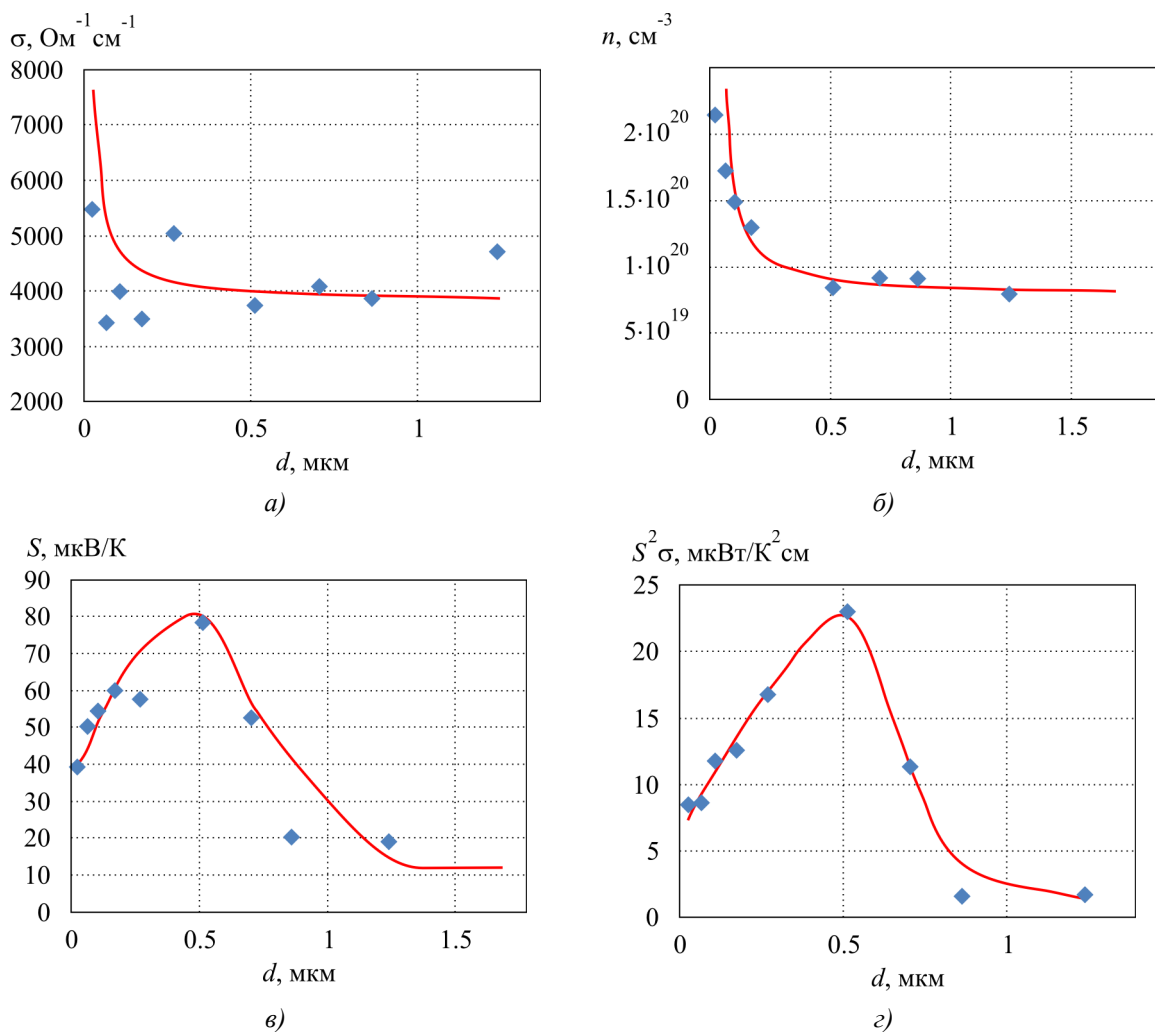


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  (а), холловской концентрации  $n$  (б), коэффициента Зеебека  $S$  (в) и термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$  (з) от толщины  $d$  пленок  $\text{SnTe:Bi}$  на ситалловых подложках. Содержание  $\text{Bi}$  0.3 мл.%.

Высокие значения проводимости в сочетании со значительной величиной коэффициента Зеебека пленок  $\text{SnTe:Bi}$  позволяют считать его перспективным термоэлектрическим материалом  $p$ -типа проводимости для построения пленочных микромодулей термоэлектрических преобразователей энергии.

## Выводы

1. Исследованы термоэлектрические свойства тонких пленок теллурида свинца, легированного висмутом, полученных парофазными методами на подложках из ситалла и слюды.
2. Показано, что тонкие пленки  $\text{SnTe}$   $p$ -типа проводимости имеют улучшенные термоэлектри-

ческие параметры по сравнению с массивными образцами.

3. Легирование висмутом теллурида олова, несмотря на некоторое снижение удельной проводимости, позволяет увеличить термоэлектрическую мощность благодаря возрастанию коэффициента Зеебека.

Работа выполнена в соответствии с комплексным научным проектом ГФФИ Украины (номер государственной регистрации 0113U003689) и НАН Украины (номер государственной регистрации 0110U006281).

### **Литература**

1. Шперун В.М. Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов / В.М. Шперун, Д.М. Фреик, Р.И. Запухляк. – Ивано-Франковск: Плай, 2000. – 250 с.
2. Фреик Д.М. Физика и технология тонких пленок / Д.М. Фреик, М.А. Галуцак, Л.И. Межиловская. – Львов: Высшая школа, 1988. – 182 с.
3. Фреик Д.М. Влияние технологии изготовления на термоэлектрические свойства нестехиометрического и легированного теллурида свинца и твердых растворов на его основе / Д.М. Фреик, И.В. Горичок, Н.И. Дикун, Ю.В. Лысюк // Термоэлектричество. – 2011. – №2. – С. 45 – 53.
4. Кланичка Ю.В. Процессы взаимодействия с кислородом тонких пленок соединений IV-VI / Ю.В. Кланичка, Б.С. Дзундза, Л.И. Межиловская, Я.С. Яворский // Физика и химия твердого тела. – 2011. – Т 12. – С. 342 – 345.

Поступила в редакцию 30.05.14