

Р.О. Дзумедзей

Розсіювання носіїв заряду в тонких плівках PbTe:Bi

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, 76018,
Україна, e-mail: kera@nashemisto.if.ua

Проведено розрахунки механізмів розсіювання носіїв заряду в тонких плівках PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту. Визначено домінуючі механізми розсіювання в досліджуваних зразках. Розглянуто товщинні залежності співвідношення $\mu_{\text{surf}}/\mu_{\text{bulk}}$.

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, розсіювання носіїв заряду, рухливість.

Стаття постуила до редакції 01.06.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ

Останні два десятиліття демонструють швидкий ріст зацікавленості науковців до практичної реалізації результатів досліджень у термоелектриці. Насамперед, це прагнення людства отримувати безпечну та чисту енергію [1-3]. Термоелектричне перетворення енергії саме цим і виділяється. Тут немає ні згорання викопного палива, ні механічної роботи для перетворення одного виду енергії (напр., теплової чи механічної) в електричну. Термоелектричний ефект зумовлений лише існуванням пари матеріалів n- і p-типу провідності чи сукупності таких пар для більш потужного кінцевого результату при генеруванні енергії.

Термоелектричне перетворення енергії актуальне з кількох причин: надійність та довготривалість у роботі (через відсутність рухомих механізмів), екологічність (немає спалювання палива для генерування електроенергії та використовується відпрацьоване тепло, що зменшує глобальний внесок у парниковий ефект). Використання тонкоплівкових структур спричинює і покращення вихідних термоелектричних характеристик, і на порядки зменшує кількість використовуваного матеріалу [4-5]. Зараз активно досліджуються парофазні

технології формування структури тонкоплівкового мікро модуля для області температур (450 - 800) К на основі багатоконпонентних термоелектричних матеріалів типу PbTe:Bi(Sb), PbTeBi₂(Sb₂)Te₃, PbTe-SnTe, Pb-Ag-Sb-Te (LAST) чи Pb-Sn-Ag-Te (LATT).

Тонкі плівки викликають інтерес дослідників через різні свої особливості. З одного боку, це можливість суттєвого покращення певних властивостей, зокрема, і термоелектричних, через зниження розмірності [6-9]. З іншого боку, важливу роль відіграє саме мініатюризація кінцевих пристроїв. На основі тонких плівок можна створювати термоелектричні мікро модулі, які будуть мати практичне застосування для мініатюрних пристроїв, де звичайні термоелектричні модулі не можна помістити через свої габарити [3, 10].

I. Методика експерименту

Тонкі плівки отримували випаровуванням у відкритому вакуумі наперед синтезованої сполуки PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту. В якості підкладок використовували пластини ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці. Температура випарника

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження конденсатів PbTe:Bi у відкритому вакуумі на підкладки із ситалу

№ зразка	Температура випарування T_B , К	Температура осадження T_O , К	Час осадження τ , с
1	970	470	3
2	970	470	15
3	970	470	60
4	970	470	120

Таблиця 2

Результати холлівських вимірювань досліджуваних зразків (при 300 К)

№ зразка	$R_H, \text{см}^3/\text{Кл}$	$n, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/\text{Вс}$	$D, \text{нм}$
1	0,60	$1,0 \cdot 10^{19}$	12	54
2	0,23	$2,7 \cdot 10^{19}$	50	169
3	0,13	$4,7 \cdot 10^{19}$	51	891
4	0,25	$2,5 \cdot 10^{19}$	75	1890

Таблиця 3

Дані з аналізу АСМ-досліджень досліджуваних зразків

№ зразка	Середнє значення висоти $h_c, \text{нм}$	Максимальне значення латеральних розмірів $d_m, \text{нм}$	Середнє значення латеральних розмірів $d_c, \text{нм}$	Відношення максимального значення латеральних розмірів до середнього $d_m/d_c, \text{нм}$	Середня шорсткість $R_a, \text{нм}$	Середня кв. шорсткість $R_q, \text{нм}$
1	6	49	29	1,7	0,5	0,6
2	19	78	44	1,8	1,8	2,4
3	53	133	80	1,6	3,2	4,4
4	77	182	109	1,7	2,6	3,9

становила $T_B = 970 \text{ К}$, підкладок – $T_O = 470 \text{ К}$, а час осадження складав від 3 с до $\tau = 120 \text{ с}$. Технологічні параметри отримання зразків наведено в таблиці 1.

Синтез вихідного матеріалу проводили методом сплавлення компонентів у вакуумованих ампулах з кварцового скла марки Pirax. Ампули виготовляли з трубок зовнішнім діаметром 20 мм та товщиною стінки 2 мм. Перед завантаженням шихти ампули піддавали травленню сумішшю азотної та соляної кислот. Для синтезу використовували речовини виробництва AlfaAesar чистотою 99,999 %. Відкачування здійснювали до тиску 10^{-4} Па з використанням вакуумного поста HiCubeEco.

На одержаних таким чином тонких плівках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях, а також отримано АСМ-зображення наноструктур PbTe:Bi.

II. Елементи теорії розрахунку рухливості носіїв

Для розрахунків рухливості носіїв електричного заряду в масивному матеріалі нами використано варіаційний метод у якому зазвичай пробну функцію вибирають у вигляді ряду по степенях енергії,

коефіцієнти якого є підгоночними параметрами і визначаються умовою найкращого співпадання теоретичних та експериментальних результатів [11]. Вирази для розрахунку детально визначені у [12].

Особливості розсіювання носіїв електричного заряду в масивному матеріалі PbTe:Bi із різним вмістом вісмуту (0,25, 0,5, 1 та 2 ат.%) в широкому температурному діапазоні (300 - 800 К) представлено в роботах [13-14]. Встановлено, що в масивних матеріалах домінуючим механізмом є домішкове розсіювання.

Якщо ж розглядати плівки, то для них потрібно розглядати додаткові механізми, які визначають розсіювання носіїв заряду. Зокрема, це вплив поверхні та меж зерен.

Аналітично внесок поверхні та меж зерен у сумарну рухливість можна виразити у вигляді співвідношення:

$$\frac{\mu_{surf}}{\mu_{bulk}} = 1 - \frac{3\lambda}{8D}(1-p), \quad (1)$$

та

$$\frac{\mu_{grain}}{\mu_{bulk}} = \frac{1}{1 + 1.34 \left(\frac{R}{R-1} \right) \frac{\lambda}{d_{grain}}}, \quad (2)$$

відповідно, де λ – довжина вільного пробігу, D – товщина плівки, p – коефіцієнт відбивання від

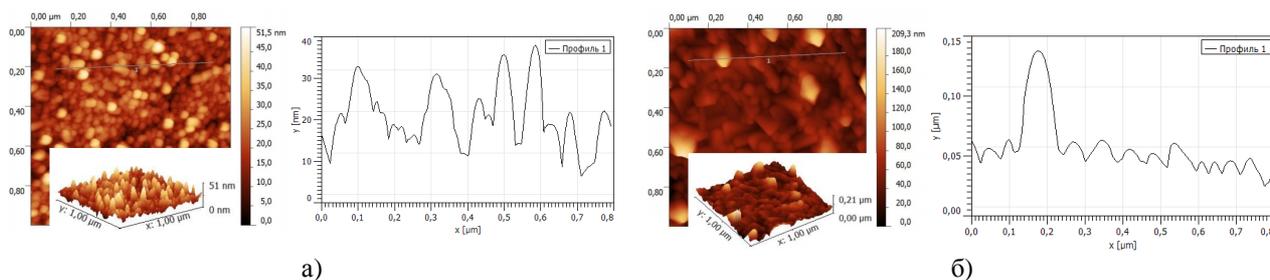


Рис. 1. АСМ-зображення зразків тонких плівок PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту: а – зразок 2, б – зразок 3.

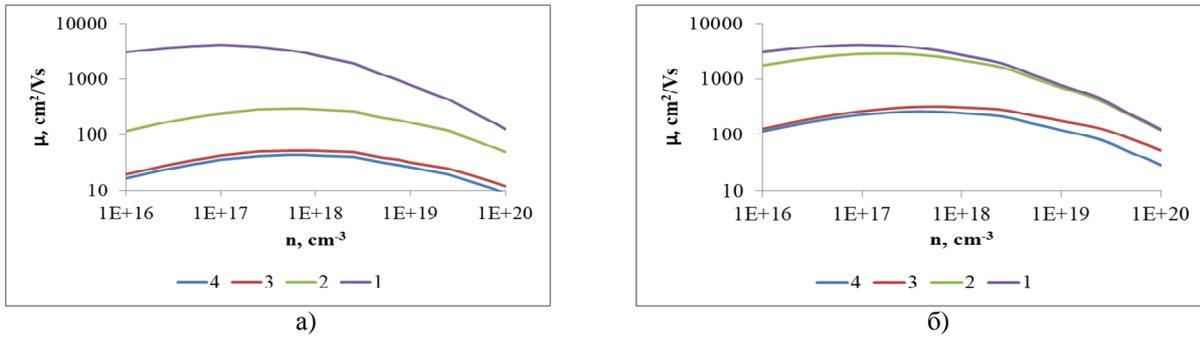


Рис. 2. Концентраційні залежності рухливості (1- розсіювання масивного матеріалу, 2- поверхневе розсіювання, 3- розсіювання на межах зерен, 4- сумарне розсіювання) зразків тонких плівок PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту: а – зразок 1, б – зразок 4.

поверхні, R – коефіцієнт відбивання від меж зерен та d_{grain} – середній розмір зерен [15].

III. Аналіз результатів

Результати холлівських вимірювань досліджуваних зразків (№ 1 - 4) наведено в таблиці 2. АСМ-зображення зразків та дані з їхньої обробки представлено на рис. 1 та таблиці 3 відповідно.

Використовуючи експериментальні дані (табл. 2 та 3) і результати досліджень [13-14] використовуючи вирази (1) та (2) було розраховано внесок окремих механізмів розсіювання у сумарну рухливість.

Як видно із концентраційних залежностей рухливості (рис. 2) домінуючим механізмом є розсіювання на межах зерен (рис. 2, криві 3). Внесок поверхні у сумарну рухливість (рис. 2, криві 2)

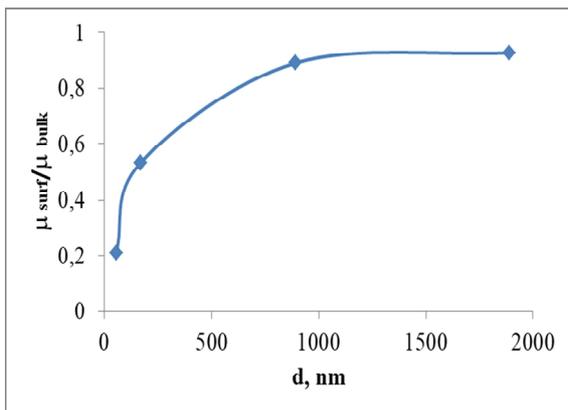


Рис. 3. Відношення μ_{surf} / μ_{bulk} від товщини зразків.

змінюється. Якщо для зразка 1 (рис. 2, а) внесок поверхні суттєвий, то для зразка 4 (рис. 2, б) внесок поверхні співрозмірний із сумарним внеском механізмів розсіювання масивного матеріалу. Дана поведінка зумовлена зміною товщини зразків.

Залежність відношення μ_{surf} / μ_{bulk} від товщини зразків представлено на рис. 3. Близькість відношення μ_{surf} / μ_{bulk} до одиниці свідчить, що сумарна рухливість цих механізмів, яка отримується із врахуванням правила Маттієна, визначається, в основному, механізмами розсіювання, притаманними масивним матеріалам. Із рис. 3 помітно, що вклад розсіювання поверхнею нівелюється у тонких плівках з товщиною від 1000 нм і вище.

В таблиці 4 наведено розрахункові дані сумарної рухливості тонких плівок PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту для широкого температурного діапазону (300-800 К). Добре узгодження розрахунку (таблиця 4) та експериментальних даних (таблиця 2) свідчить про правильність вибору теоретичних підходів.

Висновки

1. Вказано на домінування розсіювання на межах зерен для всіх досліджуваних зразків тонких плівок PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту.
2. Встановлено, що вклад розсіювання поверхнею нівелюється у тонких плівках з товщиною від 1000 нм і вище.
3. Доведено доцільність використання запропонованих теоретичних підходів для розрахунку рухливості носіїв заряду в тонких плівках.

Робота виконана в рамках проекту МОН України, державний реєстраційний номер 0119U100062.

Таблиця 4

Розрахункові дані сумарної рухливості тонких плівок PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту

№ разка	300 К	450 К	600 К	800 К
1	26	14	7	4

Дзунедзей Р.О. – науковий співробітник.

- [1] J. Mao, Z. Liu, Z. Ren, *Quant. Mater.*, 1, 16028 (2016) (<https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.28>).
- [2] Chao HAN, et al., *Advanced Energy Materials*, 6(15), 1600498 (2016) (<https://doi.org/10.1002/aenm.201600498>).
- [3] G. Bulman, P. Barletta, J. Lewis, N. Baldasaro, M. Manno, A. Bar-Cohen, B. Yang, *Nature communications*, 7, 10302 (2016) (<https://doi.org/10.1038/ncomms10302>).
- [4] Itsham Chowdhury, et al., *Nature nanotechnology* 4.4: 235 (2009).
- [5] Rama Venkatasubramanian, et al., *Thin-film thermoelectric devices with high roomtemperature figures of merit. (Materials for Sustainable Energy, 2011).*
- [6] L.D. Hicks, & M.S. Dresselhaus, *Physical Review B*, 47(19), 12727 (1993).
- [7] Y. Lan, A.J. Minnich, G. Chen, Z. Ren, *Advanced Functional Materials*, 20(3), 357 (2010).
- [8] H. Alam, S. Ramakrishna, *Nano energy*, 2(2), 190 (2013).
- [9] D. Ding, D. Wang, M. Zhao, J. Lv, H. Jiang, C. Lu, Z. Tang, *Advanced Materials*, 29(1), 1603444 (2017) (<https://doi.org/10.1002/adma.201603444>).
- [10] I.A. Moskalyk, *Physics and Chemistry of Solid State*, 16(4), 742 (2015) (doi:10.15330/pcss.16.4.742-746).
- [11] Д.М. Заячук, *ФТП* 31(2), 217 (1997).
- [12] D.M. Freik, L.I. Nukuruy, R.O. Dzumedzey, O. Zub, *Physics and Chemistry of Solid State* 11(1), 62 (2010).
- [13] R.O. Dzumedzey, *Physics and Chemistry of Solid State* 12(1), 69 (2011).
- [14] L.I. Nukuruy, R.O. Dzumedzey, M.O. Galushak, T.P. Gevak, Yu.V. Bandura, *Physics and Chemistry of Solid State* 12(3), 589 (2011).
- [15] L.I. Nykuryy, O.M. Voznyak, Y.S. Yavorskiy, V.A. Shenderovskiy, R.O. Dzumedzey, O.B. Kostyuk, R.I. Zарukhlyak, *Journal of Thermoelectricity* 3, 15 (2018).

R.O. Dzumedzey

Scattering of Charge Carriers in Thin Films PbTe: Bi

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: kepa@nashemisto.if.ua*

The calculations of the scattering mechanisms of charge carriers in thin films of PbTe:Bi with 1 at. % of bismuth is carried out. The dominant mechanisms of scattering in the investigated samples are determined. The thickness dependence of the ratio $\mu_{\text{surf}}/\mu_{\text{bulk}}$ is considered.

Keywords: Lead telluride, doping, scattering of charge carriers, mobility.