

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза Я.С. Яворський, Л.Й. Межиловська

Вплив поверхні та міжзеренних меж на розсіювання носіїв струму у парофазних конденсатах твердих розчинів $PbTe-Sb_2(Bi_2)Te_3$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Досліджено вплив поверхні та міжзеренних меж на розсіювання носіїв струму у плівках твердих розчинів на основі телуриду свинцю, осадженого на ситалових підкладах від їх товщини. Встановлено, що домінуючу роль відіграє розсіювання на поверхні і міжзеренних межах, відносний внесок яких визначається типом домішки в твердих розчинах $PbTe-Sb_2(Bi_2)Te_3$.

Ключові слова: телурид свинцю, розсіювання носіїв, рухливість, поверхня.

Стаття постуила до редакції 11.09.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Плівки на основі телуриду свинцю є перспективними для створення на їх основі активних елементів мікро- і оптоелектроніки [1] та термоелектричних перетворювачів енергії [2]. Тверді розчини на основі $PbTe$ і телуридів елементів V групи Періодичної системи (Sb, Bi) дозволяють отримати стабільний матеріал n-типу необхідний для створення термоелектричних модулів. Тонкоплівковий матеріал у значній мірі розширює межі практичного застосування.

Властивості тонких полікристалічних плівок у значній мірі залежать від електронних процесів, що відбуваються на поверхні і міжкристалітних межах. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на міжфазних і міжзеренних межах, дислокаціях невідповідності та інших дефектах росту [3-6]. Локалізація носіїв струму на поверхневих станах і їх захоплення обірваними зв'язками на межах кристалітів призводять до утворення біля них областей просторового заряду, концентрація і рухливість носіїв струму в яких можуть значно відрізнятись від відповідних параметрів в об'ємі.

У даній роботі досліджено особливості механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках твердих розчинів на основі телуриду свинцю з Bi_2Te_2 та Sb_2Te_3 , осаджених на ситалові підкладки.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу у вакуумі на ситалові підкладки. Температуру випарника під час осадження

складала $T_v=970$ К, а температура підкладок $T_p=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (15-60)с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4. Для випаровування використовували наперед синтезований матеріал – тверді розчини складів $PbTe-(5 \text{ мол.}\%)Bi_2Te_3$ або $PbTe-(5 \text{ мол.}\%)Sb_2Te_3$.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 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 (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім технології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість поверхні.

АСМ-зображення та профілограми наноструктур наведено на рис. 1. Видно, що одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. З профілограф визначено залежності середніх розмірів кристалітів у латеральному і перпендикулярному напрямках від товщини плівки (рис. 2.). Із зростанням товщини розміри кристалітів також збільшуються в обох

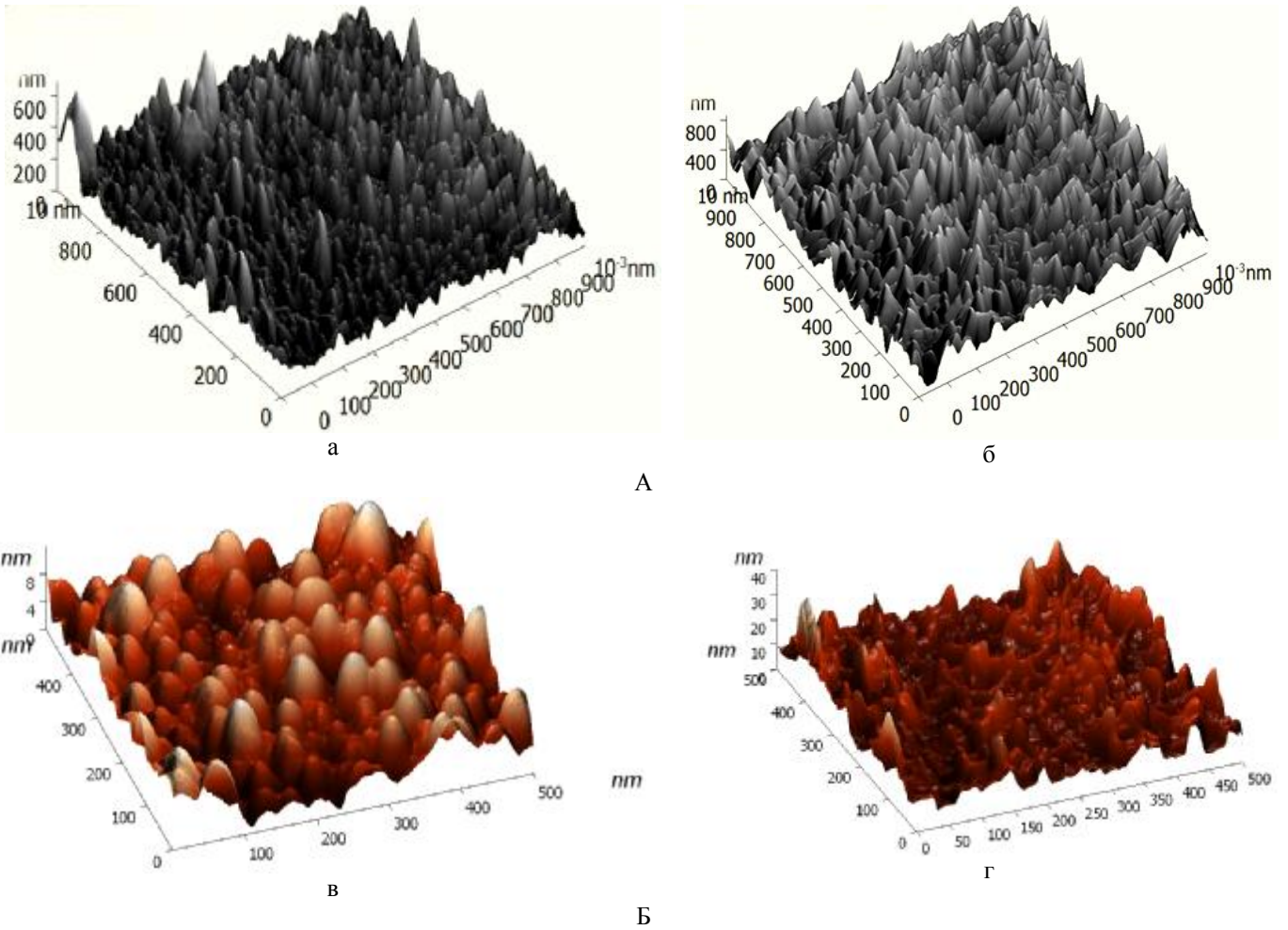


Рис. 1. 3D АСМ-зображення поверхні плівок: PbTe–(5 мол.%) Bi₂Te₃ (А), товщиною, нм: 270 (а), 1215 (б) і PbTe–(5 мол.%)Sb₂Te₃ (Б) товщиною, нм: 108 (в), 1080 (г).

напрямах з виходом на насичення при товщина більше 0,5 мкм.

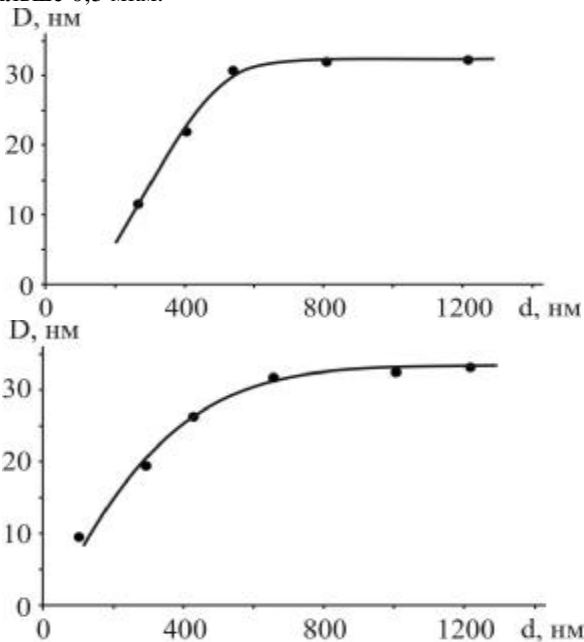


Рис. 2. Залежність середніх розмірів кристалітів плівок PbTe–(5 мол.%)Bi₂Te₃ (а) та PbTe–(5 мол.%)Sb₂Te₃ (б) у нормальному до поверхні підкладки напрямках від товщини плівки.

II. Елементи теорії

За умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні ($\mu_{\text{п}}$) і межах зерен (μ_3), питомий опір плівок визначається правилом Маттісена [5]. Якщо концентрація носіїв і ефективна маса є сталими, тоді

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{п}}} + \frac{1}{\mu_3}, \quad (1)$$

де μ – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_3 визначається як

$$\tau_3 = Dv^{-1}, \quad (2)$$

де v – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [4]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

де D – середній розмір зерна, q – заряд носіїв, n – концентрація носіїв, h – стала Планка.

Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [7]:

$$\mu_{\text{п}} = \mu_v (1 + \lambda/d)^{-1}. \quad (4)$$

Тут λ – середня довжина вільного пробігу носіїв, μ_v – рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлера [6] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 v$, де λ – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$s = s_0 \left[1 - \frac{3}{8} I \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (5)$$

Тут σ_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) виражає пряму лінію $y = A \pm Bx$ у координатах $\sigma \sim d^{-1}$,

$$\text{де } A = \sigma_0; B = -\frac{3}{8} s_0 I (1-P).$$

Із рівняння (5) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає σ_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна визначити λ і σ_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ) (рис. 3), та використавши формулу (4) маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n_n) із виразу (3) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_s) (рис. 3).

III. Результати експерименту та їх обговорення

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 3) середня довжина вільного

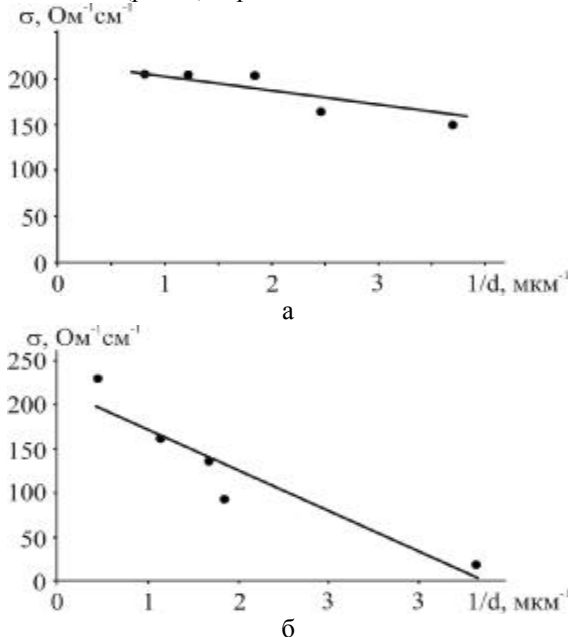


Рис. 3. Залежність питомої провідності від оберненої товщини для плівок PbTe-(5 мол.%)Bi₂Te₃ ($\sigma_0 = 217,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda = 0,189 \text{ мкм}$) (а) і PbTe-(5 мол.%)Sb₂Te₃ К ($\sigma_0 = 21,8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\lambda = 0,282 \text{ мкм}$) (б).

пробігу λ носіїв струму, яка для структур PbTe-5%Bi₂Te₃ складає 0,189 мкм, а для структур PbTe-5%Sb₂Te₃ 0,282 мкм відповідно, це пов'язано з різною структурною досконалістю (рис. 1).

Звернемо увагу на характер залежності питомої електропровідності при зменшенні товщини конденсату, яка спадає (рис. 3). Такий характер провідності зумовлений впливом дифузного розсіювання носіїв на поверхні, яке має значний вплив в області малих товщин, особливо для структур PbTe-(5 мол.%)Sb₂Te₃. Це також підтверджують експериментальні та розрахункові залежності рухливості носіїв від товщини (рис. 4, б).

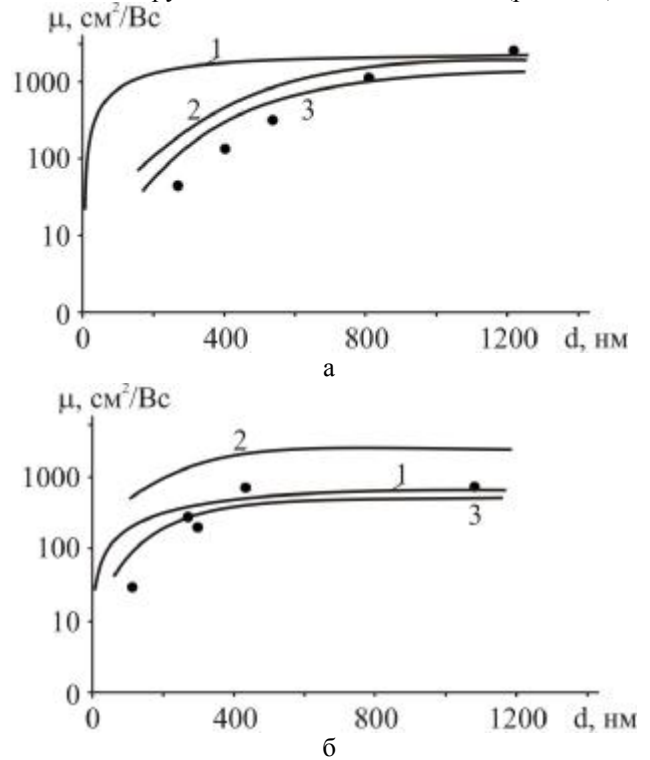


Рис. 4. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок PbTe-(5 мол.%)Bi₂Te₃ (а) і PbTe-(5 мол.%)Sb₂Te₃ (б). Криві 1 – рухливість носіїв при врахуванні розсіювання на поверхні (μ_n); 2 – рухливість носіїв, що враховує розсіювання на межах зерен (μ_s); 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1), • – експеримент ($\mu_{v(\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3)} = 2600 \text{ см}^2/\text{Vs}$, $\mu_{v(\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3)} = 900 \text{ см}^2/\text{Vs}$).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 4) можна стверджувати, що для плівок PbTe-Sb₂Te₃, основний внесок у результуючу рухливість (μ) вносить дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) (рис. 4, б – криві 1,3). Це слідує із того, що розрахункова крива (μ_n) добре співпадає із експериментом (рис. 4, б). Для структур PbTe-Bi₂Te₃ така кореляція дещо гірша (рис. 4,а), що можна інтерпретувати домінуючим внеском розсіювання на межах зерен (рис. 4,а – крива 2). Різниця у механізмах розсіювання носіїв струму для конденсатів різних систем зумовлена значною відмінністю у їх хімічних концентраціях. Так, якщо для плівок PbTe-Te₃ вона складає $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то для PbTe-Sb₂Te₃

майже на два порядки менше $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Значна донорна дія $\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Te}_3$ зумовлена заміщенням йонами $\text{Sb}^{3+}\text{Bi}^{3+}$ катіонів у матриці PbTe ($\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}_{\text{Pb}}^{1+}, \text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}$) які віддають додаткові електрони у зону провідності.

Таким чином, врахування поверхневого (μ_n) та міжзеренного (μ_3) розсіювання носіїв струму показало добре співпадання результатів розрахунків з експериментом, що вказує на їх домінування у плівках твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Te}_3$.

Висновки

1. Досліджено залежності питомої провідності і рухливості носіїв струму для плівок твердих розчинів $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ та $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ від їх товщини.

2. Визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму та їх рухливості при розсіюванні на поверхні та міжзеренних межах.

3. Показано, що домінуючими механізмами у структурах $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ є розсіювання носіїв на поверхні, а у $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ – на поверхні та міжзеренних межах.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Яворський Я.С. – аспірант;

Межшловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] F.F. Sizov. Zarubezhnaja jelektronnaja tehnika 24, 31 (1977).
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [3] J.N. Zemel. J. Luminescence 7, 524 (1973).
- [4] Poverhnostnye svojstva tverdyh tel. Pod. red. M. Grina (Mir, Moskva, 1972).
- [5] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan. Phys. Stat. Sol. (a) 87(341), 341 (1985).
- [6] D.M. Freik, V.F. Pasichnjak, O.L. Sokolov, B.S. Dzundza. Ukraïns'kij fizichnij zhurnal 50(11), 1250 (2005).
- [7] Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrit C. Thin Solid Films 44, 201 (1977).

D.M. Freik, B.S. Dzundza Ya.S. Javorskiy, L.Yo. Mezhylovska

Influence of Scattering Surface on the Boundaries Intergrain Carriers in Vapor-Phase Condensates Solid Solutions $\text{PbTe-Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Te}_3$

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua

The investigation of surface intergrain limits on scattering of charge carriers in the films of solid solutions based on lead telluride deposited on substrates sital on their thickness. Found that the dominant role played by scattering on the surface and within intergrain, the relative contribution is determined by the type of impurities in the solid solutions $\text{PbTe-Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Te}_3$.

Keywords: Lead Telluride, scattering, motility, surface.