

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин, Р.С. Яворський

## Приповерхневі шари і термоелектричні властивості парофазних конденсатів LAST $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ на слюді

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок  $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ , отриманих конденсацією пари у відкритому вакуумі на слюдяні підкладки. На основі двошарової моделі Петріца знайдено електричні параметри приповерхневих шарів. Показано, що конденсати товщиною  $d < 1$  мкм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

**Ключові слова:** тонкі плівки, плюмбум телурид, питомий опір, рухливість.

*Стаття постуила до редакції 11.12.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К та джерел і сенсорів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру. Значний інтерес до його дослідження, який не зменшується впродовж багатьох років, зумовлений як унікальністю фізико-хімічних властивостей, так і технологічністю отримання якісних кристалів і тонкоплівкових структур [1-3].

Сполуки LAST на основі  $PbTe$  ( $Pb_mAg_{2-x}Sb_xTe_{m+2}$ ) в останній час також привертають увагу, завдяки значній чутливості їх властивостей до хімічного складу і можливості отримувати матеріал як n- так і p-типу [4]. Тонкоплівковий конденсат через вплив структури, поверхні, товщини на явища переносу розширює можливості використання сполук LAST.

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів та особливості механізмів розсіювання носіїв струму у парофазних структурах  $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$  на слюді від їх товщини.

### I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари наперед синтезованого матеріалу у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника складала  $T_v=870$  К, а температура підкладок  $T_p=470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження  $\tau \approx (15-410)$  с в межах  $d=(180-6.7 \cdot 10^3)$  нм. Синтез сполук для наважок складів  $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ ,  $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$ ,  $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$  проводили із чистих елементів у

вакуумованих до залишкового тиску  $10^{-4}$  Па кварцових ампулах при температурі 1240 К на протязі 48 год.

Фазовий склад і структуру досліджуваних конденсатів визначали на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

Морфологію поверхонь отриманих конденсатів досліджували методами атомно-силової мікроскопії (ACM) 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 у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

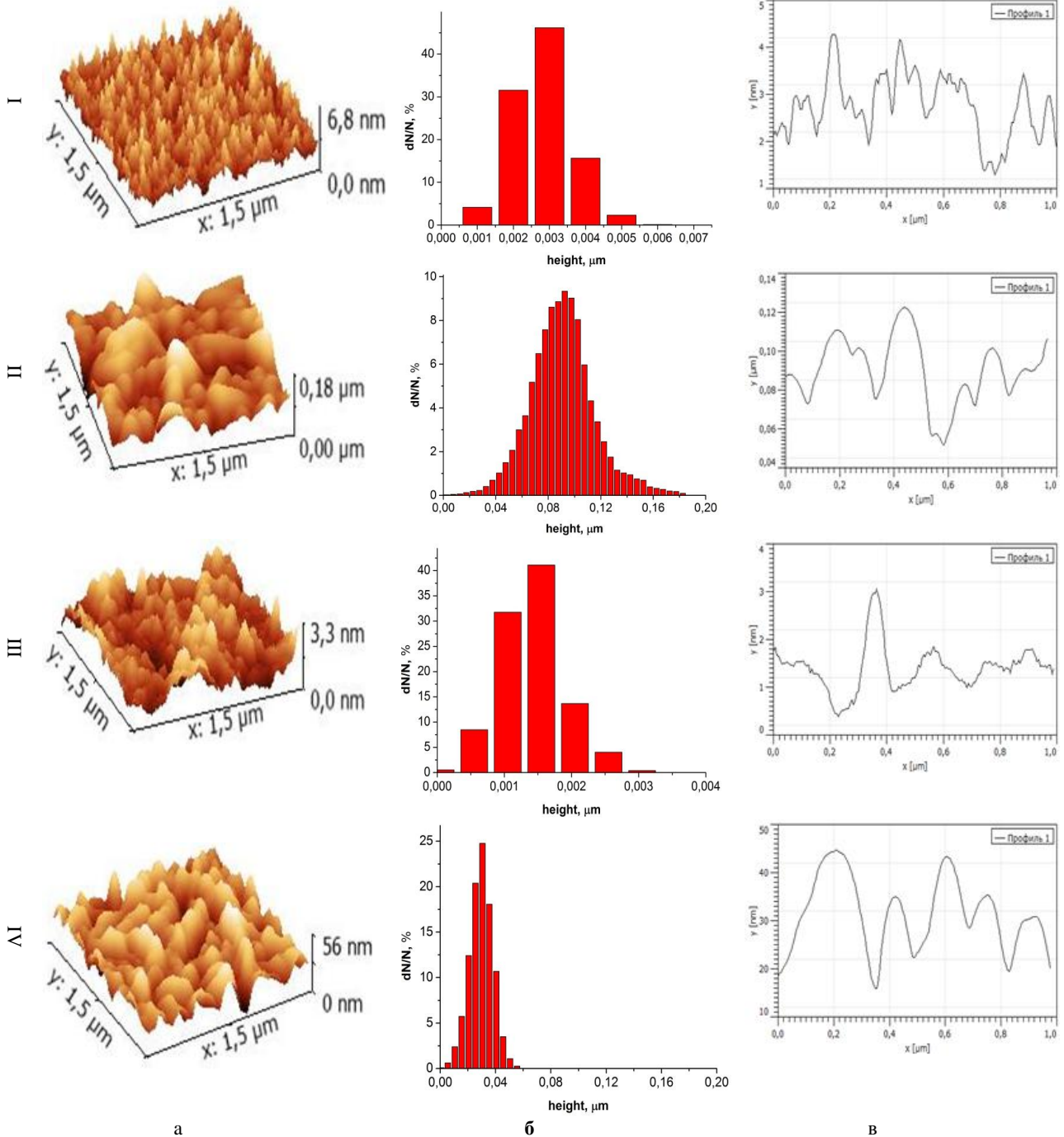
Вимірювання термоелектричних параметрів конденсату проводили при кімнатних температурах у постійних магнітних і електричних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

## II. Фазовий склад і структура

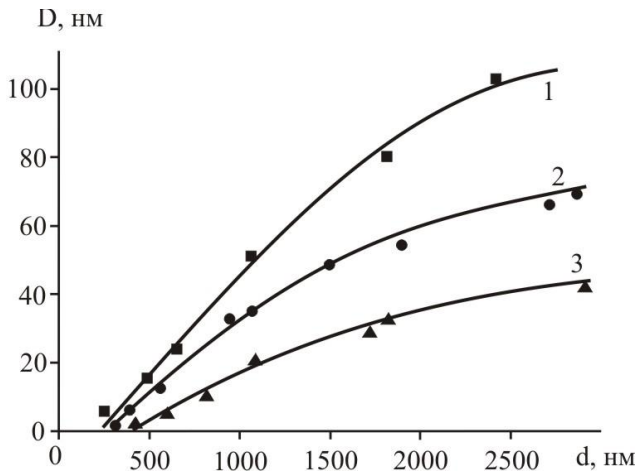
Приймаючи до уваги можливості X-дифракційного фазового та структурного аналізу можна стверджувати, що досліджений конденсат виявився практично однофазним лише у випадку зразків чистого PbTe та сполуки LAST Pb<sub>18</sub>Ag<sub>1,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>Te<sub>20</sub>.

Основною фазою в усіх зразках є PbTe структурного типу NaCl (просторова група Fm-3m). Додаткові фази у переважно слідових кількостях – Sb, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>8</sub>Te<sub>3</sub> виявились у сполук LAST інших досліджуваних складів.

На рис. 1 наведено АСМ-зображення поверхні наноструктур хімічних складів Pb<sub>18</sub>Ag<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>20</sub> та Pb<sub>18</sub>Ag<sub>1,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>Te<sub>20</sub>. Видно, що парофазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 1; 2). Зміна хімічного складу не значно впливає на форму та розміри нанокристалітів, але для структур на основі сполук Pb<sub>18</sub>Ag<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>20</sub> їх розміри з товщиною зростають значно швидше ніж для Pb<sub>18</sub>Ag<sub>1,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>Te<sub>20</sub> (рис. 2).



**Рис. 1.** 3D АСМ зображення (а), профілограми (б), та гістограми розподілу висот (в) нанокристалітів: Pb<sub>18</sub>Ag<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>20</sub> - I, II; Pb<sub>18</sub>Ag<sub>1,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>Te<sub>20</sub> - III, IV на поверхні конденсатів, осаджених на сколах(0001) слюда-мусковіт товщиною d, нм: 270(I), 2430(II) 405(III), 1809 (IV).



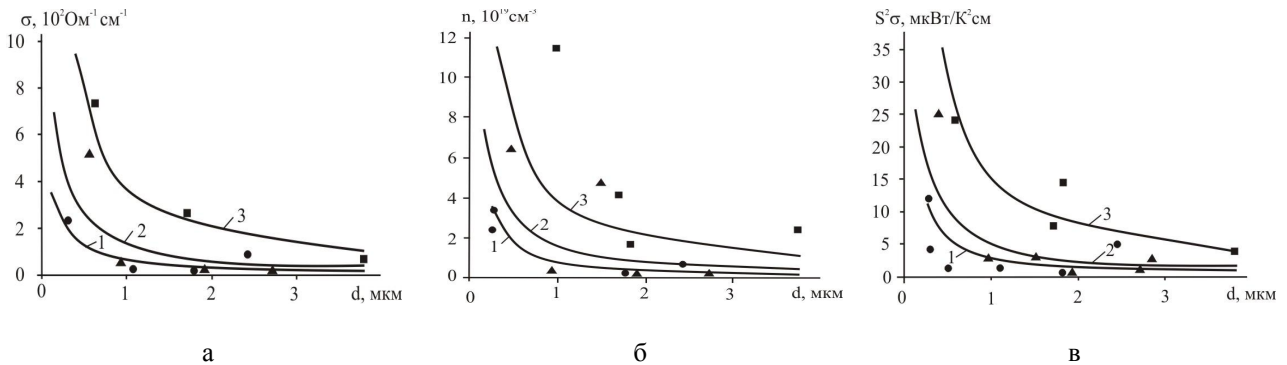
**Рис. 2.** Залежність середніх розмірів нанокристалітів (D) від товщини (d) плівок: ■ 1 –  $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{18}Ag_1-Sb_1Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_{1,5}-Sb_{0,5}Te_{20}$ .

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

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

$$S = \frac{\sigma_s d_s S_s + \sigma_b d_b S_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (3)$$

За умови відомих експериментальних значень  $\sigma$ , R,  $\mu$  та об'ємних  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$  і d, із даних співвідношень можна наближено визначити параметри приповерхневих шарів  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  відповідно, значення яких наведені в таблиці. Видно (рис. 3 – суцільні лінії), що розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $n_s$ ,  $\mu_s$  (табл. 1).



**Рис. 3.** Залежності питомої провідності ( $\sigma$ ), холлівської концентрації (n) та термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ ) від товщини плівок:  $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$  (●, 1);  $Pb_{18}Ag_1-Sb_1Te_{20}$  (▲, 2);  $Pb_{18}Ag_{1,5}-Sb_{0,5}Te_{20}$  (■, 3) на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца.

### III. Вплив товщини на термоелектричні параметри

Із рис. 3, а видно, що зі зменшенням товщини d провідність плівок, незалежно від складу, суттєво зростає з виходом на насичення при  $d \approx 1$  мкм. У даному випадку мають вплив поверхневі ефекти, які зі зростанням товщини стають незначними.

Схожу поведінку має холлівська концентрація носіїв струму (рис. 3, б): зі зростанням товщини плівок концентрація спадає у декілька разів.

Термоелектрична потужність  $S^2\sigma$  зростає зі зменшенням товщини (рис.3, в). Причому вона є найбільшою для плівок складу  $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$  за рахунок значної провідності.

Отримані експериментальні результати (рис. 3) пояснено у рамках двошарової моделі Петріца [5]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами:  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

У цьому випадку згідно [5]:

**Таблиця**

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок LAST на слюді, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

Параметри	$Pb_{18}Ag_{0,5}-Sb_{1,5}Te_{20}$	$Pb_{18}Ag_1-Sb_1Te_{20}$	$Pb_{18}Ag_{1,5}-Sb_{0,5}Te_{20}$
$d_s$ , мкм	0,254	0,25	0,38
$\sigma_s$ , $Om^{-1}cm^{-1}$	240	530	1000
$\sigma_b$ , $Om^{-1}cm^{-1}$	1	0,7	5
$R_s$ , $cm^3Kl^{-1}$	-0,165	-0,1	-0,06
$R_b$ , $cm^3Kl^{-1}$	-420	-84	-9,3
$n_s$ , $cm^{-3}$	$3,78 \cdot 10^{19}$	$6,25 \cdot 10^{19}$	$1,04 \cdot 10^{20}$
$n_b$ , $cm^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{16}$	$7,4 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{17}$
$\mu_s$ , $cm^2V^{-1}s^{-1}$	39,6	53	60
$\mu_b$ , $cm^2V^{-1}s^{-1}$	420	58,8	46,5
$S_s$ , мкВ/К	-220	-190	-200
$S_b$ , мкВ/К	-100	-50	-105
$S_s^2\sigma_s$ , мкВт/К <sup>2</sup> см	11	19	40
$S_b^2\sigma_b$ , мкВт/К <sup>2</sup> см	0,01	0,002	0,055

Важливо відзначити, що концентрація електронів приповерхневого шару  $n_s$  значно більша за об'ємну. Це пов'язано з особливостями взаємодії срібла із атмосферним киснем. Поверхневі значення питомої

електропровідності та коефіцієнта Зеебека є значно більшими ніж аналогічні параметри для об'ємного шару. За рахунок цього спостерігаються високі значення питомої термоелектричної потужності, які на декілька порядків перевищують об'ємні ( $S_s^2 \sigma_s \approx 11-40$  мкВт/К<sup>2</sup>см). (табл.)

#### IV. Механізми розсіювання носіїв струму

Експериментально отримані товщинні d-залежності рухливості ( $\mu$ ) (рис 4) можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах ( $\mu_3$ ) та поверхні ( $\mu_n$ ) конденсатів [6]. Так, зокрема, рухливість ( $\mu$ ) носіїв заряду у плівках якщо їх концентрація і ефективна маса є сталими визначається правилом Маттісена [6]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_3}, \quad (4)$$

де  $\mu$  – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів  $\tau_3$  визначається як

$$\tau_3 = D\nu^{-1}, \quad (5)$$

де  $\nu$  – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [7]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (6)$$

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 [8]:

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda/d)^{-1}. \quad (7)$$

Тут  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу носіїв,  $\mu_v$  – рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлера [9] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації  $\tau_0$  таким чином, що  $\lambda = \tau_0 \nu$ , де  $\lambda$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

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

Тут  $s_0$  – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (8) виражає пряму лінію  $y = A \pm Bx$  у координатах  $\sigma \sim d^{-1}$ , де  $A = s_0$ ;

$$B = -\frac{3}{8} s_0 I (1-P).$$

Із рівняння (8) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при  $d^{-1} \rightarrow 0$  у точці, що визначає  $s_0$ . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину  $y$  яку входить  $\lambda$ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто  $P=0$ ), то можна визначити  $\lambda$  і  $s_0$ . Знаючи довжину вільного пробігу ( $\lambda$ ), та використавши формулу (7) маємо залежність поверхневої рухливості  $\mu_n$  від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів ( $D$ ) та експериментальне значення концентрації ( $n$ ) із виразу (6) отримуємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах ( $\mu_3$ ).

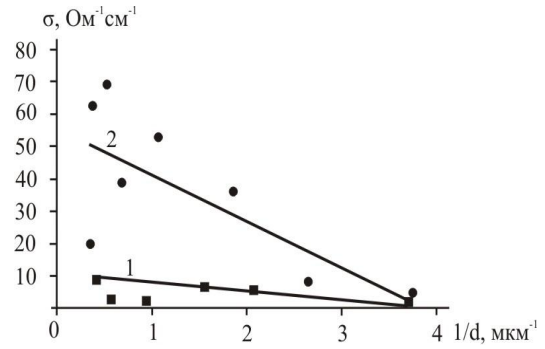


Рис. 4. Залежність питомої провідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини ( $1/d$ ) для плівок: 1, ● –  $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ , 2, ■ –  $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ .

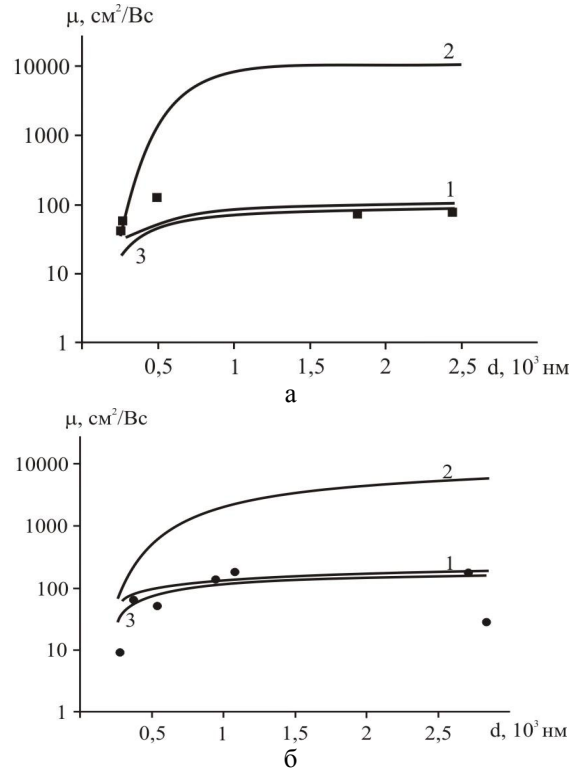


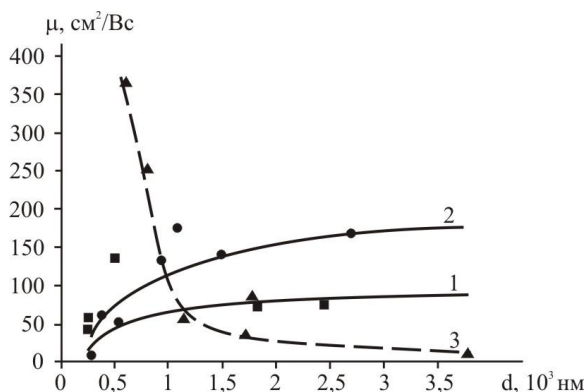
Рис. 5. Залежність сумарної рухливості носіїв струму ( $\mu$ ) – 3 та рухливості носіїв струму при врахуванні розсіювання на поверхні ( $\mu_n$ ) – 1 і розсіювання на межах зерен ( $\mu_3$ ) – 2 від товщини ( $d$ ) для свіжовирощених плівок ( $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$  (а);  $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$  (б)). Суцільні лінії – розрахунок згідно (4), (6), (7); точки – експеримент.

Рухливість носіїв струму ( $\mu$ ) дещо зростає із збільшенням  $d$  (рис. 5). Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів (рис. 2).

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини ( $1/d$ ) конденсатів (рис. 4) середня довжина вільного пробігу  $\lambda$  носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлера, для тонких плівок на основі  $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$  складає  $\sim 70$  нм, а для  $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$   $\sim 68$  нм, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 2).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 5) можна стверджувати, що основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні ( $\mu_n$ )

(рис. 5, – крива 1), вплив міжзеренних меж ( $\mu_3$ ) значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.



**Рис. 6.** Залежність сумарної рухливості носіїв струму ( $\mu$ ) від товщини ( $d$ ) для свіжовирощених плівок ( $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$  (1, ■);  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_1\text{Sb}_1\text{Te}_{20}$  (2, ●);  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$  (▲, 3)). Суцільні лінії – розрухунок згідно (4); точки – експеримент.

На рисунку 6 зображені сумарні рухливості носіїв заряду для всіх складів LAST  $\text{Pb}_m\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{m+2}$  ( $x=0,5; 1; 1,5$ ). Відмінна зміна рухливості носіїв  $\mu$  від товщини  $d$  для конденсатів  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$  (рис 6 – крива 3) (зростання  $\mu$  зі зменшенням товщини) може бути пов'язана з домінуванням дзеркального розсіювання над дифузним. Останнє зумовлено тим, що цей конденсат є фазово однорідний, а його поверхня при малих товщинах характеризується незначною шорсткістю, яка складає  $\sim 0,1$  нм, що є значно менше за довжину вільного пробігу носіїв.

## Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ , складу  $x=0,5; 1; 1,5$  отриманих на слюдяних підкладках.

2. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару, які відрізняються більшим значенням від об'ємних величиною концентрації носіїв, питомою електропровідністю, коефіцієнтом Зеебека.

3. Показано, що конденсати товщиною  $d < 1$  мкм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

*Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).*

*This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536).*

**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;

**Костюк О.Б.** – аспірант;

**Маковийшин В.І.** – аспірант;

**Яворський Р.С.** – аспірант.

- [1] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv, 250 (Ivano-Frankiv'sk: Plaj: 2000).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna. Adv. Mater. 19, 1043 (2007).
- [3] A.N. Kovalev, V.V. Ostroborodova, V.I. Paramonov, P.I. Folomin. Fizika i tehnika poluprovodnikov 11, 2039, (1989).
- [4] H. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 88, 092104 (2006).
- [5] R.L. Petritz. Phis. Rev. (110), 1254 (1958)..
- [6] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, Phys. Stat. Sol. (a), 87(341), 341 (1985).
- [7] Poverhnostnye svojstva tverdyh tel. Pod. red. M. Grina. (Mir, M. 1972).
- [8] D.M. Freik, I.I. Chav'jak, B.S. Dzundza, O.B. Kostjuk. Fizika i himija tverdogo tila. 13(1), 73 (2012).
- [9] C.R. Tellier, A.J. Tosser, C. Boutrit. Thin Solid Films, 44, 201 (1977).
- [10] D.M. Freik, B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn, R.S. Yavorskiy

## Surface Layers and Thermoelectric Properties of Vapor-Phase Condensation LAST $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ on Mica

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

The thermoelectric properties of thin films  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ , obtained by condensation of vapor on the high vacuum on mica substrate are researched. Based on a two-layer model Petrits are founded electrical parameters of surface layers. It is shown that condensates thickness  $d < 1$  micron are characterized by improved thermoelectric properties.

**Keywords:** thin films, lead telluride, resistivity, mobility.