

УДК 539.2:621.315.548.  
PACS NUMBER (s): 61.50.AH, 64.70FM.

ISSN 1729-4428

Б.С. Дзундза, О.Б. Костюк, В.І. Маковишин

## Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua*

Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок на основі сполук  $PbSnAgTe$ , осаджених на підкладках зі слюди. На основі двошарової моделі Петріца знайдено електричні параметри приповерхневих шарів. Отримані результати інтерпретуються процесами адсорбції кисню на поверхні та його дифузії в глибокий конденсат. Встановлено, що конденсати товщиною  $d < 500$  нм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями.

**Ключові слова:** розмірні ефекти, тонкі плівки, плюмбум телурид, термоелектричні властивості.

*Стаття поступила до редакції 15.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.*

### Вступ

Телурид свинцю – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500 - 750) К та джерел і сенсорів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру. Високий інтерес до його дослідження, який не зменшується впродовж багатьох років, зумовлений як унікальністю фізико-хімічних властивостей, так і відносно нескладною технологією отримання якісних кристалів.[1-3]

Сполуки LAST на основі  $PbTe$  є високопродуктивним термоелектричним матеріалом. Термоелектричні властивості цих сполук дуже чутливі до хімічного складу [4]. LAST матеріали як p- так і r-типу можуть бути отримані шляхом регулювання хімічного складу, що робить систему особливо перспективною для застосування у виробництві електроенергії. Тому має зміст оптимізація складу для отримання кращих термоелектричних властивостей.

Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями r-типу провідності. Цей шар вносить суттєвий вклад у термоелектричні характеристики конденсату.

У даній роботі досліджено закономірності зміни термоелектричних параметрів плівок на основі сполук  $PbSnAgTe$ , від їх товщини отриманих із парової фази на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт.

### I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника складала  $T_v = 870$  К, а температура підкладок  $T_p = 470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (1-3) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. 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 1,2 Тл.

Для вимірювання коефіцієнта Зеєбека  $S$  використовувався інтегральний метод, а саме, один кінець плівки мав постійну температуру, а температуру іншого кінця змінювали. Кінці плівки приєднані до масивних мідних пластин, щоб забезпечити постійну температуру. Вимірювання температури проводили за допомогою платинових терморезисторів. Тип носіїв заряду визначено по

знаку  $R_H$  і  $S$ .

Залежності величин електропровідності  $\sigma$ , концентрації носіїв струму  $n$ ,  $p$ , коефіцієнта Зеебека  $S$  та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  від товщини для плівок основи сполук  $PbSnAgTe$  на слюдяних підкладках представлені на рис. 1-4.

Теоретичний розрахунок для опису характеру залежності  $\sigma(d)$ ,  $n(d)$ ,  $p(d)$  і  $S(d)$  проводився з використанням засобів математичного пакета Maple 18.

## II. Елементи теорії

Параметри приповерхневого шару для плівок можуть суттєво відрізнитися від об'ємних. Це зумовлено багатьма факторами: фракціюванням складу наважки, процесами післяростового дозрівання, крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках та аналізу електричних властивостей доцільно використати двошарову модель 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]:

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

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

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

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 приповерхневого шару  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  відповідно.

## III. Обговорення результатів

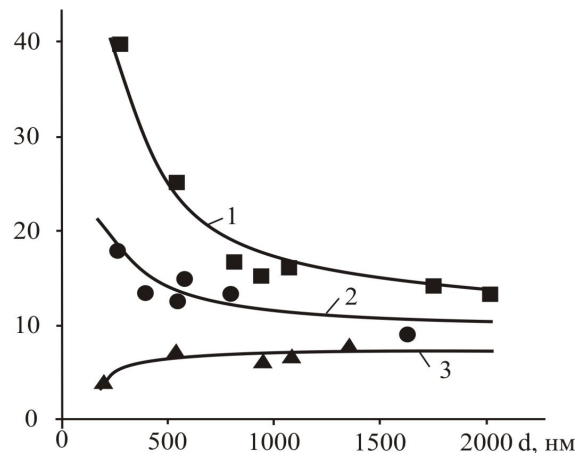
Теоретичні залежності та експериментальні дані для електропровідності  $\sigma$ , холлівської концентрації  $n$ ,  $p$  і коефіцієнта Зеебека  $S_x$  від товщини для плівок  $PbSnAgTe$  представлені на рис. 1-4. Отримані плівки характеризуються високими значеннями коефіцієнта Зеебека, який для тонких плівок досягає  $\sim 300$  мкВ/К.

Із рис.1 видно, що провідність зі збільшенням товщини  $d$  плівки, має різну поведінку для різних складів: для  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  провідність суттєво спадає з виходом на насичення при  $d \approx 500$  нм, а для  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  – навпаки. У даному випадку суттєвими є ефекти, пов'язані з поверхнею конденсату, які зі зростанням товщини стають

незначними.

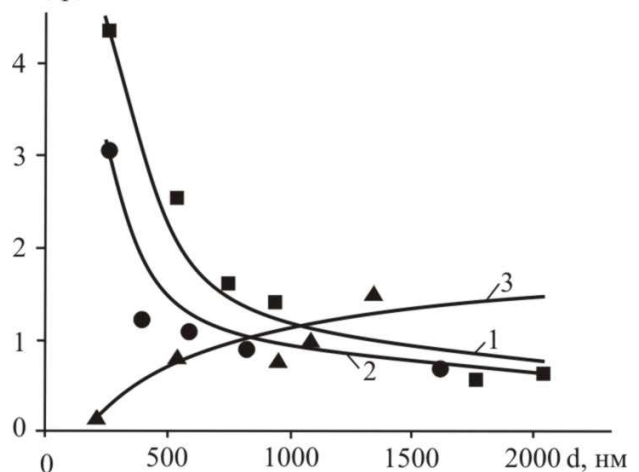
На рис. 2 наведено залежність холлівської концентрації носіїв струму  $n$ ,  $p$  від товщини плівок. Досліджувані склади мають різний тип провідності:  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  і  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  – р-тип,  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  – n-тип. Це підтверджують вимірювання коефіцієнта Зеебека  $S$  (рис.3). Домішка срібла у плюмбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію [6]. Це підтверджується тим, що для зразків  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  електропровідність є меншою в порівнянні з плівками чистого  $PbTe$  на слюді  $\sigma \sim 130$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> [7], але переходу в р-тип не відбувається. При введенні Sn отримуємо р-тип провідності. Причому, при збільшенні вмісту стануму, концентрація носіїв струму зростає (рис. 3, криві 1 і 2).

$\sigma$ , Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>



**Fig.1.** Dependence of conductivity  $\sigma$  from the thickness of the film: ■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . on fresh chips (1000) of mica-muscovite. Points - experiment, solid lines - calculation according to Petritz model.

$n, p, 10^{18}$  см<sup>-3</sup>



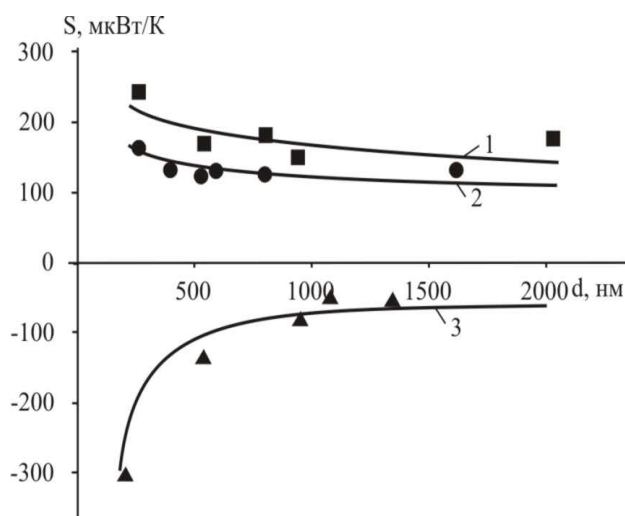
**Fig.2.** Dependence of Hall concentration  $n$ ,  $p$  from the thickness of the film:

■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . on fresh chips (1000) of mica-muscovite. Points - experiment, solid lines - calculation according to Petritz model.

Для плівок на основі  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  і  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  концентрація дірок зі зменшенням товщини плівок зростає у декілька разів. А для плівок на основі  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  концентрація електронів зі зменшенням товщини плівок незначно спадає. Зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією кисню, який зв'язує частину електронів провідності у матеріалі n-типу і створює додаткові дірки у матеріалі p-типу. Однак, незважаючи на вплив кисню конденсати на основі  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  залишаються n-типу провідності. Слід зазначити, що вклад поверхневого окисленого шару залежить від товщини плівки: чим більша товщина плівки, тим він менший.

Зростання коефіцієнта Зеебека (рис. 3.) зі зменшенням товщини спостерігалось для плівок всіх досліджуваних складів. Для товстих плівок ( $d > 500$  нм) він практично не залежить від товщини і є більшим для плівок  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ . Для тонких плівок коефіцієнт Зеебека дещо більший і досягає значень 250 мкВ/К.

Термоелектрична потужність  $S^2\sigma$  зростає зі зменшенням товщини (рис.4) для всіх досліджуваних складів. Причому вона є найбільшою для плівок складу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  за рахунок високих значень коефіцієнта Зеебека.



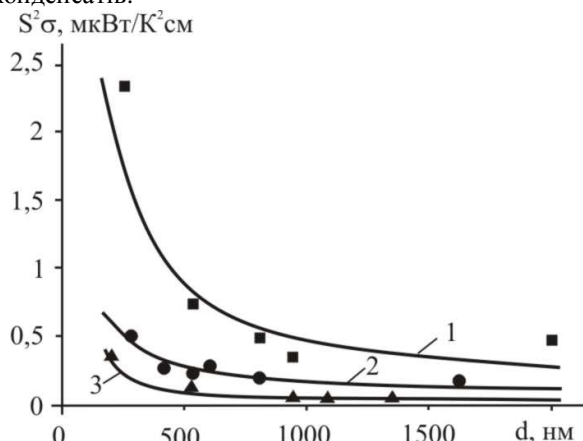
**Fig.3.** Dependence of Seebeck coefficient  $S$  from the thickness of the film:  
 ■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . on fresh chips (1000) of mica-muscovite. Points - experiment, solid lines - calculation according to Petritz model.

Зауважимо, що для масивних зразків, з яких було отримано плівки, матеріал складу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  володів найменшою теплопровідністю. Це дає можливість припустити що плівки на основі даного хімічного складу характеризуватимуться високою термоелектричною добротністю ( $ZT = S^2\sigma/\kappa$ ). А отже, плівки на основі  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  можуть бути використані в якості p-віток високоефективних термоелектричних перетворювачів енергії.

Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в таблиці. Видно, що

розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 1-4) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $n_s$ ,  $\mu_s$  (табл.).

Важливо відзначити, що концентрація електронів приповерхневого шару  $n_s$  на порядок менша за об'ємну для зразків на основі сполук  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . Але концентрація дірок приповерхневого шару  $p_s$  на порядок більша за об'ємну для зразків на основі  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ . Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів.



**Fig.4.** Dependence of thermoelectric power  $S^2\sigma$  from the thickness of the film:

■, 1 –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; ●, 2 –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ; ▲, 3 –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ . on fresh chips (1000) of mica-muscovite. Points - experiment, solid lines - calculation according to Petritz model.

Товщини приповерхневого окисленого шару  $d_s$  є майже однаковими для всіх складів. Поверхневі значення питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека є значно більшими ніж аналогічні параметри для об'ємного шару для плівок на основі  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  і  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ . За рахунок цього спостерігаються високі значення питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma \approx 2,5$  мкВт/К<sup>2</sup>см).

**Table**

The parameters of the surface layer (s) and bulk (b) for films are calculated according to a two-layer Petritz model.

Параметри	$Pb_{16}Sn_2-$ $Ag_2Te_{20}$	$Pb_{14}Sn_4-$ $Ag_2Te_{20}$	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$
Тип провідності	p-тип	p-тип	n-тип
$d_s$ , нм	180	195	190
$\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	23	48	3,8
$\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	9	10	7,7
$R_s$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	1,1	1	-42
$R_b$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>	12	14	-3,2
$n_s, p_s$ см <sup>-3</sup>	$5,7 \cdot 10^{18}$	$6,2 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{17}$
$n_b, p_b$ см <sup>-3</sup>	$5,2 \cdot 10^{17}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{18}$
$\mu_s$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	25,3	48	159,6
$\mu_b$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	108	140	24,64
$S_s$ , мкВ/К	170	220	-311
$S_b$ , мкВ/К	95	103	-48

## Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості тонких плівок на основі сполук  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  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  $d < 500$  нм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями. Крім того, тонкі

плівки на основі сполук  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  мають найвищу питому термоелектричну добротність порівняно з іншими досліджуваними складами.

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

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

**Костюк О. Б.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Маковишин В.І.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

- [1] D.M. Freik, I.S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krynytskyi, T.S. Lyuba, Ukr. J. Phys. 59(7), 706 (2014)
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freyik, R.I. Zapukhlyak, Termoelektryka telurydu svyntsyu ta yoho analogiv (Play, Ivano-Frankivsk, 2000).
- [3] U.P. Khairnar, S.S. Behere, and P.H. Pawar, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences 2(3), 1529 (2012).
- [4] H. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 88, 092104 (2006).
- [5] R.L. Petritz. Phis. Rev. (110), 1254 (1958).
- [6] M.A. Lop"yanko, S.I. Mudryy, S.V. Optanasyuk, T.O. Semko, T.S. Lyuba, H.D. Mateyik, I.V. Horichok, Ya.S. Yavors'kyi, FKhTT 17(2), 193 (2016).
- [7] M.A. Ruvins'kyi, O.B. Kostyuk, B.S. Dzundza, Nano- i elektronna fizyka 8(2), 02051 (2016).

B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, V.I. Makovyshyn

## The Thickness Dependence of Thermoelectric Parameters of thin Films Based on Compounds LAST

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

The thermoelectric properties of thin films based on compounds  $PbSnAgTe$ , 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  $d < 500$  nm are characterized by improved thermoelectric properties.

**Keywords:** size effect, thin film, lead telluride, thermoelectric properties.