

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

Д.М. Фреїк¹, Б.С. Дзундза¹, С.І. Мудрий², О.Б. Костюк¹, В.І Маковишин¹,
Р.С. Яворський¹, У.А. Криськов³, Т.О. Семко¹

Структура і явища переносу у плівках $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ (LAST) на ситалі

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Львівський національний університет імені Івана Франка
вул Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

³Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка
вул. Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

Досліджено вплив товщини тонких плівок на основі сполук $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ ($x=0,5; 1,0; 1,5$), осаджених на ситалових підкладках на їх структуру і механізми розсіювання носіїв струму. Встановлено, що домінуючу роль відіграє розсіювання носіїв струму на поверхні зумовлене збільшенням розмірів нанокристалітів із товщиною парофазних структур.

Ключові слова: LAST, розсіювання носіїв, рухливість, поверхня, наноструктура.

Стаття постуила до редакції 11.05.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-850) К. 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.

У 2004 році було повідомлено про високопродуктивний термоелектричний матеріал із загальною хімічною формулою $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$. Цей матеріал було названо LAST. [1]

Останні сполуки мають переважно структуру NaCl ($Fm\bar{3}m$ симетрії), і, таким чином, можуть розглядатися як PbTe співлегований сурмою і сріблом (рис.1)

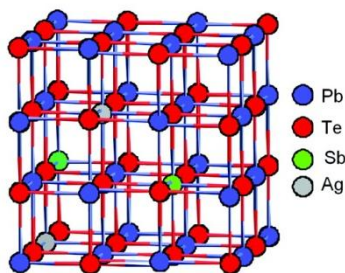


Рис. 1. Кристалічна структура систем LAST $Pb_{18}AgSbTe_{20}$.

Було виявлено, що термоелектричні властивості сполук LAST дуже чутливі до хімічного складу [2]. LAST матеріали як n- так і p-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.

У даній роботі досліджено фазовий склад, структуру і особливості механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі сполук $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$, осадженого на ситалових підкладках у залежності від їх товщини.

I. Методика експерименту

Синтез сполук для наважок складів $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах, які помішували у двозонні електропечі. Розрахунок мас компонентів виконували з 50-ти кратним запасом міцності ампул, враховуючи температурну зміну критичної механічної напруги на розтяг кварцового скла C5-1. Граничний тиск визначали за величиною парціального тиску найбільш легкої компоненти (халькогену) [3]. Використані речовини чистотою 99,99% (метали та халькогени). Зважування речовин проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до

0,05 мг. У процесі вакуумування ампул їх прогрівали для видалення речовин з внутрішніх стінок не змінюючи температури завантажених речовин.

Двобонна електропіч опору з точністю могла здійснювати коливання на кути $\pm 30^\circ$ відносно горизонтального положення з періодом 300 с, що використовувалось для примусового перемішування компонентів сполук. Електроживлення технологічних пристроїв здійснювали з використанням високоточних регуляторів температури ВРТ-3, параметри зворотніх зв'язків яких були узгоджені з параметрами електропечей. Температуру контролювали термопарами «хромель-алюмель», сигнали яких зменшували подільниками напруги до величин, передбачених технічними умовами експлуатації ВРТ. Числові значення температури синтезу, визначені з діаграм стану [4], уточнювали розрахунками константи рівноваги методами хімічної термодинаміки.

Для підвищення гомогенності сполук здійснювали їх примусове перемішування двічі: один раз після переведення у рідкий стан найтугоплавкішої компоненти, а другий - після досягнення температур синтезу (1240 К для телуриду плумбуму). У кожному випадку виконували не менше трьох коливань, після чого піч зупиняли у горизонтальному положенні і витримували при температурі синтезу впродовж 48 год. Охолодження технологічних пристроїв здійснювали у дистанційному режимі керування ВРТ зі швидкістю 5 К/год до температури (300...400) °С, а надалі - з швидкістю до 10 К/год, що забезпечувало формування незначних термічних напруг у зразках. Однорідність синтезованих сполук перевіряли дослідженням електричних та термоелектричних властивостей зразків, вирізаних із різних частин. Результати показали достатню їх однорідність.

Плівки для дослідження отримували осадженням пари наперед синтезованого матеріалу у вакуумі на ситалові підкладки. 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.

Фазовий склад і структуру досліджуваних конденсатів отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження ($CuK\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монокроматор (111) типу Іоганна; $2q/w$ -сканування, інтервал кутів 2θ $20.000 \leq 2\theta \leq 120.305$ °2 θ з кроком 0.015 °2 θ ; крок детектора 0.480 °2 θ , час сканування в кроці 60-300 с, температура при зйомці $T = 24.0 \pm 0.2$ °С, $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь

фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [5] та NIST SRM 676 (Al_2O_3) [6].

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) [7] та PowderCell (версія 2.4) [8].

Уточнення кристалічної структури фаз у зразках в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда [9] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30) [10] із пакета програм WinPLOTR [11]. Корекція на поглинання враховувалася шляхом виміру ефективного коефіцієнту абсорбції плівок із зразками згідно [7] та під час уточнення структури по типу “Transmission geometry (STOE)” [10]. Можлива переважаюча орієнтація (текстура) зерен основної фази PbTe визначалася за допомогою функції переважаючої орієнтації Марша-Долласа, імовірний зсув площини зразка із осі дифрактометра враховувався шляхом уточнення геометричних поправок. Кількісний фазовий аналіз проведено під час уточнення методом Рітвельда, використовуючи методику Хілла та Говарда [12].

Вимірювання електричних 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 ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Отримані зразки досліджувалися 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 ACM-досліджень у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

I. Результати експерименту

Приймаючи до уваги можливості X-дифракційного фазового та структурного аналізів можна стверджувати, що досліджений конденсат виявився практично однофазним лише у випадку

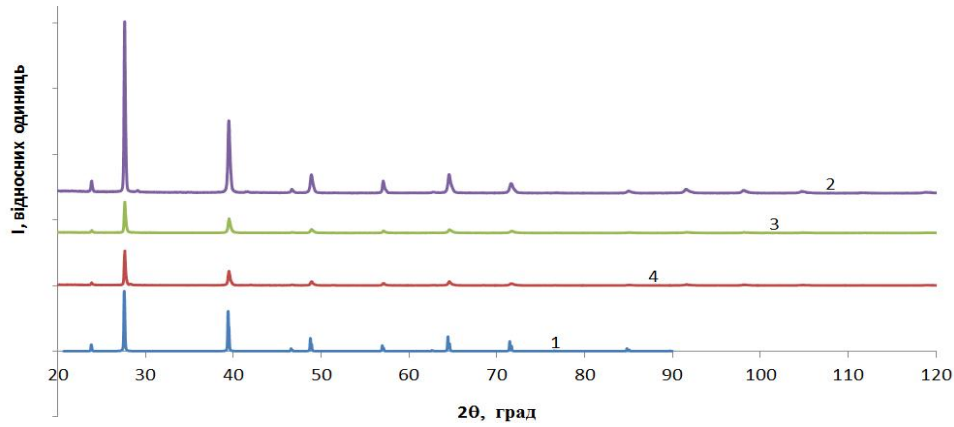


Рис. 2. X-дифрактограми синтезованих LASTів складу: чистий PbTe (1) та $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ (2) $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ (3) $Pb_{18}Ag_{1,5}Sb_{0,5}Te_{20}$ (4).

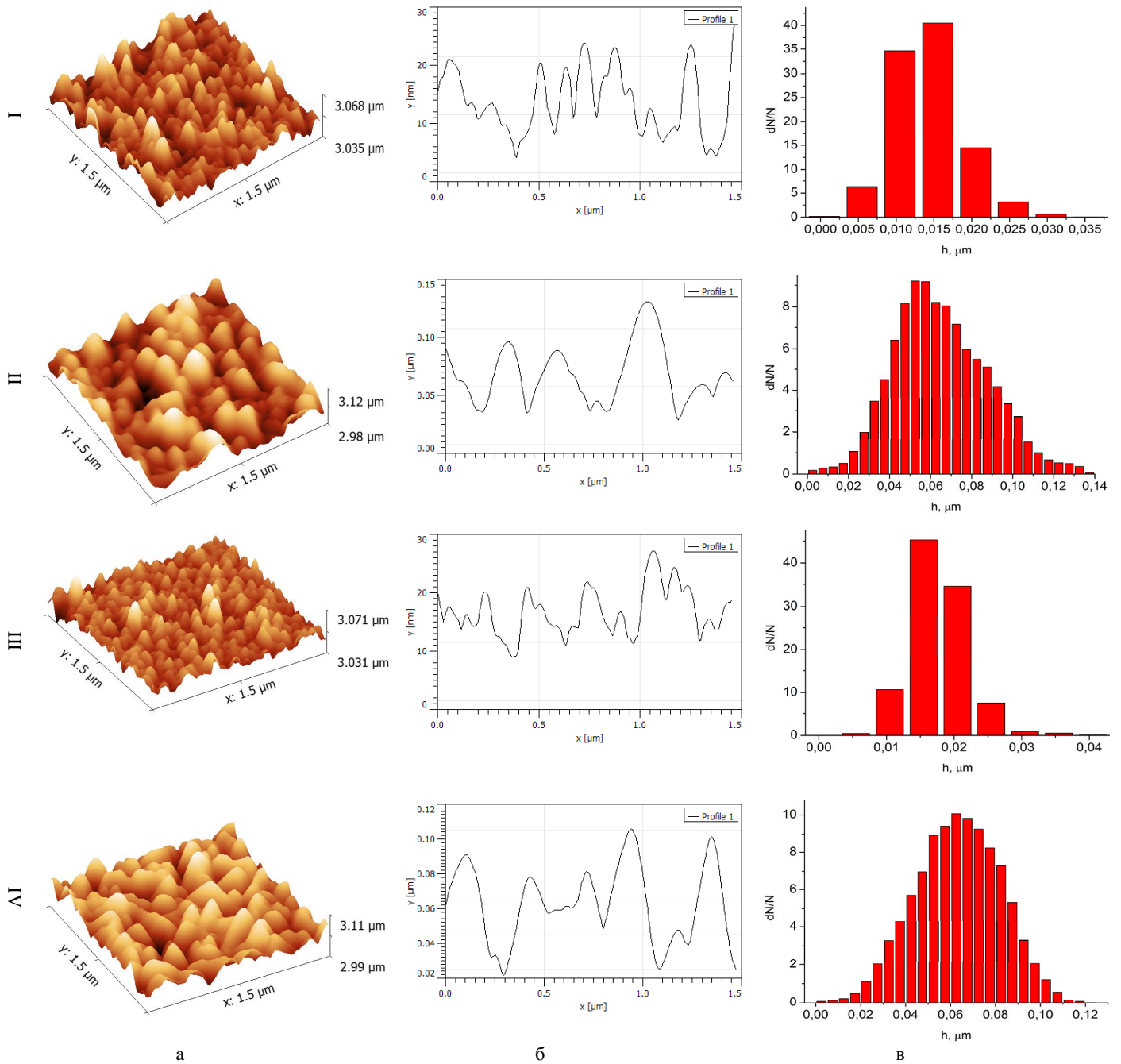


Рис. 3. 3D АСМ зображення (а), профілограми (б), та гістограми розподілу висоти (в) на поверхні плівок: $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ - I, II; $Pb_{18}Ag_{0,5}Sb_{1,5}Te_{20}$ - III, IV; товщиною d, нм: 540(I), 1620(II) 270(III), 3240 (IV) на підкладках із ситалу.

Результати x-дифракційного аналізу LASTів

№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Вміст (mass %)	Параметр елементарної комірки a , Å	Додаткова фаза, вміст (mass %)
17-0	PbTe	PbTe СТ NaCl ПГ $Fm-3m$ $Z = 4$	100	6.4591(3)	–
17-1	$Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$		96.81±1.15	6.4498(8)	$Sb_8Te_3^*$ 3.2(1)
17-2	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$		97.4±1.0	6.4523(9)	Sb (ST As) ПГ $R-3m$ 2.6(4)
17-3	$Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$		~100 ²	6.4511(5)	Sb_2Te_3 (ST Bi_2Te_3) ПГ $R-3m$ 1.28(9)

Примітка* Ідеалізована структура фази, згідно роботи [Kifune K. et al Crystallization of the chalcogenide compound Sb_8Te_3 Acta Crystallogr. B (2011) 67, 381-385: average structure determined; incommensurate structure refined in superspace; temperature dependence studied].

Сам зразок є сильно „напруженим”, розміри доменів когерентного розсіювання невеликі і є суттєвий ступінь дислокації, внаслідок чого уточнення кристалічної структури фаз не зовсім задовільне.

зразків чистого PbTe № 17-0(табл. рис.2).

Основною фазою в усіх зразках є PbTe структурного типу NaCl (просторова група $Fm-3m$). Додаткові фази у переважно слідових кількостях – Sb, Sb_2Te_3 , Sb_8Te_3 виявились у сполук LAST всіх досліджуваних складів (табл.) Найкращої чистоти щодо фазового складу виявилася сполука LAST $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$ (табл., рис.1. – дифрактограма 4)

На рис. 3, I-IV наведено АСМ-зображення поверхні наноструктур хімічних складів $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$. Видно, що парофазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми.

Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 3, рис. 4). Зміна хімічного складу не значно впливає на форму та розміри нанокристалітів але для структур на основі сполук $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$ розміри зерен з товщиною зростають значно швидше ніж для $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$ (рис. 4).

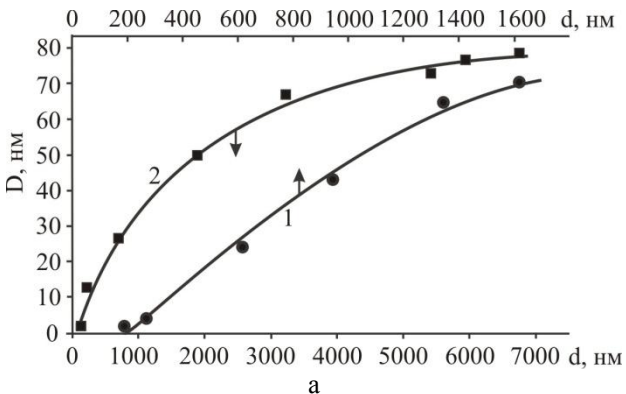


Рис. 4. Залежність середніх розмірів нанокристалітів (D) від товщини (d) плівок: 1,● – $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$, 2,■ – $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$.

Що стосується товщинних залежностей електричних параметрів парофазних конденсатів, то

вони зводяться до наступного. Питома електропровідність (σ) із товщиною (d) (зменшенням $1/d$) зростає для всіх досліджуваних структур (рис. 4). σ , Ом⁻¹см⁻¹

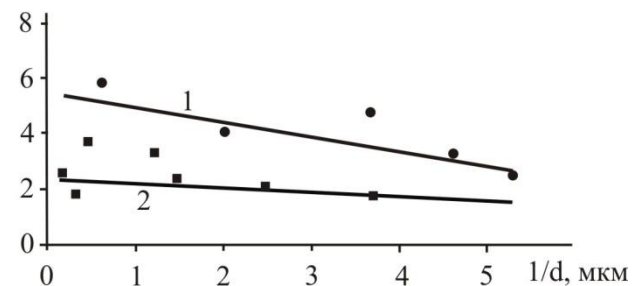


Рис. 5. Залежність питомої провідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) для плівок: 1,● – $Pb_{18}Ag_{0.5}Sb_{1.5}Te_{20}$, 2,■ – $Pb_{18}Ag_{1.5}Sb_{0.5}Te_{20}$.

Рухливість носіїв струму (μ) конденсатів адекватно змінюється із товщиною (d) (рис. 5): дещо зростає із збільшенням d. Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів: – характерна насиченість їх значень для конденсатів при $d > (1000-3000)$ нм (рис. 3).

Достатньо низькі значення питомої електропровідності (σ) та холлівської рухливості(μ) за умови значної концентрації носіїв n-типу ($n \approx 10^{19}$ см⁻³) зумовлена фазовою неоднорідністю конденсатів: присутні крім PbTe ще і Sb_8Te_3 та Sb (табл.)

II. Обговорення результатів

Відносно товщинних d-залежностей структурних і електричних параметрів конденсатів (рис. 3 – рис. 5), то їх можна пояснити механізмами

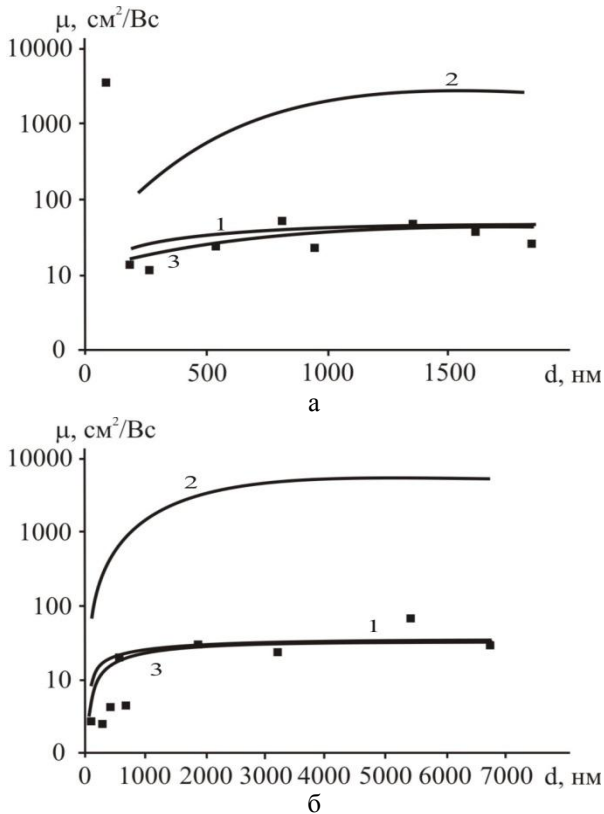


Рис. 6. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок (а – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$; б – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$). Рухливість носіїв при врахуванні: 1 – розсіювання на поверхні (μ_n); 2 – розсіювання на межах зерен (μ_3); 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1). Точки – експеримент.

розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах та поверхні [14]. Так, зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні (μ_n) і межах зерен (μ_3) загальна рухливість носіїв струму (μ) у плівок визначається правилом Маттісена [14]. Якщо концентрація носіїв і ефективна маса є сталими, тоді

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

де μ – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів τ_3 визначається як

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

де ν – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [13]:

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

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 [16]:

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

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

Згідно моделі Тейлера [15] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації τ_0 таким чином, що $\lambda = \tau_0 \nu$, 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 $\sigma \sim d^{-1}$, 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 λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна визначити λ і σ_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ) (рис. 5), та використавши формулу (4) маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n) із виразу (3) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_3) (рис. 5).

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 5) середня довжина вільного пробігу λ носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлера, для тонких плівок на основі $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ складає ~ 24 нм, а для $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ ~ 31 нм, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 3, рис. 4).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 6) можна стверджувати, що основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) (рис. 6, в – криві 1), вплив міжзеренних меж (μ_3) значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

Висновки

1. Досліджено залежності розмірів нанокристалітів питомої провідності та рухливості носіїв струму у тонких плівках на основі сполук LAST $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ у залежності від їх товщини та хімічного складу.

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

3. Показано, що домінуючими механізмами є розсіювання носіїв на поверхні, а не на міжзеренних межах, що пов'язано із значними розмірами нанокристалітів у тонко плівкових структурах.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

Фрейк 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;
Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук,

професор;
Костюк О.Б. – аспірант;
Маковишин В.І. – аспірант;
Яворський Р.С. – магістрант;
Криськов У.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент
Семко Т.О. – аспірант.

- [1] K. F. Hsu et al., *Stsientse* 303, 818 (2004).
- [2] H. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 092104 (2006).
- [3] Patent Ukrayiny na korysnu model' # 43898. Sposib otrymannya vysoko odnoridnykh khal'kohenidnykh napivprovodnykovykh materialiv A4V6. Vlasenko O.I., Kryskov A.A., Kryskov Ts.A., Levyts'kyu S.M. Opubl. 10.09.2009 r.
- [4] V.M Hlazov., V.B. Lazarev, V.V. Zharov, *Fazov'ie dyahramm'i prostykh veshchestv.* (Nauka, Moskva, 1980).
- [5] SRM 640b: Silitson Powder 2 θ /d-Spatsing Standard for X-ray Diffratstion, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Tsommertse: Gaithersburg, MD, 1987.
- [6] SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffratstion, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Tsommertse: Gaithersburg, MD, 2005.
- [7] STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Tsie GmbH, Darmstadt, Germany, 2010.
- [8] Kraus W., Nolze G. *Powder Tsell for Windows* (version 2.4). (Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, March 2000).
- [9] Young R.A. (Ed.) *The Rietveld Method* (IUTsr Monographs of Tsystallography. N. 5. International Union of Tsystallography, Oxford University Press, 1993)
- [10] Rodriguez-Tsarvajal J., Tsommission on Powder Diffratstion (IUTsr). *Newsletter*, 26, 12, (2001)
- [11] Roisnel T., Rodriguez-Tsarvajal J., *Mater. Stsi. Forum*, 378–381, 118, (2001)
- [12] Hill R. J., Howard Ts. J., *J. Appl. Tsyrst.*, 20, 467, (1987).
- [13] *Poverkhnostnye svoystva tverdykh tel.* Pod. red. M. Hryna. Myr, M. 432 s. (1972).
- [14] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, Ts. Dattatrepan, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 87(341), 341 (1985).
- [15] Freyik D.M., Chav"yak I.I., Dzundza B.S., Kostyuk O.B., *Fizyka i khimiya tverdoho tila.* 13(1), 73 (2012).
- [16] Tellier Ts.R., Tosser A.J., Boutrit Ts., *Thin Solid Films*, 44, 201 (1977).

D.M. Freik¹, B.S. Dzundza¹, S.I. Mudryy², O.B. Kostyuk¹, V.I. Makovyshyn¹,
R.S. Yavorsky¹, U.A. Kryskov³, T.O. Semko¹

Structure and Transport Phenomena in films $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ (LAST) on Sital Substrate

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 8 Lviv, 79005, Ukraine;

³Ivan Ogienko Kam'yanets Podolsky National University
61, Ogienko St., Kam'yanets Podolsky, 32300, Ukraine

Influence of the thickness of thin films based compounds $Pb_{18}Ag_{2-x}Sb_xTe_{20}$ ($x = 0,5; 1,0; 1,5$), deposited on sital substrates from their structure and scattering mechanisms are research. Defined that the dominant role playing scattering on the surface due to the increasing size of nanocrystals with increasing of thickness vapor-phase structures.

Keywords: LAST, scattering mechanisms for charge carriers, mobility, surface, nanostructure.