

Я.П. Салій, І.В. Горічок, Р.О. Дзумедзей

Температурні залежності електричних властивостей тонких плівок на основі твердих розчинів PbSnAgTe

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, Україна,
roman.dzumedzey@pnu.edu.ua

Розглянуто електричні властивості тонких полікристалічних плівок твердих розчинів $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ і $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ (LATT), осаджених на підкладки із слюди. Досліджено температурні залежності концентрації та рухливості носіїв заряду наведених тонких плівок. Встановлено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду - розсіювання на іонізованих домішках та акустичних фонах при низьких та високих температурах відповідно.

Ключові слова: пльомбум телурид, тверді розчини, електричні властивості, тонкі плівки, LATT.

Подано до редакції 10.11.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Напівпровідники групи A_4B_6 широко застосовуються для створення на їх основі перетворювачів теплової енергії в електричну, що працюють в діапазоні температур (500 - 800) К [1-2]. Їх основною перевагою над іншими альтернативними джерелами енергії є надійність та високі терміни експлуатації. Крім того, термоелектричні перетворювачі можуть знайти застосування на великих підприємствах, де значна частина теплової енергії найрізноманітніших пристроїв розсіюється у навколишнє середовище.

Основною перешкодою на цьому шляху є відносно низький коефіцієнт корисної дії термогенераторів. Це зумовлено взаємопов'язаністю основних термоелектричних параметрів матеріалу, покращуючи один з яких, інший – погіршується. Одним із способів вирішення цієї проблеми є модифікація властивостей матеріалів, що використовуються для перетворювачів, шляхом створення твердих розчинів чи перехід до нанорозмірних матеріалів [3-5]. Введення домішок та створення значної кількості міжзеренних меж

дозволяє відносно незалежно покращувати необхідні параметри матеріалу.

У роботах [6-10], продемонстровано можливість досягнення високої термоелектричної добротності матеріалів на основі телуриду свинцю з домішками сурми та срібла $AgPbSbTe$ (LAST). Такі матеріали є багатофазними, а їх властивості сильно чутливими до технологічних факторів отримання, що ускладнює відтворення матеріалу з наперед заданими властивостями.

В якості матеріалів для р-віток термогенераторів в [11] запропоновано тверді розчини $PbSnAgTe$ (LATT). Згідно [11], вони, як і LAST, є багатофазними, що забезпечує досягнення необхідних для практичного використання низьких значень коефіцієнта теплопровідності. У [12, 13] досліджено тверді розчини $PbSnAgTe$, отримані методом термічного випаровування у вакуумі.

В даній роботі виконано інтерпретацію та аналіз отриманих у [13] залежностей. Зважаючи на значну кількість електрично-активних дефектів у зразках, а також область досліджуваних температур, нами використано модель розсіювання вільних носіїв на іонізованих дефектах та акустичних фонах.

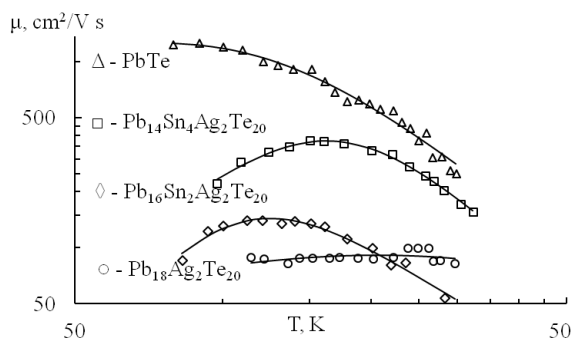


Рис. 1. Температурні залежності рухливості носіїв заряду різних сполук. Представлені експериментальні точки і апроксимаційні криві, отримані за допомогою формули (1). Експеримент – [13].

I. Аналіз експериментальних залежностей

В роботі [13] для осаджених на слюді полікристалічних плівок (~ 0,5 мкм) Pb₁₈Ag₂Te₂₀ n-типу показано, що атоми Ag викликають слабку акцепторну дію без переходу провідності в р-тип. При введенні додатково Sn (Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀, Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀) отримано р-тип провідності. Причому, при збільшенні вмісту олова, концентрація носіїв струму зростає. X-дифракційний аналіз плівок виявив переважуючу орієнтацію (111), що вказує на частково епітаксійний ріст. Температурні залежності питомої електропровідності та холлівської рухливості досліджуваних плівок виявились немонотонні з максимумами, координати яких залежать від хімічного складу матеріалу.

Ці немонотонні температурні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 1) апроксимували згідно правила Матіссена функцією виду:

$$\mu = 1/((A/T)^\alpha + (T/B)^\beta), \quad (1)$$

що містить дві складові, які відповідають за зростання і спадання рухливості в залежності від температури. Показники α і β вкажуть на механізм розсіювання. Оптимальні параметри, отримані з апроксимації експериментальних залежностей, представлені в табл. 1. Одиниці вимірювання параметрів A і B виражаються через наступні одиниці: B, см, с, K у степенях, що залежать від α і β .

Надалі буде приведена формула із зручними одиницями.

З табл. 1 видно, α близьке до значення $1,75 = 7/4$, що відповідає розсіюванню на іонізованих домішках, а β близьке до значення $2,25 = 9/4$, що відповідає розсіюванню на акустичних фонах [14-16]. Виходячи з цього температурні залежності рухливості носіїв заряду апроксимували надалі функцією виду:

$$\mu = 1/(aT^{7/4} + bT^{9/4}), \quad (2)$$

де перший доданок відповідає за розсіювання на іонізованих дефектах, а другий на акустичних фонах. Відомо, що $b \sim E_{ac}^2/C_1$, де E_{ac} – константа деформаційного потенціалу, C_1 – усереднена швидкість поширення акустичних коливань; $a \sim N_I$, N_I – повне число іонізованих дефектів як донорів, так і акцепторів [14, 16].

Виконаємо лінеаризацію залежності (1):

$$T^{7/4}/\mu = a + bT^4. \quad (3)$$

У одиниць вимірюванні a і b ті ж самі недоліки, що і у одиниць A і B, однак з них легко визначити параметри зручної розмірності: T_{max} у K і μ_{max} у $cm^2/V s$. Самі ці величини визначаємо за формулами:

$$T_{max} = (7a/9b)^{1/4}, \quad \mu_{max} = T_{max}^{7/4} / (a + bT_{max}^4). \quad (4)$$

Оптимальні параметри, отримані з апроксимації експериментальних залежностей у координатах $T^{7/4}/\mu - T^4$ (рис. 2), представлені в табл. 2.

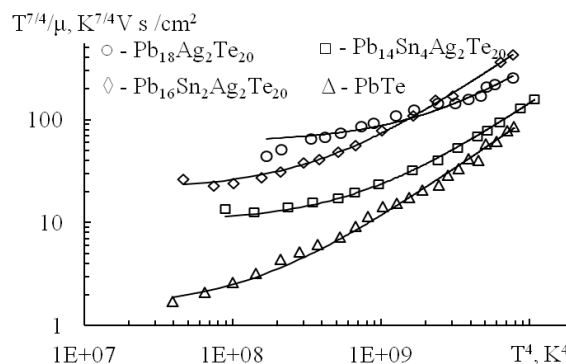


Рис. 2. Температурні залежності рухливості носіїв заряду для тонких плівок різних сполук: Δ – PbTe, \square – Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀, \diamond – Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀, \circ – Pb₁₈Ag₂Te₂₀. Представлені експериментальні точки і апроксимаційні криві отримані за допомогою формули (3). Експеримент – [13].

Таблиця 1

Оптимальні параметри апроксимації експериментальних залежностей $\mu(T)$ функцією (1)

Сполука	A	B, 10 ⁴	α	β
PbTe	0.48	0.80	1.5	1.74
Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀	0.067	0.66	0.62	1.86
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	4.18	0.14	1.58	2.39
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	5.48	0.29	1.93	2.33

Таблиця 2

Оптимальні параметри апроксимації експериментальних залежностей $\mu(T)$ функціями (3, 4) та (6)

Сполука	a	b, 10 ⁻⁸	T _{max} , К (3, 4) – (6)	μ_{max} , см ² /V s (3, 4) – (6)
PbTe	1,44	1.04	102 – 99	1261 – 1227
Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀	60,9	2.66	205 – 196	103 – 103
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	20,9	5.28	132 – 130	139 – 141
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	10,2	1.35	156 – 161	378 – 369

Таблиця 3

Оптимальні параметри апроксимації експериментальних залежностей $n(T)$ за формулою (8)

Сполука	$n_i(300)$, 10 ¹⁸ см ⁻³	E _g (300), eV	N _{D⁺(A⁻)} , 10 ¹⁸ см ⁻³	γ , 10 ⁻⁴ eV
PbTe	0,46	0,235	0,86	8,0
Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀	0,42	0,23	0,096	4,1
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	0,59	0,22	0,59	4,0
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	0,58	0,25	1,67	4,0

Представимо залежність (1) у вигляді з параметрами, які мають зручні одиниці вимірювання:

$$\mu = \mu_{max}(\alpha + \beta) / (\beta(T_{max}/T)^\alpha + \alpha(T/T_{max})^\beta). \quad (5)$$

Враховуючи значення параметрів α і β , перепишемо (5) у наступному вигляді:

$$\mu = \mu_{max} / (9/16(T_{max}/T)^{7/4} + 7/16(T/T_{max})^{9/4}). \quad (6)$$

Оптимальні параметри, отримані з апроксимації експериментальних даних рис. 2 залежністю (6), представлено в табл. 2. Відмінність у значеннях ідентичних параметрів, визначених різними способами апроксимації, вказує на похибку цих величин, а також на адекватність запропонованої моделі експериментальним даним.

Якщо ввести заміну $y = \mu/\mu_{max}$ і $x = T/T_{max}$, то отримаємо зручну для аналізу залежність:

$$y = 16 / (7x^{2.25} + 9/x^{1.75}). \quad (7)$$

Одержані у [13] температурні залежності концентрації носіїв заряду можна пояснити зміною концентрації донорних (акцепторних) рівнів N_{D⁺(A⁻)} від складу компонент і вкладом власної провідності при високих температурах. Температурні залежності концентрації $n(T)$ або $p(T)$ (відповідно до типу зразка) одержані з рівняння електричної нейтральності [17, 18]:

$$N = N_{D^+} + n_i^2(300) \exp(-(E_g(T) - E_g(300)T/300)/(kT)) / n,$$

$$p = N_{A^-} + n_i^2(300) \exp(-(E_g(T) - E_g(300)T/300)/(kT)) / p, \quad (8)$$

де ширина забороненої зони:

$$E_g(T) = E_g(300) - \gamma \cdot (300 - T) \text{ eV}, \quad (9)$$

$n_i(300)$ – власна концентрації носіїв заряду при температурі 300 К. Концентрація донорних рівнів N_{D⁺}, (відповідно акцепторних рівнів N_{A⁻}) визначена з апроксимації експериментальних температурних залежностей концентрації носіїв заряду (рис. 3), приведена в табл. 3. З таблиці видно, що з чотирьох наведених параметрів апроксимації суттєво змінюється концентрація рівнів домішки, інші параметри можна вважати однаковими.

Варто звернути увагу на те, що концентрація атомів срібла у твердих розчинах становить 10 ат. %, що відповідає концентрації $\sim 10^{21}$ см⁻³ і є значно більшою концентрації іонізованих центрів представлених у табл. 3. Таким чином, можна припустити, що більшість атомів срібла перебуває у електрично-нейтральному стані, найімовірніше у складі преципітатів. Такий висновок узгоджується з даними про розчинність домішки срібла у PbTe, яка згідно [19] знаходиться в межах 0,5 ат. %.

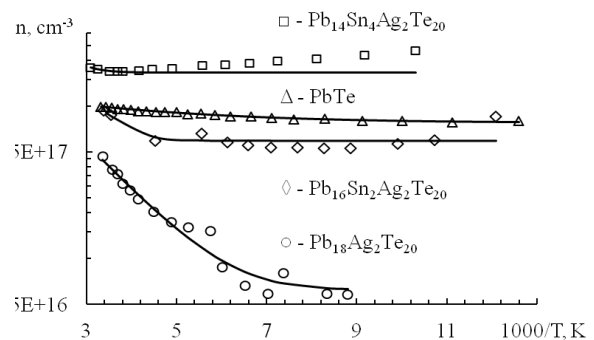


Рис. 3. Температурні залежності холлівської концентрації носіїв заряду для тонких плівок різних сполук. Представлені експериментальні точки і апроксимаційні криві отримані за допомогою формули (8). Експеримент – [13].

Висновки

1. На основі аналізу результатів вимірювання рухливості носіїв заряду встановлено, що для тонких плівок твердих розчинів $p\text{-Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $p\text{-Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $n\text{-Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, а також PbTe в області азотних температур домінує розсіювання на іонізованих центрах. З підвищенням температури роль даного механізму зменшується, а розсіювання на акустичних фонах – зростає. Температура зміни домінуючого механізму розсіювання залежить від хімічного складу зразків.

2. Концентрація носіїв в області азотних температур визначається концентрацією іонізованих домішок, а при підвищенні температури для

інтерпретації експериментальних залежностей необхідним є врахування власних носіїв. При цьому переважаюча більшість атомів аргентуму у досліджуваних твердих розчинах перебуває у преципітатах у нейтральному стані.

Робота виконана в рамках виконання проекту за державним замовленням МОН України, державний реєстраційний номер 0119U100062.

Салій Я.П. – професор, д.ф.-м.н.;
Горічок І.В. – д.ф.-м.н.; старший науковий співробітник;
Дзумедзей Р.О. – к.ф.-м.н.

- [1] А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян, International scientific journal for alternative energy and ecology, 5 (25), 7, (2005).
- [2] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Наукова думка, Київ, 1979).
- [3] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин, УФН, 180 (8), 821, (2010).
- [4] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, Mercouri G. Kanatzidis, Energy Environ. Sci., 7, 251, (2014) (DOI: doi.org/10.1039/c3ee43099e).
- [5] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, Mercouri G. Kanatzidis, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 8616, (2009) (DOI: doi.org/10.1002/anie.200900598).
- [6] F Yan, T J Zhu, S H Yang, X B Zhao, Physica Scripta, 129, 116, (2007) (DOI: [10.1088/0031-8949/2007/T129/026](https://doi.org/10.1088/0031-8949/2007/T129/026)).
- [7] J. K. Lee, M. W. Oh, S. D. Park, B. S. Kim, B. K. Min, M. H. Kim, H. W. Lee, Electronic Materials Letters, 8 (6), 659, (2012).
- [8] Jayaram Dadda, Eckhard Müller, Susanne Perlt, Thomas Höche, Raphael Hermann, Achim Neubrand, Phys. Status Solidi A, 211 (6), 1276, (2014) (DOI: [10.1002/pssa.201300199](https://doi.org/10.1002/pssa.201300199)).
- [9] Oliver Falkenbacher, Andreas Schmitz, David Hartung, Torben Dankworf, Guenter Koch, Lorenz Kienlea, Peter J. Klar, Eckhard Mueller, Sabine Schlechtr, The 2014 International Conference on Thermoelectrics (Nashville, Tennessee, 2014).
- [10] Mi-Kyung Han, Khang Hoang, Huijun Kong, Robert Pcionek, Ctirad Uher, Konstantinos M. Paraskevopoulos, S. D. Mahanti, Mercouri G. Kanatzidis, Chemistry. Materials, 20, 3512, (2008) (DOI: doi.org/10.1021/cm703661g).
- [11] M.O. Haluschak, I.V. Horichok, T.O. Semko, S.I. Mydryi, S. Optasyuk, R.O. Dzumedzey, Physics and Chemistry of Solid State, 18 (2), 211, (2017) (DOI: doi.org/10.15330/pcss.18.2.211-214).
- [12] Lyubomyr Nykyruy, Mark Ruvinskyi, Eugeny Ivakin, Oksana Kostyuk, Ihor Horichok, Ivan Kisialiou, Yaroslav Yavorskyu, Andrii Hrubciak, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 106, 10, (2019) (DOI: doi.org/10.1016/j.physe.2018.10.020).
- [13] M.A. Ruvinskii, O.B. Kostyuk, B.S. Dzundza, I.P. Yaremiy, M.L. Mokhnatskyi, Ya.S. Yavorskyu, Journal of nano- and electronic physics, 9 (5), 05004, (2017) (DOI: [10.21272/jnep.9\(5\).05004](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05004)).
- [14] А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников (Наука, Москва, 1978).
- [15] U.P. Khairnar, S.S. Behere, P.H. Pawar, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, 2 (8), 1529, (2012).
- [16] Ю.Р. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).
- [17] Я.П. Салий, Р.Я. Салий, ФТП, 34 (6), 667, (2000).
- [18] Ф. Блатт, Физика электронной проводимости в твердых телах (Мир, Москва, 1971).
- [19] M.K. Sharov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 54(1), 33 (2009).

Я.П. Салій, І.В. Горічок, Р.О. Дзумедзей

Ya. P. Saliy, I.V. Horichok, R.O. Dzumedzey

Temperature Dependencies of Electrical Properties of Thin Films Based on Solid Solutions PbSnAgTe

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, roman.dzumedzey@pnu.edu.ua

The electrical properties of thin polycrystalline films of solid solutions $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ and $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (LATT) on mica-muscovite substrates have been investigated. The temperature dependencies of concentration and mobility of charge carriers for these condensates are researched. Predominant scattering mechanisms are established. These are scattering on ionized impurities and acoustic phonons at low and high temperatures respectively.

Keywords: lead telluride, solid solution, electrical property, thin films, LATT.