

Вплив морфології поверхні та особливостей структурної орієнтації парофазних конденсатів SnTe:1%Sb на їх термоелектричні параметри

Я.П. Салій, Н.І. Бушков*, В.С. Бушкова, Н.В. Бубон

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 15.03.2017, у відредагованій формі – 18.04.2017, опубліковано online 16.10.2017)

У статті представлені електрофізичні властивості та морфологічні особливості структур на поверхні плівок легованого Sb кристалічного SnTe, осадженого на підкладках аморфного ситалу і полікристалічної слюди. Проаналізовано закономірності технологічних температурних залежностей концентрації і рухливості вільних носіїв заряду напівпровідникових плівок та просторової орієнтації і симетрії кристалічних форм на їх поверхні.

Ключові слова: Тонкі плівки, Телурид олова, Легування, Парофазна конденсація, Орієнтація, Поверхневі об'єкти, Термоелектричні властивості.

DOI: 10.21272/jnep.9(5).05006

PACS numbers: 73.50.Lw, 72.80.Tm

1. ВСТУП

Конденсат телуриду олова застосовують як напівпровідниковий матеріал оптоелектроніки інфрачервоної області спектра та термоелектрики середнього температурного діапазону 500-850 К [1, 2]. Відомо, що легування SnTe домішкою р'ятої групи Sb знижує концентрацію [3] і змінює рухливість вільних носіїв заряду, однак на даний час не виявлено впливу типу підкладки на ці електрофізичні характеристики конденсату та морфологією його поверхневих структур. Відомо, що ситали містять велику кількість дрібних (< 1 мкм) кристалів, пов'язаних між собою скловидним міжкристалічним прошарком, тому епітаксійні об'єкти на їх поверхні здатні формуватися на площинах окремих кристалітів полікристалічної підкладки. В структурі ситалу відсутні пори, пустоти і інші об'ємні дефекти. Вони характеризуються задовільною термостійкістю, яка зумовлена температурним коефіцієнтом лінійного розширення $(5-10) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а також досить високою теплопровідністю 2,1-5,5 Вт/(м К).

У даній роботі проаналізовано температурні залежності термоелектричних параметрів осаджених на ситалі та слюді плівок телуриду олова, легованого Sb, а також закономірності орієнтації і симетрії поверхневих структур.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРЕМЕНТУ

Плівки для дослідження отримували осадженням у вакуумі пари синтезованого кристалічного SnTe легованого 1 ат. % Sb на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала $T_b = 600^\circ\text{C}$, а температуру підкладок змінювали в діапазоні $T_n = 125-300^\circ\text{C}$. Час осадження тривав 45-240 с і визначав товщину плівок, яку вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Морфологічні особливості наноструктур на поверхні конденсатів досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension

3000 у режимі періодичного контакту. Вимірювання проводили в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм. Електричні параметри плівок вимірювали на повітрі при кімнатній температурі у постійному магнітному полі на автоматизованій установці, яка забезпечувала вимірювання, реєстрацію і первинну обробку електричних параметрів. Зразки мали чотири холлівських і два струмових срібні плівкові контакти. Через зразки проходив струм $\sim 1 \text{ mA}$, а перпендикулярне до поверхні плівок магнітне поле мало індукцію 1,5 Тл.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

На рис. 1 представлено АСМ - зображення конденсату SnTe легованого 1 ат. % Sb осадженого при температурі 200°C за короткого (45 с) та тривалого (240 та 120 с) часу, відповідно на слюді та ситалі. Видно, що зі збільшенням часу осадження латеральні розміри поверхневих об'єктів зменшилися приблизно на порядок, хоча масштаб на шкалі висот залишився незмінним.

Залежність від температури підкладки отриманих методом водорозділу середніх значень латеральних розмірів та висот поверхневих об'єктів конденсату SnTe легованого 1 ат. % Sb зображено на рис. 2. Зауважимо, що видима неузгодженість висот на рис. 1 і 2 пов'язана з тим, що на АСМ-зображенні нуль шкали висот знаходиться у найнижчій точці, а методом водорозділу висота об'єкта розраховується від підніжжя кожного об'єкта зокрема.

Спостерігаємо зростання латерального діаметру D та висоти h поверхневих об'єктів конденсату від температури осадження для обох типів підкладок. З апроксимації залежності розмірів від оберненої температури експонентою маємо відмінність у 2 рази характерної температури, яка відповідає енергіям активації 0,13 і 0,07 еВ для $D(T)$ і $h(T)$ відповідно.

* bushkovnazar@gmail.com

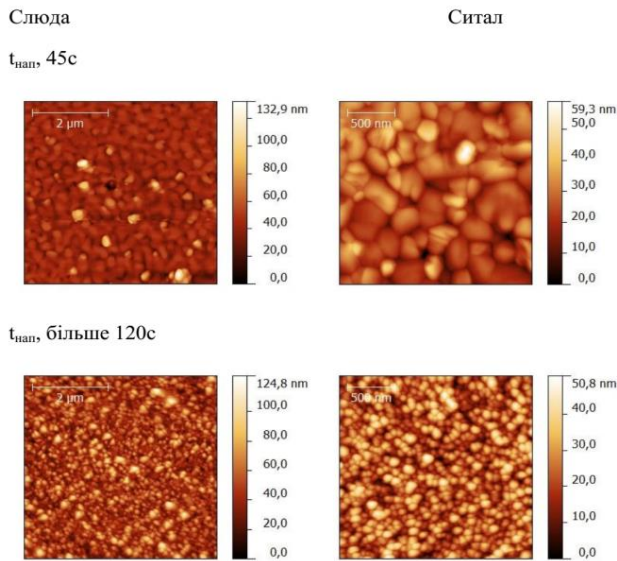


Рис. 1. – АСМ-зображення поверхні конденсату SnTe легovanого 1 ат. % Sb осадженого на слюді та ситалі при температурі 200 °С. Час осадження зразків вказаний біля зображень

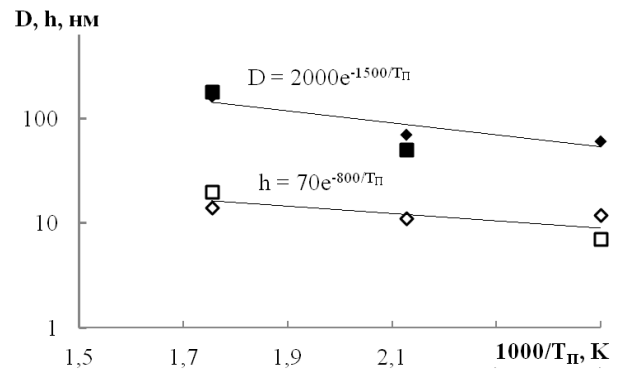


Рис. 2. – Залежності середніх латерального діаметру D (заповнені маркери) та висоти h (порожні маркери) об'єктів поверхневої структури конденсату SnTe, легovanого 1 ат. % Sb вирощеного на слюді та ситалі від температури підкладки. Квадрати – плівки, вирощені на слюді, ромби – на ситалі

Якщо позбутися залежності від температури, то одержимо, що D пропорційне h^2 .

На рис. 3 представлено розподіли полярного і азимутального кутів вектора нормалі до елементів

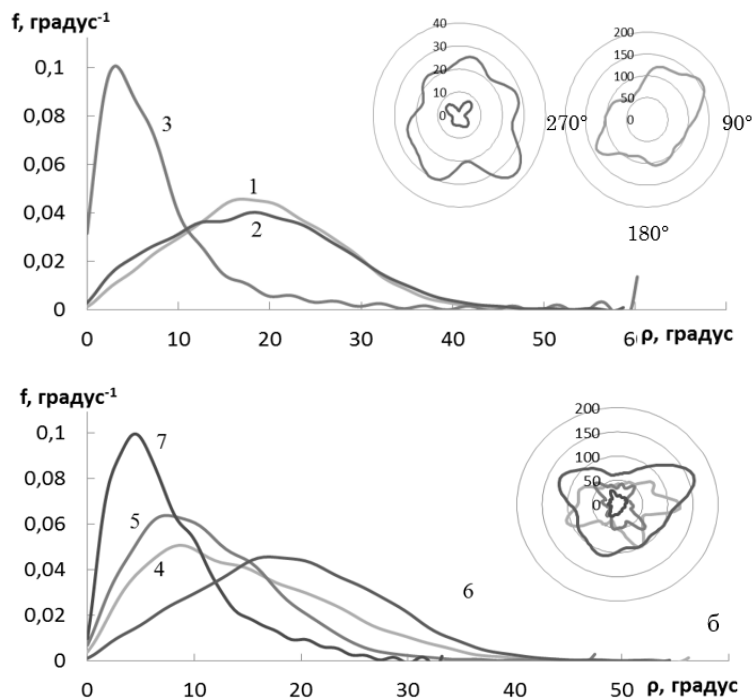


Рис. 3. – Розподіл полярного ρ та азимутального кута ϕ (колові діаграми на вкладках) вектора нормалі до елементів поверхні конденсату SnTe:1 ат. % Sb на слюді а) та ситалі б) для різних температур і часу осадження. (1 – 125 °С, 45с; 2 – 200°С, 240с; 3 – 300 °С, 45с; 4 – 125°С, 45с; 5 – 200°С, 45с; 6 – 200°С, 120с; 7 – 300°С, 45 с)

поверхні плівок [4]. З рис. 3, а видно, що зі збільшенням температури слюдяної підкладки з 125 до 300 °С найімовірніше значення полярного кута зменшилося в 5 раз, з 20° до 4°, а осьова симетрія розподілу азимутального кута змінилася з осі 4 на вісь 6 порядку. Аналогічно з рис. 3, б видно, що для часу осадження 45 с при такому ж збільшенні температури підкладки з ситалу найімовірніше значення полярного кута зменшилося всього в 2 рази, з 8° до 4°, а порядок осьової симетрії розподілу азиму-

тального кута так само зріс але з 6 на 8. Найімовірніше значення полярного кута для часу осадження 120 с становить 16°, а симетрія азимутального кута має 6 порядок. Таким чином, спостерігаємо ідентичну температурну поведінку морфологічних характеристик D , h , ρ і ϕ поверхневих об'єктів, що не залежить від типу підкладки – слюда чи ситал.

На рис. 4. представлено електрофізичні характеристики осаджених на слюді і ситалі тонких плівок SnTe легovanого 1 ат. % Sb. Пряма пропорційність

рухливості вільних носіїв заряду від сталої Холла пов'язана з розсіюванням носіїв на іонізованих домішках, які одночасно є акцепторами і центрами розсіювання. Товсті плівки вирощені на слюді проявляють у двічі більшу провідність ніж тонкі плівки, що пов'язано з суттєвим розсіюванням носіїв на поверхні. У плівках вирощених на ситалі з рухливістю носіїв більшою $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ залежність провідності від товщини відсутня. Плівки, що мають малу рухливість ($< 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) і велику концентрацією вільних носіїв заряду ($> 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), були вирощені при низькій температурі осадження $125\text{-}150^\circ\text{C}$. Характеристики останніх плівок пов'язані з їх більшою дефект-

ністю. Рухливості носіїв заряду в товстих плівках осаджених на слюді переважають рухливості в тонких плівках в 2 рази, у плівках осаджених на ситалі рухливості носіїв від товщини плівок не залежать. Концентрація вільних носіїв заряду зі збільшенням температури осадження спадає, бо при сталій провідності зростає рухливість. Зі збільшенням температури у межах $125\text{-}300^\circ\text{C}$ рухливість зростає на порядок за експонентою від оберненої температури. Енергія активації формування дефектних станів, як видно з апроксимаційної прямої, становить 0.25 eV і не залежить від типу підкладки.

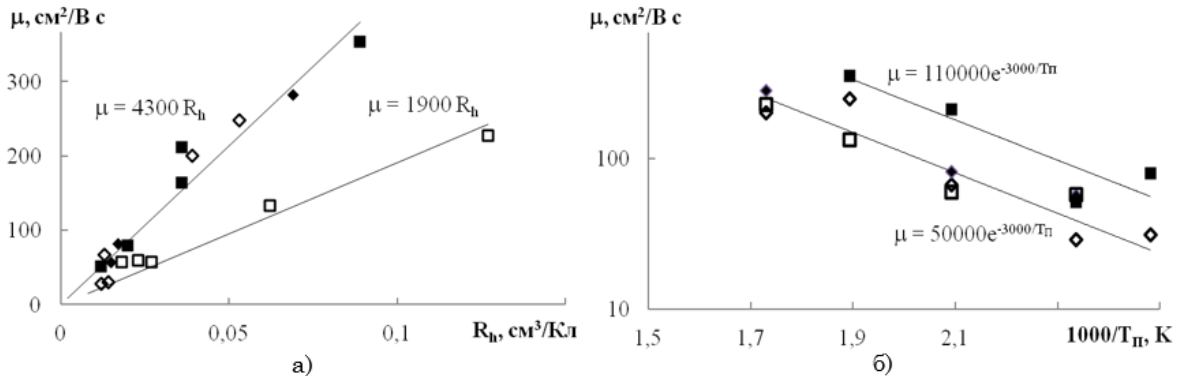


Рис. 4. – Залежність рухливості вільних носіїв заряду від сталої Холла (а) та температури осадження (б) паро-фазних конденсатів SnTe:1 ат. % Sb на слюді та ситалі. Квадрати – плівки, вирощені на слюді, ромби – на ситалі; прозорі маркери – тонкі плівки товщиною 40-500 нм, заповнені – товсті плівки товщиною 1-2 мкм. Коефіцієнт пропорційності на залежностях – питомо провідність σ

Таким чином, спостерігаємо ідентичну поведінку електрофізичних характеристик тонких плівок не залежно від типу підкладки – слюда чи ситал. Однак для рухливості вільних носіїв заряду у плівках осаджених на слюді спостерігаємо залежність від товщини плівки, товстіші плівки є досконалішими [5].

4. ВИСНОВКИ

Представлено результати АСМ-дослідження топографічних особливостей наноструктур SnTe:Sb слюда/ситал, отриманих відкритим випаровуванням наважки синтезованої сполуки у вакуумі за різних технологічних факторів.

Проаналізовано залежність азимутальних φ та полярних ρ кутів від різних технологічних факторів, а саме від часу τ осадження та від температури підкладки.

Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок станум телуриду легованого стибієм отриманих парофазними методами на підкладках ситалу та слюди. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки товщиною близько 1 мкм.

Встановлено що морфологія поверхні парофазних тонких плівок станум телуриду легованого стибієм безпосередньо впливає на термоелектричні властивості даних зразків, про те ці параметри залежать і від самої товщини плівки, спостерігаємо ідентичну поведінку електрофізичних характеристик тонких плівок не залежно від типу підкладки – слюда чи ситал. Однак спостерігається відмінність у величинах зміни, на ситалі зміни параметрів суттєвіші ніж на слюді.

Влияние морфологии поверхности и особенностей структурной ориентации парофазных конденсатов SnTe 1% Sb на их термоэлектрические параметры

Я.П. Салий, Н.И. Бушков, В.С. Бушкова, Н.В. Бубон

ГВНЗ «Прикарпатский национальный университет имени Васыля Стефанька», ул. Шевченка, 57, 76000 Ивано-Франковск, Украина

Проанализированы, полученные методом атомно-силовой микроскопии, топограммы наноструктур на поверхности парофазного конденсата SnTe: Sb с содержанием сурьмы 1 ат. %, Полученных в открытом вакууме при различных временах осаждения и температурах подложки на керамические и слюдяные подложки. С распределения азимутального и полярного углов вектора нормали к элементам поверхности конденсата обнаружено объекты с плоскими гранями, преобладающей ориентацией

в пространстве и симметрией, также исследованы термоэлектрические свойства тонких пленок и влияние на них морфологии поверхности исследуемых образцов.

Ключевые слова: Тонкие пленки, Теллурид свинца, Примеси, Парофазный конденсат, Ориентация, Поверхностные объекты, Термоэлектрические свойства.

Influence of Surface Morphology and Structural Characteristics of the Orientation Phase Vapor Condensate SnTe: 1% Sb Their Thermoelectric Parameters

Ya.P. Saliy, N.I. Bushkov, V.S. Bushkova, N.V. Bubon

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, 57, Shevchenko Str., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine

The analysis obtained by atomic force microscopy, topograms nanostructures on the surface of vapor-phase condensation SnTe:Sb antimony containing 1 at. % obtained in the open at various times vacuum deposition and substrate temperatures on ceramics and mica substrate. With the distribution of polar and azimuthal angles of the vector normal to the surface elements condensate found objects with flat faces, the dominant orientation in space and symmetry, also investigated the thermoelectric properties of thin films and their influence on surface morphology of the samples.

Keywords: Thin film, of tin telluride, Doping, Vapor-phase condensation, Orientation, Surface facilities, Thermoelectric properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк, *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів* (Івано-Франківськ: Плай: 2000) (V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapukhlyak, *Termoelektryka telurydu svyntsyu ta yoho analogiv* (Ivano-Frankivsk: Play: 2000)) [In Ukrainian].
2. Д.М. Фреїк, М.А. Галушчак, Л.Й. Межиловская, *Фізика і технологія тонких плінок* (Львів: Вища школа: 1988) (D.M. Freik, M.A. Galushchak, L.Y. Mezhilovskaya, *Fizika i tekhnologiya tonkikh plenok* (Lvov: Vishcha shkola: 1988)) [In Russian].
3. V.V. Prokopiv, L.V. Turovska, L.I. Nykyruy, I.V. Horichok, *Chalcogenide Lett.* **13**, 309 (2016).
4. D.M. Freik, Ya.S. Yaworskiy, I.I. Chavyak, V.I. Makovyshyn, O.M. Matkivskiy, R.Ya. Yaremkiy, *Phys. Chem. Solid State* **15**, 767 (2014).
5. Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, І.С. Біліна, І.М. Фреїк, *Наноструктурное материаловедение* **12**, 34 (2015) (Ya.P. Saliy, D.M. Freik, I.S. Bylina, I.M. Freik, *Nanostrukturnoe materyalovedenye* **12**, 34 (2015)) [In Ukrainian].
6. A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, V.I. Ivanov, Z.D. Kovalyuk, O.S. Litvin, *Solid State Phys.* **55**, 163 (2013).
7. Г.Б. Стефанович, *Тонкие пленки в оптике и электронике* (Харьков: ННЦ ХФТИ: 2003) (G.B. Stefanovich, *Tonkiye plenki v optike i elektronike* (Kharkov: NNTS KHFTI: 2003)) [In Russian].