

Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, В.І. Маковишин, І.А. Арсенюк, О.Ю. Калька
**Структура і явища переносу у конденсованих структурах
SnTe:Bi на ситалі**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua
І Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка
вул. Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна*

Досліджено вплив товщини чистих і легованих вісмутом плівок станум телуриду SnTe:Bi, осаджених на ситалових підкладках на їх наноструктуру і механізми розсіювання носіїв струму. Встановлено, що домінуючу роль відіграє розсіювання на поверхні і міжзеренних межах, відносний внесок яких визначається вмістом легуючої домішки. Запропоновано кристалохімічні механізми легування, пов'язані із розміщенням атомів бісмуту в катіонних вузлах кристалічної структури.

Ключові слова: станум телурид, розсіювання носіїв, рухливість, поверхня, наноструктура.

Стаття постуила до редакції 11.04.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Станум телурид – перспективний термоелектричний матеріал із стабільним р-типом провідності для середньотемпературної області (500-750) К [1,2]. Тонкоплівковий конденсат у значній мірі розширює межі його практичного використання [1]. Властивості тонких плівок у значній мірі залежать від електронних процесів, що відбуваються на міжфазних межах. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на поверхні і міжзеренних межах, дислокаціях невідповідності та інших дефектах росту [3-6]. Локалізація носіїв струму на поверхневих станах і їх захоплення обірваними зв'язками на межах кристалітів призводять до утворення біля них областей просторового заряду, концентрація і рухливість носіїв струму в яких можуть значно відрізнятись від відповідних параметрів в об'ємі.

У даній роботі досліджено особливості механізмів розсіювання носіїв струму у чистих і легованих вісмутом тонких плівках станум телуриду, осадженого на ситалових підкладках у залежності від їх товщини.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари чистого та легованого Bi наперед синтезованого матеріалу SnTe у вакуумі на ситалові підкладки. Температура випарника складала $T_v=870$ К, а температура підкладок $T_p=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження $\tau \approx (5-480)$ с в межах $d=(20-2.8 \cdot 10^3)$ нм.

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 (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням

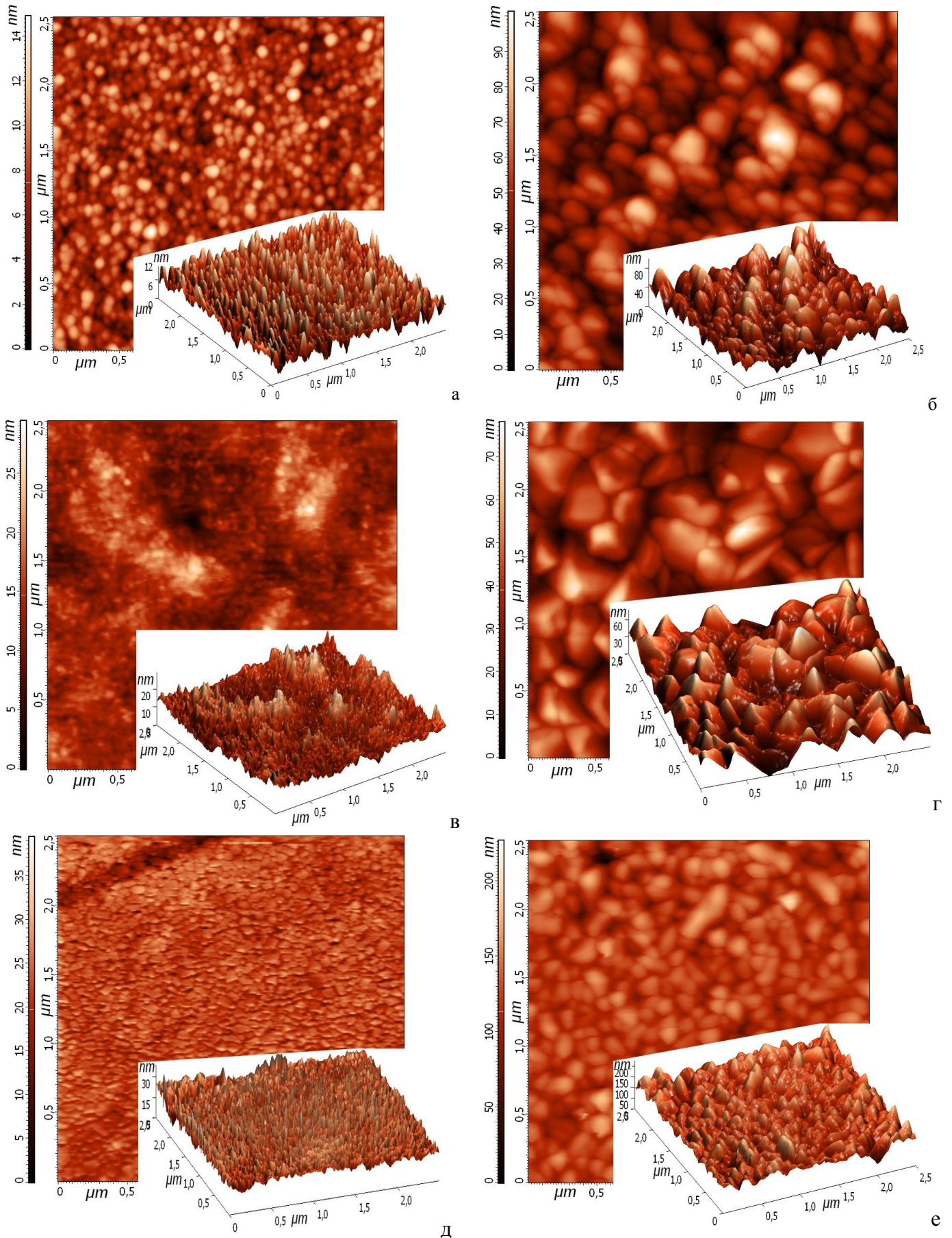


Рис. 1. 2D і 3D АСМ-зображення поверхні плівок: а,б – чистий SnTe; та із 0,3 ат.% Ві – в,г; 1,5 ат.% Ві – д,е товщиною d, nm: 40 (а), 1026 (б); 108 (в), 1350 (г); 45 (д), 2430 (е).

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.

II. Результати експерименту

АСМ-зображення поверхні чистих SnTe і легованих вісмутом (0,3 і 1,5 ат.% Ві) наноструктур наведено на рис. 1. Видно, що паро фазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми.

Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються (рис. 2.). Введення 1,5 ат.% домішки Ві призводить до значного зростання розмірів нанокристалітів у нормальному до поверхні напрямку (рис. 1;2).

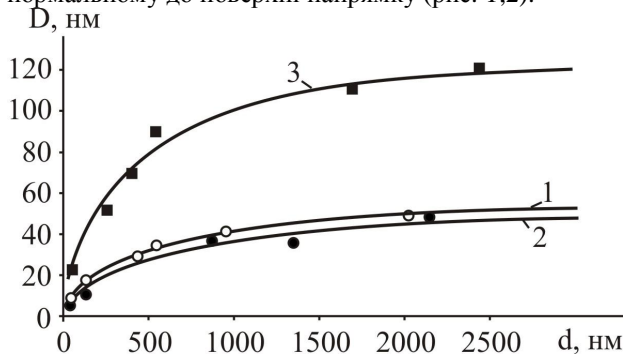


Рис. 2. Залежність середніх розмірів нанокристалітів (D) від товщини (d) плівок: 1, \circ – чистий SnTe; та із 0,3 ат.% Ві – 2, \bullet ; 1,5 ат.% Ві – 3, \blacksquare .

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. 3). При цьому із збільшенням вмісту легуючої домішки Ві до 1,5 ат.% на всьому інтервалі товщин конденсату величина σ зменшується (рис. 3).

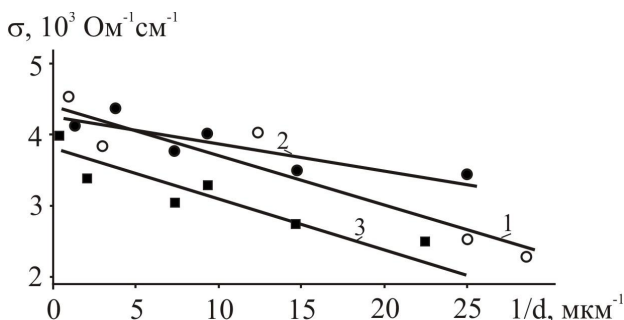


Рис. 3. Залежність питомої провідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) для плівок: 1, \circ – чистий SnTe; та із 0,3 ат.% Ві – 2, \bullet ; 1,5 ат.% Ві – 3, \blacksquare .

Рухливість носіїв струму (μ) конденсатів SnTe:Ві адекватно змінюється із товщиною (d) (рис. 4): дещо зростає із збільшенням d. Останнє добре корелює також із характером зміни розмірів нанокристалітів (рис. 2): ріст розмірів із характерною

насиченістю їх значень для конденсатів при $d > 1000$ нм. Слід також зауважити і той факт, що рухливість носіїв струму (μ) легованих структур приблизно у два рази вища ніж для чистого станум телуриду (рис. 4).

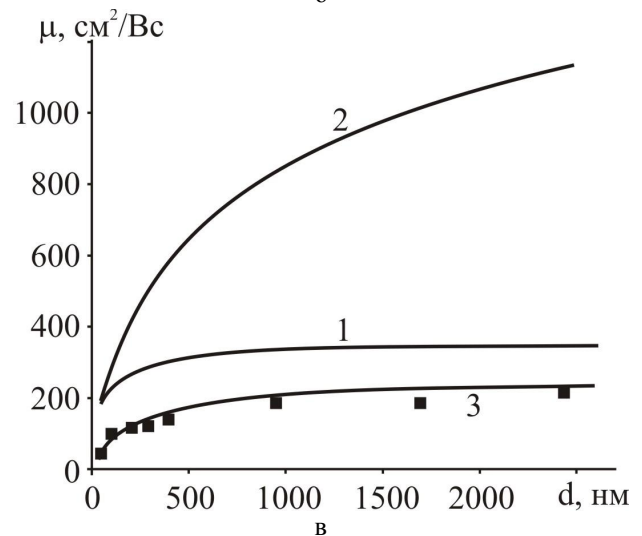
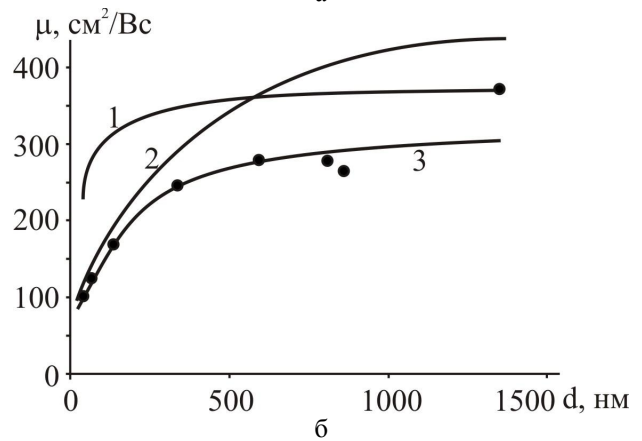
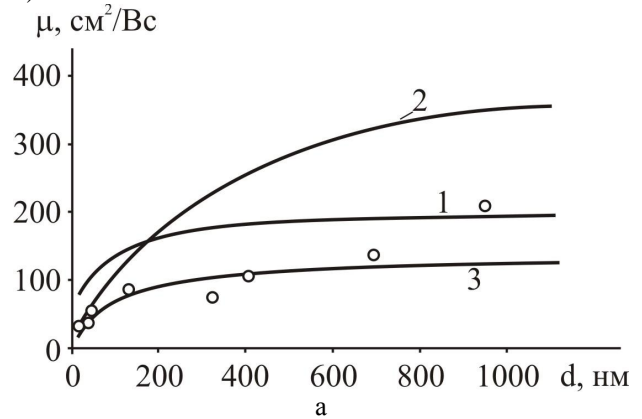


Рис. 4. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок (а – чисті SnTe; б – з вмістом 0,3 ат.% Ві, в – з вмістом 1,5 ат.% Ві. Рухливість носіїв при врахуванні: 1 – розсіювання на поверхні (μ_n); 2 – розсіювання на межах зерен (μ_s); 3 – сумарна рухливість (μ) згідно (1). Точки – експеримент.

III. Обговорення результатів

Слід звернути увагу на два важливі експериментально виявлені факти: вплив легуючої домішки (Bi) та товщини конденсатів (d) на їх структуру та комплекс електричних властивостей. Відносно товщинних d-залежностей (рис. 2 – рис. 4), то їх можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на міжзеренних межах та поверхні [5]. 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 [5]. 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 [4]:

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

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 [7]:

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

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

Згідно моделі Тейлера [6] 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 s_0 – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) 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 (5) випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при $d^{-1} \rightarrow 0$ у точці, що визначає s_0 . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить λ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто $P=0$), то можна визначити λ і s_0 . Знаючи довжину вільного пробігу (λ) (рис. 3), та використавши формулу (4) маємо залежність поверхневої рухливості μ_n від товщини. Аналогічно за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальне значення концентрації (n_H) із виразу (3) отримаємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_3) (рис. 3).

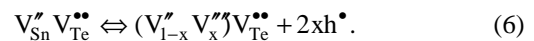
Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої

електропровідності (σ) від оберненої товщини ($1/d$) конденсатів (рис. 3) середня довжина вільного пробігу λ носіїв струму розрахована згідно моделі Тейлера, для тонких плівок на основі чистого SnTe складає ~ 40 нм, а для плівок з вмістом легуючої домішки 0,3 ат. % і 1,5 ат. % ~ 22 нм і ~ 48 нм відповідно, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів (рис. 1).

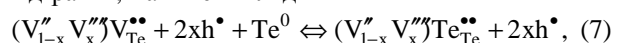
На основі аналізу результатів досліджень (рис. 4) можна стверджувати, що для плівок чистого станум телуриду та легуваних 0.3 ат.%, співмірні внески у результуючу рухливість (μ) вносить дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) та розсіювання на міжзеренних межах (рис. 4,а,б). При вмісті легуючої домішки 1.5 ат.% основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні (μ_n) (рис. 4,в – криві 1), вплив міжзеренних меж значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

Залежність абсолютних значень питомої електропровідності (σ) від вмісту домішки пов'язана із особливостями механізмів легування. Відомо [2], що область гомогенності SnTe цілком зміщена на боці телуру, що є причиною утворення вакансій у катіонній підгратці (V_{Sn}^{2-}, V_{Sn}^{4-}); значної концентрації ($\sim 10^{20}$ см⁻³) дірок які є відповідальними за стабільний p-тип провідності. При легуванні атоми бісміту, найбільш ймовірно, займають катіонні вузли кристалічної ґратки SnTe, що веде до утворення додаткових донорних центрів і зменшення концентрації основних носіїв. Останнє і зумовлює спостережуваний на експерименті спад величини питомої електропровідності (σ) (рис. 3). Останнє зумовлено тим, що бісмут із конфігурацією валентних електронів $Bi^0(6s^2 6p^3)$, розміщуючись у катіонних вузлах металу у структурі SnTe може віддавати як один Bi^+ ($6s^2 6p^2$), так і три Bi^{3+} ($6s^2 6p^0$) електрони. За цих умов у першому випадку буде або не вистачати одного електрона ($Bi^+ \rightarrow Bi_{Sn}^-$), або ще буде один електрон у надлишку ($Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^+$). При переважанні другої умови заміщення, один додатковий електрон із розрахунку на атом бісміту буде компенсувати позитивний заряд кристалічної ґратки базової структури, а отже зменшувати концентрацію основних носіїв і, відповідно, питому електропровідність (рис. 3).

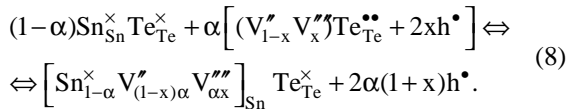
З позиції кристалохімічних підходів [2] за умови наявності не тільки дво-, але й чотиризарядних вакансій стануму і, враховуючи рівняння електронейтральності та структурну умову (кількості структурних елементів в катіонній і аніонній підгратках повинні бути рівні), формула антиструктури нестехіометричного стануму телуриду буде мати вигляд



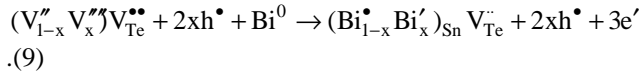
Тоді легуючий кластер із надлишком телуру, за умови реалізації механізму побудови аніонної підгратки, матиме вигляд



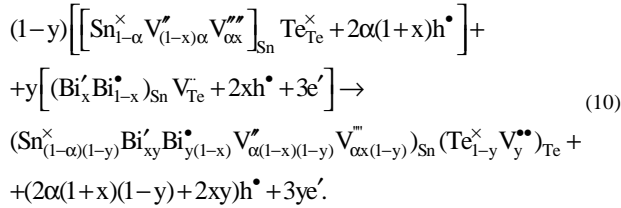
а кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного р-SnTe буде:



При заміщенні бісмутом вакансій йонів стануму у структурі станум телуриду, отримуємо наступний вираз для кластера:



Суміщення даного кластеру із основною матрицею нестехіометричного SnTe (8) при механізмі заповнення атомами бісмуту катіонних вакансій дає наступну кристалоквазіхімічну формулу:



Концентраційні залежності вакансій N_v та вільних носіїв заряду p при такому механізмі показані на рис. 5.

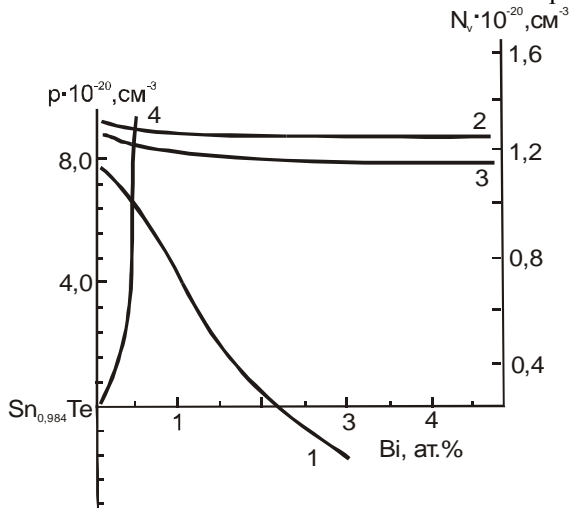


Рис. 5. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ($p - 1$), двозарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$ ($N_v - 2$), чотиризарядних вакансій стануму $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ ($N_v - 3$), аніонних вакансій $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ ($N_v - 4$) у SnTe:Bi від вмісту вісмуту для механізму заміщення.

Зауважимо, що механізм заповнення катіонних

вакансій бісмутом супроводжується також появою і зростанням концентрації вакансій телуру $[V_{\text{Te}}^{2-}]$ (рис. 5 – крива 4), що призводить до різкого зменшення концентрації вільних носіїв заряду p (рис. 5 – крива 1).

Деяке експериментально спостережуване збільшення рухливості основних носіїв у легованих конденсатах SnTe:Bi порівняно до чистого станум телуриду SnTe (рис. 4) зумовлено також “заліковуванням” домішкою заряджених вакансій стануму.

Висновки

1. Досліджено залежності питомої провідності і рухливості носіїв струму у чистих і легованих бісмутом тонких плівках станум телуриду в 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 у чистих плівках SnTe є розсіювання носіїв на поверхні та міжзеренних межах, а при вмісті легуючої домішки 1.5 ат.% вплив міжзеренних меж зменшується і домінуючим стає поверхневе розсіювання носіїв струму через збільшення розмірів окремих нанокристалітів.
4. Запропоновано механізм легування тонкоплівкових конденсатів SnTe:Bi, пов'язаний із заміщенням бісмутом катіонних вузлів кристалічної структури основної сполуки SnTe ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{+}$).

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

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;
Маковишин В.І. – аспірант;
Арсенюк І.А. – аспірант;
Калька О.Ю. – студент.

[1] Ф.Ф. Sizov, Zarubezhnaja jelektronnaja tehnika, 24, 31 (1977).
 [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak, Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv. (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
 [3] J.N. Zemel, J. Luminescence, 7, 524 (1973).
 [4] Poverhnostnye svojstva tverdyh tel. Pod. red. M. Grina. Mir, M. 432 s. (1972).
 [5] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan, Phys. Stat. Sol. (a) 87(341), 341 (1985).
 [6] D.M. Freik, I.I. Chav'jak, B.S. Dzundza, O.B. Kostjuk, Fizika i himija tverdogo tila 13(1), 73 (2012).

- [7] C.R. Tellier, A.J. Tossier, C. Boutrit, Thin Solid Films 44, 201 (1977). D.M. Freik, B.S. Dzundza, V.I. Makovyshyn, I.A. Arsenyuk, O.Yu. Kal'ka

Structure and Transport Phenomena in Condensed Structures SnTe:Bi on Sital

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua
Ivan Ogienko Kam'yanets Podolsky National University
61, Ogienko St., Kam'yanets Podolsky, 32300, Ukraine*

The influence of the thickness pure and bismuth doped tin telluride films deposited on sital substrates for their nanostructure and scattering mechanisms of charge carrier are researched. Established that the dominant scattering mechanism is surface scattering and scattering on the intergrain boundaries which determined by the dopant content. Crystal chemistry doping mechanisms which associated with placement of Bi atoms in cationic structures are proposed.

Keywords: Tin telluride, scattering mechanisms, mobility, surface.