

СТРУКТУРА ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ КОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ

Ю. В. Тур¹, І. С. Вірт^{1,2}

¹Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
вул. Стрийська, 3, Дрогобич, 82100, Україна
e-mail: tur2014@meta.ua

²Жешувський університет, вул. С. Піґоня, 1, Жешув, 35310, Польща
(Отримано 12 червня 2019 р.; в остаточному вигляді — 29 липня 2019 р.)

Наведено результати досліджень структурних та термоелектричних властивостей тонких композитних плівок на основі РbТе. Методом імпульсного лазерного осадження $1 \times 10^{(-4)}$ Па отримано плівки різної товщини на підкладках зі скла, Al_2O_3 та кремнію. Визначено параметри кристалічної структури тонких плівок методами X-променевої дифрактометрії. Досліджено температурні залежності електропровідності, коефіцієнта Зеебека та термопотужності тонких композитних плівок на основі РbТе з включеннями.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, тонкі плівки, структура, термоелектричні властивості.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.4702>

PACS number(s): 73.50.Lw, 84.60.Pb

I. ВСТУП

Прогрес сучасної науки і техніки нерозривно пов'язаний з успіхами як у розвитку і вдосконаленні технології отримання традиційних напівпровідникових матеріалів, так і в розробці та дослідженні нових напівпровідникових структур [1]

Ефективність використання термоелектричного напівпровідникового матеріалу насамперед визначається його можливістю досягнення високих значень термоелектричної добротності [2]

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k}, \quad (1)$$

де S — коефіцієнт Зеебека, σ — питома електропровідність, k — коефіцієнт теплопровідності.

Оцінку ефективності матеріалу за різних температур T проводять за допомогою параметра ZT (коефіцієнт термоелектричної ефективності або коефіцієнт термоелектричного перетворення), що запропонував вчений А. Ф. Йоффе, і знаходять за формулою [3].

Збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності завжди трактуємо як оптимізацію всього набору параметрів, його не можна досягнути за рахунок підвищення або зведення до мінімуму одного із включених змінних. Високоефективний термоелектричний матеріал повинен мати високий коефіцієнт Зеебека, а також високу електричну провідність і теплову провідність. Щоб отримати матеріал з максимальною ефективною електричною й тепловою провідністю, необхідно оптимізувати ці параметри незалежно один від одного.

Визначення коефіцієнта термо-ЕРС і електропровідності можна лише за допомогою електронної підсистеми ($P = S_2 \sigma$ — коефіцієнт потужності). Теплопровідність визначається електронною і фононою підсистемами $k = k_1 + k_{ph}$ — загальний коефіцієнт теплопровідності, де k_1 і k_{ph} — електронний та фононий

складники теплопровідності. Сучасні традиційні термоелектричні матеріали (Bi_2Te_3 , РbТе) мають відносно низький коефіцієнт термоелектричної ефективності $ZT \sim 0.6$ [3, 4].

Серед термоелектричних матеріалів, що вже використовуються для виготовлення генераторів електричної потужності, відзначимо плюмбум телурид. РbТе — ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної ділянки (500–750) К. Плюмбум телурид є базовим матеріалом для створення термоелектронних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього й далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектра. Телурид свинцю вирізняється своїми властивостями: багатодолінний характер енергетичного спектру ($N = 4$); низькі значення ґраткової теплопровідності ($k_r = 2.09 \cdot 10^{-2}$ Вт · К⁻¹ · см⁻¹); порівняно високі рухливості носіїв ($\mu \approx 10^3$ см² · В⁻¹ · с⁻¹) [5].

Структурування класичних напівпровідників, і матеріалу РbТе зокрема, важливе для поліпшення характеристик термоелектричних пристроїв. Термоелектрична технологія, що широко застосовується в мікроелектроніці, перетворює теплову енергію в електричну за допомогою термоелектричних матеріалів. Останніми роками, коли вимальовується проблема енергії та навколишнього середовища, термоелектрична технологія набуває все більшої ваги. У роботі [6] наведені основні принципи термоелектричної технології та узагальнено методи підвищення ефективності термоелектричної генерації енергії. У праці [7] показано зміну термоелектричних властивостей полікристалічних сплавів (РbТе)–(Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3). Автори встановили, що теплопровідність зразків РbТе з умістом Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 легувальних домішок набагато менша, ніж за легування іншими домішками, при цьому величина добротності Z , яка обчислена



з виміряних величин, показує максимальне значення $8.97 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ця величина в кілька разів перевищує аналогічну величину для PbTe, легovanого іншими домішками. У статті [8] подано результати досліджень структурних характеристик та електрофізичних властивостей тонких плівок розчинів PbTe, термічно осаджених на ситалових підкладках. Визначено ефективну довжину вільного пробігу носіїв заряду й встановлено домінантний механізм їх розсіювання. Оцінено величини термоелектричних параметрів з урахуванням розмірних ефектів у процесах транспорту носіїв заряду та вказано на зростання коефіцієнта Зеебека за вмісту Bi_2Te_3 . Автори [9] досліджували полікристалічні наноструктуровані зразки твердих розчинів PbNaTeSe . Вимірюванням коефіцієнта Зеебека сканування по поверхні зразків оцінено параметр $ZT = 1.8$ (за 800 K). Дослідження термоелектричних властивостей телуриду свинцю (PbTe), легovanого телуридом вісмуту (Bi_2Te_3), телуридом сурми (Sb_2Te_3) залежно від складу, демонструють значне зниження теплопровідності [10]. Отримана величина Z в PbTe з цими складниками становила $9 \cdot 10^{-4}$. Високі термоелектричні показники пояснюють електронними топологічними переходами, індукованими легуванням. Результати нашої роботи вказують на те, що добавки Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 ефективні для підвищення термоелектричних характеристик PbTe.

II. ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У цій праці досліджено структуру, морфологію поверхні та термоелектричні властивості тонких плівок на основі PbTe з включеннями ($\text{PbTe}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$, $\text{PbTe}(\text{CdTe})$ та $\text{PbTe}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$). Щоб отримати тонкі плівки та структури на їхній основі, використовували метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Для приготування мішеней PbTe використовували елементи Pb, Te, Bi, Cd, Sb напівпровідникової чистоти 5N (99.999), які в стехіометричному співвідношенні були поміщені у вакуумовані кварцові контейнери.

Тонкі плівки одержали за допомогою методу ІЛО. Матеріал мішеней осаджений на скляні, кремнієві, Al_2O_3 підкладки, температура яких становила 300–500 K. Таким чином, синтезовані тонкі плівки PbTe з включеннями використано як мішені для їх осадження імпульсним лазером $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$ ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, тривалість імпульсу $\Delta t = 10 \text{ ns}$, частота повторення імпульсів $f = 0.5 \text{ s}^{-1}$, $E_{\text{max}} \approx 0.4 \text{ Дж}$, питома густина енергії $q = 4.108 \text{ Вт/см}^2$). Швидкість осадження та товщину плівок контролювали кількістю імпульсів лазера та визначали за допомогою індикатора товщини, встановленого в робочій камері.

Структурну досконалість плівок досліджували методом дифракції електронів високих енергій на провіт (ДЕВЕ) та дифракції електронів високих енергій на відбиття (ДЕВЕВ), а також X-променевої дифрактометрії. Морфологію поверхні композитних плівок PbTe з включеннями проводили за допомогою SEM-мікроскопа, який дозволяє досліджувати не тільки

властивості поверхні зразка, але також візуалізувати і отримувати інформацію про властивості підповерхневих структур, що розташовані на глибині декількох мікрон від сканованої поверхні та AFM — атомно-силового мікроскопа.

Температурні залежності електропровідності, коефіцієнта Зеебека та термopotужності одержували на композитних плівках, осаджених на підкладках Al_2O_3 (з попередньо нанесеними Au-контактами) в інтервалі температур 300–500 K. Величину електропровідності σ та коефіцієнт Зеебека S визначали за стандартною методикою на установці, схема якої наведена на рис. 1.

Зразок затискається двома електродами, поміщеними в піч U_1 , яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. На один з електродів намотано піч U_2 для створення градієнта температури ($\approx 10 \text{ K}$) на зразку. Вимірювали температуру двома X-A-термопарами, поміщеними на зразку. Електропровідність визначали вимірюванням спаду напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому одну з гілок кожної термопари використовували як струмовід.

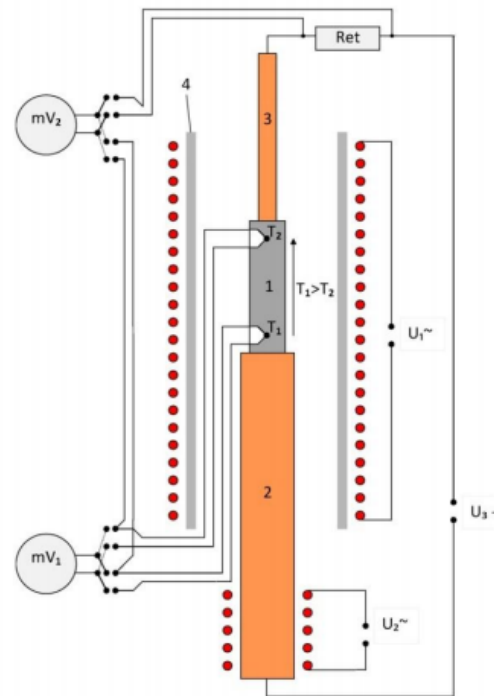


Рис. 1. Схема установки для вимірювання коефіцієнта Зеебека та електропровідності 1 — зразок; 2, 3 — мідні стержні; 4 — кварцова трубка.

III. СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ

Інтенсивність рефлексів залежить від режиму роботи X-дифракційного спектрометра: струму та напруги на трубці; розміру щілин, режиму роботи лічильника квантів рентгенівського випромінювання та ін. Якщо плівка містить кілька фаз, то кожній фазі відповідатиме своя власна дифракційна картина.

Тоді вислідна дифрактограма є накладенням дифрактограм усіх фаз, які існують у зразку. Інтенсивність дифракційних піків кожної фази залежатиме від їхнього кількісного співвідношення в досліджуваних плівках [11,12].

Властивості тонких композитних плівок залежать від розміру кристалітів. Якщо розмір кристалітів від (10–150) нм, то застосовується метод його оцінки за розширенням дифракційних ліній. Оскільки Х-дифракційний метод заснований на дифракції рентгенівських променів, то правильніше говорити про розміри ділянок когерентного розсіяння (ОКР). Розміри ділянок когерентного розсіяння D визначаються за формулою Дебая–Шеррера :

$$D = \frac{K_{hkl}\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (2)$$

де K_{hkl} — безрозмірний коефіцієнт (стала Шеррера),

який визначається зовнішньою формою частинок та індексами (hkl) дифракційного відбивання, λ — довжина хвилі в Å, θ — кут дифракції, β — інтегральна ширина, виражена в радіанах — це повна ширина піка на половині його висоти.

$$\beta = \frac{I_{\text{int}}}{I_{\text{max}}}, \quad (3)$$

де I_{int} — загальна площа піка; I_{max} — його максимальна висота [12].

Експериментальні значення міжплощинних віддалей d_{hkl} для тонких композитних плівок PbTe з включеннями (PbTe(Bi₂Te₃), PbTe(CdTe) та PbTe(Sb₂Te₃), розрахованих за результатами вимірювань, подано в Таблиці, і для порівняння наведено також стандартні (табличні ASTM) значення даних.

Експериментальні значення d_{hkl} тонких плівок (методом XRD)				Табличні величини d_{hkl} тонких плівок (ASTM)			
PbTe (CdTe)	hkl	PbTe(Bi ₂ Te ₃) PbTe(Sb ₂ Te ₃)	hkl	PbTe	(Bi ₂ Te ₃)	(CdTe)	(Sb ₂ Te ₃)
1.471	210	1.271	2110	1.495	1.296	1.468	1.265
1.136	300	1.511	0210	1.127	1.578	1.153	1.613
1.368	125	1.188	0220	1.323	1.174	1.348	1.148
3.212	200	2.692	1010	3.261	2.681	3.316	2.591
5.076	006	1.127	0126	5.091	1.151	5.156	1.197

Таблиця. Експериментальні та табличні значення.

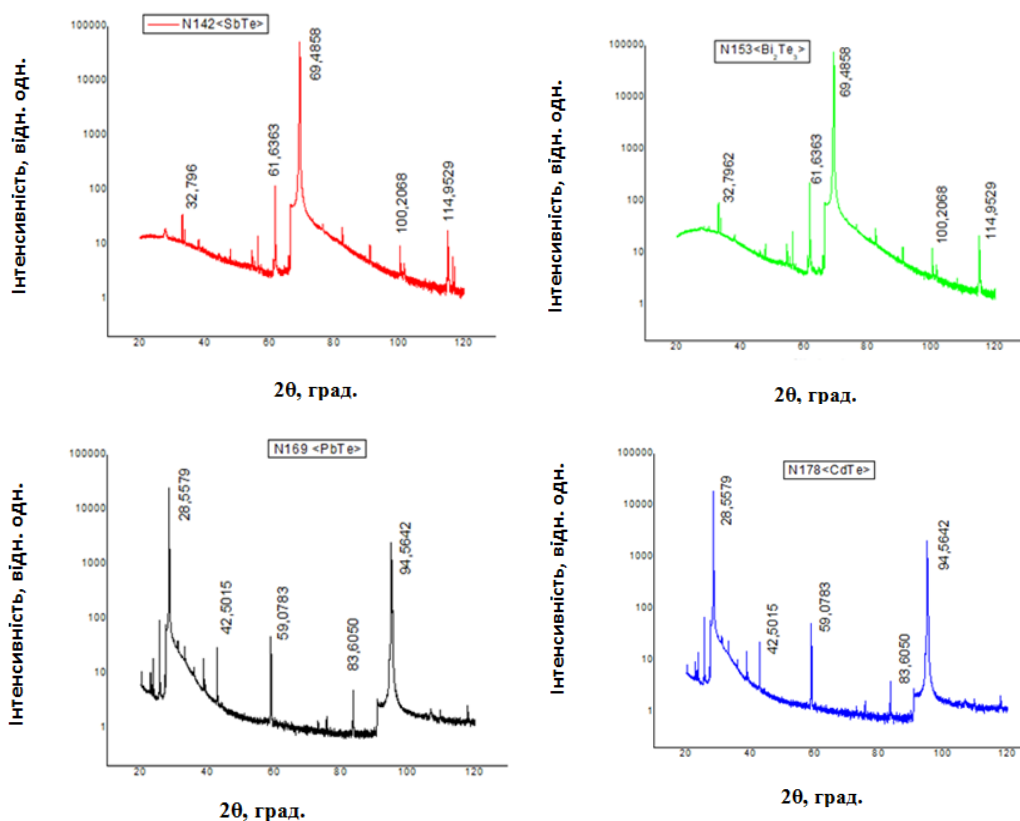


Рис. 2. Рентгенодифрактограма плівки PbTe з включеннями (а) і форма піків XRD для визначення розмірів кристалітів (б).

На рис. 2, зображено рентгенівські дифрактограми осаджених тонких плівок PbTe з включеннями (PbTe⟨Bi₂Te₃⟩, PbTe⟨CdTe⟩ та PbTe⟨Sb₂Te₃⟩).

Дифрактограми тонких плівок PbTe вказують на переважну орієнтацію площин (200), (220) і (400). Наявність у тонких плівках фаз ⟨Bi₂Te₃⟩ і ⟨Sb₂Te₃⟩ вказують на включення цих фаз домінантної орієнтації (2110).

IV. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ

Морфологію поверхні тонких композитних плівок PbTe (початкові стадії росту) проводили за допомогою сканувального мікроскопа-мікроаналізатора SEM. На поверхні плівки (рис. 3) чітко видно утворення, які відрізняються контрастом від основної поверхні (матриці) плівки. Це свідчить про доволі істотні відхилення від стехіометрії в процесі осадження плівок за допомогою методу ІЛО. Методу ІЛО властиві деякі недоліки, одним з яких є утворення крапель та кластерів під час абляції (випаровуванні без утворення рідинної фази) мішені, які, природно, потрапляють на поверхню плівки. Як показали наші дослідження, позбутися крапель та кластерів можна, змінюючи густину потужності лазерного випромінювання на мішені та застосовуючи післяростовий короткотривалий відпал плівок в атмосфері аргону за температур 200–350° С.

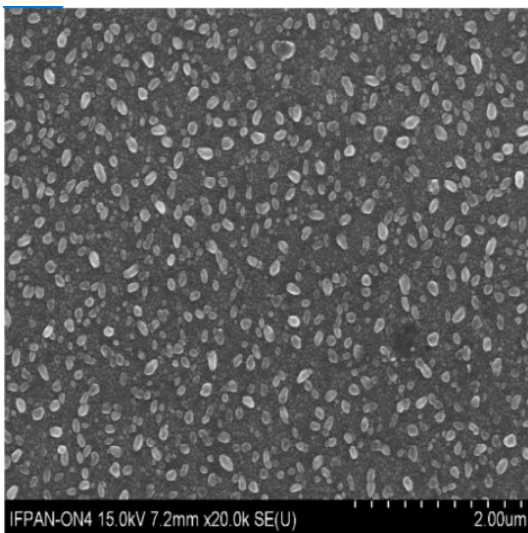


Рис. 3. Поверхня плівки PbTe, отримана за допомогою мікроскопа SEM за збільшень ×200.

Також морфологію поверхонь тонких композитних плівок PbTe з включеннями досліджували на атомно-силовому мікроскопі (АСМ), робота якого ґрунтується на вимірюванні сил взаємодії між вістрям зонду та атомами поверхні. Величина міжатомних сил, які виникають між вістрям зонду й атомами певної ділянки “шорсткої” поверхні, відповідає величині вигину платформи кронштейна, яку можна визначити з високою точністю, реєструючи відбитий лазерний промінь за допомогою оптичного детектора (фотодіода).

На рис. 4 наведені АСМ-зображення поверхні досліджуваних тонких плівок на основі PbTe. Видно, що поверхня плівок складається з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Установлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються, відповідно збільшується і шорсткість поверхні (рис. 4). Підкладка плівок незначно впливає на форму нанокристалітів. Судячи з морфології поверхні, розміри сформованих зерен полікристалітів як матриці, так і інших фаз, становлять приблизно 50–100 нм.

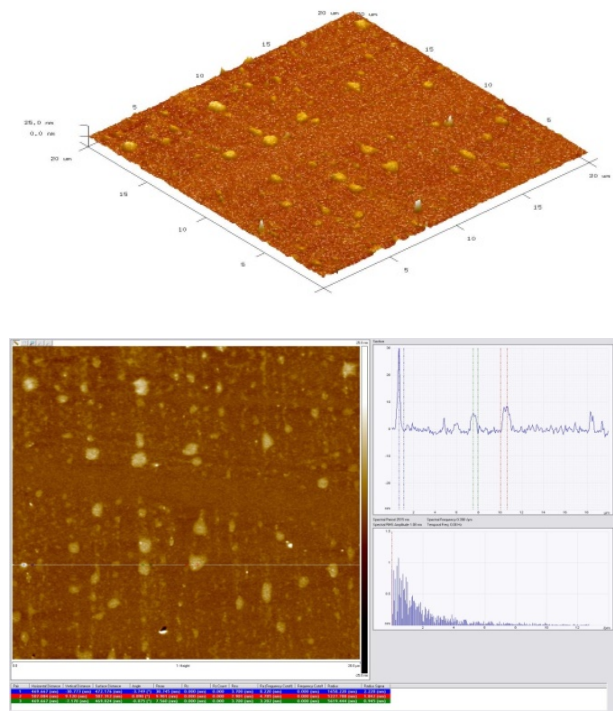


Рис. 4. АСМ-зображення поверхні досліджуваних тонких плівок на основі PbTe.

V. ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Коефіцієнт термо-ЕРС S та питому електропровідність σ визначались згідно з формулами

$$S = \frac{U_s}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{A}{l \cdot R_t} = \frac{A \cdot U_{et}}{(U_{DC} - U_{et}) \cdot I \cdot R_{et}}, \quad (5)$$

де U_{et} — спад напруги на еталонному опорі, R_{et} — опір еталонного резистора, A — площа поперечного перерізу зразка, l — відстань між термопарами, U_s — термо-ЕРС, T_1 , T_2 — температури кінців зразка. Залежність параметрів від температури (T) визначали як [14, 15]:

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (6)$$

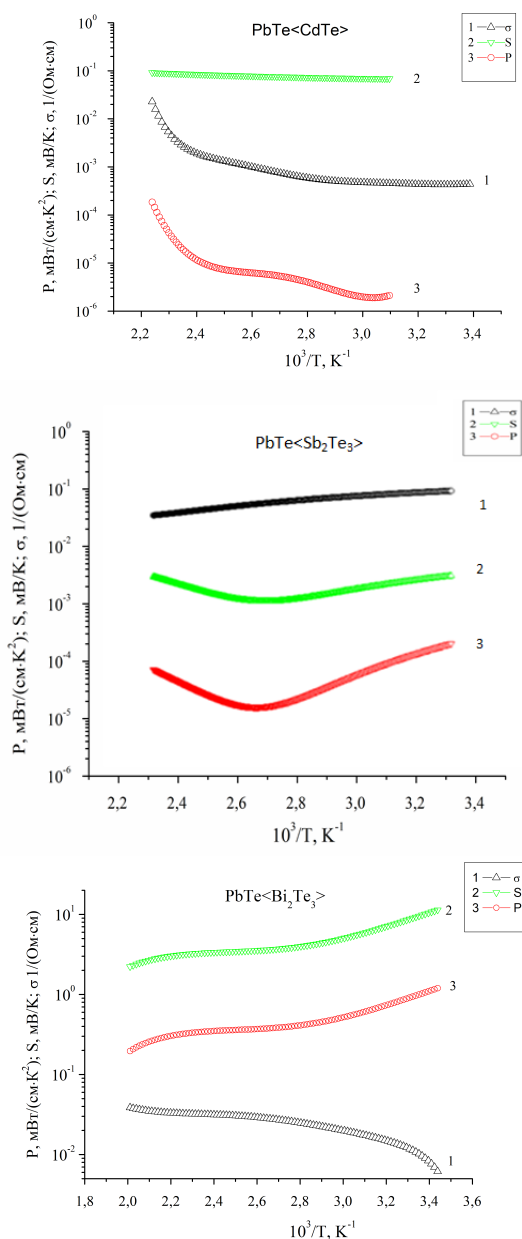


Рис. 5. Температурні залежності термоелектричних параметрів електричної провідності, коефіцієнта Зеебека та термоелектричної потужності тонких плівок, вгорі — PbTe(CdTe), посередині — PbTe(Sb₂Te₃), внизу — PbTe(Bi₂Te₃).

Тонкі композитні плівки PbTe з включеннями (PbTe(CdTe), PbTe(Sb₂Te₃) та PbTe(Bi₂Te₃)) володі-

ють електронною провідністю в діапазоні (300–500) К. Коефіцієнт термо-ЕРС для плівки PbTe(Sb₂Te₃) за абсолютним значенням з підвищенням температури зростає від ≈ 1 мВ/К до значень ≈ 11 мВ/К, а питома електропровідність зменшується від $\sigma \approx 0.5$ (Ом·см⁻¹) до $\sigma \approx 0.08$ (Ом·см⁻¹). Для інших плівок температурні характеристики аналогічних параметрів мають протилежний характер. Для встановлення цих залежностей виміряно величини термоелектрорушійної сили $U = f(\Delta T)$ за стандартною методикою на установці, схема якої наведена на рис. 1. За допомогою нагрівників на верхній і нижній гранях зразка створювали температури відповідно T_1 і T_2 , причому $T_1 > T_2$. Це зроблено для того, щоб зміна температури зразка була зумовлена лише його теплопровідністю. Температуру граней вимірювали термопарами “мідь–константан”. На гранях зразка сформовані притисні контакти, різницю потенціалів яких вимірювали за допомогою цифрового мілівольтметра. Під час дослідження температура T_2 підтримувалась сталою, а температура T_1 змінювалась (підвищувалась).

Судячи з параметра густини потужності (рис. 5), оптимальний композит на основі телуриду свинцю має вигляд PbTe(Sb₂Te₃).

На рисунку 5 зображено температурні залежності термоелектричних параметрів електричної провідності, коефіцієнта Зеебека та термоелектричної потужності тонких композитних плівок з включеннями (PbTe(CdTe)), (PbTe(Sb₂Te₃)), (PbTe(Bi₂Te₃)).

VI. ВИСНОВКИ

1. Методом імпульсного лазерного осадження отримано тонкі плівки (товщинами ~ 1 мкм) PbTe легованих (Bi₂Te₃), (Sb₂Te₃) та (CdTe). Установлено наявність включень (ділянок іншої фази) залежно від типу легування.

2. Досліджено термоелектричні властивості отриманих плівок, зокрема залежності електропровідності, коефіцієнта Зеебека, термоелектричної потужності від температури, та показано вплив на їхні величини хімічного складу композита. Максимальна величина термоелектричної потужності за температури 200° С досягається у плівках PbTe, легованих (Bi₂Te₃).

3. Результати досліджень підтверджують правильність вибору методу імпульсного лазерного осадження для отримання якісних тонких PbTe з включеннями.

[1] G. Zhang, K. Jiao, Z. Niu, H. Diao, Int. J. Heat Mass Trans. **93**, 1034 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.10.051>.
 [2] Z. Chen *et al.*, Physica B: Cond. Matt. **538**, 154 (2018).
 [3] C. Hadjistassou, E. Kyriakides, J. Georgiou, Energy Convers. Manag. **66**, 165 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.07.030>.

[4] E. Cappell *et al.*, Appl. Surf. Sci. **336**, 283 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.031>.
 [5] S. Krishna, A. Sharma, N. Aggarwal, S. Husale, G. Gupta, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **172**, 376 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.08.017>.
 [6] D. Zhou, S. Chu-ping, J. Chem. Pharmaceut. Res. **7**, 395 (2015).

- [7] P. Zhu *et al.*, Mater. Transact. **46**, 761 (2005).
 [8] D. M. Freik, B. S. Dzundza, J. Nano- Electron. Phys. **5**, 54 (2013).
 [9] Y. Pei, X. Shi, A. Lalonde, H. Wang, L. Chen, Nature **473**, 66 (2011); <https://doi.org/10.1038/nature09996>.
 [10] Z. Pin-Wen *et al.*, Chinese Phys. Lett. **22**, 2103 (2005).
 [11] M. Vishnu Chittan, C. Mani Kumar, D. Sailaja, B. Rajesh Kumar, Mater. Today: Proc. **5**, 21098 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.505>.
 [12] S. Kumar, M. A. Majeed Khan, M. Husain, Curr. Appl. Phys. **5**, 561 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2004.07.001>.
 [13] R. Sathyamoorthy, J. Dheepa, J. Phys. Chem. Solids **68**, 111 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.09.014>.
 [14] R. Sathyamoorthy, Sa. K. Narayandass, D. Mangalaraj, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **76**, 339 (2003); 10.1016/S09270248(02)00286-6.
 [15] V. Damodara Das, P. Gopal Ganesan, Solid State Commun. **106**, 315 (1998).

STRUCTURE AND THERMOELECTRIC CHARACTERISTICS OF THIN COMPOSITE FILMS BASED ON LEAD TELLURIDE

Yu. V. Tur¹, I. S. Virt^{1,2}

¹*Drohobych State Pedagogical University, 3, Stryiska St., UA-82100, Drohobych, Ukraine*
e-mail: tur2014@meta.ua

²*University of Rzeszów, 1, S. Pigoń St., 35310 Rzeszów, Poland*

The results of the investigations of structural and thermoelectric properties of thin composite films based on PbTe are given. The films of different thicknesses (10–150 nm) on glass, Al₂O₃ and silicon substrates were obtained by pulsed laser deposition of 1×10^{-4} Pa, and at different substrate temperatures (30° C, 200° C). The growth conditions leading to the films having different properties that could be controlled in a possibly wide range were identified. The parameters of the crystalline structure of thin films have been determined by X-ray diffractometry methods and high-energy electron diffraction methods. The surface morphology of thin PbTe composite films (initial growth stages) was investigated using a SEM scanning microscope. During the study of the morphology of the film surface, it was clearly visible that the contrasts with the main surface (matrix) of the film differ. This indicates a rather significant deviation from the stoichiometry in the process of the deposition of the films by the method of pulsed laser deposition. The temperature dependences of electrical conductivity, the Seebeck coefficient and the thermal power of thin composite films based on PbTe with inclusions have been investigated. With increasing temperature, Zeebek coefficient for the PbTe film (Sb₂Te₃) increases in absolute value from ≈ 1 mV/K to values ≈ 11 mV/K, and the electrical conductivity decreases from $\sigma \approx 0.5$ (Ohm·cm⁻¹) to $\sigma \approx 0.08$ (Ohm·cm⁻¹). For other films, the temperature characteristics of the similar parameters have the opposite character. The estimation of the value of thermoelectric parameters is made taking into account the dimensional effects in the processes of charge carrier transport, and the phenomenon of increase of the Seebeck coefficient at the content of Bi₂Te₃ is indicated.