

УДК 539.2:621.315.548.
PACS NUMBER (s): 61.50.AH, 64.70.FM.

ISSN 1729-4428

М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Б.С. Дзундза, В.І. Маковишин, А.В. Лисак

Вплив поверхні на розсіювання носіїв струму і кінетичні ефекти в плівках n-PbTe

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

На основі моделей Фукса-Зондгеймера та Майєра розглянуто вплив механізмів поверхневого відбивання електронів на експериментальні транспортні і термоелектричні властивості плівок n-PbTe на різних підкладках. Досліджено товщинні залежності коефіцієнта Зеєбека плівок на основі PbTe.

Показано, що для плівок на ситалових підкладках реалізується повністю дифузний механізм розсіювання носіїв струму ($r \approx 0$), а для плівок отриманих на свіжих сколах слюди – змішаний дзеркально-дифузний механізм розсіювання носіїв струму (коефіцієнт дзеркальності $r \approx 0,4$).

Ключові слова: розмірні ефекти, тонкі плівки, плюмбум телурид, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 15.10.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Плюмбум телурид добре відомий для напівпровідникової техніки. Інтерес до його дослідження не зменшується впродовж багатьох років завдяки унікальності фізико-хімічних властивостей. Він підходить для застосування для інфрачервоних лазерів, оптичних детекторів, а також як термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500 - 750) [1, 2]. У тонких плівках, завдяки переходу від 3D до 2D матеріалу, виникають нові розмірні ефекти, які виявляються також у профілях термоелектричних параметрів [3].

Сьогодні задачі з обчислення провідності тонких плівок є особливо актуальними в зв'язку з бурхливим розвитком мікро- і наноелектроніки. Також потреби сучасного суспільства у нових джерелах енергії супроводжують бурхливий розвиток термоелектричного матеріалознавства.

У деяких роботах коефіцієнт дзеркального відбивання r для напівпровідникових плівок вважають рівним нулю [3, 4]. Проте це не завжди відповідає дійсності. У даній роботі розглянуто вплив механізму поверхневого відбивання електронів на термоелектричні властивості плівок n-PbTe на різних підкладках. А також досліджено товщинні залежності коефіцієнта Зеєбека плівок на основі PbTe.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу n-PbTe у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала $T_v = 870$ К, а температура підкладок $T_p = 470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (0,5 - 13) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІИ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. 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 1,2 Тл.

Для вимірювання коефіцієнта Зеєбека S використовувався інтегральний метод, а саме, один кінець плівки мав постійну температуру, а температуру іншого кінця змінювали. Кінці плівки приєднані до масивних мідних пластин, щоб забезпечити постійну температуру. Вимірювання температури проводили за допомогою платинових

терморезисторів. Тип носіїв заряду визначено по знаку R_H і S .

Залежності величин електропровідності σ , коефіцієнта Холла R_H , рухливості μ і коефіцієнта Зеебека S_x від товщини для плівок n-PbTe представлені на рис. 1-8.

Теоретичний розрахунок для опису характеру залежності $\sigma(d)$, $R_H(d)$, $\mu(d)$ і $S(d)$ проводився з використанням засобів математичного пакета Maple 18.

II. Елементи теорії

Тонка плівка, на відміну від масивних кристалів, має більшу кількість джерел розсіювання електронів (поверхня, межі зерен, дислокації невідповідності). У нашій роботі розглянуто розмірні ефекти, пов'язані саме з розсіюванням на зовнішніх поверхнях плівки. Залежність густини струму $J(z)$ від товщини плівки d була детально розглянута Фуксом та Зондгеймером в працях [4,5]. Електропровідність плівки σ , визначена з кінетичного рівняння Больцмана та з врахуванням граничних умов згідно з [4]:

$$\frac{s}{s_b} = 1 - \frac{3}{8k} + \frac{3}{2k} \int_0^1 \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \exp(-kt) dt, \quad (1)$$

де s_b – електропровідність масивного зразка, безрозмірна товщина, що дорівнює відношенню товщини плівки до довжини середнього пробігу електронів l :

$$k = d/l. \quad (2)$$

Для граничного випадку $k \gg 1$ (товсті плівки) маємо [5]:

$$s = s_b \left(1 + \frac{3}{8k} (1-p) \right)^{-1}, \quad k \gg 1. \quad (3)$$

Для досить тонких плівок ($k \ll 1$)

$$s = s_b \frac{3(1+p)}{4(1-p)} k \ln \frac{1}{k}, \quad k \ll 1. \quad (4)$$

де p – коефіцієнт дзеркальності (імовірність дзеркального відбивання), $0 \leq p \leq 1$. При $p=0$ маємо дифузне відбивання, а при $p=1$ – чисто дзеркальне відбивання, $0 < p < 1$ – змішане дзеркально-дифузне відбивання. Випадок масивної плівки реалізується при $d \rightarrow \infty$.

Модель Фукса-Зондгеймера базується на припущенні того, що статистичні властивості верхньої та нижньої поверхонь плівки можуть бути описані одним і тим самим параметром p . Однак, Лукас [6] на прикладі плівок золота експериментально показав, що процеси розсіювання на поверхнях змінюються незалежно. У роботі [7] висловлено припущення, що провідність плівки характеризується двома параметрами розсіювання на межі розділу плівка-вільна поверхня p і q на межі плівка-підкладка. Для товстих плівок співвідношення для σ має вигляд

$$s \approx \frac{s_b}{1 + \frac{3}{8k} \left[1 - \frac{p+q}{2} \right]}, \quad k \gg 1. \quad (5)$$

Розглянемо прояв розмірного ефекту в залежностях коефіцієнта Холла R_H від товщини для випадку магнітного поля напрямленого перпендикулярно до поверхні плівки та напрямку струму. У рамках моделі Зондгеймера коефіцієнт Холла може бути визначений з співвідношення [5]:

$$R_H = R_{Hb} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{1-p}{1+p} \cdot \frac{1}{k \cdot (\ln k^{-1})^2}, \quad k \ll 1. \quad (6)$$

Слід вказати, що Зондгеймер розглянув лише область малих k , оскільки на коефіцієнт Холла переважно впливають зовнішні поверхні розсіювання при малих товщах.

В роботі [8] приведено аналітичний вираз для коефіцієнта Холла, що дозволяє зробити відносно легку числову оцінку R_H .

$$R_H = R_{Hb} \cdot \frac{B}{A^2 + \xi^2 \cdot B^2}, \quad (7)$$

де $\xi = l/D$ – зведена середня довжина вільного пробігу (D – радіус ларморової орбіти),

$$A = \frac{3}{2} \left\{ -\frac{1}{2} \cdot \mu + \mu^2 + \frac{\mu}{2} \cdot (1 - \mu^2 + \xi^2 \cdot \mu^2) \cdot \ln \left[\frac{(1 + \mu^{-1})^2 + \xi^2}{1 + \xi^2} \right] - 2 \cdot \xi \cdot \mu^3 \cdot \tan^{-1} \left\{ \frac{\xi}{\mu} \cdot \frac{1}{\xi^2 + 1 + \mu^{-1}} \right\} \right\},$$

$$B = \frac{3}{2} \left\{ -\mu^2 + \mu^3 \cdot \ln \left[\frac{(1 + \mu^{-1})^2 + \xi^2}{1 + \xi^2} \right] + \frac{\mu}{\xi} \cdot (1 - \mu^2 + \xi^2 \cdot \mu^2) \cdot \tan^{-1} \left\{ \frac{\xi}{\mu} \cdot \frac{1}{\xi^2 + 1 + \mu^{-1}} \right\} \right\}.$$

Експериментально отримані товщинні d -залежності рухливості (μ) можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на поверхні конденсатів. Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [8]:

$$\mu = \mu_b (1+k)^{-1}. \quad (8)$$

Тут μ_b – рухливість носіїв струму в об'ємному матеріалі.

Згідно робіт Джасті і ін. [9] і Майера [10] термоерс S плівок з товщиною $d \gg l$ задається

$$S = S_b \left[1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{U}{1+U} \cdot (1-p) \right], \quad (9)$$

А для тонких плівок з товщиною $d \ll l$

$$S = S_b \left[1 + \frac{U}{1+U} \cdot \frac{\ln \left(\frac{l}{d} \right) - 1.42}{\ln \left(\frac{l}{d} \right) - 0.42} \right], \quad p \sim 0. \quad (10)$$

де S_b – коефіцієнт Зеебека для масивного зразка, а

параметр $U = (\partial \ln l(E) / \partial \ln E)_{E=\xi}$ характеризує енергетичну залежність l , E – енергія електрона, ξ – енергія Фермі. При квадратичному законі дисперсії $U = 2$ передбачається гіпотезою вільних електронів Блоха.

III. Розрахунок транспортних коефіцієнтів

Теоретичні залежності та експериментальні дані для електропровідності σ , коефіцієнта Холла R_{Hb} , рухливості μ і коефіцієнта Зеебека S_x від товщини для плівок n-PbTe представлені на рис. 1-8. В якості параметрів масивного зразка використані експериментальні дані для достатньо товстих плівок, які добре співпадають з даними для масивних зразків [11]:

для слюди: $\sigma_b = 150 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $R_{Hb} = -0,75 \text{ см}^3/\text{Кл}$, $\mu_b = 158 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $S_b = -120 \text{ мкВ/К}$;

для ситалу: $\sigma_b = 9 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $R_{Hb} = -3,5 \text{ см}^3/\text{Кл}$, $\mu_b = 27 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $S_b = -93 \text{ мкВ/К}$.

Table 1

The calculated values of parameter for the specular scattering of carriers

Type of substrate	l , nm	p	q	U
mica	265	0,4	0,37	-0,60
sital	548	0,08	0,03	-0,62

На рисунку 1 та 2 зображено залежність питомої провідності σ від товщини плівок n-PbTe на слюді та експериментальні дані. Видно, що зі збільшенням товщини плівок D провідність суттєво зростає з виходом на насичення при $d \approx 300\text{нм}$ для зразків на слюді та $d \approx 600 \text{ нм}$ для зразків на ситалі. У даному випадку суттєвий вплив мають розмірні ефекти, які зі зростанням товщини стають незначними. Теоретична крива була розрахована за формулою (3) і визначені величини параметрів p і l . Найкраще співпадіння теоретичної кривої та експериментальних даних було отримане методом найменших квадратів за допомогою спеціальних функцій в середовищі Maple 18. Розраховане значення для коефіцієнта дзеркальності p становило для плівок на слюді $p=0,4$; $q=0,37$, а для плівок на ситалі $p=0,08$; $q=0,03$. Слід зазначити, що отримані значення коефіцієнтів дзеркального розсіювання є співмірними для обох поверхонь плівки (табл. 1).

Щодо впливу типу підкладки, то у плівках, отриманих на свіжих сколах слюди, реалізується дифузно-дзеркальний механізм розсіювання носіїв струму, а у плівках на ситалі механізм розсіювання носіїв струму наближається до повністю дифузного ($p \sim 0$). Це пов'язано з вищою структурною досконалістю плівок на слюді в порівнянні з плівками на ситалі.

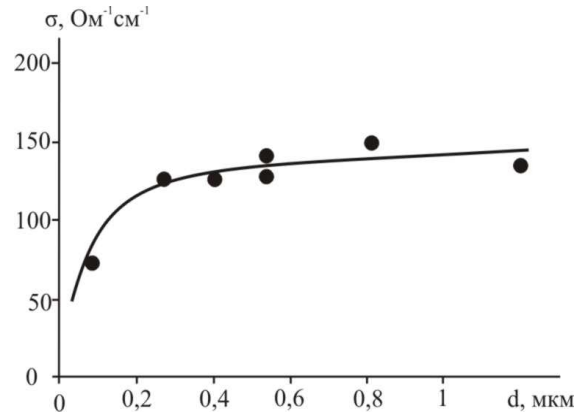


Fig. 1. The dependence of conductivity σ from the thickness of the n-PbTe films on fresh chips of (1000) mica-muscovite. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Fuchs-Sondheimer theory.

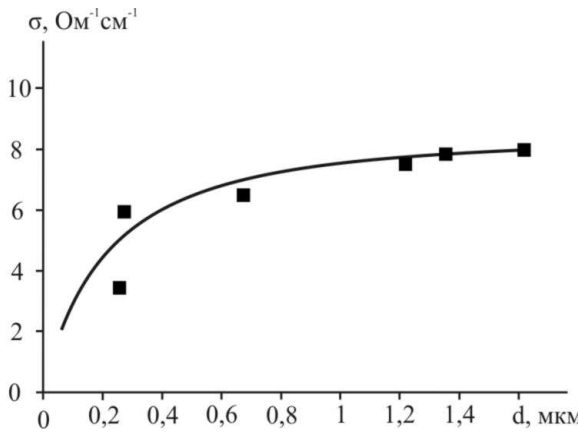


Fig. 2. The dependence of conductivity σ from the thickness of the n-PbTe films on sital. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Fuchs-Sondheimer theory.

Залежності від товщини для коефіцієнта Холла були розраховані згідно формул (6) (рис. 3), (рис. 4, крива 1). Для плівок на слюді (рис.3) розрахунок за формулою (6) задовільно описує експериментальні дані. А для плівок на ситалі формула (6) описує тільки діапазон тонких плівок, як і зазначив Зондгеймер в роботі [5]. Тому для опису залежності коефіцієнта Холла від товщини використано числову оцінку (7), запропоновану Тельє та ін. [8] (рис.4, крива 2). Видно, що теоретична крива добре описує експеримент.

Методом найменших квадратів було розраховано радіус ларморової орбіти $D = 4,25 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Цей результат добре співпадає з розрахунком в першому наближенні за формулою $D = mv/eB$, де m – маса носія, e – модуль заряду, B – індукція магнітного поля, v – швидкість носія. Для даних плівок за цією формулою $D = 4,59 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

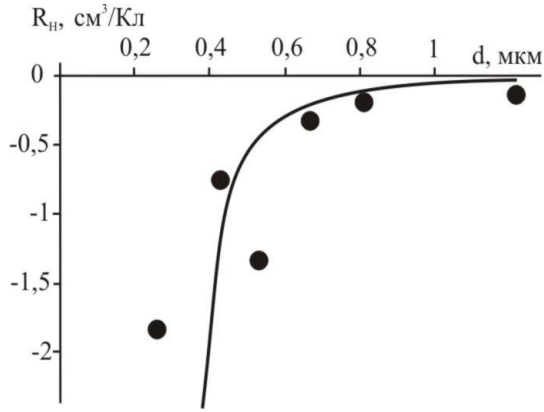


Fig. 3. The dependence of Hall coefficient R_H from the thickness of the n-PbTe films on fresh chips of (1000) mica. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Fuchs-Sondheimer theory.

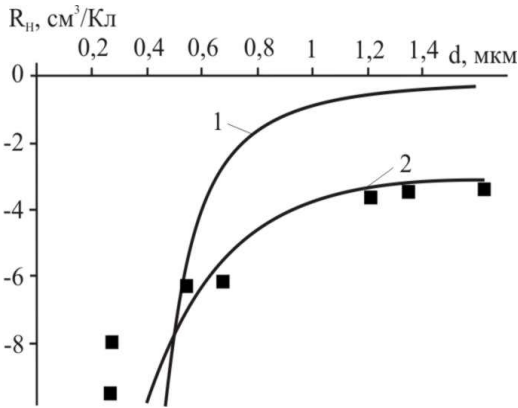


Fig. 4. The dependence of Hall coefficient R_H from the thickness of the n-PbTe films on sial. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Fuchs-Sondheimer theory.

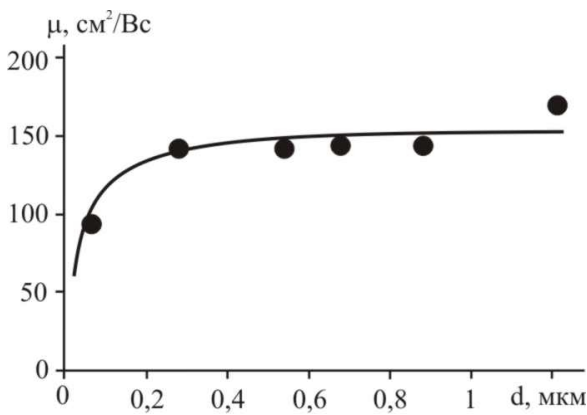


Fig. 5. The dependence of Hall mobility μ from the thickness of the n-PbTe films on fresh chips of (1000) mica. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Fuchs-Sondheimer theory.

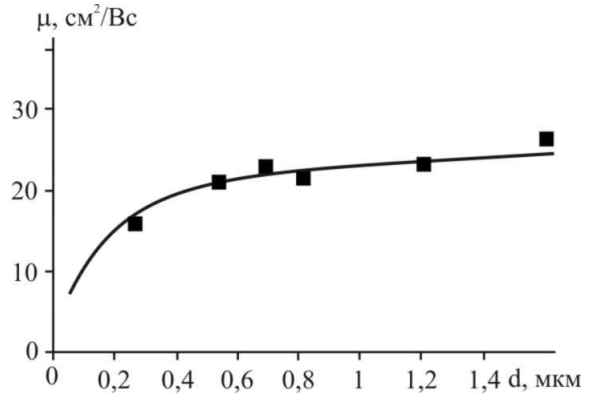


Fig. 6. The dependence of Hall mobility μ from the thickness of the n-PbTe films on sial. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Fuchs-Sondheimer theory.

На рис. 6 і 7 приведені товщинні залежності коефіцієнта Зеебека S від товщини плівок n-PbTe згідно запропонованої моделі для підкладок зі слюди-мусковіт та ситалу. Для плівок на слюді (рис.7) суцільна крива розрахована згідно формули (9). Для даних зразків плівок експеримент добре описує теорія для товстих плівок. При розрахунку методом найменших квадратів було отримано значення для $U = -0,6$, що свідчить про відхилення від квадратичного закону дисперсії ($U = 2$ для квадратичного закону дисперсії).

Різні дослідження плівок дають різні значення U . Хюбнер [12] отримав $U = -0,53 \pm 0,19$ для тонкої золотої фольги при температурі між 77 і 296 К. Чопра і ін.[13] отримав $U = -18,7$ для мідних тонких плівок при $T = 483$ К. Торнбург і Вайман [14] знайшли $U \approx -2.2$ для Au-Ni тонких плівок.

Для плівок на ситалі спостерігалася аналогічна поведінка. Експериментальні дані описані за допомогою закономірності для товстих плівок. Методом найменших квадратів було отримано значення для $U = -0,62$ як і для слюди.

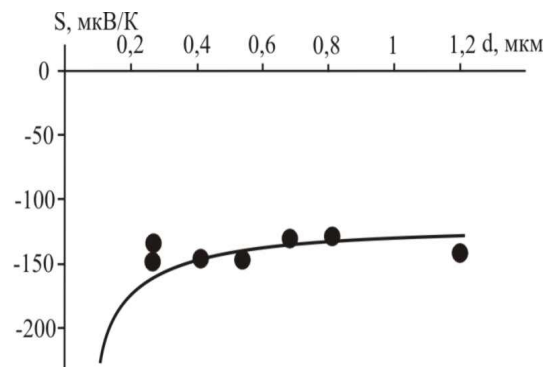


Fig. 7. The dependence of Seebeck coefficient S from the thickness of the n-PbTe films on fresh chips of (1000) mica. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Mayer theory.

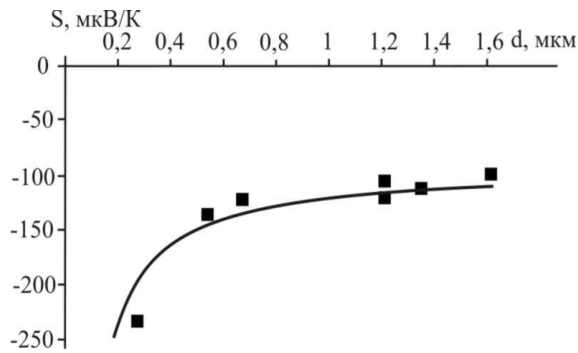


Fig. 8. The dependence of Seebeck coefficient S from the thickness of the n -PbTe films on sital. Points – experiment, solid lines – calculation models according to Mayer theory.

Також варто зазначити, що досліджувані зразки мають достатньо високі значення коефіцієнта Зеебека $S \sim 200 \text{ мкВ/К}$. Проте, вищі значення провідності σ для плівок на слюді дають більші значення термоелектричної добротності для плівок на слюді $S^2\sigma \sim 4 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$, порівняно з плівками на ситалі $S^2\sigma \sim 0,4 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$.

Важливим параметром, що впливає на значення коефіцієнта дзеркальності є шорсткість поверхні z . Займаном [15] було запропоновано модель, в якій за аналогією з оптикою, розглядається можливість одержання математично точного виразу для коефіцієнта дзеркальності p .

Тоді згідно з [15] коефіцієнт дзеркальності визначається як

$$p = \exp\left(-\frac{16p^3 z^2}{l^2}\right). \quad (11)$$

де z – середньоквадратичне відхилення за висотою від опорної площини (шорсткість поверхні), l – середня довжина вільного пробігу.

На рис. 9 наведені АСМ зображення поверхні досліджуваних плівок на основі РЬТе. Видно, що поверхня плівок складається з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшуються, відповідно збільшується і шорсткість поверхні (рис. 9). Підкладка плівок не значно впливає на форму нанокристалітів. Проте розміри кристалітів для плівок на ситалі дещо більші ніж на слюді. Відповідно шорсткість поверхні для плівок на підкладках зі слюди менша, ніж для плівок на підкладці з ситалу (рис. 9, табл. 2).

Розраховані значення параметра дзеркальності в

залежності від шорсткості наведено в таблиці 2. Видно, що для коефіцієнта дзеркальності p прослідковується чітка залежність від товщини конденсату для досліджуваних зразків: він зростає зі зменшенням товщини плівки. Для тонких плівок p наближається до одиниці, що вказує на дзеркальний механізм розсіювання носіїв від поверхні плівки. Тобто, незначні нерівності поверхні порівняно з довжиною вільного пробігу l мало впливатимуть на характеристики потоку носіїв заряду. Слід зазначити, що формула (11) є досить наближеною і опис поверхні за допомогою тільки одного параметру z^2 є доволі спрощеним. Для товстих плівок коефіцієнт дзеркального розсіювання p менший і достатньо близький до значень, розрахованих згідно моделі Фукса-Зондгеймера.

Висновки

1. Проаналізовано основи теоретичного розрахунку електричних параметрів плівок на основі моделі Фукса-Зондгеймера і Маєра.

2. Експериментально досліджено електричні параметри плівок n -РЬТе на підкладках зі слюди та ситалу, визначено вплив механізму поверхневого відбивання електронів на товщинні залежності провідності, коефіцієнта Холла та термоерс.

3. Визначено ймовірність дзеркального розсіювання носіїв заряду як на вільній поверхні плівки так і на межі плівка-підкладка. Показано, що для плівок на ситалових підкладках реалізується повністю дифузний механізм розсіювання носіїв струму ($p \approx 0$), а для плівок отриманих на свіжих сколах слюди коефіцієнт дзеркальності $p \approx 0,4$.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Держаного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф73-104 та комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).

Рувінський М.А. – професор, доктор фізико-математичних наук,
Костюк О. Б. – аспірант;
Дзундза Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Маковишин В.І. – аспірант.

- [1] D.M. Freik, I. S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krynytskyi, T.S. Lyuba, Ukr. J. Phys., 59, No. 7, 706 (2014)
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapukhliak, Termoelektryka telurydu svyntsiu ta yoho analogiv. (Plai: Ivano-Frankivsk: 2000).
- [3] U. P. Khairnar, S. S. Behere, and P. H. Pawar, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, 2, No. 3, 1529 (2012).
- [4] K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, 100 (1938).
- [5] E.H. Sondheimer, Phys. Rev., 80, 401 (1950).

- [6] M.S.P. Lucas, Appl. Phys. Lett., 4, 73 (1964).
- [7] M.S.P. Lucas, J. Appl. Phys., 36, 1632 (1965).
- [8] Tellier C.R., Rabel M., Tosser A.J. J. Phys. F: Metal Phys. – 1978. – V. 8. – P. 2357 – 2365.
- [9] E. Justi, K. Kohler and G. Lautz, Z. Naturforsch. 6A, 456 and 544 (1951).
- [10] H. Mayer, Physik dünne Schichten, (Wissenschaftliche-Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart, 1955).
- [11] Ihor Horichok, Rasit Ahiska, Dmytro Freik, Lyubomyr Nykyruy, Stepan Mudry, Ostap Matkivskiy, Taras Semko. Phase Content and Thermoelectric Properties of the Optimized Thermoelectric Structures Based on Ag-Pb-Sb-Te System // Journal of Electronic Materials. – 2015. (DOI 10.1007/s11664-015-4122-9).
- [12] R.P. Huebner, Phys. Rev. 136A, 1740 (1964).
- [13] K.L. Chopra, S.K. Bahl and M.R. Randlett, J. Appl. Phys. 39, 1525 (1968) and references therein.
- [14] D.D. Thornburg and C.M. Wayman, J. Appl. Phys. 40, 3007 (1969).

M.A. Ruvinskii, O.B. Kostyuk, B.S. Dzundza, V.I. Makovyshyn

The Influence of Surface on Scattering of Carriers and Kinetic Effects in n-PbTe Films

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

Based on the Fuchs-Sondheimer and Mayer models the influence of mechanisms of surface reflection of electrons on the experimental transport and thermoelectric properties of n-PbTe films on various substrates are considered. The thickness dependences of the Seebeck films based on PbTe are investigated.

It is shown that for films on sital substrates mechanism of completely diffuse scattering of carriers ($p \approx 0$) are implemented and for the films obtained on fresh chips of mica chips – mixed specular-diffuse scattering mechanism of carriers (scattering coefficient $p \approx 0,4$).

Keywords: size effect, thin film, lead telluride, thermoelectric properties.