

УДК 544.62; 539.23; 538.93; 537.322

Ольховская С.И., Рогачева Е.И.



Ольховская С.И.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина



Рогачева Е.И.

**РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКИХ
ПЛЕНКАХ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА И
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Проведено исследование влияния толщины d на термоэлектрические свойства (коэффициент Зеебека S , электропроводность σ , коэффициент Холла R_H и подвижность носителей заряда μ_H) пленок толщиной $d = 8 - 170$ нм, полученных термическим испарением в вакууме кристаллов $PbTe$ с избытком свинца на подложки (001) KCl и покрытых слоем Al_2O_3 . Установлено, что пленки с толщинами $d < 75$ нм обладают дырочной проводимостью, а при $d > 75$ нм перенос заряда определяется носителями заряда n -типа. Инверсия знака проводимости вблизи $d \approx 75$ нм связывается с изменением условий термодинамического равновесия в пленках по сравнению с кристаллом, а также с особенностями испарения и конденсации материала. На d -зависимостях кинетических коэффициентов пленок с дырочной проводимостью наблюдаются осцилляции, наличие которых объясняется квантованием дырочного газа носителей. Расчет периода осцилляций Δd с использованием модели бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы хорошо согласуется с экспериментально определенным значением Δd . Для пленок с n -типом проводимости значения кинетических коэффициентов увеличиваются с ростом d , что указывает на проявление классического размерного эффекта.

Ключевые слова: тонкая пленка, классический и квантовый размерный эффект, толщина.

The influence of thickness d on thermoelectric properties (the Seebeck coefficient S , electric conductivity σ , the Hall coefficient R_H , charge carrier mobility μ_H) of films $d = 8 - 170$ nm in thickness, prepared by vacuum evaporation of $PbTe$ crystals with lead excess onto (001) KCl substrates coated with Al_2O_3 layer has been studied. It has been established that films with $d < 75$ nm possess hole conductivity, and at $d > 75$ nm carrier transport is determined by n -type charge carriers. The inversion of conductivity sign close to $d \approx 75$ nm is attributed to a change in thermodynamic equilibrium conditions in the films as compared to crystal, as well as to material evaporation and condensation features. Oscillations on the d -dependences of the kinetic coefficients of films with p -type conductivity are attributable to quantization of the hole gas of carriers. Calculation of oscillation period Δd using a model of infinitely deep rectangular potential well is in good agreement with the experimentally determined Δd value. For n -type conductivity films the values of kinetic coefficients increase with increase in d , which points to manifestation of a classical size effect.

Key words: thin film, classical and quantum size effect, thickness.

Введение

Полупроводниковые соединения IV-VI элементов периодической системы широко применяются в термоэлектричестве, оптоэлектронике, ИК-технике и других областях науки и

техники [1-4]. Теллурид свинца ($PbTe$) хорошо известен как один из лучших материалов для термоэлектрических (ТЭ) генераторов, работающих в интервале средних температур [2, 3].

Обнаружение значительного увеличения ТЭ добротности в сверхрешетках на основе полупроводников класса IV-VI [5-8], предсказанное ранее теоретически [5], вызывает интерес к изучению ТЭ свойств $PbTe$ в тонкопленочном состоянии.

К одной из основных задач нанозифики и нанотехнологий можно отнести разработку методов получения и исследования свойств материалов в низкоразмерном состоянии (квантовые ямы, квантовые нити, квантовые точки). В тонкопленочном состоянии размер образца в одном направлении значительно меньше размеров образца в двух других направлениях. Значительное влияние на транспортные свойства $2D$ -структур могут оказывать размерные эффекты: классический (КлРЭ), который можно наблюдать в случае, когда длина свободного пробега носителей заряда соизмерима с толщиной d пленки, и квантовый (КРЭ), проявляющийся, когда толщина пленки становится сравнимой с величиной длины волны де Бройля [9].

В ряде работ (см., например, [10-16]) для пленок халькогенидов свинца (PbS , $PbSe$, $PbTe$), полученных термическим испарением в вакууме шихты с различной концентрацией носителей заряда как n -, так и p -типа (от $\sim 10^{18}$ до 10^{20} $см^{-3}$), авторы наблюдали осциллирующий характер зависимостей ТЭ свойств (коэффициента Зеебека S , электропроводности σ , Холловской подвижности носителей заряда μ_H и ТЭ мощности $P = S^2\sigma$) от толщины d пленок, связывая это явление с проявлением КРЭ. Обнаруженный в пленках $PbSe$, полученных из кристаллов стехиометрического p - $PbSe$, рост с толщиной монотонных составляющих σ и μ_H , авторы работы [17] объяснили проявлением КлРЭ, обусловленного увеличением вклада диффузного рассеяния носителей на интерфейсах при уменьшении d . Результаты, полученные в работах [16, 17], продемонстрировали, что, изменяя толщину пленок с малым шагом по величине d в широком интервале толщин, можно на одних и тех же объектах одновременно изучать КРЭ и КлРЭ.

Цель настоящей работы – исследовать размерные эффекты в пленках, полученных термическим испарением в вакууме на подложки (001) KCl кристаллов n - $PbTe$ с избытком свинца (2 ат.% Pb) и покрытых слоем Al_2O_3 . В работе [15] на пленках, полученных аналогичным образом, защищенных от взаимодействия с кислородом воздуха слоем EuS толщиной ~ 30 нм и имеющих n -тип проводимости, были выявлены толщинные осцилляции кинетических свойств с периодом $\Delta d \sim 100$ нм, хотя теоретический расчет Δd , с использованием модели прямоугольной ямы с бесконечно высокими стенками, давал существенно меньшее значение: $\Delta d = 20$ нм. Наблюдаемое несоответствие авторы [15] связали со значительным количеством упрощений, используемых в модели, а также с недостаточным количеством тонкопленочных образцов с различными значениями d . Последнее обстоятельство определило постановку настоящей работы.

В результате проведенных в работе исследований удалось выявить наличие в интервале малых толщин области с p -типом проводимости, обнаружить осциллирующий характер d -зависимостей кинетических свойств в этой области, определить период осцилляций, практически соответствующий теоретически рассчитанному, а также наблюдать проявление КлРЭ в области толщин с электронным типом проводимости.

Методика эксперимента

Эпитаксиальные пленки $PbTe$ с толщинами $d = 8 - 170$ нм были получены термическим испарением в вакууме ($\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ Па) кристаллов $PbTe <Pb>$ с избытком свинца (2 ат.% Pb) с

последующей конденсацией на свежие сколы (001) KCl при температуре (520 ± 10) К. Скорость конденсации материала составляла $0.5 - 1.0$ нм/с. Толщину пленки d контролировали с помощью кварцевого резонатора, предварительно откалиброванного при помощи интерферометра (для $d > 100$ нм) и метода малоугловой рентгеновской дифракции (для $d < 100$ нм). Сверху на пленку электронно-лучевым методом наносили слой Al_2O_3 толщиной $\sim 10 - 15$ нм. Широкозонный полупроводник Al_2O_3 , с одной стороны, предохранял пленки $PbTe<Pb>$ от окисления и механических повреждений, а, с другой стороны, выступал в качестве барьерного слоя, вклад которого в проводимость мал. Электропроводность σ и коэффициент Холла R_H измеряли стандартным dc методом с погрешностью, не превышающей $\pm 5\%$. В качестве контактов использовали индий. Холловскую подвижность носителей заряда μ_H рассчитывали по формуле $\mu_H = R_H \sigma$, а концентрацию носителей заряда определяли в предположении одного сорта носителей заряда как $n = r/(e \cdot R_H)$, где холл-фактор $r = 1$. Измерения S проводили компенсационным методом относительно меди в плоскости пленок с точностью $\pm 3\%$. Тип носителей заряда определяли по знаку R_H и S . Измерения проводили на свежеприготовленных образцах при комнатной температуре.

Результаты

Измерения показали, что кристалл $PbTe<Pb>$, используемый в качестве шихты для получения пленок, обладал электронной проводимостью (что согласуется с известными литературными данными [1]) и имел следующие электрофизические параметры: $n = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $S = -180 \text{ мкВ/К}$, $\sigma = 140 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\mu_H = 125 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. При переходе к тонкопленочному состоянию электронный тип проводимости наблюдался только в пленках с толщиной $d \geq 75$ нм, а при меньших толщинах знак проводимости изменялся на противоположный.

Одной из возможных причин появления дырочной проводимости при $d \leq 75$ нм в пленках $PbTe<Pb>$ может быть изменение условий термодинамического равновесия в тонкопленочном состоянии по сравнению с объемным кристаллом и, как следствие, – изменение равновесной концентрации дефектов в пленке. Можно также предположить, что смена типа проводимости с изменением толщины пленки определяется особенностями испарения кристаллов. В процессе нагрева $PbTe$ испаряется в основном в виде молекул $PbTe$ (энергия диссоциации молекулы $PbTe$ 229.2 Дж/моль значительно превышает теплоту сублимации 224.6 Дж/моль), хотя помимо молекул $PbTe$ в парах в незначительном количестве могут присутствовать атомы свинца или теллура [18]. Хотя содержание свободного Te в парах мало, при конденсации этот избыточный Te может аккумулироваться в объеме осаждаемой пленки и приводить к p -типу проводимости. Влияние данного фактора будет наиболее значительным при малых толщинах пленки. Следует также учитывать возможность частичного реиспарения избыточного свинца в процессе осаждения на подложки. Тот факт, что в работе [15] при использовании в качестве шихты того же материала, что и в настоящей работе, p -область не наблюдалась, по-видимому, можно объяснить тем, что толщина (30 нм) и материал (EuS) защитного покрытия на пленке $PbTe$ отличались от значений этих величин в настоящей работе и лучше предохраняли пленку от окисления. В работах [15, 19] было установлено, что типом проводимости можно управлять путем изменения толщины d пленки и толщины защитного слоя d_{EuS} : наличие EuS с $d_{EuS} > 30$ нм полностью защищает пленки халькогенидов свинца от окисления и сохраняет n -тип проводимости, а при $d_{EuS} < 30$ нм точка инверсии типа проводимости смещается в область меньших толщин.

На рис. 1 приведены d -зависимости S , σ , R_H и μ_H тонких пленок $PbTe<Pb>$, полученные в настоящей работе.

Из рис. 1 видно, что в интервале толщин, соответствующих p -типу проводимости в пленках $PbTe<Pb>$, наблюдается немонотонный характер изменения S , σ , R_H и μ_H с толщиной: кинетические коэффициенты осциллируют с ростом d . Отметим, что положения максимумов на зависимостях $S(d)$ и $R_H(d)$ совпадают между собой и соответствуют минимумам на кривых $\sigma(d)$ и $\mu_H(d)$ (рис. 1). Этот факт, а также то обстоятельство, что σ , S и R_H измерялись независимо друг от друга, подтверждает реальность существования осцилляций. Среднее расстояние между максимумами или минимумами (период осцилляций) составляет $\Delta d = (16 \pm 2)$ нм. Следует отметить, что амплитуды осцилляций на зависимостях $S(d)$, $\sigma(d)$, $R_H(d)$ и $\mu_H(d)$ достаточно велики, достигая 25 %, 100 %, 80 % и 80 %, соответственно. С ростом толщины пленки амплитуда d -осцилляций кинетических коэффициентов уменьшается.

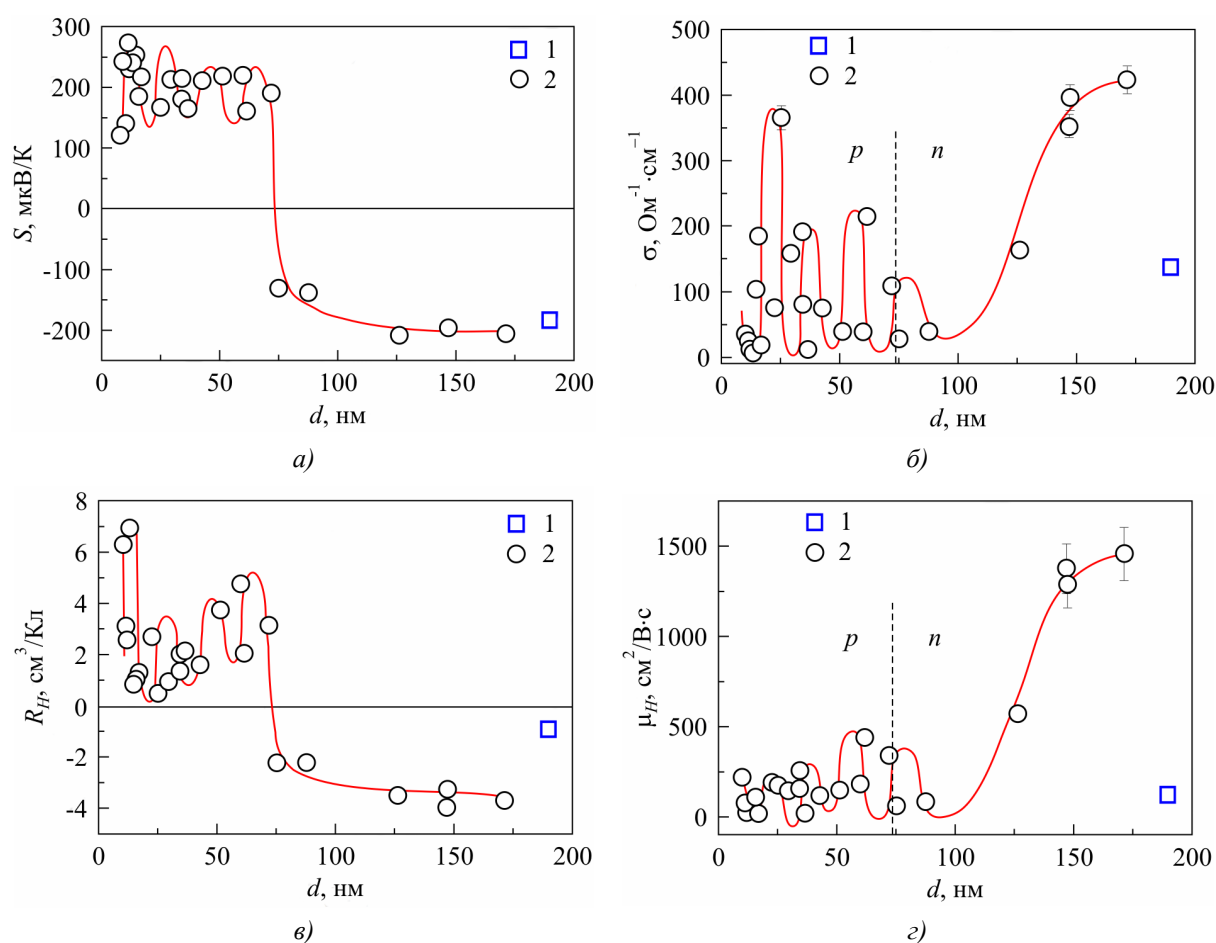


Рис. 1. Размерные зависимости коэффициента Зеебека S (а), электропроводности σ (б), коэффициента Холла R_H (в) и холловской подвижности μ_H (г): 1 – кристалл $PbTe<Pb>$; 2 – пленки $(001)KCl/PbTe<Pb>/Al_2O_3$.

Наличие осцилляций на d -зависимостях кинетических свойств пленок p - $PbTe<Pb>$ мы связываем с проявлением КРЭ. Учитывая, что пленка $PbTe<Pb>$ расположена между двумя изоляторами – подложкой $(001) KCl$ и защитным слоем Al_2O_3 , движение носителей заряда (в данном случае, дырок) в направлении, перпендикулярном плоскости тонкой пленки, ограничено, что приводит к квантованию поперечной составляющей квазиимпульса дырок в данном

направлении и образованию поперечных энергетических подзон. Движение носителя в плоскости пленки не квантуется. Поэтому структуру (001) $KCl/PbTe\langle Pb\rangle/Al_2O_3$ приближенно можно представить как прямоугольную потенциальную квантовую яму с бесконечно высокими стенками. В таком случае в приближении эффективной массы уровни энергии записываются как [9]:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z^* d^2} N^2 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*}, \quad (1)$$

где m_z^* – эффективная масса вдоль направления, перпендикулярного квантовой яме; k_x , k_y и m_x^* , m_y^* – компоненты волнового вектора и эффективной массы, соответственно, при движении носителя заряда параллельно квантовой яме. При изменении d на величину, равную половине длины волны де Бройля, $\lambda_F/2$ (λ_F – длина волны де Бройля на уровне Ферми), подзоны N будут последовательно пересекать уровень Ферми ε_F , что повлечет за собой скачкообразное изменение плотности состояний. Осцилляции плотности состояний приводят к осцилляциям транспортных свойств. Величины периода осцилляций Δd и N могут быть определены, используя следующие выражения [9]:

$$\Delta d = \frac{\lambda_F}{2} = \frac{h}{\sqrt{8m_z^* \varepsilon_F}}, \quad (2)$$

$$N = \frac{k_F d}{\pi} = \frac{d}{\lambda_F / 2} = \frac{d \sqrt{8m_z^* \varepsilon_F}}{h}. \quad (3)$$

Нетрудно показать [14], что толщина d_1 , при которой первая подзона пересекает уровень Ферми ($E_1 = \varepsilon_F$), равна $d_1 = h/\sqrt{8m_z^* \varepsilon_F} = \Delta d$, т.е. не что иное, как период осцилляций. Поэтому для определения Δd нет необходимости проводить измерения транспортных свойств пленок в широком интервале толщин, а достаточно экспериментально выявить первый экстремум на d -зависимостях свойств, который и даст наиболее точное значение величины Δd .

Для исследуемых структур (001) $KCl/PbTe\langle Pb\rangle/Al_2O_3$ с учетом известных значений эффективной массы дырок в p - $PbTe$ (поперечная и продольная компоненты эффективной массы $m_t^* = 0.022 m_0$, $m_l^* = 0.31 m_0$, соответственно) [1] и значения ε_F , определенного по средней концентрации дырок ($p = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на участке с p -типом проводимости ($d < 75 \text{ нм}$), по формуле (2) был рассчитан период осцилляций, который составил $\Delta d = (17 \pm 2) \text{ нм}$. Полученное значение Δd очень хорошо согласуется с экспериментально определенным средним расстоянием между соседними максимумами на d -зависимостях S , R_H , σ и μ_H , также, как и с положением первого экстремума в p -области ($d_1 = 14 \pm 1 \text{ нм}$) (рис. 1).

Квантовые толщинные осцилляции кинетических свойств отчетливо выявляются при комнатной температуре, хотя согласно теоретическим представлениям, заметное проявление осцилляций возможно только при низких температурах [20]. Факт наблюдения КРЭ может указывать на достаточно высокую степень структурного совершенства пленок и/или на влияние других факторов.

В пленках n - $PbTe\langle Pb\rangle$ ($d > 75 \text{ нм}$) получены большие значения σ и μ_H , чем в кристалле $PbTe\langle Pb\rangle$, из которого препарировались пленки, что может свидетельствовать о более высоком структурном совершенстве пленок по сравнению с кристаллом.

При анализе характера изменения кинетических коэффициентов от толщины пленок с n -типом проводимости ($d > 75 \text{ нм}$) видно (рис. 1), что с ростом d монотонные составляющие S ,

σ и μ_H увеличиваются и постепенно выходят на насыщение. Такой характер изменения S , σ и μ_H с толщиной указывает на существование КлРЭ.

Выводы

Методом термического испарения в вакууме кристаллов $PbTe$ с избытком свинца с последующей конденсацией на подложки (001) KCl получены тонкие пленки $PbTe_{<Pb>}$ толщиной $d = 8 - 170$ нм. Установлено, что имеет место смена типа проводимости с n - на p -тип при толщине слоя $PbTe$ $d \approx 75$ нм. Предполагается, что инверсия знака проводимости может быть связана с изменением условий термодинамического равновесия в $2D$ -состоянии по сравнению с объемным кристаллом, особенностями процессов испарения и конденсации либо с недостаточной толщиной защитного покрытия Al_2O_3 .

Показано, что в интервале толщин $d \leq 75$ нм наблюдаются толщинные осцилляции коэффициента Зеебека, коэффициента Холла, электропроводности и подвижности дырок с периодом $\Delta d = (16 \pm 2)$ нм, что связывается с квантованием энергетического спектра дырок и проявлением КРЭ. Теоретический расчет периода квантовых осцилляций с использованием модели бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы хорошо согласуется с экспериментально определенным значением Δd .

Анализ монотонных составляющих зависимостей транспортных коэффициентов от толщины пленок с электронной проводимостью ($d \geq 75$ нм) показал, что значения коэффициента Зеебека, электропроводности и подвижности электронов увеличиваются с ростом толщины и постепенно выходят на насыщение, что связывается с проявлением классического размерного эффекта.

Работа выполнена при поддержке Государственного Фонда Фундаментальных исследований Украины (Грант № UU 42/006) и Фонда гражданских исследований и развития США (CRDF Global, грант № UKP-7074-КК-12).

Литература

1. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$ и PbS . / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов – М.: Наука, 1968. – 384 с.
2. C. Sorrell, S. Sugihara, and J. Nowotny, *Materials for Energy Conversion Devices* (Woodhead Pub. Limited, 2005), 416 p.
3. A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, and G.J. Snyder, Lead Telluride Alloy Thermoelectrics, *Materials Today* 14, 526 – 532 (2011).
4. Y. Pei, H. Wang, and G.J. Snyder, Band Engineering of Thermoelectric Materials, *Advanced Materials* 24, 6125 – 6135 (2012).
5. M.S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, S.B. Cronin, O. Rabin, M.R. Black, and G. Dresselhaus, *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research* (San Diego, CA: Academic Press, 2001), 121 p.
6. L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, and M.S. Dresselhaus, Experimental Study of the Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Phys. Rev. B* 53, R10493 – R10496 (1996).
7. T.C. Harman, D.L. Spears, and M.J.J. Manfra, High Thermoelectric Figures of Merit in $PbTe$ Quantum Wells, *J. Electron. Mater.* 25, 1121 – 1127 (1996).
8. T.C. Harman, D.L. Spears, and M.P. Walsh, $PbTe/Te$ Superlattice Structures with Enhanced

- Thermoelectric Figures of Merit, *J. Electron. Mater.* 28, L1 – L5 (1999).
9. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. / Ю.Ф. Комник – Москва: Атомиздат, 1979. – 264 с.
 10. E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, Quantum Size Effects in *PbSe* Quantum Wells, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2690 – 2693 (2002).
 11. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, M. Us, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, and O.Rabin, Quantum Size Effects in IV-VI Quantum Wells, *Physica E* 17, 313-315 (2003).
 12. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, Effect of Thickness on the Thermoelectric Properties of *PbS* Thin Films, *Thin Solid Films* 423, 115 – 118 (2002).
 13. E.I. Rogacheva, O.S. Vodorez, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, A.G. Fedorov, S.I. Olkhovskaya, and M.S. Dresselhaus, Oscillatory Behavior of Thermoelectric Properties in *p-PbTe* Quantum Wells, *J. Electronic Materials* 39 (9), 2085 – 2091 (2010).
 14. E.I. Rogacheva and M.S. Dresselhaus, Quantum Size Effects and Thermoelectric Transport in IV-VI-Based 2D-Structures, *Proc. ECT (Odessa, Ukraine, 2007)*, P. 29 – 34.
 15. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, Oscillatory Behaviour of the Transport Properties in *PbTe* Quantum Wells, *Nanotechnology* 14, 53 – 59 (2003).
 16. Рогачева Е.И. Размерные эффекты в тонких пленках *PbSe* / Е.И. Рогачева, О.Н. Нащечкина, С.И. Ольховская, М.С. Дресселхаус // Термоэлектричество. – 2012. – № 4. – С. 27 – 35.
 17. Рогачева Е.И. Размерный эффект в тонких пленках селенида свинца / Е.И. Рогачева, С.И. Ольховская, А.Ю. Сипатов, А.Г. Федоров // Вісник ХНУ, серія «Фізика». – 914 (13). – 2010. – С. 115 – 118.
 18. Фрейк Д.М. Получение пленок соединений $A^{IV}B^{VI}$ (обзор) / Д.М. Фрейк // Приборы и техника эксперимента. – 1976. – № 5. – С. 7 – 17.
 19. E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev, M.S. Dresselhaus, Effect of Oxidation on the Thermoelectric Properties of *PbTe* and *PbS* Epitaxial Films, *Applied Physics Letters* 78, 1661 – 1663 (2001).
 20. Тавгер Б.А. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках / Б.А. Тавгер, В.Я. Демиховский // УФН. – 1968. – Т. 96. – С. 61 – 86.

Поступила в редакцию 20.09.2013.