

УДК 539.216.2; 537.322
PACS 73.50.Lw

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОЕФІЦІЄНТА ЗЕЕБЕКА ТОНКИХ ПЛІВОК ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ ВІД ТОВЩИНИ

Д. Орлова, О. Рогачова

*Національний технічний університет “ХПІ”
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна
e-mail: orlova@kpi.kharkov.ua*

За кімнатної температури досліджено вплив товщини ($d = 10\text{--}400$ нм) на коефіцієнт Зеєбека S епітаксіальних тонких плівок кристалів твердого розчину вісмут–сурма із вмістом сурми 9 ат. %, отриманих за методом термічного випаровування в вакуумі ($10^{-5}\text{--}10^{-6}$ Па) на підкладки зі слюди. Знайдено, що зростання товщини плівки до $d \approx 120$ нм викликає монотонне зростання S , після чого зі зростанням d коефіцієнт Зеєбека майже не змінюється, тобто проявляється класичний розмірний ефект. Результати теоретичного розрахунку залежності коефіцієнта Зеєбека від товщини плівок з використанням теорії класичного розмірного ефекту для термоелектричних явищ досить добре узгоджуються з отриманими експериментальними даними.

Ключові слова: твердий розчин вісмут–сурма, тонка плівка, коефіцієнт Зеєбека, класичний розмірний ефект.

Тверді розчини вісмут–сурма для напівпровідникової області концентрацій ($\sim 6, 5\text{--}22$ ат. % Sb) в масивному стані вже зарекомендували себе як високоефективні низькотемпературні ($T < 200$ К) термоелектричні матеріали [1,2]. Відомо, що термоелектрична ефективність матеріалу визначається за величиною термоелектричної добротності $Z = \sigma S^2/\lambda$, де S — коефіцієнт Зеєбека, σ — електропровідність, λ — коефіцієнт теплопровідності. Тож коефіцієнт Зеєбека є одним із параметрів оптимізації величини Z . Найбільш високі значення термоелектричної добротності Z в твердих розчинах Bi-Sb були отримані в монокристалах із вмістом сурми 9–17 ат. % Sb, у напрямку тригональної осі, і досягали значень $6\text{--}7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ за температури ~ 100 К [1,2]. Це привертає увагу до дослідження зазначених твердих розчинів у низькорозмірному стані.

Перехід від масивних кристалів до тонкоплівкових структур викликає обмеження руху носіїв заряду поверхнями плівки, що в свою чергу призводить до радикальної зміни кінетичних властивостей матеріалу. В тонких плівках можливо спостерігати два види розмірних ефектів: класичного, що виникає в тому випадку, коли товщина плівки d порівнянна із середньою довжиною вільного пробігу

носіїв заряду l в речовині, і квантового, що виникає, якщо товщина плівки d порівнянна або більше, ніж ефективна довжина хвилі де Бройля носіїв заряду λ_D [3, 4]. Класичний розмірний ефект проявляється в монотонному зростанні електроопору, зменшенні коефіцієнта Зеебека S і зміні інших кінетичних властивостей при зменшенні товщини плівки, а квантовий — в осцилюючому характері залежностей кінетичних властивостей плівки від товщини [3, 4].

В плівках чистого вісмуту [5–8] коефіцієнт Зеебека зростає при збільшенні товщини плівки до $d \sim 60 - 100$ нм, після чого значення S практично не змінюються, наближаючись до значень в масивному кристалі вісмуту 52 мкВ/К. Для полікристалічних плівок вісмуту в роботах [7, 8] залежність коефіцієнта Зеебека від товщини плівки розглядалась в рамках теорії класичного розмірного ефекту для коефіцієнта Зеебека [12], що була спочатку сформульована для електрофізичних та гальваномагнітних явищ Фуксом і Зондгеймером [10, 11], за умови, що коефіцієнт дзеркальності p дорівнює нулю.

У низці робіт [13–15] з дослідження термоелектричних властивостей полікристалічних плівок твердих розчинів вісмут–сурма на склі d -залежності коефіцієнта Зеебека аналізувались в рамках теорії класичного розмірного ефекту за умови, що носії заряду дифузійно розсіюються на поверхнях плівки, тобто коефіцієнт дзеркальності $p \approx 0$.

Як показано в роботі [9], для плівок чистого вісмуту моноблочної структури за кімнатної температури коефіцієнт дзеркальності поверхневого розсіювання носіїв заряду $p \approx 0,6$. Враховуючи, що плівки Bi-Sb на підкладці зі слюди ростуть за острівцевим механізмом в епітаксильній орієнтації (001) Bi-Sb \parallel (001) слюди, і являють собою мозаїчний монокристал, тригональна вісь якого перпендикулярна площині підкладки [17], у попередніх роботах нами було показано, що довжина вільного пробігу електронів ($l = 900 \pm 50$ нм) і параметр дзеркальності ($p = 0,55 \pm 0,05$) [18]. Тому при аналізі кінетичних властивостей в плівках твердого розчину вісмут–сурма моноблочної структури необхідно обов'язково, за допомогою параметра $0 < p < 1$, враховувати частково дифузний характер розсіювання носіїв заряду.

Мета статті — дослідити залежність коефіцієнта Зеебека S епітаксильних плівок Bi-Sb, отриманих з кристалів Bi-Sb, що містять 9 ат. % Sb від товщини, за кімнатної температури та проаналізувати результати експерименту в рамках теорії класичного розмірного ефекту для термоелектричних явищ за умови частково дифузного характеру розсіювання носіїв заряду на поверхнях.

Плівки Bi-Sb товщиною $d = 10-400$ нм були отримані методом термічного випаровування у вакуумі ($10^{-5}-10^{-6}$ Па) кристалів $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ і наступної конденсації на поверхню (111) слюди за температури 380 К. В якості шихти використовували полікристали твердого розчину вісмут–сурма із вмістом сурми 9 ат. %, отримані прямим сплавленням вихідних компонентів високого ступеня чистоти (не менш 99,999 %) за температури ~ 1020 К з подальшим відпалом за температури 520 ± 10 протягом 1200 годин. Швидкість росту плівки складала 0,1–0,3 нм/сек. Товщину плівок і швидкість конденсації контролювали за допомогою відкаліброваного кварцового резонатора, розташованого поряд з підкладкою, який заздалегідь градуювався. Калібрування резонатора проводили для плівок товщиною

до ~ 100 нм за даними, одержаними з рентгенівських дифрактограм малокутового розсіяння для одношарових плівок, а для плівок великої товщини — за допомогою мікроінтерферометра. Контроль складу плівок Bi-Sb проводили методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та рентгенівського мікроаналізу [16, 17]. Вимірювання коефіцієнта Зеебека S за кімнатної температури проводили компенсаційним методом щодо мідних електродів з похибкою, яка не перевищувала 3%.

Вимірювання коефіцієнта Зеебека показали, що отримані плівки Bi-Sb, так само як і вихідний кристал $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$, мали електронний тип провідності.

На рис. 1 білими позначками представлені експериментальні значення коефіцієнта Зеебека для плівок твердого розчину Bi-Sb різної товщини. З рис. 1 видно, що зростання товщини плівок до $d = 100\text{--}120$ нм викликає монотонне збільшення величини S , подальше зростання d практично не впливає на величину коефіцієнта Зеебека. Зменшення коефіцієнта Зеебека за абсолютною величиною при зменшенні товщини плівки є проявом класичного розмірного ефекту, пов'язаного із збільшенням вкладу поверхневого розсіювання при зменшенні товщини плівки.

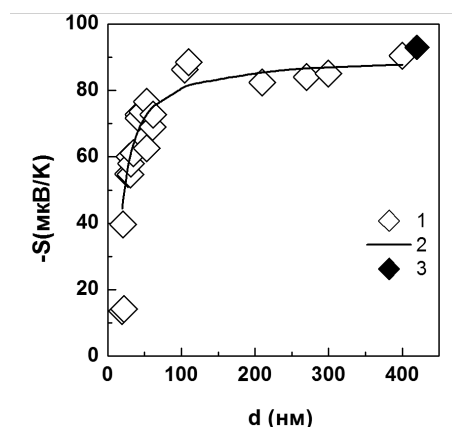


Рис. 1. Залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівки для твердого розчину вісмут-сурма з вмістом 9 ат.% Sb: 1 — плівка Bi-Sb; 2 — теоретичний розрахунок за формулою (1); 3 — масивний кристал Bi-Sb

Значення коефіцієнта Зеебека для полікристалів Bi-Sb, що використовувалися в якості шихти при виготовленні плівок, становило $S \approx -93$ мкВ/К (на рис. 1 відмічено чорною позначкою). Як видно з рис. 1, значення S для плівок товщиною 100–400 нм близькі до значення S масивних кристалів $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$.

Теорія Фукса–Зондгеймера [13, 14] містить два незалежні параметри: відношення d/l і параметр дзеркальності p , що характеризує частку електронів, пружно

відбитих від поверхні плівки. Значення p лежить між 0 (для повністю дифузного розсіювання) та 1 (для повністю дзеркального). В останньому випадку розмірний ефект не спостерігатиметься. Теорія Фукса–Зондгеймера припускає реалізацію класичного розмірного ефекту в разі переважно дифузного характеру розсіювання, тобто при досить низьких значеннях коефіцієнта дзеркальності. У теорії Фукса–Зондгеймера прийнято ряд спрощень: розглядається метал зі сферичною поверхнею Фермі та ізотропною l , що не залежить від d , передбачається, що p є константою, однаковою для обох поверхонь, що не залежить від d , кута падіння на поверхню, траєкторій електронів.

Теорія класичного розмірного ефекту в наближенні вільних електронів приводить до наступних виразів для коефіцієнта Зеебека [4, 12] в тонкій плівці:

$$S_d = S_\infty \left(1 - \frac{3}{8} \frac{(1-p)l}{d} \frac{U}{1+U} \right), \quad d \gg l, \quad (1)$$

$$S_d = S_\infty \left(1 + \frac{U}{1+U} \frac{\ln(d/l) - 1.42}{\ln(d/l) - 0.42} \right), \quad d \gg l, \quad p \approx 0, \quad (2)$$

де $U = (\partial \ln l / \partial \ln E)_{E=E_F}$; E_F — енергія носіїв заряду на рівні Фермі; S_∞ — коефіцієнт Зеебека масивного зразка. Для блохівської квантової теорії електропровідності металів $U = 2$.

В теорії класичного розмірного ефекту [4, 12] для термоелектричних явищ передбачається, що розсіювання носіїв на поверхні та в об'ємі є адитивними процесами (правило Матіссена) та що довжина вільного пробігу для електронного та теплорелаксаційного процесів однакова (закон Відемана–Франца).

Результат теоретичного розрахунку, що був проведений за формулою (1), показано на рис. 1 у вигляді кривої. Розрахунок проводився за умови, що довжина вільного пробігу електронів $l = 900 \pm 50$ нм і параметр дзеркальності $p = 0,55 \pm 0,05$ були попередньо визначені із залежності електропровідності від товщини плівки для твердого розчину вісмут–сурма із вмістом сурми 9 ат. % [22].

Тож з'ясовано, що при зменшенні товщини плівки коефіцієнт Зеебека твердого розчину вісмут–сурма з вмістом сурми 9 ат. % зменшується за рахунок збільшення вкладу поверхневого розсіювання носіїв заряду. Результати теоретичного розрахунку залежності $S(d)$ для плівок Ві–Сб, що був проведений відповідно до теорії класичного розмірного ефекту для термоелектричних явищ [18] з урахуванням частково дифузного характеру розсіювання носіїв заряду на поверхні плівки, досить добре узгоджувались з отриманими експериментальними даними. Для плівок товщиною 100–400 нм значення коефіцієнта Зеебека добре узгоджуються зі значеннями S для масивного кристала. Отримані результати необхідно враховувати під час розробки та оптимізації тонкоплівкових структур на основі твердих розчинів вісмут–сурма.

Робота виконана за підтримки ДФФД МОН України (грант ФУ/408-2008).

1. *Lenoir B.* Bi-Sb Alloys: an Update / B. Lenoir, A. Dauscher, R. Martin-Lopez et al. // Proceedings of 15th International Conference on Thermoelectrics, 26–29 March 1996, Pasadena, California. – 1996. – P. 1–13.
2. *Zemskov V. S.* Growth and investigation of thermoelectric properties of Bi-Sb alloy single crystals / V. S. Zemskov, A. D. Belaya, U. S. Beluy, et al. // J. Crystal Growth – 2000. – Vol. 212. – P. 161–167.
3. *Комник Ю. Ф.* Физика конденсированных металлических пленок / Ю. Ф. Комник. – М. : Наука, 1979. – 270 с.
4. *Чопра К. Л.* Электрические явления в тонких пленках / К. Л. Чопра; перевод с англ. под ред. Т. Д. Шермергора. – М. : Мир, 1972. – 432 с.
5. *Бурчакова В. И.* Особенности термо-эдс тонких пленок висмута / В. И. Бурчакова, Д. В. Гицу, М. И. Козловский // Физ. тверд. тела. – 1972. – Т. 14, № 3. – С. 907–909.
6. *Mikolajczak P.* Thermoelectric power in bismuth thin films / P. Mikolajczak, W. Piasek, M. Subotowicz // Phys. Stat. Sol. (a). – 1974. – Vol. 25, № 2. – P. 619–628.
7. *Kochowski S.* Concentration and Mobility of Charge Carriers in Thin Polycrystalline Films of Bismuth / S. Kochowski, A. Opilski // Thin Solid Films. – 1978. – Vol. 48. – P. 345–351.
8. *Damodara Das V.* Size and temperature effects on the Seebeck coefficient of thin bismuth films / V. Damodara Das, N. Soundararajan // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 35, № 12. – P.5990–5996.
9. *Hoffman R. A.* Electrical transport properties of thin bismuth films / R. A. Hoffman, D. R. Frankl // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 3, № 6. – P. 1825–1833.
10. *Fuchs K.* The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals / K. Fuchs // Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1938. – Vol. 34. – P. 100–108.
11. *Sondheimer E. H.* The mean free path of electrons in metals / E. H. Sondheimer // Adv. Phys. – 1952. – Vol. 1, № 1. – P. 1–42.
12. *Mayer H.* Structure and Properties of Thin Films / H. Mayer; [ed. by Neugebauer, Newkirk and Vermilyea.] – J. Wiley & Sons, Inc., 1959. – 225 p.
13. *Mallik R. C.* Growth of thermoelectric Bi₈₅Sb₁₅ alloy thin films and their characterization by XRD, TEM & RBS / R. C. Mallik, S. Rath, V. Damodara Das // Proceedings of 22th International Conference on Thermoelectric, 17-22 August 2003, Montpellier, France. – 2003. – P. 363–367.
14. *Mallik R. C.* Study of structural-, compositional-, and thickness-dependent thermoelectric and electrical properties of Bi₉₃Sb₇ alloy thin films / R. C. Mallik, V. Damodara Das // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 023710–023717.

15. *Mallik R. C.* Size and temperature-dependent thermoelectric and electrical properties of $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ alloy thin films / R. C. Mallik, V. Damodara Das // *Vacuum*. – 2005. – Vol. 77. – P. 275–285.
16. *Орлова Д. С.* Температурные и полевые зависимости гальваномагнитных свойств тонких пленок твердого раствора $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ / Д. С. Орлова, Е. И. Рогачева, А. Ю. Сипатов и др. // *Материалы IV Международной науч. конф. “Актуальные проблемы физики твердого тела”, 20–23 октября 2009 г., Минск, Беларусь*. – 2009. – Т. 2 – С. 337–338.
17. Орлова Д. С. Контроль состава и структуры пленок висмут-сурьма Bi-Sb , полученных методом термического испарения сплава $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ / Д. С. Орлова, Е. И. Рогачева, А. Ю. Сипатов и др. // *Новые технологии. Научный вестник Кременчугского университета экономики, информационных технологий и управления*. – 2010. – № 2(28). – С. 89–95.
18. *Орлова Д. С.* Зависимость электропроводности эпитаксиальных пленок твердого раствора $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ от толщины / Д. С. Орлова, Е. И. Рогачева, А. Ю. Сипатов и др. // *Вестник ХНУ им. Каразина, серия физика*. – 2010. – № 914. – С. 60–64.

THICKNESS DEPENDENCE OF SEEBECK COEFFICIENT FOR THE THIN FILMS OF $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ SOLID SOLUTION

D. Orlova, E. Rogacheva

*National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”,
Frunze str., 21, 61002 Kharkiv, Ukraine
e-mail: orlova@kpi.kharkov.ua*

In the conditions of room temperature, we study the influence of thickness ($d = 10\text{--}400$ nm) on the Seebeck coefficient S of the epitaxial thin films of Bi-Sb solid solution crystals with the Sb concentration 9 at. %, which are prepared by thermal evaporation in the vacuum ($10^{-5}\text{--}10^{-6}$ Pa) onto mica substrates. It is revealed that the increase in the film thickness up to $d \approx 120$ nm causes monotonic increase in the Seebeck coefficient, after which the thickness growth does not change the S value, i.e. we deal with a classical size effect. The theoretical estimations of dependence of the Seebeck coefficient on the thickness, based on the theory of classical size effect for the thermoelectric phenomena, agree well with the experimental data obtained.

Key words: bismuth–antimony solid solution, thin film, Seebeck coefficient, classical size effect.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕЕБЕКА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ ОТ ТОЛЩИНЫ**Д. Орлова, Е. Рогачева***Национальный технический университет "ХПИ"**ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина**e-mail: orlova@kpi.kharkov.ua*

При комнатной температуре исследовано влияние толщины ($d = 10\text{--}400$ нм) на коэффициент Зеебека S эпитаксиальных тонких пленок кристаллов твердого раствора висмут-сурьма с содержанием сурьмы 9 ат. %, полученных методом термического испарения в вакууме ($10^{-5}\text{--}10^{-6}$ Па) на подложки из слюды. Установлено, что рост толщины пленки до $d \approx 120$ нм вызывает монотонное увеличение S , после чего с ростом d коэффициент Зеебека почти не изменяется, т.е. проявляется классический размерный эффект. Результаты теоретического расчета зависимости коэффициента Зеебека от толщины пленок с использованием теории классического размерного эффекта для термоэлектрических явлений достаточно хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

Ключевые слова: твердый раствор висмут-сурьма, тонкая пленка, коэффициент Зеебека, классический размерный эффект.

Статтю отримано: 19.05.2010

Прийнято до друку: 14.07.2011