

**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»**

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Костюк Оксана Богданівна

УДК 621.315.592

ДИСЕРТАЦІЯ

КЛАСИЧНІ І КВАНТОВІ РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ЯВИЩАХ ПЕРЕНОСУ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbSnAgTe

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О.Б. Костюк

Науковий керівник:

Рувінський Марк Аунович,

доктор фізико-математичних наук, професор

Івано-Франківськ – 2018

АНОТАЦІЯ

Костюк О.Б. Класичні і квантові розмірні ефекти в явищах переносу в тонких плівках твердих розчинів PbSnAgTe. – Кваліфікаційна науова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – Фізика і хімія поверхні. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2018.

На основі проведених комплексних експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків виконано аналіз впливу класичних та квантових розмірних ефектів на товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі p-PbTe та PbSnAgTe.

У першому розділі роботи виконано огляд літературних джерел щодо фізико-хімічних, термодинамічних, електричних властивостей сполук на основі плюмбум телуриду. Наведено аналіз літературних даних, які стосуються впливу класичних і квантових розмірних ефектів на кінетичні явища і властивості плівок і наноструктур.

У другому розділі дисертаційної роботи описана технологія, за допомогою якої отримували тонкі плівки плюмбум телуриду та твердих розчинів PbSnAgTe із парової фази; методика вимірювання їх електричних параметрів; методика дослідження структури поверхні; особливості X-дифракційного аналізу структури та складу тонких плівок; методика вимірювання імпедансних спектрів для плівкових зразків.

У третьому розділі розглянуто класичні розмірні ефекти, пов'язані з розсіюванням на зовнішніх поверхнях плівки. В рамках моделей квазікласичного наближення та Фукса-Зонгеймера розглянуто вплив поверхневого розсіювання на електрофізичні властивості PbTe. Наведено теоретичні основи для розгляду класичних розмірних ефектів в напівпровідникових плівках, визначено інтегральну провідність та коефіцієнт Зеєбека в залежності від її товщини. Визначено вплив дифузного і дзеркального розсіювання на міжфазних межах. На основі дослідження залежності питомої електропровідності від товщини

встановлено, що у плівках на підкладках зі слюди реалізується дифузно-дзеркальний механізм розсіювання носіїв струму ($p=0,4$), а у плівках на підкладках з ситалу механізм розсіювання носіїв струму повністю дифузний ($p \sim 0$). Крім того, досліджувані зразки мають достатньо високі значення коефіцієнта Зеєбека $S \sim 200$ мкВ/К. Проте, вищі значення провідності σ для плівок на слюді дають більші значення термоелектричної добротності для плівок на слюді $S^2\sigma \sim 4$ мкВт/К²см, порівняно з плівками на ситалі $S^2\sigma \sim 0,4$ мкВт/К²см.

У четвертому розділі досліджено залежність провідності, рухливості носіїв струму та питомої термоелектричної потужності від температури та товщини плівок складів $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$, $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$. Показано, що плівки на основі сполук $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ мають найвищу питому термоелектричну добротність порівняно з іншими досліджуваними складами та можуть бути використані в якості р-віток високоефективних термоелектричних перетворювачів енергії. Домішка срібла у плюмбум телуридi проявляє слабку акцепторну дію, проте переходу в р-тип не відбувається. При введенні Sn отримуємо р-тип провідності. Причому, при збільшенні вмісту стануму, концентрація носіїв струму зростає.

На основі X-дифракційного аналізу плівок $Pb_{m-x}Sn_xAg_2Te_m$, визначено сталу ґратки. Показано, що стала ґратки зменшується зі збільшенням вмісту Sn в розчині, що пояснюється меншим атомним радіусом Sn порівняно із Pb. Дифрактограми для зразків ілюструють переважаючу орієнтацію (111), що вказує на частково епітаксійний ріст плівок PbSnAgTe на підкладці зі слюди.

У плівках на основі твердих розчинів PbSnAgTe на основі вимірювань рухливості, встановлено, що механізми перенесення носіїв струму на міжзеренних межах домінують при низьких температурах, а при вищих температурах перенесення заряду визначається об'ємом зерна. Переважаючим механізмом розсіювання при вищих температурах є розсіювання на акустичних фононах. Досліджено зв'язок міжзеренного розсіювання із термоелектронною емісією. Визначено висоту потенціального бар'єру на межах зерен та показано, що енергія бар'єру зростає зі збільшенням вмісту стануму.

Для плівок складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ електронний газ носіїв струму є вивродженим, а коефіцієнт Зеебека зростає пропорційно температурі T . Така поведінка носіїв в плівках складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ дозволяє використати їх для реалізації квантового розмірного ефекту.

АСМ дослідження поверхні плівок показують, що всі отримані плівки характеризуються наявністю поверхневих пірамідальних неоднорідностей з середньою висотою (24–40) нм, яка співмірна з середніми розмірами окремого зерна. Встановлено, що при збільшенні ступеня легування спостерігається зменшення середніх розмірів кристалітів, що є відображенням загальної тенденції для легованих плівок, отриманих методом осадження з парової фази.

За результатами оптичного дослідження тангенціального теплопереносу в плівках проведено оцінку теплопровідності в рамках моделі спектру дебаївських фононів. На підставі даних для досліджуваних матеріалів отримано $\kappa \sim 0,002449 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ при 300 К. Отже, в цьому випадку оцінювана термоелектрична добротність становить $ZT \sim 0,5$ при 300 К для плівок складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$.

Частотні залежності електропровідності отриманих систем досліджувалися методом імпедансної спектроскопії. Показано, що для досліджуваних плівок спостерігається стрибова провідність, яка відбувається по локалізованих станах, що лежать у вузькій смузі поблизу рівня Фермі. Ці стани створюються протяжними дефектами – міжзеренними межами і дислокаціями.

В роботі отримано експериментальні залежності магнетоопору плівок $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ від складу та температури в перпендикулярному до поверхні плівки магнітному полі, дано їх пояснення на основі теорії квантових поправок до провідності, пов'язаних зі слабкою локалізацією та спин-орбітальною взаємодією. Спостережувані квантові інтерференційні ефекти в плівках PbSnAgTe пояснено спин-орбітальною взаємодією при розсіюванні на домішках, на поверхні плівок та на границях зерен. Отриманий час спин-орбітального розсіювання τ_{so} не залежить від температури, проте залежить від товщини плівки та від складу плівок. Тоді як час непружного розсіювання зростає з ростом температури за рахунок механізмів

електрон-фононної взаємодії.

У п'ятому розділі отримано співвідношення та розраховано значення для енергії Фермі та кінетичних коефіцієнтів (коефіцієнта Зеєбека S та термоелектричної потужності $S^2\sigma$) для плівок n -PbTe та PbSnAgTe, на основі моделі квантової прямокутної ями з плоским дном, використовуючи кінетичне рівняння Больцмана. Окремо розглянуто випадки виродженого та сильно виродженого електронного газу в плівках плюмбум телуриду n -типу провідності та теоретично показано осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур для цих випадків.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено осциляції у профілях термоелектричних коефіцієнтів наноструктур на основі n -PbTe та $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$. Детально пояснено можливість реалізації квантового розмірного ефекту у тонких плівках $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$. З експериментальних даних показано, що для досліджуваних плівок спостерігаються осциляції в профілях термоелектричних параметрів $S(d)$ та $S^2\sigma(d)$ у діапазоні товщин $d=(20-270)$ нм. Розрахований середній період осциляцій становить $\Delta d=39$ нм. Показано, що отримання низькорозмірних конденсатів дає змогу покращити термоелектричні властивості матеріалу.

Теоретично визначено електропровідність, термоерс і теплопровідність квантового напівпровідникового дроту внаслідок гауссівських флуктуацій товщини дроту. Результати наведено для випадків невиродженої і виродженої статистики носіїв заряду. Розглянутий механізм релаксації носіїв заряду є суттєвим для достатньо тонкого і чистого дроту з напівпровідників типу A4B6 при низьких температурах. Визначено квантово-розмірні ефекти, характерні для квазіодновимірних систем.

Ключові слова: плюмбум телурид, тонкі плівки, класичні і квантові розмірні ефекти, поверхня, механізми розсіювання.

ANNOTATION

Kostyuk O.B. Classical and quantum size effects in transport phenomena in thin films of solid solutions PbSnAgTe. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a candidate degree in physical and mathematical sciences, specialty 01.04.18 - Physics and Chemistry of the Surface. - Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2018.

On the basis of complex experimental studies and theoretical calculations, the effect of classical and quantum size effects on the thickness dependence of the thermoelectric parameters of thin films on the base of n-PbTe and PbSnAgTe has been investigated.

A review of literature sources on physico-chemical, thermodynamic, and electrical properties of compounds based on plumbum telluride is performed in the first chapter of thesis. An analysis of literary data concerning the influence of classical and quantum dimensional effects on kinetic phenomena and properties of films and nanostructures is given.

The technology, by means of which thin films of lead telluride and solid solutions of PbSnAgTe were obtained from the vapor phase; the method for measuring their electrical parameters; method of studying the structure of the surface; features of X-diffraction analysis of the structure and composition of thin films; method for measuring impedance spectra for film samples are described in second chapter.

In the third chapter, the classical size effects associated with scattering on the outer surfaces of the film are considered. The influence of surface scattering on the electrophysical properties of PbTe is considered on the base of models of quasiclassical approximation and Fuchs- Sondheimer. The theoretical bases for considering quasiclassical size effects in semiconductor films are given, integral conductivity and Zeebeck coefficient are determined depending on its thickness. The influence of diffuse and specular scattering mechanisms on the interphase boundaries is determined. On the basis of the investigation of the dependence of the specific conductivity on the thickness, it was found, that for the films on sital substrates are implemented completely

diffuse scattering of carriers ($p \approx 0$), and for the films obtained on fresh chips of mica the scattering coefficient $p \approx 0,4$. In addition, the researched samples have a high value of Zeebeck coefficient $S \sim 200 \mu\text{V} / \text{K}$. However, higher values of conductivity σ for films on mica give greater values of the thermoelectric quality factor for films on mica $S^2\sigma \sim 4 \mu\text{W} / \text{K}^2\text{cm}$, compared with films on sital $S^2\sigma \sim 0,4 \mu\text{W} / \text{K}^2\text{cm}$.

In the fourth chapter the of conductivity, mobility of current carriers and specific thermoelectric power on the temperature and on thickness for thin films on the basis of $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ and $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ compounds obtained on mica substrates has been investigated. It is shown that the films based on $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ compounds have the highest thermoelectric power $S^2\sigma$ in comparison with other studied compositions and can be used as the p-type branches in highly efficient thermoelectric energy converters. The impurity of silver in the lead telluride shows a weak acceptor effect, but the transition to the p-type does not occur. With the introduction of Sn obtain p-type conductivity. Moreover, with increasing content of the Sn, the concentration of carriers increases.

Based on the X-diffraction analysis of $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ films, a lattice parameter has been determined. It was shown that the lattice became smaller with increasing content of Sn in the solution, which is explained by a smaller atomic radius of Sn compared with Pb. The sample diffraction patterns illustrate the predominant orientation (111), which indicates the partial epitaxial growth of the PbSnAgTe films on the mica-muscovite substrate.

In films based on solid solutions of PbSnAgTe based on the measurements of mobility, it was established that the mechanisms of carrying carriers on the intergraine boundaries dominate at low temperatures, and at higher temperatures the transfer of charge is determined by the volume of grain. The predominant scattering mechanism at higher temperatures is scattering on acoustic phonons. The mechanisms of current transfer between grain boundaries related to thermionic emission are also considered. The height of the potential barrier at the grain boundaries is determined and the barrier energy is increased with increasing of Sn content.

For films of the composition $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, the electron gas of the current

carriers is degenerate, and the coefficient of Zeebeck increases in proportion to the temperature T . Such behavior of the carriers in the films of the composition of $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ allows them to be used for the realization of the quantum size effect.

AFM studies of the surface of films show that all obtained films are characterized by the presence of surface pyramidal inhomogeneities with an average height (24-40) nm, which is commensurate with the average size of a single grain. It was established that with increasing the degree of doping, a decrease in the average size of crystallites is observed, which is a general tendency for doped films, obtained by the method of deposition from the vapor phase.

According to the results of an optical study of tangential heat transfer in films, the thermal conductivity estimation was carried out within the framework of the Debye phonon spectrum model. Based on the data obtained for the studied materials $\kappa \sim 0,002449 \text{ BT}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ at 300 C. Thus, in this case the estimated thermoelectric figure of merit $ZT \sim 0,5$ at 300 K for film of composition $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$.

Frequency dependences of electrical conductivity of the obtained systems were investigated by the method of impedance spectroscopy. It is shown that for investigated films there is observed a hopping conductivity, which occurs on localized states lying in a narrow band near the Fermi level. These states are caused by extensive defects - intergranular boundaries and dislocations.

The experimental dependences of the magnetoresistance of PbSnAgTe films on the composition and on the temperature in the perpendicular to the surface of the film magnetic field are obtained. Their explanations are analyzed on the base of the theory of quantum corrections to conductivity associated with weak localization and spin-orbit interaction. Observed quantum interference effects in PbSnAgTe films are explained by spin-orbit interaction in scattering on impurities, on film surfaces, and on grain boundaries. The obtained spin-orbital scattering time τ_{so} does not depend on temperature, but depends on the thickness of the film and the composition of the films. Then the time of inelastic scattering increases with increasing temperature due to mechanisms of electron-phonon interaction.

In the fifth chapter, we obtain the relation and calculate the value for Fermi

energy and kinetic coefficients (Zeebek S coefficient and thermoelectric power $S^2\sigma$) for n-PbTe and PbSnAgTe films based on quantum rectangular well model using the Boltzmann kinetic equation. The cases with strongly degenerate and degenerate electronic gas in the films of lead telluride with n-type of conductivity are considered separately. The oscillating character of dependences of thermoelectric parameters of nanostructures has been theoretically proved for these cases.

The oscillations in the profiles of thermoelectric coefficients of n-PbTe and nanostructures based on $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ are theoretically substantiated and experimentally confirmed. The possibility of realizing the quantum dimensional effect in thin films of $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ is explained in detail. From experimental data, oscillations in profiles of thermoelectric parameters S (d) and $S^2\sigma$ (d) in the thickness range $d = (20-270)$ nm are observed for the investigated films. The calculated average period of oscillations is $\Delta d = 39$ nm. It is shown that obtaining low-dimensional condensates allows improving the thermoelectric properties of a material.

It was theoretically determined the electrical conductivity, thermopower and thermal conductivity of semiconductor quantum wire conditioned by a random field of Gaussian fluctuations of wire thickness. We present the results for cases nondegenerate and degenerate statistics of carriers. The considered mechanism of relaxation of the carriers is essential for sufficiently thin and clean wire from the A4B6 type of semiconductors at low temperatures. The quantum size effects that are typical of quasi-one-dimensional systems were revealed.

Keywords: lead telluride, thin films, classical and quantum size effects, surface, scattering mechanisms.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I. The Influence of Surface on Scattering of Carriers and Kinetic Effects in n-PbTe Films// Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologi. 2017. V. 15, No 2. P. 277 – 288.

2. Ruvinskii M.A. Kostyuk O.B., Dzundza B.S. , Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Yavorsky Ya.S. Kinetic Phenomena and Thermoelectric Properties of Polycrystalline

Thin Films Based on PbSnAgTe Compounds // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2017. V. 9, No 5. P. 05004-1 – 05004-6.

3. Ruvinskii M.A., Ruvinskii B.M., Kostyuk O.B. The Kinetic Effects, Caused by Thickness Fluctuations of Quantum Semiconductor Wire // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2017. V. 9, No 2. P.02024-1–02024-4..

4. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Вплив ефектів розмірності на термоелектричні властивості тонких плівок PbTe // Журнал нано- і електронної фізики – 2016. – Т. 8, №2. – С. 02051-1 – 02051-6.

5. Kostyuk O.B., Ruvinskii M.A., Ivakin E.V., Pereginchuk M.Yu. Quantum effects of non-ballistic transport in films based on compound PbSnAgTe // Physics and Chemistry of Solid State. 2017. V. 18, No 4. P. 399 – 403.

6. Фреїк Д.М., Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзумедзей Р.О. Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі плюмбум телуриду // Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т.16, №2. С. 284–288.

7. Kostyuk O.B. Thermoelectric Properties of Vapor-Phase Condensates PbAgSnTe// International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI). 15-20 of May 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine. С. 119.

8. Ruvinskii M.A. Quantum Size Effect in Thin Films Based on p-type Compounds PbSnAgTe / M.A. Ruvinskii, O.B. Kostyuk, B.S Dzundza., Ya.S. Yavorsky // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017). 23-26 August 2017. Chernivtsi, Ukraine. P. 95.

ЗМІСТ

Вступ.....	14
Розділ 1. Фізико-хімічні властивості і класичні розмірні ефекти у кристалах і плівках халькогенідів плюмбуму.....	20
1.1. Особливості фазових діаграм рівноваги, кристалічна структура, хімічний зв'язок і термодинамічні властивості	20
1.2. Методи одержання, структура і властивості тонких плівок.....	26
1.3. Особливості прояву класичного розмірного та квантово-розмірного ефекту в тонких плівках	28
1.4. Термоелектричні властивості кристалів сполук на основі PbTe	33
Розділ 2. Спосіб вирощування тонких плівок халькогенідів плюмбуму та методи дослідження їх властивостей	36
2.1. Одержання тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі	36
2.2. Методика вимірювань і розрахунку кінетичних параметрів плівок	38
2.3. Х-дифракційний метод дослідження епітаксійних плівок	44
2.4. Дослідження морфології поверхні плівок.....	47
2.5. Особливості вимірювання імпедансних спектрів для плівкових зразків.....	50
Розділ 3. Класичні розмірні ефекти в тонких плівках PbTe.....	52
3.1. Класичний розмірний ефект в тонких плівках A_4B_6	52
3.2. Застосування моделі Фукса-Зондгеймера для опису електричних властивостей тонких плівок	63
3.3. Вплив поверхневого розсіяння носіїв струму на термоелектричні властивості тонких плівок.....	66
Розділ 4. Транспортні процеси та термоелектричні ефекти в плівках PbSnAgTe	74
4.1. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук PbSnAgTe	74
4.2. Кінетичні явища та термоелектричні властивості в залежності від температури полікристалічних тонких плівок на основі сполук PbSnAgTe	79

4.3. Частотна залежність провідності плівок на основі сполук PbSnAgTe	92
4.4. Квантові ефекти небалістичного транспорту в плівках на основі сполук PbSnAgTe на основі вимірювань магнетоопору	104
Розділ 5. Квантово-розмірні ефекти у профілях питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та питомої термоелектричної потужності для наноструктур IV-VI	117
5.1. Квантово-розмірний ефект в плівках n- та p-типу для випадку сильно виродженого і виродженого електронного газу	117
5.2. Умови реалізації квантового розмірного ефекту.....	128
5.3. Квантово-розмірний ефект в плівках n-PbTe.....	130
5.4 Квантово-розмірний ефект в плівках p-PbSnAgTe.....	132
5.5. Кінетичні ефекти, обумовлені флуктуаціями товщини квантового напівпровідникового дроту сполук IV-VI	137
Основні результати та висновки.....	145
Список використаних джерел	147
Додатки.....	163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДВНЗ	– державний вищий навчальний заклад;
АСМ	– атомно-силовий мікроскоп (-ія);
КЯ	– квантова яма;
КД	– квантовий дріт;
ВУП	– вакуумний універсальний пост;
LAST	– Pb–Sb–Ag–Te;
LATT	– Pb–Ag– Sn—Te;
ОКР	– область когерентного розсіювання;
КРЕ	– квантово-розмірний ефект.

ВСТУП

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку науки і техніки спостерігається тенденція до зменшення розміру активних елементів електроніки, зокрема завдяки впровадженню тонкоплівкових технологій. Плівки плумбум телуриду знайшли застосування у якості датчиків інфрачервоного випромінювання та термоелектричних перетворювачів енергії, які ефективно працюють при температурах 300-800K [1-3].

Введення домішок, тобто модифікація електронної та фононої підсистем, а також отримання полікристалічних плівок значно впливає на процеси переносу заряду. Так, на основі PbTe було отримано новий термоелектричний матеріал PbAgSbTe (LAST) з високою термоелектричною добротністю [4, 5]. Для отримання більш екологічно чистого матеріалу важливим є зменшення вмісту Pb в сполуках LAST. Крім того, однією з проблем термоелектрики є отримання матеріалу з стабільним p-типом провідності та високою ефективністю. Тому заміщення атомів Pb частково атомами Sn дозволяє отримувати ефективний матеріал p-типу $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ із пониженим вмістом плумбуму [6]. Крім того, у тонких плівках, завдяки переходу від об'ємного до 2D матеріалу, спостерігаються розмірні ефекти, які чітко виявляються також у профілях термоелектричних параметрів [7-9].

Для випадку, коли товщина плівки має порядок довжини хвилі де Бройля для носіїв заряду, поперечний рух електронів квантується. Оскільки, спектр носіїв заряду при цьому стає частково дискретним, то має місце квантовий розмірний ефект [10]. Умови появи розмірного квантування виконуються для напівпровідникових плівок, оскільки для них довжина хвилі де Бройля носіїв на кілька порядків перевищує міжатомну відстань і товщину плівки. Зокрема, дані умови реалізуються в тонких плівках PbTe, заавдяки достатньо високій діелектричній проникності $\epsilon=1350$ та малій ефективній масі $m^*=0.024m_0$. Одним із наслідків розмірного квантування енергетичного спектра в двовимірних системах є виникнення осциляції в залежностях термоелектричних параметрів від товщини плівки [11, 12]. Це дає можливість визначити оптимальну товщину матеріалу з

максимальною термоелектричною добротністю та створити сучасні прилади для ефективного перетворення тепла в електроенергію чи термоелектричні мікроохолоджувачі. Крім того, важливим також є отримання теоретичних залежностей термоелектричних коефіцієнтів від товщини для нанорозмірних плівок і прогнозування їх оптимальних значень.

Дослідження термоелектричних властивостей та особливостей явищ переносу у тонкоплівковому матеріалі відкриває нові можливості практичного застосування. У зв'язку з цим, подальше дослідження як плівок бінарного PbTe, так і плівок на основі сполук р-типу $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ для оцінки впливу квантових та класичних розмірних ефектів, а також механізмів розсіювання носіїв заряду є **актуальною** науковою проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами забезпечений тим, що робота виконана в наукових лабораторіях кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проекту наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки» «Thermoelectric Materials and Devices for Energy Saving and Security Increase» (NATO SFPP 984536, державний реєстраційний номер 0114U007021), проекту Міністерства освіти і науки України «Нові композитні та тонкоплівкові термоелектричні матеріали на основі багатокомпонентних сполук Ag-Pb-Sb-Te (LAST): технологія, властивості, використання» (державний реєстраційний номер НДР: 0115U002303) та спільного українсько-білоруського проекту ДФФД МОН України "Теплова та електронна динаміка в низькорозмірних системах на основі сполук Pb(Sn)-Ag-Sb-Te для термоелектричних мікрогенераторів енергії підвищеної добротності" (державний реєстраційний номер 0117U003188). У зазначених проектах дисертантом виконано дослідження, пов'язані із технологічними роботами по осадженню плівок, дослідженню їх термоелектричних властивостей та розмірних ефектів.

Об'єкт дослідження – класичні та квантові розмірні ефекти у профілях електрофізичних параметрів.

Предметом дослідження є залежності електрофізичних і термоелектричних

властивостей від товщини, температури, складу плівок плумбум телуриду та сполук PbSnAgTe , отримані відкритим випаровуванням у вакуумі при різних технологічних факторах.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні впливу класичних та квантових розмірних ефектів на транспортні процеси, механізми розсіювання носіїв струму та термоелектричні властивості у плівках і наноструктурах на основі сполук IV-VI.

Для досягнення зазначеної мети були сформульовані та вирішені наступні завдання:

- вирощування тонких плівок різних товщин, складу та типу провідності;
- виконання структурних досліджень плівок та комплексу вимірювань їх електрофізичних характеристик від температури та магнітного поля;
- визначення впливу поверхневого розсіювання на термоелектричні властивості плівок у рамках моделей квазікласичного наближення, Фукса-Зондгеймера та Майєра;
- моделювання і опис транспортних процесів у плівках різної товщини при різних температурах та магнітних полях;
- теоретичне та експериментальне дослідження квантових розмірних ефектів в тонких плівках на основі плумбум телуриду n-типу провідності та сполук $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ p-типу провідності.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань використано комплекс наступних методів: плівки для досліджень отримували осадженням парової фази на підкладках зі слюди-мусковіт та ситалу при різних часах осадження, температурах підкладки і випаровування. Структуру плівок досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) (Nanoscope III a Dimension 3000) та X-променевої дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-3. Мікрофотографії поверхні плівок отримані за допомогою мікроскопа INNOVATEST. Товщину плівок вимірювали інтерференційним методом та за допомогою профілографа DektakXT. Термоелектричні параметри плівок вимірювали при температурах від 77 К до 300 К у постійних магнітних полях на

розробленій автоматизованій установці. Для вимірювання коефіцієнта Зеєбека S використовувався інтегральний метод. Комп'ютерне моделювання і обробку результатів експериментів здійснювали у середовищі пакетів прикладних програм Matlab, Maple, Gwyddion, Origin, HardworX.

Наукова новизна одержаних результатів

11. Вперше отримано тонкі плівки на основі сполук $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ (LATT) та досліджено їх термоелектричні й кінетичні параметри.

2. Наведено теоретичні основи для розгляду класичних розмірних ефектів в напівпровідникових плівках на основі моделі квазікласичного наближення. Вперше на основі рівняння Больцмана теоретично розв'язано задачу про провідність та коефіцієнт Зеєбека в умовах нелокального зв'язку між напруженістю та густиною струму та отримано добре узгодження теоретичних розрахунків з експериментом для парофазних конденсатів на основі $PbTe$.

3. На основі експериментальних вимірювань магнетоопору плівок $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ показано, що особливості транспорту носіїв заряду визначаються квантовими інтерференційними ефектами слабкої локалізації та спин-орбітальним розсіюванням.

4. Вперше досліджено і визначено вплив дифузного і дзеркального механізмів розсіювання на міжфазних межах – "вільна поверхня" плівки, контакт "плівка – підкладка" у полікристалічних плівках на основі плюмбум телуриду та сполук LATT.

5. Теоретично обгрунтовано та експериментально підтверджено осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур на основі сполук $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ для випадку виродженого електронного газу.

Практичне значення одержаних результатів дисертації полягає в тому, що дослідження природи електронного транспорту у тонких плівках на основі плюмбум телуриду та сполук на основі LATT дозволяють прогнозовано і цілеспрямовано змінювати властивості. Так, зокрема:

1. Знайдені залежності електричних параметрів від товщини плівок в умовах реалізації класичних та квантових розмірних ефектів можуть

використовуватися для теоретичного опису та моделювання властивостей плівкових структур.

2. Встановлені умови реалізації домінуючих механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках оптимізують режими функціонування приладів мікроелектроніки, створених на їх основі.

3. Одержані результати комплексного вивчення особливостей транспортних процесів слід використовувати при проектуванні і виробництві тонкоплівкових датчиків інфрачервоного випромінювання та термоелектричних перетворювачів енергії з подовженим терміном роботи й оптимізованими експлуатаційними параметрами.

4. Новизна отриманих результатів захищена патентами України.

Особистий внесок дисертанта. Автор особисто зробила підбір, систематизацію та аналіз літературних джерел, здійснила вирощування тонких плівок на основі PbTe та PbSnAgTe [6, 7, 9, 144, 160, 175]. Дисертанткою разом із науковим керівником вибрано і запропоновано моделі електрофізичних процесів, які відбуваються в тонких плівках [6, 7, 9, 112, 144, 160, 175, 177, 190]. Автор провела вимірювання електрофізичних властивостей тонких плівок PbTe та PbSnAgTe, зокрема питомої електропровідності σ , концентрації носіїв n , рухливості μ , магнетоопору та коефіцієнта Зеєбека S [6, 7, 9, 144, 160, 175, 177] та дослідження їх структури та морфології поверхні [6, 7]. Особисто здобувачем розроблено комп'ютерні програми розрахунку термоелектричних параметрів плівок: провідності G (d) та коефіцієнта Зеєбека S (d) в рамках теорії квазікласичного наближення [144] та теорії Фукса-Зондгеймера [7], а також залежності $S(d)$ при реалізації квантових розмірних ефектів [9, 112] та квантових поправок до магнетоопору в рамках теорії слабкої локалізації [175].

Вибір об'єктів дослідження, постановка завдань, обговорення та кінцевий аналіз одержаних результатів здійснено разом з науковими керівниками д.ф.-м.н., проф. Рувінським М.А. та д.х.н. проф. Фреїком Д.М. Всі наукові положення, винесені на захист, належать авторові дисертації.

Апробація результатів досліджень дисертації. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на профільних конференціях: XV та XVI Міжнародних конференціях з фізики та технології тонких плівок та наносистем (ICPTTFN-XV і ICPTTFN-XVI), Івано-Франківськ, Україна 2015, 2017; Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна – 2014», 2014, Київ, Україна; Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання " з міжнародною участю, 2014, 2015 та 2016, Київ, Україна; XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków, 2017, Rzeszow, Poland; International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017), 2017, Chernivtsi, Ukraine; 7-мій Міжнародній науково-технічній конференції "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (SEMST-7), 2016, Одеса, Україна; Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" (MEICS – 2015), 2015р., Дніпро, Україна; IX International Conference on Topical Problem of Semiconductor Physics, 2016, Truskavets, Ukraine.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел, який містить 195 найменувань. Робота викладена на 168 сторінках друкованого тексту, основна частина складає 133 сторінки, ілюстрована 76 рисунками і 15 таблицями.

Публікації. Основні результати дисертації викладені у 37 наукових працях, з них 18 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 5 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних «Scopus», 15 тез доповідей наукових конференцій, 4 патентах України на корисну модель.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І КЛАСИЧНІ РОЗМІРНІ У КРИСТАЛАХ І ПЛІВКАХ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

1.1. Особливості фазових діаграм рівноваги, кристалічна структура, хімічний зв'язок і термодинамічні властивості

PbTe належить до напівпровідників IV-VI. Ця сполука має невелике відхилення від стехіометричного складу, що створює електрично активні дефекти. Крива ліквідусу у системі Pb-Te має дві особливості: сильна залежність рівноважної температури від складу поблизу максимуму та конгруентних точок плавлення і проміжок зшивання. Для двокомпонентної системи Pb-Te з фазової діаграми [13-16] видно наявність однієї сполуки PbTe, яка плавиться конгруентно при температурі 1190 К (рис. 1.1). Максимум на кривій ліквідусу не співпадає із стехіометричним складом і зсувається вбік надлишку телуру при 50,002 ат. % Te. Телурид плумбуму утворює з телуром евтектику при 85,5 % атомного вмісту Te з температурою плавлення 678 К. Склад евтектики зі сторони плумбуму був встановлений шляхом екстраполяції лінії ліквідусу і відповідає складу 0,08-0,16 % атомного вмісту Te. Температура плавлення евтектики на 0,7 К нижче точки кристалізації чистого плумбуму.

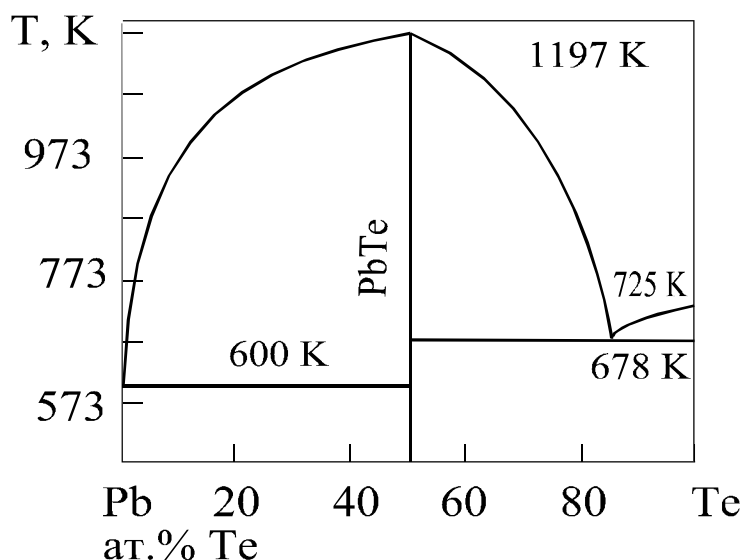


Рис. 1.1. Діаграма рівноваги системи Pb-Te [17].

Цілеспрямована зміни найважливіших фізичних параметрів халькогенідів плюмбуму з метою створення зразків з наперед заданими властивостями для напівпровідникових приладів вимагає знання області гомогенності (структури лінії солідусу) [3, 13-19]. Області гомогенності для систем Pb-X (X – Te, Se, S) визначались у багатьох роботах [15, 17, 20-25]. Область гомогенності сполуки PbTe наведено на рис. 1.2 [17]. Величину області гомогенності характеризують відхиленням від стехіометрії. Стехіометричним називають такий склад хімічної сполуки, наприклад A_nB_m (n і m – прості цілі числа), який підпорядковується закону кратних відношень. Відхилення від стехіометрії Δ визначають [23] як різницю між відношенням числа неметалічних атомів B до числа металічних атомів A в реальному $A_nB_{m+\delta}$ ($\delta \neq 0$) і стехіометричному A_nB_m кристалах:

$$\Delta = \frac{m + \delta}{n} - \frac{m}{n} = \frac{\delta}{n}. \quad (1.1)$$

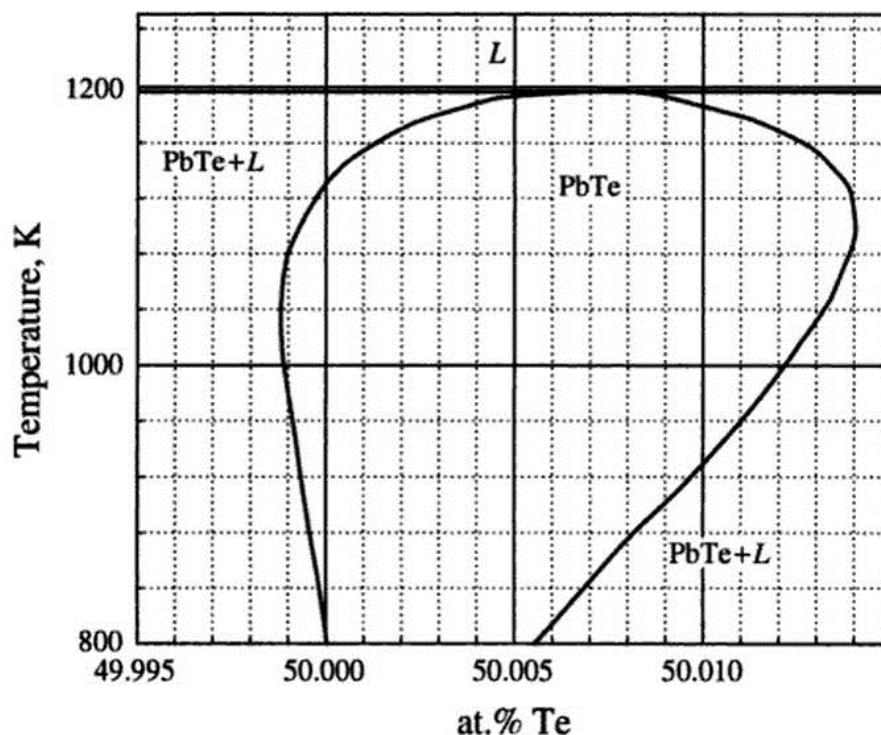


Рис. 1.2. Область гомогенності PbTe [17].

При кімнатній температурі плюмбум телурид має вузьку ($\sim 10^{-2}$ ат. %) область гомогенності [3, 13-18]. Область гомогенності є асиметричною відносно

стехіометричного складу. Максимальна величина області гомогенності телуриду плюмбуму спостерігається при температурі 1133 К. Визначено, що максимальна концентрація вакансій відповідає температурі плавлення. Границя області гомогенності насичена плюмбумом, перетинає стехіометричний склад при 1133 К. Таке явище як мікроосадження надстехіометричного телуру в середині кристалу при загартуванні спостерігалось при температурах вище 873 К.

Конгруентна точка плавлення знаходиться на стороні збагачення телуру і матеріали, отримані твердненням з розплаву будуть мати в основному р-тип провідності з концентрацією носіїв 10^{24} м^{-3} . При відпалі в атмосфері плюмбуму або телуру можна отримати зміну типу провідності або збільшити концентрацію носіїв заряду [26]. Напівпровідникові властивості PbTe сильно залежать від відхилення від стехіометрії. Надлишок атомів плюмбум веде до n-типу провідності, в той час як, надлишок атомів телуру спричиняє дірковий р-тип провідності. Атомні точкові дефекти, пов'язані з надлишком металу, є міжвузловими атомами плюмбуму або вакансіями телуру, тоді як наслідком надлишку телуру є вакансії плюмбуму або міжвузлові атоми телуру. Перший тип атомних дефектів дає рівень донора, а другий дає рівень акцептора. Дані дефекти можуть бути двократно або однократно іонізованими [27].

Парціальний тиск PbTe залишається практично незмінним на всьому діапазоні гомогенності, навіть якщо тверда сполука відхиляється від стехіометрії. Температурна залежність парціального тиску плюмбум телуриду визначається як [28]

$$\log P(\text{PbTe}) = -10480 / T + 11,760 (\text{Pa}).$$

Отже, PbTe може визначатися як одна тверда сполука при умові, якщо він сублімує конгруентно. Роботи по уточненню меж області гомогенності виконувались методами мікроструктурного, X-променевого аналізу, а також шляхом вимірювання густини [13]. Максимальна протяжність області відмічена при 1048 К від 49,994 до 50,013% атомного вмісту Te. Межа області гомогенності, насичена плюмбумом, перетинає стехіометричний склад при 1133 К. Лінія солідуса, одержана різними методами, може відрізнитись внаслідок різних

неконтрольованих похибок [29, 30].

Плюмбум телурид має вигляд кристалів чорного кольору, який є вузькозонним напівпровідником. Він належить до групи сполук з кубічною гранецентрованою ґраткою типу NaCl (просторова група $F_m 3_m - O_h^5$, структурний тип VI) періодом ідентичності 6,452 Å (рис. 1.3) [1, 29]. Елементарна комірка для PbTe – гранецентрований куб з координатним числом 6 для всіх атомів. Кристали PbTe непрозорі і мають характерний металевий блиск. Вони крихкі і легко сколюються по площині (100).

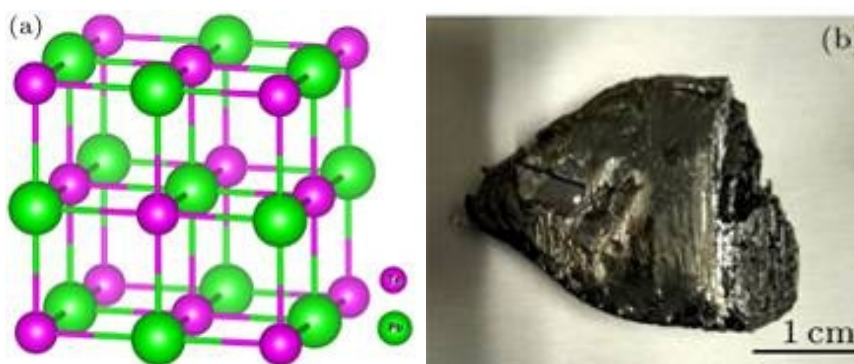


Рис. 1.3. Структура (а) та зовнішній вигляд (b) кристалів PbTe [17].

Природа хімічного зв'язку в PbTe досить складна. Він відноситься до напівпровідників зі змішаним йонно-ковалентним зв'язком [31-33]. Наявність йонного типу зв'язку підтверджують такі твердження: структура плюмбум телуриду типу NaCl є типовою для йонних сполук; стала ґратки відповідає розміру йонних радіусів; висока статична діелектрична проникність. Проте механізм розсіювання носіїв заряду в PbTe залежить від температури і концентрації носіїв [34-45]. При концентраціях 10^{24} – 10^{25} м⁻³ і нижче поряд з акустичним істотну роль відіграє полярне розсіювання [41], що відповідає кристалам з ковалентним типом зв'язку. А кристалах з переважаючим йонним типом зв'язку розсіювання носіїв відбувається в основному на оптичних фонах [32-35]. Варто зазначити, що за допомогою явищ переносу не завжди можна однозначно визначити тип хімічного зв'язку – йонний чи ковалентний. Однак в [46] зазначено, що внесок йонної складової в загальну частку зв'язку становить близько 20%.

Як вже було відзначено для плюмбум телуриду характерне конгруентне

випаровування, тому для газової фази основними компонентами є молекули PbTe. Це підтверджується тим, що теплота сублімації менша або співмірна з енергією дисоціації. Тому при випаровуванні сполуки у вакуумі дисоціює тільки незначна частина молекул. Результати масс-спектроскопічного дослідження складу пари підтверджують це [47-50].

Для PbTe є характерними прямі оптичні електронні переходи, тобто він є прямозонним напівпровідником. Абсолютні екстремуми зон розміщені на краю зони Бріллюена в напрямку (111) [44]. Поблизу екстремумів поверхні сталої енергії представляють собою еліпсоїди обертання (їх еквівалентне число – чотири для кожної зони), які характеризуються двома складовими ефективною маси – поздовжньою і поперечною.

В p-PbTe коефіцієнти анізотропії більші, ніж в електронних зразках. Валентна зона розщеплена на дві підзони; нижня з них (підзона важких дірок) має максимуми всередині зони Бріллюена на осях (111) і проявляється в матеріалах р-типу при підвищених температурах і концентраціях (при $T \geq 400$ К). За допомогою моделі двох валентних зон можна пояснити різницю між термічною і оптичною шириною забороненої зони; помітний ріст сталої Холла при підвищених температурах і концентраціях носіїв заряду; концентраційні і температурні залежності термо-ЕРС і холлівської рухливості. Електричні властивості p-PbTe пояснюються непараболічністю зони провідності.

Аномалії зміни ширини забороненої зони зв'язані з тим, що стани поблизу дна зони провідності плюмбум телуриду якісно відрізняються від еквівалентних станів в PbS і PbSe внаслідок аномального значення енергії 1s-рівня атома телуру.

Основні фізико-хімічні властивості кристалів плюмбум телуриду представлені в табл. 1.1, розглянуто у роботах [1, 3, 8, 17, 38, 41, 46-53].

Таблиця 1.1

Основні фізико-хімічні властивості PbTe [1, 17].

Параметр		Числове значення
Стала ґратки a , 10^{-10} м		6,452
Густина ρ , 10^3 кг/м ³		8,16
Коефіцієнт термічного розширення α , 10^{-6} К ⁻¹		19,8
Температура плавлення $T_{пл}$, К		1196,9±10,5
Питома теплоємність C_{p298} , Дж/моль·К		50,62±0,29
Енергія атомізації D_0 , 10^3 Дж/моль·К		439,1
Температура Дебая T_θ , К		125
Теплота утворення ΔH^0_{f298} , 10^3 Дж/моль		-68,51±0,59
Вільна енергія утворення ΔG , 10^3 Дж/моль		-67,239
Ентропія утворення ΔS^0_{f298} , 10^3 Дж/моль·К		-4,6
Енергія дисоціації $D_0(0\text{ K})$, 10^3 Дж/моль		455,351±7,1
Ширина забороненої зони E_g , еВ		0,32
$\Delta E/\Delta T$, 10^{-4} еВ/К (77–300 К)		4
Власна концентрація вільних носіїв заряду n , см ⁻³ (300К)		$1,6 \cdot 10^{16}$
Ефективна маса носіїв заряду m^* (0 К), в одиницях m_0		
– поздовжня компонента (р) $m_{p }^*$		0,022±0,003
– поперечна компонента (р) $m_{p\perp}^*$		0,31±0,05
– поздовжня компонента (n) $m_{n }^*$		0,24±0,003
– поперечна компонента (n) $m_{n\perp}^*$		0,24±0,05
Діелектрична проникність (статична) ϵ_0		400
Показник заломлення n		5,35 ($\lambda = 3 \cdot 10^{-6}$ м)
Холлівська рухливість	μ , м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	25 (р) (4.2 К) 2,16 (р) (77 К) 840 (р) (300 К) 80 (n) (4.2 К) 3,16 (n) (77 К) 0,173 (n) (300 К)

Примітка: * – легкі дірки; ** – важкі дірки.

1.2. Методи одержання тонких плівок з парової фази, їх структура і властивості

Завдяки порівняно низьким температурам випаровування сполук плюмбум телуриду і достатній термостабільності матеріалу (енергія дисоціації перевищує теплоту сублімації або порівняна з нею) найкращим методом отримання плівок є термічне випаровуванням у вакуумі [53-80]. Проте існує складність отримання плівок сполук з заданими параметрами (склад, ступінь структурної досконалості, електричні і оптичні характеристики і т.д. [53]), що полягає в термодинамічній і кристалохімічній специфіці самого матеріалу (ви pukлість і нестехіометричність області гомогенності, співвідношення між плюмбумом і халькогеном і т.д.), яка і визначає реальну структуру досліджуваних плівок, тип провідності і підвищену концентрацію носіїв струму. Для розв'язання цієї проблеми необхідно досконало оволодіти оптимізованим замкненим технологічним процесом, основними елементами якого є синтез і ріст епітаксійних шарів. Слід зазначити, що одними з найбільш використовуваних є методи з однокомірковими, двокомірковими ізотермічними та з незалежним підігрівом джерелами [53].

Для отримання тонкоплівкового матеріалу стехіометричного складу у паровій фазі у замкненому об'ємі, потрібні умови, близькі до рівноважних (тому метод називається квазірівноважним) [74]. При цьому спостерігається в процесі росту інтенсивна обмінна взаємодія парової фази з конденсатом. Основними перевагами різних варіантів запропонованих методик наплення плівок - це можливість створення тисків парів поблизу підкладки великої пружності; отримання не тільки тонких, але і товстих (5-100 мкм) плівок; можливість працювати при достатньо малих різницях температур випарника і підкладок; підтримання сталим складу газової фази в процесі росту плівок [29].

В роботі [53] запропонована вдосконалена технологія так званої гарячої стінки, додаткове джерело з летким компонентом, яке введене коаксіально основному, дозволяє підживлювати матеріал халькогену під час росту плівок. Це дає можливість контролювати парціальний тиск телуриду в процесі росту плівки і задавати тип провідності і концентрацію носіїв заряду у матеріалі. Додаткова

можливість регулювання температури підкладок дозволяє достатньо тонко впливати на структуру плівок і їх електрофізичні характеристики [53, 64-70].

Існування широкого спектра зарядових станів власних точкових дефектів для халькогенідів плюмбуму було показано в [17, 25, 28, 30, 31]. В цих сполуках реалізуються від електронейтральних до двократно заряджених зарядових станів власних точкових дефектів. Проте, при моделюванні дефектоутворення в PbTe зазвичай використовується концепція "переважаючих дефектів" [28, 44, 45], які в різних роботах виявляються неоднозначними за видом і зарядовим станом. Припускають, що залежності квазірівноважних концентрацій носіїв заряду і дефектів у плівці від парціального тиску пари халькогену і температури підкладки зумовлені власними дефектами у катіонній підґратці [17]. Проте, теоретичні розрахунки лише якісно узгоджуються з експериментом (особливо для PbTe).

Значний вплив умов отримання плівок на їх електрофізичні властивості підтверджено великою кількістю робіт [52, 64, 65, 81-83] для монокристалічних і полікристалічних зразків, і зокрема, при вирощуванні плівок із парової фази.

На структуру і електрофізичні властивості плівок впливає також наявність домішок різних газів у плівках халькогенідів плюмбуму. При парціальних тисках порядку 10^{-3} - 10^{-5} Па вплив таких газів і парів, як кисень і пари води, на формування плівок є досить суттєвим [17]. Також, значна кількість робіт [53, 64, 65, 68, 69, 70, 73] присвячена процесам вирощування плівок IV-VI у середовищах чистих газів (аргону, кисню і водню) при різних тисках в системі та вивченню впливу поглинання і адсорбції цих газів на електричні властивості плівок. Встановлено, що із збільшенням тиску газів швидкість росту плівок зменшувалась в атмосферах аргону і кисню, а в атмосфері водню із зменшення тиску до 1 Па швидкість наплення зростала, а потім падала. Така аномальна поведінка швидкості росту плівок плюмбум телуриду в середовищі водню вказує на те, що водень суттєво впливає на кінетику росту.

На електрофізичні властивості плівок плюмбум халькогенідів суттєво впливає також термообробка після завершення конденсації [17, 53, 81 - 83]. Це зумовлено передусім змінами в дефектній підсистемі, процесами

ревипаровуванням халькогену з вільної поверхні плівок, а також дифузійними процесами.

1.3. Особливості прояву класичного розмірного та квантово-розмірного ефекту в тонких плівках

Нові розмірні ефекти виникають у тонких плівках при зменшенні товщини плівки, які виявляються також у профілях провідності, рухливості, коефіцієнта Зеєбека та термоелектричної потужності. Ці ефекти дають уявлення про основні фізичні властивості кристала, такі як структура зон, особливості об'ємного та поверхневого розсіювання носіїв струму [84].

Розмірні ефекти, які виникають в плівках можна умовно розділити на дві категорії: класичні та квантові розмірні ефекти. Коли хоча б один з параметрів руху носіїв струму, що має розмірність довжини, стає порядку товщини плівки або характерної довжини зміни потенціалу біля поверхні плівки спостерігаються класичні розмірні ефекти [85]. Найчастіше спостерігаються розмірні ефекти на довжині вільного пробігу по імпульсу [86, 87]. Тобто для таких ефектів враховується вплив поверхневого розсіювання на явища переносу в напівпровідниках.

Перша теоретична модель впливу поверхневого розсіювання для провідності в металевих плівках була запропонована Фуксом [88]. Поверхнєве розсіювання вільного електронного газу визначалося з кінетичного рівняння Больцмана за допомогою граничних умов для функції розподілу носіїв. Теорія впливу поверхневого розсіювання на гальваномагнітні ефекти на основі моделі Фукса була розроблена Зондгеймером [89]. Вплив поверхневого розсіювання на термоелектричні явища було розглянуто Масром [90].

Класичний розмірний ефект добре експериментально досліджений для плівок металів та напівметалів [91-95]. Але існує дуже мало експериментальних досліджень впливу поверхневого розсіювання на кінетичні коефіцієнти для плівок сполук A_4B_6 . Зокрема, класичний розмірний ефект для плівок $PbSe$ було розглянуто в роботі [96].

Нелокальний транспорт для квантових ям PbTe було доведено в роботах [97, 98]. Авторами показано виражену нелокальність опору та магнетоопору в мікроструктурі PbTe на BaF₂. Вплив поверхневого розсіяння носіїв заряду на провідність тонких дрітків розглянуто в роботі [99].

Квантові розмірні ефекти проявляються у плівках, коли поперечний рух електронів обмежений поверхнею плівки. Тоді стан електронів визначається дискретними значеннями енергії у потенціальній ямі, ширина якої дорівнює товщині плівки [100].

В якості моделі потенціалу плівки $U(z)$ зазвичай приймають прямокутну яму з плоским дном і нескінченно високими стінками. Одноелектронні нормовані хвильові функції та енергетичний спектр носіїв струму для заданого розподілу потенціалу мають вигляд [101]

$$\psi_{n k_x k_y}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L_1 L_2 d} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{p}{d} n z \right) \exp\left[i(k_x x + k_y y) \right],$$

$$e(n, k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2 n^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} (k_x^2 + k_y^2),$$

Спектр носіїв у плівці, як видно з рис. 1.4 (а), складається з зон, які перекриваються. Коли носії струму займають велику кількість цих зон, що перекриваються, то квантування спектру не повинно відігравати суттєвої ролі.

Загальна залежність густини станів $g(e)$ носить ступінчатий характер, що показано на рис. 1.4 (б). Стрибок густини станів відбувається кожен раз коли енергія e співпадає з дном чергової підзони, тобто $e = e_1 n^2$, $e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2$. При такому значенні енергії густина станів у плівці співпадає із густиною в масивному зразку. Із рис. 1.4 (б) видно, що при товщинах d_n , коли $(e/e_1)^{1/2}$ дорівнює цілому числу, тобто коли дно будь-якої підзони співпадає з заданою енергією.

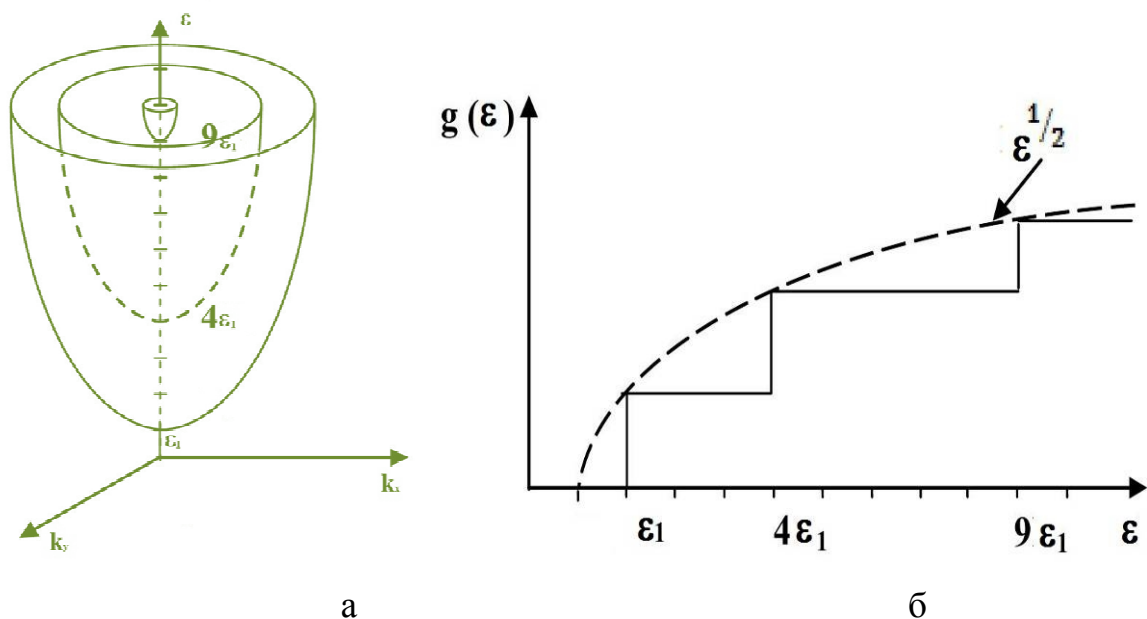


Рис. 1.4. Частково квантований спектр носіїв струму в тонкій плівці (а) та залежність густини електронних станів від енергії в квантовій плівці з параболічною зоною при фіксованій товщині (б). Штрихованою лінією показана густина станів для масивного зразка

Вперше можливість реалізації квантово-розмірного ефекту була доведена в роботах І.М. Ліфшица та ін. [102, 103] в 1953 році, де досліджені осциляції термодинамічних величин сильно виродженого електронного газу в обмежених металічних зразках. Робота 1963 року Б.А. Тавгера та В.Я. Демиховського [104] стосується деяких ефектів, пов'язаних з дискретністю енергетичного спектру електрона в тонких плівках. Зокрема, в статті описано явище парамагнетизму в тонких металічних плівках. Варто зазначити, що перші роботи по квантовому розмірному ефекті мали насамперед теоретичне значення, бо експериментальне підтвердження прояву КРЕ було зроблено майже через десять років.

Для прояву розмірного квантування товщина плівки d має бути співмірною з довжиною хвилі де Бройля λ_D для носіїв [101]:

$$d \approx \frac{p \hbar}{\sqrt{2m_{\perp}e}} \approx l_D,$$

де ϵ – характерна енергія квантування, $m_{\perp}$ – ефективна маса носіїв заряду.

Також для реалізації КРЕ при реальних товщинах вимагається мала

ефективна маса, невелике заповнення спектру або низькі температури. Теоретично розраховані товщини металічних плівок набагато менші ніж для напівпровідникових і напівметалічних плівок. Тому експериментальне спостереження квантових розмірних ефекти вперше реалізовано у напівметалічних зразках. До цих експериментальних праць належать роботи Ю.Ф. Огіріна та ін. [105, 106] в 1966 році.

Можливість переходу напівметалу в діелектрик на прикладі Ві, при реалізації умов розмірного квантування спектру носіїв струму показано в роботі В.Н. Луцкого [34] у 1965 році. Також, в цій роботі вказано на деякі особливості оптичного поглинання напівметалічних плівок в області переходу напівметал-діелектрик.

Теорія квантового розмірного ефекту на прикладі ізотропного напівметалу була розроблена В.Б. Сандомирським [107] у 1967 році. Ним було показано, що час релаксації є зубчато-подібною функцією від товщини, що й визначає осциляції кінетичних параметрів.

Провідність тонкої напівпровідникової плівки з довільним числом підзон розглянули в 1969 році в роботі [108]. Розрахунок провідності зроблений на основі квантового кінетичного рівняння. При виродженій статистиці виникає осцилююча залежність $\sigma(d)$, при невиродженій статистиці осциляції за низької температури є відсутні. Те, що електропровідність при розсіюванні на оптичних фонах осцилює як за відсутності, так і при наявності виродження, але при цьому періоди осциляцій різні, дослідив у 1971 році в роботі [109] В.А. Маргуліс.

Л. Хікс, Т. Харман, М. Дресельхаус [110, 111] припустили, що напівпровідникові квантові ями повинні мати покращену термоелектричну добротність. Вони показали теоретично та експериментально, що ZT для квантової ями зростає зі зменшенням ширини квантової ями. Вони перевірили свою модель на квантових ямах PbTe, обмеженими $\text{Pb}_{0.927}\text{Eu}_{0.073}\text{Te}$ бар'єрними шарами. В цій роботі показано збільшення $S^2\sigma$ в п'ять разів по відношенню до масивного PbTe. Оцінене значення $ZT = 2$ для такої ями. Всі дослідження для однієї квантової ями можуть бути використані для моделювання досліджень для

системи квантових ям.

В роботі [114] розглянуто теоретичні основи розрахунку квантових розмірних ефектів для кінетичних коефіцієнтів квантових ям n-PbTe на основі кінетичного рівняння Больцмана. Автори вважали, що енергія Фермі не залежить від товщини плівки. Проте, для тонких плівок енергія Фермі залежить від товщини за рахунок квантування енергетичного спектру носіїв заряду в перпендикулярному до плівки напрямку [101]. Цю залежність слід враховувати для адекватного опису властивостей тонких плівок [112].

Варто зазначити також, що для більшості напівпровідників при кімнатній температурі довжини вільного пробігу l складають від 10 нм до 1000 нм, при цьому характерна довжина хвилі де Бройля λ при цій температурі порядку 10 нм. Для прояву розмірного квантування товщина плівки d повинна бути порядку довжини дебройлівської хвилі носіїв λ [114]. Класичні розмірні ефекти необхідно враховувати при $\lambda \ll d < l$ [116]. Тобто існує можливість вивчення квантових та класичних розмірних ефектів на тому ж об'єкті – тонкій плівці, варіюючи її товщину [117].

Теоретичні прогнози термоелектричних властивостей нанодротів на основі різних солей плюмбуму є досить обнадійливими (PbS, PbSe, PbTe) [118, 119]. Напівпровідниковий PbTe також використовується в якості базового матеріалу для нанокompозитних термоелектричних структур [120-124]. У такому випадку в матеріал-”господар” PbTe вводяться наночастинки металів або напівпровідників. На основі експериментальних досліджень комплексу термоелектричних параметрів нанокompозитів вивчено механізми розсіювання носіїв заряду, пов'язані різними включеннями, які призводять до росту коефіцієнта Зеєбека та зменшення теплопровідності. Також експериментальні дослідження термоелектричних властивостей квантових ям на основі халькогенідів плюмбуму є досить перспективними в галузі термоелектрики [125-127].

Осциляція термоелектричних властивостей тонких плівок відкриває нові можливості для застосування напівпровідників IV-VI для потреб термоелектрики. Проте, багато аспектів впливу параметрів матеріалу, таких як хімічний склад,

мікро- і наноструктура, на термоелектричні властивості на сьогоднішній день залишаються не поясненими. В цьому напрямку потрібно провести ще велику кількість досліджень.

1.4. Термоелектричні властивості кристалів сполук на основі PbTe

Сполуки на основі PbTe є високопродуктивним термоелектричним матеріалом для середньої області температур (300–850) К [1, 5-12, 29, 49, 51-60]. Безрозмірна термоелектрична добротність $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ характеризує ефективність термоелектричні властивості матеріалів, де S – коефіцієнт Зеєбека, T – абсолютна температура, σ – питома електропровідність, κ – теплопровідність. Щоб отримати матеріал з хорошими термоелектричними властивостями, необхідно мати високе значення коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$ та низьку теплопровідність κ . На основі легованих напівпровідників створюються термоелектричні пристрої, які, як правило, використовуються для охолодження або для виробництва електроенергії безпосередньо з джерела тепла.

Нові підходи в синтезі та легуванні дозволяють підвищити термоелектричну добротність. Перспективним є створення твердих розчинів на основі PbTe, зокрема сполуки типу PbAgSbTe (LAST) [4]. ZT для Pb₁₈AgSbTe₂₀, розрахований за експериментальними даними для σ , S та κ , виміряними від 300 до 800 К, досягає значення 2,1 при 800 К (Рис. 1.5). На сьогодні розроблено цілий ряд таких матеріалів, зокрема Ag(Pb_{1-x}Sn_x)_mSbTe_{2+m} [128], Na_{1-x}Pb_mSb_yTe_{m+2} [129], і Pb_{1-x}Sn_xTe-PbS [130].

Матеріали Ag_nPb_mSb_nTe_{m-2n} отримані ізоелектронним заміщенням йонів Pb²⁺ іонами Ag⁺ і Sb³⁺ (або Bi) в кристалічній ґратці. Це викликає локальні спотворення, як структурні, так і електронні, які мають вирішальне значення при визначенні властивостей Ag_nPb_mSb_nTe_{m-2n}. Наприклад, мова йде про те, від того як іони Ag⁺ і Sb³⁺ розподіляються в структурі, тобто однорідно або неоднорідно залежать електронні властивості [4].

Високий вміст Pb в LAST не є екологічним вибором та обмежує його застосування. Отже, дуже важливо скоротити вміст Pb в LAST для розробки

екологічно чистих матеріалів. Крім того, однією з проблем термоелектрики є отримання матеріалу з стабільним р-типом провідності з високим ZT. Тому заміщення Pb частково або повністю Sn в LAST дозволяє отримання високопродуктивних матеріалів р-типу LASTT Ag $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_m\text{SbTe}_{2+m}$ [131, 132].

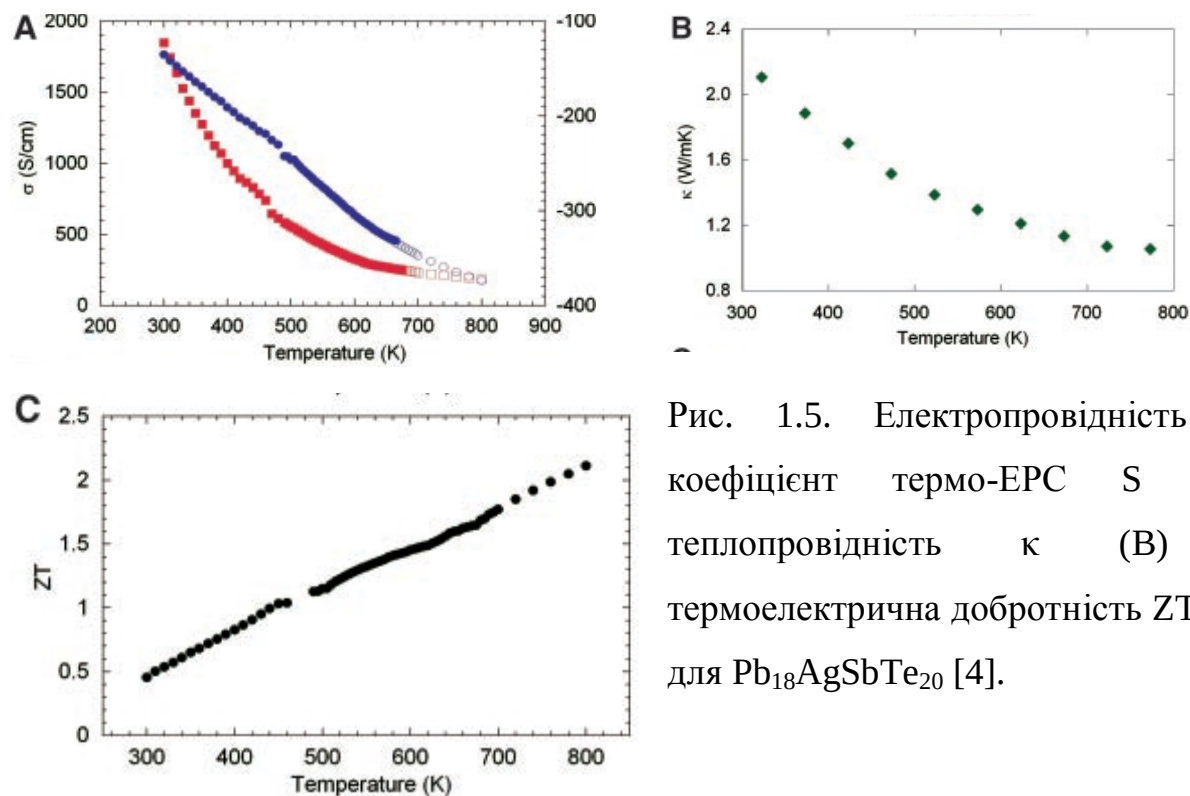


Рис. 1.5. Електропровідність σ , коефіцієнт термо-ЕРС S (А), теплопровідність κ (В) і термоелектрична добротність ZT (С) для $\text{Pb}_{18}\text{AgSbTe}_{20}$ [4].

Термоелектричні параметри напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначаються механізмами розсіювання носіїв заряду. Так, відомо, що при низьких температурах для кристалів PbTe ($\sim 4,2$ K) домінує розсіювання на вакансіях, а при високих – на теплових коливаннях кристалічної ґратки [1, 37, 38, 61-63]. Розрахунки рухливості носіїв заряду показали, що у кристалах плюмбум телуриду n-типу провідності домінуючими механізмами є розсіювання на екранованому кулонівському потенціалі вакансій, короткодіючому потенціалі вакансій, деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів, а також електрон-електронні зіткнення [61, 62].

Для отримання високих значень добротності $Z = \frac{S^2 \sigma}{\chi}$ слід підбирати матеріал із малими значеннями теплопровідності χ та високими значеннями

термо-ЕРС S і електропровідності σ . Крім того, багато досліджень [1, 128-132] вказують на те, що створення матеріалу, наприклад, із великим числом йонізованих вакансій у катіонній підгратці може призвести до досягнення високих значень добротності.

У цьому розділі зроблено огляд робіт, присвячених фізико-хімічним, термодинамічним та термоелектричним властивостям плюмбум телуриду. Проведено аналіз літературних даних, які стосуються впливу технологічних факторів отримання на структуру і властивості плівок і наноструктур на основі плюмбум телуриду. Розглянуто особливості прояву класичного розмірного ефекту та квантового розмірного ефекту в тонких плівках. На основі узагальнення літературних результатів із теоретичних і експериментальних досліджень сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

Література до розділу

1, 3 – 132.

РОЗДІЛ 2

СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ПЛЮМБУМ ТЕЛРУРИДУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1. Одержання тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі

Термічні вакуумні методи вирощування тонких плівок сполук IV-VI є досить поширеними [72-74, 79, 133, 134], завдяки незначній дисоціації під час випаровування та низьким температурам плавлення.

Для отримання тонких напівпровідникових плівок використовують методи молекулярно-променевої епітаксії (molecular-beam epitaxy – MBE), методи магнетронного розпилення, газофазного осадження плівок з допомогою плазми (Plasma-enhanced chemical vapor deposition - PECVD) та інші [82]. Такі способи отримання напівпровідникових плівок потребують дорогої прецизійної апаратури, складної системи керування та спеціальних матеріалів.

Для отримання плівок на основі твердих розчинів PbTe нами використаний метод відкритого випаровування у вакуумі, який відзначається простотою реалізації. Як наважку для випаровування використано наперед синтезовані сполуки чистого PbTe різного типу провідності, а також тверді розчини $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Режим випаровування сполуки визначали із аналізу діаграм стану систем, а також P-T-x-діаграм [17, 53].

Синтез сполук здійснювали шляхом сплавлення компонентів у запаяних кварцевих ампулах. Для синтезу використано високочисті речовини: плумбум з вмістом основного компоненту 99,99%, а аргентум, станум і телур – 99,999 %.

Для вирощування плівок використані удосконалені конструкції вакуумних нагрівачів, які дають можливість отримувати серії плівок у одному циклі за різних технологічних параметрів: різна товщина $d=10\text{--}10000$ нм при сталій температурі підкладки $T_{\text{П}} = (300\text{--}600)$ К; однакової товщини d при різних температурах осадження [135].

Для отримання тонких плівок однакової товщини при заданій температурі

підкладки використовували вакуумний нагрівник, який складається з п'яти мікропічок (рис. 2.1, а,б), виготовлених з брусків вакуумної міді розміром $40 \times 20 \times 8$ мм³. У корпусі мідних брусків 1 вирізані отвори для керамічних трубок 2, які є електроізолятором між корпусом і нагрівальним елементом 3. З іншої сторони корпус має площадку з тримачами 4 для підкладки 6. Щоб зменшити теплові втрати поверхнею підкладок і отримання потрібної конфігурації плівки встановлені екрани 5 з танталу товщиною 0,3 мм. Градування усіх мікропічок під однакову температуру здійснено шляхом підбору опору ніхромової дротинки діаметром 0,3 мм. Для вимірювання температури пічок використано термопари "хромель-копель", поміщені у їх корпус поблизу підкладок.

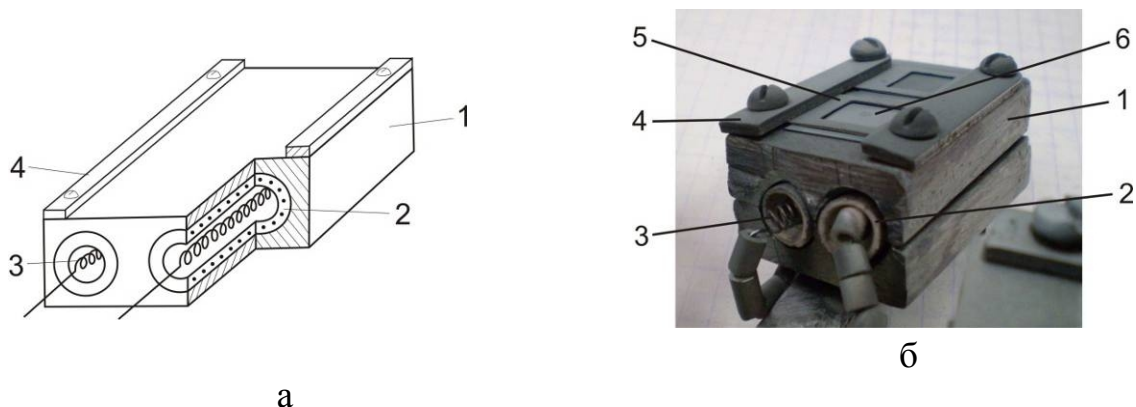


Рис.2.1. Конструктивна схема (а) і світлина вакуумної мікропічки: 1 – корпус, 2 – керамічна трубка, 3 – спіраль нагрівника, 4 – тримачі підкладок.

Система мікропічок прикріплена діагонально до поворотного кронштейна, нагрівальні елементи з'єднані паралельно (рис. 2.2). Вирощування тоноплівкових конденсатів здійснювали наступним чином (рис. 2.2). Речовину досліджуваного складу (наприклад, порошок плюмбум телуриду) завантажують у випарник 7. Наперед підготовані підкладки 4 (наприклад, свіжі сколи слюди-мусковіт) закладають у пічки 1. Мікропічки 1 з підкладками 4 та випарник із наважкою нагрівають до заданої температури при перекритій заслінці 5. Підводять поворотом одну із пічок під отвір 6 у заслінці над випарником і здійснюють осадження пари матеріалу на підкладку протягом фіксованого часу. Потім потік пари із випарника перекривають заслінкою, підводять поворотом наступну із мікропічок з підкладкою, відкривають заслінку і проводять вирощування плівки із

іншим часом. Такий процес повторюють для кожної мікропічки із підкладкою.

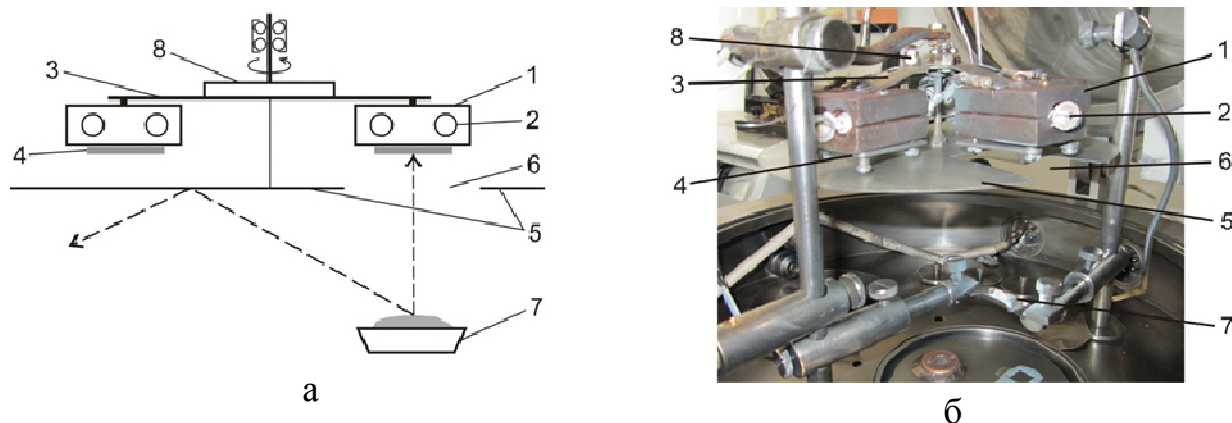


Рис. 2.2. Конструктивна схема (а) і фото (б) пристрою для отримання плівок і наноструктур: 1– система мікропічок, 2 – нагрівники, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари, 5 – заслінка, 6 – асиметрично розміщений отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система для повороту мікропічок.

Температури пічок встановлюються за опором ніхромових нагрівачів за рахунок зміни їх довжини.

Використаний пристрій осадження пари у відкритому вакуумі дає можливість отримати у процесі одного циклу плівки різної товщини при сталих температурах підкладки ($T_{\text{П}} = \text{const}$) і випаровування ($T_{\text{В}} = \text{const}$), а також однакової товщини при різних значеннях $T_{\text{П}}$, доступний у реалізації і піддається автоматизації. Цей метод можна ефективно використовувати для розв'язання різних задач тонкоплівкового матеріалознавства у вакуумних постах типу ВУП-5К та інших вакуумних установках.

2.2 Методика вимірювань і розрахунку кінетичних параметрів плівок

Вимірювання електрофізичних параметрів напівпровідникових плівок, а саме: питомої електропровідності, концентрації носіїв заряду, рухливості, магнетоопору, коефіцієнта термо-е.р.с, проводили у постійному магнітному полі індукцією (0-2) Тл. Плівкові зразки розташовувалися в тримачі типової конструкції [136], який мав шість вимірювальних зондів (2 струмових і 4

холлівських), два платинові терморезистори РТ100, внутрішнім (градієнтним) і зовнішнім нагрівачами (рис. 2.3). Вздовж осі плівки створювався стабільний градієнт температури величиною (0,3-1,5) К/мм. Інтервал температур для вимірювання був у межах (77-500) К. Точність вимірювання температури становила 0,3 К, а магнітного поля ± 3 %. Для створення низьких температур використовували кріостати у вигляді кварцових посудин Дьюара або посудин із пінопласту, заповнені рідким азотом, які розміщували між полюсами магніта. Температури між 77 К та 300 К досягались підігрівом за допомогою біфілярно намотаної електроспіралі. Для вимірювання електрофізичних характеристик у вакуумі (10^{-3} - 10^{-4}) Па використовувалася герметична комірка. Для забезпечення омичних контактів, які не руйнують плівку і задовольняють всім вимогам, наносили плівки срібла в поєднанні з позолоченими притискними контактами. Основний контактний матеріал вибирали, враховуючи роботу виходу, температурні і механічні властивості. В якості припою для припаювання використовувались індій і його сплави з сріблом, сурмою, оловом і свинцем, а як з'єднувальні елементи – мідні і срібні провідники діаметром (0,01-0,05) мм. Для контролю властивостей виготовлених контактів проводився аналіз вольт-амперних характеристик зразків. Тип провідності плівок визначався за знаком коефіцієнта Зеєбека S та за знаком сталої Холла R_H [136]. Для забезпечення достатньої точності вимірювань результати усереднювали у двох напрямках струму та магнітного поля по двох парах контактів плівки (рис. 2.3).

Розрахунок основних електрофізичних параметрів проводили (рис. 2.3) згідно виразів [137]:

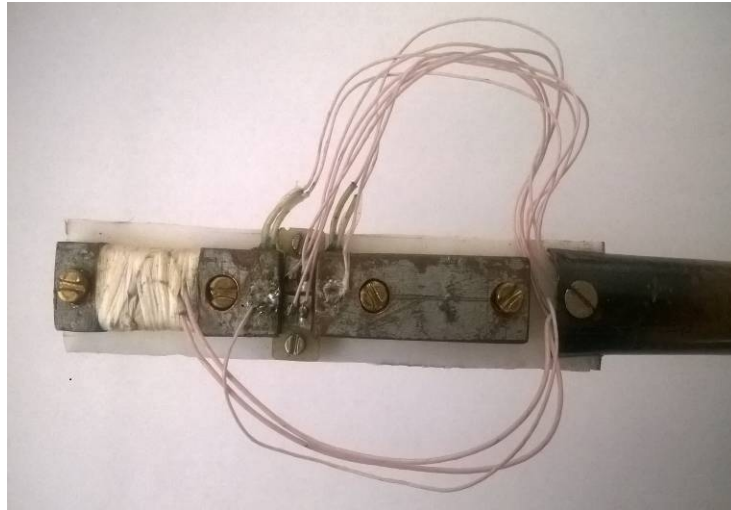
$$\sigma = \frac{c}{bd} \frac{I}{V_x}; \quad (2.1)$$

$$R_H = d \frac{V_y}{I_x} \frac{1}{B_z}; \quad (2.2)$$

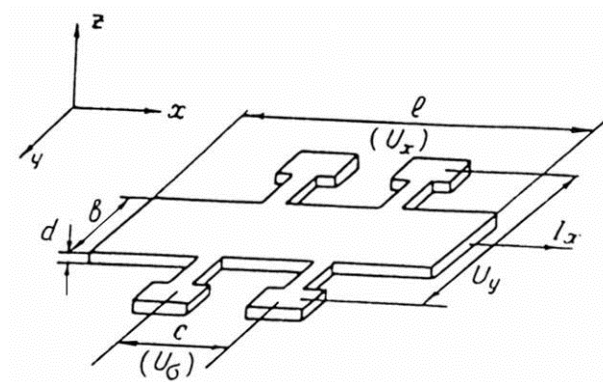
$$\mu = \frac{c}{b} \frac{V_y}{V_\sigma} \frac{1}{B_z}; \quad (2.3)$$

$$S = \frac{V_x}{\Delta T_x}, \quad (2.4)$$

де σ – питома електропровідність; R_H – коефіцієнт Холла, S – коефіцієнт Зеєбека; μ_H – холлівська рухливість. Максимальна похибка визначення σ становила 3 %, R_H – 5 %, а величини S – 3 %.



а



б

Рис. 2.3. Загальний вигляд вимірювальної комірки (а) та конфігурація зразка (б) для вимірювання електрофізичних властивостей тонких плівок.

На рис. 2.4 наведена функціональна схема установки. Основним вимірювальним елементом є цифровий мультиметр UNI-T UT804, який підтримує виведення цифрових даних на комп'ютер. Крім того, прилад в режимі вольтметра постійної напруги має роздільну здатність 0,01 мВ при точності 0,05 % та дозволяє роботу при автоматичному виборі діапазону вимірювання.

Як керуючий пристрій вибрано мікроконтролер ATmega16, який має достатньо широко розвинену периферію. Основними характеристиками приладу є такі: 8-канальний аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) для оцифровки аналогових сигналів, вбудований UART пердачі даних на комп'ютер, компаратор, достатню кількість виводів та пам'яті. Використання даного мікроконтролера дає можливість також для модернізації та розширення функціоналу. Програма для мікроконтроллера написана на мові програмування C.

Для зв'язку з комп'ютером на апаратному рівні використано перетворювач USB-UART, а на програмному – інтерпретатор текстових команд, який дозволяє двосторонній обмін даними між мікроконтролером установки та керуючою програмою на комп'ютері.

Для комутації вольтметра і послідовного зняття спаду напруги на еталонному резисторі, зразку, струмових та холлівський парах контактів використано шість герконових мікрореле блоку комутації. Підключення холлівських пар контактів до вольтметра забезпечують ще чотири мікрорелле через інструментальний підсилювач, який забезпечує підсилення холлівської напруги в 20 разів та вхідний опір більше 1 ГОм. Використання герконових мікрореле забезпечує надзвичайно високий опір контактів (більше 1 ГОм) у виключеному стані та низький опір у включеному, а також стабільність контактів у часі.

Генератор стабільного струму вздовж плівки зібраний на мікросхемі LM234. Він має 12 дискретних значень струму, які вибираються за допомогою галетного переключателя та вимірюються амперметром. Для увімкнення струму та зміни його полярності використовувалися електромеханічні реле, які управляються мікроконтроллером (рис. 2.4).

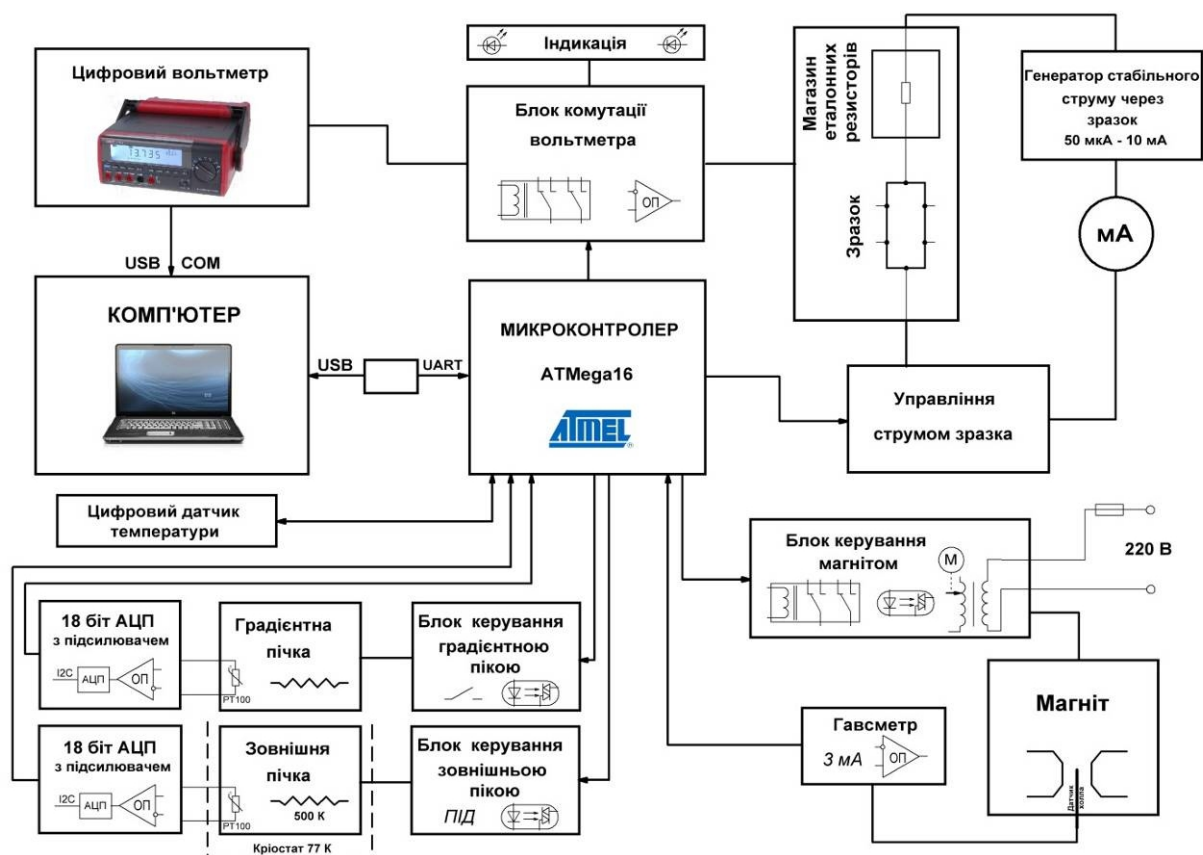


Рис. 2.4. Функціональна блок-схема установки автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок.

Для увімкнення магніту та зміни полярності магнітного поля також використовувалися електро механічні реле. Струм через магніт задається лабораторним автотрансформатором (ЛАТР), який включений перед випрямним мостом (рис. 2.4). Реверсний електродвигун, який переміщує повзунок ЛАТРа, забезпечує плавне регулювання струму через магніт. За допомогою АЦП мікроконтролера з використанням розв'язуючого трансформатора реалізовано зворотній зв'язок по напрузі. Таке виконання схеми дає можливість вимірювати магнітоопір в автоматизованому режимі. Для вимірювання індукції магнітного поля використовувався датчик холла (ПХЭ602117Б, ДХК-0,5А), який розміщувався на виносному щупі в робочій зоні магніта. Струмом через датчик становив 3 мА. За допомогою високоточного гавсметра Ш1-8 проводилась первинна калібровка і перевірка в діапазоні (0,05-2,0) Тл з занесенням калібровочної таблиці в пам'ять мікроконтролера.

Загальний вигляд установки показано на рис. 2.5. Програма для вимірювань написана в середовищі Delphi. Вона забезпечує запис даних з цифрового вольтметра, ручний та автоматичний режими керування процесом вимірювань, обробку та виведення даних експерименту на екран.



Рис. 2.5. Загальний вигляд установки автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок.

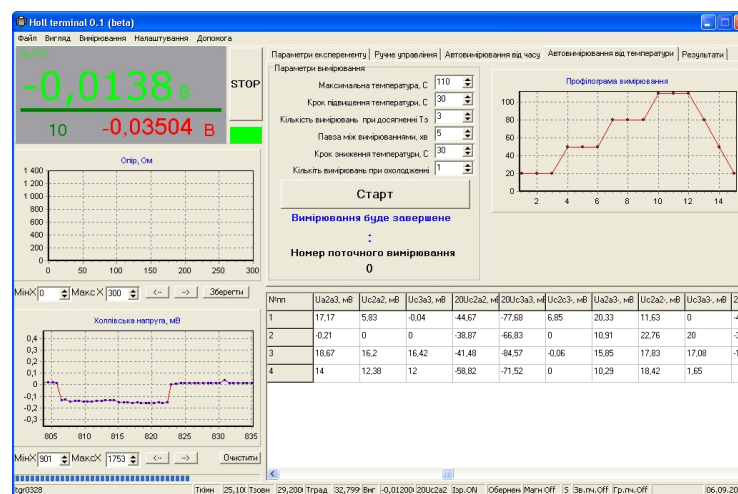


Рис. 2.6. Загальний вигляд вікна керуючої програми установки автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок.

За допомогою цифрового вольтметра результати вимірювання передаються три рази в секунду в реальному часі. Дані декодуються програмою та відображаються на екрані. Крім того, програма у ручному режимі дозволяє незалежно управляти окремими функціональними блоками, що дає можливість проводити налагодження та виконувати нестандартний експеримент. Програма в

автоматизованому режимі дозволяє проводити як одиночні вимірювання електрофізичних властивостей зразка (з автоматичним розрахунком питомої провідності, рухливості носіїв, концентрації, коефіцієнта Зеебека та ін. після внесення даних про геометричні розміри зразків), так і серії вимірювань від температури чи часу (рис. 2.6). У процесі вимірювань можливе відображення даних на графіках часових або температурних залежностей вибраних параметрів плівок. Після вимірювання результати зберігаються в окремому файлі з можливістю подальшого продовження експерименту.

Для серії зразків різних товщин реалізується можливість автоматичного фільтрування даних та побудови профілів термоелектричних параметрів.

2.3. X-дифракційний метод дослідження епітаксійних плівок

X-дифракційний структурний аналіз широко застосовується для визначення фазового складу матеріалу, параметра елементарної комірки, а також для оцінки ступеня дефектності кристалічної структури [138, 139].

Основою методу X-дифракційного аналізу є явище дифракції короткохвильових електромагнітних променів на кристалічній ґратці. Умовою дифракції X-променів на кристалічній решітці є умова Вульфа-Бреґа для дифракційної ґратки з періодом d [140, 141]:

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (2.5)$$

де θ - кут під яким спостерігається дифракція; n - порядок дифракційного максимуму (порядок відбивання); λ - довжина хвилі монохроматичних рентгенівських променів, що падають на кристал.

Якщо для дослідження вибрано полікристалічний матеріал з по-різному орієнтованими кристалами, то при взаємодії з ним монохроматичних X-променів завжди знайдеться для кожного сорту площин певне число кристалів, що потрапили в відбиваюче положення. Тоді для цього сорту кристалічних площин під кутом θ спостерігатиметься дифракційний максимум. Кутове положення максимуму визначатиметься значенням відстані між кристалічними площинами d , що залежить від геометрії кристалічної ґратки.

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 матеріал містить кілька фаз, то кожній фазі відповідатиме своя власна дифракційна картина. Тоді результуюча дифрактограма є накладенням дифрактограм усіх фаз, які існують у зразку. Інтенсивність дифракційних піків кожної фази залежатиме від їх кількісного співвідношення в досліджуваному матеріалі.

Властивості полікристалічного матеріалу залежать від розміру кристалітів. Якщо розмір кристалітів від (10-150) нм, то застосовується метод його оцінки по розширенню дифракційних ліній. Оскільки X-дифракційний метод заснований на явищі дифракції рентгенівських променів, то правильніше говорити про розміри областей когерентного розсіяння (ОКР).

Для кубічних кристалів розміри областей когерентного розсіяння D визначаються за формулою Дебая-Шеррера [138]:

$$D = \frac{K_{hkl} \lambda}{b \cos \theta}, \quad (2.6)$$

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, b – інтегральна ширина, виражена в радіанах – це повна ширина піку на половині його висоти.

$$b = \frac{I_{\text{інтегр}}}{I_{\text{max}}}, \quad (2.7)$$

де $I_{\text{інтегральне}}$ – загальна площа піку; I_{max} – його максимальна висота.

Значення D , знайдені від ліній з різними індексами, можуть відрізнятися при відхиленні форми часток від кубічної, а також через одночасний вплив на ширину лінії розмірів кристалітів.

Вплив розмірів кристалітів:

- якщо розміри кристалітів знаходяться в інтервалі від 10 до 150 нм;
- якщо блоки мають різні розміри в різних напрямках, то для кристалів

кубічної сингонії їх визначити не можна: кожна лінія є сумою ліній з різним порядком $h k l$;

- якщо досліджувана речовина кристалізується не в кубічній сингонії.

Коли для ряду дифракційних відбивань виконується умова:

$$b_1 / b_2 = \cos q_1 / \cos q_2, \quad (2.8)$$

то розширення дифракційного піку обумовлене розмірами кристалітів.

Рентгеноструктурні дослідження проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у випромінюванні $Cu K\alpha$ при анодній напрузі 35кВ і анодному струмі 15 мА. Реєстрація інтенсивності дифракційних максимумів здійснювалась шляхом неперервного запису характеристики лічильника імпульсів у відповідний файл персонального комп'ютера.

Для обробки рентгенівських дифракційних спектрів використано комп'ютерної програму *FullProf*. Ця програма розроблена для аналізу даних нейтронної та X-променевої дифракції при сталому чи змінному кроці кутів 2θ . Робота програми *FullProf* базується на методі Рітвелда, згідно з яким X-дифракційна картина записується в чисельному вигляді для дискретних значень кутів розсіювання.

Хімічний аналіз плівки PbTe проводили за допомогою рентгенофлуоресцентних спектрів, які отримувалися при кімнатній температурі з застосуванням спектрометра Expert-3L (ширина каналу 118 ± 7 еВ). Ідентифікацію хімічних елементів здійснювали за енергіями, при яких спостерігаються основні піки на спектрі та співставляли їх із табличними даними. При цьому додаткових хімічних елементів у досліджуваній плівці не виявлено (рис. 2.7). Фонові піки відповідають хімічному складу підкладки слюда. Масове співвідношення Pb:Te для плівки PbTe на підкладці зі слюди-мусковіт складає 65:35 у межах відносної похибки $\pm 3 \%$ (табл. 2.1.). Також у плівці присутня незначна кількість кисню порядку 0.5%. Тобто процеси адсорбції поверхнею кисню та проникнення його вглиб плівки для даних плівок є незначними.

Таблиця 2.1

Елемент	Мас. доля, %
8O	0.578±0.115
52Te	35.066±2.274
82Pb	64.324±2.972
РОЗРАХУНОК ЗА ХІМ. ФОРМУЛАМИ	
ФОРМУЛА	М.д.,%
PbO1	7.954
PbTe	92.007

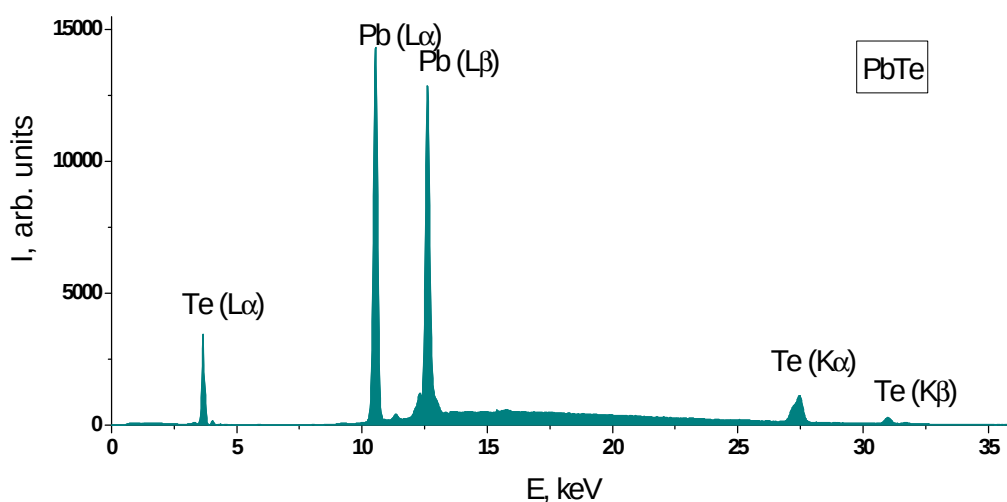


Рис. 2.7. Рентгенофлуоресцентний спектр плівки PbTe на слюді.

2.4. Дослідження морфології поверхні плівок

Структуру та морфологію поверхонь конденсатів досліджували на атомно-силовому мікроскопі (АСМ), робота якого ґрунтується на вимірюванні сил взаємодії між вістрям зонду та атомами поверхні (рис. 2.8). Величина міжатомних сил, які виникають між вістрям зонду й атомами певної ділянки “шорсткої” поверхні, відповідає величині вигину платформи кронштейна, яку можна визначити із високою точністю, реєструючи відбитий лазерний промінь за допомогою оптичного детектора (фотодіода) (рис. 2.8).

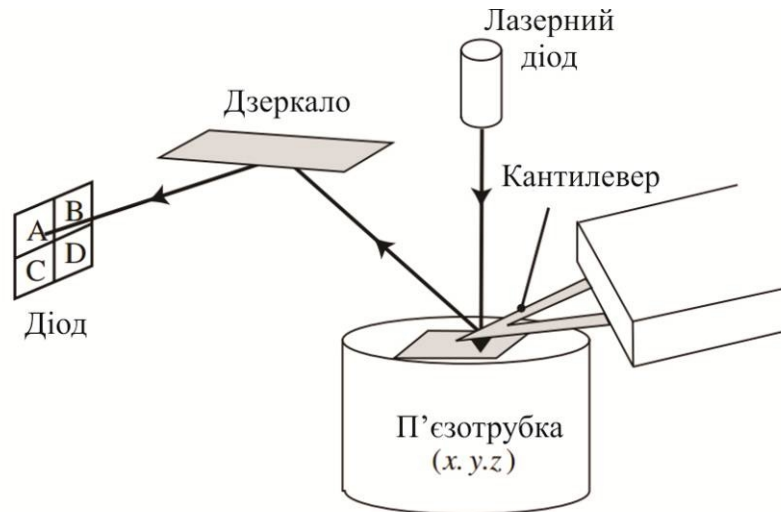


Рис. 2.8. Схематична діаграма роботи атомного силового мікроскопа.

У нашому випадку в якості АСМ було використано Nanoscope III a Dimension 3000 (Digital Instruments, США) у режимі періодичного контакту.

Вимірювання проводились у центральній зоні зразка із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 з номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (компанія "НТ-МДТ", Росія).

Системи NanoScope від Digital Instruments є лідером в області скануючої атомно-силової мікроскопії. Ці системи забезпечують повний комп'ютерний контроль мікроскопії. Вони дозволяють маніпуляції системами мікроскопу у режимі реального часу, а також аналіз та модифікацію даних вимірювань незалежно від основного обладнання.

Технічні характеристики:

Область переміщення – 120 мм x 100 мм.

Роздільна здатність – 2 мкм.

Максимальне переміщення сканера:

по осі X – 100 мкм, по осі Y – 100 мкм, по осі Z – 4,5 мкм.

Електронна роздільна здатність – 16-bit (в усіх напрямках).

Точність: – < 1% - типова, 2% - максимум, від вибраного поля сканування.

Перпендикулярність: – < 2°.

Товщину плівок контролювали часом осадження та вимрювали за

допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4 та зондового профілографа DektakХТ (рис. 2.9). Dektak ХТ дає змогу виконувати вимірювання розмірів плівки, ступеньки та поверхні нанометрового рівня.

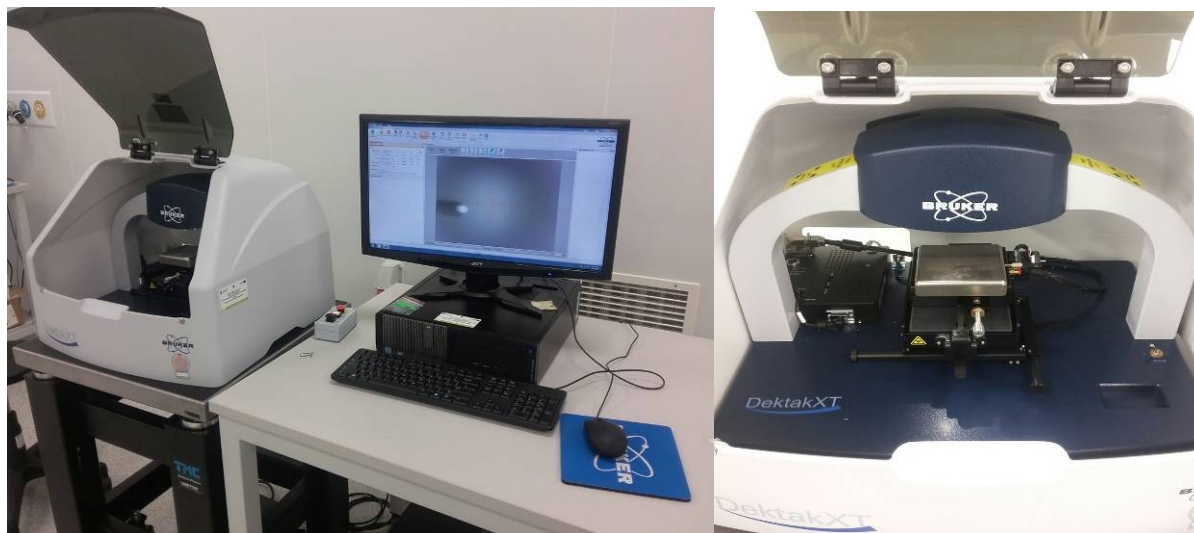


Рис. 2.9. Загальний вигляд установки для зондової профілометрії DektakХТ.

Неоднорідність плівкового шару або надмірного навантаження, може призвести до поганої ефективності та низької якості кінцевого продукту. Профілометр DektakХТ забезпечує можливість швидко і легко створювати та керувати автоматичними процедурами вимірювання на кількох ділянках для перевірки точної товщини тонких плівок. Використання одноаркової структури робить DektakХТ більш стійким, що зменшує джерела зовнішнього шуму. Удосконалена "інтелектуальна електроніка" профілометра зменшує коливання температури та використовує сучасні процесори, які мінімізують шум, що дозволяє вимірювати висоти $<10\text{ нм}$. Роздільна здатність у вертикальному напрямку $0,1\text{ нм}$. Крок вимірювання висоти в горизонтальному напрямку становить $0,4\text{ нм}$.

Товщина плівки вимірюється за різницею висоти рівнів плівки і підкладки. Профілограма плівки РbТе товщиною 120 нм наведена на рисунку 2.10. Варто відзначити, що плівка є досить однорідною по товщині.

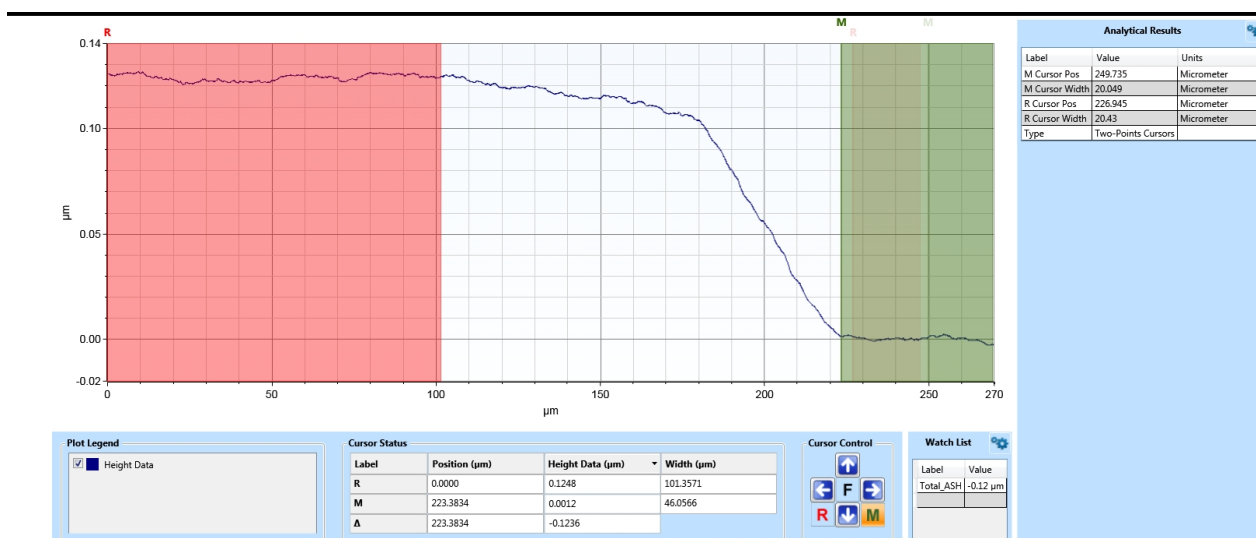


Рис. 2.10. Профілограма плівки PbTe на підкладці зі слюди-мусковіт.

2.5. Особливості вимірювання імпедансних спектрів для плівкових зразків.

Аналіз спектрів імпедансу дозволяє розділити вклади поверхні зерен і міжзеренних меж в провідність полікристалічної плівки. Домінування того чи іншого вкладу в значній мірі впливає на властивості плівок. А також частотна залежність провідності $\sigma(f)$ дозволяє визначити механізм переносу заряду в плівці нанокристалічної структури. Це інформація може бути використана для оптимізації параметрів структури для будь-якого можливого застосування. Крім того, оскільки все більше число пристроїв (наприклад, в бездротових методах зв'язку або комп'ютерах) працюють на все більш високих частотах, знання реакції різних матеріалів на електромагнітні змінні поля має велике технічне значення.

Частотна залежність дійсної Z' і уявної Z'' складових частини імпедансу плівки $Z^* = Z' - iZ''$ та питомого опору синтезованих матеріалів отримувалися методом імпедансної спектроскопії (аналізатор Autolab PGSTAT 12 виробництва голландської фірми EcoChemі за допомогою модуля FRA-2) в діапазоні частот (0.01-100) кГц. Зважаючи на значну корозійну активність досліджуваних матеріалів для усунення при зйомках на повітрі ймовірності окислення їх поверхні зйомки відбувалися у температурному інтервалі (20–60)°C. Контроль

температури здійснювався з точністю ± 1 С. Для екранування впливу паразитних сигналів зразок поміщали в металічний корпус.

У другому розділі представлені використовувані парофазні методи отримання тонких плівок на основі PbTe за різних технологічних факторів. Описано методики атомно-силової мікроскопії та Х-променевої дифрактометрії для дослідження структурних особливостей наноструктур. Наведені принципова схема, загальний вигляд установки та методика дослідження електрофізичних властивостей плівок.

Література до розділу

17, 53, 72 – 74, 82, 133 – 141.

РОЗДІЛ 3

КЛАСИЧНІ РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ РbTe

3.1. Класичний розмірний ефект в тонких плівках A4B6

Для більшості напівпровідників при кімнатній температурі довжини вільного пробігу l складають від 10 нм до 1000 нм, при цьому характерна довжина хвилі де Бройля λ при цій температурі порядку 10 нм. В розглянутому далі випадку реалізуються умови, коли необхідно враховувати класичні розмірні ефекти, при $\lambda \ll D \ll l$ (D – товщина плівки). А квантовими розмірними ефектами в цьому випадку можна нехтувати.

В квазікласичному наближенні розглянуто вплив механізму поверхневого відбивання електронів на електричну провідність плівки прямокутного перерізу. А також досліджено товщинні залежності коефіцієнта Зеєбека плівок на основі РbTe на слюдяних підкладках.

Розглядається тонка плівка з прямокутним перерізом. Будемо вважати, що довжина плівки набагато більша за її товщину ($L \gg 2d$). Схематичне зображення моделі плівки наведено на рис. 3.1. Вважається, що розсіювання носіїв струму відбувається тільки від верхньої та нижньої меж плівки. Розрахунки проведено для невродженого напівпровідника зі стандартною сферично-симетричною енергетичною зоною. До кінців плівки прикладене електричне поле, напрям якого співпадає з віссю плівки. Систему координат вибрано так, як показано на рисунку 3.1.

Коли товщина плівки $D=2d$ порівняна з довжиною вільного пробігу носіїв струму, або менше за неї $D \leq l$, виникає суттєва нелокальність в зв'язку між $\mathbf{E}$ та $\mathbf{j}$. Для опису цієї нелокальності необхідно знати нерівноважну функцію розподілу носіїв струму [142]:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_0(e) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \quad (3.1)$$

де f_1 – відхилення функції розподілу f від рівноважної функції розподілу Фермі f_0 [143]

$$f_0(e) = \left(\exp \left[(e - \mu) / k_B T \right] + 1 \right)^{-1}, \quad (3.2)$$

де μ – хімічний потенціал, T – температура плівки, k_B – стала Больцмана.

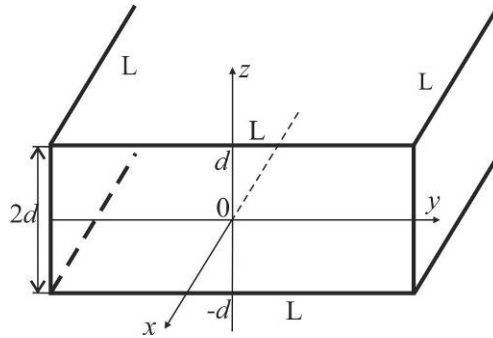


Рис. 3.1. Схематичне зображення моделі тонкої плівки для дифузно-дзеркального механізму відбивання носіїв заряду від поверхонь плівки.

Кінечтичне рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації для стаціонарного стану $f_1(\vec{r}, \vec{p})$ [144]:

$$\vec{r} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} - e(\vec{r} \cdot \vec{E}) \frac{\partial f_0}{\partial e} = -\frac{f_1}{t}, \quad (3.3)$$

тут $e > 0$ – абсолютна величина заряду електрона, $t = \frac{1}{n}$ – час релаксації.

Однозначний розв'язок задачі можливий лише за умови правильного вибору крайових умов для нерівноважної функції розподілу для прямокутного перерізу плівки. Як такі крайові умови взято умову дзеркально-дифузного відбивання носіїв заряду від поверхні [144, 145]:

$$f_1(\vec{r}, \vec{p}) = \alpha f_1(\vec{r}, \vec{p}, \vec{p}') \text{ при } \begin{cases} |z| = d, \\ z p_z < 0. \end{cases} \quad (3.4)$$

де $\vec{r}$ – радіус-вектор електрона, $\vec{p}$ – імпульс електрона, p_z – складова імпульсу електрона вздовж вісі симетрії плівки, $p'_z = \left[1 - (2z^2 / d^2) \right] p_z$ – складова вектора імпульсу, яка при дзеркальному відбиванні переходить у p_z . При дзеркальному відбиванню від верхньої і нижньої поверхні плівки при $z = \pm d$, $p'_z = -p_z$. α – коефіцієнт дзеркального відбивання (ймовірність дзеркального відбивання), $0 \leq \alpha \leq 1$. При $\alpha = 0$ маємо дифузне відбивання, а при $\alpha = 1$ – чисто дзеркальне відбивання, $0 < \alpha < 1$ – змішане дзеркально-дифузне відбивання. Випадок

масивної плівки реалізується при $d \rightarrow \infty$, а також при $a \rightarrow 1$.

Завдяки крайовій умові (3.4) можна побачити поведінку функції $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ на границі дзеркального відбивання. В точці відбивання в момент часу t_n маємо стрибок функції розподілу:

$$f_1(t_n + 0) = a f_1(t_n - 0). \quad (3.5)$$

Знак $+/-$ означає границю функції $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ в точці відбивання t_n справа або зліва по часу пролітання електрона.

Розв'язуючи кінетичне рівняння Больцмана методом характеристик, остаточно маємо вирази для функцій розподілу.

$$f_{1k} = A \left[1 - \frac{(1-a) \exp(-n t_k)}{1 - a \exp(-n t_0)} \right], \quad k=1,2. \quad (3.6)$$

Коефіцієнт A визначається з виразу:

$$A = \frac{e(\mathbf{vE})}{n} \frac{\partial f_0}{\partial e}, \quad n = \frac{1}{t}, \quad (3.7)$$

Параметр t_k у виразі (3.6) має зміст часу руху електрона вздовж траєкторії від границі, на якій відбувається відбивання до точки $\mathbf{r}$ зі швидкістю u_z . $t_k \geq 0$, $t_0 > 0$, де t_0 – час руху електрона від точки $-d$ до d зі швидкістю u_z

$$t_0 = 2d / |u_z|. \quad (3.8)$$

Час t_k для даної задачі буде визначатися наступними виразами:

$$\begin{cases} t_1 = \frac{z-d}{u_z} \text{ при } 0 \leq z \leq d, p_z < 0, \\ t_2 = \frac{z+d}{u_z} \text{ при } -d \leq z \leq 0, p_z > 0, \end{cases} \quad (3.9)$$

$u_z = p_z / m_z$, де m_z – ефективна маса електрона в напрямку осі z .

При чисто дифузному розсіянні $\alpha=0$. Тоді маємо наступні вирази для функцій розподілу

$$f_{1k} = A(1 - \exp(-n t_k)). \quad (3.10)$$

$\alpha=1$ відповідає масивному зразку (як і при $d \rightarrow \infty$).

Зовнішнє електричне поле, діючи на носії струму, спричиняє появу

всередині плівки струму, густиною $\mathbf{j}$

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{(2p\hbar)^3} \int \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad d\mathbf{p} \equiv dp_x dp_y dp_z. \quad (3.11)$$

Електричне поле прикладається вздовж осі x , тобто $E_x=E$, $E_y=E_z=0$. Тоді

$$j_x = \frac{2e}{(2p\hbar)^3} \int u_x f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = s E, \quad (3.12)$$

де σ – провідність плівки.

Розглянемо дифузне відбивання $\alpha=0$. Тоді густина струму вздовж осі x

$$j_x = -\frac{2e^2 E}{m_{\perp}^2 (2p\hbar)^3 n} \sum_{k=1}^2 \int p_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial e} (1 - e^{-v t_k}) g(t_k) d\mathbf{p}. \quad (3.13)$$

Тут $g(t_k) = \begin{cases} 1, & t_k \geq 0, \\ 0, & t_k < 0 \end{cases}$ – функція Хевісайда, а похідна від функції розподілу f_0

$$\frac{\partial f_0}{\partial e} = -\frac{e^{-\frac{e-m}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{e-m}{k_B T}} + 1 \right)^2} \cdot \frac{1}{k_B T},$$

Для розрахунку інтегралу (3.13) зручно перейти до циліндричної системи координат

$$e = \frac{1}{2m_z} \left(p_z^2 + \frac{m_z}{m_{\perp}} p_{\perp}^2 \right), \quad p_{\perp}^2 = p_x^2 + p_y^2, \quad p_x = p_{\perp} \cos j, \\ d\mathbf{p} = p_{\perp} dp_{\perp} dj dp_z.$$

Внаслідок крайових умов виявляється нелокальність провідності $\sigma = \sigma(z)$.

Введемо поняття інтегральної провідності.

$$G = \int_{-d}^d s(z) dz. \quad (3.14)$$

Тоді повний струм

$$I = GU, \quad (3.15)$$

де $U=EL$ – напруга на кінцях плівки, L – довжина плівки.

Якщо визначити розмірність інтегральної провідності, то $[G] = \frac{1}{Om} = \frac{A}{B}$.

Від інтегрування по $dp_{\perp}$ переходимо до інтегрування по $de_{\perp}$, яке можна визначити точно.

Остаточний результат після інтегрувань по $de_{\perp}$, $d\varphi$, dz і попереднього підсумовування по $k=1,2$ маємо [144]:

$$G = -\frac{e^2(k_B T)^2}{p^2 \hbar^3 n^2} \int_{-m^*}^{\infty} dh \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h + m^*}}\right) \right] \ln(1 + e^{-h}), \quad (3.16)$$

де $m^* = \frac{m}{k_B T}$ – безрозмірний хімічний потенціал, $q = \frac{d}{l}$ – безрозмірна півтовщина плівки, l – середня довжина вільного пробігу електрона,

$$l = \sqrt{\frac{k_B T}{m_z}} t. \quad (3.17)$$

Вважаємо, що час релаксації t не залежить від енергії (для достатньо тонких плівок це відповідає механізму розсіяння на акустичних фононах). τ можна оцінити за експериментальним значенням рухливості μ_d носіїв струму [9],

$$t = \frac{m_d m_z}{e}, \quad (3.18)$$

Якщо ж електричне поле прикладається вздовж осі z , тобто $E_z = E = \text{const}$, $E_x = E_y = 0$ [115], то густина струму вздовж осі z при дифузному відбиванні визначається за допомогою виразу

$$j_z = -\frac{2e^2 E_z}{m_z^2 (2p \hbar)^3 n} \sum_{k=1}^2 \int p_z^2 \frac{\partial f_0}{\partial e} (1 - e^{-v t_k}) g(t_k) d\mathbf{p}. \quad (3.19)$$

В даній моделі ширина плівки набагато більша від її товщини і відбиванням від бічних стінок плівки можна нехтувати.

Відповідна інтегральна провідність

$$G_z = \int_{-d}^d s_{zz} dz. \quad (3.20)$$

Після інтегрування отримаємо

$$G_z = -\frac{2e^2}{p^2 \hbar^3 n^2} \frac{m_{\perp}}{m_z} (k_B T)^2 \times \int_{-m^*}^{\infty} \frac{(h + m^*)}{(e^h + 1)} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h + m^*}}\right) \right] dh. \quad (3.21)$$

Сила струму, яка виникає в плівці при напрямку зовнішнього поля вздовж осі z

$$I_{zz} = G_{zz} U, \text{ де } U = 2Ed.$$

Термоелектричний коефіцієнт

$$b = -\frac{2et}{(2p\mathbf{h})^3 T} \sum_{k=1}^2 \int u_x^2 (e - m) \left(\frac{\partial f_0}{\partial e} \right) (1 - e^{-vt_k}) g(t_k) d\mathbf{p}. \quad (3.22)$$

Часи t_k будуть визначатися за формулами (3.9).

Внаслідок крайових умов виявляється нелокальність $\beta = \beta(z)$. Тому вводимо інтегральний термоелектричний коефіцієнт

$$B = \int_{-d}^d b(z) dz. \quad (3.23)$$

Термоелектричний струм визначається через інтегральний коефіцієнт B :

$$I_{th} = B \Delta T = B \frac{\partial T}{\partial x} L,$$

де $\Delta T = \frac{\partial T}{\partial x} L$. Тоді

$$B = \frac{ek_B}{p^2 \mathbf{h}^3 n^2} (k_B T)^2 \int_{-m^*}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h + m^*}}\right) \right] \times \left[\frac{h}{e^h + 1} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(1+n)^2} e^{-(n+1)h} \right] dh. \quad (3.24)$$

Термоерс плівки дорівнює відношенню B до G

$$S_x = -\frac{B}{G}. \quad (3.25)$$

Отже

$$S_x = -\frac{k_B}{e} \frac{\int_{-m^*}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h + m^*}}\right) \right] \left[\frac{h}{e^h + 1} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(1+n)^2} e^{-(n+1)h} \right] dh}{\int_{-m^*}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h + m^*}}\right) \right] \ln(1 + e^{-h}) dh}.$$

Для випадку змішаного дзеркально-дифузного відбивання в отриманих формулах для G , B і S_{xx} потрібно зробити заміну

$$\exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}}\right) \rightarrow \frac{1-a}{\left(1-a e^{\frac{-2q}{\sqrt{h+m^*}}}\right)} \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{h+m^*}}\right). \quad (3.26)$$

Залежності інтегральних величин електропровідності G і коефіцієнта Зеебека S_x від товщини для плівок n-PbTe з концентрацією носіїв $n_{el} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та $1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ представлені на рис. 3.2, 3.3, 3.5. Теоретичний розрахунок для опису характеру залежності $G(d)$ і $S(d)$ проводився з використанням засобів математичного пакета Maple.

На рис. 3.2 представлено теоретичну криву для інтегральної провідності плівок n-PbTe ($n_{el} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) різної товщини та експериментальні дані. Видно, що зі збільшенням товщини плівок D провідність суттєво зростає. У даному випадку суттєвий вплив мають розмірні ефекти, які з ростом товщини стають незначними.

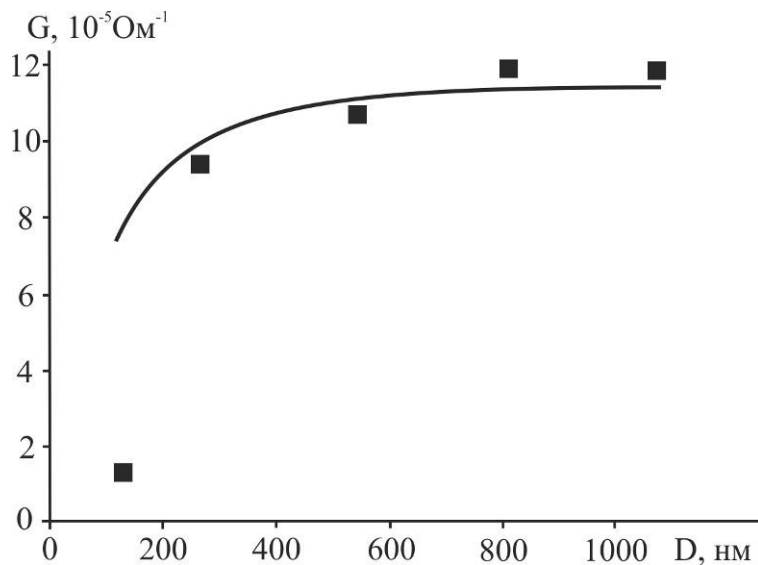


Рис. 3.2. Залежність інтегральної провідності G від товщини плівок n-PbTe ($n_{el} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення при $\alpha=0$.

В якості вхідних параметрів використовувалися значення ефективних мас носіїв заряду в n-PbTe і рухливість електронів масивного кристала. Для розрахунку використовувалися параметри, наведені в таблиці. Визначене значення безрозмірної енергії Фермі для даних кривих (рис. 3.2–3.5) становило

$\mu^* = -3,8$. Тобто електронний газ у плівках таких товщин буде невідродженим. Це підтверджує попереднє твердження, що носії струму у плівках будуть підпорядковані статистиці Максвелла-Больцмана.

Теоретично розраховані криві добре описують експериментально отримані результати. Неспівпадіння може бути пов'язано з тим, що в даній моделі не враховувалося розсіювання на міжзеренних межах, а також акцепторна дія кисню, який суттєво впливає на електричні параметри плівок [146]. Крім того, не врахована різниця між двома поверхнями плівка-підкладка і плівка-повітря.

Середня довжина вільного пробігу l носіїв струму, розрахована згідно формули (3.17), для тонких плівок на основі n-PbTe складає ~ 72 нм.

Інтегральна провідність також була розрахована для різних значень коефіцієнта дзеркального відбивання α (рис. 3.3). Видно, що найліпше експеримент описує крива з $\alpha=0$. Тобто, для цих плівок реалізується механізм повністю дифузного розсіювання завдяки тому, що поверхня плівки є недосконалою та може мати на поверхні нанорозмірні кристаліти [146].

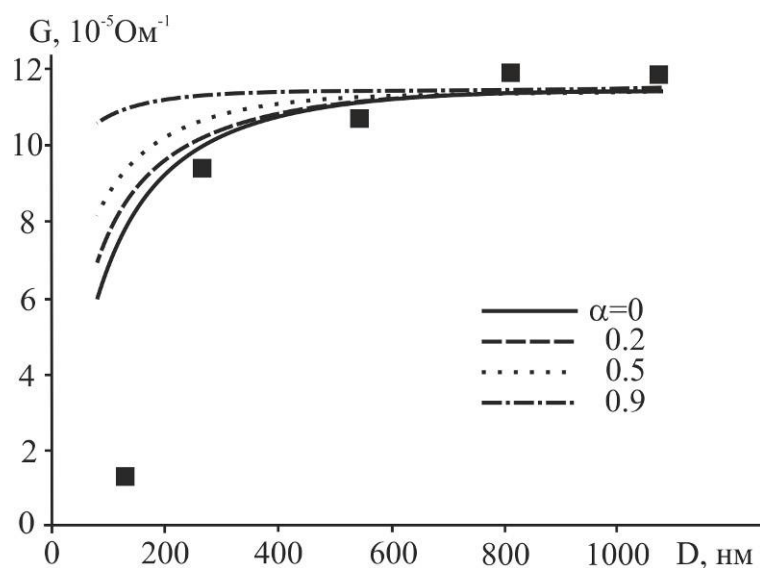


Рис. 3.3. Залежність інтегральної провідності G від товщини плівок n-PbTe на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт для різних значень α . Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення.

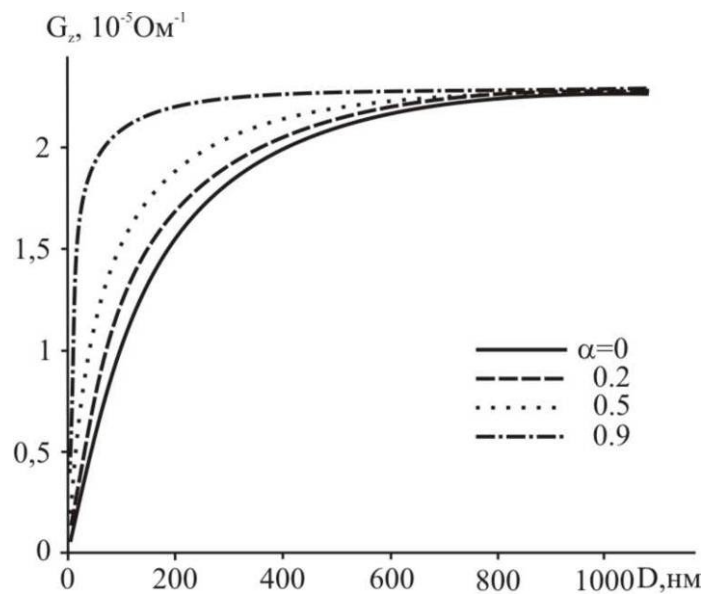


Рис. 3.4. Розрахунок залежностей інтегральної провідності G_z від товщини плівок n-PbTe згідно моделі квазікласичного наближення для різних значень коефіцієнта дзеркальності α .

Теоретичний розрахунок залежностей інтегральної провідності G_z вздовж осі z від товщини плівок n-PbTe згідно моделі квазікласичного наближення для різних значень коефіцієнта дзеркальності α наведений на рисунку 3.4. З рисунка видно, що криві для G_z поведуть себе аналогічно кривим для G . Для провідності вздовж осі z також присутній розмірний ефект взаємозалежності від товщини плівки. Видно також, що інтегральна провідність G_z на порядок менша, ніж провідність вздовж осі плівки G .

Коефіцієнт Зеебека S_x не значно залежить від товщини плівок і знаходиться в межах $(-400)–(-480)$ мкВ/К (рис. 3.5). В області малих товщин спостерігається зменшення коефіцієнта Зеебека, що спричинене акцепторним впливом кисню. Це підтверджується тим, що найтонша плівка з експериментальних даних має р-тип провідності. Зміна знаку S із зменшенням товщини плівки може бути пояснена також різними розмірними залежностями електронної і діркової складових в сумарному переносі заряду в плівках. За рахунок різниці ефективних мас траєкторії електронів і дірок характеризуються різними середніми довжинами вільного пробігу. Теоретична крива задовільно описує експеримент в області більших товщин і приведена для значення $\alpha=0$.

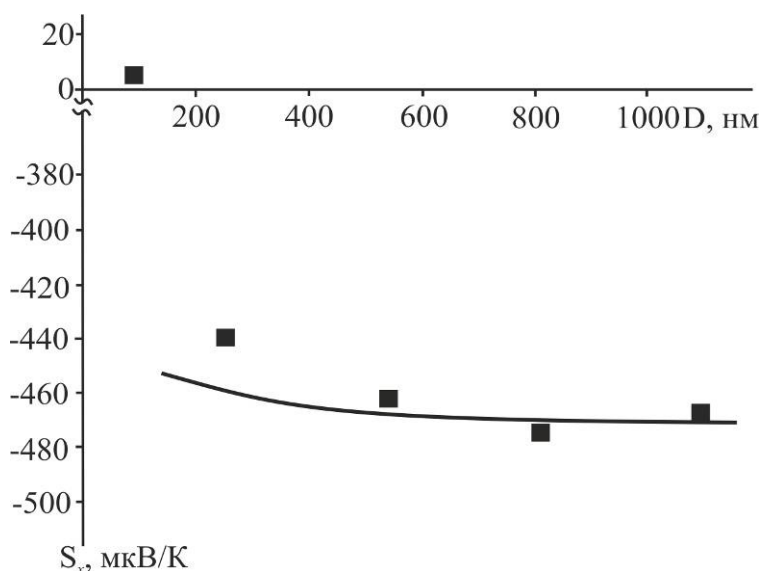


Рис. 3.5. Залежність коефіцієнта Зеебека S_x від товщини плівок n-PbTe ($n_{el}=1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення при $\alpha=0$.

Таблиця 3.1

Параметри, які використовувались при розрахунку термоелектричних параметрів для плівок n-PbTe [1,148]

μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	T, K	$m_{\perp}$, $k\Gamma$	m_z , $k\Gamma$	n_{el} , см^{-3}
2700	300	$0,24m_0$	$0,024m_0$	$1,5 \cdot 10^{17}$

m_0 – дійсна маса електрона.

Теоретичну криву та експериментальні дані для інтегральної провідності плівок n-PbTe з концентрацією носіїв $n = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ різної товщини представлено на рис. 3.6. Зі збільшенням товщини плівок D провідність суттєво зростає. При у цьому діапазоні товщин домінуючий вплив мають класичні розмірні ефекти, пов'язані з розсіюванням на поверхні плівки. Вихідні параметри для розрахунку, наведені в таблиці. Визначене значення безрозмірної енергії Фермі для даних кривих (рис. 3.6–3.7) становило $\mu^* = 2$. Тобто, електронний газ у плівках буде виродженим.

Середня довжина вільного пробігу l носіїв струму, розрахована згідно

формул (3.16)–(3.17), для тонких плівок на основі n-PbTe складає ~ 45 нм.

Інтегральну провідність для різних значень коефіцієнта дзеркального відбивання α представлено на рис. 3.8. Видно, що найточніше експеримент співпадає з кривою зі значенням $\alpha=0$. Тобто, розсіяння носіїв на поверхні можна вважати повністю дифузним завдяки тому, що поверхня плівки є недосконалою та може мати на поверхні нанорозмірні кристаліти.

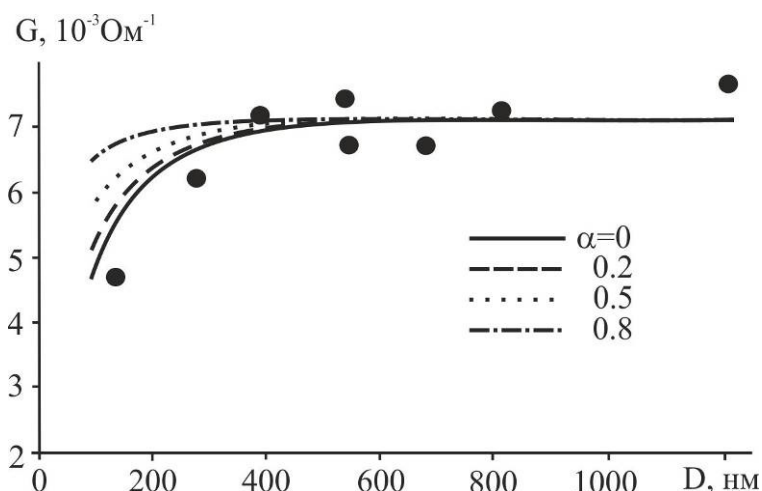


Рис. 3.6. Залежність інтегральної провідності G від товщини плівок n-PbTe ($n_{el}=1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт для різних значень α . Точки – експеримент, лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення.

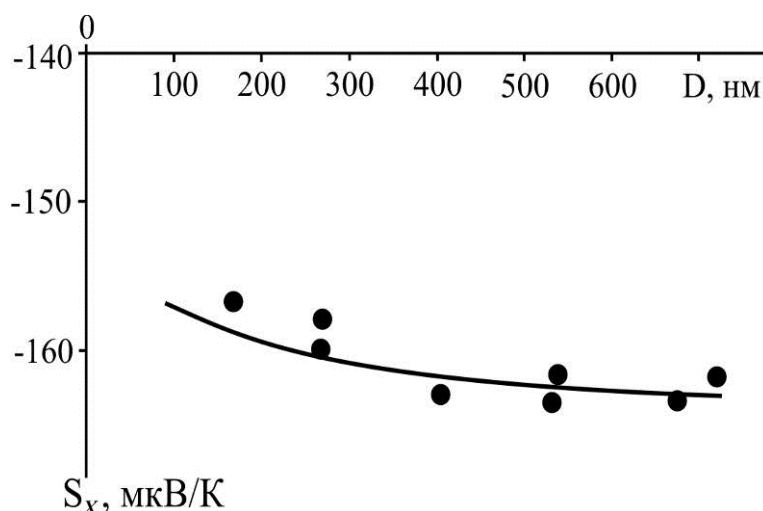


Рис. 3.7. Залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівок n-PbTe ($n_{el}=1,2 \cdot 10^{18}$) на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі квазікласичного наближення.

На рисунку 3.7 наведено результат розрахунку залежності S_x за формулами (3.25) для моделі квазікласичного наближення. Спостерігається монотонне збільшення за абсолютною величиною термо-ерс з ростом товщини плівки. Для плівок товщиною $d > 500\text{нм}$ крива виходить на насичення. Тобто плівки будуть мати властивості масивного зразка.

Як видно з експериментальних даних плівки з меншим значенням концентрації ($n_{el}=1,5\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$) мають провідність на 2 порядки меншу ніж плівки з концентрацією ($n_{el}=1,2\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$). Проте, коефіцієнт Зеєбека для перших зразків

$$\epsilon \text{ вищим відповідно до формули } S = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{2(2p m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n_{el}} \right) + const \text{ [1].}$$

Тому зміна концентрації несуттєво впливає на коефіцієнт термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (1,5 та 3,5 мкВт/К²см для товстих плівок при $n_{el}=1,5\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ та $n_{el}=1,2\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ відповідно).

3.2. Застосування моделі Фукса-Зондгеймера для опису електричних властивостей тонких плівок

Тонка плівка, на відміну від масивних кристалів, має більшу кількість джерел розсіювання електронів (поверхня, межі зерен, дислокації невідповідності). У 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 [88, 89]. Електропровідність плівки σ , визначена з кінетичного рівняння Больцмана та з врахуванням граничних умов згідно з [88]:

$$\frac{s}{s_b} = 1 - \frac{3}{8k} + \frac{3}{2k} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \exp(-kt) dt, \quad (3.27)$$

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

$$k = d / l. \quad (3.28)$$

Для граничного випадку $k \gg l$ (товсті плівки) маємо[89]:

$$s = s_b \left(1 + \frac{3}{8k} (1-p) \right)^{-1}, \quad k \gg 1. \quad (3.29)$$

Для досить тонких плівок ($k \ll 1$)

$$s = s_b \frac{3}{4} \frac{1+p}{1-p} k \ln \frac{1}{k}, \quad k \ll 1. \quad (3.30)$$

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 .

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 [89]:

$$R_H = R_{Hb} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{1-p}{1+p} \cdot \frac{1}{k \cdot (\ln k^{-1})^2}, \quad k \ll 1. \quad (3.31)$$

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

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 [149]:

$$m = m_b (1+k)^{-1}. \quad (3.32)$$

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

Згідно робіт Джасті і ін. [150] і Майера [151] коефіцієнт Зеєбека S плівок з товщиною $d \gg l$ задається

$$S = S_b \left[1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{U}{1+U} \cdot (1-p) \right], \quad (3.33)$$

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

$$S = S_b \left[1 + \frac{U}{1+U} \cdot \frac{\ln\left(\frac{l}{d}\right) - 1.42}{\ln\left(\frac{l}{d}\right) - 0.42} \right], p \sim 0. \quad (3.34)$$

де S_b – коефіцієнт Зеєбека для масивного зразка, а параметр $U = (\partial \ln I(E) / \partial \ln E)_{E=\xi}$ характеризує енергетичну залежність I , E – енергія електрона, ξ – енергія Фермі. При квадратичному законі дисперсії $U = 2$ передбачається гіпотезою вільних електронів Блоха. Різні дослідження плівок дають різні значення U . Хюбнер [152] отримав $U = -0,53 \pm 0,19$ для тонкої золотої фольги при температурі між 77 і 296 К. Чопра і ін.[153] отримав $U = -18,7$ для мідних тонких плівок при $T = 483$ К. Торнбург і Вайман [154] знайшли $U \approx -2.2$ для Au-Ni тонких плівок.

В загальному випадку для напівпровідника з довільним ізотропним законом дисперсії коефіцієнт Зеєбека визначається з виразу [101]

$$S = S_b \left[1 - \frac{3(1-p)}{8k} \frac{r - \gamma(n)}{r + 1 - \gamma(n)} \right], \quad (3.35)$$

де $\gamma(n) = 3 \frac{n}{m(n)} \frac{dm(n)}{dn}$ – параметр непараболічності, який залежить від концентрації носіїв заряду n та ефективної маси m ; r – параметр розсіювання ($r=0$ при розсіюванні на акустичних фононах, $r=1$ при розсіюванні на оптичних фононах, $r=2$ – на іонах домішки). Для непараболічної зони параметр $\gamma(n)=0$, а для сильно непараболічної зони $\gamma(n)=1$.

Якщо розглядати плюмбум телурид, то для нього залежність ефективної маси від концентрації [1]

$$m(n) = m_0^* \left(1 + \frac{2E_F}{\epsilon_g} \right) \quad (3.36)$$

де m_0^* – ефективна маса на дні зони провідності, ϵ_g – ширина забороненої зони,

$$E_F = k_B T \ln \left(\frac{n}{N_c} \right).$$

Якщо обчислити параметр непераболічності для плівок плюмбум телуриду, то $\gamma(n)=0,3-0,4$. Крім того, основним механізмом розсіювання носіїв заряду при даній температурі в наших плівках є розсіювання на акустичних фононах $r=0$ (розділ 4). Для таких умов формула (3.35) буде співпадати з формулою (3.33).

3.3. Вплив поверхневого розсіювання носіїв струму на термоелектричні властивості тонких плівок

Теоретичні залежності та експериментальні дані для електропровідності σ , коефіцієнта Холла R_H , рухливості μ і коефіцієнта Зеебека S_x від товщини для плівок n-PbTe представлені на рис. 3.8-3.16. В якості параметрів масивного зразка використані експериментальні дані для достатньо товстих плівок, які добре співпадають з даними для масивних зразків [155]:

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

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

Таблиця 3.2

Розраховані параметри моделі Фукса-Зонгеймера для плівок PbTe

Тип підкладки	$l(1-p)$, нм	γ
Слюда	159	0,60
Ситал	504	0,62

На рисунку 3.8 та 3.9 зображено залежність питомої провідності σ від товщини плівок n-PbTe на слюді і на ситалі 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 (3.29) і визначені величини ефективних параметрів $l(1-p)$. Найкраще співпадіння

теоретичної кривої та експериментальних даних було отримане методом найменших квадратів за допомогою спеціальних функцій в середовищі Maple [7].

Внутрішній розмірний ефект, тобто розсіювання на межах зерен, не враховано, бо для даних плівок виконується умова про те, що товщина плівки набагато більша за розміри зерен $d \gg D$, а також $d \gg l$.

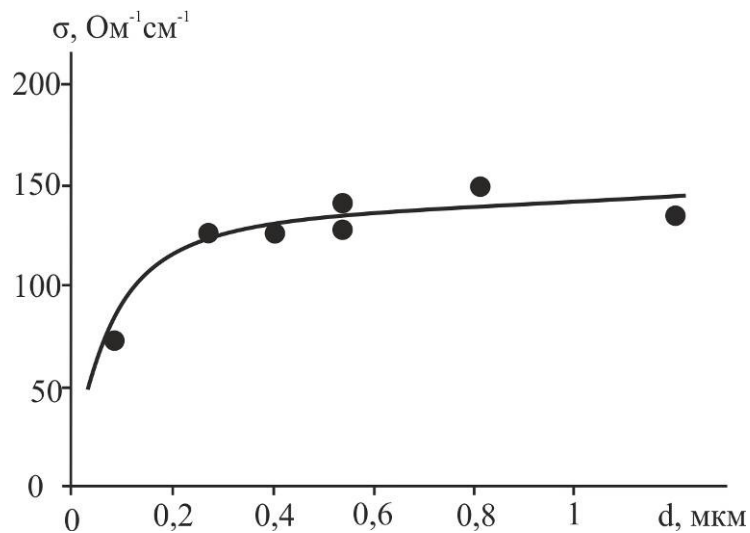


Рис. 3.8. Залежність питомої провідності σ від товщини плівок p -PbTe на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Фукса–Зондгеймера.

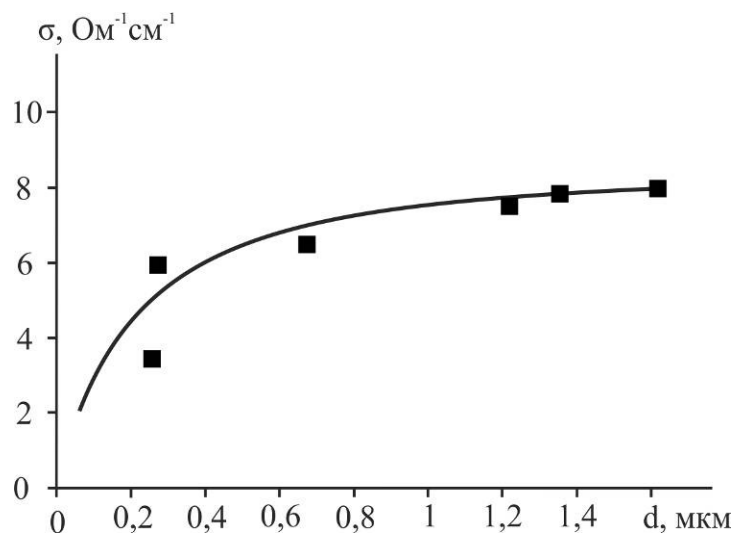


Рис. 3.9. Залежність питомої провідності σ від товщини плівок p -PbTe на ситалі. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Фукса–Зондгеймера.

Експериментально отримані залежності коефіцієнта Холла від товщини плівок n-PbTe на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт та ситалу наведені на рисунках 3.10 та 3.11. Спостерігається значна розмірна залежність коефіцієнта Холла, що не пояснюється в рамках моделі Фукса-Зондгеймера.

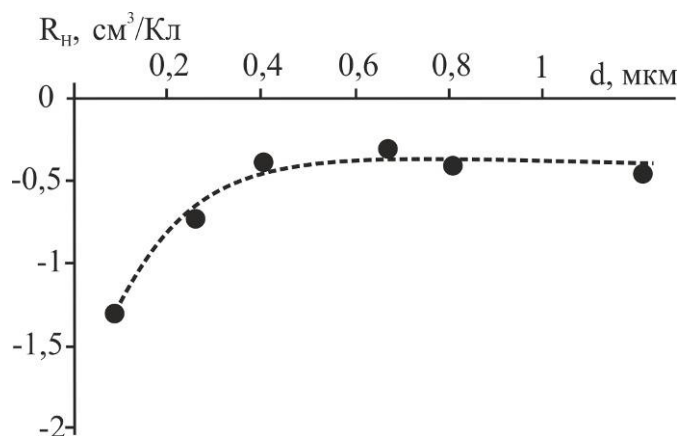


Рис. 3.10. Залежність коефіцієнта Холла R_H від товщини плівок n-PbTe на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, лінії – для наочності.

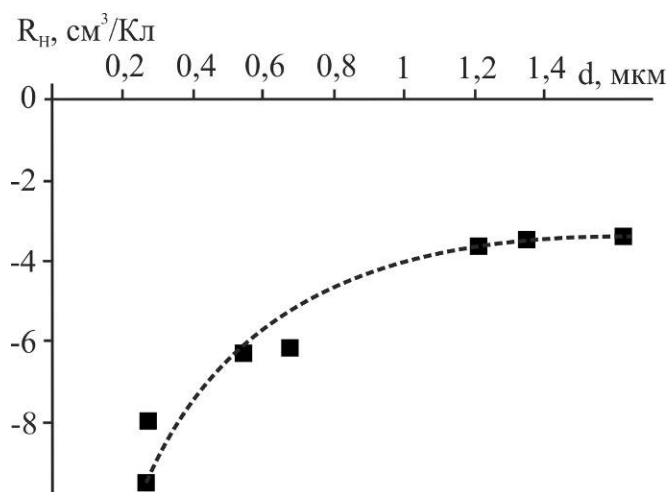


Рис. 3.11. Залежність коефіцієнта Холла R_H від товщини плівок n-PbTe на ситалі. Точки – експеримент, суцільні лінії – для наочності.

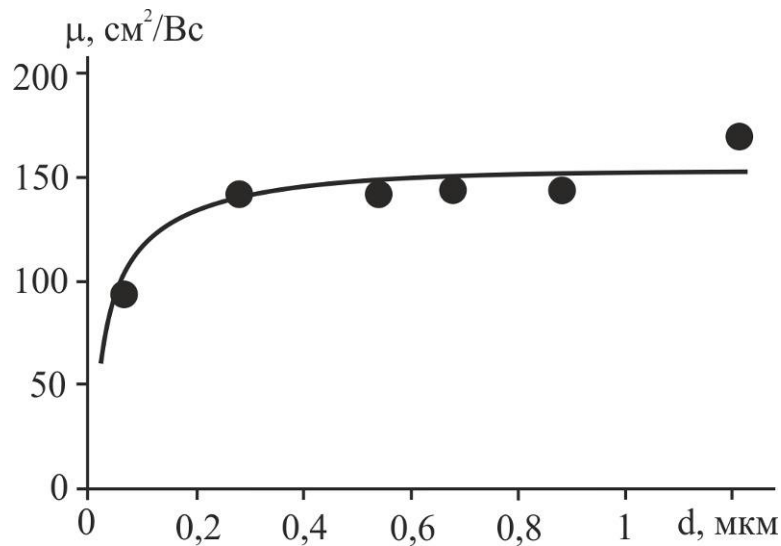


Рис. 3.12. Залежність холлівської μ рухливості від товщини плівок n-PbTe на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Фукса–Зондгеймера.

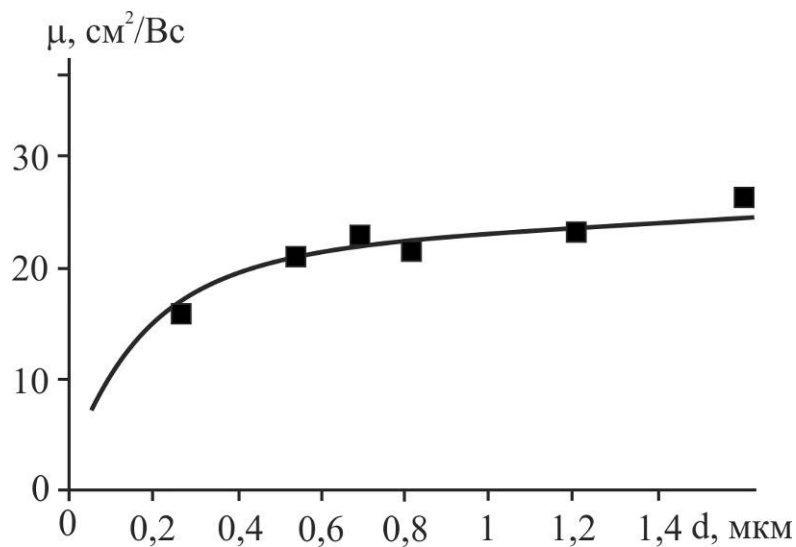


Рис. 3.13. Залежність холлівської μ рухливості від товщини плівок n-PbTe на ситалі. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Фукса–Зондгеймера.

На рис. 3.14 і 3.15 приведені товщинні залежності коефіцієнта Зеєбека S від товщини плівок n-PbTe згідно запропонованої моделі для підкладок зі слюди-мусковіт та ситалу. Для плівок на слюді (рис. 3.14) суцільна крива розрахована згідно формули (3.35). Для даних зразків плівок експеримент добре описує теорія для товстих плівок. При розрахунку методом найменших квадратів було отримано

значення для $\gamma = 0,6$, що свідчить про відхилення від квадратичного закону дисперсії, і в межах похибки співпадає з теоретично передбаченим значенням для плумбум телериду. Крім того, у цьому випадку поверхня Фермі не є сферою.

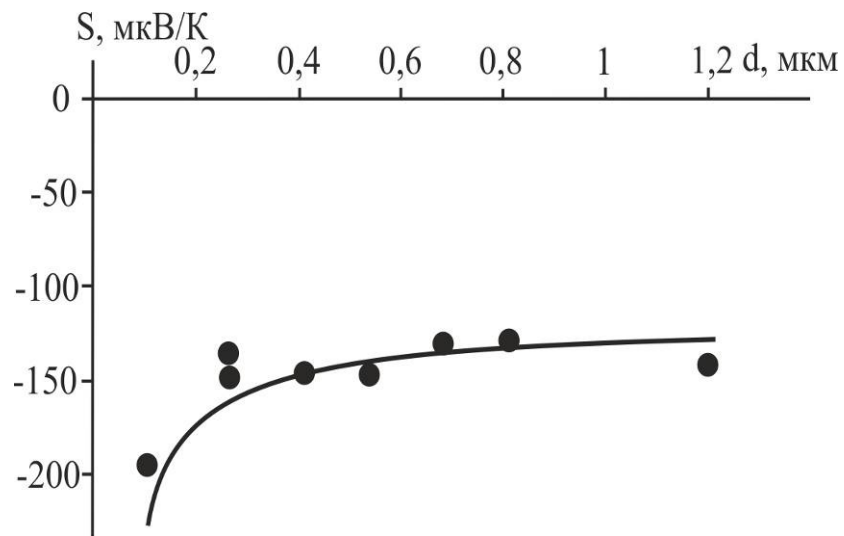


Рис. 3.14. Залежність коефіцієнта Зеєбека S від товщини плівок $p\text{-PbTe}$ на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно формули (3.35).

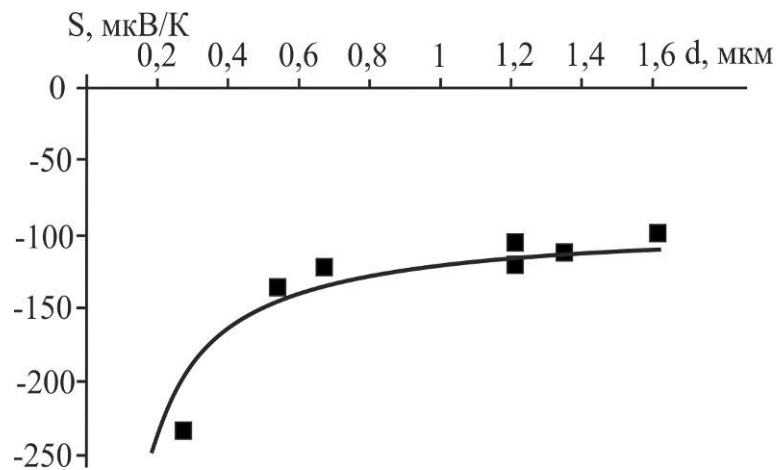


Рис. 3.15. Залежність коефіцієнта Зеєбека S від товщини плівок $p\text{-PbTe}$ на ситалі. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно формули (3.35).

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

Також варто зазначити, що досліджувані зразки мають достатньо високі значення коефіцієнта Зеєбека $S \sim 200$ мкВ/К. Проте, вищі значення провідності σ для плівок на слюді дають більші значення термоелектричної добротності для плівок на слюді $S^2\sigma \sim 4$ мкВт/К²см, порівняно з плівками на ситалі $S^2\sigma \sim 0,4$ мкВт/К²см.

Важливим параметром, що впливає на значення коефіцієнта дзеркальності є шорсткість поверхні z . Займаном [144] було запропоновано модель, в якій за аналогією з оптикою, розглядається можливість одержання математично точного виразу для коефіцієнта дзеркальності p .

Тоді згідно з [144] коефіцієнт дзеркальності визначається як

$$p = \exp\left(-\frac{16p^3 z^2}{l^2}\right). \quad (3.37)$$

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

Таблиця 3.3

Залежність коефіцієнта дзеркальності від шорсткості поверхні

слюда					ситал				
№ зразка	Товщина d , нм	Розмір зерна D , нм	Середньо-квадратична шорсткість Z , нм	Параметр дзеркальності, p	№ зразка	Товщина d , нм	Розмір зерна D , нм	Середньо-квадратична шорсткість Z , нм	Параметр дзеркальності, p
1a	810	39	10,62	0,45	2a	1350	149	35,67	0,12
1a ₂	540	24	6,73		2b	270	39	6,77	
1b	270	31	5,02						

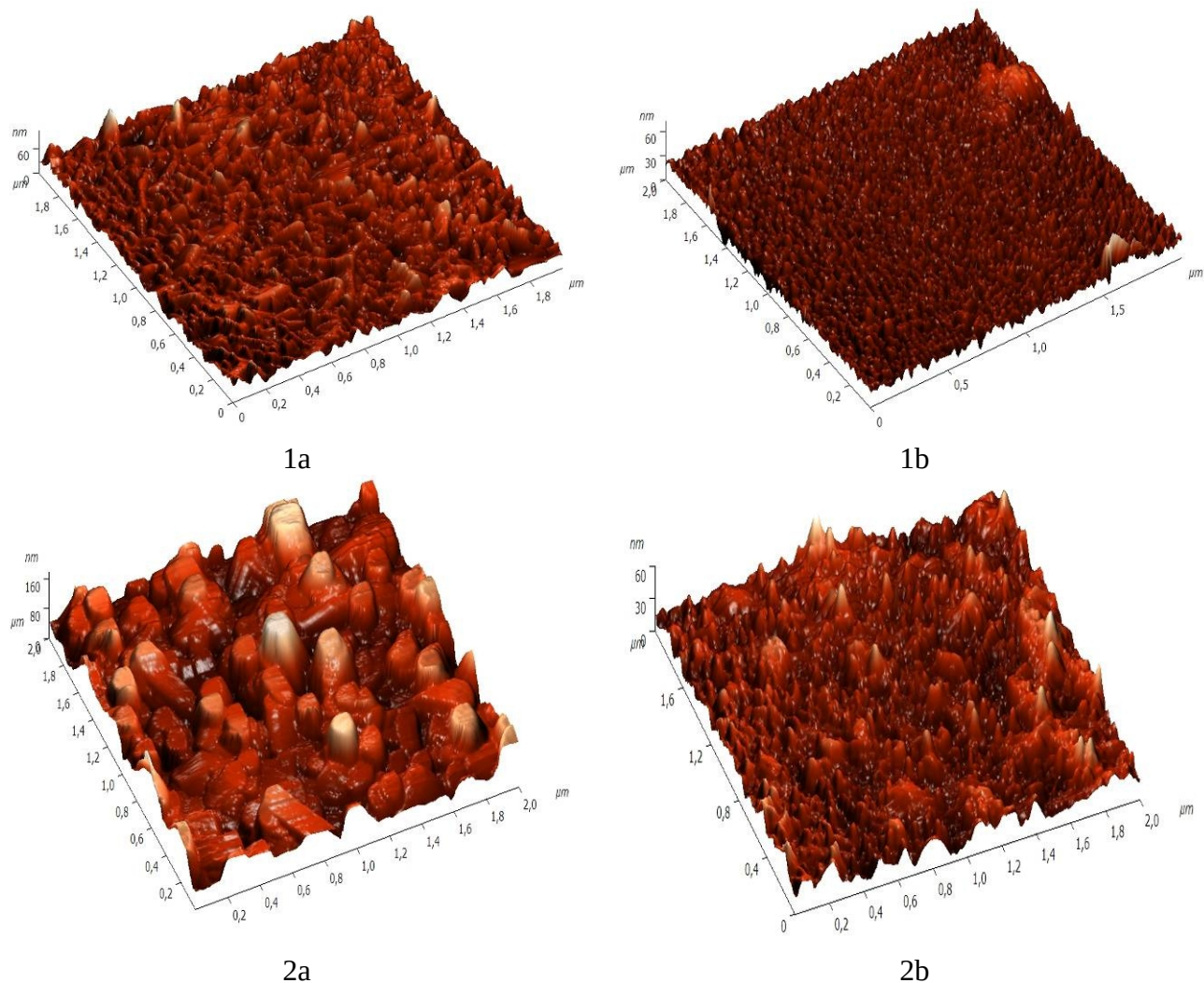


Рис. 3.16. 3D АСМ зображення на поверхні тонких плівок PbTe, осаджених на сколах(0001) слюда-мусковіт (1) та ситалу(2) товщиною d , нм: 270(1b та 2b), 810(1a), 1350(2a).

На рис. 3.16. наведені АСМ зображення поверхні досліджуваних плівок на основі PbTe. 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. 3.16). Підкладка плівок не значно впливає на форму нанокристалітів. Проте висоти кристалітів для плівок на ситалі дещо більші ніж на слюді. Відповідно шорсткість поверхні для плівок на підкладках зі слюди менша, ніж для плівок на підкладках з ситалу (рис. 3.16, табл. 3.3).

Розраховані значення параметра дзеркальності в залежності від шорсткості наведено в таблиці 3.3. Видно, що тип підкладки впливає на величину коефіцієнта

дзеркальності. У плівках, отриманих на свіжих сколах слюди, реалізується дифузно-дзеркальний механізм розсіяння носіїв струму, а у плівках на ситалі механізм розсіяння 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. Оскільки, слюда є складним кристалом з шаруватою структурою, а ситал – склокристалічним матеріалом. Крім того, механізм росту на слюді-мусковіт для плюмбум телуриду є дифузним, а для ситалу реалізуються два процеси зародження – вагнерівський (електронний) і дифузійний. Слід зазначити, що формула (3.36) є досить наближеною і опис поверхні за допомогою тільки одного параметру z^2 є доволі спрощеним. Щодо впливу типу підкладки, то у плівках, отриманих на свіжих сколах слюди, реалізується дифузно-дзеркальний механізм розсіяння носіїв струму, а у плівках на ситалі механізм розсіяння 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.

У цьому розділі наведено теоретичні основи для розгляду класичних розмірних ефектів в напівпровідникових плівках. Використовуючи кінетичне рівняння Больцмана, визначено інтегральну провідність та коефіцієнт Зеебека для плівки з прямокутним перерізом в залежності від її товщини. Розглянуто дзеркально-дифузний механізм відбивання носіїв струму від поверхонь плівки. Проведено порівняння теоретичних розрахунків з експериментом для парофазних конденсатів на основі PbTe. Визначено вплив механізму поверхневого відбивання електронів на товщинні залежності провідності, коефіцієнта Холла та термоерс. Визначено ймовірність дзеркального розсіяння носіїв заряду як на вільній поверхні плівки, так і на межі плівка-підкладка. Показано, що для плівок на ситалових підкладках реалізується повністю дифузний механізм розсіяння носіїв струму ($p \approx 0$), а для плівок отриманих на свіжих сколах слюди коефіцієнт дзеркальності $p \approx 0,4$.

Література до розділу

1, 9, 88 – 91, 115, 142 – 155.

РОЗДІЛ 4

ТРАНСПОРТНІ ПРОЦЕСИ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЕФЕКТИ В ПЛІВКАХ PbSnAgTe

4.1. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук PbSnAgTe

Теоретичні залежності та експериментальні дані для електропровідності σ , холлівської концентрації n , p і коефіцієнта Зеебека S від товщини для плівок PbSnAgTe представлені на рис. 4.1-4.4. Отримані плівки характеризуються високими значеннями коефіцієнта Зеебека, який для тонких плівок досягає ~ 300 мкВ/К.

Із рис. 4.1 видно, що провідність зі збільшенням товщини d плівки, має різну поведінку для різних складів: для $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ провідність суттєво спадає з виходом на насичення при $d \approx 500$ нм, а для $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ – навпаки. У даному випадку суттєвими є ефекти, пов'язані з поверхнею конденсату, які зі зростанням товщини стають незначними. Ріст провідності для малих товщин зумовлений ростом концентрації.

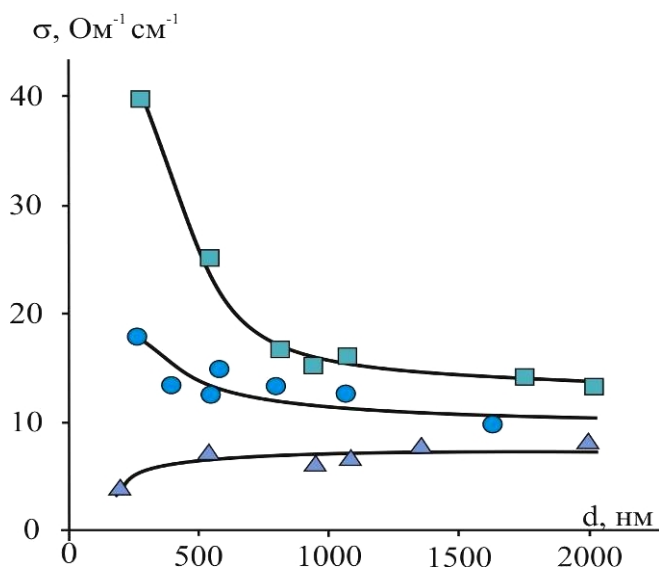


Рис.4.1. Залежність питомої провідності σ від товщини плівок :

■ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ● – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ▲ – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт.

На рис. 4.2 наведено залежність холлівської концентрації носіїв струму n , p від товщини плівок. Досліджувані склади мають різний тип провідності: $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ – p -тип, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ – n -тип. Це підтверджують вимірювання коефіцієнта Зеебека S (рис.4.3). Домішка срібла у плюмбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію. Це підтверджується тим, що для зразків $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ електропровідність є меншою в порівнянні з плівками чистого PbTe на слюді $\sigma \sim 130 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, але переходу в p -тип не відбувається. При введенні Sn отримуємо p -тип провідності. Причому, при збільшенні вмісту стануму, концентрація носіїв струму зростає (рис. 4.3).

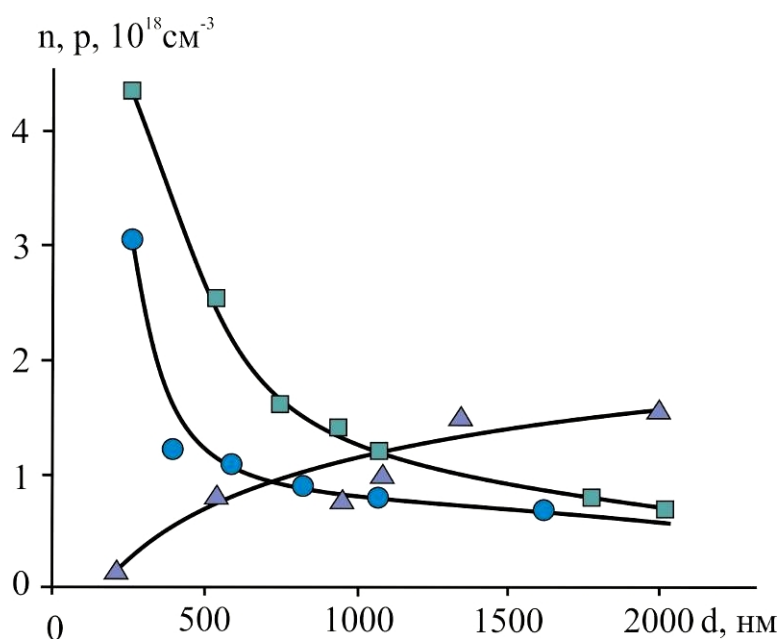


Рис. 4.2. Залежність холлівської концентрації n , p від товщини плівок:

■, – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ● – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ▲ – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт.

Для плівок на основі $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ концентрація дірок зі зменшенням товщини плівок зростає у декілька разів. А для плівок на основі $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ концентрація електронів зі зменшенням товщини плівок незначно спадає. Зміна концентрації носіїв пов'язана із різними факторами: покращення структурної досконалості тонких плівок, фракціюванням наважки та акцепторним впливом кисню. Телур як більш леткий компонент на початкових етапах випаровується інтенсивніше. Тобто тонкі плівки мають надлишок телуру,

відповідно і більшу концентрацію носіїв р-типу провідності. Зменшення концентрації носіїв n-типу провідності для конденсатів на основі $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ є також результатом надлишку телуру.

Відносно товщинних залежностей рухливості μ , то їх можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на поверхні ($\mu_{\text{п}}$) і межах зерен (μ_3). Рухливість при розсіюванні на межах зерен визначається як [156]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (4.1)$$

де D – середній розмір зерна, n – концентрація носіїв, h – стала Планка.

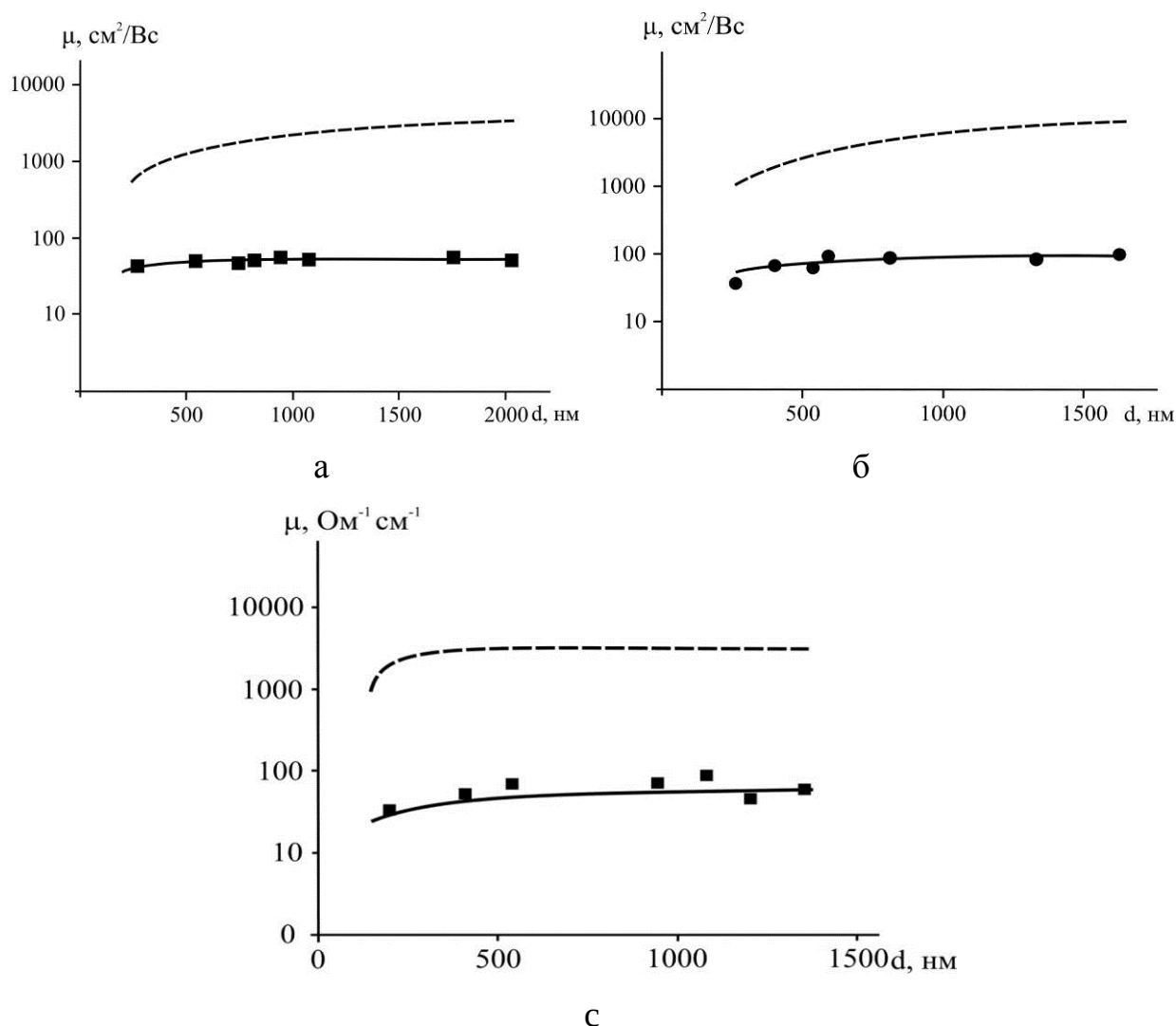


Рис. 4.3. Залежність рухливості носіїв струму (μ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок а – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; б – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; в – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Рухливість носіїв при врахуванні: розсіювання на поверхні $\mu_{\text{п}}$ (суцільна лінія); розсіювання на межах зерен μ_3 (штрихова лінія). Точки – експеримент.

Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [89]:

$$\mu_n = \mu_b \left[1 + \frac{3l}{8d} (1-p) \right]^{-1} \quad (4.2)$$

Тут l – середня довжина вільного пробігу носіїв, μ_b – рухливість об'ємного матеріалу.

Теоретичні криві для поверхневої рухливості були розрахована за формулою (4.2) і визначено величину параметра $l(1-p)$. Найкраще співпадіння теоретичної кривої та експериментальних даних було отримане методом найменших квадратів в середовищі Maple за допомогою спеціальних функцій. Розраховане значення для коефіцієнта дзеркальності p та середньої довжини вільного пробігу носіїв наведено в таблиці 4.1.

За середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальним значенням концентрації (n_H) із виразу (4.1) отримаємо величину рухливості, яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах (μ_3) (рис. 4.3).

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 4.3) можна стверджувати, що основний внесок у рухливість носіїв заряду дає дифузне розсіювання на поверхні (μ_n), вплив міжзеренних меж (μ_3) значно менший завдяки зростанню розмірів зерен.

Як параметри масивного зразка використані експериментальні дані для достатньо товстих плівок, які добре співпадають з даними для масивних зразків:

$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$: $\mu_b = 72 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $S_b = -56 \text{ мкВ/К}$;

$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$: $\mu_b = 110 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $S_b = 133 \text{ мкВ/К}$.

$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$: $\mu_b = 54 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $S_b = 160 \text{ мкВ/К}$.

Таблиця 4.1

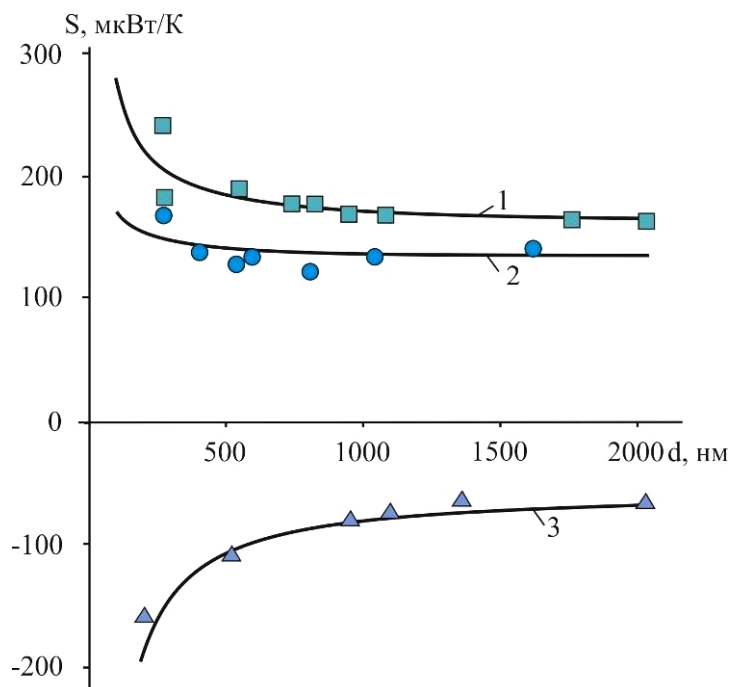
Розраховані параметри моделі Фукса-Зонгеймера для плівок PbSnAgTe

Склад	$l(1-p)$, нм	γ
$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	352	0,77
$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	644	0,11
$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	126	0,57

На рис. 4.4 приведені товщинні залежності коефіцієнта Зеебека S . Для досліджуваних плівок теоретичні криві розраховані згідно формули, отриманої згідно формули [101]:

$$S = S_b \left[1 - \frac{3l(1-p)}{8d} \frac{r - \gamma(n)}{r + 1 - \gamma(n)} \right]$$

для плівок з товщиною $d \gg l$. Значення для γ , отримані методом найменших квадратів наведено в таблиці 4.1. Для всіх досліджуваних складів γ відмінне від 0, що свідчить про відхилення від квадратичного закону дисперсії.

Рис. 4.4. Залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівок :

■, 1 – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ●, 2 – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ▲, 3 – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (1000) слюди-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок.

Зростання коефіцієнта Зеебека (рис 4.4) зі зменшенням товщини спостерігалось для плівок всіх досліджуваних складів. Для товстих плівок ($d > 500$ нм) він практично не залежить від товщини і є більшим для плівок $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Для тонких плівок коефіцієнт Зеебека дещо більший і досягає значень 250 мкВ/К.

Термоелектрична потужність $S^2\sigma$ зростає зі зменшенням товщини (рис.4.5) для всіх досліджуваних складів. Причому, вона є найбільшою для плівок складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ за рахунок високих значень коефіцієнта Зеебека.

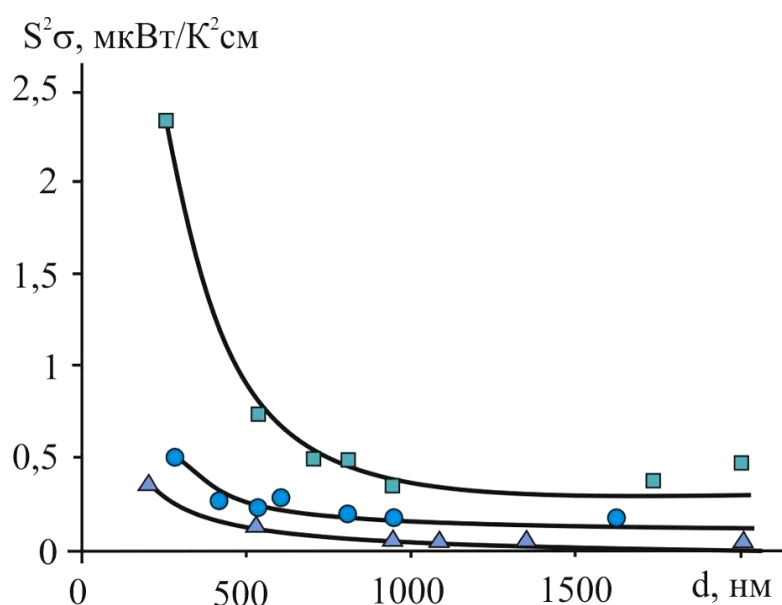


Рис.4.5. Залежність питомої термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від товщини плівок:

■, 1 – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ●, 2 – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$; ▲, 3 – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (1000) слюди-мусковіт.

4.2. Кінетичні явища та термоелектричні властивості в залежності від температури полікристалічних тонких плівок на основі сполук PbSnAgTe

Електричні властивості плівок в значній мірі залежать від їх мікроструктури [6]. Одним із методів дослідження мікроструктури плівок є дифракційний аналіз. Х-променевий аналіз плівок PbSnAgTe проведено на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання, $\lambda = 0,1542$ нм, 30 кВ, 15 мА) в

діапазоні кутів $15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$. Величину ОКР розраховували за формулою Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{K_{hkl} \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.3)$$

де β – інтегральна ширина дифракційного піку на половині висоти, λ – довжина хвилі CuK α -випромінювання ($\lambda = 0,1542$ нм), θ – дифракційний кут, D – величина області когерентного розсіювання (ОКР), нм, K_{hkl} – безрозмірний коефіцієнт форми частинок (стала Шеррера), який визначається зовнішньою формою частинок та індексами (hkl) дифракційного відбивання. Для кристалів з кубічною симетрією коефіцієнт K_{hkl} для різних кристалографічних індексів Міллера (hkl) кубічної кристалічної ґратки розраховується за формулою [138]

$$K_{hkl} = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} (6h^2 - 2|hk| + |kl| + 2|hl|)} \quad (4.4)$$

На рис. 4.6. показано X-дифрактограми плівок на основі сполук PbSnAgTe на підкладці зі слюди-мусковіт, отриманих в даному дослідженні. Видно, що всі зразки є полікристалічними з кубічною структурою (просторова група Fm-3m). Найбільш інтенсивними рефlekсами для всіх досліджуваних складів є (200) та (222). Для дослідження розміру ОКР було вибрано дифракційний пік (222), оскільки пік (200) для плівок зливається з аналогічною орієнтацією для слюди (рис. 4.6, 4.7). Значення сталої Шеррера для кристалографічної площини (222) становить $K_{222}=1,1547$. Повна ширина на половині висоти максимуму (FWHM) для піка (222) для плівки складу Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ складає $0,31^\circ$, для Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ – $0,21^\circ$, а для Pb₁₈Ag₂Te₂₀ – $0,25^\circ$. Згідно з формулою Дебая-Шеррера розраховане значення розміру кристаліта складає для плівки складу Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ складає 36,2 нм, для Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ – 53,6 нм, а для Pb₁₈Ag₂Te₂₀ – 45,4 нм. Варто відзначити, що середній розмір зерна, отриманий з АСМ досліджень поверхні плівки, співпадає з розміром області когерентного розсіювання (табл. 4.2). Отже дані методи дають достовірні результати.

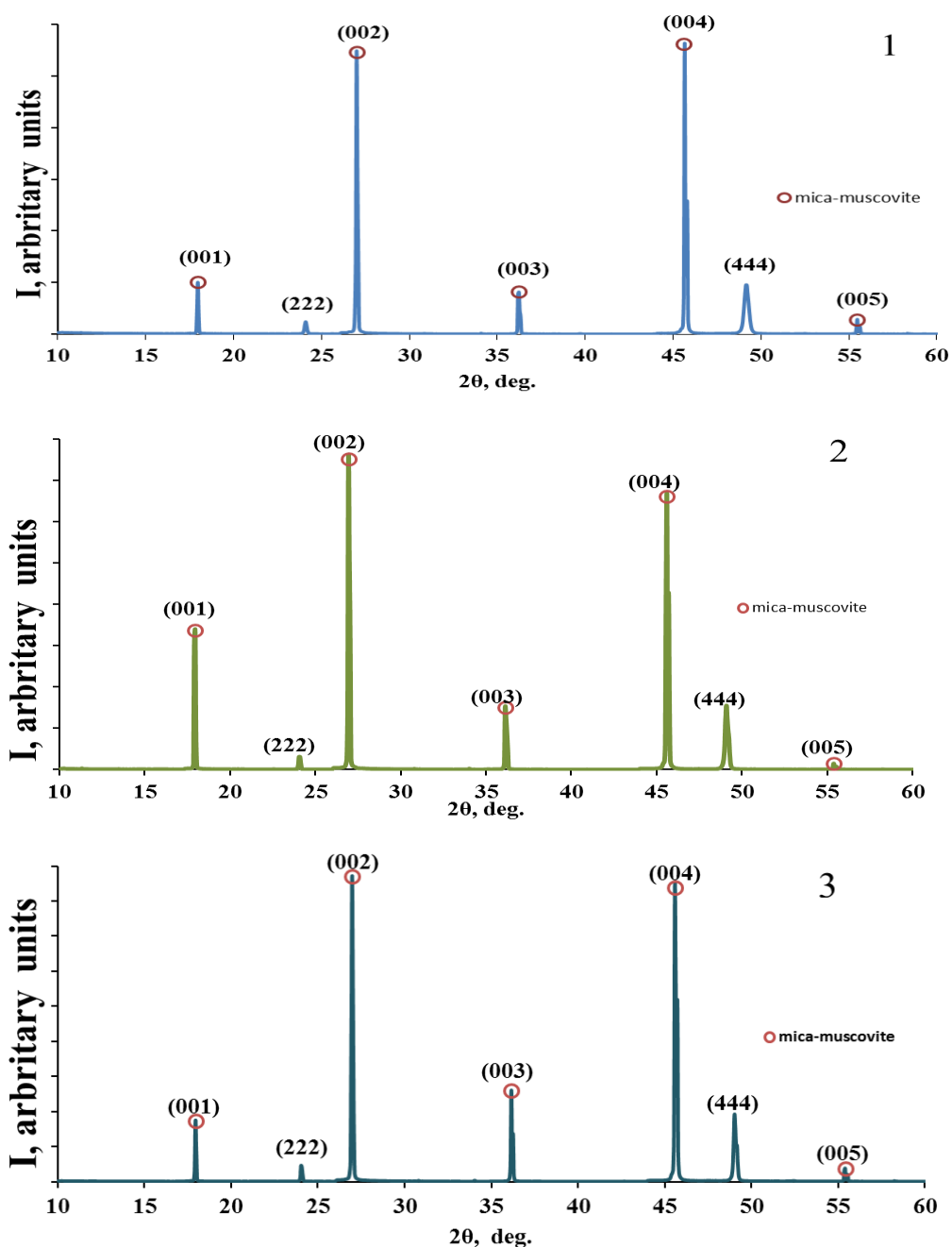


Рис. 4.6. X-дифрактограми плівок на підкладках зі слюди на основі сполук PbSnAgTe складу: $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (1), $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (2), $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (3).
○ – піки, що відповідають слюді-мусковіт.

Таблиця 4.2

Розмір зерен плівок PbSnAgTe

Склад	FWHM	ОКР D, нм	Середній розмір зерна (ACM), нм
$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	0,31 ⁰	36,2	38
$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	0,21 ⁰	53,6	43
$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	0,25 ⁰	45,4	47

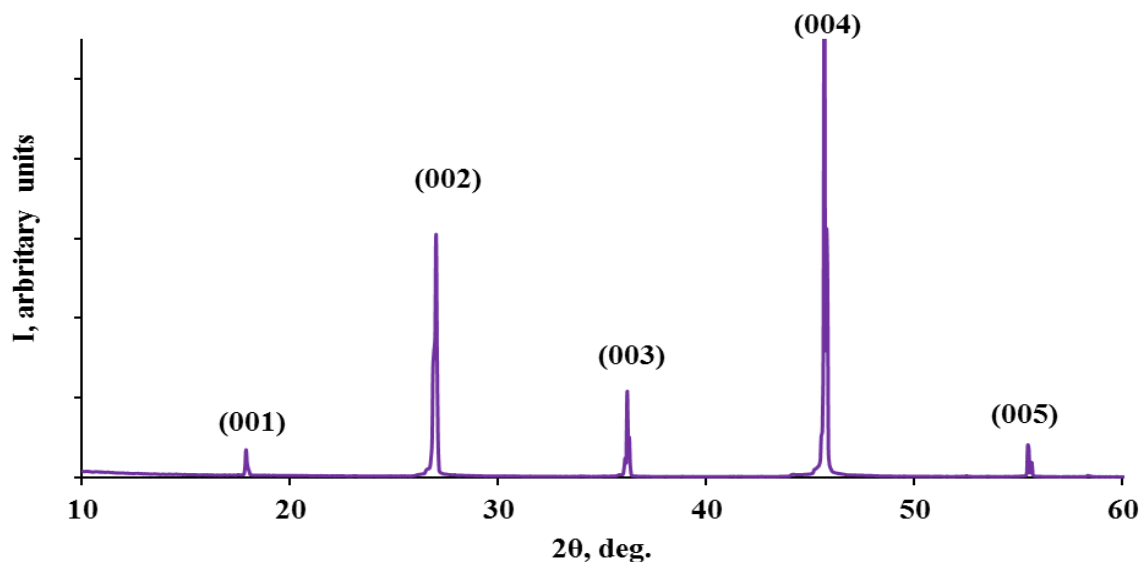


Рис. 4.7. X-дифрактограма слюди-мусковіт, використаної в якості підкладок.

Дифрактограма слюди-мусковіт, використаної в якості підкладок для досліджуваних плівок наведена на рис. 4.7. Слюда має моноклінну кристалічну структуру з незначним відхиленням від кубічної симетрії. Дифрактограми для зразків ілюструють переважаючу орієнтацію (111), що вказує на частково епітаксійний ріст плівок PbSnAgTe на підкладці зі слюди. Отже, існує кристалографічна відповідність між підкладкою і плівкою (тобто певні кристалографічні площини та напрямки плівки і підкладки є паралельними).

Можна побачити, що всі піки X-дифракційного аналізу в системі PbSnAgTe можуть бути проіндексовані як піки PbTe, що вказує на те, що синтезований твердий розчин PbSnAgTe має як основу PbTe.

Піки X-дифрактограми зміщені в бік вищого кута з збільшенням вмісту Sn в розчині (рис. 4.8). Це пояснено меншим атомним радіусом для Sn порівняно з Pb ($R_{Pb} = 175$ пм, $R_{Sn} = 162$ пм). За допомогою комп'ютерної програми FullProf знайдено сталу ґратки досліджуваних матеріалів. (табл. 4.3). Стала ґратки зменшується зі збільшенням вмісту Sn в розчині, що також пояснюється меншим атомним радіусом Sn порівняно із Pb.

Таблиця 4.3.

Стала ґратки плівок $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$		
Склад	Стала ґратки а, нм	Δa , нм
$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	0,645336	0,000104
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	0,644714	0,000080
$Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$	0,643775	0,000071

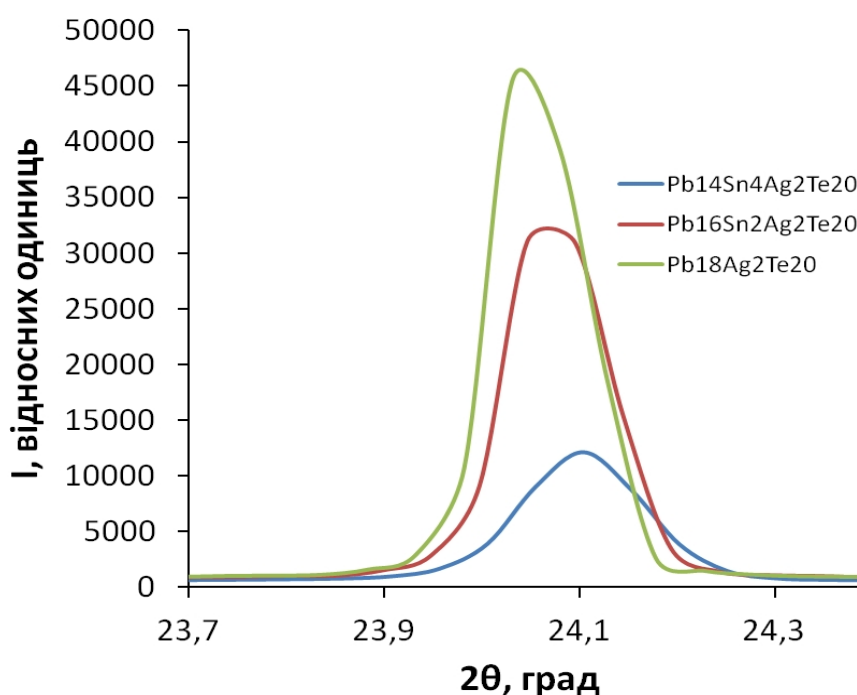


Рис. 4.8. X-дифрактограми плівок на підкладках зі слюди на основі сполук PbSnAgTe.

АСМ дослідження поверхні плівок (рис. 4.9) показують, що всі отримані плівки характеризуються наявністю поверхневих пірамідальних неоднорідностей з середньою висотою 24-40 нм, яка співмірна з середніми розмірами окремого зерна. Встановлено, що при рості ступеня легування спостерігається зменшення середніх розмірів кристалітів (таб. 4.2), що є відображенням загальної тенденції для легованих плівок, отриманих методом осадження з парової фази [157]

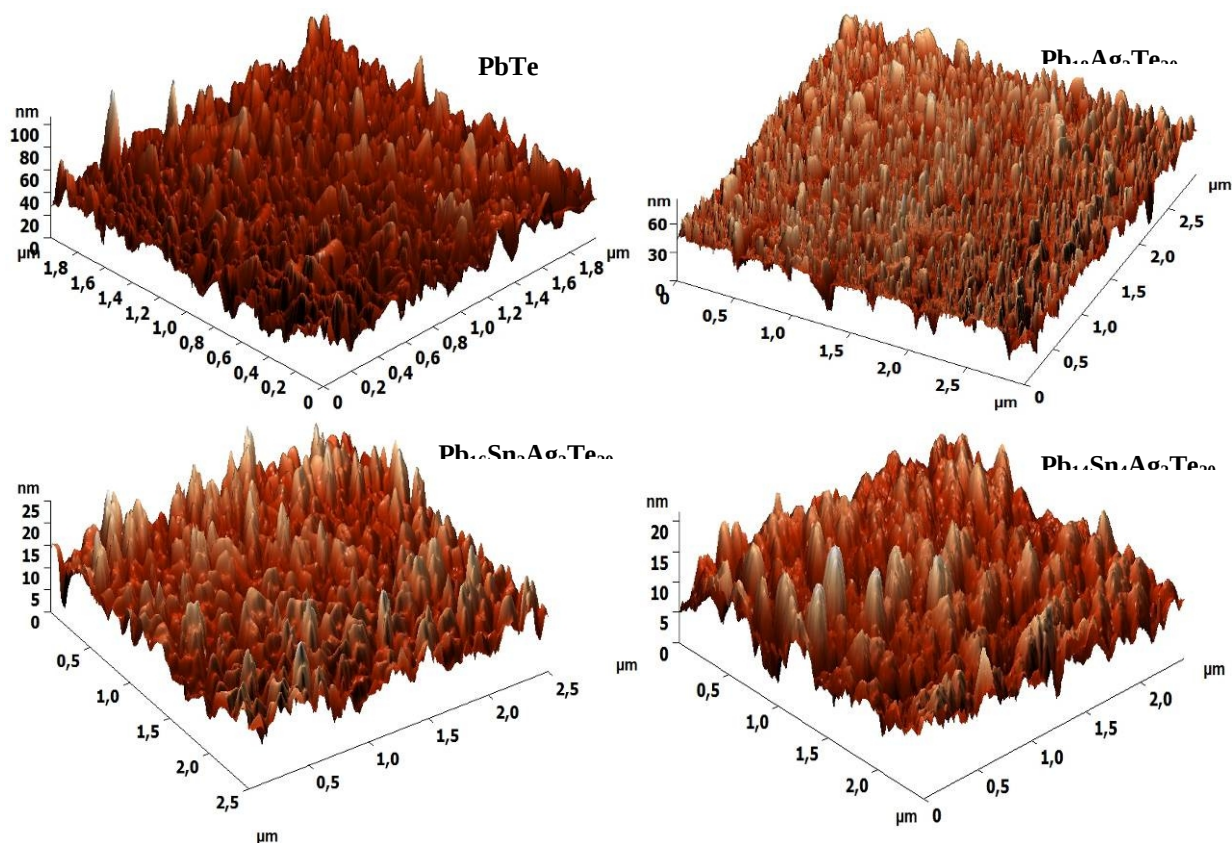


Рис. 4.9. АСМ зображення поверхні плівок $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ товщиною $d=1\text{мкм}$

Електронний транспорт носіїв струму в полікристалічних плівках визначається як самими кристалітами так і міжзеренними бар'єрами. Якщо структура кристалітів упорядкована, то міжзеренні межі є розупорядкованими. Відповідно до рис. 4.10, частина плівки, яка відповідає зерну, є областю з прямими зонами, а на границях кристалітів виникає симетричний вигин зон. Якщо враховувати природу області меж зерен, то згідно моделі запропонованої у роботах [156, 158], електронні властивості полікристалу визначаються захопленням носіїв обірваними зв'язками атомів, які локалізовані на міжзеренних межах. Для бар'єрної області розглядають два основні механізми переносу заряду: термоелектронної надбар'єрної емісії і підбар'єрного тунельного транспорту.

Повний струм через полікристал визначається як провідністю кристалітів, так і механізмом переходу носіїв з одного кристаліта в інший, тобто провідністю міжзеренних меж. Як правило, питома провідність кристалів практично рівна питомій провідності монокристала даного матеріалу. Отже, в загальному випадку, транспортні властивості полікристалів визначаються особливостями електронного

транспорту в області бар'єра.

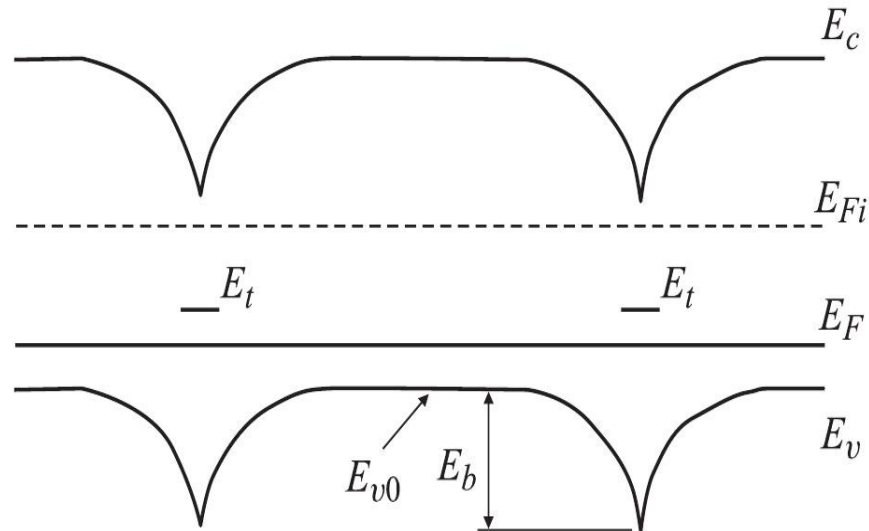


Рис. 4.10. Зонна модель міжзеренної межі в полікристалах р-типу провідності, E_c – край зони провідності, E_v – край валентної зони, E_t – рівень уловлювачів, E_{Fi} – рівень Фермі у власному напівпровіднику, E_b – висота енергетичного бар'єру.

Тунельні струми істотні у разі дуже вузьких бар'єрів, наприклад, в сильно легованих полікристалах. У помірно легованих полікристалах тунельні струми малі в порівнянні із струмами електронної емісії.

Густина струму при прикладенні до бар'єру напруги U рівна [158]:

$$j = \frac{q^2 p}{\sqrt{2\pi m^* kT}} U e^{-\frac{qV_b}{kT}} \quad (4.5)$$

де $qV_b = E_b$, V_b – потенціал бар'єру, q – заряд електрона, T – температура, k – стала Больцмана, m^* – ефективна маса, p – концентрація носіїв струму.

Із формули (4.5) провідність полікристалу з розміром кристаліта L буде визначатися як:

$$\sigma = \frac{L q^2 p}{\sqrt{2\pi m^* kT}} e^{-\frac{qV_b}{kT}}. \quad (4.6)$$

Враховуючи, що

$$\sigma = q\mu p, \quad (4.7)$$

ефективне значення рухливості при цьому буде

$$\mu = \frac{Lq}{\sqrt{2\pi m^* kT}} e^{\frac{E_b}{kT}}. \quad (4.8)$$

Залежності величин електропровідності σ , концентрації носіїв струму n , p , коефіцієнта Зеебека S та термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від температури для плівок основі сполук PbSnAgTe на слюдяних підкладках представлені на рис. 4.11-4.14. Ці залежності можна пояснити механізмами розсіювання носіїв струму на акустичних фононах та границях зерен.

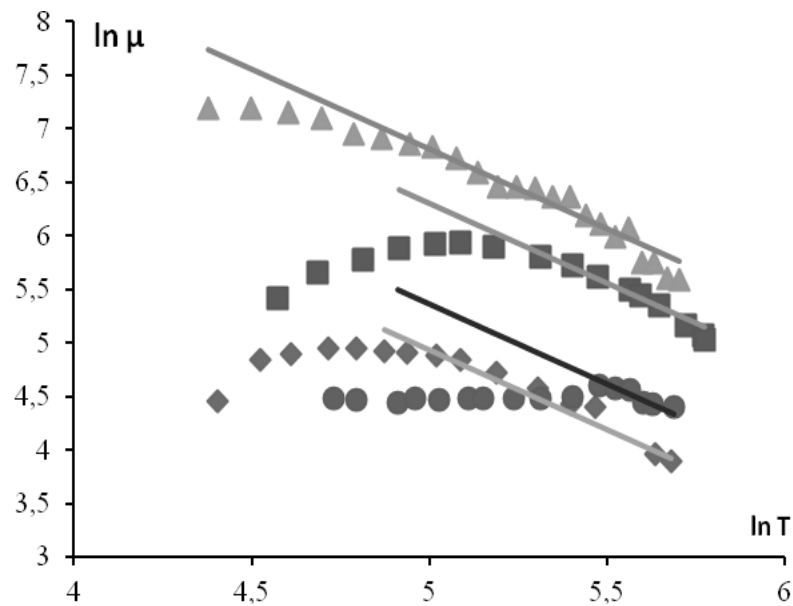


Рис. 4.11. Залежність логарифма рухливості $\ln \mu$ від логарифма температури для плівок складу: $\blacktriangle$ – PbTe , $\blacksquare$ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\blacklozenge$ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\bullet$ – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт. Точки – експеримент, лінії – апроксимація за формулою (7).

Температурна залежність рухливості носіїв заряду лінеаризується в координатах $\ln \mu$ від $\ln T$ (рис. 4.11). Видно, що всі графіки при вищих температурах мають коефіцієнт нахилу дуже близький до $-3/2$. Можна зробити висновок, що основним механізмом розсіювання носіїв струму є розсіювання на акустичних фононах [142]. Така поведінка для тонких плівок $p\text{-PbTe}$ спостерігалася авторами в роботі [159].

Рухливість носіїв (в даному випадку – дірок) завдяки розсіянню на довгохвильових акустичних коливаннях з урахуванням температурної залежності

ефективної маси визначається за формулою

$$\mu_a = m^{*-5/2} T^{-3/2} \quad (4.9)$$

Найбільш інформативним параметром, який характеризує бар'єрний механізм електронного переносу є холівська рухливість. В полікристалічних плівках тунельний транспорт носіїв заряду спостерігається при низьких температурах в плівках з високою концентрацією легуючої домішки, що зменшує ширину бар'єру. Внесок розсіювання на границях зерен проявляється в зменшенні нахилу кривих $\mu = f(1/T)$ та $\sigma = f(1/T)$ зі зменшенням температури [160]. Спад рухливості зі зменшенням температури спостерігається для досліджуваних зразків при температурах $T < 150$ К (рис. 4,12). Особливо чітко це спостерігається для плівок складів $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$, оскільки виконується умова високого вмісту домішки. А отже, ймовірність тунелювання може бути більшою, бо ширина потенціального бар'єру зменшується зі збільшенням концентрації домішки. Для складу $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ нахил прямої є досить малим, тому можлива реалізація і надбар'єрної термоелектронної емісії.

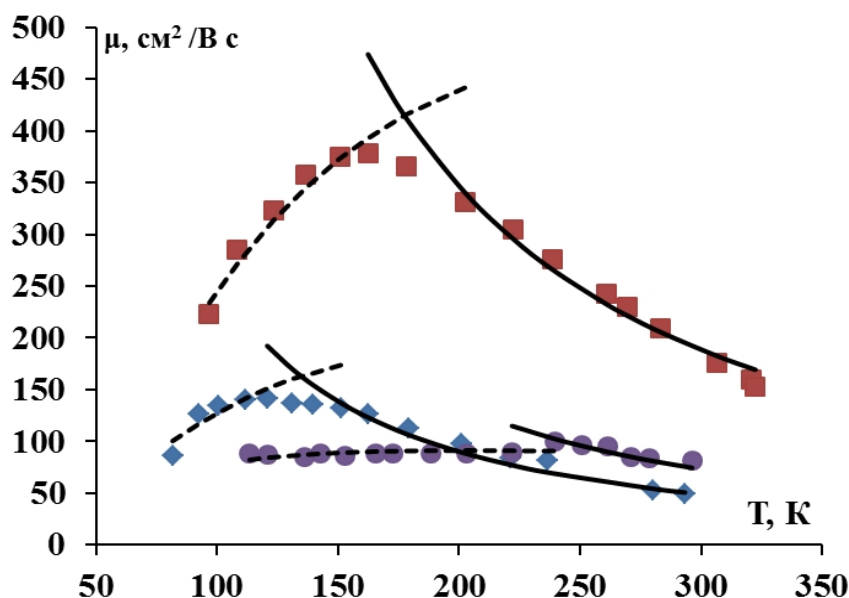


Рис. 4.12. Залежність рухливості μ від температури T для плівок складу: ■ – $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$, ◆ – $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$, ● – $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільна лінія – розсіювання на акустичних фононах, штрихова лінія – розсіювання на границях зерен.

Щоб знайти енергію потенціального бар'єру на границі зерен розглядали залежність $\ln(\mu \cdot T^{1/2}) = f(1/T)$. За нахилом прямої визначали енергію активації E_μ , вважаючи, що $E_\mu = E_b$. Результати розрахунку наведені в таблиці 4.4. Як видно, енергія бар'єра зростає зі збільшенням вмісту стануму. Збільшення енергії активації – міжзеренних потенціальних бар'єрів може бути пояснено реалізацією умови, коли кристаліти повністю збіднені на носії, а уловлювачі тільки частково заповненні. Тоді висота потенціального бар'єру V_b лінійно збільшується із ростом концентрації n у погодженні з виразом [158]:

$$V_b = \frac{qL^2n}{8\epsilon}.$$

де ϵ – діелектрична проникність.

Отже, збільшення концентрації носіїв р-типу (рис. 4.14) призводить до зростання висоти потенціальних бар'єрів на міжзеренних межах.

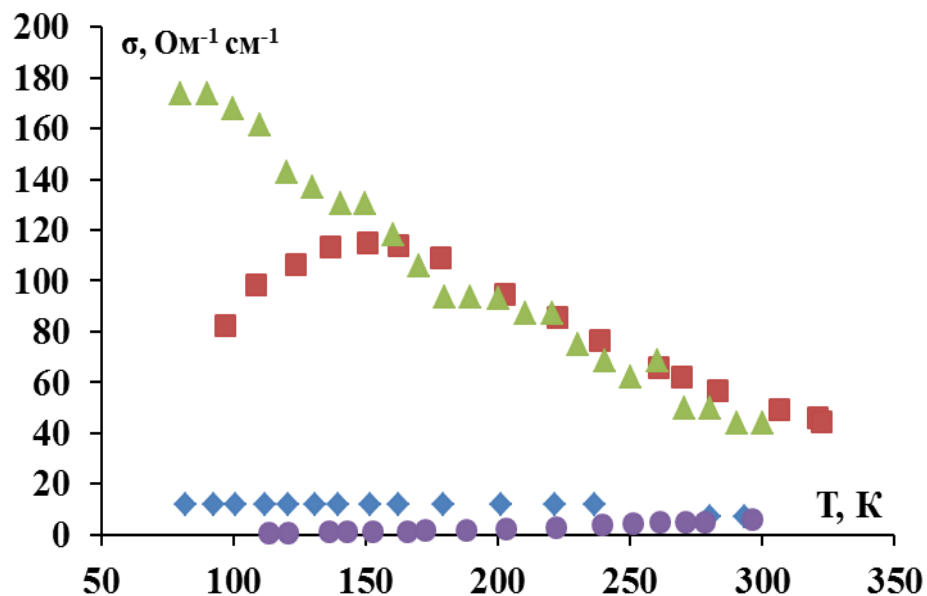


Рис. 4.13. Залежність провідності σ від температури T для плівок складу: $\blacktriangle$ – PbTe, $\blacksquare$ – Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀, $\blacklozenge$ – Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀, $\bullet$ – Pb₁₈Ag₂Te₂₀ на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт.

Залежність провідності від температури для різних складів сполук PbSnAgTe показано на рис. 4.13. Для складів $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ спостерігається активаційний механізм провідності. Тобто провідність зростає зі зростанням температури. В області температур $T > 170 \text{ K}$ для складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, як і для чистого PbTe (рис. 4.13) зменшення провідності з ростом температури пояснюється зменшенням рухливості, оскільки концентрація для цього зразка слабо залежить від температури в даному температурному діапазоні: $\sigma = e n \mu$ [1].

На рис. 4.14 наведено залежність холлівської концентрації носіїв струму n , p від температури. Досліджувані склади мають різний тип провідності: $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ – р-тип, $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ – n-тип. Це підтверджують вимірювання коефіцієнта Зеєбека S (рис. 4.15). Домішка срібла у плюмбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію. Це підтверджується тим, що для зразків $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ електропровідність є меншою в порівнянні з плівками чистого n-PbTe на слюді (рис. 4.13), але переходу в р-тип не відбувається. При введенні Sn отримуємо р-тип провідності. Причому, при збільшенні вмісту стануму, концентрація носіїв струму зростає (рис. 4.13).

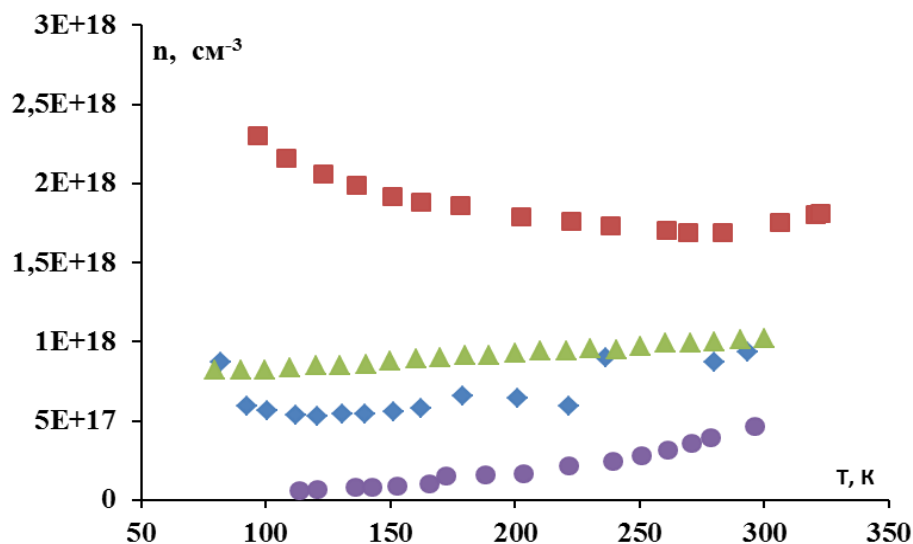


Рис. 4.14. Залежність холлівської концентрації від температури T для плівок складу: ▲ – PbTe, ■ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ◆ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ● – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.

Термоелектрична потужність $S^2\sigma$ та коефіцієнт Зеебека S зростає зі зростанням температури (рис. 4.15, 4.16) для всіх досліджуваних складів. Причому вона є найбільшою для плівок складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ за рахунок високих значень коефіцієнта Зеебека та провідності.

Для невиродженого випадку, якщо концентрація, ефективна маса і параметр розсіювання r не залежать від температури, то коефіцієнт Зеебека S визначається як

$$S = \frac{3}{2} \frac{k_B}{e} \ln T + \text{const}, \quad \frac{3}{2} \frac{k_B}{e} = 129 \text{ мкВ} / \text{К}.$$

Для виродженої статистики носіїв заряду, коефіцієнт Зеебека росте пропорційно температурі:

$$S = \frac{2p^{2/3} k_B^2 m^* (r + 3/2)}{3^{5/3} e h^2 p^{2/3}} \cdot T + \text{const}.$$

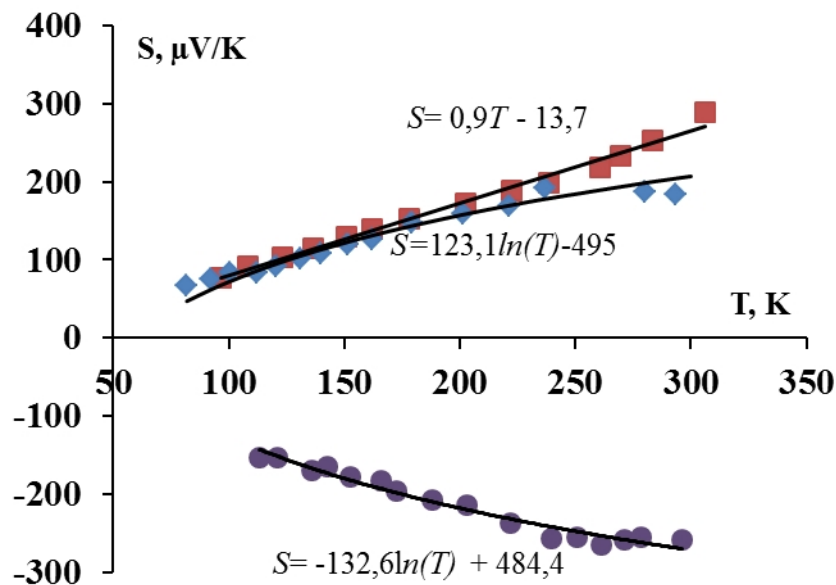


Рис. 4.15. Залежність коефіцієнта Зеебека S від температури T для плівок складу: ■ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ♦ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ● – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.

Як видно з рис. 4.15 для плівок складів $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ статистика носіїв струму є невиродженою, причому коефіцієнт біля $\ln(T)$ дуже близький до передбаченого теоретично значення. Незначне відхилення може бути завдяки залежності ефективної маси та параметра розсіювання від температури.

Для плівки складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ електронний газ носіїв струму є виродженим, а коефіцієнт Зеебека зростає пропорційно температурі T . Така поведінка носіїв в плівках складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ дозволяє використати їх для реалізації квантового розмірного ефекту.

Таблиця 4.4

Висота потенціального бар'єру E_b для плівок PbSnAgTe

Склад	Товщина плівки d , нм	Висота потенціального бар'єру E_b , еВ
$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	540	$0,0161 \pm 0,0003$
$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	810	$0,0132 \pm 0,0017$
$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	540	$0,0087 \pm 0,0006$

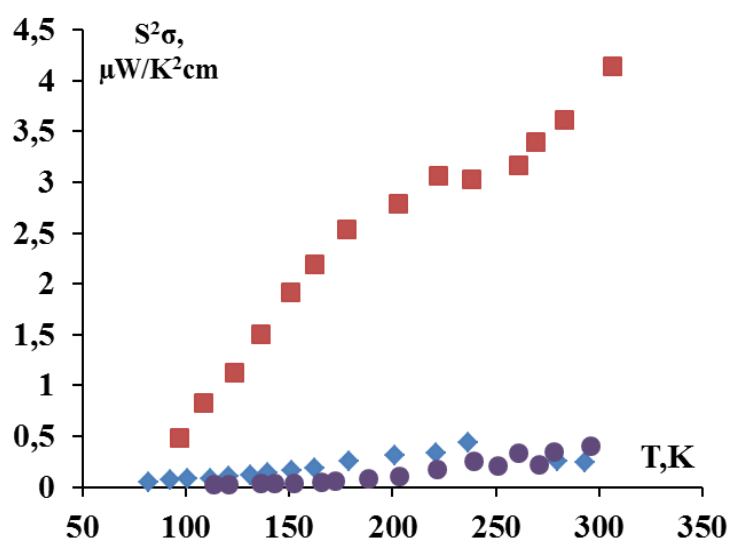


Рис. 4.16. Залежність питомої термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від температури T для плівок складу: ■ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ♦ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, ● – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.

Зауважимо, що для масивних зразків, з яких було отримано плівки, матеріал складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ володів найменшою теплопровідністю $\kappa = 3 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см·К). Це дає можливість припустити що плівки на основі даного хімічного складу характеризуватимуться високою термоелектричною

добротністю.

З іншої сторони, коефіцієнт теплопровідності може бути визначений з вивчення поведінки теплового потоку. Результати оптичного дослідження тангенціального теплопереносу в плівках наведені в таблиці 4.5. Оцінку теплопровідності здійснено при обчисленні в рамках моделі спектру дебаївських фононів: $\kappa = \alpha C_p D$ (α – температуропровідність, D – густина матеріалу, C_p – теплоємність). На підставі наших даних для досліджуваних матеріалів легко отримати $\kappa \sim 0,002449$ Вт/(см·К) при 300 К. Отже, в цьому випадку оцінювана термоелектрична добротність становить $ZT \sim 0,5$ при 300 К для плівок складу $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$. Отже, плівки на снові $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ можуть бути використані в якості р-віток високоефективних термоелектричних перетворювачів енергії.

Таблиця 4.5

Температуропровідність плівок $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ товщина $d=1\mu\text{м}$

Тип плівки	Температуропровідність, 10^{-2} см ² /с
PbTe	1,4-1,5
Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀	1,0-0,9
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	0,8-0,9
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	0,6-0,8

4.3. Частотна залежність провідності плівок на основі сполук PbSnAgTe

Частотні залежності електропровідності отриманих систем досліджувалися методом імпедансної спектроскопії.

Відомо, що при розмірах зерен менших порівняно з довжиною вільного пробігу носіїв механізм провідності не залежить від властивостей об'ємного матеріалу і визначається потенціальними бар'єрами на границях зерен [161]. Для досліджуваних матеріалів довжина вільного пробігу носіїв порядку 100 нм, тому розсіювання носіїв в самих зернах мають суттєвий вплив. Таким чином, при виборі еквівалентної моделі, яка б описувала годографи імпедансу, була обрана

модель, яка враховувала як розсіювання в об'ємі зерен так і на їх границях [162] (рис. 4.17). Для вибраної електричної схеми опір границь зерен R_{GB} і опір зерен R_G можна знайти з наступних співвідношень

$$Z' = \frac{R_{GB}}{1 + \omega^2 C_{GB}^2 R_{GB}^2} + R_G, \quad Z'' = \frac{\omega R_{GB}^2 C_{GB}}{1 + \omega^2 C_{GB}^2 R_{GB}^2}, \quad (4.10)$$

де $\omega = 2\pi f$.

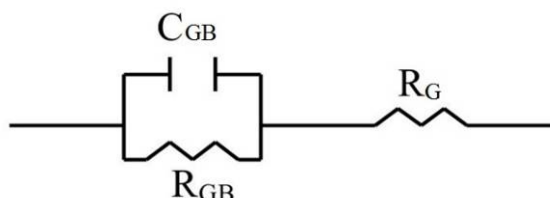


Рис. 4.17. Електрична модель полікристалічної плівки.

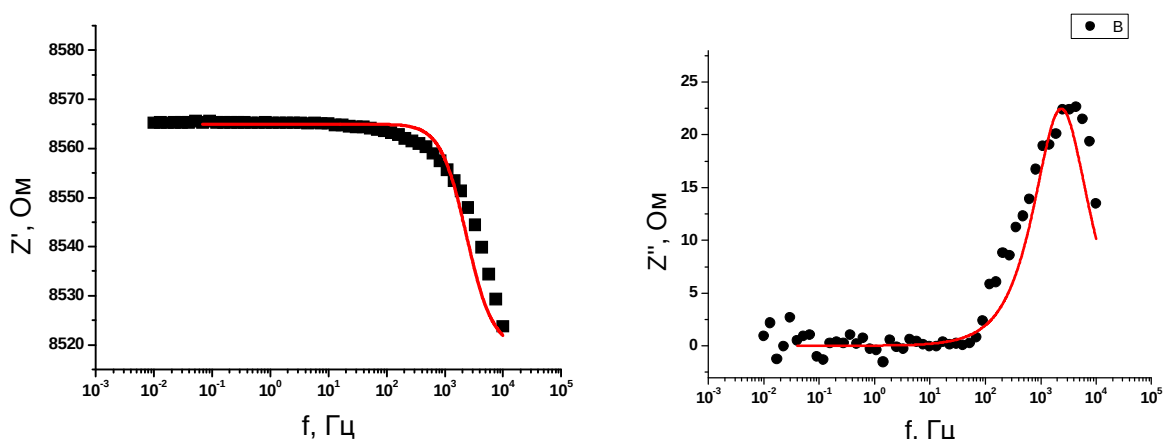


Рис. 4.18. Частотна залежність складових імпедансу Z' і Z'' для плівки PbTe при $T = 293$ К. Точки – експеримент, лінії – розрахунок.

На рис. 4.18. наведена частотна залежність компонент імпедансу Z' і Z'' при $T = 293$ К для плівки PbTe. Криві, розраховані за формулами (4.10), добре описують експериментальні результати. Хороше співпадіння на всьому діапазоні частот означає, що запропонована електрична модель належним чином описує властивості плівок. Параметри, використані для розрахунку: $R_G = 8528,6$ Ом, $R_{GB} = 30,5$ Ом, $C_{GB} = 5,9 \cdot 10^{-7}$ Ф. Тобто, опір зерна на кілька порядків вищий, ніж опір границь зерен. Видно, що імпеданс зразків при кімнатній температурі, визначається, головним чином, опором об'єму зерен PbTe. Це узгоджується з

досить високою холлівською рухливістю носіїв в цих плівках.

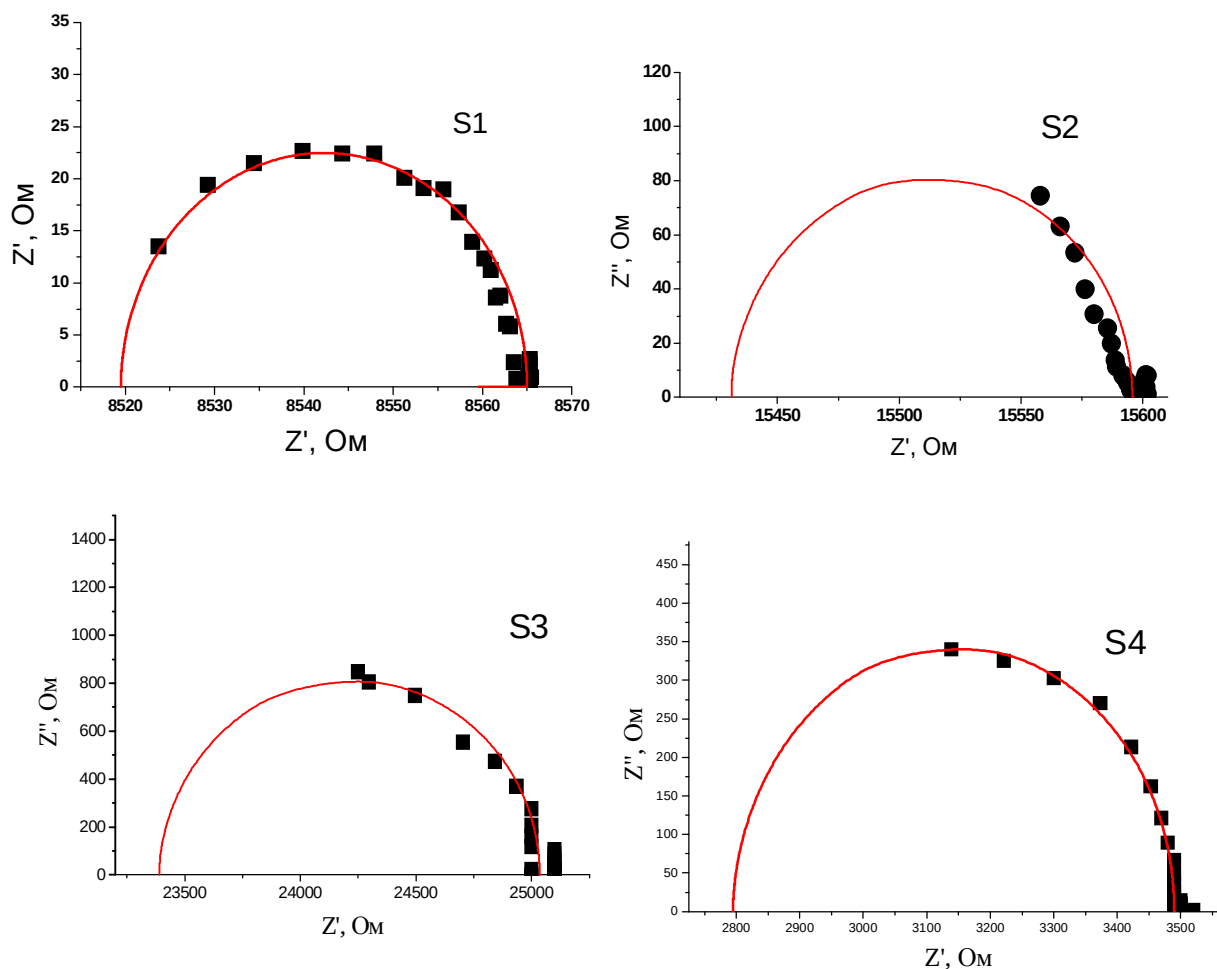


Рис. 4.19. Годографи імпедансу для плівок $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$: (S1) $PbTe$, (S2) $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, (S3) $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$, (S4) $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$, підкладці зі слюди при $T=293$ К. Точки – експеримент, лінії – розрахунок.

На рис. 4.19 та 4.20 наведена теоретична та експериментальна залежність компонент імпедансу Z'' при Z' при температурах $T=300-340$ К для плівок складу $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ відповідно. Значення опорів зерна R_g і границі зерен R_{gb} було отримано за допомогою програми ZView2. Теоретичні криві побудовані за формулами (4.10), аналогічно як для чистого $PbTe$. З рис. 4.22 видно, що опір зерна на кілька порядків вищий, ніж опір границь зерен. Тобто при кімнатній температурі перенос заряду визначається в основному об'ємом зерен. Зі зростанням температури опір як самих зерен так і границь зерен зменшується. Тобто, поведінка зерен та границь зерен має напівпровідниковий характер.

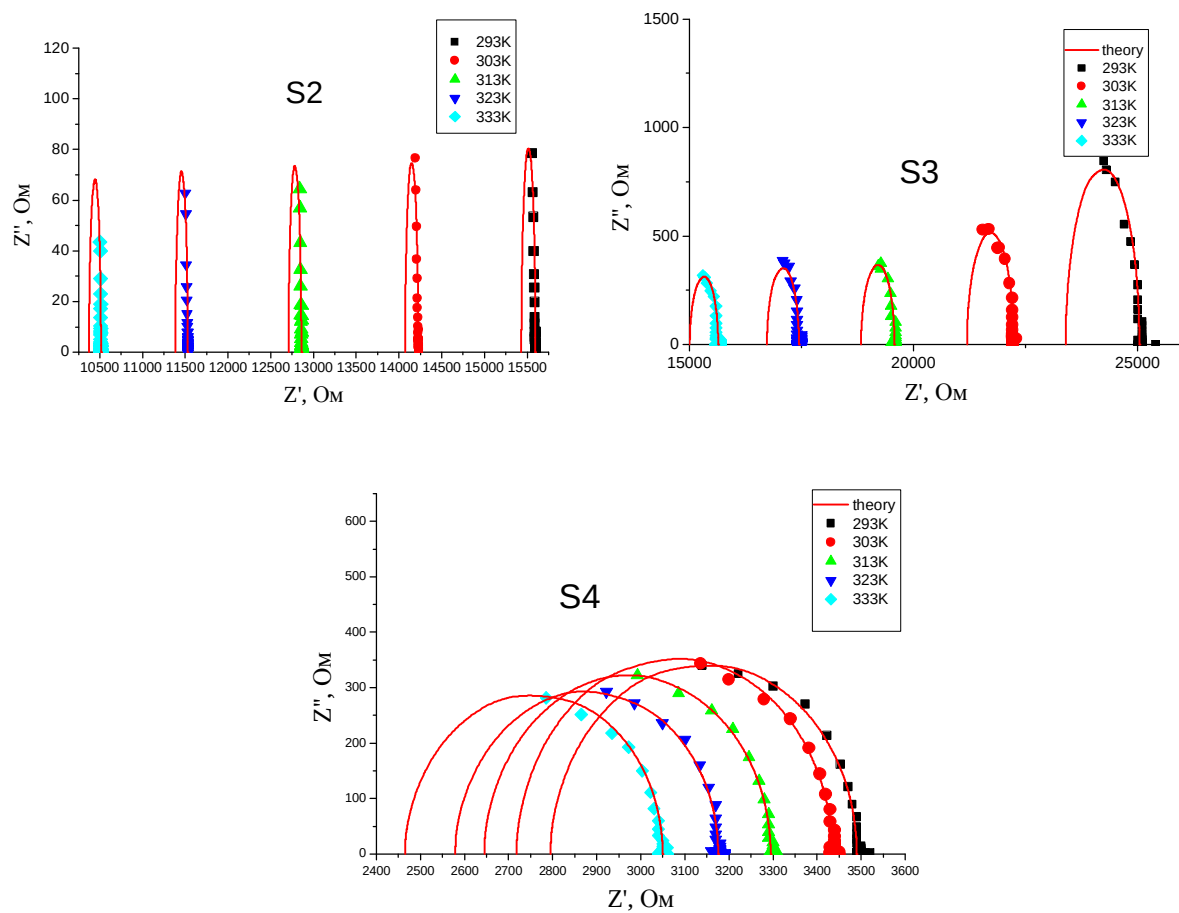


Рис. 4.20. Годографи імпедансу для плівок $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ на підкладці зі слюди при $T = 293\text{--}333\text{ K}$. Точки – експеримент, лінії – розрахунок.

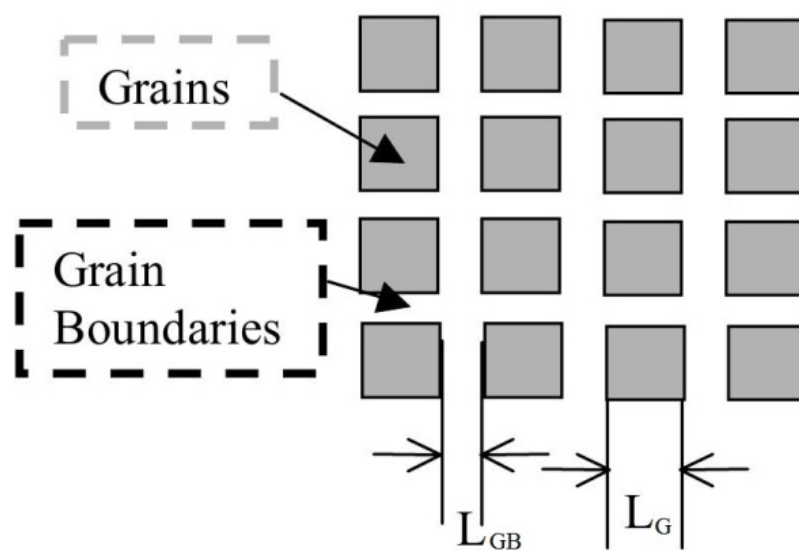


Рис. 4.21. Модель полікристалічної плівки.

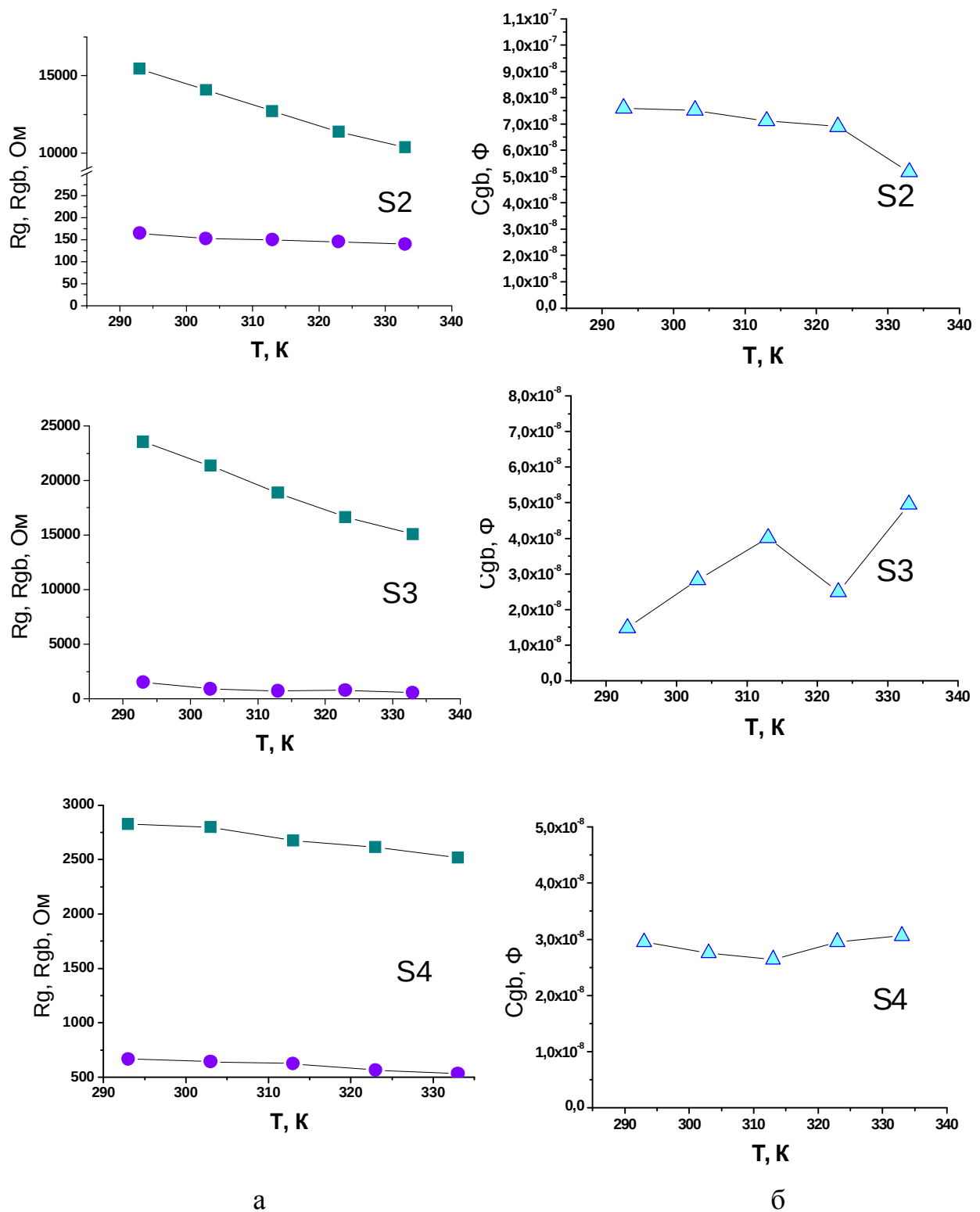


Рис. 4.22. Температурна залежність розрахованих значень опору зерна R_g (■) і границі зерен R_{gb} (●) (а) та електроємності границі зерен C_{gb} (б) для плівок складу $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$.

В роботі [163] була розвинута теорія, яка дозволяє враховувати опір та лінійні розміри зерен та міжзеренних меж при розрахунку кінетичних

коефіцієнтів тонких полікристалічних плівок. Модель плівки, що складається з зерен опором R_B та лінійного розміру L_B , розділених міжзернистими областями опором R_{GB} та шириною L_{GB} , наведена на рис.4.21. Зокрема холлівська рухливість носіїв заряду визначається співвідношенням:

$$\frac{\mu_H}{\mu_B} = \left[(1 + \gamma)(1 + \beta^2 / \gamma) \right]^{-1} + \frac{\beta}{1 + \beta} \left(1 + \frac{\frac{\beta}{\gamma}(1 + \beta)}{(1 + 1/\gamma)(1 + \beta^2 / \gamma)} \right) \quad (4.11)$$

де μ_B – рухливість масивного зразка, $\gamma = R_{GB}/R_G$ і $\beta = L_{GB}/L_G$. Параметр γ отримуємо з імпедансних вимірювань, а μ_B та μ_H – з холлівських вимірювань. Тоді можемо знайти параметр β , який визначає лінійні розміри зерна та границі зерна. Маючи середній розмір зерна $L = L_{GB} + L_G$ з атомно-силової мікроскопії та розв’язавши систему рівнянь, можна оцінити величину L_{GB} та L_B . Результати розрахунку наведені в таблиці 4.6. З таблиці видно, що розміри міжзеренних меж є в кілька разів меншим за розмір самого зерна. Також лінійний розмір міжзеренної границі зростає з ростом вмісту домішки.

Таблиця 4.6

Лінійні розміри зерна та границі зерна

Склад	$Pb_{20}Te_{20}$	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	$Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$
Рухливість μ_B , $cm^2/V \cdot s$	270	163	180	161
Рухливість μ_H , $cm^2/V \cdot s$	110,2	88,1	31,9	20,7
Середній розмір зерна L , нм	54	47	33	35
Лінійний розмір зерна L_B , нм	49,0	41,7	26,3	27,1
Лінійний розмір границі зерна L_{GB} , нм	5,4	5,6	6,6	8,3

В [161] також було показано, що коефіцієнт Зеєбека S залежить від відношення R_B/R_{GB} . Коефіцієнт термо-ЕРС S зростає зі зменшенням відношення R_B/R_{GB} . Як видно з таблиці 4.7 це виконується і для досліджуваних складів. Неспівпадіння для чистого PbTe може бути пояснено реалізацією відмінного механізму розсіювання або виродженою статистикою носіїв заряду.

Таблиця 4.7

Залежність коефіцієнта термо-ЕРС S від відношення R_{GB}/R_G при кімнатній температурі $T=293K$

Склад	R_G , Ом	R_{GB} , Ом	R_G/R_{GB}	$ S $, мкВ/К
Pb ₂₀ Te ₂₀	8519,5	45,5	187,2	195
Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀	15431,1	164,5	93,8	48,2
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	23528	1535	15,3	126,8
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	2827	666,4	4,2	167,6

Залежність провідності від частоти $\sigma(f)$ для неупорядкованих систем добре описується степеневим законом Джоуншера

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}(T) + A(T)\omega^s, \quad (4.12)$$

де $\sigma_{dc}(T)$ – провідність при постійному струмі, $A(T)$ – параметр, що не залежить від частоти і залежить від температури

$$A(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E_{ac}}{kT}\right), \quad (4.13)$$

де E_{ac} – енергія активації при змінному струмі.

Частотна залежність провідності тонкої плівки PbTe на підкладці зі слюди зображена на рис. 4.23. Для низьких частот (порядку 0,01 – 100 Гц) значення провідності майже не змінюється і відповідає провідності при постійному струмі. В цьому частотному діапазоні прикладене електричне поле не може збурювати механізм стрибкової провідності носіїв. Як видно з рис 4.23, в області частот вище 100 Гц провідність зростає, за законом $\sigma \sim \omega^{0.7}$. Така частотна залежності σ вказує на стрибкову провідність зі змінною довжиною стрибка [164]. Це також

підтверджено в роботах [165, 166] для плівок PbTe(In). Залежність провідності від частоти має типовий для напівпровідників вигляд. Зі збільшенням частоти електричного поля перехід заряджених частинок в нове положення рівноваги утруднюється, що і призводить до збільшення вкладу в діелектричні втрати системи і відповідно до росту провідності.

Даний механізм провідності підтверджується тим, що досліджувані зразки є полікристалічними плівками з міжкристалічними границями, тобто неоднорідними системами. В таких системах перенесення заряду обмежене наявністю потенціальних бар'єрів на міжзеренних межах, а також власними дефектами безпосередньо в кристалітах. Крім того, спостерігається розкид бар'єрів по висоті. Тому частотна залежність електропровідності може визначатися тунелюванням крізь потенціальні бар'єри. Стрибкова провідність відбувається по локалізованих станах, що лежать у вузькій смузі поблизу рівня Фермі. Ці стани створюються протяжними дефектами – міжзеренними межами і дислокаціями.

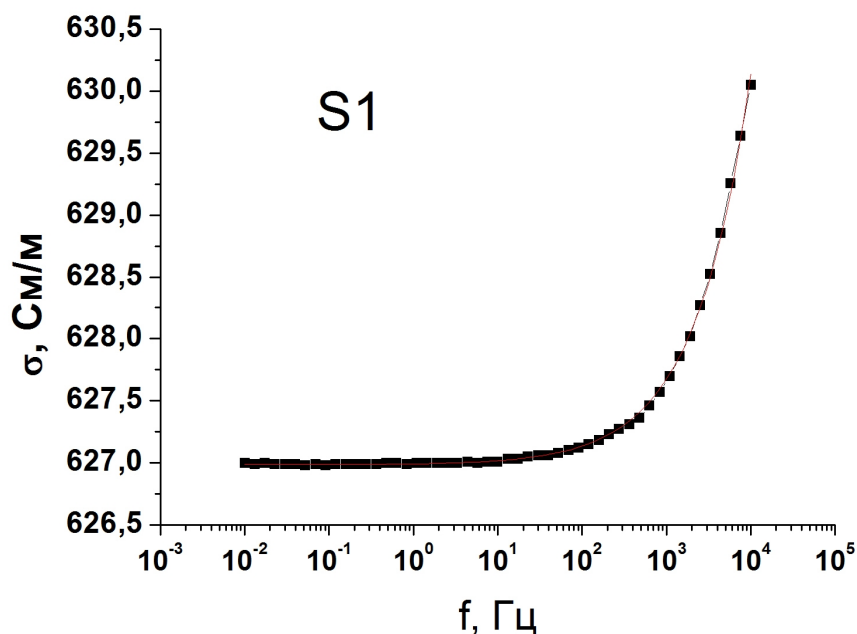


Рис. 4.23. Частотна залежність провідності тонкої плівки PbTe при $T=293$ К. Точки – експеримент, лінії – розрахунок за законом Джоуншера.

Залежність провідності від частоти для плівок $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ наведена на рис. 4.24. Апроксимація за допомогою закону Джоуншера дає наступні результати, які наведені в таблиці 4.8. Як видно для даних зразків показник степеня знаходиться в межах $s = 0,6 - 0,7$, як і для чистого плюмбум телуриду. Тобто при частоті змінного струму вище 100 Гц механізм провідності є стрибковим. Варто звернути увагу на температурну залежність провідності для плівки складу $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Видно, що для цього зразка спостерігається значна зміна провідності з температурою порівняно зі зміною від частоти. Тобто вирішальну роль у транспорті носіїв заряду мають фононні механізми розсіювання.

Таблиця 4.8

$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$			
T, K	σ_{dc}	A	s
293	344,2	0,00318	0,61547
303	377,4	0,00343	0,61778
313	417,6	0,00459	0,53979
323	465,6	0,00241	0,67853
333	510,9	0,00034	0,75331
$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$			
T, K	σ_{dc}	A	s
293	214,08	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1,12755
303	241,4	$1,57 \cdot 10^{-4}$	1,16472
313	274,1	$2,16 \cdot 10^{-4}$	1,14452
323	307,33	$1,76 \cdot 10^{-4}$	1,18547
333	342,62	$1,44 \cdot 10^{-4}$	1,18973
$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$			
293	1535,77	$2,61 \cdot 10^{-4}$	1,48463
303	1559,75	$1,17 \cdot 10^{-4}$	1,5177
313	1626,57	$3,31 \cdot 10^{-4}$	1,66271
323	1688,21	$6,41 \cdot 10^{-4}$	1,58072
333	1760,33	$2,94 \cdot 10^{-4}$	1,67631

На рис. 4.25 зображена частотна залежність провідності для плівок складів $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Частотний показник степеня $s > 1$ (табл. 4.8). Це

вказує на так званий супер лінійний показниковий закон (SLPL). Нами пояснюється така поведінка провідності тим, що висота бар'єрів у даному матеріалі не випадкова, а розподілена за певним законом.

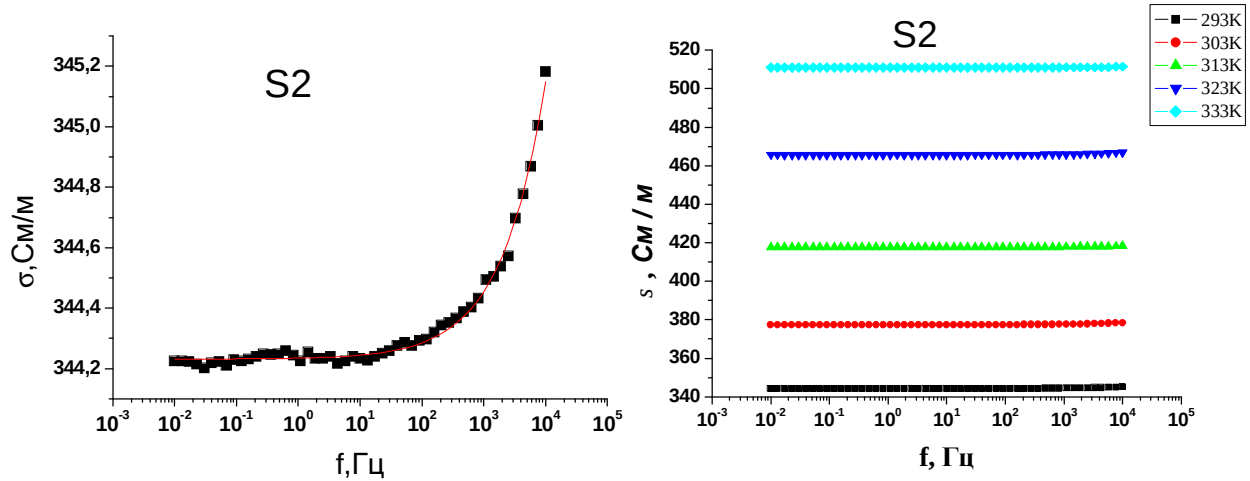


Рис. 4.24. Частотна залежність провідності для плівки $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ при $T=293$ K (а) та при 293-333 K (б). Точки – експеримент, лінії – розрахунок за законом Джоуншера.

Так, на противагу класичному стрибковому механізму провідності, Гілрой і Філіпс [167] розглянули випадок не випадкового розподілу висот бар'єрів. Зокрема, вони постулюють експоненціальний розподіл

$$p(W) = \frac{1}{W_0} \exp\left(-\frac{W}{W_0}\right), \quad (4.14)$$

де W_0 – величина, пов'язана з енергією переходу до стану ідеального кристалу. Для цього випадку частотний показник s у формулі (4.14) стає суперлінійним і визначається як:

$$s = 1 + \alpha, \quad (4.15)$$

де $\alpha = kT/W_0$.

Температурна залежність $\sigma(\omega)$ для цієї моделі відрізняється від інших моделей [168]. Степеневий показник s лінійно залежить від температури і не залежить від частоти струму. Крім того, s зростає з ростом температури.

Якщо бар'єри не є тунельно-прозорими, механізм тунелювання крізь

бар'єри визначається найбільш високими бар'єрами. Тобто висота бар'єра заходиться у вузькому інтервалі енергій і може вважатися випадковою величиною. Що і спостерігається для плівок PbTe. Тобто в полікристалічній плівці PbTe при високих частотах реалізується стрибковий механізм провідності зі змінною довжиною стрибка ($s=0,7$). В випадку тунельної прозорості найвищих бар'єрів (яка збільшується внаслідок збільшення кількості дефектів, а також окислення плівок) процес активації провідності може визначатися присутністю бар'єрів з меншою висотою [169]. Тобто цілком імовірно, що в плівках складів $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ реалізується експоненціальний розподіл висот міжкристалітних бар'єрів.

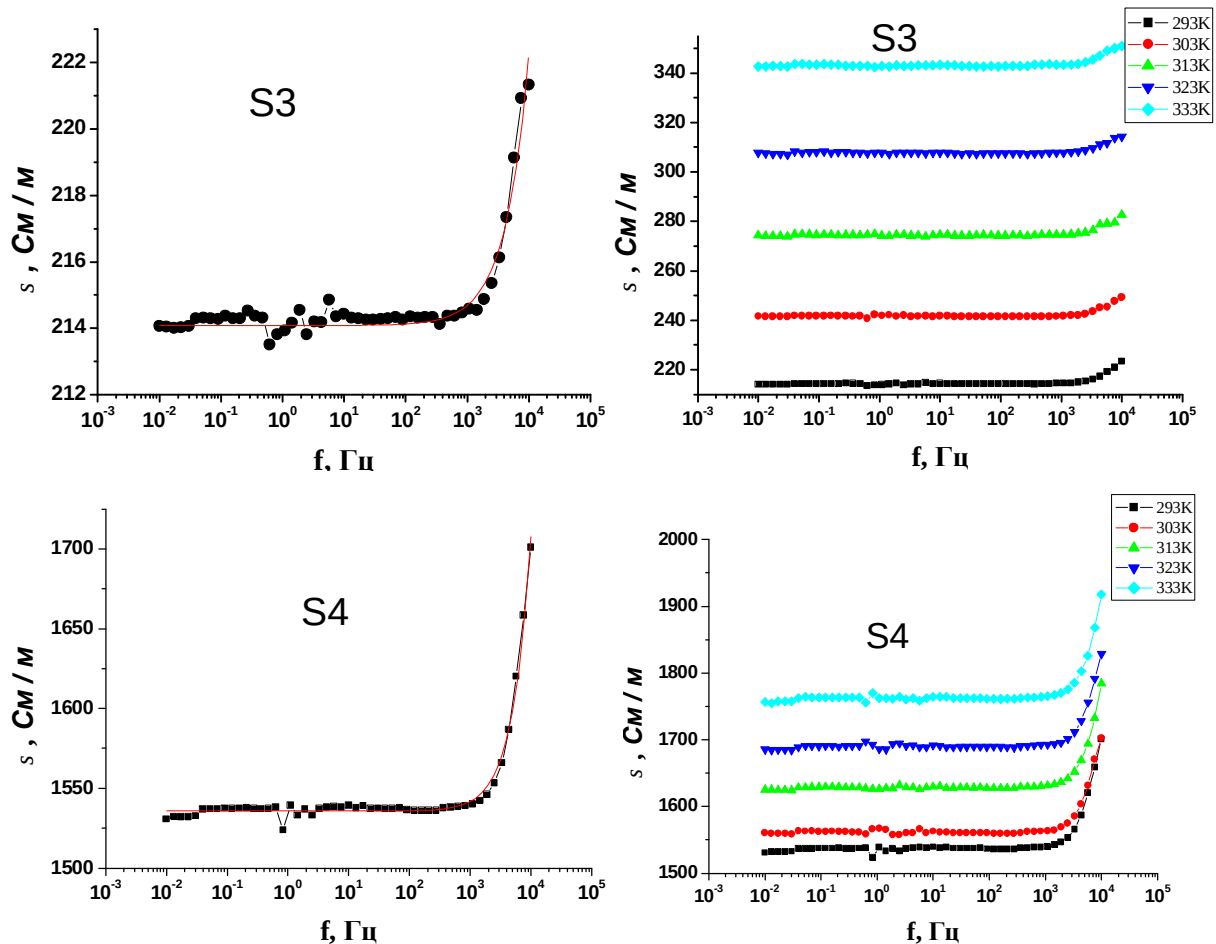


Рис. 4.25. Частотна залежність провідності для плівок $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (S3) та $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (S4) при $T=293$ К(а) та при 293-333 К (б). Точки – експеримент, лінії – розрахунок за законом Джоуншера.

Зокрема для плівок $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ величина частотного показника s для кімнатної температури становила $s=1,16$ та $s=1,55$ відповідно. Температурні залежності частотного показника s приведені на рисунку 4.26 та в таблиці 4.7. Теоретично розраховані прямі за формулою (4.15) добре описують експеримент. Видно, що s зростає зі зростанням температури, як і передбачає теоретична модель. Визначені значення параметра $W_{01} = 0,16$ еВ для $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $W_{02} = 0,046$ еВ для $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$.

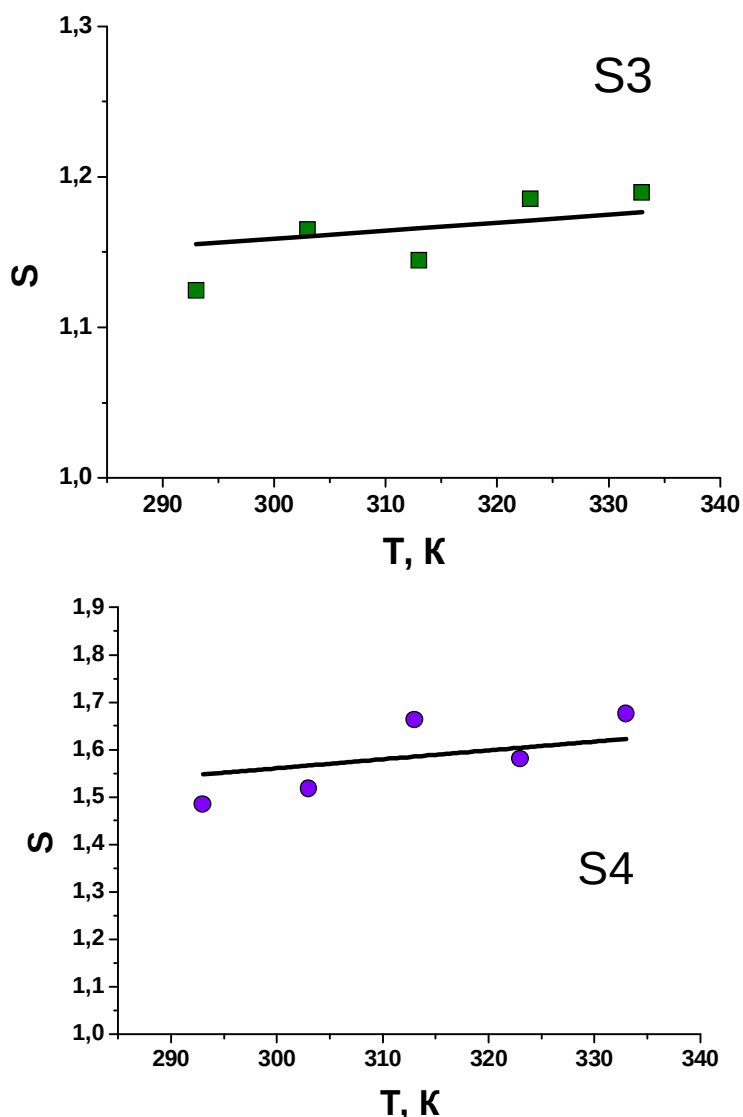


Рис. 4.26. Температурна залежність частотного показника s для плівок складу $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (S3) та $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (S4)

4.4. Квантові ефекти небалістичного транспорту в плівках на основі сполук PbSnAgTe на основі вимірювань магнетоопору

Напівпровідникові матеріали, такі як PbTe, також підходять для дослідження балістичних ефектів. Завдяки достатньо високій діелектричній проникності $\epsilon=1350$ при 4,2 К в PbTe та малій ефективній масі $m^*=0.024m_0$, що спричиняє ефективне екранування від іонізованих домішок і дефектів. Результатом цього є дуже висока рухливість об'ємних зразків, яка може перевищувати $10^2 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при низьких температурах. Завдяки цим властивостям PbTe може бути використаний у новій галузі – спінтроніці. Одним з можливих застосувань PbTe є використання його в якості спінового фільтра [170], завдяки високому значенню фактора Ланде.

Від'ємний магнетоопір, що часто спостерігається в напівпровідниках пояснюється в рамках теорії слабкої локалізації та спін-орбітальної взаємодії [171]. Ці ефекти є суто квантовими ефектами в результаті інтерференції електрона з самим собою та взаємодії електрона зі своїм спіном в магнітному полі. В даному випадку використовуються квантові поправки до магнетопровідності. Магнетоквантові ефекти дозволяють отримати інформацію про характерні властивості електронного енергетичного спектра. Варто зазначити, що поява теорії квантових ефектів в магнітному полі дозволили отримати інформацію про час спін-орбітального розсіювання. Експериментальне спостереження магнетопольових залежностей провідності дозволяє оцінити величину цієї взаємодії.

Для плівок чистого PbTe від'ємні значення магнетоопору спостерігалися в роботі [172]. Проте, переважна більшість досліджень показує, що явище магнетоопору для PbTe описується класичними закономірностями. У роботі [173] досліджено поведінку магнетоопору від температури для одновимірного матеріалу у вигляді нанодротів. Але навіть для 1d структури не спостерігається прояву ефекту балістичного транспорту. Введення домішок, тобто модифікація електронної підсистеми, та отримання полікристалічних плівок може вплинути на процеси переносу заряду. У роботі [174] представлено магнетотранспортні

вимірювання для плівок р-типу провідності $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ для різного складу в залежності від температури. Виявляється внесення парамагнітної домішки впливає на взаємодію носіїв струму та призводить до виникнення слабкої локалізації, сильної спин-орбітальної взаємодії за рахунок ефекту Зеємана.

В даній роботі отримано експериментальні залежності магнетоопору плівок PbSnAgTe від складу та від температури в перпендикулярному до поверхні плівки магнітному полі. Проаналізовано їх пояснення на основі теорії квантових поправок до провідності, пов'язаних з слабкою локалізацією та спин-орбітальною взаємодією [175].

Рух електрона в розупорядкованій електронній системі не балістичний, а дифузний, коли електрон багато раз стикається з домішками і іншими дефектами кристалічної ґратки. Такий квантовий ефект як слабка локалізація для системи невзаємодіючих електронів обумовлений хвильовими властивостями цих квантових частинок. І при розсіянні електронів виникає інтерференція електронних хвиль. Одним з проявів ефекту є поява від'ємного магнетоопору, тобто провідність системи зростає зі зростанням індукції магнітного поля. Тому використовують квантові поправки до провідності, пов'язані з вище зазначеним ефектом. Поправка до провідності обумовлена слабкою локалізацією визначається рівнянням [171]:

$$ds = -\frac{2e^2 D}{p h} t C(r, r', \omega), \quad (4.16)$$

де $C(r, r', \omega)$ – куперон, що визначає амплітуду розсіяння на домішці, D – коефіцієнт дифузії, e – заряд електрона, k_B – стала Больцмана, μ – рухливість носіїв заряду, τ – час пружного розсіяння. Функція $C(r, r', \omega)$ задовольняє рівнянню [171]:

$$\left[-i\omega + \frac{D}{h^2} (-i\nabla - 2e / h \mathbf{A})^2 + t_j^{-1} \right] C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{d(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{t}, \quad (4.17)$$

де ω – частота зовнішнього поля, $\mathbf{A}$ – вектор-потенціал магнітного поля.

Для плівок довільної товщини в перпендикулярному до поверхні магнітному полі граничні умови визначаються як

$$\left(\Delta_z - \frac{2ie}{\hbar} A_z \right) \Big|_{z=0} C = 0,$$

$$\left(\Delta_z - \frac{2ie}{\hbar} A_z \right) \Big|_{z=d} C = 0.$$

Розв'язком диференціального рівняння (4.17) в рамках дифузійного наближення при $\omega = 0$ буде [176] вираз:

$$C(r, r') = \hbar \sum_n \frac{y_n(\mathbf{r}) y_n^*(\mathbf{r}')}{4eBD \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar t_j^{-1} + \hbar D \left(\frac{pm}{d} \right)^2}, \quad (4.18)$$

$\psi_n(\mathbf{r})$ – нормовані хвильові функції частинки зі зарядом $2e$ в магнітному полі, n, m – квантові числа, B – індукція магнітного поля, d – товщина плівки, τ_φ – час релаксації фази хвильової функції.

Підставляючи (4.18) в (4.16) для магнетопровідності $\Delta\sigma = \delta\sigma(B) - \delta\sigma(0)$ та врахувавши, що $d \rightarrow \infty$ отримаємо:

$$\Delta s(B) = \frac{e^2}{2p^2 \hbar} f_2 \left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j \right), \quad (4.19)$$

де $f_2(x) = \ln x + \Psi \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{2} \right)$, $\Psi(x)$ – дигамма функція, або логарифмічна похідна від Γ -функції.

Спін-орбітальна взаємодія сильно впливає на магнетоопір системи, оскільки вона призводить до релаксації спіна. При цьому може навіть змінюватися знак магнетоопору. Гамільтоніан електронів в зоні провідності для кубічних кристалів має вигляд [171]

$$H = \frac{p^2}{2m^*} + \boldsymbol{\sigma} \left(d \cdot \mathbf{p}_x (p_y^2 - p_z^2) \right). \quad (4.20)$$

де $\boldsymbol{\sigma}$ – матриця Паулі, $\mathbf{p}$ – квазіімпульс електрона.

В результаті куперон буде наступним:

$$C(r, r') = \frac{3}{2} \hbar \sum_n \frac{1}{4eBD \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar t_j^{-1} + 2\hbar t_{so}^{-1}} - \frac{1}{2} \hbar \sum_n \frac{1}{4eBD \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar t_j^{-1}}, \quad (4.21)$$

де τ_{so} – час релаксації спіна.

Тоді залежність внеску квантової поправки, зумовленої спін-орбітальною взаємодією, як функції магнітного поля, напрямленого перпендикулярно до площини плівки має вигляд:

$$\Delta s(B) = \frac{e^2}{2p^2 \hbar} \left[\frac{3}{2} f_2\left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j^*\right) - \frac{1}{2} f_2\left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j\right) \right], \quad (4.22)$$

де τ_ϕ^* – модифікований час з урахуванням спін-орбітальної взаємодії, $(t_j^*)^{-1} = t_j^{-1} + \frac{4}{3} t_{so}^{-1}$.

Розмірність системи є важливим параметром при розгляді процесів небалістичного транспорту. Вона визначається співвідношенням між найменшим геометричним розміром плівки та довжиною дифузії за час релаксації фази хвильової функції $L_j = \sqrt{t_j D}$. Якщо $L_\phi \gg d$, то електронна система вважається двовимірною (2D), а при $L_\phi \ll d$ – тривимірною (3D) в теорії слабкої локалізації. Для того, щоб проаналізувати поведінку магнетопору для досліджуваних плівок, потрібно врахувати те, що вони є товстими, тобто квазідвимиірними. Тому в граничному випадку товстої плівки $d > L_\phi$ поправку до провідності будемо розраховувати з врахуванням розмірів плівки, подібно як в [176]:

$$\Delta s_{Q2D}(B) = \frac{e^2}{2p^2 \hbar} \cdot \frac{d}{l_B} \cdot \left[\frac{3}{2} f_2\left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j^*\right) - \frac{1}{2} f_2\left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j\right) \right], \quad (4.23)$$

де $l_B = \sqrt{\hbar / eB}$ – магнітна довжина. Вона є часто тим параметром, який характеризує поведінку і розмірність електронної системи по відношенню до теорії слабкої локалізації при $l_B \ll L_\phi$. Тобто, змінюючи магнітне поле, можна змінити розмірність системи.

При слабкій спін-орбітальній взаємодії ($t_{so} \gg t_j$) з формули (4.23) магнетопровідність буде додатною, відповідно квантові поправки визначають від’ємний магнетопір. Це є одним з проявів слабкої локалізації. При сильній спін-орбітальній взаємодії ($t_{so} \ll t_j$) виникає аномальний додатний магнетопір з логарифмічним насиченням в сильних полях. Випадок аномального додатного магнетопору в теорії слабкої локалізації називається антилокалізацією. Це явище

спостерігається при існуванні в системі спін-орбітальної взаємодії, коли спін електрона може перевертатися (змінювати свій напрям) при пружному розсіюванні електрона на домішці або на поверхні. Тоді в формулі (4.23) визначальним буде другий доданок і вона переходить в наступну

$$\Delta s(B) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{2p^2 \hbar} f_2 \left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j \right). \quad (4.24)$$

Якщо час спін-орбітальної взаємодії порівняний з часом релаксації фази хвильової функції електрона $t_{so} \leq t_j$ крива магнетоопору в додатній області проходить через максимум і потім стає від'ємною. Отже, вигляд кривих магнетопольових залежностей провідності або опору дозволяє якісно оцінити співвідношення між τ_ϕ та τ_{so} та отримати відомості про наявність спін-орбітальної взаємодії.

На рис. 4.27 наведені експериментальні залежності відносної зміни питомого опору $((\rho(B)-\rho(0))/\rho(0))$ від індукції магнітного поля, напрямленого перпендикулярно до площини зразка, для плівок на основі сполук PbSnAgTe (LATТ) при температурі $T=77$ К. По вигляді кривих з рис. 4.27. можна сказати, що класична залежність магнетоопору $\sim \mu B^2$ виконується тільки для плівки чистого PbTe. Для сполук LATТ спостерігається аномальна залежність магнетоопору. Для плівки $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ магнетоопір від'ємний, для плівки $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ – має максимум в додатній області, а для $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ – додатній з логарифмічною залежністю від магнітного поля. Отже, для опису електронної системи будемо використовувати ефекти локалізації та антилокалізації. Крім того, величина магнетоопору плівок на основі сполук PbSnAgTe більша, ніж для чистого PbTe. Отже, плівки PbSnAgTe мають більшу чутливість до зміни магнітного поля і можуть бути використані в якості датчиків магнітного поля.

Слід зазначити, що плівки плюмбум телуриду проявляють також квантово-розмірні ефекти [177], що призводить до осциляції електричних параметрів плівок від товщини. Такі осциляції проявляються при товщині $d < 300$ нм. В досліджуваному інтервалі товщин ці ефекти можна не брати до уваги. Крім

слабкої локалізації та спін-орбітальної взаємодії вклад інших поправок, пов'язаних з ефектами міжелектронної взаємодії, не враховувався. Оскільки такий вклад є незначним при досліджуваних температурах.

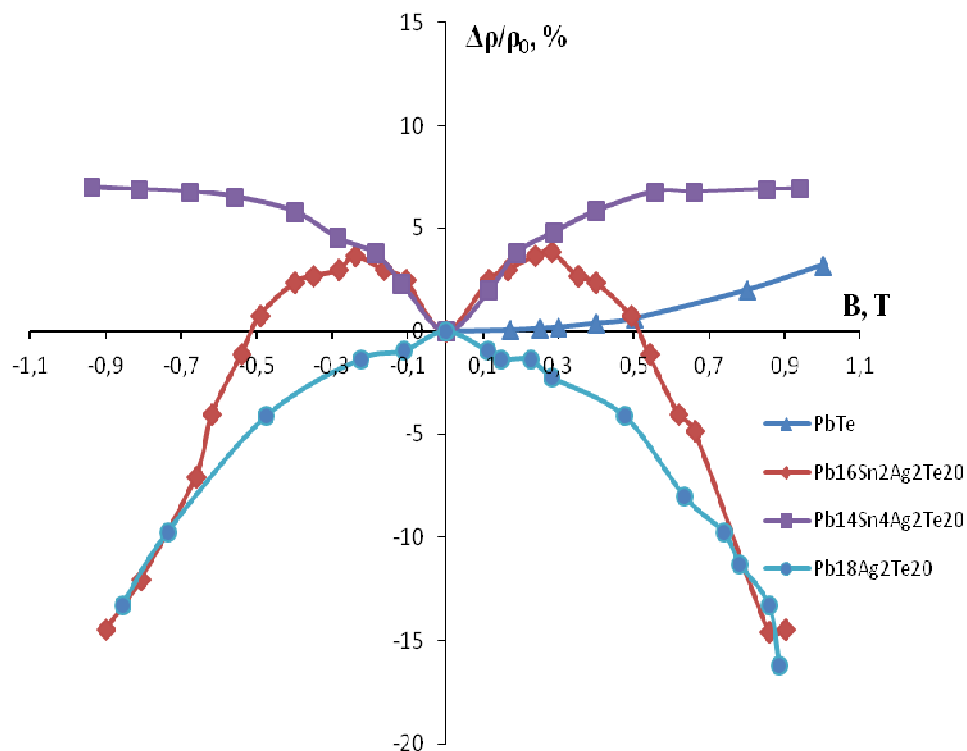


Рис. 4.27. Експериментальні залежності магнетоопору в перпендикулярному магнітному полі при температурі $T=77$ К для плівок складу: $\blacktriangle$ – PbTe, $\blacksquare$ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\blacklozenge$ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\bullet$ – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт.

Концентрація та рухливість носіїв струму в плівках PbSnAgTe були виміряні за даними з холівських вимірювань та наведені в таблиці 4.9. За цими даними були розраховано значення добутку $k_F l$, де k_F – квазіхвильовий вектор Фермі $k_F = (3\pi n)^{1/3}$, l – довжина вільного пробігу носіїв струму, n – концентрація носіїв струму. Для можливості застосування до електронного газу теорії слабкої локалізації потрібно перевірити умову Іоффе-Регеля $k_F l \gg 1$. Як видно з таблиці 4.8, для всіх досліджуваних зразків виконується ця умова, що дозволяє застосовувати теорію небалістичного транспорту для плівок PbSnAgTe.

Таблиця 4.9

Електричні властивості для плівок PbSnAgTe на слюді

Склад	Концентрація носіїв струму $n, p, \text{см}^{-3}$	Рухливість $\mu, \text{см}^2/\text{Вс}$	Довжина дифузії L_φ , нм	k_I
$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	$6,25 \cdot 10^{-16}$	-88,5	12,3	12,2
$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	$5,9 \cdot 10^{-17}$	126,4	98,1	1135,2
$\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}(300 \text{ K})$	$9,3 \cdot 10^{-17}$	46,2	11,8	27,5
$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$	$2,3 \cdot 10^{-18}$	223,4	266,1	7428,6
$\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}(300 \text{ K})$	$4,1 \cdot 10^{-18}$	109,1	32,3	151,5

Результати апроксимації експериментальних залежностей наведені в таблиці 4.10 та на рис. 4.28. Коефіцієнт дифузії D розраховували за формулою $D = \frac{mk_B T}{e}$ [178]. Для плівки складу $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ при температурі 77 К магнетопровідність буде додатною, а магнетоопір відповідно – від’ємний. (рис. 4.27, рис. 4.28, а). Співвідношення між характерними часами наступне – $t_{so} \gg t_j$. Транспорт носіїв заряду визначається в основному ефектом слабкої локалізації, а вплив спин-орбітального розсіювання набагато менший.

Для плівки складу $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ магнетопровідність має максимум у від’ємній області і потім зі збільшенням магнітного поля досягає високих додатніх значень порівняно з $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. (рис. 4.28, б). Час спин-орбітальної взаємодії для даного складу одного порядку з часом релаксації фази, але $t_{so} \leq t_j$. Для плівки $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ магнетопровідність має високі від’ємні значення з логарифмічним насиченням при магнітному полі $B > 0,6 \text{ Тл}$ (рис. 4.28, в). Тобто для даного зразка спостерігається явище антилокалізації з сильною спин-орбітальною взаємодією. Час спин-орбітального розсіювання на порядок менше часу фазової релаксації.

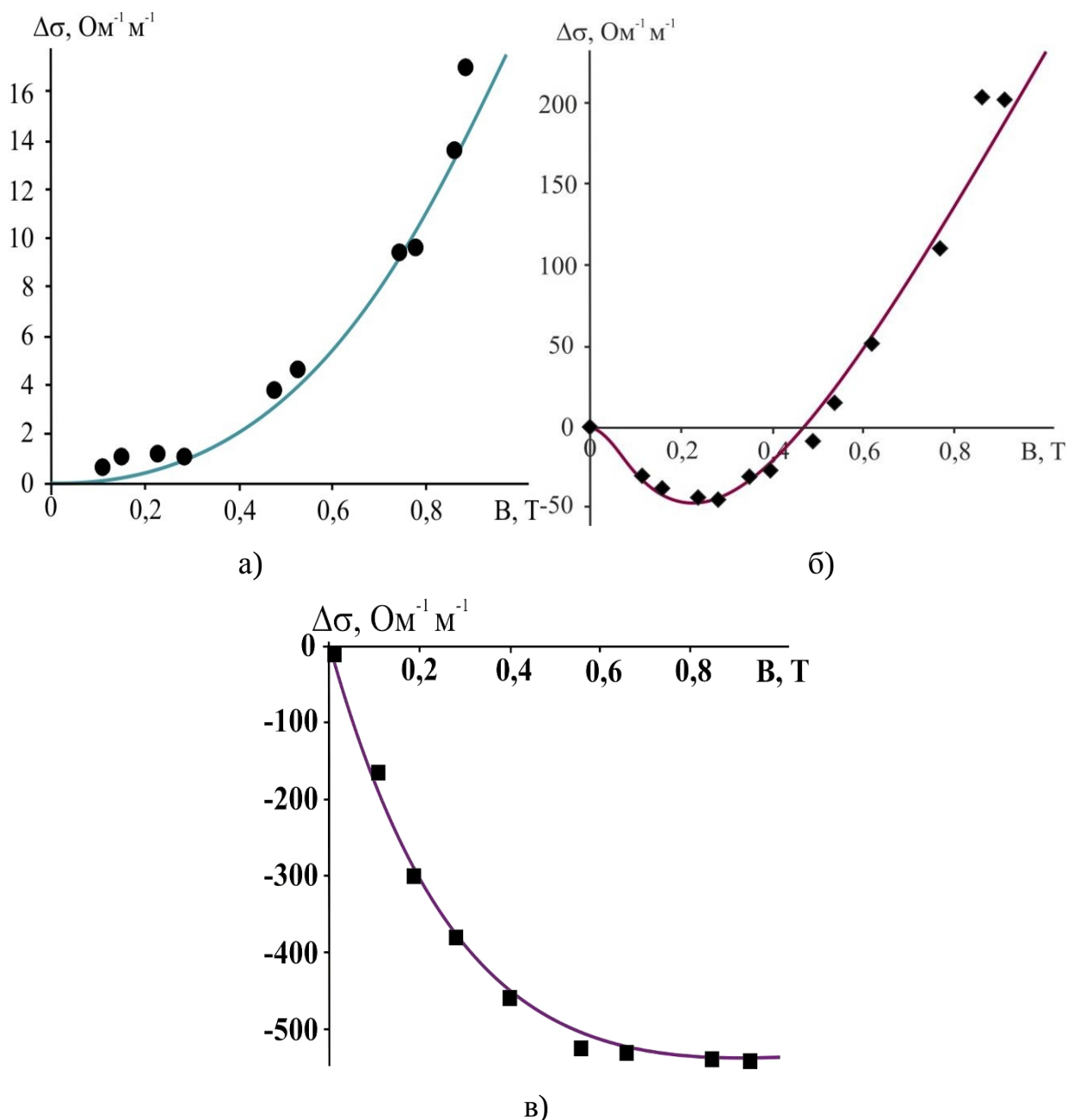


Рис. 4.28. Залежності питомої магнетоопровідності в перпендикулярному магнітному полі при температурі $T=77\text{ K}$ для плівок складу: (а), $\bullet$ – $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, (б), $\blacklozenge$ – $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, (в), $\blacksquare$ – $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт. Точки – експеримент, лінії – розрахунок згідно з (8).

Як видно з таблиці 4.10 зі зростанням вмісту стануму спадає час, пов'язаний з спин-орбітальною взаємодією τ_{so} . Це свідчить про те, що величина спин-орбітальної взаємодії зростає пропорційно τ_{so}^{-1} . Оскільки товщина плівок одного порядку, то в досліджуваних системах зростає кількість зіткнень електрона з домішками. Аналогічні результати отримано авторами [179] на основі

дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу в легованому кремнії. З ростом концентрації легуючої домішки збільшується спин-орбітальна взаємодія при розсіянні на домішці. Спин-орбітальна взаємодія зростає також з ростом атомного номера домішки. Час релаксації фази хвильової функції τ_ϕ навпаки зростає на порядки зі збільшенням вмісту легуючої домішки. Введення Ag призводить до появи ефектів слабкої локалізації, а додаткове введення Sn збільшує розупорядкування в системі, що дозволяє спостерігати квантово-механічні інтерференційні ефекти. Теорія про розсіювання електрона за рахунок домішок у надпровіднику була розвинута Абрикосовим та Горьковим [180], де показано, що обертання спіна при розсіюванні на домішці може відбуватися за рахунок спин-орбітальної взаємодії.

Таблиця 4.10

Характерні часи: час релаксації фази хвильової функції τ_ϕ та час релаксації спіна τ_{so} , пов'язаний зі спин-орбітальною взаємодією для плівок PbSnAgTe

Склад	Товщина плівки d, нм	τ_ϕ , с	τ_{so} , с
T=77K			
Pb ₁₈ Ag ₂ Te ₂₀	540	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$8,86 \cdot 10^{-11}$
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	810	$9,5 \cdot 10^{-11}$	$3,85 \cdot 10^{-11}$
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	540	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-11}$
T=300K			
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀ (300 K)	810	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$3,95 \cdot 10^{-11}$
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀ (300 K)	54	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$3,80 \cdot 10^{-12}$

На рис. 4.29 наведено експериментальні залежності магнетопору при кімнатній температурі T=300 K для плівок PbSnAgTe. Видно, що для всіх складів магнетопір є додатнім і описується приблизно квадратичним законом, крім плівок складу Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀. Це свідчить про те, що при кімнатній температурі транспорт носіїв струму в досліджуваних плівках відбувається за класичними

закономірностями. Крім того, величина магнетоопору при високих температурах є набагато меншою ніж при низьких температурах для всіх досліджуваних складів (рис. 4.27, 4.29). Тобто при високих температурах, через теплову енергію носіїв, вплив магнітного поля на носії буде набагато меншим.

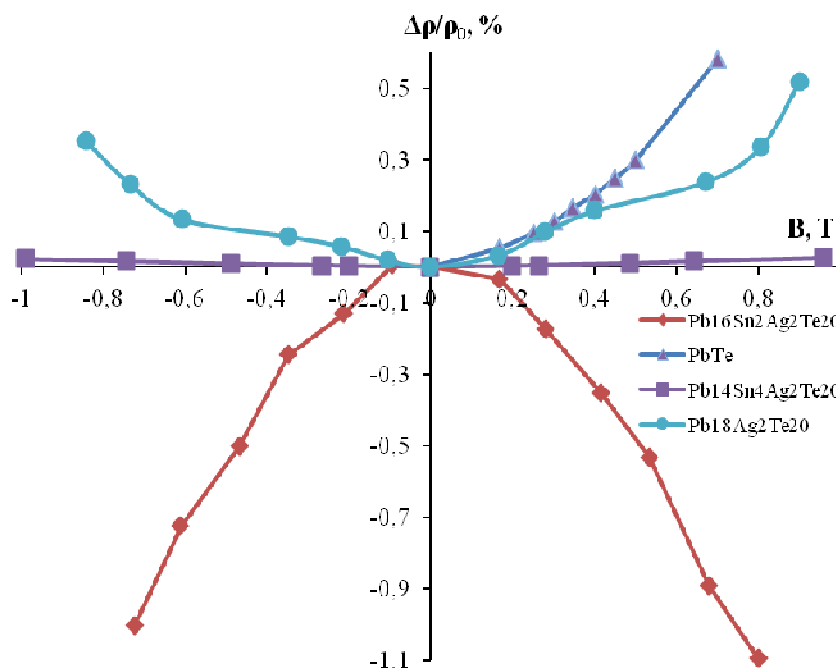


Рис. 4.29. Експериментальні залежності магнетоопору в перпендикулярному магнітному полі при температурі $T=300$ К для плівок складу: ▲ – PbTe, ■ – Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀, ◆ – Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀, ● – Pb₁₈Ag₂Te₂₀ на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.

Для плівок складу Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ спостерігається від’ємний магнетоопір (рис. 4.30). Отже, опис електронної системи потрібно проводити за законами балістичного транспорту. Результати розрахунку питомої магнетопровідності за формулою (4.23) та експериментальні дані наведені на рис.4.30 та в таблиці 4.10. Як видно з таблиці з ростом температури час спін-орбітальної взаємодії τ_{so} практично не змінюється, в той час як час релаксації фази τ_ϕ зменшується на порядок. Час τ_ϕ визначається непружними процесами розсіювання — електрон-електронними и електрон-фононними. Оскільки, при збільшенні температури вклад процесів електрон-фононного розсіювання зростає, то τ_ϕ зменшується.

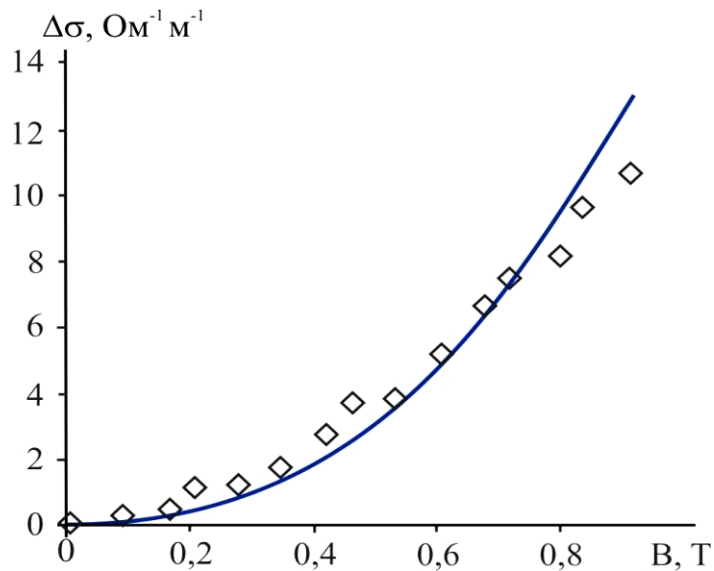


Рис. 4.30. Залежність питомої магнетоопровідності в перпендикулярному магнітному полі при температурі $T=300$ К для плівки $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$. Точки – експеримент, лінія – розрахунок.

Також було проведено дослідження питомої магнетоопровідності для тонкої плівки $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ($d=54$ нм) (рис. 4.31). Спостерігається мінімум на магнетопольовій залежності питомої провідності. Тобто, часи спін-орбітальної взаємодії та релаксації фази величини одного порядку. Теоретична крива (рис. 4.31, а) та поверхня (рис 4.31, б) були розраховані за формулою (4.22). Хороше співпадіння теорії та експериментальних даних свідчить про те, що дана плівка є двовимірною навіть при кімнатній температурі. Отримані з апроксимації характерні часи наведені в таблиці 4.10. Час спін-орбітальної взаємодії τ_{so} зі зростанням товщини також зростає на порядок. Висока частота спін-орбітального розсіювання для тонких плівок спостерігалася також у ряді робіт [176, 181, 182]. Очевидно, що вона пов'язана з процесами розсіювання електронів на поверхні плівки. При розсіюванні на границі плівки електрон може змінити напрямок спіна. За рахунок цього порушується рівність нулю сумарного спіна системи.

Теоретично розрахована 3d-поверхня (рис 4.31, б) для досліджуваної тонкої плівки добре ілюструє, як змінюючи час спін-орбітальної взаємодії, можна отримати як додатну так від'ємну магнетоопровідність. Оскільки, τ_{so} напряду залежить від товщини, тоді змінюючи товщину плівки, можна модифікувати

закономірності транспорту носіїв заряду.

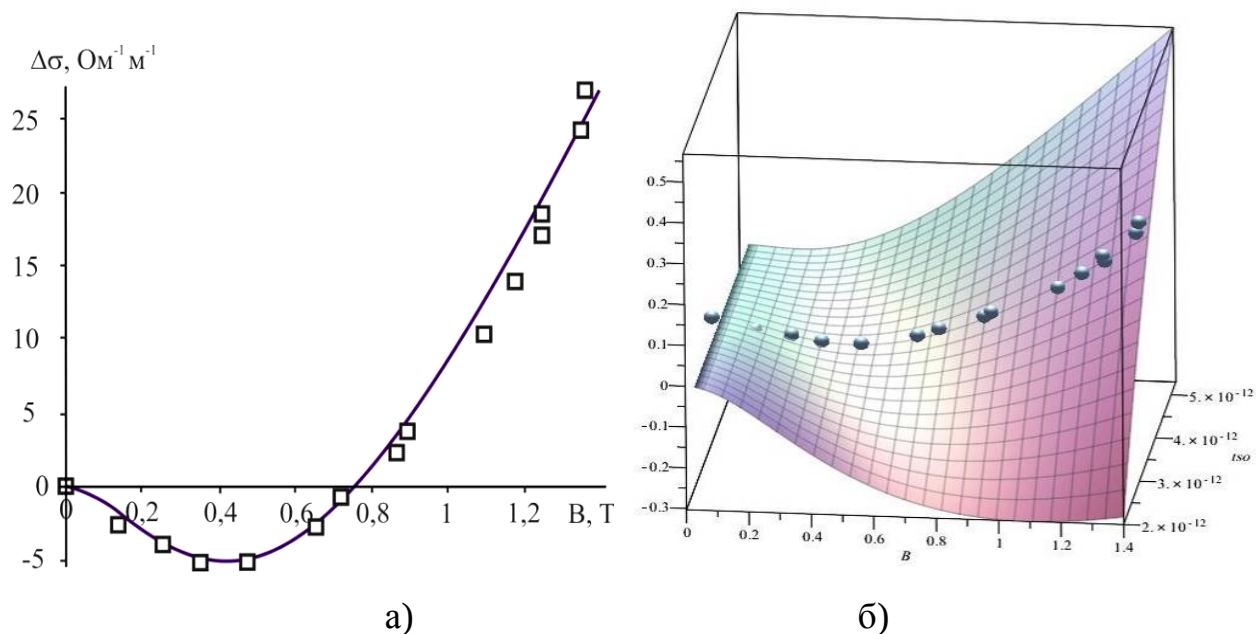


Рис. 4.31. Залежність питомої магнетопровідності (а) та теоретична 3d-поверхня (b) в перпендикулярному магнітному полі при температурі $T=300$ К для плівки $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ($d=54$ нм). Точки – експеримент, лінія – розрахунок.

Спін-орбітальні процеси на поверхні плівки при відбиванні електронів описуються механізмом Рашби [183]. За рахунок того, що хвильова функція електронів на границі плівки повинна перетворюватися в нуль, виникає градієнт потенціалу біля поверхні. В цій області спіновий стан електрона може змінюватись при розсіюванні. Гамільтоніан для спін-орбітальної взаємодії:

$$H = \frac{\hbar}{(2m_0c)^2} [\nabla V(r) \times \mathbf{p}] \boldsymbol{\sigma},$$

де m_0 – маса вільного електрона, $\nabla V(r)$ – градієнт потенціалу на границі плівки.

В такому випадку спін електрона орієнтується перпендикулярно своєму квазіімпульсу та градієнту потенціалу біля поверхні плівки. Зняття спінового виродження відбувається при відмінності від нуля хвильового числа електрона ($k \neq 0$). Тоді виникає розчеплення спінових станів електрона. Дана теорія була обґрунтована для властивостей 2d електронного газу в гетероструктурах на основі GaAs [183]. Завдяки існуванню двох віток в спектрі електронного газу створюється додаткова можливість для виникнення спін-орбітальної взаємодії.

Тому ймовірність спин-орбітального розсіювання електрона на поверхні плівки є набагато більшою ніж пружного розсіювання на домішковому атомі. Для досліджуваних плівок PbSnAgTe час спин-орбітального розсіювання зі зростанням вмісту домішки зменшується тільки в кілька разів (табл. 4.9) При цьому при збільшенні товщини плівки він зростає на порядок. Отже, основним механізмом спин-орбітальної взаємодії є розсіювання на поверхні.

Також слід взяти до уваги, що досліджувані зразки є полікристалічними. Тому додатковий вклад в спин-орбітальну взаємодію мають границі зерен, оскільки, на границі зерна також існує вигин потенціалу за рахунок існування обірваних зв'язків та дефектів.

У цьому розділі проведено дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок на основі сполук $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ та $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ отриманих на слюдяних підкладках в залежності від товщини, температури та складу. Показано, що конденсати товщиною $d < 500$ нм характеризуються покращеними термоелектричними властивостями. Крім того, тонкі плівки на основі сполук $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ мають найвищу питому термоелектричну добротність порівняно з іншими досліджуваними складами. Частотні залежності електропровідності отриманих систем досліджувалися методом імпедансної спектроскопії. Показано, що для досліджуваних плівок спостерігається стрибова провідність, яка відбувається по локалізованих станах.

Проведено дослідження магнетоопору для плівок на основі сполук PbSnAgTe від складу та температури. Закономірності зміни магнетопровідності пояснено в рамках теорії слабкої локалізації з врахуванням механізму спин-орбітального розсіювання. Спостережувані квантові інтерференційні ефекти в плівках PbSnAgTe пояснені спин-орбітальною взаємодією при розсіюванні на домішках, на поверхні плівок та на границях зерен.

Література до розділу

1, 89, 138, 142, 151, 156 – 183.

РОЗДІЛ 5

КВАНТОВО-РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ У ПРОФІЛЯХ ПИТОМОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ, КОЕФІЦІЄНТА ТЕРМО-ЕРС ТА ПИТОМОЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ПОТУЖНОСТІ ДЛЯ НАНОСТРУКТУР IV-VI

5.1. Квантово-розмірний ефект в плівках n- та p-типу для випадку сильно виродженого і виродженого електронного газу

У металах довжина хвилі електрона порядку періоду ґратки a . Тому в реальних металевих плівках, що містять багато атомних шарів, квантово-розмірні ефекти проявляються слабо і носять характер поправок до властивостей масивних зразків. Інша ситуація має місце в напівпровідникових і напівметалевих плівках, так як довжина дебройлівської хвилі носіїв струму в напівпровідниках і напівметалах може на декілька порядків перевищувати міжатомні відстані. Довжина хвилі де Бройля в цьому випадку залежить від ефективної маси носіїв m , їх концентрації n і температури T . Тому в певних умовах розмірне квантування в напівпровідникових і напівметалевих плівках стає істотним вже для товщин $\sim 10^{-5}$ см і призводить до якісно нових ефектів, які не спостерігаються в масивних зразках [101].

Розглянемо тонку плівку з параболічним законом дисперсії. Якщо направити вісь z по нормалі до плівки, то електрони провідності будуть здійснювати вільні рухи вздовж осей x та y (в площині плівки), а рух вздовж осі z буде обмежуватись поверхнею плівки. В якості моделі потенціалу плівки $U(z)$, як зазвичай, приймемо прямокутну яму з плоским дном і нескінченно високими стінками. Одноелектронні нормовані хвильові функції та енергетичний спектр носіїв струму для заданого розподілу потенціалу мають вигляд [103]

$$\psi_{n k_x k_y}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L_1 L_2 d} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{p}{d} n z \right) \exp\left[i(k_x x + k_y y) \right], \quad (5.1)$$

$$e(n, k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2 n^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} (k_x^2 + k_y^2), \quad (5.2)$$

де $m_{z,\perp}$ - ефективні маси носіїв струму, L_1 і L_2 - відповідні розміри основної області плівки в площині (ху), $n=1,2,3,\mathbf{K}$ – розмірне квантове число. Видно, що стани електрона провідності визначаються трьома квантовими числами (n, k_x, k_y) , одне з яких n приймає дискретні додатні значення.

Розглянемо плівку з одним типом носіїв струму (нехай електрони) і візьмемо, що їх концентрація n_{el} задана.

Аналітично можна визначити значення товщин d_{n_0} , при яких рівень Фермі співпадає з дном підзони з номером n_0 , а також порівняти $E_F(d_{n_0})$ із значенням рівня Фермі для масивного зразка $E_F(\infty)$ [103].

$$E_F(d_{n_0}) = E_F(\infty) \left[\frac{3}{2} - \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{4n_0^2} \right]^{-2/3}, \quad (5.3)$$

$$n_0 = 2, 3, 4, \mathbf{K}$$

$$E_F(\infty) = \frac{\hbar^2}{2m_n} (3p^2 n_{el})^{2/3}, \quad (5.4)$$

n_{el} – концентрація носіїв, а $m_n = (m_{\perp}^2 m_z)^{1/3}$.

Для d_{n_0} отримаємо

$$d_{n_0} = d_0 n_0 \left(\frac{m_{\perp}}{m_z} \right)^{1/3} \left[1 - \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{6n_0^2} \right]^{1/3}, \quad (5.5)$$

$$d_0 = (p/2n_{el})^{1/3}. \quad (5.6)$$

Проміжне значення $E_F(d)$ між d_{n_0} і d_{n_0+1} визначається

$$E_F(d) = B_{n_0} e_1 + \frac{p \hbar^2}{m_{\perp}} \frac{n_{el}}{n_0} d, \quad (5.7)$$

де $d_{n_0} < d < d_{n_0+1}$, $e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2$, B_{n_0} – коефіцієнти, які визначаються за формулою

$$B_{n_0} = \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{6}. \quad (5.8)$$

Результати розрахунку за формулою (5.3) залежності енергії Фермі від

товщини плівки наведені на рисунку 5.1. Спостерігається осциляційна поведінка $E_F(d)$.

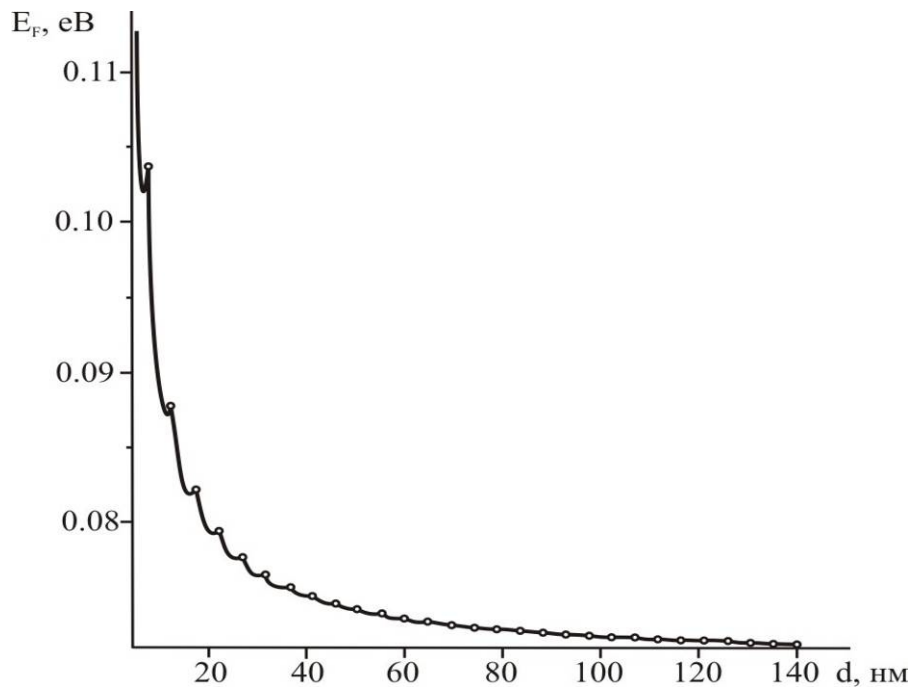


Рис. 5.1. Теоретична залежність енергії Фермі E_F від товщини плівки d у випадку сильного виродження ($T=300$ K та $n_{el}=10^{18}$ см $^{-3}$), розрахована за формулою (5.3).

Якщо електронний газ в плівці сильно вироджений ($E_F - e_1 \gg k_B T$), то коефіцієнт Зеєбека визначається за формулою

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{p^2}{3} \left(r + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{k_B T}{E_F(d)} \right), \quad (5.9)$$

де e – абсолютна величина заряду електрона, r – параметр розсіювання [136].

У даному випадку розглядається розсіювання на акустичних фононах у двовимірній плівці [184], тому тривимірний параметр розсіювання приймається рівним 0. Оскільки при зменшенні розмірів мікрокристалу в напівпровіднику в процес електрон-фононної взаємодії вступають фоони з великим хвильовим вектором і розсіювання на акустичних фононах стає більш помітним при порівнянні з розсіюванням на оптичних фононах. Теоретична залежність коефіцієнта Зеєбека S від товщини плівки d у граничному випадку сильного виродження приведена на рисунку 5.2.

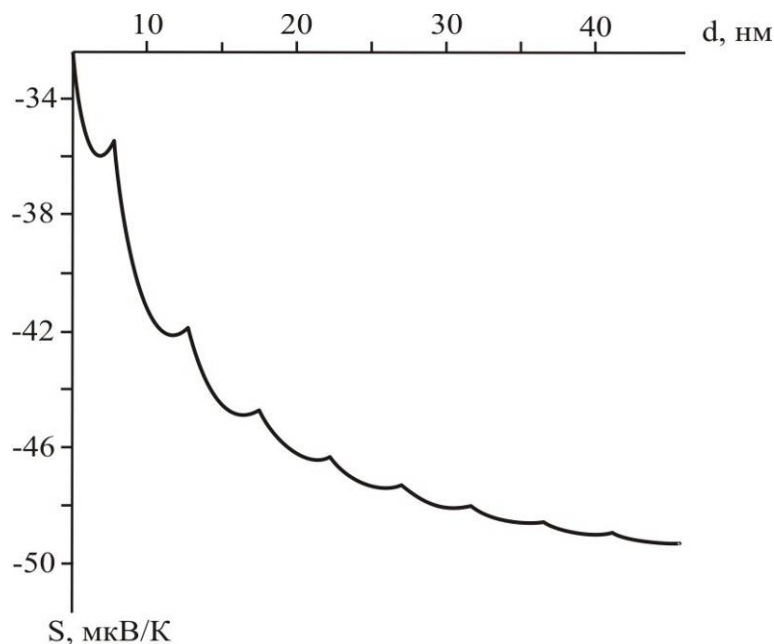


Рис. 5.2. Теоретична залежність коефіцієнта Зеєбека S від товщини плівки d у граничному випадку сильного виродження при $T=300$ К та $n_{el} = 10^{18}$ см $^{-3}$, розрахована за формулою (5.9)

Таблиця 5.1

Параметри, які використовувались при розрахунку

n_{el} , см $^{-3}$	μ , см 2 /В·с	T , К	$m_{\perp}$, кг	m_z , кг	σ , мкВ/К
10^{18}	100	300	$0,24m_0$	$0,024m_0$	150

m_0 – маса електрона.

Розглянемо вироджений електронний газ. Враховуючи те, що у випадку розсіювання на акустичних фононах час релаксації не залежить від енергії [142] ($\tau = \tau_0$). В цьому випадку коефіцієнт Зеєбка визначається як [113]:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\chi(d) - \frac{A_1(d) + A_2(d)}{A_3(d)} \right], \quad (5.10)$$

де:

$$A_1 = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \frac{e^{x - [x(d) - e_1'(d)n^2]}}{\left(e^{x - [x(d) - e_1'(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx, \quad (5.11)$$

$$A_2 = \left(\sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e'_1(d) n^2 \int_0^{\infty} x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e'_1 n^2 \int_0^{\infty} x \frac{e^{x-[x(d)-e'_1(d)n^2]}}{\left(e^{x-[x(d)-e'_1(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx, \quad (5.12)$$

$$A_3 = \left(\sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \frac{e^{x-[x(d)-e'_1(d)n^2]}}{\left(e^{x-[x(d)-e'_1(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx. \quad (5.13)$$

Функція розподілу Фермі має відомий вигляд:

$$f_n = \frac{1}{e^{x-h_n} + 1},$$

де $x = e / k_B T$ – безрозмірна енергія носія, а $h_n = x - e'_n$. Тут $x(d) = E_F(d) / k_B T$ і

$$e'_1 = e_1 / k_B T, \quad e_1(d) = \frac{p^2 \hbar^2}{2m_z^* d^2}, \quad k_B - \text{ стала Больцмана, } n(d)_{\max} = \left\lfloor \left(\frac{x(d)}{e'_1(d)} \right)^{1/2} \right\rfloor - \text{ ціла}$$

частина числа в квадратних дужках.

Час релаксації можна оцінити виходячи з рухливості μ носіїв п-типу в масивному зразку[142]: $\tau = m / e t_0$.

Результати розрахунку за формулою 5.10. для коефіцієнта Зеєбека S та термоелектричної потужності $S^2 \sigma$ наведені на рисунках 5.3 та 5.4.

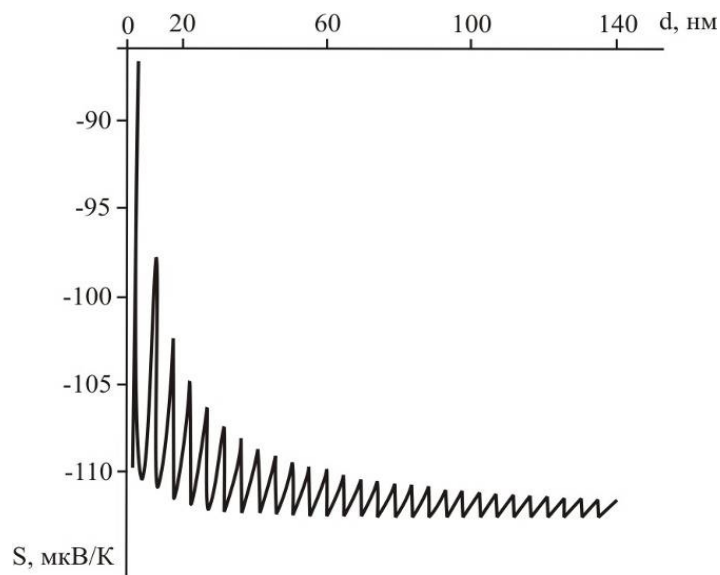


Рис. 5.3. Теоретична залежність коефіцієнта Зеєбека S від товщини плівки d у випадку виродженого електронного газу ($T=300$ К та $n_{el} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) розрахована за формулою (5.10).

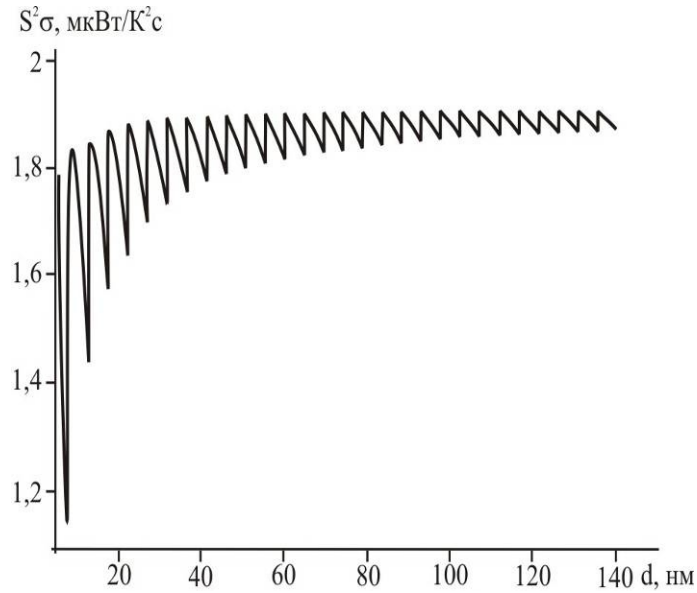


Рис. 5.4. Теоретична залежність термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від товщини плівки d у випадку виродженого електронного газу. При $T=300$ К та $n_{el}=10^{18}$ см $^{-3}$.

При розкладі за формулою підсумовування Пуассона [185], отримаємо

$$S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{(p^2/3)k_B T \left[d_F - \frac{1}{2} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin(2p l d_F)}{p l} \right]}{\left[E_F \left(\frac{2}{3} d_F - \frac{1}{2} \right) + \frac{e_1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin(2p l d_F)}{(p l)^3} - e_1 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\cos(2p l d_F)}{(p l)^2} \right]} \right\}, \quad (5.14)$$

$$\text{де } d_F = \left(\frac{E_F}{e_1} \right)^{1/2}, \quad e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2.$$

Теоретична залежність коефіцієнта Зеєбека S від товщини плівки d ($T=300$ К, $n_{el}=10^{18}$ см $^{-3}$), розрахована за формулою (5.14) наведена на рисунку 5.5. Відомо, що збільшення ширини ями на величину півхвилі Фермі призводить до появи нової заповненої підзони нижче енергії Фермі. При ширині заповнення нової зони у густині станів спостерігається стрибок, що і призводить до осциляційної поведінки, яку можемо спостерігати на рисунках 5.2 – 5.5.

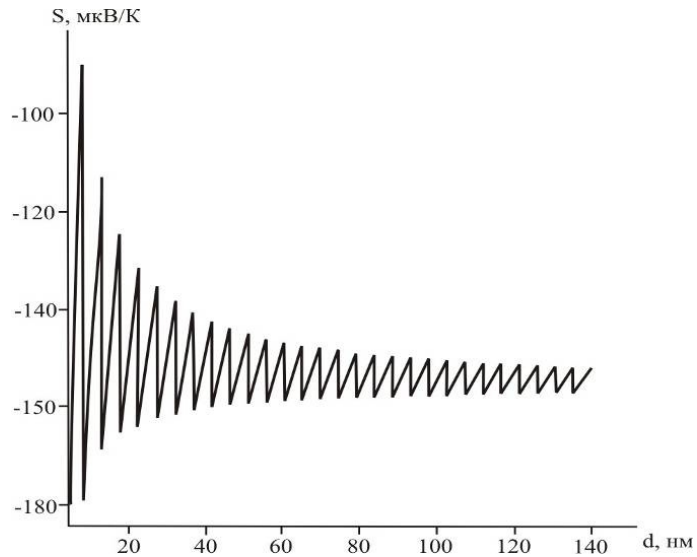


Рис. 5.5. Теоретична залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівки d ($T=300\text{K}$, $n_{\text{el}}=10^{18}\text{см}^{-3}$), розрахована за формулою (5.14).

На кривій $S(d)$ при товщині, відповідної початку заповнення нової підзони відбувається різкий стрибок на скінчену величину так само, як це має місце на кривій густини станів. Однак, на експериментальних кривих різких стрибків не спостерігається [117], що пов'язано з розмиттям рівнів на величину порядку $\hbar/\tau$. З графіка видно, що для плівок малих товщин ~ 10 нм амплітуда осциляцій є великою. Зі зростанням товщини амплітуда поступово зменшується і при певній товщині повинна бути близькою до нуля. Тобто, отримаємо монотонну зміну транспортних коефіцієнтів. У даному випадку знімається квантування енергетичного спектра і виконуватимуться класичні закономірності.

Розглянемо тонку плівку, носіями струму в якій є дірки. Нехай концентрація дірок p задана. Якщо направити вісь z по нормалі до плівки, то дірки будуть здійснювати вільні рухи вздовж осей x та y (в площині плівки), а рух вздовж осі z буде обмежуватись поверхнею плівки. Даний рух можна описати в рамках моделі потенціальної ями плоским дном і нескінченно високими стінками

$$U(z) = \begin{cases} 0, & \text{при } -\frac{d}{2} \leq z \leq \frac{d}{2}, \\ \infty, & \text{при } z < -\frac{d}{2}, z > \frac{d}{2}. \end{cases} \quad (5.15)$$

В умовах розмірного квантування валентна зона розбивається на підзони.

Якщо енергію відраховувати від дна зони провідності в масивному зразку ($d \rightarrow \infty$), то енергетичний спектр носіїв струму та одноелектронні нормовані хвильові функції для заданого розподілу потенціалу мають вигляд

$$E_p(n, k_{\perp}) = -E_g - e_1 n^2 - \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_{\perp}}, \quad (5.16)$$

$$y_{n, k_x, k_y}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L_1 L_2 d} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{p n}{d} z \right) \exp\left[i(k_x x + k_y y) \right].$$

де $e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2$, E_g – ширина забороненої зони, $m_{z, \perp}$ – ефективні маси носіїв струму у відповідних напрямках, L_1 і L_2 – відповідні розміри основної області плівки в площині (xy), $n=1,2,3,\dots$ – розмірне квантове число, d – товщина плівки, $k_{\perp} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ – модуль двовимірного хвильового вектора. Видно, що при розмірному квантуванні стеля валентної зони опускається на величину e_1 .

Якщо дірковий газ у плівці описується статистикою Фермі-Дірака, тобто статистика носіїв вироджена, то для концентрації дірок в плівці можна використати формулу

$$p = \int_{-\infty}^{-E_g - E_n} g_{nl}(E) f_{0p}(E) dE, \quad (5.17)$$

де $E_n = e_1 n^2$, f_{0p} – функція розподілу Фермі-Дірака для дірок, $g_{nl}(E)$ – густина станів у плівці [101]

$$g_{nl} = \frac{1}{p d} \sum_n k_{\perp} \frac{dk_{\perp}}{dE}.$$

Для параболічної зони з формули (5.16)

$$k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m_{\perp}}}{\hbar} (-E_p - E_g - e_1 n^2)^{1/2}. \quad (5.19)$$

Функція розподілу Фермі-Дірака характеризує ймовірність заповнення даного квантового стану електроном. Ймовірність того, що при тепловій рівновазі в стані з енергією E електрон відсутній, тобто стан зайнятий діркою, рівна

$$f_{0p} = 1 - f_0 = 1 - \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(E_F-E)/kT} + 1}. \quad (5.20)$$

Тоді

$$p = \frac{1}{2pd} \sum_n \int_{-\infty}^{-E_g-E_n} k_{\perp}^2 \left(-\frac{\partial f_{0p}}{\partial E} \right) dE.$$

Проведемо один раз інтегрування частинами і отримаємо

$$p = \frac{1}{pd} \int_{-\infty}^{-E_g-E_n} \sum_n k_{\perp} \frac{dk_{\perp}}{dE} f_{0p}(E) dE. \quad (5.21)$$

Підставивши значення $k_{\perp}$ і провівши заміну змінних

$$p = \frac{m_{\perp}}{pd\hbar^2} \sum_{n=1}^{n_0} (-E_F - E_g - E_n). \quad (5.22)$$

де $n_0 = \left[\sqrt{(-E_g - E_F)/e_1} \right]$, [...] – ціла частина числа.

Підсумовуючи по n та врахувавши, що $\sum_{n=1}^{n_0} n^2 = \frac{1}{6} n_0 (n_0 + 1) (2n_0 + 1)$, отримаємо

$$p(d) = \frac{m_{\perp}}{pd\hbar^2} n_0 \left(-E_g - E_F - e_1 \frac{(n_0 + 1)(2n_0 + 1)}{6} \right).$$

Звідси залежність рівня Фермі від товщини плівок і концентрації носіїв в плівці

$$E_F(d) = -E_g - B_{n_0} e_1 - \frac{p\hbar^2}{m_{\perp} n_0} p, \quad (5.23)$$

де B_{n_0} – коефіцієнти, які визначаються за формулою $B_{n_0} = \frac{(n_0 + 1)(2n_0 + 1)}{6}$. Тут

$n_0 = 2, 3, 4, \dots$. Випадок $n_0 = 1$ не відповідає виродженню, оскільки для виродженої статистики границя Фермі може співпадати з вершиною підзон 2, 3, 4 і т.д.

Визначимо значення товщин d_{n_0} , при яких рівень Фермі співпадає з вершиною підзони з номером n_0 . А також визначимо вираз для енергії Фермі в точці d_{n_0} . Припустимо, що рівень Фермі в плівці співпадає з вершиною підзони, тоді коли

$$E_F(d_{n_0}) = -e_1 n_0^0 - E_g.$$

Тоді товщини d_{n_0} визначатимуться за формулою

$$d_{n_0} = \left(\frac{m_{\perp}}{m_z} \right)^{1/3} n_0 \left[\frac{p}{2p} \left(1 - \frac{(n_0 + 1)(2n_0 + 1)}{6n_0^2} \right) \right]^{1/3}. \quad (5.24)$$

Відповідно значення енергії Фермі в точках d_{n_0} дорівнює

$$E_F(d_{n_0}) = E_F(\infty) \left[\frac{3}{2} - \frac{(n_0 + 1)(2n_0 + 1)}{4n_0^2} \right]^{-2/3}, \quad (5.25)$$

$n_0 = 2, 3, 4, \mathbf{K}$

де $E_F(\infty)$ – значенням рівня Фермі для масивного зразка

$$E_F(\infty) = -\frac{\hbar^2}{2m_p} (3p^2 p)^{2/3} - E_g, \quad (5.26)$$

тут p – концентрація носіїв, а $m_p = (m_{\perp}^2 m_z)^{1/3}$.

На рис. 5.6 представлена залежність рівня Фермі від товщини тонкої плівки, розрахована за формулою (5.25) для PbSnAgTe. Максимуми на кривій пов'язані зі зменшенням мінімальної енергії ε_1 (пропорційно d^{-2}) та густини станів (пропорційно d^{-1}). Мінімуми на кривій (рис.5.25) визначені товщинами d_{n_0} , при яких рівень Фермі співпадає з дном підзони.

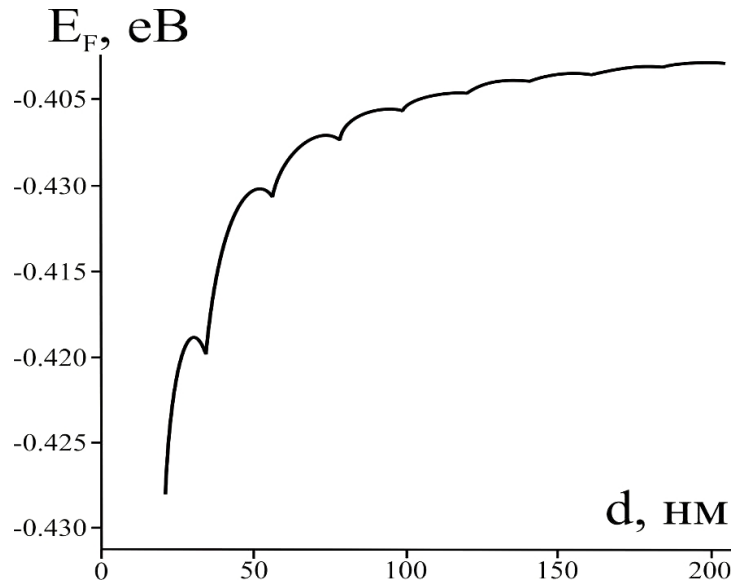


Рис. 5.6. Теоретична залежність енергії Фермі E_F від товщини плівки d у випадку сильного виродження ($T=300$ К та $p = 10^{18} \text{ см}^{-3}$), розрахована за формулою (5.25).

Теоретичні транспортні коефіцієнти для потенціальної ями з нескінченно високими стінками можна отримати, використовуючи кінетичне рівняння Больцмана. Для плівок електропровідність і коефіцієнт Зеебека можуть бути визначені з [184]:

$$s = \frac{e^2}{T} L_1,$$

$$S = \frac{E_F}{eT} + \frac{1}{eT} \frac{L_2}{L_1}.$$

Транспортні коефіцієнти L для квазідвовимірної системи записуються у вигляді

$$L_1 = -K^{(0)},$$

$$L_2 = K^{(1)},$$

де $K^{(s)}$ можуть бути визначені як

$$K^{(s)} = \frac{2T}{p d} \sqrt{\frac{m_x}{m_y}} \frac{1}{h^2} \sum_n \int_0^\infty E^s t e \left(\frac{\partial f_{0p}}{\partial e} \right) de,$$

де $\varepsilon = E - E_n$. Енергія E визначається виразом (5.16).

Для достатньо тонкої плівки розглядається розсіювання на акустичних фононах у двовимірній плівці. Тоді

$$K^{(s)} = \frac{2T}{p d} \sqrt{\frac{m_x}{m_y}} \frac{1}{h^2} t_0 \sum_n \int_0^\infty E^s e \left(\frac{\partial f_{0p}}{\partial e} \right) de,$$

m_x і m_y – ефективні маси дірок вздовж осей Ox та Oy відповідно. Функція Фермі

$$f_{0p} = \frac{1}{e^{(E_F + E_g + e_1 n^2 + e)/k_B T} + 1}.$$

Позначимо $x = e / k_B T$ – безрозмірна енергія носія, $x(d) = \frac{E_F(d) + E_g}{k_B T}$ і

$e'_1 = e_1 / k_B T$, k_B – стала Больцмана, тоді функція розподілу Фермі–Дірака запишеться як

$$f_{0p} = \frac{1}{1 + e^{x + e'_1 n^2 + x}}$$

Визначивши коефіцієнти $K^{(s)}$ та L , отримаємо наступні вирази для

обчислення електропровідності σ і коефіцієнта Зеєбека S

$$s = \frac{e^2}{p d} \left(\sqrt{\frac{m_z}{m_{\perp}}} + \sqrt{\frac{m_{\perp}}{m_z}} \right) \frac{k_B T}{\hbar^2} t_0 A_3, \quad (5.27)$$

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_F + E_g}{k_B T} + \frac{A'_1(d) + A'_2(d)}{A'_3(d)} \right], \quad (5.28)$$

де:

$$A'_1 = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \left(-\frac{\partial f_{op}}{\partial x} \right) dx = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \frac{e^{x+x(d)+e'_1(d)n^2}}{\left(e^{x+x(d)+e'_1(d)n^2} + 1 \right)^2} dx,$$

$$A'_2 = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e'_1(d) n^2 \int_0^{\infty} x \left(-\frac{\partial f_{op}}{\partial x} \right) dx = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e'_1 n^2 \int_0^{\infty} x \frac{e^{x+x(d)+e'_1(d)n^2}}{\left(e^{x+x(d)+e'_1(d)n^2} + 1 \right)^2} dx,$$

$$A'_3 = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \left(-\frac{\partial f_{op}}{\partial x} \right) dx = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \frac{e^{x+x(d)+e'_1(d)n^2}}{\left(e^{x+x(d)+e'_1(d)n^2} + 1 \right)^2} dx,$$

де $n(d)_{\max} = \left\lfloor \left(\frac{-E_F - E_g}{e_1} \right)^{1/2} \right\rfloor$ – ціла частина числа в квадратних дужках.

5.2. Умови реалізації квантового розмірного ефекту

Для експериментального виявлення розмірного квантування умови експерименту і матеріал плівки повинні відповідати певним вимогам [101]. Спектр носіїв в плівці складається із підзон, що перетинаються. Квантування спектра не відіграє значної ролі, коли носії струму займають велику кількість цих підзон. Розмірне квантування може проявлятися тільки в тому випадку, коли середня енергія електрона провідності $\bar{e}$ повинна бути порядку характерної енергії квантування e_1 . Тоді носії займають невелике число підзон. Необхідною умовою прояву квантового розмірного ефекту є

$$\bar{e} \approx e_1, \text{ або } d \approx p \hbar / \sqrt{2m\bar{e}} \approx l, \quad (5.29)$$

де для виродженого електронного газу $\bar{e}$ порядку граничної енергії Фермі E_F , а для невиродженого $\bar{e} \approx k_B T$, m – ефективна маса носіїв.

Тобто, для прояву розмірного квантування товщина плівки d повинна бути порядку довжини дебройлівської хвилі носіїв λ . Для прояву розмірного квантування при реальних товщинах також потрібна мала ефективна маса, невелике заповнення спектра або низькі температури для металів. Для металів $\bar{e} \approx 5$ eV, $m \approx m_0$ – маса вільного електрона та із (5.29) маємо $d \approx 10^{-8}$ см. Ця товщина нереальна. Реальна товщина виходить для напівметалевих чи напівпровідникових плівок. Так, для напівпровідникових плівок, наприклад, PbTe $m : 10^{-2} m_0$, $\bar{e} : 10^{-2}$ eV, що відповідає $d : 10^{-7}$ м.

Друга умова накладає обмеження на процес розсіювання носіїв струму. Через розсіювання, квазидискретний спектр носіїв в плівці часто розмивається на величину $\hbar/\tau$, де τ – час релаксації. Для того щоб дискретність спектру збереглась, необхідне виконання умови

$$\hbar/\tau = e(n+1) - e(n), \quad \hbar/\tau = (2n+1)e_1, \quad (5.30)$$

Ця умова виконується тільки в достатньо досконалих і чистих плівках, де носії мають велику довжину вільного пробігу. Для виконання цієї умови потрібні порівняно високі рухливості носіїв струму, що задовільняють (при невеликих n) умову

$$m \ll \frac{ed^2}{\hbar\mu}. \quad (5.31)$$

Наприклад, при товщині $d \approx 10^{-5}$ см, рухливість μ повинна бути більше 10^3 см²/В·с.

Окрім вищевказаних двох умов, варто зазначити, що для спостереження квантового розмірного ефекту плівка повинна бути достатньо однорідна по товщині так, щоб зміна положення розмірних рівнів у різних її частинах внаслідок випадкового розкиду товщини було значно менше відстані між ними. Легко показати, що для цього відносний розкид товщини має задовільняти умову

$$|\Delta d|/d = (2n+1)/2n^2, \quad (5.32)$$

де n - номер підзони. При відносно великих n , як видно з (5.32), розкид товщини

$|\Delta d|$ повинен бути менше d/n , щоб плівкові підзони різних ділянок не перекривались.

Однорідність плівки по товщині необхідна і для того, щоб розсіювання носіїв від поверхні було дзеркальним, коли проекція квазіімпульса $\hbar|k_z|$ при відбиванні від поверхні не змінюється. Для цього, як відомо, розмір неоднорідності $|\Delta d|$ повинен бути менше дебройлівської довжини хвилі носіїв струму. Крім того, розмір кристалітів повинен перевищувати товщину d , в іншому випадку носії заряду на границях зерен будуть розсіюватися, і спостереження квантового розмірного ефекту виявиться неможливим.

Проте, крім вищевказаних умов, варто зазначити, що для спостереження квантового розмірного ефекту носії струму в плівці повинні бути виродженими, крім того вимагається щоб розміття розподілу Фермі (границя Фермі) було набагато менше, ніж відстань між сусідніми підзонами, тобто

$$k_0 T = (2n+1)e_1 < E_F. \quad (5.33)$$

Остання нерівність необхідна для того, щоб під рівнем Фермі знаходилося хоча б декілька плівкових підзон. Тільки в цьому випадку можливе спостереження осциляційних квантових розмірних ефектів.

Таким чином, для реалізації квантових розмірних ефектів потрібні провідники з малою ефективною масою носіїв, малим заповненням (рівнем Фермі), великою рухливістю, дзеркальним поверхневим розсіюванням (однорідні по товщині плівки), а експерименти необхідно проводити при низьких температурах.

5.3. Квантово-розмірний ефект в плівках n-PbTe

В роботі [186] отримано експериментальні залежності термоелектричних параметрів від товщини плівки та запропоновано спосіб їх теоретичного пояснення. Проте, теоретично розраховані значення коефіцієнта Зеєбека є значно меншими ніж експериментальні дані (рис. 5.7). Це пов'язано з тим, що авторами враховано тільки декілька найнижчих підзон, які займають носії.

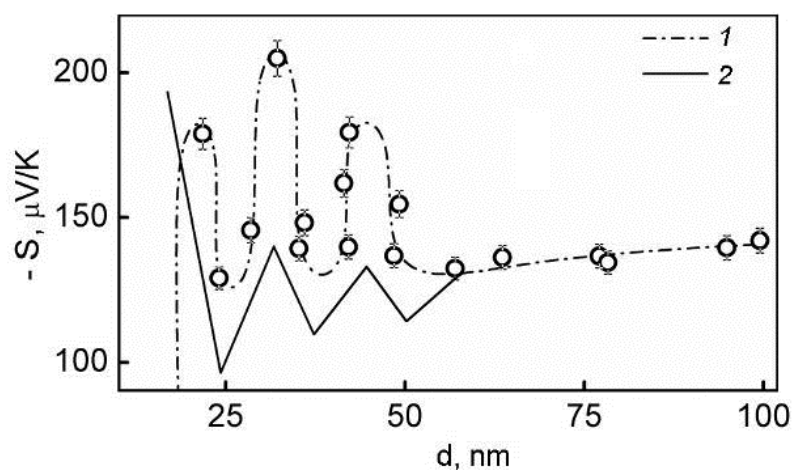


Рис.5.7. Залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини d для плівок на основі сполук PbTe [186]. Суцільна лінія – теорія, штрихпунктирна лінія – для наочності, точки – експеримент.

Нами було варховано залежність числа заповнених підзон від товщини плівки згідно з виразом $n(d)_{\max} = \left[\left(\frac{x(d)}{e_1'(d)} \right)^{1/2} \right]$ (тут [...] – ціла частина числа в квадратних дужках). Результати розрахунку наведені на рис. 5.8. Видно, що розраховані криві добре описують експеримент. Розраховане значення періоду осциляції дорівнює $d = 13$ нм.

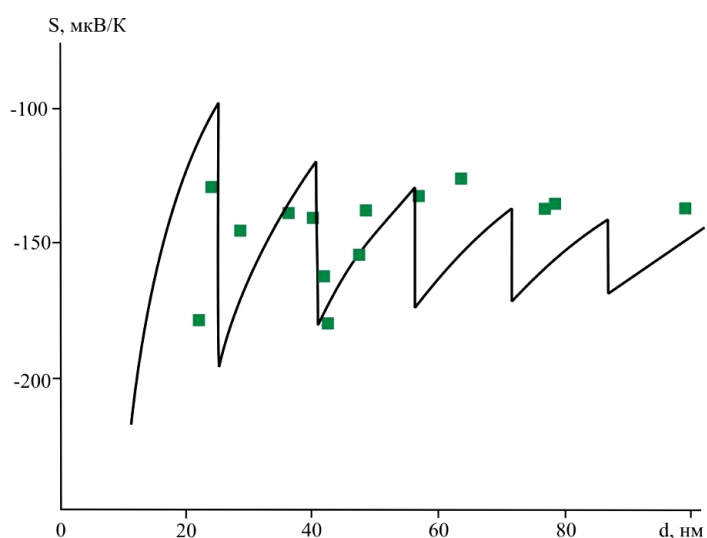


Рис. 5.8. Залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини d для плівок на основі сполук PbTe у випадку виродженого електронного газу. Точки – експеримент [186], лінія – розрахунок за формулою (5.14).

На кривій $S(d)$ відбувається різкий стрибок на скінчену величину при товщині, яка відповідає початку заповнення нової підзони. Варто відзначити, що для плівок малих товщин $d=10 - 40$ нм амплітуда осциляцій є великою та поступово зменшується. При товщині >80 нм коефіцієнт Зеебека змінюється монотонно. У даному випадку опис властивостей доцільно проводити в рамках класичного розмірного ефекту.

5.4. Квантово-розмірний ефект в плівках $p\text{-PbSnAgTe}$

АСМ – дослідження поверхні плівок представлені на рис. 5.9. Видно, що поверхня плівок достатньо гладка, хоча можна спостерігати пірамідальні неоднорідності поверхні (рис. 5.9). Як видно з наведеної профілограми поверхні плівки середня висота неоднородностей $H = 2$ нм (рис. 5.9, б). Варто зазначити також, що величина середньої шорсткості поверхні плівки складає $S_a \approx 0,35$ нм ($d = 100$ нм). Це задовольняє одну з умов прояву квантового розмірного ефекту про те, що плівка повинна бути достатньо однорідною по товщині. Отже, плівки $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ мають високу однорідність та гладку поверхню. Також спостерігається відсутність дефектів макроскопічного розміру (пор, тріщин, мікроподряпин і ін.) (рис. 5.10).

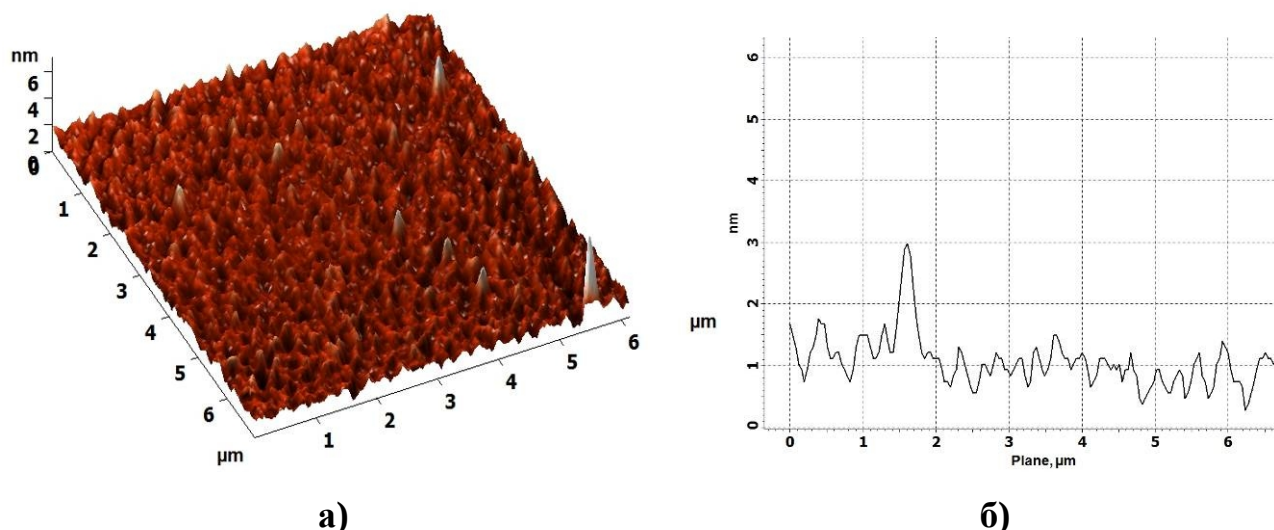


Рис. 5.9. 3D АСМ зображення на поверхні(а) та профілограма поверхні(б) тонкої плівки $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$, осадженої на сколах(0001) слюда-мусковіт товщиною $d=100$ нм.

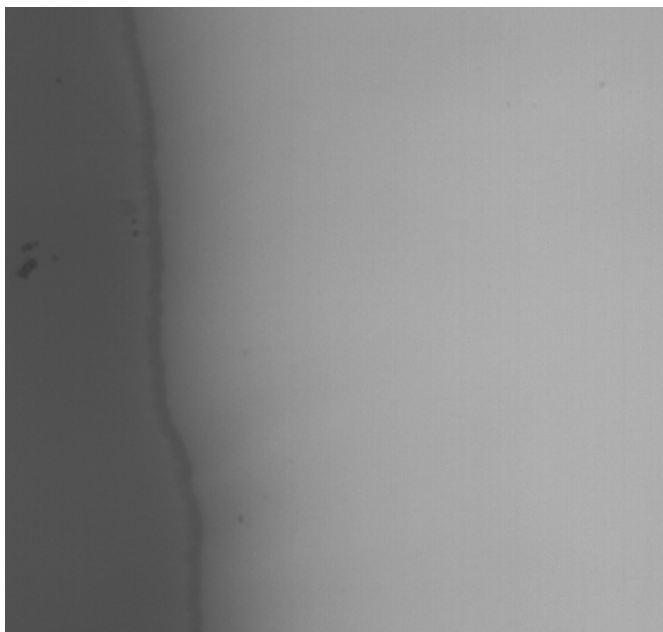


Рис. 5.10. Мікрофотографія границі розділу підкладки – плівка розміром 120x120 мкм.

Для прояву розмірного квантування також необхідно, щоб розмір кристалітів перевищував товщину d плівки, для уникнення впливу розсіювання на границях зерен. Наприклад, визначене значення розміру зерна з АСМ для плівки товщиною $d=100$ нм становило $D = 430$ нм, що в чотири рази перевищує товщину плівки.

Варто перевірити можливість реалізації квантового розмірного ефекту в даних плівках. Для плівок $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ($m^*_\perp = 0.021 m_0$ [1]) товщиною $d = 10$ нм відстань між сусідніми підзонами $\Delta E = \epsilon_1(2n+1)$ при $n = 1$ дорівнює $\Delta E \approx 538$ меВ, а теплове розмиття підзон при комнатній температурі $k_B T = 25,8$ меВ. Тобто, умова про те, що під рівнем Фермі знаходилось хоча б декілька плівкових підзон, виконується. Умову про велику довжину вільного пробігу задовольняють високі значення рухливостей носіїв струму в тонких плівках (рис. 5.12). Довжина хвилі де Бройля ($\lambda_D = 2\Delta d$) перевищує величину шорсткості плівок ($S_a \approx 0,35$ нм).

Одним з припущень теорії квантового розмірного ефекту є незалежність часу релаксації від енергії електрона. Тому розглядається розсіювання на

акустичних фононах у двовимірній плівці. Для перевірки цього твердження проведено вимірювання температурної залежності холівської рухливості носіїв струму в тонкій плівці ($d = 80\text{nm}$) (рис. 5.11). Для визначення механізму розсіювання носіїв струму розглянемо залежність $\ln(\mu) = f(\ln T)$. З рисунка видно, що кутовий коефіцієнт дорівнює $-1,5$. Тобто основним механізмом розсіювання носіїв струму є розсіювання довгохвильових акустичних коливань [142]. А для розсіювання на акустичних фононах час релаксації не залежить від енергії ($\tau = \tau_0$).

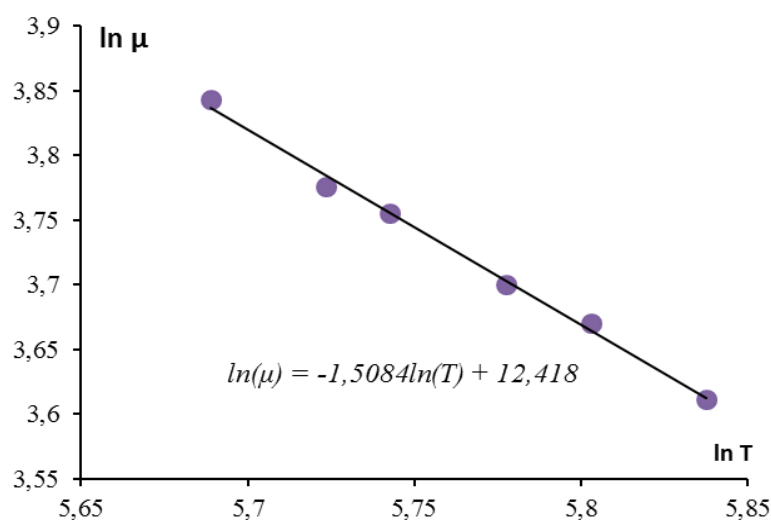


Рис. 5.11. Залежність логарифма рухливості $\ln \mu$ від логарифма температури для плівки складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$.

Всі вище зазначені умови підтверджують можливість інтерпретації спостережуваних осциляції термоелектричних параметрів (рис. 5.12–5.13) в рамках теорії квантового розмірного ефекту.

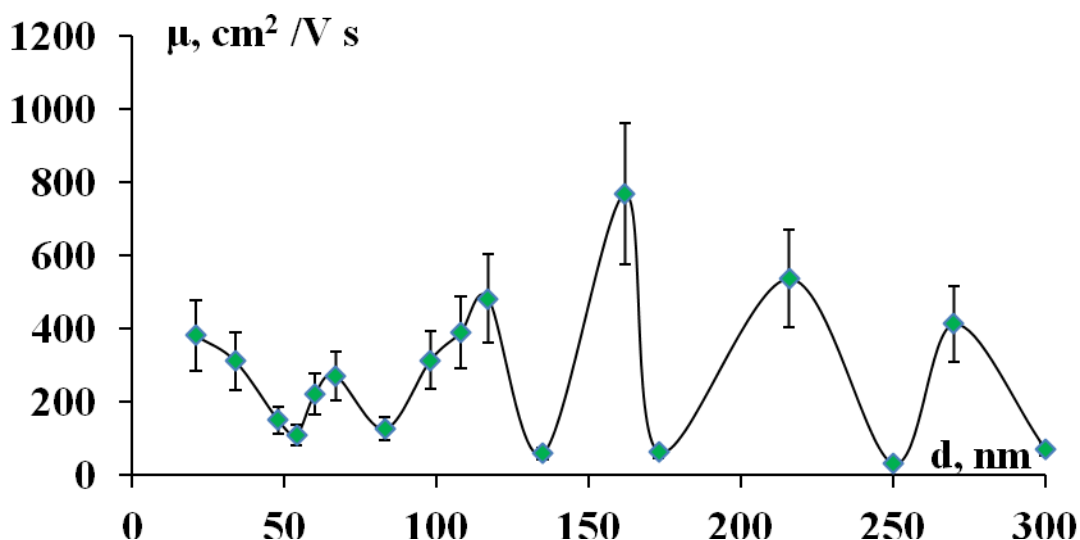


Рис. 5.12. Залежність холівської рухливості μ від товщини d для плівок на основі сполук $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на слюді-мусковіт у випадку виродженого електронного газу. Точки – експеримент.

На рис. 5.12 та 5.13 представлені залежності рухливості та коефіцієнта Зеєбека S для тонких плівок $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ при кімнатній температурі $T=300$ К. З експериментальних даних видно, що для досліджуваних плівок спостерігаються осциляції в профілях термоелектричних параметрів $\mu(d)$, $S(d)$ та $S^2\sigma(d)$ в діапазоні товщин $d=(20-270)$ нм. З рис. 5.12, 5.13 видно, що розрахований період осциляцій становить $\Delta d=39$ нм, що в межах похибки узгоджується з експериментом.

Варто відзначити, максимуми та мінімуми на залежності $S(d)$ та $S^2\sigma(d)$ співпадають. Проте, мінімум рухливості відповідає максимуму коефіцієнта Зеєбека S .

Якщо врахувати, те що теплопровідність тонкої плівки визначається в основному підкладкою, так як об'єм плівки досить малий, то можна приблизно оцінити значення ZT . Теплопровідність слюди-мусковіт складає $\kappa = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см·К). Тоді термоелектрична добротність $ZT=0,75$ при $T=300$ К, що значно перевищує це значення для масивних плівок при кімнатній температурі. Отже, матеріал на основі складу $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ може використовуватися для тонкоплівкових термоелектричних генераторів та мікроохолоджувачів.

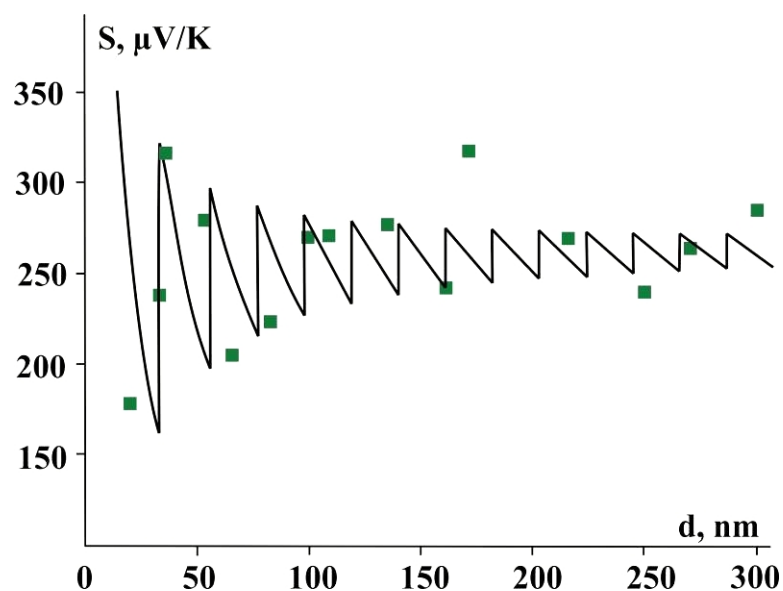


Рис. 5.13. Залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини d для плівок на основі сполук $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на слюді-мусковіт у випадку виродженого електронного газу. Точки – експеримент, лінія – розрахунок за формулою (5.14).

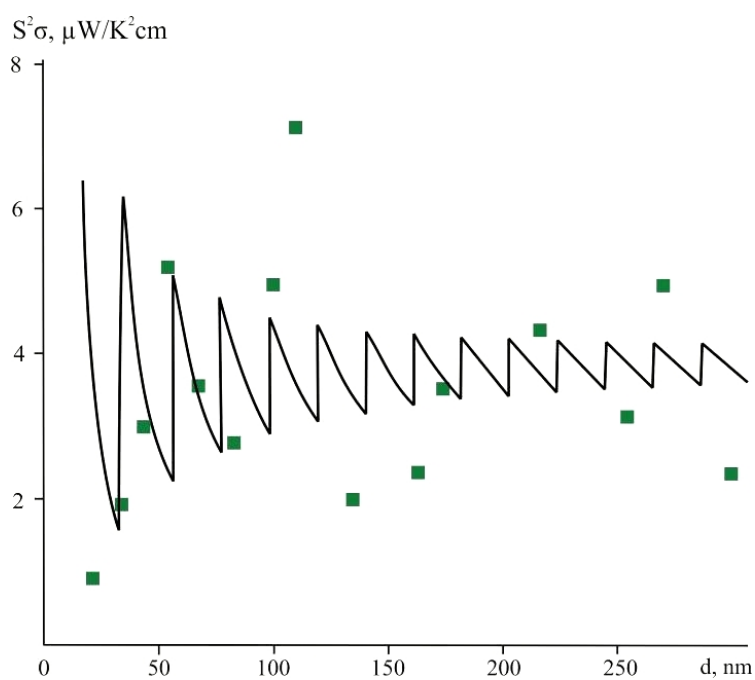


Рис. 5.14. Залежність питомої термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від товщини d для плівок на основі сполук $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ на слюді-мусковіт у випадку виродженого електронного газу. Точки – експеримент, лінія – розрахунок.

5.5. Кінетичні ефекти, обумовлені флуктуаціями товщини квантового напівпровідникового дроту сполук IV-VI

Якщо розглядати тонкі напівпровідникові дроти, то в них квантування електронного енергетичного спектра призводить до квантово-розмірних ефектів, які реалізуються в кінетичних характеристиках квазіодновимірних систем, які залежать також від механізму розсіяння носіїв заряду. Крім того, для сучасних технологій наноелектроніки не можна нехтувати впливом випадкового поля, яке пов'язане з флуктуаціями товщини квантового напівпровідникового дроту [187-189]. В [190] розглядається модель квантового напівпровідникового дроту, для якого поперечні розміри обмежені за товщиною d (в напрямку вісі z) одновимірною потенціальною ямою $V(z)$ з нескінченно високими стінками, а також за шириною (в напрямку вісі y) параболічним потенціалом вигляду βy^2 ($\beta > 0$). Постійне магнітне поле $\mathbf{H}$ напрямлене вздовж осі дроту (осі x); складові векторного потенціалу магнітного поля: $A_x = A_y = 0$, $A_z = Hy$.

В одноелектронному наближенні [142] гамільтоніан системи

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \Delta_{\perp} + \frac{1}{2m_z} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c} A_z \right)^2 + V(z) + \beta y^2 + U(\mathbf{r}_{\perp}), \quad (5.33)$$

де $\Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $m_{\perp} = m_x = m_y = m$ і m_z – ефективні маси електрона провідності

вздовж відповідних напрямків, e – абсолютна величина заряду електрона,

$$V(z) = \begin{cases} 0, & -d/2 \leq z \leq d/2, \\ \infty, & z < -d/2, z > d/2, \end{cases} \quad (5.34)$$

$$U(\mathbf{r}_{\perp}) = \alpha [\xi_1(\mathbf{r}_{\perp}) - \xi_2(\mathbf{r}_{\perp})] \quad (5.35)$$

– потенціальна енергія електрона провідності у випадковому полі, яке зумовлене флуктуаціями товщини дроту, $\alpha = \partial E_c / \partial d$, E_c – енергія дна зони провідності, $\xi_{1,2}(\mathbf{r}_{\perp})$ – випадкові функції, що визначають амплітуди коливань на різних поверхнях дроту, перпендикулярних осі z . Взаємодію, задану формулою (5.35), носія заряду з випадковим полем вважаємо збуренням, яке викликає квантові переходи у трансляційному русі вздовж дроту (в напрямку вісі x). Розглянемо

внесок нижнього квантово-розмірного рівня енергії поперечного руху електрона. Хвильова функція незбуреної задачі у наближенні врахування станів електрона з певною парністю по осі z

$$\psi_{k_x}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi^{1/2} L d y_0}} \exp\left(ik_x x - \frac{y^2}{2y_0^2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{d} z\right), \quad (5.36)$$

де L – довжина дроту ($L \gg d$),

$$y_0 = \hbar^{1/2} \left[2m \left(\beta + \frac{e^2 H^2}{2m_z c^2} \right) \right]^{-1/4}. \quad (5.37)$$

Енергія електрона у стані (5.36):

$$E(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_z d^2} + \hbar \left[\frac{1}{2m} \left(\beta + \frac{e^2 H^2}{2m_z c^2} \right) \right]^{1/2}. \quad (5.38)$$

При розсіянні флуктуаційним полем обернений час релаксації електрона вздовж довжини дроту (5.35) має вигляд

$$\frac{1}{\tau_n(k_x)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k'_x} \left\langle \left\langle |k'_x| U |k_x| \right\rangle^2 \right\rangle \left(1 - \frac{k'_x}{k_x} \right) \delta[E(k_x) - E(k'_x)], \quad (5.39)$$

де подвійні дужки $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ позначають усереднення за випадковим полем.

Якщо флуктуації на різних поверхнях дроту вважати незалежними, а на одній поверхні – гауссовими, то:

$$\langle \langle \xi_i(\mathbf{r}_{\perp 1}) \xi_j(\mathbf{r}_{\perp 2}) \rangle \rangle = \delta_{ij} \Delta_i^2 \exp\left[-\frac{(\mathbf{r}_{\perp 1} - \mathbf{r}_{\perp 2})^2}{2\Delta_i^2} \right], \quad (5.40)$$

$$\langle \langle \xi_i(\mathbf{r}_{\perp}) \rangle \rangle = 0, \quad i, j = 1, 2.$$

Після обчислення (5.39) з урахуванням (5.35) і (5.40) загальний вираз для часу релаксації [190, 191]

$$\frac{1}{\tau_n(k_x)} = \frac{\alpha^2 m \sqrt{2\pi}}{\hbar^3 |k_x|} \sum_{i=1}^2 \frac{(\Delta_i \Lambda_i)^2}{\sqrt{y_0^2 + \Lambda_i^2}} \exp(-2\Lambda_i^2 k_x^2). \quad (5.41)$$

З кінетичного рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації для електронної провідності [142] маємо:

$$\sigma_n = \frac{2\hbar^2 e^2}{m^2} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) k_x^2 \tau_n(|k_x|) dk_x, \quad (5.42)$$

де $f_0 = \{\exp[(\varepsilon - \mu) / k_B T] + 1\}^{-1}$ – функція розподілу Фермі-Дірака, $\varepsilon = \hbar^2 k_x^2 / 2m$, μ – хімічний потенціал, відрахований від квантово-розмірного рівня руху електрона поперек дроту, $2 \sum_{k_x} f_0(k_x) = N$ – повне число електронів дроту.

В роботі [190] з урахуванням загального виразу для часу релаксації (5.41) отримано і проаналізовано при довільних значеннях Δ_i, Λ_i , магнітного поля H і температури T дещо громіздкі остаточні вирази для провідності σ_n , знайдені з (5.42).

Виражена залежність σ_n від поздовжнього магнітного поля H пов'язана із стиском хвильової функції електрона по осі y дроту і визначаються множителем $[y_0^2(H) + \Lambda_i^2]^{-1/2}$ (див. (3.37)). При $y_0^2(H) \gg \Lambda_i^2$ і гранично сильному магнітному полі $e^2 H^2 / 2m_z c^2 \gg \beta$, що призводить в σ_n до появи множника $H^{-1/2}$.

Якщо розглядати спрощений випадок в (3.41) $H=0$ $\Lambda_1=\Lambda_2=\Lambda$. Тоді час релаксації $t_n(\varepsilon)$ електрона з енергією ε :

$$\tau_n(\varepsilon) = B\varepsilon^{1/2} \exp(\gamma\varepsilon), \quad (5.43)$$

де

$$B = \hbar^2 / [\alpha^2 (\pi m)^{1/2} (A_1 + A_2)], \quad (5.44)$$

$$A_i = \frac{(\Delta_i \Lambda)^2}{\sqrt{y_0^2 + \Lambda^2}}, \quad \gamma = \frac{4m\Lambda^2}{\hbar^2}. \quad (5.45)$$

Згідно (5.42) електропровідність σ_n можна записати в формі [192]

$$\sigma_n = e^2 K_0, \quad (5.46)$$

де

$$K_0 = \frac{2^{3/2}}{\pi \hbar m^{1/2}} \int_0^\infty \tau_n(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (5.47)$$

Для невиродженого випадку напівпровідникового дроту з врахуванням (5.43) – (5.45) одержимо:

$$\sigma_n = \frac{2\hbar^2 e^2 n}{\pi \alpha^2 m^{3/2}} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1 - \gamma k_B T)^2} (A_1 + A_2)^{-1}, \quad (5.48)$$

де $n=N/L$ – число електронів на одиниці довжини. Формула (5.48) є справедливою при $1-\gamma k_B T > 0$ і $\hbar^2(1-\gamma k_B T)\pi^2 / 2mk_B T l^2 \gg 1$, де l – стала ґратки вздовж осі дроту. Перша умова визначається тим, що час релаксації (5.41), (5.43) – (5.45) експоненціально зростає з енергією електрона, а максвеллівський розподіл відповідно має експоненціальний спад. Тому для ефективності розсіяння на гауссових флуктуаціях суттєвим є те, що «теплова» довжина хвилі де Бройля носія струму перевищує величину кореляційного радіуса Λ .

Друга умова пов'язана з нескінченню верхньою межею в інтегралі (5.42), (5.47) і звичайно виконується. Якщо розглядати випадок низьких температур $\gamma k_B T \ll 1$, то рухливість електрона вздовж осі дроту $\mu_n \propto (k_B T)^{1/2}$, що для тривимірних напівпровідникових матеріалів за температурною залежністю нагадує дипольне розсіяння [193]

У випадку виродження і $k_B T \ll \mu$ електропровідність вздовж осі дроту з урахуванням загального виразу для часу релаксації (5.41) дорівнює

$$\sigma_n \approx \frac{4e^2 \hbar}{\alpha^2 m \sqrt{2\pi}} \mu \times [A_1 \exp(-2k_F^2 \Lambda_1^2) + A_2 \exp(-2k_F^2 \Lambda_2^2)]^{-1}, \quad (5.48)$$

де $k_F^2 = (2m / \hbar^2) \mu$. Температурна залежність σ_n визначається хімічним потенціалом одновимірного електронного газу

$$\mu \approx \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (5.49)$$

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{8m} (\pi n)^2. \quad (5.50)$$

За попередніми оцінками для дротів на основі матеріалів A_3B_5 (наприклад, GaAs [187, 190, 191]) і A_4B_6 механізм релаксації носіїв заряду на випадкових нерівностях границь є істотним для низькотемпературної області $k_B T < \hbar^2 / 4m l^2$ для достатньо чистих зразків і товщин проядку кільеох нанометрів.

Ефекти типу локалізації [194], які виникають в квазіодновимірних системах

в умовах сильного безладу (або при дуже великій концентрації домішок), які не пояснюються в межах теорії слабого розсіяння, в роботі не розглядаються. Тому температурні залежності провідності істотно відрізняються від наслідків теорії локалізації [194].

Термоерс S_{xx} з кінетичного рівняння Больцмана можна записати [192,195,196] у такому вигляді

$$S_{xx} = -\frac{1}{eT} \mathbf{K}_0^{-1} \mathbf{K}_1, \quad (5.51)$$

де $\mathbf{K}_0$ визначається формулою (5.47),

$$\mathbf{K}_1 = \frac{2^{3/2}}{\pi \hbar m^{1/2}} \int_0^\infty \tau_n(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (5.52)$$

Якщо підставити в (5.51) формули (5.47) і (5.52) з урахуванням (5.43), то отримаємо [191] при $\gamma k_B T < 1$:

$$S_{xx} = -\frac{1}{eT} \left(\frac{F_{2\gamma}}{F_{1\gamma}} - \mu \right), \quad (5.53)$$

де

$$F_{2\gamma} = \int_0^\infty \epsilon^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) e^{\gamma \epsilon} d\epsilon, \quad F_{1\gamma} = \int_0^\infty \epsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) e^{\gamma \epsilon} d\epsilon. \quad (5.54)$$

Для невиродженої статистики носіїв заряду $f_0 = \exp[(\epsilon - \mu) / k_B T]$ з (5.53) і (5.54) знаходимо при $1 - \gamma k_B T > 0$

$$S_{xx} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{2}{1 - \gamma k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right), \quad (5.55)$$

де хімічний потенціал одномірного електронного газу

$$\mu = k_B T \ln \left[\ln \left(\frac{\pi}{2 m k_B T} \right)^{1/2} \right]. \quad (5.56)$$

В формулі (5.55) завдяки доданку $2(1 - \gamma k_B T)^{-1}$ існує можливість збільшення коефіцієнта Зеєбека для одновимірного квантового дроту.

Для випадку сильно виродженого одномірного електронного газу при $k_B T \ll \mu$, використовуючи стандартні для такого граничного випадку наближення

[192], отримаємо

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2}{3e} k_B \left(\frac{k_B T}{\mu} \right) (1 + \gamma \mu), \quad (5.57)$$

де хімічний потенціал $\mu(T)$ визначається формулами (5.49), (5.50). Завдяки доданку $\gamma\mu$ в (5.57) для розглянутого одновимірного випадку маємо принципову можливість підвищення величини термоерс.

Згідно [192, 195] коефіцієнт електронної теплопровідності визначається формулою:

$$\dot{u}_n = \frac{1}{T} \left(\mathbf{K}_2 - \frac{\mathbf{K}_1^2}{\mathbf{K}_0} \right), \quad (5.58)$$

де

$$\mathbf{K}_2 = \frac{2^{3/2}}{\pi \hbar m^{1/2}} \int_0^\infty \tau_n(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu)^2 \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (5.59)$$

Для невідродженої системи носіїв заряду при $1 - \gamma k_B T > 0$ маємо:

$$\mathbf{K}_0 = \frac{2\hbar^2 n}{\pi \alpha^2 m^{3/2}} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1 - \gamma k_B T)^2} (A_1 + A_2)^{-1}, \quad (5.60)$$

$$\mathbf{K}_1 = \left(\frac{F_{2\gamma}}{F_{1\gamma}} - \mu \right) \mathbf{K}_0, \quad (5.61)$$

$F_{2\gamma}$ і $F_{1\gamma}$ знаходимо з (5.54).

$$\mathbf{K}_2 = \frac{2\hbar^2 n}{\pi m^{3/2} \alpha^2} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1 - \gamma k_B T)^2} \times \left[\frac{6(k_B T)^2}{(1 - \gamma k_B T)^2} - \frac{4\mu k_B T}{(1 - \gamma k_B T)} + \mu^2 \right] (A_1 + A_2)^{-1}. \quad (5.62)$$

За формулами (5.60)–(5.62) і (5.58) маємо остаточний результат для коефіцієнта теплопровідності квантового напівпровідникового дроту, зумовленого флуктуаціями товщини:

$$\dot{u}_n = \frac{1}{T} \left\{ \frac{2\hbar^2 n}{\pi \alpha^2 m^{3/2}} \frac{(k_B T)^{1/2}}{(1 - \gamma k_B T)^2} \times \left[\frac{2(k_B T)^2}{(1 - \gamma k_B T)^2} - \frac{2\mu k_B T}{(1 - \gamma k_B T)} + \frac{3}{4} \mu^2 \right] (A_1 + A_2)^{-1} \right\}, \quad (5.63)$$

де μ – хімічний потенціал одновимірного електронного газу.

Використовуючи формули (5.47) і (5.63), знайдемо відношення

$$\frac{\dot{u}_n}{\sigma_n T} = 2 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{1}{(1 - \gamma k_B T)^2} - \frac{\mu}{k_B T} \frac{1}{(1 - \gamma k_B T)} + \frac{3}{8} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^2 \right], \quad (5.64)$$

звідси можна зробити висновок, що закон Відемана-Франца має місце лиш при $\gamma k_B T \ll 1$ і $\mu \ll k_B T$.

Для сильно виродженого електронного газу при $k_B T \ll \mu$ і $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda$ маємо:

$$\mathbf{K}_0 = \frac{2^{3/2} \mu \hbar}{\alpha^2 m \pi^{1/2}} (A_1 + A_2)^{-1} e^{\gamma \mu}, \quad \sigma_n = e^2 \mathbf{K}_0, \quad (5.65)$$

$$\mathbf{K}_1 = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 \mu} (1 + \gamma \mu) \mathbf{K}_0, \quad (5.66)$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} \hbar \mu (k_B T)^2}{3 \alpha^2 m} (A_1 + A_2)^{-1} e^{\gamma \mu}. \quad (5.67)$$

З (5.58) і (5.65) – (5.67) одержимо

$$\dot{u}_n = \frac{2^{2/3} \pi^{1/2}}{3 T} \frac{\mu \hbar}{m \alpha^2} (k_B T)^2 (A_1 + A_2)^{-1} e^{\gamma \mu} \times \left[1 - \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 (1 + \gamma \mu)^2 \right]. \quad (5.68)$$

Відношення

$$\frac{\dot{u}_n}{\sigma_n T} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[1 - \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 (1 + \gamma \mu)^2 \right]. \quad (5.69)$$

характеризує точність виконання закону Відемана-Франца для виродженого напівпровідникового квантового дроту.

У цьому розділі на основі моделі квантової прямокутної ями з плоским дном та нескінченно високими стінками отримано співвідношення та розраховано значення для енергії Фермі та кінетичних коефіцієнтів (коефіцієнта Зеєбека S та термоелектричної потужності $S^2 \sigma$) для n-PbTe, використовуючи кінетичне рівняння Больцмана. Окремо розглянуто випадки сильно виродженого та виродженого електронного газу в плівках плюмбум телуриду n-типу провідності. Теоретично показано осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур на основі n-PbTe для випадку виродженого і сильно виродженого електронного газу.

Теоретично визначено електропровідність, термоерс і теплопровідність

квантового напівпровідникового дроту внаслідок гауссівських флуктуацій товщини дроту. Показано, що розглянутий механізм релаксації носіїв заряду є суттєвим для достатньо тонкого і чистого дроту з напівпровідників типу A4B6 при низьких температурах. Визначено квантово-розмірні ефекти, характерні для квазіодновимірних систем.

Література до розділу

1, 101, 103, 113, 117, 136, 142, 144, 184 – 195.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Проведені у дисертації дослідження дали можливість встановити природу і загальні закономірності прояву розмірних ефектів напівпровідникових плівок на основі сполук IV-VI. Вперше отримано тонкі плівки на основі сполук $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ та досліджено особливості транспортних процесів у даних структурах. При цьому:

1. Вперше отримано методом осадження з парової фази на підкладках зі слюди-мусковіт та досліджено залежність термоелектричних властивостей від товщини та температури для тонких плівок на основі сполук складу $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$, $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$. Показано, що плівки сполук складу $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ характеризуються найвищою питомою термоелектричною добротністю порівняно з іншими досліджуваними складами ($ZT=0,75$ при $T=300\text{ K}$).

2. Встановлено, що механізми перенесення носіїв струму на міжзеренних межах домінують при низьких температурах, а при високих температурах перенесення заряду визначається об'ємом зерна. Переважаючим механізмом розсіювання при високих температурах є розсіювання на акустичних фононах.

3. Показано, що покращеними термоелектричними властивостями характеризуються плівки товщиною d в межах (200 – 500) нм. При товщинах $d < 200$ нм спостерігаються осциляції термоелектричних параметрів.

4. Закономірності зміни магнетопровідності пояснено в рамках теорії слабкої локалізації з врахуванням механізму спин-орбітального розсіювання. Спостережувані квантові інтерференційні ефекти в плівках $PbSnAgTe$ вперше пояснені спин-орбітальною взаємодією при розсіюванні на домішках, на поверхні плівок та на границях зерен.

5. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наявність осциляцій термоелектричних залежностей параметрів тонких плівок на основі $Pb_{m-x-2}Sn_xAg_2Te_m$ для випадку виродженого і сильно виродженого

електронного газу. Проаналізовано умови реалізації квантового розмірного ефекту у тонких плівках та показано, що розмірне квантування може проявлятися лише у випадку, коли середня енергія електрона провідності співмірна з характерною енергією квантування.

6. Результати дослідження природи прояву класичних і квантових розмірних ефектів та електронного транспорту у тонких плівках PbTe та $\text{Pb}_{m-x-2}\text{Sn}_x\text{Ag}_2\text{Te}_m$ можуть бути використані при проектуванні і виготовленні джерел та детекторів інфрачервоного випромінювання, а також термоелектричних перетворювачів енергії з оптимальними експлуатаційними характеристиками.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Равич Ю. М., Ефимова Б. А., Равич Ю. М., Смирнов Н. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Москва : Наука, 1968. 384 с.
2. Khokhlov D. Lead Chalcogenides: Physics and Applications – London : Taylor & Francis, 2003. 720 p.
3. Исследование теллурида свинца / А. М. Гаськов та ін. // Неорган. материалы. 1969. Т. 4, № 11. С. 1889–1894.
4. Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: bulk thermoelectric materials with high figure of merit / K. F. Hsu and other // Science. 2004. Vol.303.No 5659. P. 818–821.
5. Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag-Pb-Sb-Te System / I. Horichok and other // Journal of Electronic Materials. 2016. Vol.45, No 3. P.1576–1583.
6. Ruvinskii M.A. Kinetic Phenomena and Thermoelectric Properties of Polycrystalline Thin Films Based on PbSnAgTe Compounds / M. A. Ruvinskii and other // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2017. V. 9, No 5. P. 05004-1 – 05004-6.
7. Ruvinskii M. A., Kostyuk O.B., Makovyshyn V. I., Dzundza B. S. The Influence of Surface on Scattering of Carriers and Kinetic Effects in n-PbTe Films // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2017. V. 15, No 2. P. 277 – 288.
8. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials / M.S. Dresselhaus and other // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1043–1053.
9. Ruvinskii M. A., Kostyuk O.B., Dzundza B. S., Yavorsky Ya.S. Quantum Size Effect in Thin Films Based on p-type Compounds PbSnAgTe // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017). 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine. P. 95.
10. Фреїк Д. М., Харун Л. Т., Добровольська Д. М., Фреїк А. М. Квантово-розмірні ефекти у конденсованих системах. Науково-історичні аспекти (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т.12,№ 1. С.9–26.
11. Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells / E. I. Rogacheva and other // Nanotechnology. 2002. Vol.14, No 1. P.53–59.
12. Тавгер Б. А., Демиховский В. Я. Квантовые размерные эффекты в

- полупроводниковых и полуметаллических пленках // Успехи физических наук. 1968. Т.96, №9. 61–86.
13. Hinkel V., Haak H., Mariani C. Investigation of the bulk band structure of IV-VI compound semiconductors: PbSe and PbTe // Physical Review B: Condensed matter. 1989. V. 40, № 8. P. 5549.
 14. Гаськов А. М., Зломанов А. М., Новоселова А. В. Область гомогенности теллурида свинца // Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 8. С. 1476–1478.
 15. Спектрометрическое исследование системы свинец-теллур / А.Ф. Новожилов, та ін. // Вестник МГУ. Химия. 1975. № 3471–3475.
 16. Sealy B. J., Crocker A. J. The P-T-x phase diagram of PbTe and PbSe // J. Mat. Sci. 1973. V. 8, № 12. P. 1737–1743.
 17. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI / Д. М. Фреїк та ін. Івано-Франківськ : Плай, 1999. 164 с.
 18. Пашкин А. С., Новоселова А. В. Определение давления насыщенного пара твёрдого PbTe // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4, № 12. С. 2657–2660.
 19. Bloem J., Kröger F. A. The P-T-x phase diagram of the lead-sulfur system // Z.Phys.Chem. (Frankfurt). 1956. V.7, N6. P. 794–800.
 20. Акчурина Р. Х., Уфимцев В. Б. Расчет границ области гомогенности теллуридов свинца и олова // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, № 6. С. 1441–1445.
 21. Govez M. P., Stevenson M. P., Huggins R. A Self diffusion of Pb and Te in lead telluride // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32 P. 335–344.
 22. Прокопів В. В., Пиц М. В. Розрахунок констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у халькогенідах свинцю на основі експериментальних даних по границі області гомогенності // Фізика і хімія твердого тіла. 2000. Т. 1, № 2. С. 325–330.
 23. Зломанов В. П., Новоселова А. В. P-T-x-диаграммы состояния системы металл-халькоген. Москва : Наука, 1987. 207 с.
 24. Brebrick R.F., Allgaier K. S. Composition stability limits of PbTe // J. Chem. Phys. 1960. V.32. P. 1826–1831.

25. Зарядовое состояние атомных дефектов и термодинамический р-п-переход в пленках селенида свинца / Д. М Фрейк и др. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32, № 5. С. 546–550.
26. David M.R. Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics. CRC Press, 2016. 552 p.
27. Прокопів В. В., Горічок І. В., Юрчишин Л. Д. Енергії утворення моновакансій у кристалах A_3B_5 та A_4B_6 // Фізика і хімія твердого тіла. 2010. Т.11, №4. С. 849–852.
28. Givargizov E. I., Mel'nikova A. M. Growth of Crystals. Springer Science & Business Media, 2012. 205p.
29. Elliott R.P. Constitution of binary alloys. New York: McGraw-Hill Book Co, 1965. 10036p.
30. Бойкин Н. Н., Кутолин С. А. Физико-химические свойства соединений $A^{IV}B^{IV}$, сегнетоэлектриков и основы изготовления ИК-приемников // Обзоры по электронной технике. Микроэлектроника. 1979. № 1. С. 3–67.
31. Заячук Д. М., Шендеровський В. А. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. фіз. журн. 1991. Т.36, №11. С.1692–1713.
32. Dughaish Z. H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // Physica B 322. 2002. С. 205–223.
33. Панкратов О. А., Поваров П. П. Многоэлектронные эффекты и зарядовые состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ // ФТТ. 1988. Т.30, №3. С.880–882.
34. Волков Б. А., Панкратов О. А. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // ЖЭТФ. 1978. Т. 75, Вып. 4(10). С. 1362–1379.
35. Zawadsky W. Electron transport phenomena in small-gap semiconductors // Advances in physics. 1974. V. 23, № 3. P. 435–522.
36. Szymanska W. Deformation Potential Theory for Optical and Acoustic Phonons in PbSe-Like Semiconductors // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V.77, № 2. P. 347–351.
37. Волков В. Л. Электрон-фононное взаимодействие в узкощелевых полупроводниках // ФТП. 1978. Т. 12, № 2. С. 396–398.

38. Волков В. Л., Кучеренко И. В., Моисеенко В. Н., Шотов А. П. Электрон-фононное взаимодействие в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($x=0,06$) p-типа // ФТП. 1975. Т. 9, № 9. С. 1824–1826.
39. Любченко А. В., Сальков Ф. Ф., Сизов Е. А. Физические принципы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. Киев : Наук. думка, 1984. 254 с.
40. Заячук Д. М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // ФТП. 1997. Т. 31, № 2. С. 217–220.
41. Особенности рассеяния носителей тока в узкощелевых полупроводниках / Ф. Ф. Сизов та ін. // ФТП. 1976. Т. 10, В. 6. С. 1801–1808.
42. Shimanska W., Dietl T. Electron scattering and transport phenomena in small-gap zinc-blend semiconductors // J. Phys. and Chem. Solids. 1978. V. 39, N 10. P. 1025–1040.
43. Заячук Д. М. Дефекты структуры и электронные процессы в халькогенидах свинца и олова : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.10. Черновцы, 1992. 285 с.
44. Бондаренко В. В. Вплив особливостей зонної структури та механізмів розсіяння на кінетичні процеси в об'ємних та шарових структурах халькогенідів свинцю : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10. Київ, 1993. 159с.
45. Равич Ю. Р., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенам свинца PbTe , PbSe , PbS . Москва : Наука. 1968. 384 с.
46. Фальковский Л. А., Бродовой А. В., Лашкарев Г. В. Магнитная восприимчивость узкощелевых полупроводников // ЖЭТФ. 1981. Т. 80, 1. С. 334–348.
47. Yajun L., Lijun Z., Di Y. Thermodynamic Descriptions for the Cd-Te, Pb-Te, Cd-Pb and Cd-Pb-Te Systems // Journal of electronic materials. 2009. V. 38, No.10, P. 2033–2045.
48. Sommer F. Influence of associate formation in alloy-melts on the thermodynamic quantities // Calphad. 1978. V. 2, 319. P. 319–324.
49. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н. Х. Абрикосов и др. Москва : Наука, 1967. 219 с.

50. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIV BVI. Москва : Наука, 1975. 196 с.
51. Bauer G., Springholz G. Lead Salts // Semiconductor materials. 2005. P. 385–391.
52. Шперун В. М., Фреїк Д. М., Запхляк Р. І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ : Плай, 2000. 250 с.
53. Фреик Д. М., Галушак М. А., Межиловская Л. И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов : Изд-во Львовского университета, 1988. 152 с.
54. Heremans J. P. Low-Dimensional Thermoelectricity // Acta Physica Polonica A . 2005. V.108. №4 . P. 609–634.
55. Harman T. C., Walsh M. P., LaForge B. E., Turner G. W. Nanostructured thermoelectric materials // J. of Electronic Mater. 2005. V.34. №5. L19–L22.
56. Булат Л. П., Іорданішвілі Є. К., Пустовалов А. А., Федоров М. І. Термоелектрика в Росії: сучасний стан і перспективи // Термоелектрика. 2009. № 4. С. 7–30.
57. Дмитриев А. В., Звягин И. П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН, 2010. 180(8). С. 821–838.
58. Фреїк Д. М., Лоп'янко М. А. Наноструктуровані термоелектричні матеріали: проблеми, технології, властивості (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, №2. С. 280–299.
59. Фреїк Д. М., Галушак М. О., Криницький О. С., Матківський О.М. Нові термоелектричні нанокompозитні матеріали (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, №2. С. 300–316.
60. Фреїк Д. М., Никируй Л. І., Криницький О. С. Досягнення і проблеми термоелектрики 1. Історичні аспекти (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. 2012. Т. 13, № 2. С. 297–318.
61. Фреїк Д. М., Никируй Л. І., Галушак М. О., Матеїк Г. Д. Досягнення і проблеми термоелектрики 2. Основні положення теорії термоелектричних явищ (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. 2012. Т. 13, № 3. С. 574–585.
62. Оптимізація термоелектричної добротності кристалічних плюмбум халькогенідів PbX ($X = S, Se, Te$) / Д. М. Фреїк та ін. // Фізика і хімія твердого

- тіла. 2013. Т. 14, № 2. С. 282–289.
63. Оптимізація термоелектричної добротності кристалічних плюмбум халькогенідів PbX (X = S, Se, Te) / Д. М. Фреїк та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, № 2. С. 282–289.
64. Ravich Yu. I., Efimova B. A., Tamarchenko V. I. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalcogenides. I. Theory // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V. 43, № 1. P. 11–33.
65. Ravich Yu. I., Efimova B. A., Tamarchenko V. I. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalcogenides. II. Experiment // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V. 43, № 2. P. 453–469.
66. Никируй Л. І. Оптимізація термоелектричних параметрів у електронних кристалах PbTe, PbSe, PbS : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10. Луцьк, 2004. 172 с.
67. Палатник Л. С., Сорокин В. К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. Москва : Энергия, 1973. 294 с.
68. Палатник Л. С., Сорокин В. К. Тонкие пленки полупроводниковых соединений // Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 5. С. 822–852.
69. Lopez-Otero A. The dependence of the grain size of continuous epitaxial films on the growth conditions // J. Crystal. Growth. 1977. V. 42, № 1. P. 157–159.
70. Temperature dependence of intergrain barriers in polycrystalline semiconductor films / J. W. Orton and other // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 37, № 6. P. 557–559.
71. Ковалев А. Н., Парамонов В. И. Особенности получения совершенных слоев халькогенидов свинца из паровой фазы // Электрон. техника. 1986. Т. 4, № 215. С. 26–31.
72. Исследование пленок теллурида свинца, полученных методом замкнутого объема / А. В. Кондратов и др. // Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7, № 1. С. 178–180.
73. Синтез и рост пленок PbTe и PbSe / Д. М. Фреик и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24, № 3. С. 636–640.
74. Прокопів В. В. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами // Вісник Прикарпатського ун-ту.

- Математика. Фізика. Хімія. Івано-Франківськ : Плай. 1999. Вип. 2. С. 41–49.
75. Egerton P. F., Juhasz C. The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films // *Thin Solid Films*. 1969. V. 4, № 4. P. 239–253.
76. Влияние кислорода на барьерные эффекты в блочных монокристаллических пленках р-PbTe / В. В. Горбачев и др. // *Физика и техника полупроводников*. 1984. Т. 18, № 6. С. 1118–1120.
77. Направленные неоднородности носителей заряда в эпитаксиальных пленках сульфида свинца / В. И. и др. // *Неорганические материалы*. 1993. Т. 29, № 11. С. 1470–1472.
78. Левченко В. И., Постнова Л. И. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок сульфида свинца // *Неорганические материалы*. 1996. Т. 12, № 9. С. 1066–1068.
79. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок // *УФН*. Т. 168, № 2. 1998. С. 1083–1116.
80. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Kinetics of thin film nucleation from multicomponent vapor // *J.Ph.Chem.Solids*. 1995. Vol.56, № 6. P. 831–838.
81. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Кинетика фазовых переходов первого рода на асимптотической стадии // *ЖЭТФ*. 1998. Т.113. С.2193–2208.
82. Nieminen J. A., Kaski K. Rate-equation study of nucleation and growth of thin films. II. Multilayer growth // *Phys. Rev. A*. 1989. V. 40, Iss. 4. P. 2096–2104.
83. Шпак А. П., Фреїк Д.М., Куницький Ю. А., Чав'як І. І. Парофазні методи отримання наноструктур // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. 7(4). С. 1089–1111.
84. Tellier C. R., Tosser A. J. Size effects in thin films (Vol. 2). Elsevier, 2016. 321 p.
85. Arzt E. Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review // *Acta materialia*. 1998. Vol.46, No 16. P. 5611–5626.
86. Ларсон Д. К. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок // *Физика тонких пленок*. 1973. Vol.6. P. 97–170.
87. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок: размерные и структурные эффекты. Москва : Атомиздат, 1979. 264 с.

88. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // Proc. Camb. Phil. Soc. 1938. Vol. 34, No. 1. P. 100–108.
89. Sondheimer E. H. The mean free path of electrons in metals // Advances in physics. 1952. Vol.1, No 1. P. 1–42.
90. Mayer H. Physik dünner Schichten. Stuttgart: Wissenschaftliche-Verlagsgesellschaft MBH, 1955. 232 p.
91. З.В. Стасюк. Кінетичні явища в плівках скандію // УФЖ. 1992. Т.37, №4. С.601–604.
92. Г.И. Бигун, М.М. Бигун, З.В. Стасюк. Кинетическая теория явлений переноса в тонких металлических пленках // Физическая электроника. 1974. Т.8. С.66–71.
93. Бігун Р. І., Бучковська М. Д., Стасюк З. В., Леонов Д. С. Формування металеві електропровідності у плівках вакуумних конденсатів металів // Металлофиз. новейшие технол. 2014. Т. 36, № 4. С. 531–546.
94. Стасюк З. В., Лопатинський А. І. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. Класичні ефекти // Фізика і хімія твердого тіла. 2001. Т.2, №4. С. 521–542.
95. Комник Ю. Ф., Бухштаб Е. И. Наблюдение квантового и классического размерных эффектов в поликристаллических тонких пленках висмута // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1968. Т. 54. С. 63–68.
96. Рогачева Е. И., Нащекина О. Н., Ольховская С. И., Дресслхаус М.С. Размерные эффекты в тонких пленках PbSe // Термоэлектричество. 2012. Т.4. С. 27–35.
97. Conductance anomalies in strained quantum wires: the case of PbSe and PbTe / Grabecki G. and other // Superlattices and microstructures. 1997. Vol. 22. P.51–55.
98. Grabecki G. Quantum ballistic phenomena in nanostructures of paraelectric PbTe // Journal of applied physics. 2007. Vol.101, No 8. P. 081722-1–081722-6.
99. Кузнецова И. А., Хадчукаев Р. Р., Юшканов А. А. Влияние поверхностного рассеяния носителей заряда на высокочастотную проводимость тонкой цилиндрической полупроводниковой проволоки // Физика твердого тела. 2009. Т.51, №10. С.2022–2027.

100. Jaklevic R. C., Lambe J. Experimental study of quantum size effects in thin metal films by electron tunneling // *Physical Review B*. 1975. Vol. 12, No 10. P.4146–4160.
101. Аскеров Б. М. Электронные явления переноса в полупроводниках. Москва : Наука, 1985. 320 с.
102. Лифшиц И. М., Косевич А. М. Об осцилляциях термодинамических величин для вырожденного ферми-газа при низких температурах // *Известия АН СССР. Серия физика*. 1955. Т.19, №4. С. 395–403.
103. Косевич А. М., Лифшиц И. М. Эффект де-Гааза-ван Альфена в тонких слоях металлов // *ЖЭТФ*. 1955. Т.29. С. 743
104. Тавгер Б. А., Демиховский В. Я. О некоторых эффектах, обусловленных дискретностью энергетического спектра электрона в тонких пленках // *ФТТ*. 1963. Т.5, №2. С. 644–648.
105. Огрин Ю. Ф., Луцкий В. Н., Елинсон М. И. О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках Bi // *Письма в ЖЭТФ*. 1966. Т.3. С. 114–118.
106. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках Bi смута / Ю. Ф. Огрин и др. // *Радиотехника и электроника*. 1967. Т. 12. С. 748–749.
107. Сандомирский В. Б. Квантовый эффект размеров в пленке полуметалла // *ЖЭТФ*. Т.52. С. 158–166.
108. Магарилл Л. И., Романов А. А., Сардарян В. С. Квантовый размерный эффект проводимости в тонких полупроводниковых пленках // *ФТП*. 1969. Т.3. С. 1277–1282.
109. Маргулис В. А. Осцилляции проводимости в пленках // *ФТТ*. 1971. Т. 13. 1187 с.
110. Hicks L. D., Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. P. 12727–12731.
111. Hicks L. D., Harman T. C., Sun X., Dresselhaus M. S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. P. 10493–10496.
112. Фрейк Д. М., Рувінський М. А., Костюк О. Б., Дзумедзей Р. О. Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі плюмбум

- телуриду // Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т. 16, №2. С. 284-288.
113. Singh M. P., Bhandari C. M. Non-monotonic thermoelectric behavior of lead telluride in quantum-well-like structures // Solid State Communications. 2005. Vol.133, No1. P. 29–34.
114. Sandomirskii V. B. Quantum size effect in a semimetal film // Soviet Physics JETP. 1967. Vol. 25, No1. P. 101–106.
115. Trivedi N., Ashcroft N. W. Quantum size effects in transport properties of metallic films // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38, No 17. P. 12298–12309.
116. Dephasing of electrons in mesoscopic metal wires / F. Pierre and other. 2003. Vol. 68. P. 85413–85429.
117. Size effects in chlorine doped PbSe thin films / S. I. Menshikova and other // Journal of Thermoelectricity. 2015. Vol. 2. P. 24–33.
118. Pichanusakorn P., Ban-daru P. Nanostructured thermoelectrics // Materials Science and Engineering R. 2010. №67. P. 19–63.
119. Doping studies for molecular beam epitaxy of PbTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ / A. Y. Ueta and other // Thin Solid Films. 1997. V. 306, № 2. P. 320–325.
120. Влияние упругих напряжений на термоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ / В. Н. Водопьянов и др. // ФТТ. 2006. Т. 48 В. 7. С. 1266–1269.
121. Водопьянов В. Н., Бахтинов А. П., Слынько Е. И. Формирование трехмерных нанообразований теллурида свинца на деформированной поверхности фторида бария (111) // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, В. 4. С. 62–69.
122. Самоорганизация трехмерных нанообразований теллурида свинца в условиях, близких к термодинамическому равновесию / В. Н. Водопьянов и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, В. 16. С. 88–94.
123. Osipiv A.V. Kinetic model of vapour-deposited thin film condensation: stage of liquid-like coalescence // Thin Solid Films. 1995. Vol. 261. P. 173–182.
124. Zinsmeister G. Theory of thin film condensation. Part b: Solution of the simplified condensation equation // Thin Solid Films. 1968. V. 2, Issues 5–6. P. 497–507.
125. Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films / E. I. Rogacheva and other // Thin Solid Films. 2003. N 423. P. 115–118.

126. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Москва-Харьков : изд-во АН СССР, 1960. 346 с.
127. Dubrovskii V. G., Cirilin G. E., Ustinov V. M. The effective thickness, temperature and growth rate behavior of quantum dot ensembles // Phys. Stat. Sol.(b). 2004. V.241, №10. P. R42–R45.
128. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of p-type $(\text{AgSbTe}_2)_x (\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}$ ($x = 0.05, 0.09, 0.2$) // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 416. P. 218–221.
129. Thermoelectric Properties and Nanostructuring in the p-Type Materials $\text{NaPb}_{18-x}\text{Sn}_x\text{MTe}_{20}$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) / A. Guéguen and other // Chem. Mater. 2009. T.21. P. 1683–1694.
130. Spinodal decomposition and nucleation and growth as a means to bulk nanostructured thermoelectrics: enhanced performance in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}-\text{PbS}$ / J. Androulakis and other // Journal of the American Chemical Society. 2007. Vol. 129, No 31. P. 9780–9788.
131. Androulakis J., Hsu K. F., Pcionek R. Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in p Type $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{mSbTe}_{2+m}$ // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 1170–1173.
132. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of p-type $(\text{AgSbTe}_2)_x (\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te})_{1-x}$ ($x = 0.05, 0.09, 0.2$) // Journal of alloys and compounds. 2006. Vol. 416(1–2). P. 218–221.
133. Ракова Е. В., Семилетов С. А. О структуре тонких пленок PbTe // Кристаллография. 1973. Т. 18, № 6. С. 1272–1274.
134. Semiconductor solid solutions $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ -based Schottky diodes for the mid infrared radiation / I. V. Ivanchenko and other // Proceedings of the Mediterranean Electrotechnical Conference MELECON 2010. 2010. P. 917–921.
135. Фреїк Д. М., Яворський Я. С., Потяк В. Ю., Яворський Р. С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів // Фізика і хімія твердого тіла. 2012. Т.13, № 2. С. 509–511.
136. Кучис Е. В. Методы исследования эффекта Холла. Москва : Советское радио, 1974. 328 с.

137. Фреїк Д. М., Дзундза Б. С., Ткачук А. І., Кушнір Т. П. Автоматизація вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок // Фізика і хімія твердого тіла. 2012. Т.13, № 3. С. 816–820.
138. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нано- технологии. Москва : Физматлит, 2005. 416 с.
139. Fewster P. F. X-ray diffraction from low-dimensional structures // Semiconductor science and technology. 1993. Vol. 8, No 11, P. 1915–1934.
140. Кларк Э. Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов. Москва : Техносфера, 2007. 375 с.
141. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев : Наук. думка, 1983. 408 с.
142. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. Москва : Наука, 1978. 618 с.
143. Єрмолаєв О. М., Рашба Г. І. Вступ до статистичної фізики і термодинаміки : навч. посібн. Харків : ХНУ, 2004. 516 с.
144. Рувінський М. А., Костюк О. Б., Дзундза Б. С. Вплив ефектів розмірності на термоелектричні властивості тонких плівок PbTe // Журнал нано- і електронної фізики. 2016. Т. 8, №2. С. 02051-1 – 02051-6.
145. Завитаев Э. В., Юшканов А. А. Электрическая проводимость тонкой цилиндрической проволоки в продольном магнитном поле // Журнал технической физики. 2007. Т. 77, № 6. С. 139–142.
146. Дзундза Б. С., Яворський Я. С., Матеїк Г. Д., Лисюк Ю. В. Зміна кінетичних параметрів плівок р-PbTe при тривалій витримці на повітрі // Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т. 12, №1. С. 85–88.
147. Процеси росту парофазних наноструктур PbTe: Ві на ситалі / Д. М. Фреїк та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, № 2. С. 436–443.
148. Moldovanova M., Assenov R., Parthier L. Carrier mobility in PbTe (I) // Phys. stat. sol. (a). 1988. Vol. 108, No 699. P. 699–704.
149. Tellier C. R., Rabel M., Tosser A. J. Hall coefficient of thin films in a mean free path model // J. Phys. F: Metal Phys. 1978. V. 8. P. 2357–2365.
150. Leonard W. F., Lin S. F. Thermoelectric power of thin metal films // Journal of

- Applied Physics. 1970. Vol. 41, No 4. P. 1868–1868.
151. Mayer H. Physik dünne Schichten. Stuttgart: Wissenschaftliche-Verlagsgesellschaft MBH, 1955. 232 p.
152. Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag-Pb-Sb-Te System / I. Horichok and other // Journal of Electronic Materials. 2016. Vol. 45, No 3. P. 1576–1583.
153. Huebner R. P. Thermoelectric Size Effect in Pure Gold // Phys. Rev. 1964. Vol. 136A. P. 1740–1744.
154. Chopra K. L., Bahl S. K., Randlett M. R. Thermopower in Thin Film Copper–Constantan Couples // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 1525–1528.
155. Thornburg D. D., Wayman C. M., Appl J. Thermoelectric Power of Vacuum Evaporated Au–Ni Thin Film Thermocouples // Phys. 1969. Vol. 40. P. 3007–3013.
156. Поверхностные свойства твердых тел. / под. ред. М. Грина. Москва : Мир, 1972. 432 с.
157. Hu J., Gordon R. G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical vapor deposition // Journal of Applied Physics. 1992. Vol. 71, No 2. P. 880–890.
158. Колосов С. А., Клевков Ю. В., Плотников А. Ф. Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe // Физика и техника полупроводников. 2004. Vol. 38, No 4. С. 473–478.
159. Khairnar U. P., Behere S. S., Pawar P. H. Structural and Transport Properties of PbTe Thin Films by Thermal Evaporation // Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences. 2012. Vol. 2, No 8. P. 1529–1538.
160. Kostyuk O.B. Thermoelectric Properties of Vapor-Phase Condensates PbAgSnTe // International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI). 15-20 of May, 2017, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 119.
161. Kishimoto K., Yamamoto K., Koyanagi T. Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered n-Type PbTe with a Small Grain Size // Japanese Journal of Applied Physics. 2003. V. 42. P. 501–508.

162. Mahmoud S., Eid A. H. An ideal model for the a.c impedance of polycrystalline lead telluride thin film // Journal of materials science letters. 1993. Vol. 12. P. 56–59.
163. Blount G. H., Bube R. H., Robinson A. L., J. Appl Interpretation of Equilibrium and SteadyState Hall and Thermoelectric Effects in Inhomogeneous Materials // Phys. 1970. Vol. 41. P. 2190–2195.
164. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials N.F. Mott. Oxford : Clarendon Press, 1971. 438 p.
165. Impedance of photosensitive nanocrystalline PbTe (In) films / T. Komissarova and other // Physical Review B. 2007. Vol.75. P. 195326-1–195326-5.
166. Photoconductivity of oxidized nanostructured PbTe (In) films / A. A. Dobrovolsky and other // Semicond. Sci. Technol. 2009. Vol. 24. P. 075010-1–075010-5.
167. Gilroy K. S., Phillips W. A. An asymmetric double-well potential model for structural relaxation processes in amorphous materials // Phil. Mag. B. 1981. Vol. 43. P. 735–746.
168. Elliott S. R. Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // Advances in Physics. 1987. Vol. 36, No. 2. P. 135–217.
169. Влияние окисления на проводимость нанокристаллических пленок PbTe (In) в переменном электрическом поле / А. А. Добровольский и др. // ФТП. 2009. Т. 43, № 2. С. 265–267.
170. Grabecki G. Quantum ballistic phenomena in nanostructures of paraelectric PbTe // J. Appl. Phys. 2007. Vol.101. P. 081722-1–081722-6.
171. Альтшулер Б. Л., Аронов А. Г., Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. Об аномальном магнитосопротивлении в полупроводниках // ЖЭТФ. 1981. Т. 81, С. 768–783.
172. Krylov I. P., Poyarkov Ya. B. Electron localization and negative magnetoresistance in disordered PbTe films // JETP Lett. 1984. Vol. 40, No 1. P. 721–724.
173. Structural, electronic transport and magnetoresistance of a 142nm lead telluride nanowire synthesized using stress-induced growth / Dedi and other // AIP Advances. 2014. Vol. 4. P. 057111.

174. Antilocalization of hole carriers in $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ alloys in the metallic regime / M. L. Peres and other // *Physical Review B*. 2009. Vol.79. P. 085309.
175. Kostyuk O. B., Ruvinskii M. A., Ivakin E. V., Pereginchuk Yu M. Quantum effects of non-ballistic transport in films based on compound PbSnAgTe // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. V. 18, No 4. P. 399 – 403.
176. Magnetoresistance of thin films due to weak localization under the variation of the dimensionality induced by the magnetic field and temperature / O. V. Reukova and other // *JETP Lett.* 2015. Vol. 101, No. 3. P. 189–192.
177. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I., Volochanska B.P. Size effects in profiles of thermoelectric parameters in thin films PbTe // IX International Conference on Topical Problem of Semiconductor Physics. 16-20 of May 2016. Truskavets, Ukraine. C. 27.
178. Батенков В. А. Электрохимия полупроводников. Барнаул : Алт. ун-т, 2002. 162 с.
179. Ежевский А. А., Гусейнов Д. В., Сухоруков А. В., Попков С. А. Спиновая диффузия и релаксация электронов проводимости в кремнии // *Вестник ННГУ*. 2010. №5. С. 330–334.
180. Абрикосов А. А., Горьков Л. П. Спин-орбитальное взаимодействие и найтовский сдвиг в сверхпроводниках // *ЖЭТФ*. 1962. Т. 42. С. 1088–1096.
181. Комник Ю. Ф., Беркутов И. Б., Андриев В. В. Спин-орбитальное взаимодействие в пленках висмута малой толщины // *Физика низких температур*. 2005. Т.31, № 3/4. С. 429–435.
182. Комник Ю. Ф., Андриевский В.В., Беркутов И. Б. Проявление спин-орбитального взаимодействия в пленках висмута в параллельном магнитном поле // *Физика низ. температур*. 2007. Т. 33, Вып. 1. С. 105–114.
183. Бычков Ю. А., Рашба Э. И. Свойства двумерного электронного газа со снятым вырождением спектра // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 39. С. 66–69.
184. Drabble J. R., Goldsmid H. J. *Thermal Conduction in Semiconductors*. London : Pergaman Press, 1961. 235 p.
185. Евграфов М. А. Асимптотические оценки и целые функции. Москва : ГИФМЛ, 1962. 160 с.

186. Men'shikova S. I., Rogacheva E. I., Sipatov A.Y., Zubarev Y. N. Size effects in thin n-PbTe films // *Functional Materials*. 2014. Vol. 22, No 1. P. 14–19.
187. Basu P. K., Ray P. Calculation of the mobility of two-dimensional excitons in a GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum well // *Phys Rev. B*. 1991. Vol.44, No4. P. 1844–1849.
188. Smith H., Hojgaard H. *Transport Phenomena*. London : University Press, 1989. 431 p.
189. Bruns H., Flensberg K., Smith H. Magnetoconductivity of quantum wires with elastic and inelastic scattering // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, No 15. P. 11144–11155.
190. Ruvinskii M.A. The Kinetic Effects, Caused by Thickness Fluctuations of Quantum Semiconductor Wire / M. A. Ruvinskii and other // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9, No 2. P.02024-1–02024-4.
191. Рувінський Б. М., Рувінський М. А. Вплив флуктуацій товщини на електропровідність і термоерс квантового напівпровідникового дроту // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №4. С. 689–692.
192. Займан Дж. *Принципы теории твёрдого тела*. Москва : Мир, 1974. 478 с.
193. Ridley B. K. *Quantum Processes in Semiconductors*. London : Clarendon Press, 1999. 448 с.
194. Имри Й. *Введение в мезоскопическую физику*. Москва : Физматлит, 2002. 304 с.
195. Свирский М. С. *Электронная теория вещества*. Москва : Просвещение, 1980. 288 с.

ДОДАТКИ

Список публікацій за темою дисертації

1. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I. The Influence of Surface on Scattering of Carriers and Kinetic Effects in n-PbTe Films// Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologi. 2017. V. 15, No 2. P. 277 – 288.
2. Ruvinskii M.A., Ruvinskii B.M., Kostyuk O.B. The Kinetic Effects, Caused by Thickness Fluctuations of Quantum Semiconductor Wire // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2017. V. 9, No 2. P.02024-1–02024-4.
3. Ruvinskii M.A. Kostyuk O.B., Dzundza B.S. , Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Yavorsky Ya.S. Kinetic Phenomena and Thermoelectric Properties of Polycrystalline Thin Films Based on PbSnAgTe Compounds // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2017. V. 9, No 5. P. 05004-1 – 05004-6.
4. Салій Я.П., Дзундза Б.С., Биліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок PbTe легованих Ві // Журнал нано- і електронної фізики. 2016. Т. 8, №2. С. 02045-1 – 02045-6.
5. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Вплив ефектів розмірності на термоелектричні властивості тонких плівок PbTe // Журнал нано- і електронної фізики – 2016. – Т. 8, №2. – С. 02051-1 – 02051-6.
6. Kostyuk O.B., Ruvinskii M.A., Ivakin E.V., Pereginchuk M.Yu. Quantum effects of non-ballistic transport in films based on compound PbSnAgTe // Physics and Chemistry of Solid State. 2017. V. 18, No 4. P. 399 – 403.
7. Рувінський М.А. Рувінський Б.М., Костюк О.Б. Кінетичні ефекти, обумовлені флуктуаціями товщини квантового напівпровідникового дроту // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, №1. С. 7–10.
8. Дзундза Б.С. Костюк О.Б., Маковишин В.І. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, №3. С 368–371.
9. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., Маковишин В.І., Лисак А.В. Вплив поверхні на розсіювання носіїв струму і кінетичні ефекти в плівках n-

- PbTe // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, №4. С 520–526.
10. Фреїк Д.М., Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундзей Р.О. Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі пліомбум телуриду // Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т.16, №2. С. 284–288.
 11. Фреїк Д.М. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Межиловська Л.Й., Тринога Ю.Т. Приповерхневі шари і товщинні залежності термоелектричних властивостей парофазних конденсатів LAST на ситалі // Фізична інженерія поверхні. 2015. Т. 13, №1. С. 17–23.
 12. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Яворський Р.С. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості парофазних конденсатів LAST $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ на слюді // Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т. 16, №1. С. 93–97.
 13. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Ткачук А.І. Явища переносу у тонких плівках SnTe легованих стибієм// Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т. 16, №3. С. 496–500.
 14. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Класичні розмірні ефекти в плівках n-PbTe // Фізика і хімія твердого тіла. 2015. Т.16, № 4. С. 661–666.
 15. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого стибієм станум телуриду // Термоелектрика. 2015. №3. С.15–19.
 16. Дзундза Б.С. Чав'як І.І., Межиловська Л.Й., Костюк О.Б. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок станум телуриду// Фізика і хімія твердого тіла. 2014. Т. 15, №1. С. 120–122.
 17. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Арсенюк І.А. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого бімудом SnTe // Фізика і хімія твердого тіла. 2014. Т. 15, №2. С. 320–324.
 18. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Мудрий С.І., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Яворський Р.С., Криськов У.А., Семко Т.О. Структура і явища переносу у плівках $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$ (LAST) на ситалі// Фізика і хімія твердого тіла –

2014. Т. 15, №4. С. 752–757.
19. Патент на корисну модель №97317. Україна. Спосіб отримання напівпровідникових структур $p\text{-SnTe:Bi}$ на ситалових підкладках/ Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І.; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № u 2014 09931; заявл. 10.09.2014; опубл. 10.03.2015.
 20. Патент на корисну модель №101359. Україна. Спосіб отримання наноструктур SnTe:Sb на слюді із високою питомою термоелектричною потужністю/ Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Маковишин В.І., Костюк О.Б.; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – u 2015 01935; заявл. 04.03.2015; опубл. 10.09.2015.
 21. Патент на корисну модель №102175. Україна. Спосіб отримання наноструктур SnTe:Sb p -типу на ситалових підкладках з значною термо-ерс/ Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Маковишин В.І., Костюк О.Б.; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – u 2015 01941; заявл. 04.03.2015; опубл. 26.10.2015.
 22. Патент на корисну модель №102226. Україна. Спосіб отримання наноструктур SnTe:Sb на слюді із високою питомою термоелектричною потужністю/ Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Маковишин В.І., Костюк О.Б.; Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – u 2015 0304; заявл. 02.04.2015; опубл. 26.10.2015.
 23. Ruvinskii M.A. The Influence of Surface on Transport Phenomena in $n\text{-PbTe}$ Films/ Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I.// International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI) 15-20 of May, 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine, С. 344.
 24. Kostyuk O.B. Thermoelectric Properties of Vapor-Phase Condensates PbAgSnTe // International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI). 15-20 of May, 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine. С. 119.

25. Ruvinskii M.A. The Kinetic Effects, Caused by Thickness Fluctuations of Quantum Semiconductor Wire/ Ruvinskii M.A., Ruvinskii B.M., Kostyuk O.B.// International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI) . 15-20 of May, 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine. C. 344.
26. Makovyshyn V.I., Kostyuk O.B., Hurhula H.Ya., Maksymiuk N.T. Depending on the thickness of thin films of thermoelectric parameters based compounds LAST// XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków. 1-2 VI 2017. Rzeszow, Poland. C. 34.
27. Nykyru L., Yaremiichuk O., Yavorskyi R., Kostyuk O. Scattering mechanisms in solid solutions of the PbTe-CdTe system // XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków. 1-2 VI 2017. Rzeszow, Poland. C. 40.
28. Ruvinskii M.A. Quantum Size Effect in Thin Films Based on p-type Compounds PbSnAgTe/ Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Yavorskyi Ya.S.// International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017). 23-26 August 2017. Chernivtsi, Ukraine. P. 95.
29. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Makovyshyn V.I., Volochanska B.P. Size effects in profiles of thermoelectric parameters in thin films PbTe // IX International Conference on Topical Problem of Semiconductor Physics. 16-20 of May 2016. Truskavets, Ukraine. C. 27.
30. Костюк О.Б., Дзундза Б.С., Маковишин В.І, Бушков Н.І. Вплив легування на електричні властивості парофазних конденсатів на основі SnTe// 7-ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (SEMST-7). 30 травня-3 червня 2016р. Одеса, Україна. С. 183.
31. Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Прояв розмірних ефектів в профілях електричних параметрів плівок n-PbTe// Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2016" з міжнародною участю. 6-8 квітня 2016р. Київ, Україна. С. 30-31.
32. Kostyuk O.B. The surface influence to the thermoelectric properties of vapor-

- phase condensates LAST Pb-Ag-Sb-Te. // International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV). 11-16 of May, 2015. Ivano-Frankivsk, Ukraine. С. 239.
33. Ruvinsky M.A., Kostyuk O.B., Dzumedzey R.O., Nadraha O.R. Quantum Size Effects in Thermoelectric Parameters of Nanostructures Based on Lead Telluride// International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) 11-16 of May, 2015. Ivano-Frankivsk, Ukraine. С. 146.
 34. Костюк О.Б. Калька О.Ю Приповерхневі шари на термоелектричні властивості парофазних конденсатів LAST Pb-Ag-Sb-Te// Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарівські читання 2015" з міжнародною участю. 1-3 квітня 2015р. Київ, Україна. С. 31.
 35. Дзундза Б., Костюк О., Маковишин В. Термоелектричний транспорт в тонких плівках на основі SnTe:Sb // Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" (MEICS – 2015). 25-27 листопада 2015р. Дніпро, Україна. С. 214.
 36. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Калька О.Ю. Термоелектричні властивості приповерхневих шарів тонких плівок станум телуриду // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання 2014». 2-4 квітня 2014 р. Київ, Україна. С. 188-190.
 37. Костюк О.Б., Гатала І.Б., Калька О.Ю. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок станум телуриду // XII Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна – 2014». 25-28 березня 2014 р. Київ, Україна. С. 152-154.

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI) (м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017р.).
2. XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, 1-2 of June 2017).

3. International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) (Chernivtsi 23-26 August 2017).
4. IX International Conference on Topical Problem of Semiconductor Physics (м. Трускавець, 16-20 травня 2016р.).
5. 7-ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (SEMST-7) (м. Одеса, 30 травня-3 червня 2016р.).
6. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2016" з міжнародною участю (м. Київ, 6-8 квітня 2016р.).
7. International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (м. Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015р.).
8. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2015" з міжнародною участю (м. Київ, 1-3 квітня 2015р.).
9. Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" (MEICS – 2015) (м. Дніпро, 25-27 листопада 2015р.).
10. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2014» (м. Київ, 2-4 квітня 2014р.).
11. XII Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна – 2014» (м. Київ, 25-28 березня 2014 р.).