

# ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

А. С. Федотов, А. В. Мазаник, С. К. Позняк, В. Г. Шепелевич, А. К. Федотов

*Белорусский государственный университет, fedotov@bsu.by*

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широко ведутся исследования по созданию термоэлектрических материалов для изготовления относительно недорогих микроминиатюрных термоэлектрогенераторов и охладителей Пельтье в пленочном исполнении. Такие устройства могут быть использованы в системах контроля и стабилизации температуры интегральных схем и других приборов при температурах существенно ниже комнатной. В терминах цена/качество, для этих целей могут быть полезны пленки висмут содержащих сплавов. Однако, в этом случае необходимо понять роль зеренной структуры (размеров зерен и плотности межзеренных границ) в формировании таких рабочих параметров поликристаллических пленок как удельное сопротивление  $\rho$ , коэффициента Зеебека  $S$  и постоянной Холла  $R_H$  в широкой области температур  $T$  и магнитных полей  $B$ . В данной статье исследовано влияние размеров зерен на электрические свойства пленок поликристаллического висмута, полученных разными способами.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования были проведены на трех типах пленок: изготовленных методом центробежного затвердевания (ЦЗ), электрохимического осаждения (ЭО), часть из которых была подвергнута отжигу (ОЭО образцы). Методики получения пленок детально описаны в работе [1].

Исследование морфологии зеренной структуры образцов (на поверхности и в сечении пленок) проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1455VP с приставкой для изучения дифракции отраженных электронов (ДОЭ), а также методом рентгеновского дифракционного анализа (РДА).

Для измерения температурных и магнитополевых зависимостей  $\rho(T,B)$ ,  $S(T,B)$  и  $R_H(T,B)$  была использована измерительная система на базе рефрижератора замкнутого цикла Cryogenic Ltd, позволяющая проводить измерения в области температур 2 – 300 К в полях до 8 Тл. Относительные ошибки для измерения  $\rho$ , магнитосопротивления ( $M_C$ ) и  $R_H$  не превышали 5%; 0,2% и 1%, соответственно. Точность измерения  $S$  составляла 2% выше 200 К и 10% в области гелиевых температур.

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

СЭМ изображения поперечных сечений пленок, приведенные на вставках к рис.1, показывают, что в ЭО образцах размеры зерен лежат в диапазоне  $L_G = 0,5 \div 1,5$  мкм, в ЦЗ образцах зёрна на порядок крупнее ( $5 \div 15$  мкм), а в ОЭО образцах  $\sim 10-60$  мкм. ДОЭ и РДА указывают на наличие текстур типа (001) и (121) для ЦЗ пленок и (012) для ОЭО образцов. В пленках ЭО текстура не обнаружена.

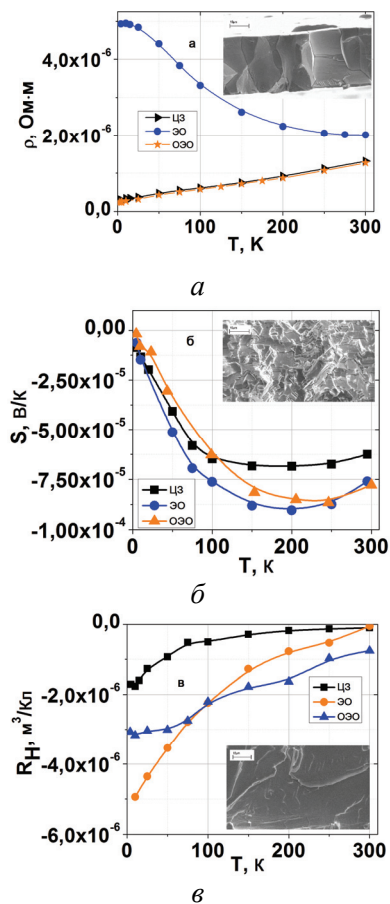


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  (а), коэффициента Зеебека  $S(T)$  (б) и постоянной Холла в магнитном поле  $B = 0,25$  Тл (в) пленок Bi, полученных разными методами. На вставках показаны СЭМ изображения пленок ЦЗ (а), ЭО (б) и ОЭО (в)

следует из рис. 2, для всех температур низкополевые кривые  $MC(B)$  в двойном логарифмическом масштабе в крупнозернистых ОЭО и ЦЗ пленках лежат очень близко друг к другу, а ЭО пленки показывают значительно более низкие значения  $MC$ . В контексте упомянутой выше различной зернистости пленок, такое поведение, по видимому, свидетельствует о сильном влиянии плотности границ зерен на эффект  $MC$ .

Параллельность кривых на рис. 2 с тангенсом угла наклона близким к 2 для всех температур означает параболичность зависимостей  $MC(B)$ . Такое поведение (вместе с увеличением  $MC$  при снижении температуры) можно легко объяснить Лоренцевым механизмом магниторезистивного эффекта. Действительно, сила Лоренца приводит к значительному искривлению траекторий носителей заряда если электроны и дырки слабо рассеиваются на колебаниях решетки и дефектах, то есть длина свободного

Как видно из рис. 1а, в исходных ЦЗ и ЭО образцах наблюдается радикально различающиеся зависимости  $\rho(T)$  в изученной области температур с отрицательным знаком температурного коэффициента сопротивления  $TКС = (d\rho/dT)$  – отрицательный у ЭО и положительный у ЦЗ образцов. После отжига у ЭО пленок  $TКС > 0$ . Кривые  $S(T)$  для всех типов пленок отрицательны и их модуль имеет максимумы при  $T \sim 200$  K (рис. 1б). При комнатной температуре коэффициент Зеебека несколько меньше для ЦЗ образцов по сравнению с обоими типами пленок, полученных электрохимическим осаждением. Коэффициент Холла у всех пленок тоже отрицателен и снижается с ростом температуры (рис. 3в), что согласуется с результатами других работ [2,3].

В целях более детального изучения транспортных свойств в пленках висмута, были исследованы температурные и полевые зависимости относительного  $MC = \Delta\rho/\rho_0 = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$ . Эти измерения показали, что при 4 K значения  $MC$  в магнитном поле  $B = 8$  T составили около 4500 для ОЭО пленок, в то время как для ЦЗ пленок оно  $\sim 1600$  и для неотожженных ЭО пленок  $\sim 12$ .

Для оценки температурных зависимостей концентрации носителей и подвижности, используя некоторые теоретические модели, мы изучили дополнительно в деталях ход  $MC(B, T)$  в диапазоне низких значений индукции магнитного поля. Как

пробега  $l$  достаточно велика [4]. При сравнении относительной роли рассеяния носителей заряда на фонах и на границах зерен, мы должны принять во внимание следующее. При высоких температурах  $l \ll L_G$  из-за высокой плотности фононов последние выступают в качестве основных ограничителей длины свободного пробега, приводя к снижению МС. При низких температурах, когда  $l$  становится близкой к  $L_G$ , роль рассеяния носителей на границах зерен возрастает.

Результаты оценок температурных зависимостей концентраций ( $n = p$ ) и подвижностей ( $\mu_n, \mu_p$ ) электронов и дырок исходя из модельных представлений, изложенных в работах [2, 5-9], представлены на рис. 3-4. Во всех расчетах использованы модельные уравнения и экспериментальные результаты для зависимостей  $\rho(T)$  и  $MC(T)$ , а также либо  $R_H(T, V)$  (модель А) либо  $S(T)$  (модель В). Как видно из рис. 3а, расчетные точки на кривых кривые  $n(T) = p(T)$  весьма слабо различаются для всех образцов, показывая рост концентраций с температурой. Полученные нами оценки весьма близки к результатам известным из литературы [2]. Отметим также, что расчетные точки для каждого из образцов совпадают для обеих моделей с точностью 0,1 %, что существенно меньше экспериментальных ошибок для измерений соответствующих величин.

Подвижности носителей у мелкозернистого ЭО образца слабо зависят температуры при  $T < 200$  К (рис. 3в), хотя для ЦЗ и ОЭО пленок они существенно сильнее (рис. 3б и 3г). При этом результаты расчетов на основе моделей А и Б они существенно различаются при всех исследованных температурах.

Сопоставим наблюдаемое поведение кривых  $\mu_n(T)$  и  $\mu_p(T)$ , учитывая три основных механизма рассеяния: на границах зерен, других структурных искажений решетки (точечные дефекты, дислокации и т.д.) и на атомные колебаниях. Как известно [10], эффективность рассеяния носителей на структурных несовершенствах кристаллической решетки должна лишь слабо меняться от температуры по сравнению с рассеянием на фонах. Напомним, что линейная плотность границ зерен значительно выше в ОЭ пленках, что дает возможность при низких температурах рассматривать рассеяние на границах зерен как доминирующий механизм в этих образцах. При этом следует отметить, что для этих пленок при учете рассеяния на акустических фонах модельные аппроксимации дают серьезное расхождение между  $\mu_n(T)$  и  $\mu_p(T)$  на рис. 3в при использовании систем уравнений А (с использованием коэффи-

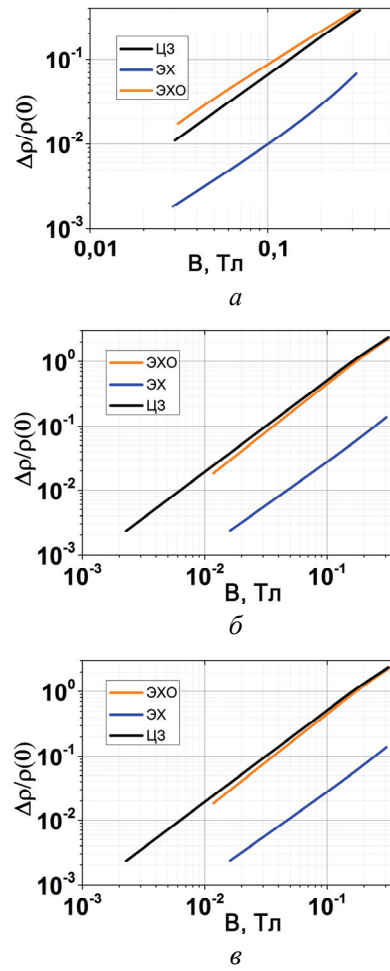


Рис. 2. Полевые зависимости МС при  $T = 300$  К (а) / 100 К (б) и 25 К (в)

циента Холла) и Б (для коэффициента Зеебека): оно достигает 75 % для дырок и 45 % для электронов. С другой стороны, это расхождение для образцов ЦЗ и ОЭО было лишь ~ 20 %.

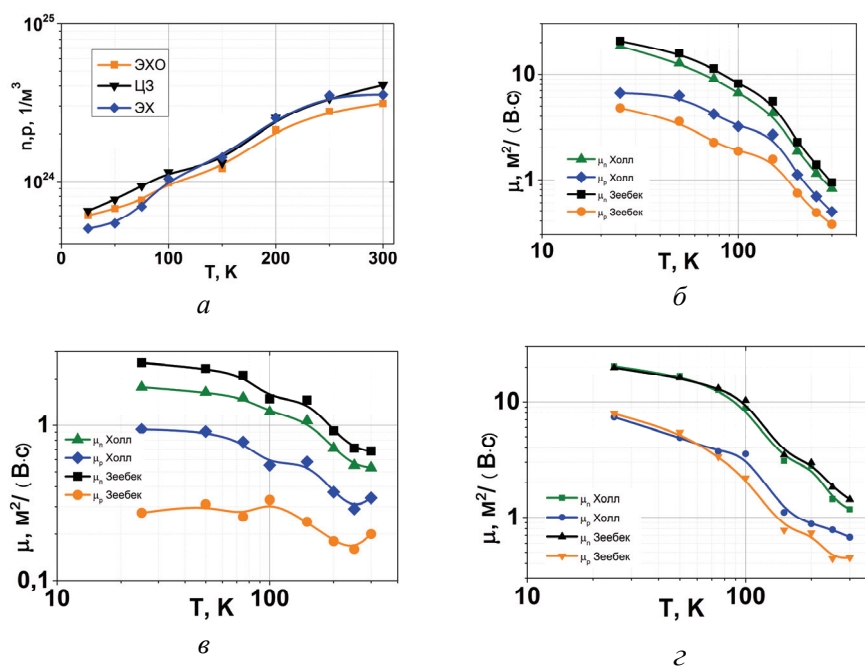


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации носителей заряда всех типов образцов (а) и для подвижностей электронов и дырок для пленок ЦЗ (б), ЭХ (в) и ЭХО (г) исследуемых образцов поликристаллических пленок висмута, рассчитанных с помощью моделей А и В

Возвращаясь к рис. 1а, попытаемся объяснить разницу в температурных зависимостях удельного сопротивления в крупно- и мелкозернистых пленках. Как следует из известных моделей, сопротивление обратно пропорционально произведению концентраций и подвижностей носителей заряда. Как видно из рис. 3а, концентрации электронов (дырок) увеличиваются примерно в 8 раз в изучаемой температурной области 25-300 К для всех образцов. В то же время, в мелкозернистых ОЭ образцах подвижности носителей уменьшаются при понижении температуры всего в 2-3 раза, в то время как в крупнозернистых ЦЗ и ОЭО пленках  $\mu_n$  и  $\mu_p$  снижаются более чем на порядок. Поскольку в ОЭ образцах подвижность медленнее уменьшается с ростом температуры (поскольку эффективность рассеяния на границах зерен слабо зависит от температуры), температурная зависимость сопротивления будет определяться в основном температурной зависимостью концентрации носителей. В то же время, для крупнозернистых ЦЗ и ОЭО пленок подвижности носителей быстро уменьшаются с увеличением температуры (вследствие сильной роли зависимости от температуры рассеяния на фононах), тогда как концентрация носителей увеличивается. Поэтому температурная зависимость сопротивления для крупнозернистых образцов должны быть в основном определяться температурными зависимостями подвижностей электронов и дырок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Boettinger, W.J.* Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties, applications / Boettinger W.J., Perepezko J.H., Liebermann H.H. // New York: Marcel Dekker Inc.. 1993. 251.
2. *Gallo C.F.* Transport Properties of Bismuth Single Crystals / Boettinger W.J., Perepezko J.H., Liebermann H.H. // J. Appl. Phys. 1963. 11. 268.
3. *Kochowski S.* Concentration and mobility of charge carriers in thin polycrystalline films of bismuth. / Kochowski S, Opilski A. // Thin Solid Films. 1978. 48. 345.
4. *Jeun M.H.* Magnetoresistance in Semimetallic Bismuth Thin Films / Jeun MH, Lee KI, Lee WY. // J Korean Phys. Soc. 2005. 46. S80.
5. *Seeger K.* Semiconductor Physics: An Introduction. // 6th ed. Berlin: Springer. 1997. 403.
6. *Ehrstein J.R.* Nondestructive Evaluation of Semiconductor Materials and Devices. // New York: Springer US. 1979. 521.
7. *Lax B.* Infrared magnetoreflection in bismuth. / Lax B, Mavroides J.G., Zeiger H.J., Keyes R.J. // Phys. Rev. Lett. 1960. 5. 241.
8. *Nakamura D.* Thermoelectric properties for single crystal bismuth nanowires using a mean free path limitation model. / Nakamura D, Murata M, Yamamoto H, Hasegawa Y et al. // J Appl Phys. 2011. 110. 053702.
9. *Heremans J.* Influence of non-parabolicity on intravalley electron-phonon scattering: the case of bismuth. / Heremans J, Hansen OP. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. 12. 3483.
10. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. // 8th ed. New Caledonia: John Wiley & Sons. 2004. 564.

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МАССИВОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ ZnO/Er ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
eugene.chubenko@gmail.com*

## ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) – широкозонный полупроводник ( $\Delta E_g = 3,37$  при  $T = 300$  K), обладающий уникальным сочетанием физических свойств, обеспечивающим широкий спектр его применений [1]. Высокий коэффициент пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазоне открывает возможность использования ZnO в тонкопленочных солнечных элементах [2]. Введение различных примесей приводит к изменению оптических и электрофизических свойств ZnO, позволяя применять его в качестве материала прозрачных проводящих электродов или функциональных слоев [1, 2]. Пленки ZnO могут выступать в качестве матрицы, содержащей люминесцентные частицы веществ, участвующих в процессе поглощения квантов света. Введение ионизированных атомов эрбия (Er) позволяет увеличить эффективность работы тонкопленочных солнечных элементов, так как ионы Er способны поглощать излучение в инфракрасном диапазоне в области длин волн 1,54 мкм, переизлучая поглощенную энергию в виде более высокоэнергетических фотонов, и расширяя, таким образом, спектр поглощаемого солнечным элементом излучения [3].

ZnO может быть получен методом электрохимического осаждения [4], обладающего такими существенными для изготовления тонкопленочных элементов преимуществами, как возможность одновременной обработки больших площадей и низкой